

Université de Montréal

Synthèse de tétrazoles oxabicycliques, leurs transformations en une vaste diversité de composés hétérocycliques fonctionnalisés et étude en DFT de l'équilibre tétrazole-azidoazométhine avec des motifs de types benzo- et pyrido- diazidodiazines

par

Benoît Deschênes-Simard

Département de chimie, Université de Montréal

Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures et postdoctorales

en vue de l'obtention du grade de

Philosophiae Doctor (Ph. D.) en chimie

Décembre 2022

© Benoît Deschênes-Simard, 2022

Université de Montréal
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Cette thèse intitulée :

Synthèse de tétrazoles oxabicycliques, leurs transformations en une vaste diversité de composés hétérocycliques fonctionnalisés et étude en DFT de l'équilibre tétrazole-azidoazométhine avec des motifs de types benzo- et pyrido- diazidodiazines

Présentée par :

Benoît Deschênes-Simard

A été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Professeur James D. Wuest
Président-rapporteur

Professeur Stephen Hanessian
Directeur de recherche

Professeur Shawn Collins
Membre du jury

Professeur Thierry Ollevier
Examineur externe

Richard Leonelli
Représentant du doyen de la FAS

La quête à tout prix et sans discernement du succès et de la reconnaissance est une distraction, une motivation vaine, qui nous éloigne des vrais objectifs de la science, soit la quête de connaissances, de savoirs, de compréhension, de raison et de vérité sur le monde qui nous entoure. La curiosité, la passion, la raison, le désir de comprendre et d'aider l'humanité sans attentes en retour sont des forces motrices puissantes qui nous ramènent à l'essence même de l'esprit scientifique. Nous ne sommes que les humbles spectateurs des phénomènes de la nature; vouloir se les approprier n'est qu'une illusion.

Résumé

Les tétrazoles ont une place importante dans la chimie médicinale contemporaine par leurs caractéristiques spatiales et électroniques uniques. Leur haute teneur en azote leur confère également des qualités requises dans le développement de substances explosives et de haute énergie. Le développement de nouveaux outils synthétiques pour les créer prend donc ici tout son sens.

Dans cet ouvrage, il est tout d'abord question d'une nouvelle méthode de synthèse qui génère des tétrazoles bicycliques en conditions douces par l'entremise d'azidonitriles aliphatiques séparés par trois ou quatre atomes de carbone (effet de proximité) et d'acides de Lewis. De plus, cette méthode de synthèse présente une réaction tandem qui génère des tétrazoles oxabicycliques 1,5-dialkylés via une cycloaddition 1,3-dipolaire diastéréosélective à partir d'azidoacétals ou d'azidocétals arborant un azoture proximal. La réaction s'effectue dans le nitrométhane de 0 °C à la température ambiante avec du TMSCN et est promue par une variété d'acides de Lewis dont le BF₃OEt₂. Les aspects mécanistiques de la réaction (l'ouverture des acétals, l'équilibre entre les éthers de cyanhydrine, la cycloaddition 1,3-dipolaire diastéréosélective et le réarrangement de Boyer-Schmidt-Aubé) ainsi que les paramètres réactionnels (solvants, acides de Lewis, stœchiométrie, sources de cyanure, etc.) seront en outre abordés.

Ensuite, le motif de tétrazole oxabicyclique a été l'objet de diversifications, de fonctionnalisations et de transformations afin d'en valoriser l'utilité. Des réactions d'alkylations, d'azoturations radicalaires, de β-éliminations et de diversifications de la chaîne latérale ont été étudiées. De ces mêmes motifs de tétrazoles, la synthèse de tétrazoles azabicycliques et celle de morpholines 2,6-polysubstituées ont aussi été investiguées. La synthèse d'un sel de tétrazolium et l'alkylation de 5-tétrazollyllithiums ont aussi fait l'objet d'études préliminaires.

Enfin, une étude théorique en DFT a été effectuée pour mieux comprendre l'équilibre tétrazole-azidoazométhane sur des motifs de types benzo- et pyrido- diazidodiazines parents à la 6-azidotétrazolo[5,1-*a*]phthalazine, un métabolite toxique du *Gymnodinium breve*

(*Ptychodiscus brevis*, aussi actuellement connu sous le nom de *Karenia brevis*). Les aspects thermodynamiques, les états de transition, les orbitales HOMO, les cartes de potentiels d'ionisation locaux, les cartes de densité de la LUMO, les effets de solvant et certains paramètres permettant d'évaluer l'aromaticité (indices de Bird, ordres de liaison minimaux de Jug, indices HOMA et NICS) ont été considérés dans l'étude. Le constat a été que certaines des analyses théoriques peuvent constituer de bons outils prédictifs, particulièrement avec des considérations thermodynamiques, mais que cette approche a aussi ses limites qui sont principalement dues aux incertitudes inhérentes aux calculs théoriques.

Mots-clés : Tétrazole oxabicyclique 1,5-dialkylé, éther de cyanhydrine, azidoacétal, azidocétal, cycloaddition 1,3-dipolaire, acides de Lewis, alkylation, azoturation radicalaire, β -élimination, tétrazole azabicyclique 1,5-dialkylé, morpholine 2,6-polysubstituée, tétrazolium, 5-tétrazolylolithium, DFT, équilibre tétrazole-azidoazométhine, benzodiazidodiazine, thermodynamique, orbitales HOMO, potentiel d'ionisation local, densité de la LUMO et indice d'aromaticité.

Abstract

Tetrazoles have an important place in contemporary medicinal chemistry due to their unique spatial and electronic characteristics. Their high nitrogen content also gives them the qualities required for the development of explosive and high energy substances. The development of new synthetic tools to create them takes here all its meaning.

Therefore, in this work, a new synthesis method that generates bicyclic tetrazoles under mild conditions using aliphatic azidonitriles separated by three or four carbon atoms (proximity effect) and Lewis acids will first be discussed. In addition, a tandem reaction which generates 1,5-dialkylated oxabicyclic tetrazoles via a diastereoselective 1,3-dipolar cycloaddition from azidoacetals or azidoketals bearing a proximal azide will also be disclosed. The reaction is carried out in nitromethane at 0 °C to room temperature with TMSCN and is promoted by a variety of Lewis acids including BF₃OEt₂. The mechanistic aspects of the reaction (acetal opening, equilibrium between cyanohydrin ethers, diastereoselective 1,3-dipolar cycloaddition and Boyer-Schmidt-Aubé rearrangement) as well as the reaction parameters (solvents, Lewis acids, stoichiometry, cyanide sources, etc.) will be discussed.

Furthermore, the oxabicyclic tetrazole unit was involved in diversifications, functionalizations and transformations to enhance its utility. Reactions of alkylations, radical azidations, β-eliminations and diversifications of the side chain were applied. From these same tetrazole units, the synthesis of azabicyclic tetrazoles and that of 2,6-polysubstituted morpholines was also investigated. The synthesis of a tetrazolium salt and the alkylation of 5-tetrazollylithiums were also the subject of preliminary studies.

Finally, a theoretical DFT study was carried out to have a better understanding of the tetrazole-azidoazomethine equilibrium on benzo- and pyrido- diazidodiazines similar to 6-azidotetrazolo [5,1-*a*] phthalazine, a toxic metabolite from *Gymnodinium breve* (*Ptychodiscus brevis*, actually known as *Karenia brevis*). Thermodynamic aspects, transition states, HOMO orbitals, local ionization potential maps, LUMO density maps, solvent effects, and some parameters to evaluate the aromaticity (Bird index, Jug minimum bond order, HOMA index and NICS) were considered in the study. It has been noted that some of the theoretical analysis can

be good predictive tools, particularly with thermodynamic considerations, but they also have their limits, which are mainly due to the uncertainties inherent in the theoretical calculations.

Keywords : 1,5-dialkylated oxabicyclic tetrazole, cyanohydrin ether, azidoacetal, azidoketal, 1,3-dipolar cycloaddition, Lewis acids, alkylation, radical azidation, β -elimination, 1,5-dialkylated azabicyclic tetrazole, 2,6-polysubstituted morpholine, tetrazolium, 5-tetrazollythium, DFT, tetrazole-azidoazomethine equilibrium, benzodiazidodiazine, thermodynamics, HOMO orbitals, local ionization potential, LUMO density and aromaticity index.

Table des matières

Résumé	i
Abstract	iii
Table des matières	v
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	vi
Liste des schémas	vii
Liste des abréviations	xi
Remerciements	xiv
Chapitre 1 Introduction.....	1
1.1 Introduction aux tétrazoles.....	1
1.2 Structure des tétrazoles	2
1.3 Caractérisations de la fonction tétrazole.....	3
1.4 Quelques caractéristiques des tétrazoles N-H.....	4
1.5 Équilibre tétrazole-azidoazométhine	6
1.6 Application des tétrazoles dans le domaine de la chimie médicinale.....	8
1.6.1 Les tétrazoles utilisés comme bioisostères d'acides carboxyliques.....	8
1.6.2 Les tétrazoles utilisés afin de mimer lien amide <i>cis</i>	11
1.7 Les sels de tétrazolium.....	13
1.8 Utilisation des tétrazoles en synthèse	16
1.9 Méthode de synthèse des tétrazoles 1,5-disubstitués.....	18
1.9.1 Méthodes à partir d'un nitrile	18
1.9.1.1 Méthodes de synthèse des tétrazoles monocycliques par voies intermoléculaires.....	18
1.9.1.2 Méthodes de synthèse des tétrazoles polycycliques par voies intramoléculaires	23
1.9.2 Méthodes à partir d'amides et de thioamides (chlorures d'imidoyle)	27
1.9.3 Méthodes à partir d'hétérocumulènes.....	33
1.9.4 Méthodes à partir d'amines et d'amidrazones	34
1.9.5 Méthode à partir de cétones	36

1.9.6 Méthodes à partir d'alcènes et de nitriles	38
1.9.7 Autres méthodes.....	39
1.10 Conclusion et objectifs.....	42
Chapitre 2 Synthèse de tétrazoles oxabicycliques	43
2.1 Les premières observations menant à la découverte de la nouvelle méthode de synthèse de tétrazoles	43
2.2 Premières applications de la nouvelle méthode de synthèse et son champ d'action à d'autres substrats.....	47
2.3 Formation de tétrazoles oxabicycliques à partir d'acétals	53
2.4 Études mécanistiques	60
2.4.1 Les ouvertures d'acétals.....	62
2.4.1.1 Régiosélectivité dans l'ouverture des acétals	63
2.4.1.2 Diastéréosélectivité dans l'ouverture des acétals.....	67
2.4.1.3 Effet de la stéréochimie relative de l'acétal de départ	76
2.4.2 Équilibres présents dans la réaction.....	77
2.4.2.1 Équilibres entre les diastéréoisomères des acétals et des cétales	77
2.4.2.2 Équilibre entre les éthers de cyanhydrine	79
2.4.3 Cyclisation des éthers de cyanhydrine.....	83
2.4.3.1 États de transition.....	83
2.4.3.2 Étude en « React IR »	86
2.4.3.3 Étude en spectrométrie de masse	88
2.5 Formation du produit de réarrangement selon Aubé (Boyer-Schmidt-Aubé)	93
2.5.1 Autre produit impliquant un réarrangement de Boyer-Schmidt-Aubé à partir d'un cétal.	98
2.6 Rationalisation des résultats de l'étude sur l'étendue de la méthode à l'égard des constats mécanistiques.	102
2.7 Étude sur la modification des paramètres de la réaction.....	105
2.7.1 Étude des effets de solvant.....	105
2.7.2 Étude des effets des acides de Lewis de différentes natures.....	109
2.7.3 Étude de l'effet de la variation du nombre d'équivalents de BF_3OEt_2 utilisé. ..	111
2.7.4 Étude de l'effet de la variation de la nature de la source de cyanure utilisé.....	112

2.7.5 Réaction inversée	114
2.7.6 Perspective d'utilisation de la méthode sur un α -acétoxy éther	115
2.8 Utilisation du BF_3OEt_2 comme acide de Lewis pour promouvoir la cyclisation des <i>N</i> -(3-azidopropyl)- <i>N</i> -benzylcyanamides de Demko et Sharpless	116
2.9 Synthèse des substrats employés pour étudier l'étendue de la nouvelle méthode de synthèse	118
2.9.1 Synthèse des acétals et des cétals	118
2.9.1.1 Synthèse des 1,3-dioxolanes	118
2.9.1.2 Synthèse des 1,3-dioxanes et des 1,3-dioxépanes	120
2.9.1.3 Synthèse du 1,3-dioxane optiquement pur	121
2.9.2 Synthèse des cyanamides	123
2.10 Conclusion	124
Chapitre 3 Transformation des tétrazoles oxabicycliques en une vaste diversité de composés hétérocycliques fonctionnalisés	126
3.1 Introduction	126
3.2 Alkylation	126
3.2.1 Premières observations	126
3.2.2 Premières optimisations des alkylations	130
3.2.3 Études afin de rationaliser les sélectivités obtenues	132
3.3 β -élimination	142
3.4 Azoturation radicalaire	150
3.5 Transformations de l'azoture d'éther benzylique 3.59a	158
3.6 Synthèse de nouveaux tétrazoles azabicycliques	162
3.7 Nouvelle approche pour la synthèse de tétrazoles azabicycliques via une réaction de Strecker	167
3.8 Diversification de la chaîne hydroxyméthyle	169
3.9 Réduction de la fonction tétrazole pour obtenir des morpholines 2,6-polysubstituées chirales à partir des tétrazoles oxabicycliques	175
3.10 Synthèse de sels de tétrazolium	182
3.11 Autre approche pour obtenir les tétrazoles 1 <i>H</i> arborant un alcool secondaire (3.108) ou un alcool tertiaire (3.38) : alkylation des 5-tétrazolyllithiums	185

3.12 Conclusion	194
Chapitre 4 A Theoretical Approach to Explain the Tetrazole-Azidoazomethine Tautomerism Observed in Benzo- and Pyridodiazidodiazines Related to 6-Azidotetrazolo[5,1- <i>a</i>]phthalazine, the Toxic Metabolite from <i>Gymnodinium breve</i>	197
4.1 Introduction.....	197
4.2 Theoretical Considerations	202
4.3 Results and Discussion	203
4.3.1 Energy Diagrams and Analysis for the Benzodiazidodiazines Family.....	203
4.3.1.1 Energy Diagram Analysis for the Phthalazines Family	204
4.3.1.2 Energy Diagram Analysis for the Pyrido[3,4- <i>d</i>]pyridazines Family	205
4.3.1.3 Energy Diagram Analysis for the Pyrido[2,3- <i>d</i>]pyridazines Family	208
4.3.1.4 Energy Diagram Analysis for the Quinoxalines Family.....	210
4.3.1.5 Energy Diagram Analysis for the Quinazolines Family	212
4.3.2 Geometric Validation of the Results of the Computational Approach Using X-ray Structures	216
4.3.3 HOMOs Orbital Analysis and Observations.....	220
4.3.4 Transition State Analysis	223
4.3.5 Local Ionization Energy Map Analysis	224
4.3.6 Steric Effects and Strain.....	231
4.3.7 Solvent Effect Analysis.....	232
4.3.8 Temperature Effect Analysis	236
4.3.9 Aromaticity Analysis	236
4.4 Conclusion	242
4.5 Tables of Calculated Energies (Supporting Information).....	244
4.6 Useful Equations (Supporting Information)	251
4.7 Crystallographic Information about Polymorphs of 4.1 (Supporting Information)..	252
Conclusions générales et perspectives	257
Références bibliographiques.....	263
Appendix.....	i
1. General Information.....	ii
2. Experimental Data for Chapter 2.....	iii

2.1 General Procedures.....	iii
2.2 Experimental Procedures and Characterization Data of Compounds.....	vi
2.3 Computational Details.....	lxiii
3. Experimental Data for Chapter 3.....	lxxxiii
3.1 Experimental Procedures and Characterization Data of Compounds.....	lxxxiii
3.2 Computational Details.....	clii
4. Experimental Data for Chapter 4.....	clxxvii
4.1 Computational Details.....	clxxvii
5. Negative Ion Mass Spectra.....	cdxxii
6. X-Ray Data.....	cdxxv

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : pK _a d'acides carboxyliques et de leurs tétrazoles analogues.....	9
Tableau 1.2 : Données réactionnelles des différentes condensations entre un nitrile et un azoture organique de différents groupes de recherche.....	20
Tableau 1.3 : Données réactionnelles des différentes cycloadditions à partir d'arylcyanamide.....	22
Tableau 1.4 : Études de Noodleman et Sharpless sur l'énergie d'activation de la réaction intramoléculaire de formation des tétrazoles avec des acides de Lewis.....	24
Tableau 1.5 : Conditions réactionnelles et rendements des 1,5-diaryltétrazoles obtenus.....	29
Tableau 2.1 : Rendement cyclisation des ω-azidonitriles.....	49
Tableau 2.2 : Cyclisation des ω-azidodiméthylacétals.....	51
Tableau 2.3 : Synthèse asymétrique de tétrazoles bicycliques à l'aide d'acétals chiraux.....	52
Tableau 2.4 : Étendue de la méthode de synthèse de tétrazoles oxabicycliques sur des acétals.....	56
Tableau 2.5 : Étendue de la méthode de synthèse de tétrazoles oxabicycliques avec des cétales.....	57
Tableau 2.6 : Résultats des calculs théoriques montrant les différences d'énergie (ΔG°) entre les tétrazoles 2.44-2.45 et les azotures d'imidoyle 2.155a-b ainsi que les états de transition impliqués.....	86
Tableau 2.7 : Équilibre étudié par Richards sur des 1-phényléthanol.....	104
Tableau 2.8 : Étude sur l'effet de la variation des solvants réactionnels.....	108
Tableau 2.9 : Effet de la variation de l'acide de Lewis sur la réaction.....	110
Tableau 2.10 : Étude du nombre d'équivalents de BF ₃ OEt ₂ dans les conditions usuelles.....	112
Tableau 2.11 : Étude sur la source de cyanure dans les conditions usuelles.....	113
Tableau 2.12 : Rendements de la cyclisation sur les différents <i>N</i> -(3-azidopropyl)- <i>N</i> -benzylcyanamides.....	116
Tableau 3.1 : Alkylations de tétrazoles oxabicycliques.....	131

Tableau 3.2 :	Résultats des calculs théoriques montrant la différence d'énergie (ΔG°) entre les isomères 3.23b1 et 3.24b1, 3.23b3 et 3.24b3 et celle de leurs états de transition respectifs	135
Tableau 3.3 :	Étude de la réduction de l'azoture d'éther	159
Tableau 3.4 :	Étude des conditions de protection des tétrazoles azabicycliques	164
Tableau 3.5 :	Résultats des calculs théoriques montrant la différence d'énergie (ΔG°) entre les anions 3.93, 3.94 et 3.95	166
Tableau 3.6 :	Résultats des calculs théoriques montrant la différence d'énergie (ΔG°) entre l'isomère endocyclique 3.110 et son précurseur exocyclique 3.109	171
Tableau 3.7 :	Étude de quelques sources d'hydrures dans la réduction des tétrazoles	178
Table 4.1 :	Average root mean square (RMS) distances of the overlays of the DFT model of 4.1 and 4.27 with their relative X-ray structures including polymorphs and torsion angles (dihedral angle) for 4.1 (see Figure 4.11)	219
Table 4.2 :	Relative ionization energy (ΔeV) between the terminal nitrogen of the azide moiety and the ring nitrogen	228
Table 4.3 :	Krivopalov and coworkers NMR ratios of 4.29 and 4.32 in different solvents	232
Table 4.4 :	The aromaticity indices ^a calculated from geometry-optimized structures in vacuum at B3LYP/6-31G**	238
Table 4.5 :	The NICS ^a calculated from geometry-optimized structures in vacuum at B3LYP/6-31G**	240
Table 4.6 :	The relative energy (in kcal mol ⁻¹) in vacuum in ground state (0 K) at different levels of theory and basis set (ZPE-corrected) ^a	244
Table 4.7 :	The relative energy (in kcal mol ⁻¹) in vacuum, ethanol and DMSO in ground state (0 K) at B3LYP/6-31G** (ZPE-corrected) ^a	245
Table 4.8 :	The relative energy (in kcal mol ⁻¹) in vacuum in standard conditions (298,15 K) at different levels of theory and basis set ^a	246
Table 4.9 :	The relative energy ^a (in kcal mol ⁻¹) in vacuum, ethanol and DMSO in standard conditions (298,15 K) at B3LYP/6-31G**	247

Table 4.10 :	The relative energy (in kcal mol ⁻¹) in ethanol and DMSO in standard conditions (298,15 K) at wB97XD/def2-TZVP ^a	248
Table 4.11 :	The relative energy (in kcal mol ⁻¹) in DMSO at 70 °C and at B3LYP/6-31G** for pyrido[3,4- <i>d</i>]pyridazines and pyrido[2,3- <i>d</i>]pyridazines families ^a	249
Table 4.12 :	The relative energy (in kcal mol ⁻¹) in DMF in standard conditions (298,15 K) at B3LYP/6-31G** for quinazolines family ^a	249
Table 4.13 :	The relative energy ^a (in kcal mol ⁻¹) in dichloromethane and toluene in standard conditions (298,15 K) at B3LYP/6-31G**	250
Table 4.14 :	Crystal data and structural refinement details for the five polymorphs.....	253

Liste des figures

Figure 1.1 :	Premier exemple de tétrazole synthétisé par Bladin	1
Figure 1.2 :	Différentes catégories de tétrazoles	2
Figure 1.3 :	Desmotropes de l'irbesartan à l'état cristallin	6
Figure 1.4 :	Les tétrazoles utilisés en tant que bioisostères.....	8
Figure 1.5 :	Substances bioactives contenant des tétrazoles 5-substitués	10
Figure 1.6 :	Tétrazole en tant qu'isostère du lien amide <i>cis</i>	11
Figure 1.7 :	Substances bioactives contenant des tétrazoles 1,5-disubstitués	12
Figure 1.8 :	Substance bioactive contenant un tétrazole 1-substitué.....	13
Figure 1.9 :	Différents types de sels de tétrazolium	13
Figure 1.10 :	Plaque microtitre après un test au MTT.....	15
Figure 1.11 :	Structure chimique du NBT	15
Figure 2.1 :	Carte de potentiel électrostatique, carte de densité de la LUMO et orbitale LUMO obtenues par DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP et la base 6-311+G** pour le composé 2.17a et deux de ses formes activées 2.17b-c.....	50
Figure 2.2 :	Structures rayon X des tétrazoles 2.44 et 2.48.....	55
Figure 2.3 :	ORTEP de la structure rayon X du tétrazole 2.68	60
Figure 2.4 :	Profil d'absorption en « <i>React IR</i> » durant la réaction de cyclisation des éthers de cyanhydrine	87
Figure 2.5 :	Études en spectrométrie de masse en mode négatif.....	90
Figure 2.6 :	Structure rayon X de la dihydro-oxazine	96
Figure 2.7 :	Effet de l'affinité du solvant pour l'acide de Lewis sur la réaction.....	109
Figure 2.8 :	ORTEP de la structure cristallographique de l'analogue <i>m</i> -méthoxybenzyle	117
Figure 3.1 :	Complexe tétramérique du leptazol et de l'argent	127
Figure 3.2 :	Géométrie optimisée du tétrazole oxabicyclique déprotoné 3.26 obtenu en DFT (B3LYP avec la base 6-311++G**), sa HOMO et sa carte de potentiel d'ionisation	134
Figure 3.3 :	Interactions secondaires de l'électrophile (LUMO) avec l'anion délocalisé (HOMO) pour une même face d'approche	136

Figure 3.4 :	Géométries optimisées des états de transition E.T. 1 et E.T. 2 pour la benzylation et la méthylation (Bn et Me) obtenues en DFT (B3LYP avec la base 6-311++G** dans le vide)	137
Figure 3.5 :	Spectre UV-Vis du tétrazole oxabicyclique déprotoné.....	139
Figure 3.6 :	ORTEP des structures rayon X confirmant la nature des produits β -éliminés (3.34 et 3.38) et du 1 <i>H</i> -tétrazole 3.39	143
Figure 3.7 :	ORTEP des structures rayon X confirmant les formes des produits de l'azoturation radicalaire	151
Figure 3.8 :	Structures de géométries optimisées par DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311++G** dans le vide.....	154
Figure 3.9 :	Analyse conformationnelle de l'azoture autour du lien C-N à l'aide des structures de géométries optimisées par DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G** dans le vide (incréments de 5°).....	155
Figure 3.10 :	ORTEP de la structure cristallographique du tétrazole azabicyclique <i>trans</i> 3.84.....	163
Figure 3.11 :	Géométrie optimisée du tétrazole azabicyclique déprotoné obtenu en DFT (B3LYP avec la base 6-311++G**), sa HOMO et sa carte de potentiel d'ionisation	165
Figure 3.12 :	Orbital HOMO de la géométrie optimisée par DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311++G** dans le vide de 3.110	171
Figure 3.13 :	Carte de densité de surface de la LUMO d'un tétrazole oxabicyclique ($R^1 = R^2 = R^3 = H$) obtenu en DFT (B3LYP avec la base 6-311++G**).....	180
Figure 3.14 :	ORTEP de la structure rayon X du triflate de tétrazolium 3.148.....	183
Figure 3.15 :	Conformations de la (-)-spartéine	188
Figure 3.16 :	ORTEP de la structure cristallographique du produit spiro.....	192
Figure 4.1 :	Natural tetrazole from <i>G. breve</i>	198
Figure 4.2 :	Azo dimer from 6-azidotetrazolo[5,1- <i>b</i>]pyridazine	201
Figure 4.3 :	Relative G° in DMSO for the 6-chloro and 6-azidotetrazolo[5,1- <i>a</i>]phthalazine families at B3LYP/6-31G**	204
Figure 4.4 :	Relative G° in DMSO for 4.15, 4.16, 4.17, and 4.18 and their respective transition states at B3LYP/6-31G**	206

Figure 4.5 :	Relative G° in DMSO for 4.20, 4.21, 4.22, and 4.23 and their respective transition states at B3LYP/6-31G**	209
Figure 4.6 :	Relative G° in DMSO for 4.25, 4.26, and 4.27 and their respective transition states at B3LYP/6-31G**	211
Figure 4.7 :	Relative G° in DMSO for 4.28, 4.29, 4.30, 4.31, and 4.32 and their respective transition states at B3LYP/6-31G**	213
Figure 4.8 :	Number of rings as a function of the ΔS° ($\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) in quinazolines family	215
Figure 4.9 :	Conformational analysis of azide moiety around the C-N bond using geometry optimized structures (4.11, 4.1, 4.20 and 4.21) by DFT with functional B3LYP and 6-31G** basis set in vacuum (5° increments)	217
Figure 4.10 :	Overlay of the DFT model of 4.1 and 4.27 with their respective X-ray structure (Image rendered with PyMol).....	218
Figure 4.11 :	X-ray atoms labeling (from X-ray analysis) for torsion angles in Table 4.1 ..	218
Figure 4.12 :	HOMO orbitals (DFT) of 4.1, 4.13, 4.26, 4.27, 4.29, 4.30, 4.31, 4.32 at B3LYP/6-31G**	221
Figure 4.13 :	HOMO orbitals (HF) of 4.1, 4.13, 4.26, 4.27, 4.29, 4.30, 4.31, 4.32 at HF/6-31G**	222
Figure 4.14 :	$\Delta G^\circ_{\text{cyclization}}$ (kcal mol^{-1}) in DMSO (B3LYP/6-31G**) as a function of the distance between the azide's terminal nitrogen atom and the proximal endocyclic nitrogen in the depicted transition states.....	223
Figure 4.15:	Local ionization potential maps of 4.1, 4.11, 4.15-4.17, 4.20-4.22, 4.25, 4.26, 4.28-4.30 at B3LYP/6-31G**	226
Figure 4.16 :	Data distribution of the local ionization energy map analysis.....	227
Figure 4.17 :	LUMO density map of 4.1, 4.11, 4.15-4.17, 4.20-4.22, 4.25, 4.26, 4.28-4.30 at B3LYP/6-31G**	230
Figure 4.18 :	Local ionization energy correlation with local LUMO electron density for the terminal nitrogen of the azide moiety	231
Figure 4.19 :	$\Delta G^\circ_{\text{solvation}}$ (kcal mol^{-1}) as a function of the dipole in ethanol	234
Figure 4.20 :	$\Delta G^\circ_{\text{solvation}}$ (kcal mol^{-1}) as a function of the dipole in DMSO.....	235

Figure 4.21 :	Relative positions of the tetrazole ring in the aromaticity indices determination.....	237
Figure 4.22 :	Example of ghost atoms (in purple) used for calculation of NICS(0) and NICS(1) of compound 4.13	239
Figure 4.23	NICS (ppm) as a function of the distance (Å) from the geometric center of ring E (pyridazine ring) for compounds 4.11, 4.1, and 4.13	241
Figure 4.24 :	Asymmetric unit and unit cell of form A (Needles from CHCl ₂ /Hexanes, CHCl ₃ /Hexanes and Et ₂ O/Hexanes systems).....	254
Figure 4.25	Asymmetric unit and unit cell of form B (Plates from CHCl ₂ /Hexanes and Et ₂ O/Hexanes systems).....	254
Figure 4.26 :	Asymmetric unit and unit cell of form C (Blocks from CHCl ₃ /Hexanes system).....	255
Figure 4.27 :	Asymmetric unit and unit cell of form D (Prisms from Toluene/Hexanes system).....	255
Figure 4.28 :	Asymmetric unit and unit cell of form E (needles from Et ₂ O/Hexanes system).....	256

Liste des schémas

Schéma 1.1 : Équilibre tautomérique du tétrazole.....	5
Schéma 1.2 : Équilibre tétrazole-azidoazométhine	7
Schéma 1.3 : Transformation du MTT en son formazan.....	14
Schéma 1.4 : Synthèse de désoxyribooligonucléotides à l'aide d'arylsulfonyltétrazoles	16
Schéma 1.5 : Synthèse d'oligoribonucléotides à l'aide du 1 <i>H</i> -tétrazole	17
Schéma 1.6 : Cycloaddition 1,3-dipolaire entre un nitrile et un azoture organique	19
Schéma 1.7 : Types de mécanismes pour une cycloaddition 1,3-dipolaire	19
Schéma 1.8 : Synthèse de tétrazole par cycloaddition [3+2] entre un nitrile et un azoture organique.....	20
Schéma 1.9 : Synthèse de tétrazole organomercurel	21
Schéma 1.10 : Synthèse d'aminotétrazoles	22
Schéma 1.11 : Première synthèse de tétrazole par voie intramoléculaire.....	23
Schéma 1.12 : Synthèse intramoléculaire du groupe de Smith	23
Schéma 1.13 : Synthèse de tétrazole hétérobicyclique	24
Schéma 1.14 : Substrats et réactions à l'étude par Noodleman et Sharpless.....	24
Schéma 1.15 : Synthèses de tétrazoles azabicycliques	25
Schéma 1.16 : Synthèse de tétrazoles tricycliques de Ek	26
Schéma 1.17 : Synthèse de tétrazoles hétérotricycliques	26
Schéma 1.18 : Synthèse de tétrazoles tétracycliques à trois composés	27
Schéma 1.19 : Synthèse de tétrazole dans un dipeptide	27
Schéma 1.20 : Conversion de cyanoéthylamides en tétrazoles par Kennedy.....	28
Schéma 1.21 : Préparation de 1,5-diaryltétrazoles à partir d'amide.....	29
Schéma 1.22 : Synthèse d'Ostrovski et son équipe	30
Schéma 1.23 : Synthèse de tétrazole dans des conditions de Mitsunobu	30
Schéma 1.24 : Synthèse de tétrazoles par Schroeder.....	30
Schéma 1.25 : Conversion de thiourées en tétrazoles.....	31
Schéma 1.26 : Préparation des tétrazoles par le groupe de Klapötke	31
Schéma 1.27 : Variation plus verte de la transformation des thiourées en tétrazoles	32

Schéma 1.28 : Synthèse originale de tétrazoles 1,5- et 2,5-disubstitués	32
Schéma 1.29 : Différentes préparations de tétrazoles à partir d'hétérocumulènes.....	33
Schéma 1.30 : Condensation d'amine et d'azotures organiques 1,1-difluorés.....	34
Schéma 1.31 : Utilisation d'amine et d'azoture de cyanogène pour la confection de 5-aminotétrazoles 1-substitués	35
Schéma 1.32 : Conversion d'hétéroarylhydrazine en tétrazole	35
Schéma 1.33 : Préparation de tétrazoles par diazotation d'amidrazones.....	35
Schéma 1.34 : Transformation de cétone en tétrazole effectuée par l'équipe de Elmorsy.....	36
Schéma 1.35 : Accès au 5 <i>H</i> -tétrazolo[1,5- <i>a</i>]azépine à partir de cétone.....	37
Schéma 1.36 : Formation de tétrazoles par l'utilisation de nitriles et d'alcènes par l'entremise d'un ion bromonium	38
Schéma 1.37 : Synthèse de tétrazoles à partir d'acétates de Baylis-Hillman	39
Schéma 1.38 : Conversion directe des 1,3-diphénylprop-1-ènes en tétrazoles	39
Schéma 1.39 : Mécanisme réactionnel de la synthèse de tétrazoles à partir de 1,3-diphénylprop-1-ènes	40
Schéma 1.40 : Synthèse de 5-azidotétrazoles de Shreeve et son équipe	40
Schéma 1.41 : Mécanisme avancé pour la transformation des trifluorométhylazoalcanes en 5-azidotétrazoles.....	41
Schéma 1.42 : Synthèse de tétrazolo[1,5- <i>a</i>]pyridines	41
Schéma 1.43 : Préparation de tétrazoles en utilisant des iminophosphoranes.....	42
Schéma 2.1 : Rétrosynthèse de la Malayamycine A et de la <i>N</i> -Malayamycine A	43
Schéma 2.2 : Réaction de substitution de l'acétate en position anomérique par un groupement cyanure	44
Schéma 2.3 : Formation du tétrazole tétracyclique et sa structure cristallographique	45
Schéma 2.4 : Mécanisme envisagé pour la formation du tétrazole tétracyclique.....	45
Schéma 2.5 : Tétrazole tétracyclique obtenu avec un dérivé ribofuranose triacétylé et l'ORTEP de sa structure cristallographique.....	47
Schéma 2.6 : Activation par le BF ₃ des ω-azidonitriles	48
Schéma 2.7 : Extension de l'application de la méthode sur un γ-azidoaldéhyde et un diazidoacétal acyclique	52
Schéma 2.8 : Synthèse de nouveaux tétrazoles oxabicycliques	55

Schéma 2.9 : Sous-produit d'élimination E1	58
Schéma 2.10 : Désymétrisation d'un acétal C ₂ symétrique.....	58
Schéma 2.11 : Étude de l'expansion du cycle de l'acétal et variation de la position de l'azoture.....	59
Schéma 2.12 : Résumé mécanistique de la réaction tandem	61
Schéma 2.13 : Ouverture d'acétal catalysé par un acide de Lewis et par l'attaque nucléophile d'un cyanure par les équipes d'Utimoto et d'Olah	62
Schéma 2.14 : Formation des éthers de cyanhydrine proximaux ou distaux.....	63
Schéma 2.15 : Ouverture d'acétals étudiée par Corcoran.....	64
Schéma 2.16 : Identification et caractérisation des éthers de cyanhydrine	66
Schéma 2.17 : Identification et caractérisation des éthers de cyanhydrine en les soumettant aux conditions de cyclisation.....	66
Schéma 2.18 : Deux types possibles de mécanismes impliqués dans l'ouverture des acétals .	68
Schéma 2.19 : Cyanation de 1,3-dioxolanes chiraux effectuée par Johnson et son équipe.....	69
Schéma 2.20 : Stéréoinduction par stabilisation de l'oxocarbénium selon Molander.....	70
Schéma 2.21 : États de transition proposés avec participation des groupes voisins pour la formation des éthers de cyanhydrine proximaux	72
Schéma 2.22 : États de transition proposés avec participation des groupes voisins pour la formation des éthers de cyanhydrine distaux.....	73
Schéma 2.23 : Effet de la tension allylique sur les oxocarbéniums.....	73
Schéma 2.24 : États de transition proposés par Bartlett et Johnson	74
Schéma 2.25 : Comparaison des diastéréoisomères du 1,3-dioxolane de départ dans la méthode de synthèse	76
Schéma 2.26 : Interconversion des diastéréoisomères du 4-(azidométhyl)-2-phényl-1,3-dioxolane.....	78
Schéma 2.27 : Modes d'isomérisation de l'oxocarbénium.....	78
Schéma 2.28 : Étude des éthers de cyanhydrine pro- <i>trans</i> et pro- <i>cis</i>	79
Schéma 2.29 : Étude sur le mélange de tous les éthers de cyanhydrine.....	80
Schéma 2.30 : Condensé des mécanismes plausibles d'équilibration des éthers de cyanhydrine.....	82
Schéma 2.31 : États de transition de la cycloaddition	84

Schéma 2.32 : Cyclisation asynchrone et équilibre tétrazole-azidoazométhine pour le tétrazole oxabicyclique	85
Schéma 2.33 : Réaction avec la version triméthylsilylé de l'éther de cyanhydrine	88
Schéma 2.34 : Formation de l'alkoxydifluoroborane	89
Schéma 2.35 : Synthèse du difluorure d'acétylacétonatobore.....	91
Schéma 2.36 : États de transition impliquant des éthers de cyanhydrine avec une chaîne latérale difluoro(méthoxy)borane ou éthoxydifluoroborane	92
Schéma 2.37 : La réaction originale d'Aubé	94
Schéma 2.38 : Mécanisme de transformation vers le produit de réarrangement de Boyer-Schmidt-Aubé dans le cas d'oxocarbéniums très stabilisés.....	94
Schéma 2.39 : Produits formés en présence d'eau dans la réaction	96
Schéma 2.40 : Produit de réarrangement par l'inversion de l'ordre d'addition et sans ajout de TMSCN.....	97
Schéma 2.41 : Produits de réarrangement de Boyer-Schmidt-Aubé et d'hydrolyse de la dihydro-oxazine	98
Schéma 2.42 : Premier mécanisme proposé pour la formation de l'ainoester	100
Schéma 2.43 : Deuxième mécanisme proposé pour la formation de l'ainoester.....	101
Schéma 2.44 : Échange entre l'acide de Lewis complexé au solvant et aux intermédiaires de la réaction.....	108
Schéma 2.45 : Différence dans la complexation des acides de Lewis monodentates et bidentates....	111
Schéma 2.46 : Tentative de synthèse avec un acide de Lewis également source de cyanure	114
Schéma 2.47 : Tentative de synthèse du tétrazole inversé via la formation d'azidoéther	114
Schéma 2.48 : Application de la méthode sur un acétal mixte.....	115
Schéma 2.49 : Synthèse des 1,3-dioxolanes	119
Schéma 2.50 : Synthèse des 1,3-dioxanes et des 1,3-dioxépanes.....	120
Schéma 2.51 : Synthèse du 2-phényl-1,3-dioxane optiquement pur	122
Schéma 2.52 : Synthèse des cyanamides par Demko et Sharpless.....	123
Schéma 2.53 : Extension possible de la méthode	125
Schéma 3.1 : Tentative d'éthérfication de la fonction alcool	127

Schéma 3.2 : Premières observations des C- et des O-alkylations des tétrazoles oxabicycliques.....	129
Schéma 3.3 : Alkylation en α de la position du tétrazole par l'équipe de Quast	130
Schéma 3.4 : Confirmation de la stéréochimie relative du produit majoritaire de la méthylation par sa structure cristallographique	132
Schéma 3.5 : Deutération et épimérisation de la position benzylique.....	140
Schéma 3.6 : 1,4-dihydro-tétrazolines hypothétiques issues de N-alkylations.....	141
Schéma 3.7 : Réaction de β -élimination des tétrazoles oxabicycliques	142
Schéma 3.8 : Produits de surélimination lors de la β -élimination	144
Schéma 3.9 : Mécanisme de la séquence des éliminations et du réarrangement.....	145
Schéma 3.10 : Équilibre allényle-propargyle lithium.....	146
Schéma 3.11 : Rationalisation du mécanisme par une possible stabilisation intramoléculaire du lithium par l'alcoolate	147
Schéma 3.12 : Clivage complet du substituant en position 5 du tétrazole après β -élimination et son mécanisme potentiel	148
Schéma 3.13 : Étude sur la séquence de formation des produits d'élimination	149
Schéma 3.14 : Étude sur la séquence de formation des autres produits d'élimination à partir du substrat déjà β -éliminé	150
Schéma 3.15 : Azoturation radicalaire de Bols et son équipe	150
Schéma 3.16 : Azoturation radicalaire des tétrazoles oxabicycliques et obtention d'un produit cristallin pour une analyse cristallographique.....	151
Schéma 3.17 : Mécanisme de l'azoturation radicalaire et du réarrangement à la N-phényliminolactone.....	153
Schéma 3.18 : Étude de l'azoturation radicalaire sur un motif aromatique riche et un pauvre.....	157
Schéma 3.19 : Voie mécanistique proposée pour l'oxydation avec l'oxygène de l'air.....	157
Schéma 3.20 : Intermédiaires et produits dans les mécanismes des différentes réductions...	160
Schéma 3.21 : Diversification de l'azoture d'éther	161
Schéma 3.22 : Mécanisme de la synthèse d'acétamide à partir de l'acide thioacétique et d'un azoture.....	161
Schéma 3.23 : Transformation des aminoalcools aux tétrazoles azabicycliques	162

Schéma 3.24 : Tétrazole tricyclique linéairement fusionné contenant une oxazolidinone.....	166
Schéma 3.25 : Synthèse d'un tétrazole azabicyclique via une réaction de Strecker sur un aminoalcool.....	168
Schéma 3.26 : Diversification des tétrazoles oxabicycliques en différents dérivés	170
Schéma 3.27 : Désoxygénation de la chaîne latérale hydroxyméthyle	173
Schéma 3.28 : Acétal isolé lors d'une tentative de désallylation et l'ORTEP de sa structure cristallographique.....	174
Schéma 3.29 : Premier exemple de réduction du noyau tétrazole rapporté par LaForge et ses collaborateurs, et de la morpholine dérivée de la 1-désoxynojirimycine	175
Schéma 3.30 : Préparation de morpholines par la réduction du noyau tétrazole.....	176
Schéma 3.31 : Préparation de morpholines trisubstituées par la réduction des tétrazoles oxabicycliques issus des alkylations.....	177
Schéma 3.32 : Synthèse de morpholines disubstituées.....	179
Schéma 3.33 : Mécanisme de la réduction du noyau tétrazole.....	180
Schéma 3.34 : Synthèse de sels de tétrazolium à partir d'un tétrazole oxabicyclique	182
Schéma 3.35 : Effets mésomères expliquant la régiochimie	183
Schéma 3.36 : Réactions de transformation des sels de tétrazolium	184
Schéma 3.37 : Méthode de substitution du noyau tétrazole de Raap et Satoh	185
Schéma 3.38 : Méthode de synthèse des tétrazoles 5 <i>H</i> -1-substitués par Gaponik et ses collaborateurs.....	185
Schéma 3.39 : Exemples d'alkylation des 5-tétrazolylolithiums par Raap et Satoh	186
Schéma 3.40 : Tentative d'induction de diastéréosélectivité dans la réaction d'alkylation des 5-tétrazolylolithiums chiraux	187
Schéma 3.41 : Tentative d'induction de chiralité dans la réaction d'alkylation des 5-tétrazolylolithiums à l'aide de (-)-spartéine.....	189
Schéma 3.42 : Induction de diastéréosélectivité à l'aide d'une chélation intramoléculaire d'un groupe voisin.....	189
Schéma 3.43 : Synthèse du tétrazole 5-benzoyle à partir de 5-tétrazolylolithiums.....	190
Schéma 3.44 : Cyclisation par substitution électrophile sur le PMB	190
Schéma 3.45 : Déprotection du PMB et cyclisation de l'alcool tertiaire sur la portion naphthyle en conditions oxydantes.....	191

Schéma 3.46 : Mécanisme proposé de la cyclisation en conditions oxydantes.....	192
Schéma 3.47 : Possible transformation des tétraoles oxabicycliques en morpholinones via un intermédiaire tétrazolium	194
Schéma 3.48 : Possible formation de tétraoles tricycliques et de morpholines bicycliques.	195
Scheme 4.1 : Known syntheses of 4.1	198
Scheme 4.2 : Azidoazomethine tautomers and tetrazole transition state.....	200
Scheme 4.3 : Tautomeric equilibrium for the phthalazines family	200
Scheme 4.4 : Pyrido[3,4- <i>d</i>]pyridazines tautomeric equilibrium.....	205
Scheme 4.5 : Pyrido[2,3- <i>d</i>]pyridazines tautomeric equilibrium.....	208
Scheme 4.6 : Quinoxalines tautomeric equilibrium	210
Scheme 4.7 : Quinazolines tautomeric equilibrium.....	212
Scheme 4.8 : E/Z conformer equilibrium of azidoazomethine.....	218
Scheme 4.9 : Azidoazomethine equilibrium.....	224

Liste des abréviations

α	alpha
$[\alpha]_D$	rotation optique spécifique basée sur la raie D du sodium (589 nm)
β	bêta
γ	gamma
δ	déplacement chimique
Δ	chauffage
ΔG°	changement d'énergie libre de Gibbs (enthalpie libre)
ΔG^\ddagger	changement d'énergie libre de Gibbs (enthalpie libre) pour l'activation de l'état de transition par rapport à l'état fondamental
ΔH°	changement d'enthalpie
ΔH^\ddagger	changement d'enthalpie pour l'activation de l'état de transition par rapport à l'état fondamental
ϵ	constante diélectrique (permittivité relative)
η	êta pour décrire l'haptacité (l'exposant dont il est surmonté sert à indiquer le nombre d'atomes d'un ligand qui se suivent et qui sont liés à un atome central)
π	pi
ω	omega
$^\circ\text{C}$	degré Celsius
Å	Ångström
Ac	acétyle
AIBN	2,2'-azobis(isobutyronitrile)
AL	acide de Lewis
All	allyle
AMPA	acronyme pour le récepteur de l'acide α -amino-3-hydroxy-5-méthyl-4-isoxazolepropionique
Ar	groupement aromatique (aryle)

AZT	azidothymidine
B3LYP	abréviation anglaise pour la fonctionnelle hybride <i>Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr</i>
Boc	<i>tert</i> -butyloxycarbonyle
Bn	benzyle
brs	singulet large (acronyme anglais pour <i>broad singlet</i>)
Bu	butyle
CAN	nitrate de cérium et d'ammonium
cat.	catalyseur
CCM	chromatographie sur couche mince
cm	centimètre
Cbz	benzyloxycarbonyle
CCSD(T)/CBS	abréviation anglaise pour la méthode <i>Coupled Cluster Single-Double</i> où l'excitation triple (T) est calculée en utilisant la théorie des perturbations et celle-ci est combinée à la base CBS (l'abréviation anglaise de <i>Complete Basis Set</i>)
CNDO/2	abréviation anglaise pour <i>Complete Neglect of Differential Overlap</i> dans sa version principale
CNDO/S	abréviation anglaise pour <i>Complete Neglect of Differential Overlap</i> avec les paramètres des spectres électroniques
d	doublet
D	Debye
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DCM	dichlorométhane
dd	doublet de doublet
ddd	doublet de doublet de doublet
dddd	doublet de doublet de doublet de doublet
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
DEAD	1,2-diazènedicarboxylate de diéthyle
def2-TZVP	abréviation anglaise pour <i>second-generation default basis set - triple zeta basis with a set of single polarization (P)</i>

DFT	théorie de la fonctionnelle de la densité (acronyme anglais pour <i>Density Functional Theory</i>)
DIAD	1,2-diazènedicarboxylate de diisopropyle
diast.	diastéréoisomère
DIBAL	diisobutylaluminium
DMAP	<i>N,N</i> -diméthyl-4-aminopyridine
DME	1,2-diméthoxyéthane
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
DMPU	<i>N,N'</i> -diméthylpropylène urée
DMSO	sulfoxyde de diméthyle (acronyme anglais pour <i>dimethyl sulfoxide</i>)
DPPA	azoture de diphénylphosphoryle
dppe	1,2-bis(diphénylphosphino)éthane
dheptet	doublet d'heptet
<i>E</i>	<i>entgegen</i>
E⁺	électrophile
E1	élimination globalement de premier ordre (unimoléculaire)
E2	élimination de second ordre (bimoléculaire)
ed	excès diastéréoisomérique
<i>ee</i>	excès énantiomérique
éq.	équivalent
equiv.	équivalent
Et	éthyle
E.T.	état de transition
et al.	et autres (et <i>alii</i> , <i>aliae</i> ou <i>alia</i>)
etc.	<i>et cetera</i>
e.i.	<i>id est</i>
FT-IR	infra-rouge à transformée de Fourier
g	gramme
GHS	abréviation anglaise pour <i>Growth Hormone Secretagogue</i>
h	heure
HF	Hartree–Fock

HMPA	hexaméthylphosphoramide
HOMO	plus haute orbitale moléculaire occupée (acronyme anglais de <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>). On dit aussi haute occupée (HO)
HPLC	chromatographie en phase liquide à haute performance (acronyme anglais de <i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
hν	lumière
HRMS	spectroscopie (ou spectre) de masse à haute résolution (acronyme anglais de <i>High Resolution Mass Spectroscopy</i>)
Hz	hertz
<i>i</i>-Pr	isopropyle
IR	infrarouge
<i>J</i>	constante de couplage
kcal	kilocalorie
KHMDS	<i>N,N</i> -bis(triméthylsilyl)amidure de potassium (ou hexaméthylidisilazoture de potassium)
kJ	kilojoule
L	litre
LDA	diisopropylamidure de lithium
LiHMDS	<i>N,N</i> -bis(triméthylsilyl)amidure de lithium (ou hexaméthylidisilazoture de lithium)
LogD	logarithme du coefficient de distribution
LogP	logarithme du coefficient de partition
LTD₄	leucotriène D ₄
LUMO	plus basse orbitale moléculaire inoccupée (acronyme anglais de <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>). On dit aussi basse vacante (BV)
M	molaire
m	multiplet
<i>m</i>	<i>méta</i>
Me	méthyle
mg	milligramme
MHz	mégahertz

mL	millilitre
min.	minute
mmol	millimole
mol	mole
mol %	pourcentage molaire
MP2	théorie de la perturbation de Møller-Plesset avec des effets de corrélation électronique au moyen de la théorie de la perturbation de Rayleigh-Schrödinger (RS-PT) au deuxième ordre
M.S.	tamis moléculaire (acronyme anglais de <i>Molecular Sieve</i>)
MTT	abréviation pour le bromure de 2-(4,5-diméthyl-2-thiazolyl)-3,5-diphényl-2 <i>H</i> -tétrazolium
NAD(P)H	nicotinamide adénine dinucléotide phosphate sous sa forme réduite
NaHMDS	<i>N,N</i> -bis(triméthylsilyl)amidure de sodium (ou hexaméthylidisilazoture de sodium)
NBO	abréviation anglaise pour <i>Natural Bond Orbital</i>
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide
NBT	acronyme anglais de <i>nitroblue tetrazolium chloride</i>
<i>n</i>-Bu	butyle normal
NMDA	acronyme pour le récepteur du <i>N</i> -méthyl-D-aspartate
NOE	effet nucléaire d'Overhauser
<i>n</i>-Pr	propyle normal
Nuc⁻	nucléophile
<i>o</i>	<i>ortho</i>
[O]	oxydation
Pd/C	palladium sur charbon
ORTEP	acronyme anglais de <i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
p.	page
p.f.	point de fusion
PCM	acronyme anglais pour <i>Polarizable Continuum Model</i>
Ph	phényle

pH	potentiel hydrogène
pK_a	potentiel de la constante d'acidité
PMB	4-méthoxybenzyle
ppm	partie par million
pTSA	acide <i>p</i> -toluènesulfonique
q	quadruplet
quint.	quintuplet (quintet)
R	substituant
<i>R</i>	<i>rectus</i>
R²	coefficient de détermination
rd	rapport de diastéréoisomères
Red-Al	bis(2-méthoxyéthoxy)aluminohydrure de sodium
<i>R_f</i>	rapport frontal (abréviation anglaise de <i>Retarding Factor</i>)
RMN	résonance magnétique nucléaire
s	singulet (singlet)
<i>S</i>	<i>sinister</i>
sat.	saturé
SET	acronyme anglais de <i>Single Electron Transfert</i>
SDS	acronyme anglais de <i>Solvent Dispensing System</i>
SM8	acronyme anglais de <i>Solvation Model</i> dans la série des <i>SM_x continuum methods</i>
S_N1	substitution nucléophile globalement de premier ordre (unimoléculaire)
S_N2	substitution nucléophile de second ordre (bimoléculaire)
S_N2'	substitution nucléophile de second ordre (bimoléculaire) en position allylique
t	triplet
t.a.	température ambiante
TACS	triazidochlorosilane
TBAF	fluorure de tétra- <i>n</i> -butylammonium
TBAI	iodure de tétra- <i>n</i> -butylammonium
TBDPS	<i>tert</i> -butyldiphénylsilyle

TBS	<i>tert</i> -butyldiméthylsilyle
<i>t</i>-Bu	<i>tert</i> -butyle
TCCA	acide trichloroisocyanurique
TEA	triéthylamine
Tf	triflyle
TFA	acide trifluoroacétique
THF	tétrahydrofurane
TMEDA	tétraméthyléthylènediamine
TMS	triméthylsilyle
TMSOTf	triflate de triméthylsilyle ou trifluorométhylsulfonate de triméthylsilyle
Ts	tosyle
TZ	chlorure de 2,3,5-triphényl tétrazolium
UV	ultraviolet
UV-Vis	ultraviolet-visible
wB97XD	acronyme anglais pour <i>dispersion corrected omega separated form of Becke's 1997 hybrid functional with short-range HF exchange</i>
X	halogénure

*À toutes les personnes qui ont été généreuses de
leurs savoirs, de leurs connaissances, de leur
temps et de leurs encouragements.*

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier le professeur Stephen Hanessian pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche où j'ai pu me développer autant en tant que chimiste que sur le plan personnel. Vous m'avez amené à développer des aptitudes qui vont au-delà de la chimie en m'invitant à m'impliquer dans diverses sphères associées au groupe de recherche. J'ai ainsi pu acquérir des connaissances complémentaires à la chimie en informatique, en résolution de structures cristallographiques, en calcul théorique, en graphisme, en promotion des sciences, en gestion de projet et en bien d'autres domaines. Tous ces apprentissages me sont aujourd'hui très utiles et je vous en suis très reconnaissant. Merci pour toute cette ouverture et cette exposition à un environnement favorisant l'apprentissage et l'accomplissement de soi. Votre mentorat m'a permis de me développer d'un point de vue professionnel comme scientifique, m'offrant la possibilité d'élargir mes perspectives. Cet héritage de connaissances, de savoirs et d'expériences que vous me laissez sera certes très utile pour mon avenir.

Tout au long de ces années passées dans le groupe du professeur Hanessian, j'ai pu côtoyer des personnes de grande qualité qui m'ont laissé des souvenirs indélébiles. Je citerais d'abord Daniel Simard, Éric Therrien et Simon Giroux, qui m'avez assisté dès le début comme nouveau chimiste et qui avez partagé avec moi beaucoup de vos savoirs, connaissances et astuces de chimistes aguerris. Je dois également mentionner Carol Saint-Vincent, Michèle Ammouche et Éleine Fournelle qui faites partie de la colonne vertébrale du groupe et qui, par votre humanité et votre accueil inconditionnellement chaleureux, m'avez aussi énormément encouragé et motivé. J'aimerais aussi remercier chaleureusement et pour de multiples raisons Lucciana Auzzas, Andreas Larsson, Sébastien Guesné, Robert Giacometti, Stéphane Dorich, Etienne Chenard, Alexandre Giguère, Juan Pablo Maianti, Janek Szychowski, Gilles Berger, Annamaria Guesné, Vu Linh Ly, Riccardo Matera, Stefano Rizzo, Valerio Vinci, Vincent Babonneau, Nicolas Boyer, Vlad Bulat, Thomas Jennequin, Jean-Philippe Cusson, Sébastien Guillemette, John Zhang, Nancy Wang, Oscar Mario Saavedra, Eduardo Sanchez, Amit Kumar

Chattopadhyay, Ramkrishna Reddy Vakiti, Jayakumar Sankara Warriar, Benjamin Schroeder, Brad Merner, Rupal Oza, Udaykumar Soma, Rebecca Fransson, Phoebe Yap, Bin Chen, Edgar Haak, Caroline Chenel et tous les autres qui m'avez, à un moment ou un autre, apporté ou appris quelque chose qui m'a permis de devenir une personne plus accomplie. J'aimerais particulièrement remercier Gilles Berger, Edouard Duchamp, Aaron Gabriel Nunez Avila, Joseph E. Arnold, Mathieu Morency, Daniel Chartrand, Thierry Maris, les professeurs Graeme M. Day et James D. Wuest pour votre collaboration dans la poursuite de projets que j'ai initiés et qui ont grâce à vous mené à la publication d'articles scientifiques.

J'aimerais remercier tout particulièrement Michel Simard du laboratoire de diffraction des rayons X pour son considérable et très généreux partage de connaissances. L'aide de Francine Bélanger et de Thierry Maris a aussi été très appréciée. Tan Phan-Viet, Cédric Malveau et Sylvie Bilodeau du laboratoire de RMN, vous avez toujours été disposés à me fournir une aide précieuse et indispensable à l'avancement de mes projets, notamment par vos judicieuses réponses à mes interrogations. Alexandra Furtos, Karine Venne et Marie-Christine Tang, votre rigueur et votre souci d'effectuer des analyses de qualité en spectrométrie de masse ont fait de notre collaboration mutuelle une expérience très agréable et enrichissante.

J'aimerais souligner la qualité du personnel de soutien du département de chimie. À travers certaines tâches qu'il me fallait accomplir au sein du groupe Hanessian, certaines personnes m'ont offert une aide précieuse qui m'a permis de résoudre plusieurs problèmes techniques. Louis Beaumont, Yves Teasdale, Jean-François Myre, Martin Lambert et Cédric Ginart aux ateliers, je vous dis mille fois merci! Huguette Dinel, Sylvie Marceau, Amira Khoury, Gaétan Caron et Denis Deschênes des laboratoires d'enseignement, merci pour votre grande générosité et votre disponibilité. J'aimerais aussi remercier Jad Tannous du groupe du professeur André Charrette avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à effectuer des analyses en React-IR et Nicolas Levaray du groupe de la professeure Lebel pour son assistance avec le titrateur de Karl Fischer. J'aimerais également remercier Min Zhuang du groupe du professeur

Matthias Ernzerhof pour m'avoir assisté dans l'utilisation du calculateur de son groupe de recherche. J'aimerais enfin remercier chaleureusement les professeurs Matthias Ernzerhof et Frank Schaper pour le temps qu'ils m'ont généreusement accordé pour répondre à certaines de mes interrogations.

Philippe Rocheleau, Carine Bourguet et Robert Giacometti, vous avez été des collègues et amis importants ; votre implication a été déterminante pour m'aider à traverser certains moments difficiles. Merci d'être ce que vous êtes. Olivier Leogane, William Schulz Bechara, Augusto Hernandez et Jason Vachon, votre énergie et votre personnalité ont été sans équivoque très revitalisantes!

Je voudrais de plus remercier ma famille et mes amis. Tout d'abord ma mère Colette et mon père Marc-André qui ont su m'inculquer des valeurs et une curiosité qui sont à l'origine de ma passion pour la chimie. J'aimerais aussi remercier ma sœur et mes frères, Marjolaine, Serge, Simon et Xavier, pour vos encouragements et votre intérêt pour les études que j'ai menées. Nous nous sommes côtoyés à divers moments de nos vies et il y a un peu de chacun de vous dans ce qui m'a forgé. Odette, tu as été ma deuxième mère et tu m'as légué, durant mon enfance, une énergie positive qui a eu le pouvoir de m'éclairer à des moments cruciaux. Merci d'avoir été là pour nous! Nicole, Gilbert et Charles, vous ne savez pas à quel point j'apprécie ce que vous êtes et à quel point vous avez été enrichissants pour notre famille! Laurette et Lucien, en tant que grands-parents, vous m'avez inculqué des valeurs et partagé des expériences qui ont été utiles dans l'accomplissement de ces études. Marthe, Guy et Éric, votre constant support m'a apporté courage et persévérance. Lucille Labelle et Dr. Claude Labelle, votre écoute, votre humanité et votre présence ont insufflé un vent de réconfort dans des moments charnières. Un grand merci tout spécial à Julie Durocher de m'avoir accompagné d'esprit et de cœur durant les dernières étapes de ce projet. Merci Jonathan Desrochers, Jonathan L'Allier, Jean-François L'Allier, Pascal Véronneau, Marie Bertrand, Luc L'Allier, Aimée Duquette, Guillaume Bélec, Richard Fradette, Audrey Durocher, Micheline Dufour, Yanick Dupuis, David Gaudreau, Gérard

Mercier, Lise Valiquette, Alexandre Tremblay, Marjorie Lemire Garneau et Audrey Gendron pour votre grande et bienveillante ouverture et votre appui inconditionnel; vous m'avez apporté considérablement sur le plan personnel et votre support indéfectible, peu importe les circonstances, a sans aucun doute contribué à m'amener à terminer cette étape interminable de ma vie. Un merci tout particulier à toi, Pascal Guillemette, qui as été très présent dans les dernières années pour m'aider à trouver mon équilibre et à me relever dans l'épuisement, le surmenage et les moments difficiles. Je tiens aussi à vous remercier chaleureusement, Dr. Bruno Maranda, pour m'avoir initié au monde de la recherche durant mon parcours scolaire et m'avoir communiqué votre passion pour les sciences expérimentales. Un chaleureux merci à David Lachapelle, que je connais peu et qui, malgré que vous soyez vous-même éprouvé par la vie, ne manquez jamais, quand je quittais tard mon bureau à Mont-Laurier, de m'offrir des mots d'encouragement bien sentis devant la lourdeur des tâches combinées qu'impliquaient la rédaction de la présente thèse, la recherche sur les bioproduits et la préparation de mes nombreux cours et laboratoires de professeur de chimie.

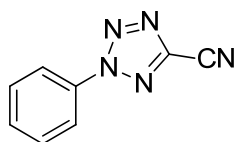
Merci au Centre collégial de Mont-Laurier de m'avoir offert un travail à un moment très crucial de ma vie. Merci à tous mes collègues qui y travaillent pour votre support et vos encouragements. L'aboutissement d'un tel programme d'études dépend aussi de paramètres extérieurs tels les finances, la santé et l'environnement psychosocial. Par ailleurs, certains enseignants ont été des sources d'inspiration tout au long de mon parcours et m'ont encouragé à développer ma passion des sciences et de la recherche. Jean-Pierre Rolland, Michel Adrien, Michel Flamand, Sylvain Leduc, Bruno Pesant, Cornelia Schaller et Danielle Joly, merci pour vos précieux enseignements.

Je tiens aussi à remercier très sincèrement Francine Cyr, Julie Durocher et Alison Gowan pour la révision du présent document. Enfin, je voudrais remercier les membres du jury de cette thèse qui aurez pris le temps de l'évaluer et de la réviser en entier. J'espère n'avoir oublié personne et si c'est le cas, je compte bien vous remercier de vive voix lorsque je vous croiserai.

Chapitre 1 Introduction

1.1 Introduction aux tétrazoles

Les cycloadditions 1,3-dipolaires se sont avérées une des pierres angulaires de la chimie hétérocyclique depuis plus de 60 ans¹. Elles ont fait l'objet d'études approfondies principalement menées par Huisgen^{1e,2} et aussi, un peu plus tard, par Padwa^{1d} en ce qui concerne plus particulièrement leur version intramoléculaire. Notons également les contributions de Houk³ et Sustmann⁴ quant à ce qui a trait à la compréhension théorique et à l'élaboration de modèles théoriques pour améliorer l'interprétation de ces types de cycloadditions. Les tétrazoles sont à cet effet un de ces hétérocycles accessibles par cette voie synthétique. Ceux-ci ont de surcroît pris une place importante dans la chimie médicinale contemporaine pour leurs caractéristiques spatiales et électroniques uniques^{5,6}. Leur haute teneur en azote leur a aussi conféré des qualités requises dans le développement de substances explosives et de haute énergie. De plus, ils ont trouvé des applications en agrochimie, en chimie des polymères, dans l'industrie photographique, en chimie de coordination et dans bien d'autres domaines de la chimie. La première synthèse d'un composé contenant l'unité tétrazole a été rapportée en 1885 par le chimiste suédois Bladin⁷ (Figure 1.1). Depuis ce temps, une grande abondance de méthodes de synthèses des tétrazoles ont été publiées⁶.



1.1

Figure 1.1 : Premier exemple de tétrazole synthétisé par Bladin

1.2 Structure des tétrazoles

Au sens large, un tétrazole est un composé hétérocyclique azoté de cinq atomes dont quatre membres d'azote et un de carbone. Plusieurs arrangements respectant cette définition sont possibles et sont représentés à la Figure 1.2. Les tétrazoles complètement conjugués et aromatiques représentés par le parent **1.2**, les monosubstitués (1-, 2-, et 5-substitués) et les disubstitués (1,5- et 2,5-disubstitués) sont les formes les plus courantes et stables de la série. Les dihydrotétrazoles **1.8** et **1.9** sont pour leur part non entièrement conjugués, et donc moins stables et plus susceptibles à la décomposition thermique en diaziridine ou en un azoture et une imine⁸. Les tétrahydrotétrazoles sont, pour leur part, plutôt rares et **1.10a** et **1.10b** représentent des exemples⁹ qui ont été décrits dans la littérature. Dans le présent ouvrage, les dihydrotétrazoles et les tétrahydrotétrazoles ne seront pas à l'étude.

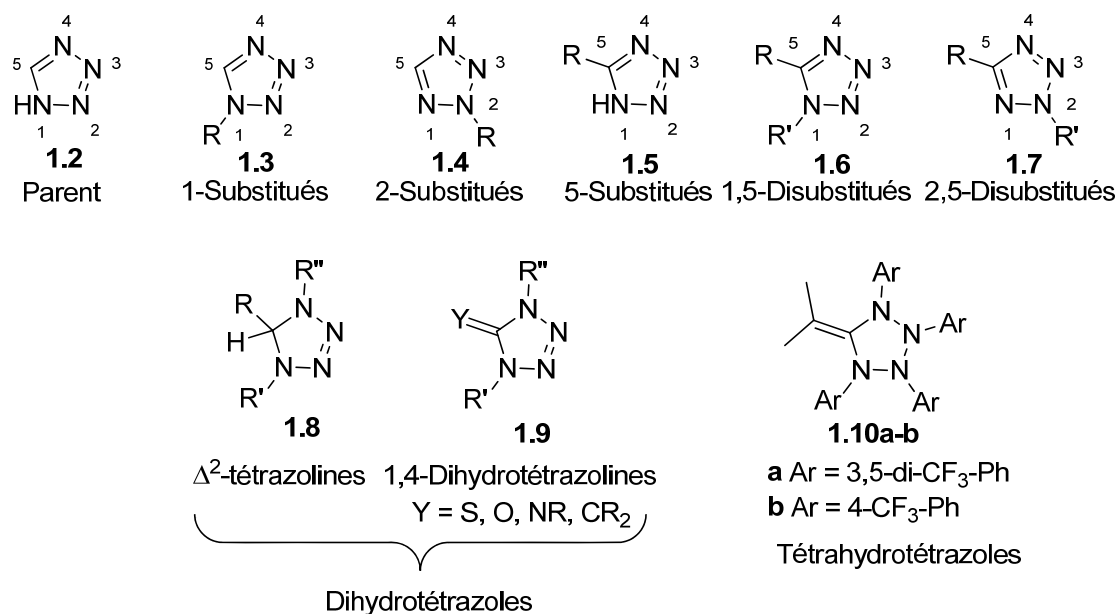


Figure 1.2 : Différentes catégories de tétrazoles

1.3 Caractérisations de la fonction tétrazole

Compte tenu que le tétrazole est principalement constitué d'azote, il s'avère moins pratique de le caractériser par RMN de l'azote 15, car ce dernier est très peu abondant (0,4%). En RMN du carbone 13, les tétrazoles 1,5-disubstitués présentent plus souvent qu'autrement un pic caractéristique aux alentours de 150-160 ppm et pour les 2,5-disubstitués, ils sont observés en moyenne à 10 ppm de plus (voir un exemple à la Figure 1.3). Ces déplacements chimiques peuvent dans bien des situations les distinguer de leur forme non cyclisée où il y aurait, par exemple, une fonction nitrile libre (115-125 ppm en RMN du carbone 13) en présence d'un azoture. En spectroscopie infrarouge, les tétrazoles présentent un pic d'absorption caractéristique dû à la vibration de cycle entre 900-1200 cm^{-1} , ce qui les distingue aussi du nitrile (2220-2260 cm^{-1}) et de l'azoture (2120-2160 cm^{-1})¹⁰. Ces deux dernières fonctions sont très fréquemment contenues dans plusieurs de leurs précurseurs ou bien, pour l'azoture en particulier, sous la forme d'azidoazométhane (azoture d'imidoyle), qui sera l'objet de discussions à la Section 1.5. D'autres bandes d'absorption (1335-1640 cm^{-1}) sont dues aux élongations des divers liens du cycle. Pour les deux isomères (*vide infra*) des tétrazoles N-H (1H et 2H), les fréquences d'absorption du lien N-H se situent entre 2500-3500 cm^{-1} sous forme de très larges pics. Pour les tétrazoles N-substitués^{6p}, le lien C-H en position 5 apparaît entre 3100-3145 cm^{-1} et entre 1225-1289 cm^{-1} . La spectroscopie infrarouge permet également de distinguer les tétrazoles 1- et 2-monosubstitués grâce à des patrons d'absorption typiques à chacun d'eux^{6p}. Enfin, en spectroscopie UV-Vis, le noyau tétrazole seul ne démontre qu'une faible absorption à 200-220 nm et donne des spectres d'absorption plus prononcés lorsqu'il est conjugué à des groupements auxochromes possédant un doublet non liant ou des systèmes conjugués^{6a,10,11}.

1.4 Quelques caractéristiques des tétrazoles N-H

Le Schéma 1.1 montre les différents tautomères prototropiques ou régioisomères possibles du tétrazole non substitué dont les états de transition ont été proposés par Wong¹². Toutefois, le 1*H*-tétrazole et le 2*H*-tétrazole sont les seules formes observées expérimentalement et la forme **1.1** n'est pas répertoriée. En effet, il a été déterminé, par des calculs théoriques *ab initio*, que l'énergie de la forme **1.11** est de 19,6 kcal•mol⁻¹ plus élevée que la **1.13**¹². D'autres calculs *ab initio*¹³ et semi-empiriques¹⁴ (CNDO/2 et CNDO/S) ont aussi révélé que le 2*H*-tétrazole **1.15** est plus stable de 1,7 kcal•mol⁻¹ en phase gazeuse que le 1*H*-tétrazole **1.13** et qu'il a un moment dipolaire de 2,24 D comparativement à 5,63 D pour son congénère **1.13**. Ces valeurs de dipôle s'approchent de celles obtenues expérimentalement par spectroscopie microonde. Cette dernière a en fait permis de mesurer 2,19 D pour **1.15** et 5,30 D pour **1.13**¹⁵. Des calculs plus récents¹⁶ à plus haut niveau de théorie (CCSD(T)/CBS) ont pour leur part révélé une différence d'énergie de 2,07 kcal•mol⁻¹ entre les deux isomères en favorisant le 2*H*-tétrazole, et d'autres, en analyse NBO¹⁷, ont donné de 1,5-4 kcal•mol⁻¹ de stabilisation pour le 2*H*-tétrazole par rapport au 1*H*-tétrazole. Il est à noter que la plupart des études théoriques ont fourni des conclusions similaires et ont aussi conféré une polarité plus élevée aux tautomères 1*H*^{6a,12}. La différence de polarité entre les deux tautomères **1.13** et **1.15** a nécessairement un impact sur l'état de l'équilibre en solution. Ainsi, les effets de solvant et l'énergie de dissolution (solvatation) tendent à favoriser la forme 1*H*-tétrazole^{12,14}. Plus précisément, plus un solvant est polaire, plus le 1*H*-tétrazole (plus polaire que le 2*H*-tétrazole) sera favorisé en solution par des interactions (par exemple les forces de Keesom et de Debye) favorables et stabilisantes¹⁸. La présence d'un groupement électroattracteur ou de l'effet stérique du substituant à la position 5 peut influencer l'équilibre de façon à augmenter la proportion relative du tautomère 2*H*¹⁹. Ce tautomérisme prototropique²⁰ des tétrazoles N-H a pu également être étudié expérimentalement en solution par des expériences en RMN²¹. En ce qui a trait à l'analyse en RMN ¹H sur la portion C-H de tétrazoles 5-nonsubstitués, elle s'est avérée plutôt qualitative que quantitative²². La RMN ¹³C quant à elle, est plus quantitative^{18a,23}. La RMN ¹⁴N semble à priori être aussi une

bonne alternative²⁴, mais elle présente plus souvent qu'autrement des problèmes de coalescence des très larges pics générés par les différents azotes qui ont une relaxation nucléaire quadripolaire rapide. Cette caractéristique de l'azote 14 (spin entier pour ¹⁴N, donc il a un moment électrique quadripolaire nucléaire) devient très vite prononcée à mesure que la molécule devient plus grosse ou asymétrique (interactions anisotropiques avec un gradient de champ électrique dû à un environnement d'électrons non symétrique autour du noyau)²⁵. Finalement, la RMN ¹⁵N reste l'option optimale^{25a-d} permettant d'éviter les inconvénients de l'azote ¹⁴N, mais elle nécessite des appareils très sensibles ou un enrichissement en azote 15 de la fonction tétrazole^{21,26}.

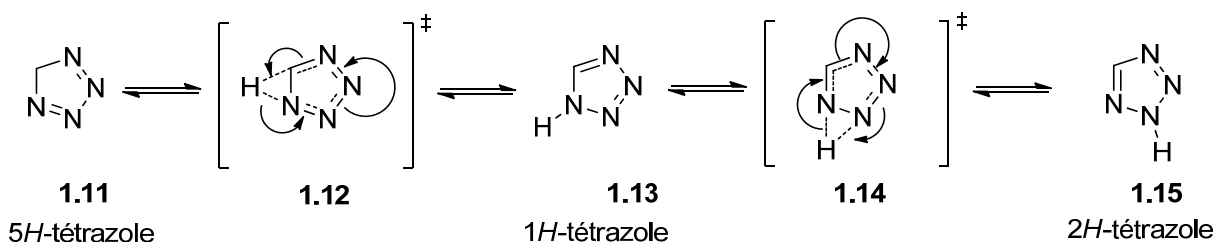


Schéma 1.1 : Équilibre tautomérique du tétrazole

À l'état cristallin²⁷, le tétrazole **1.13** existe seulement sous la forme du tautomère *1H*. En fait, la plupart des structures cristallines des tétrazoles 5-substitués étudiées sont aussi sous leur forme *1H*^{6g}. Cependant, l'irbesartan (Figure 1.3) présente un rare cas de comportement desmotropique²⁸ où deux formes cristallines polymorphiques pour chaque tautomère *1H* et *2H* respectivement ont pu être isolées à partir d'une solution présentant un équilibre tautomérique entre ces deux formes²⁹.

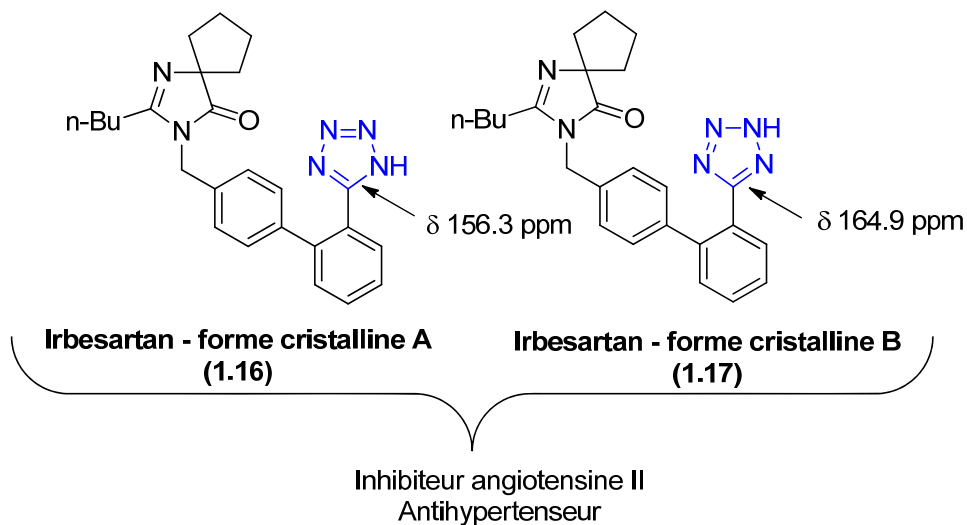


Figure 1.3 : Desmotropes de l'irbesartan à l'état cristallin

1.5 Équilibre tétrazole-azidoazométhine

L'équilibre tétrazole-azidoazométhine^{6a-c,30} ou tétrazole-azoture d'imidoyle est possible dans plusieurs situations (Schéma 1.2). La forme cyclique est la plus fréquemment rencontrée, mais certains systèmes demeurent sous leur forme non cyclisée ou dans un état d'équilibre, et ce, malgré que sous leur forme cyclique, il y a une aromatisation potentiellement stabilisante. De façon générale, plus la densité électronique de l'azote de la partie imine de l'azoture d'imidoyle est élevée plus la forme cyclique prédomine. À l'inverse, la forme ouverte est majoritaire lorsque cet azote est appauvri en électrons par des effets inductifs attractifs. Donc, lorsque le groupe R' enrichit en électrons cet atome d'azote spécifique par des effets inductifs répulsifs, ce dernier devient nécessairement plus nucléophile, ce qui promeut la cyclisation et augmente la densité d'électron dans le nouveau lien N-N, le rendant ainsi plus stable. Les groupes R' électroattracteurs ont, à l'opposé, tendance à maintenir la forme ouverte^{6c,30}. Si la position imine de l'azoture d'imidoyle se retrouve incluse dans un hétérocycle (intermédiaire réactionnel des méthodes de synthèse du Schéma 1.32 et 1.42), tout effet électronique ou mésomère permettant de l'enrichir favorise la forme tétrazole, et tout effet contraire favorise la forme ouverte. Les formes ouverte et cyclisée peuvent facilement être distinguées par

spectrométrie infrarouge compte tenu de la signature typique et très différente de la fonction azoture par rapport au tétrazole (voir Section 1.3). La RMN permet aussi d'étudier de façon plus quantitative ces équilibres dynamiques.

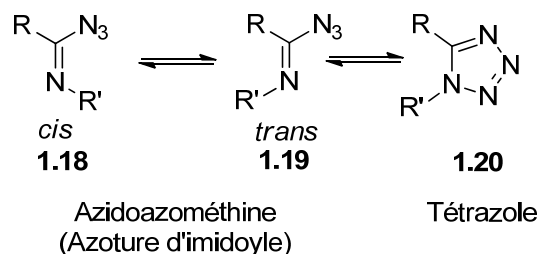


Schéma 1.2 : Équilibre tétrazole-azidoazométhine

Au Schéma 1.2, on peut constater que l'azidoazométhine (azoture d'imidoyle) peut adopter les géométries *cis* **1.18** et *trans* **1.19**. Intuitivement, la configuration *trans* permet la cyclisation vers le tétrazole contrairement à la *cis*, qui présente une contrainte stérique et électronique³¹. La géométrie de cette fonction constitue donc aussi une condition préalable à la cyclisation qui vient se jumeler à la nucléophilie de l'azote de sa partie imine tel que discuté plus haut. Il y a par conséquent beaucoup d'exemples d'azotures d'imidoyle qui sont enrichis en électrons par leurs substituants et qui finissent quand même par ne pas cycliser, car ils s'isomérisent difficilement sous leur géométrie *trans* réactive³². Il faut ainsi que la barrière d'énergie d'activation de l'isomérisation de l'azoture d'imidoyle ne soit pas trop élevée pour que cette fonction chimique puisse thermiquement résister à la haute température requise pour qu'une telle transformation se produise³³.

Il est à noter que l'équilibre tétrazole-azidoazométhine sera l'objet d'études et de calculs théoriques au Chapitre 4 afin d'établir et de vérifier des modèles prédictifs plus performants sur une famille de substrats qui présentent un motif où cet équilibre est plus difficile à prévoir à partir d'arguments et de modèles qualitatifs simples. Des notions entourant cet équilibre seront discutées plus en profondeur dans ce même chapitre. Des études cristallographiques sur l'unique produit naturel isolé contenant un motif tétrazole ont été à l'origine de ces travaux.

1.6 Application des tétrazoles dans le domaine de la chimie médicinale

Les tétrazoles suscitent beaucoup d'intérêt en chimie médicinale⁶, car ils peuvent, dans un premier temps, pour les formes N-H et 5-substitués, faire figure de fonctions bioisostères (Figure 1.4) de remplacement pour mimer les acides carboxyliques dans des molécules bioactives³⁴. De plus, les 1,5-disubstitués peuvent pour leur part être employés comme fonctions bioisostériques aux liens amides *cis*³⁵. Ils sont d'ailleurs présents dans plusieurs médicaments commerciaux et dans une multitude de motifs moléculaires et d'analogues bioactifs^{6f-o,36}.

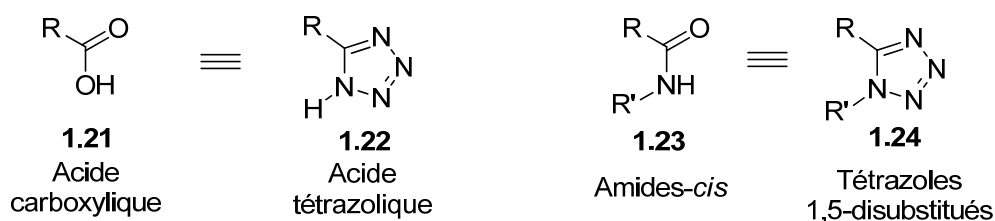


Figure 1.4 : Les tétrazoles utilisés en tant que bioisostères

1.6.1 Les tétrazoles utilisés comme bioisostères d'acides carboxyliques

Les tétrazoles 5-substitués sont des groupes fonctionnels bioisostères de choix pour mimer les acides carboxyliques. Malgré leurs différences structurales et un nombre d'atomes constitutifs différent, ils ont tendance à montrer des activités biologiques similaires³⁷ grâce à leurs propriétés physico-chimiques semblables.

Leurs pK_a se rapprochent beaucoup de ceux de leurs versions analogues sous forme d'acides carboxyliques^{19,34,38}. Cette similarité dans l'échelle de pK_a est clairement démontrée dans le Tableau 1.1 où une analyse comparative de plusieurs composés apparentés sous forme de tétrazoles N-H et d'acides carboxyliques est présentée. Leur agencement plan et leurs pK_a sont les deux propriétés les plus importantes dans leur interchangeabilité bioisostérique³⁴.

Tableau 1.1 : pK_a d'acides carboxyliques et de leurs tétrazoles analogues

R	pK_a (R-COOH)	pK_a (R-CN₄H)
H	3,77	4,70
CH ₃	4,76	5,50
C ₂ H ₅	4,88	5,59
-CH ₂ CH ₂ -	4,19 et 5,48	4,42 et 5,74
Ph	4,21	4,83
4-MeOC ₆ H ₄	4,25	4,75
4-NO ₂ C ₆ H ₄	3,43	3,45

Les équivalents tétrazoles 5-substitués des acides carboxyliques diffèrent un peu par leur LogP et leur LogD (dépendant du pH)^{34c,39}. Comme leurs congénères acides carboxyliques, les tétrazoles 5-substitués s'ionisent au pH physiologique, mais les ions tétrazolates (anions tétrazoles) sont environ dix fois plus lipophiles que leurs carboxylates analogues correspondants⁴⁰. C'est une propriété qui peut néanmoins avoir un impact sur leur pharmacocinétique. La charge délocalisée sur l'hétérocycle à cinq membres du tétrazolate ainsi que la taille plus élevée de ce dernier par rapport au carboxylate peuvent également augmenter ou réduire l'affinité pour un biorécepteur⁴¹. Leur potentiel électrostatique est aussi légèrement modifié à cause de cette distribution de charge différente⁴². La principale différence qu'offre un tétrazolate par rapport au carboxylate est que tous ses azotes peuvent faire figure d'accepteurs de liaisons hydrogène^{34b,43}.

La Figure 1.5 montre quelques exemples de composés biologiquement actifs contenant des tétrazoles 5-monosubstitués ayant le rôle de mimer des acides carboxyliques ou des carboxylates. Le losartan (Cozaar)^{6h,44} **1.25**, le valsartan (Diovan)⁴⁴ **1.26** et l'irbesartan (Avapro)⁴⁴ **1.16-1.17** (voir la Figure 1.3 pour ces derniers) sont de la famille des sartans connus pour être des antagonistes de l'angiotensine II. Le LY 171883^{6f,45} (tomélukast) **1.27** est pour sa part un antiasthmatique antagoniste du leucotriène D₄ (LTD₄) au même titre que le RG 7152⁴⁶ **1.29**. Les composés **1.28a** et **1.28b** (tézampanel, un neuroprotecteur et anticonvulsif) sont pour leur part des antagonistes du NMDA **1.28a** et du AMPA **1.28b** représentant des candidats potentiels contre la schizophrénie et les ischémies cérébrales⁴⁷ (composés développés par Eli Lilly). Finalement, le produit **1.30** est un antiallergique⁴⁸ efficace contre l'anaphylaxie cutanée

passive et l'anaphylaxie péritonéale passive chez le rat. Dans le même ordre d'idées, Herbst a aussi fait la synthèse de la version tétrazole N-H des acides aminés⁴⁹ et des études ont été menées sur leurs effets dans des peptides bioactifs en position C-terminale⁵⁰.

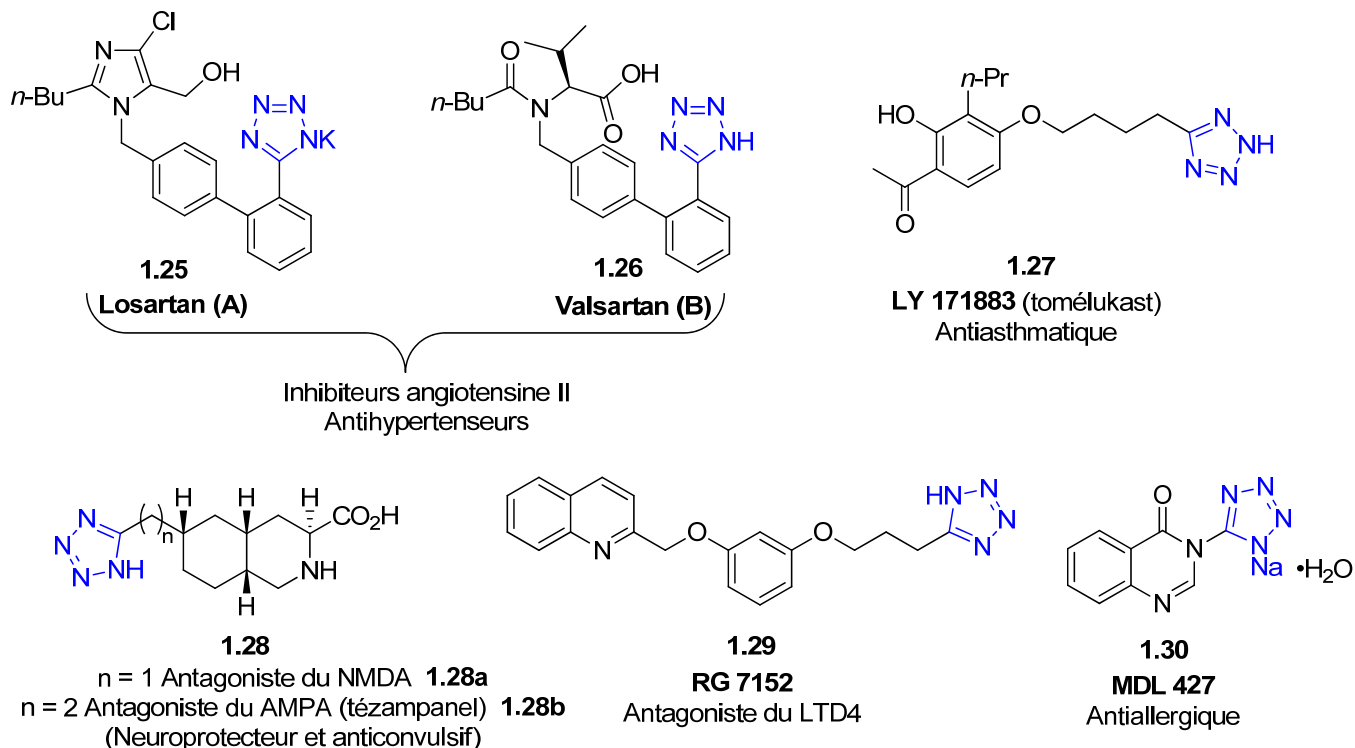


Figure 1.5 : Substances bioactives contenant des tétrazoles 5-substitués

L'impact du remplacement d'un acide carboxylique par un tétrazole sur la pharmacodynamique est difficile à prédire avec précision. Des exemples de la littérature montrent qu'ils peuvent parfois augmenter, diminuer ou complètement annihiler la pharmacodynamique^{6f}. Le principal avantage des tétrazoles 5-substitués est qu'ils présentent une résistance plus élevée à la dégradation métabolique⁵¹. Par exemple, l'acide nicotinique (niacine ou vitamine B₃) sous sa version tétrazole N-H montre un effet pharmacologique beaucoup plus prolongé que sous sa forme acide carboxylique^{51a}.

1.6.2 Les tétrazoles utilisés afin de mimer lien amide *cis*

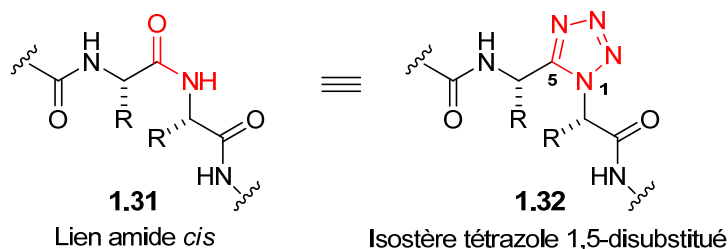


Figure 1.6 : Tétrazole en tant qu'isostère du lien amide *cis*

La rigidité du groupe fonctionnel tétrazole permet de contraindre l'orientation des substituants en 1 et en 5, mimant celle que l'on retrouverait dans un peptide (Figure 1.6) qui, pour certains de ses liens amides, préfère adopter une conformation *cis*^{35,52}. Cette conformation est par exemple observée dans des rares cas de tours β de type VI⁵³. Marshall et Zabrocki^{5,54} ont étudié dans les années 80 cette aptitude des tétrazoles et ont également montré que selon des critères géométriques et stériques, ce remplacement mimait à 88% le lien amide *cis*. Ils ont aussi montré qu'il permettait, au même titre que les 1*H*-tétrazoles, d'augmenter la stabilité métabolique de la molécule analogue au peptide en question. Johnson^{52a} et Marshall^{5a,54} ont été les premiers à faire la synthèse de tels analogues pour plusieurs peptides; le premier n'a pu éviter l'épimérisation du centre chiral en α du tétrazole, cependant le second a réussi leur synthèse sans racémisation.

Les motifs de tétrazoles 1,5-disubstitués se retrouvent dans une variété de composés biologiquement actifs (Figure 1.7). On les retrouve notamment dans des composés anti-inflammatoires **1.33**⁵⁵ et **1.41**⁵⁶, comme agonistes du GHS humain **1.34**⁵⁷, comme antidiabétiques (nojirimycine tétrazole ou nojiritétrazole) **1.35**⁵⁸, comme antibiotiques de type β -lactames reliés à la classe des oxacéphèmes et des céphalosporines **1.36**^{6h,59}, **1.39**⁶⁰ et **1.43**⁶¹, comme antituberculeux **1.40**⁶², comme antiviraux **1.37** et **1.42**⁶³, comme convulsivants **1.38**⁶⁴, comme antiulcéreux **1.44**⁶⁵ et comme antihypertenseurs **1.45**⁶⁶.

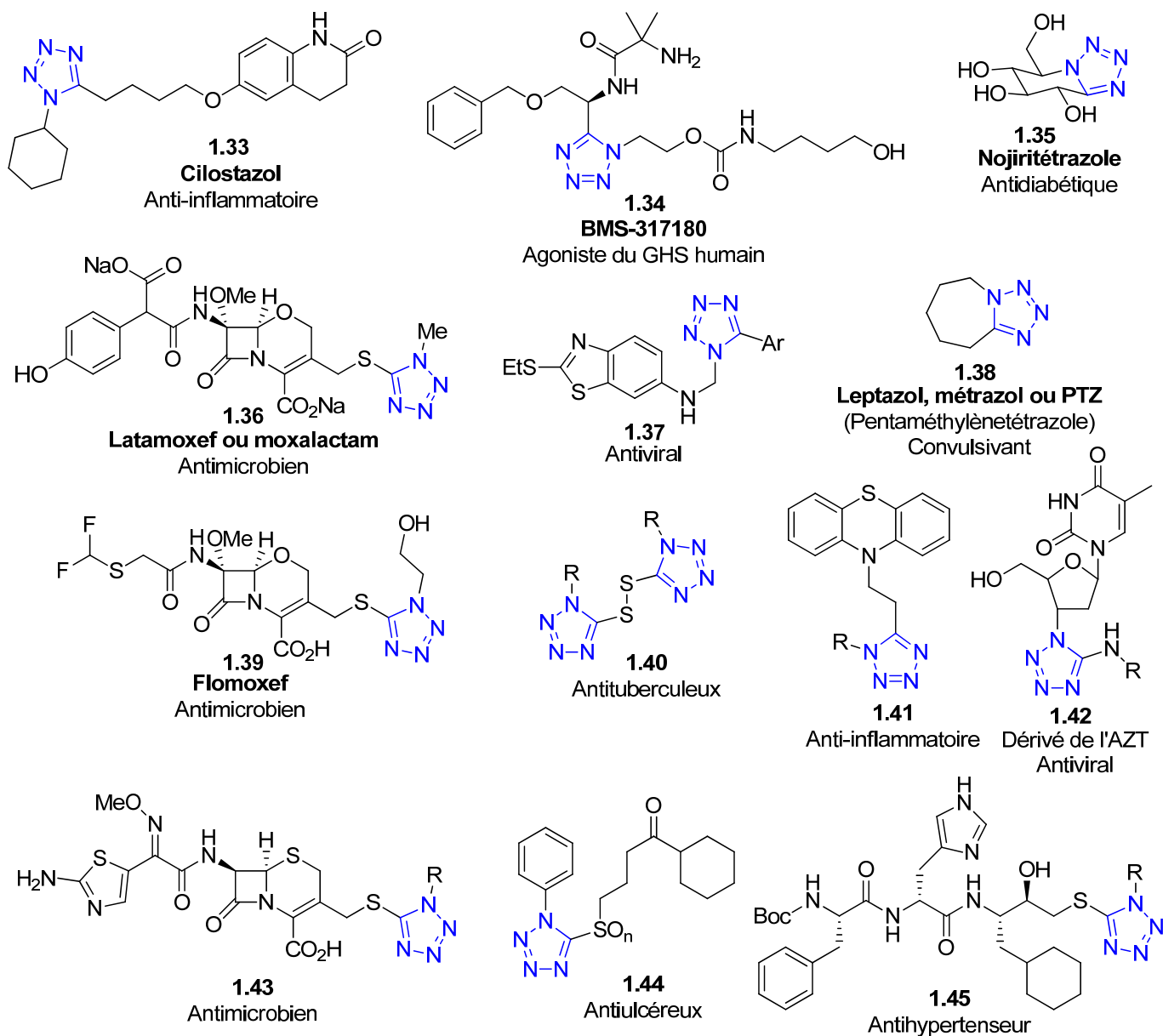


Figure 1.7 : Substances bioactives contenant des tétrazoles 1,5-disubstitués

Enfin, la Figure 1.8 illustre un exemple de tétrazole 1-monosubstitué antibiotique de la famille des céphalosporines de première génération⁶⁷. Il existe bien d'autres exemples de composés avec des activités biologiques intéressantes dans cette catégorie et dans celle des tétrazoles 2-monosubstitués et des 2,5-disubstitués, mais ils ne seront pas davantage abordés dans cet ouvrage, car ils sont moins reliés aux types de tétrazoles qui y seront présentés et étudiés^{6q}.

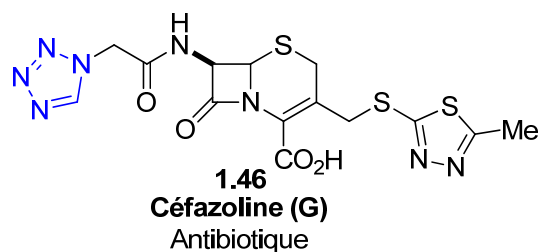


Figure 1.8 : Substance bioactive contenant un tétrazole 1-substitué

1.7 Les sels de tétrazolium

Lorsqu'au moins deux des azotes du cycle des tétrazoles complètement conjugués sont substitués, on obtient des sels de tétrazolium (Figure 1.9). Les sels de tétrazolium 1,2,5-, 1,3,5-, 1,4,5- et 2,3,5-trisubstitués ont été rapportés dans la littérature^{6,68}. Il faut noter que lorsque R est un hydrogène, les sels de tétrazolium sont considérés comme disubstitués.

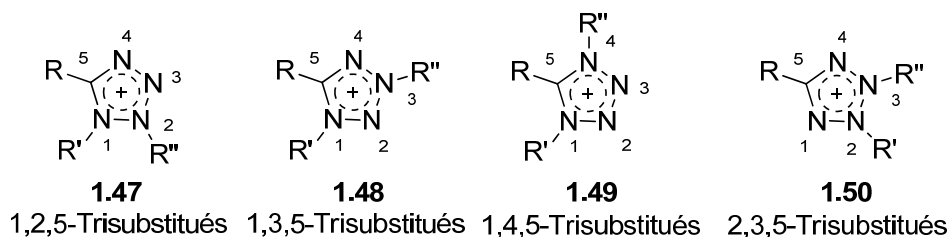


Figure 1.9 : Différents types de sels de tétrazolium

Les sels de tétrazolium se retrouvent dans une multitude d'applications. Ils sont notamment des précurseurs à de nombreux hétérocycles, et ce, principalement par leur capacité à générer des formazans⁶⁹. Ils peuvent servir de liquides ioniques et de catalyseurs à transfert de phase⁷⁰. Ils sont en plus largement utilisés comme indicateurs redox⁷¹ dans le test de germination TZ « 2,3,5-triphenyl tetrazolium chloride »⁷², dans des outils diagnostiques pour les affections granulomateuses chroniques (syndrome de Bridges-Good ou de Quie)⁷³ et dans des tests d'activité métabolique de la cellule.

Les sels de tétrazolium servant d'indicateurs redox ont des applications importantes dans le domaine de la biochimie et de la biologie cellulaire⁷¹. Par exemple, le test MTT « 2-(4,5-diméthyl-2-thiazolyl)-3,5-diphényl-2*H*-tétrazolium bromide » **1.51** est utilisé pour quantifier l'activité de la respiration cellulaire dans des cultures de cellules⁷¹ (Figure 1.10). Les enzymes cellulaires de type oxydoréductases qui sont dépendantes au cofacteur NAD(P)H peuvent refléter la viabilité des cellules. Ces enzymes ou directement le NAD(P)H sont capables de réduire le MTT à son formazan **1.52** coloré correspondant (Schéma 1.3) de sorte que, par colorimétrie, il devient possible de quantifier l'activité reliée à la respiration cellulaire ou, de surcroît, mesurer des concentrations de cellules vivantes actives. La coloration croissante est ainsi reliée à la concentration croissante de ces dernières (Figure 1.10).

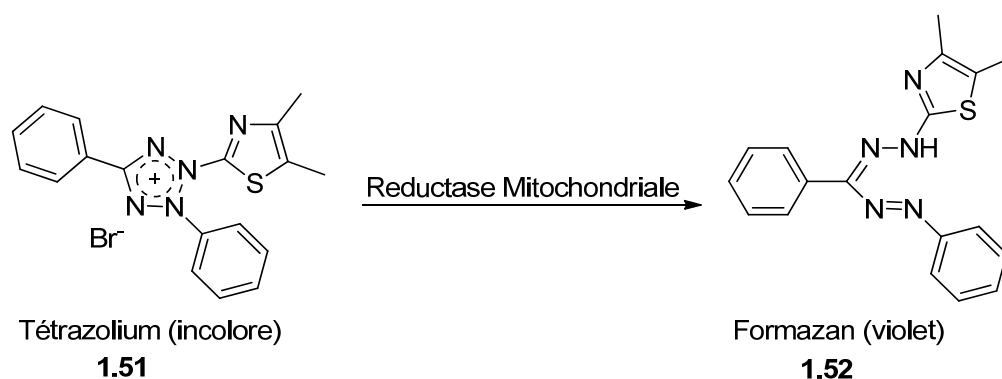


Schéma 1.3 : Transformation du MTT en son formazan

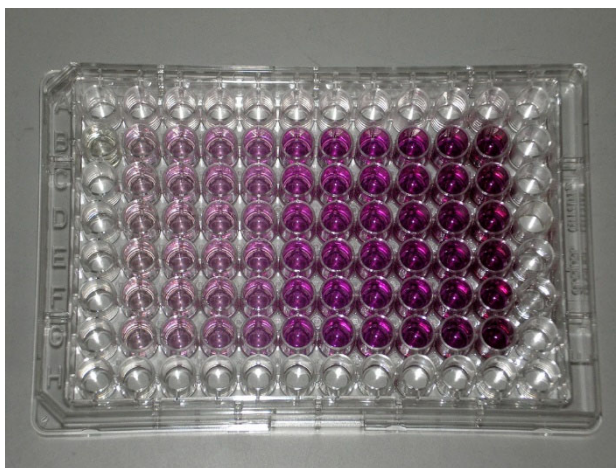


Figure 1.10 : Plaque microtitre après un test au MTT

D'autre part, le NBT « nitroblue-tetrazolium » **1.53** est le test le plus utilisé pour diagnostiquer la maladie granulomateuse chronique (granulomatose septique chronique), car plus la cellule produit des espèces d'oxygène réactive, plus le réactif tourne au bleu en se transformant en son formazan correspondant⁷⁴. Par conséquent, dans le cas de cette maladie, le test sera négatif et le NBT ne tournera pas au bleu à cause d'une anomalie de la NADPH oxydase, productrice de radicaux libres de l'oxygène.

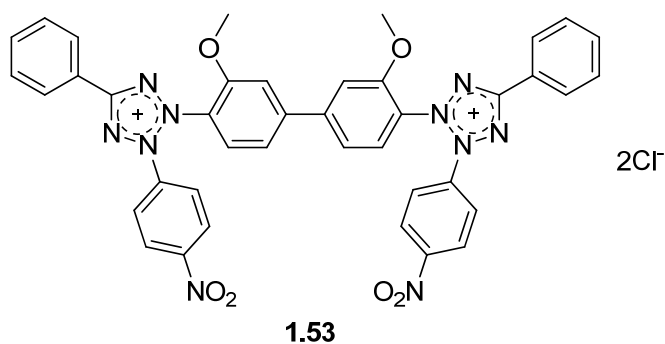


Figure 1.11 : Structure chimique du NBT

1.8 Utilisation des tétrazoles en synthèse

Outre le fait qu'ils constituent des précurseurs à l'élaboration de molécules plus complexes, les tétrazoles peuvent servir de réactifs clés en synthèse organique⁶. Par exemple, les tétrazoles 5-monosubstitués font office d'activateurs dans la synthèse d'oligonucléotides⁷⁵ (Schéma 1.4). Par exemple, les arylsulfonyltétrazoles ont été introduits la première fois par l'équipe de Narang⁷⁶ comme agents de condensation de séquence de désoxyribooligonucléotides pour accomplir rapidement et efficacement la préparation de polydésoxyribonucléotides⁷⁷. Une fois le phosphotriester obtenu **1.57**, il est déprotégé au phosphodiester.

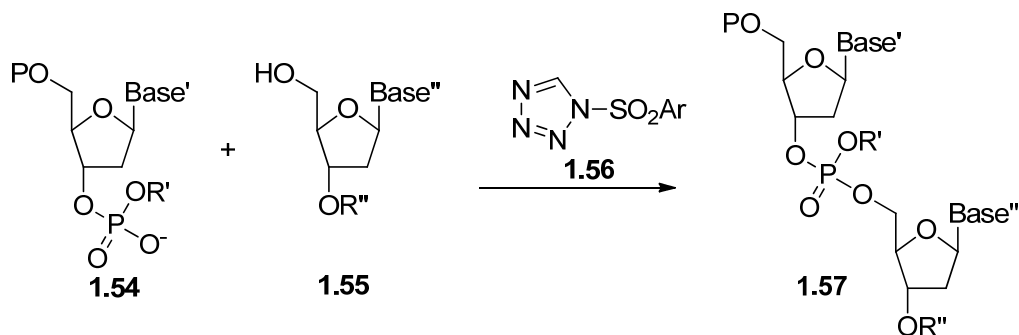


Schéma 1.4 : Synthèse de désoxyribooligonucléotides à l'aide d'arylsulfonyltétrazoles

Le 1*H*-tétrazole est quant à lui utile dans le couplage de ribonucléotides et de phosphoramides dans la synthèse d'oligoribonucléotides⁷⁸. Le mécanisme de la réaction suggéré est présenté au Schéma 1.5⁷⁹. Notons que le triester de phosphite **1.62** est oxydé au phosphotriester (avec, par exemple, du I₂ dans l'eau), puis, il est déprotégé pour donner le phosphodiester.

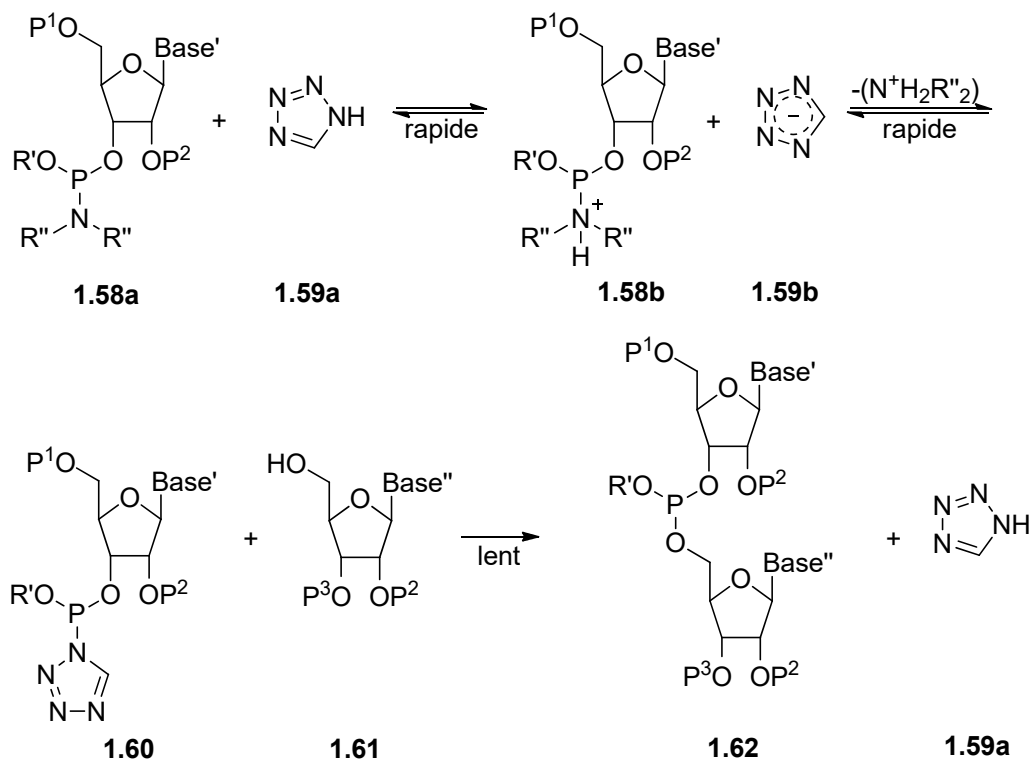


Schéma 1.5 : Synthèse d'oligoribonucléotides à l'aide du 1*H*-tétrazole

1.9 Méthode de synthèse des tétrazoles 1,5-disubstitués

Évidemment, il existe plusieurs méthodes de synthèse des tétrazoles. Dans le présent ouvrage, l'accent sera mis sur les exemples de conception de tétrazoles 1,5-disubstitués, car la nouvelle méthode de synthèse décrite au Chapitre 2 donne plus précisément ce type de motif de tétrazole.

1.9.1 Méthodes à partir d'un nitrile

1.9.1.1 Méthodes de synthèse des tétrazoles monocycliques par voies intermoléculaires

Tout d'abord, il est possible de condenser de façon intermoléculaire un nitrile (dipolarophile) et un azoture organique (1,3-dipôle de type propargyle-allényle) afin d'obtenir un tétrazole par cycloaddition 1,3-dipolaire. Deux régioisomères peuvent ainsi être formés, soit les tétrazoles 1,5-disubstitués et les 2,5-disubstitués (Schéma 1.6). Les barrières d'énergie calculées par Sharpless et son équipe⁸⁰ pour les deux états de transition **1.65** et **1.66** pour différents R¹ et R² sont systématiquement plus basses de 3,9 à 9,7 kcal•mol⁻¹ pour l'état de transition **1.65** menant aux tétrazoles 1,5-disubstitués. Plus le substituant R¹ est électroattracteur, plus la réaction a tendance à être exothermique et plus l'écart d'énergie entre les états de transition **1.65** et **1.66** est grand. Par contre, les répulsions stériques entre R¹ et R² ont plutôt l'effet d'amoinrir cet écart. La distance entre C_{nitrile}-N_{azoture} de l'état de transition **1.65** varie entre 1,80 et 1,99 Å et est plus courte pour des R¹ électroattracteurs. À l'inverse, la distance N_{nitrile}-N_{azoture} du même état de transition varie entre 1,96 et 2,40 Å et devient plus longue avec des substituants R¹ électroattracteurs.

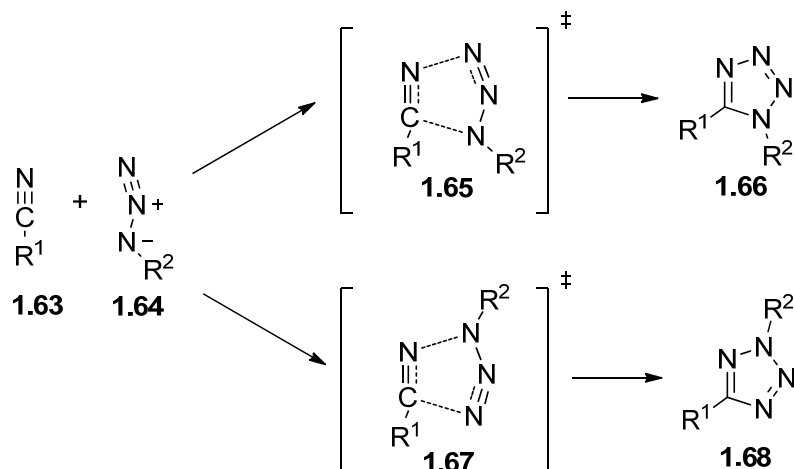


Schéma 1.6 : Cycloaddition 1,3-dipolaire entre un nitrile et un azoture organique

À l'égard des observations décrites plus haut, il faut souligner que le mécanisme non catalysé pour ce type de cyclisation a été l'objet de discussions, à savoir s'il était séquentiel ou concerté (Schéma 1.7). Un mécanisme séquentiel⁸¹ mène à des intermédiaires zwitterioniques contrairement au mécanisme concerté qui, lui, passe par un état de transition contenant des charges partielles. Ainsi, il faudrait s'attendre à ce que la polarité du solvant ou les effets de substituants exercent des influences prononcées sur la réactivité pour l'un ou l'autre des mécanismes. Il est généralement accepté que pour la cyclisation d'azotures organiques et de nitriles organiques, la cycloaddition 1,3-dipolaire soit concertée ou légèrement asynchrone. Donc, les observations décrites par Sharpless sur les distances laissent supposer que la présence d'un groupe électroattracteur sur le nitrile rend la réaction plus asynchrone.

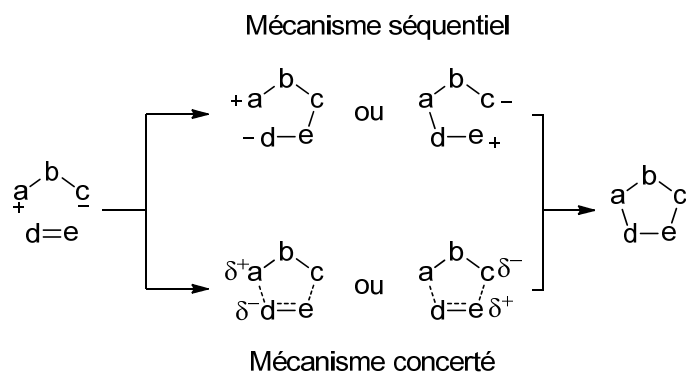


Schéma 1.7 : Types de mécanismes pour une cycloaddition 1,3-dipolaire

Comme ce processus est demandant en énergie, il nécessite des températures assez élevées surtout lorsque la réaction est non catalysée. Ce genre de cyclisation avec un azoture organique peut fonctionner exclusivement avec des nitriles activés comme dipolarophiles⁸⁰. Seulement les tétrazoles 1,5-disubstitués **1.71** sont obtenus à l'aide de cette méthode⁸² (Schéma 1.8). Afin de faciliter la condensation, Carpenter⁸² a utilisé des nitriles substitués, pour la plupart, par des chaînes alkyles (R^1) polyhalogénées (F, Cl), donc pauvres en électrons (Tableau 1.2). Il confirme ainsi la nécessité d'avoir un groupement nitrile activé par des groupes électroattracteurs pour que la cyclisation soit possible. Cette chaîne pauvre en électrons active donc le nitrile, en abaissant l'énergie de la LUMO de ce dernier, et favorise ainsi l'interaction avec la HOMO de l'azoture. Le groupe électroattracteur fait en sorte que le coefficient orbitalaire de la LUMO sur le carbone du nitrile devient plus grand et d'une magnitude qui permet ainsi une meilleure interaction avec le coefficient plus grand de la HOMO sur l'azote lié à la chaîne carbonée (R^2) dans la fonction azoture. Cette interaction assure donc une bonne régiosélectivité dans la cycloaddition^{3,4,83}.

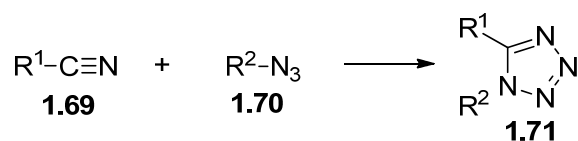


Schéma 1.8 : Synthèse de tétrazole par cycloaddition [3+2] entre un nitrile et un azoture organique

Tableau 1.2 : Données réactionnelles des différentes condensations entre un nitrile et un azoture organique de différents groupes de recherche

R^1	Conditions	Températures (°C)	Rendements (%)
Groupe alkyle pauvre	Sans solvant	130-150	22-96
Toluènesulfonyle	Sans solvant	80-100	43-99
Acyle	Sans solvant	120	62-98
Éthyle carboxylate /Acyle/Sulfonyle	(CuOTf) ₂ •C ₆ H ₆ cat./CH ₂ Cl ₂	20	74-99

Demko et Sharpless ont rapporté une synthèse sans solvant de ces motifs de tétrazoles en utilisant des azotures aromatiques et aliphatiques et, comme nitrile activé, le cyanure de *p*-toluènesulfonyl⁸⁴ (Tableau 1.2). Les azotures les moins encombrés ont produit des rendements quasiment quantitatifs ne nécessitant pratiquement pas de purification. Dondoni et son équipe ont d'ailleurs tiré avantage de cette méthode pour synthétiser des 1-glycosylméthyl-5-tosyltétrazoles avec succès⁸⁵. Demko et Sharpless ont également rapporté une approche misant sur les cyanures d'acyle tout aussi efficace et recourant à un parachèvement et une purification très simples⁸⁶. Compte tenu des avantages notables de ces deux dernières méthodes, elles s'inscrivent dans les transformations de la populaire « click-chemistry »⁸⁷. Bosch et Vilarrasa ont pour leur part intégré un catalyseur (1-10 mol%) de cuivre(I) sous la forme d'un complexe ((CuOTf)₂•C₆H₆) dans leurs conditions réactionnelles, permettant ainsi de promouvoir la condensation des réactifs à température ambiante⁸⁸. Dans cette voie de synthèse, un peu de l'isomère 2,5-disubstitué a été isolé dans certaines de leurs réactions. Ils ont aussi testé ces mêmes conditions sous micro-ondes à 80 °C pour ainsi réduire les temps de réaction obtenus de 48 h à seulement 2 h, pour la plupart des cas.

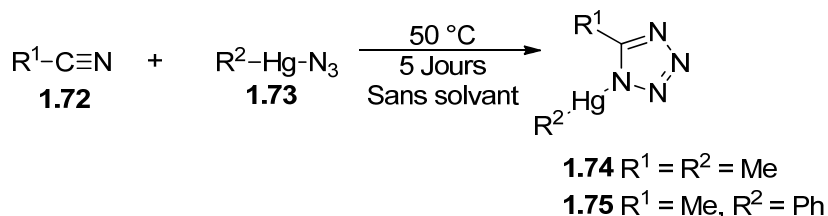


Schéma 1.9 : Synthèse de tétrazole organomercuriel

Les azotures d'organomercuriel **1.73** et les nitriles ont réagi aussi aisément ensemble pour donner le produit cyclisé de façon régiosélective et avec des rendements quantitatifs (Schéma 1.9). Cependant, cette méthode développée par l'équipe de Klapötke⁸⁹ ne se qualifie pas comme une réaction de la chimie verte à cause de l'emploi de mercure en quantité stœchiométrique. Fait intéressant à noter, lorsque l'aromatique est en R¹ (sur le nitrile), le tétrazole 2,5-disubstitué est exclusivement obtenu.

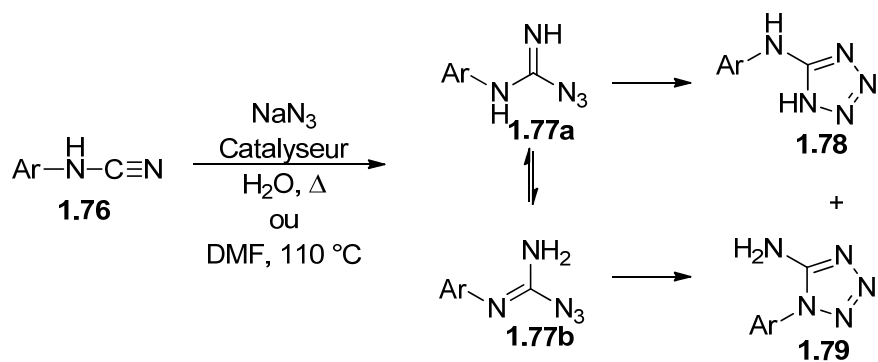


Schéma 1.10 : Synthèse d'aminotétrazoles

Tableau 1.3 : Données réactionnelles des différentes cycloadditions à partir d'arylcyanamide

Catalyseurs-Conditions	Rendements (%)	Ratios 1.78/1.79
ZnCl ₂ , NaN ₃ , H ₂ O, Δ	61-90	1.78 ou 1.79
FeCl ₃ -SiO ₂ , NaN ₃ , DMF, 110 °C	73-77	0,4-1,9
Natrolite Zéolite, NaN ₃ , DMF, 110-115 °C	79-83	1.78 ou 1.79

Nasrollahzadeh et son équipe ont démontré la synthèse de 5-arylamino-1*H*-tétrazole **1.78** ou 1-aryl-5-amino-1*H*-tétrazole **1.79** à partir d'azoture de sodium et d'arylcyanamide à l'aide de différents catalyseurs. Dans cette avenue, il y a préliminairement formation d'intermédiaires azotés de guanyle **1.77a** et **1.77b** qui peuvent s'équilibrer et générer les tétrazoles **1.78** et **1.79** correspondants. D'abord, le ZnCl₂ dans l'eau a fourni soit le tétrazole **1.78**, soit le tétrazole **1.79**, selon l'aryle en présence⁹⁰. En fait, lorsqu'il est pauvre et donc substitué par des groupes électroattracteurs, le produit **1.78** est le seul produit formé et à l'inverse, quand l'aryle est riche en électrons et donc substitué par des groupes électrodonneurs, le produit **1.79** est formé exclusivement. Ensuite, avec le catalyseur FeCl₃-SiO₂ dans le DMF, l'issue de la réaction est moins tranchée et des mélanges sont obtenus. Le ratio **1.78/1.79** dépend aussi des effets électroniques de l'aryle ; un aryle pauvre en électrons donne majoritairement le **1.78** et un aryle riche en électrons produit le **1.79** en prédominance⁹¹. Puis, lorsque la réaction est produite avec de la zéolite natrolite dans le DMF, la nature du produit dépend une fois de plus du caractère pauvre ou riche du cycle aromatique de l'arylcyanamide⁹². Le Schéma 1.10 et le Tableau 1.3 résument les détails de ces différentes méthodes.

1.9.1.2 Méthodes de synthèse des tétrazoles polycycliques par voies intramoléculaires

Les méthodes de synthèse intramoléculaire des tétrazoles à partir d'azidonitriles permettent d'obtenir des produits polycycliques et, de surcroît, bénéficient de l'effet de proximité du nitrile et de l'azoture appartenant à la même molécule. Les problèmes de régiosélectivité peuvent entre autres être écartés à cause de la contrainte géométrique qu'offre une telle cyclisation.

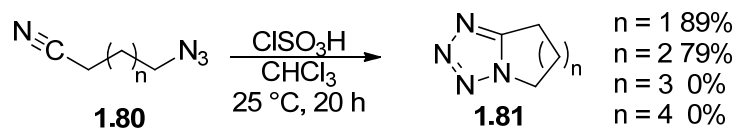


Schéma 1.11 : Première synthèse de tétrazole par voie intramoléculaire

La première cycloaddition de ce type a été accomplie par von Kereszty⁹³ en 1935 et a été catalysée par l'acide chlorosulfonique, un acide fort (Schéma 1.11). La réaction a toutefois eu lieu à basse température, ce qui contraste avec la plupart des conditions réactionnelles vues dans la section précédente. Dans la catégorie des synthèses de tétrazole dans une approche intramoléculaire, les formations des bicycles 5,5 et 5,6 sont les seules cyclisations permises. Carpenter a reproduit ces réactions et il a imputé l'inertie chimique des substrats menant aux bicycles 5,7 et 5,8 au haut degré d'orientation requis dans l'état de transition entre le nitrile et l'azoture. Cette réalité implique donc une entropie d'activation négative élevée⁸².

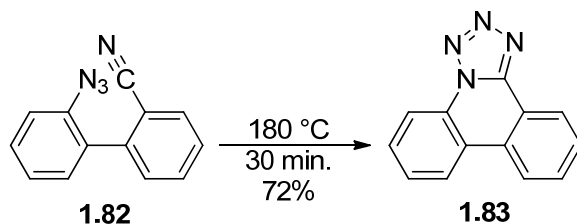


Schéma 1.12 : Synthèse intramoléculaire du groupe de Smith

L'équipe de Smith⁹⁴ a pour sa part décrit une cyclisation intramoléculaire thermique du produit **1.82** au tétrazolo[1,5-f]phénanthridine **1.83** (Schéma 1.12). Ce même genre de condition a été employé dans la synthèse de dérivés tétrazoles du D-mannofuranose et de D-rhamnofuranose qui ont résisté à la chaleur requise à leur cycloaddition⁹⁵.

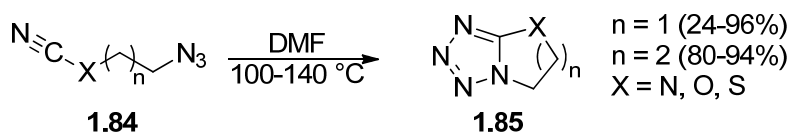


Schéma 1.13 : Synthèse de tétrazole hétérobicyclique

Demko et Sharpless⁹⁶ ont également rapporté la cycloaddition intramoléculaire d'azotures organiques et de nitriles substitués par un hétéroatome pour donner des hétérobicycles 5,5 et 5,6 de type 5-hétérotétrazoles avec d'excellents rendements la plupart du temps (Schéma 1.13). Ici, les hétéroatomes rapportés sont l'azote, l'oxygène et le soufre.

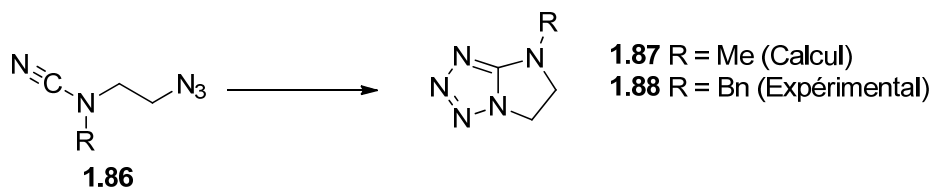


Schéma 1.14 : Substrats et réactions à l'étude par Noodleman et Sharpless

Tableau 1.4 : Études de Noodleman et Sharpless sur l'énergie d'activation de la réaction intramoléculaire de formation des tétrazoles avec des acides de Lewis

Acides de Lewis	Températures (°C)	ΔG^\ddagger (kcal•mol ⁻¹) expérimentaux	ΔH^\ddagger (kcal•mol ⁻¹) calculés
Aucun	140	35,2	31,6
ZnBr ₂	75	29,3	26,3
AlCl ₃	23	25,0	19,1

Dans les études théoriques en DFT de Noodleman et Sharpless^{80,97} sur les mécanismes de cycloaddition 1,3-dipolaires intermoléculaires et intramoléculaires, ils ont proposé que lorsque la réaction est catalysée par un acide de Lewis, celui-ci active le nitrile et abaisse l'énergie de l'état de transition de la cyclisation. Selon leurs études, plus l'acide de Lewis est fort, plus la réaction se produit facilement (Schéma 1.14 et Tableau 1.4). Ils ont aussi étudié expérimentalement ces réactions afin de comparer leurs valeurs expérimentales à celles obtenues théoriquement. Leurs valeurs théoriques sont systématiquement moins élevées que celles expérimentales, car elles ne tiennent pas compte des effets entropiques évalués à environ 4 kcal•mol⁻¹ à température ambiante. Une fois ces facteurs considérés, les valeurs théoriques se rapprochent beaucoup plus des valeurs expérimentales. Lorsque la réaction se fait sans catalyseur, le solvant joue un rôle très important dans la solvataion du produit final obtenu. Cet effet de solvant combiné à l'entropie du système peut affecter la formation du tétrazole. L'étude de ces facteurs a montré qu'ils ont un impact aussi important que les effets inductifs attractifs sur la fonction nitrile, tel que discuté à la Section 1.9.1.1.

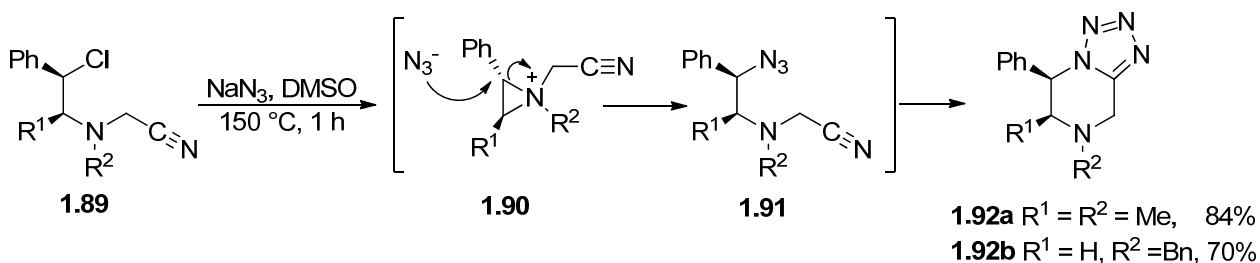


Schéma 1.15 : Synthèses de tétrazoles azabicycliques

Les tétrazoles azabicycliques **1.92a** et **1.92b** ont pour leur part été obtenus à partir du chlorure **1.89** à l'aide d'azoture de sodium dans du DMSO et dans des conditions thermiques élevées par l'équipe de Couty⁹⁸. La stéréochimie du produit final suggère d'abord une attaque nucléophile intramoléculaire de l'azote pour donner l'intermédiaire aziridinium **1.90**, puis une ouverture de l'intermédiaire **1.91** par une substitution nucléophile subséquente de l'ion azoture. Cette substitution est régiosélective à la position benzylique (Schéma 1.15).

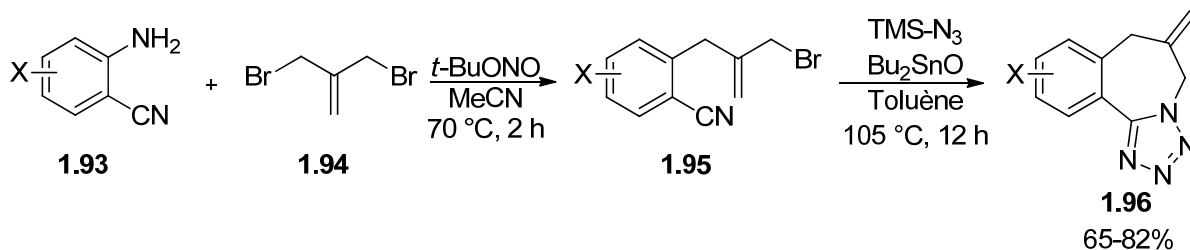


Schéma 1.16 : Synthèse de tétrazoles tricycliques de Ek

Une réaction catalysée au Bu_2SnO entre un bromure allylique **1.95** et le TMS-N_3 a été développée par Ek et son équipe pour donner les substrats **1.96**⁹⁹ (Schéma 1.16). Après l'allylation de l'arylamine **1.93**¹⁰⁰, la transformation de l'intermédiaire **1.95** en **1.96** commence par la cycloaddition entre le nitrile **1.95** et le TMS-N_3 , puis finit par une *N*-allylation intramoléculaire du tétrazole. Cette méthode pourrait ainsi être classée parmi les intermoléculaires par son mécanisme, mais comme elle donne un produit polycyclique elle est demeurée dans cette section.

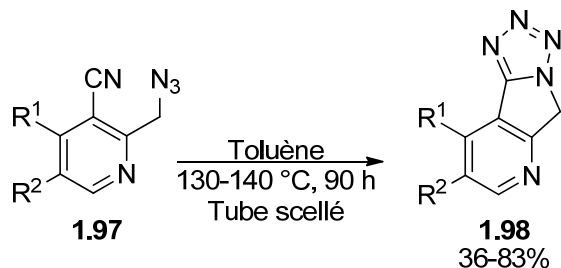


Schéma 1.17 : Synthèse de tétrazoles hétérotricycliques

Les produits tricycliques **1.98** (Schéma 1.17) ont pu être obtenus encore une fois par cyclisation en condition thermique élevée par Bliznets et son équipe¹⁰¹. Ils ont en outre rapporté que l'utilisation d'irradiations micro-ondes raccourcissait le temps de réaction à une durée nécessaire de 2 à 4 h dans des conditions de température similaires. La concentration du réactif de départ doit être basse et sa pureté élevée pour que la réaction soit un succès.

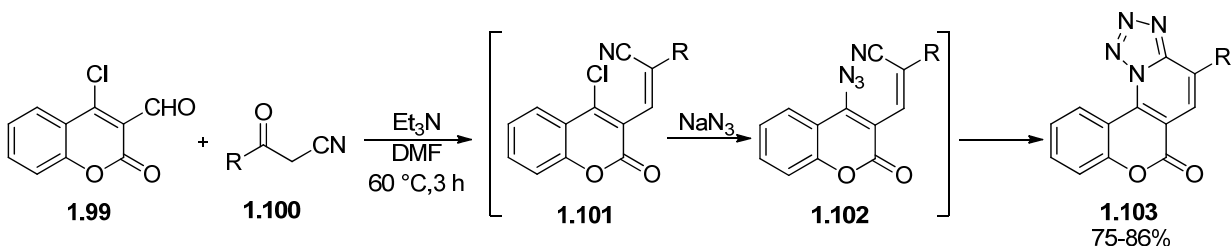


Schéma 1.18 : Synthèse de tétrazoles tétracycliques à trois composés

La réaction « one-pot » ou monotope à trois composés (4-chloro-3-formylcoumarine **1.99**, azoture de sodium et alkyle/aryle acétonitriles) donne avec de très bons rendements un composé tétracyclique substitué **1.103**¹⁰². Le mécanisme de la séquence réactionnelle commence par une condensation de **1.99** et **1.100** pour engendrer l'intermédiaire **1.101**. Le chlorure de ce dernier est par la suite substitué par l'ion azoture donnant ainsi l'intermédiaire **1.102** qui cyclise pour donner le produit final **1.103** (Schéma 1.18).

1.9.2 Méthodes à partir d'amides et de thioamides (chlorures d'imidoyle)

La stratégie générale pour transformer les amides et les thioamides en leurs tétrazoles associés est de tout d'abord les convertir en chlorures d'imidoyle avec des réactifs tels que PCl_5 , PCl_3 , POCl_3 , SOCl_2 et $(\text{COCl})_2$. Ensuite, ces intermédiaires peuvent être transformés en azotures d'imidoyle à l'aide d'une source d'azotures, puis, ces derniers cyclisent aux tétrazoles tel que mentionné dans la Section 1.5. Plusieurs groupes de recherche ont exploité cette voie des chlorures d'imidoyle^{5,6,103} ou bien, dans le cas de Katritzky et ses collègues, des imidoylbenzotriazoles¹⁰⁴.

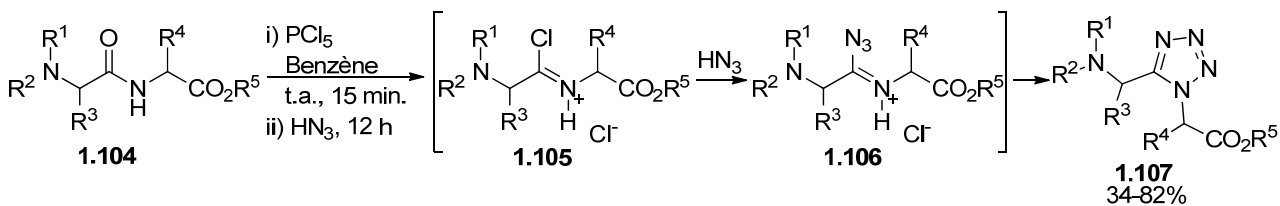


Schéma 1.19 : Synthèse de tétrazole dans un dipeptide

Yu et Johnson ont procédé à cette conversion d'un amide au tétrazole en 1987 à l'aide de PCl_5 et d'acide azohydrique (HN_3) dans le benzène^{52a} (Schéma 1.19). Ils ont remarqué que le succès de la réaction dépendait des groupes protecteurs et de la séquence d'acides aminés des dipeptides utilisés. Une racémisation de l'acide aminé de l'extrémité N-terminale a été observée durant cette réaction de formation du tétrazole. Marshall et son équipe^{5a,54} ont aussi réussi ce type de synthèse sans racémisation comme mentionné à la Section 1.6.2. Son groupe ainsi que Abell et Foulds¹⁰⁵ ont montré que l'ajout de quinoline a permis de minimiser cette épimérisation indésirable lors de la synthèse du tétrazole, et ce, en déprotonant l'intermédiaire chlorure d'imidoye protoné **1.105** plus susceptible de former la céténimine.

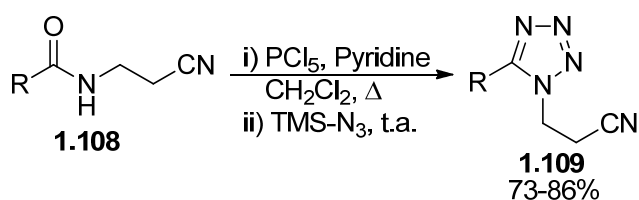


Schéma 1.20 : Conversion de cyanoéthylamides en tétrazoles par Kennedy

Comme illustré au Schéma 1.20, les tétrazoles protégés par un cyanoéthyle **1.109** ont été obtenus à partir des cyanoéthylamides **1.108** par Kennedy¹⁰⁶ avec de très bons rendements. La pyridine permet de piéger le HCl généré lors de la transformation de l'amide au chlorure d'imidoye avec le PCl_5 . Ce dernier se retrouve non protoné, comme mentionné dans la méthode d'Abell et Foulds décrite dans le paragraphe précédent. L'avantage principal dans cette approche est l'emploi du TMS-N_3 moins dangereux à manipuler que les solutions d'acide azohydrique. La réaction est également de type monotope. Une version douce employant du PPh_3 , du DEAD et du TMS-N_3 pour effectuer la même transformation a aussi été rapportée¹⁰⁷ entre autres pour l'optimisation de la synthèse du losartan^{107b}.

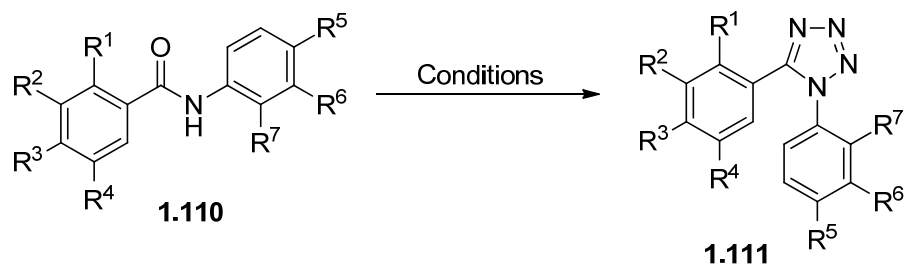


Schéma 1.21 : Préparation de 1,5-diaryltétrazoles à partir d'amide

Tableau 1.5 : Conditions réactionnelles et rendements des 1,5-diaryltétrazoles obtenus

Entrées	Conditions	Rendements (%)
A	i) SOCl ₂ , Δ, 2 h ii) NaN ₃ , DMF, t.a. 24 h	70-87
B	i) (COCl) ₂ , pyridine, DCM, 4 h ii) NaN ₃ , DMF, 60 °C, 12 h	28-72
C	SiCl ₄ , NaN ₃ , CH ₃ CN, 90 °C, 1 Jour	Quantitatif

En plus, Al-Hourani et ses équipiers ont employé les diarylamides **1.110** traités à reflux avec du chlorure de thionyle pour former des chlorures d'imidoyle qui une fois mis en contact avec un excès d'azoture de sodium ont produit les tétrazoles 1,5-diaryle-substitués **1.111**¹⁰⁸. Le chlorure d'oxalyle permet au même titre que le SOCl₂ de générer les chlorures d'imidoyle comme intermédiaires clés¹⁰⁹. Ces deux dernières réactions se font en séquence dans une synthèse monotope. Dans le premier cas, l'excès de SOCl₂ est évaporé avant l'ajout de DMF et de NaN₃ et, dans l'autre cas, le mélange réactionnel est évaporé à sec avant l'ajout de DMF et de NaN₃. Des conditions avec du tétrachlorosilane, de l'azoture de sodium et de l'acétonitrile ont aussi montré une grande efficacité pour promouvoir cette transformation, et ce, en évitant l'ajout séquentiel de réactif et de solvant¹¹⁰. Les détails de ces méthodes sont présentés au Tableau 1.5 et au Schéma 1.21.

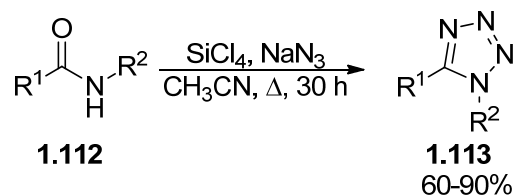


Schéma 1.22 : Synthèse d'Ostrovski et son équipe

L'approche avec du SiCl_4 décrite plus haut a été préalablement développée par Ostrovski et son équipe¹¹¹. De façon plus générale, ils ont montré que les amides primaires et secondaires pouvaient être transformés aisément en leurs tétrazoles 5-monosubstitués et 1,5-disubstitués respectifs dans ces conditions (Schéma 1.22).

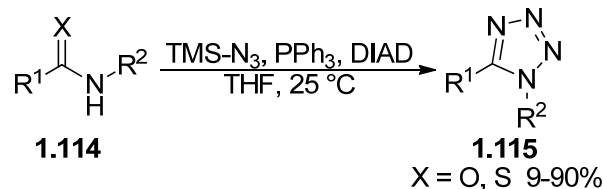


Schéma 1.23 : Synthèse de tétrazole dans des conditions de Mitsunobu

Tel qu'il a été mentionné précédemment pour la transformation du substrat **1.108** au tétrazole **1.109**, des conditions plus douces de Mitsunobu¹¹² avec du TMS-N_3 peuvent mener aux tétrazoles à partir d'amide. Pour cette méthode, Athanassopoulos et son équipe¹¹³ ont préféré le DIAD au DEAD pour mener leurs expérimentations (Schéma 1.23). Ils ont aussi étendu cette approche aux thioamides. Pour ces deux types de substrats, dans ces conditions, aucune racémisation n'a été observée, comme ce qui a été constaté dans d'autres synthèses énumérées ci-dessus.

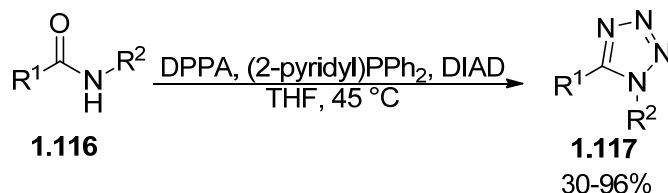


Schéma 1.24 : Synthèse de tétrazoles par Schroeder

Au Schéma 1.24, Schroeder et son équipe ont amélioré la précédente réaction en optimisant la nature des réactifs choisis¹¹⁴. L'utilisation de la diphényl-2-pyridylphosphine et du DPPA comme source d'azote a donné, de façon générale, de meilleurs résultats, et ce, même pour les amides fortement encombrés ($R^1 = \text{alkyle ou aryle}$, $R^2 = \text{alkyle}$). Le recours à la diphényl-2-pyridylphosphine a pu aussi constituer un avantage non négligeable dans le parachèvement de la réaction, car elle peut être extraite par une solution aqueuse acide dans une extraction liquide-liquide¹¹⁵.

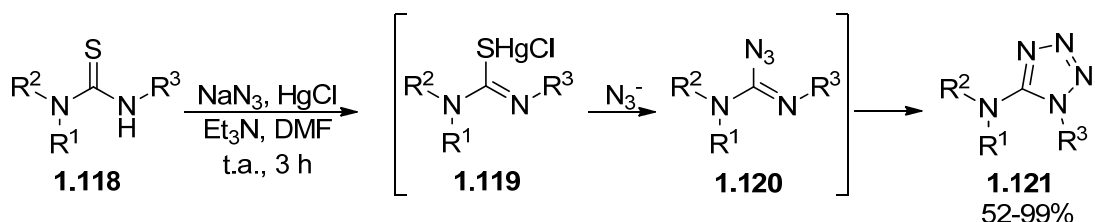


Schéma 1.25 : Conversion de thiourées en tétrazoles

Il s'avère aussi possible d'utiliser des thiourées (Schéma 1.25) et de les activer avec du chlorure de mercure(II) et de l'azoture de sodium pour obtenir l'intermédiaire azoture de guanyle **1.120** qui, par électrocyclisation, fournit des 5-amino-1-alkyltétrazoles avec de bons rendements¹¹⁶. Une approche similaire sur des thioamides en remplaçant la source de mercure par de l'acétate de mercure(II), l'azoture de sodium par le TMS-N₃, et tout cela dans du THF à 0 °C, a donné les tétrazoles respectifs avec d'excellents rendements¹¹⁷. Le désavantage de ces deux approches est évidemment l'utilisation des sels de mercure(II) thiophiles toxiques.

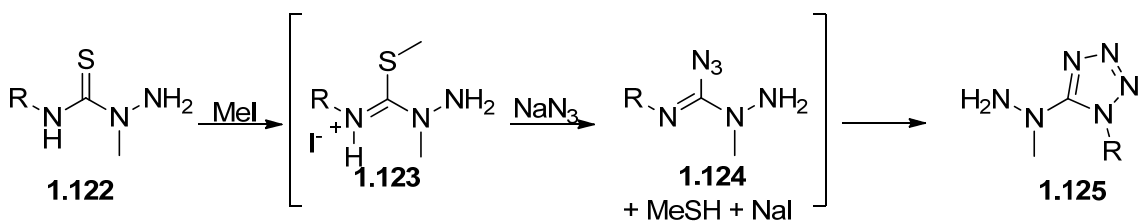


Schéma 1.26 : Préparation des tétrazoles par le groupe de Klapötke

Une façon plus propre d'activer le soufre des fonctions thiourées afin d'en obtenir des tétrazoles a été d'utiliser l'iodure de méthyle pour le méthyler et ainsi en faire un meilleur groupe partant dans la substitution nucléophile avec l'azoture¹¹⁸. Avec cette méthode, les motifs de tétrazoles **1.125** ont pu être obtenus par Klapötke et son équipe (Schéma 1.26)^{118b}.

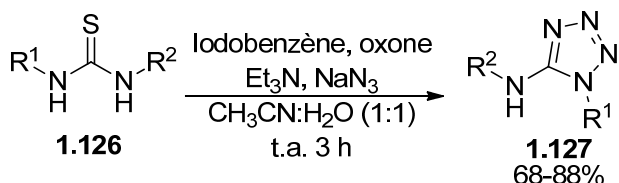


Schéma 1.27 : Variation plus verte de la transformation des thiourées en tétrazoles

Au Schéma 1.27, une désulfuration oxydante a aussi permis au groupe de Telvekar d'obtenir des tétrazoles à partir de thiourées¹¹⁹. Dans cette réaction, l'oxone oxyde *in situ* l'atome d'iode de l'iodobenzène à l'iode(III) hypervalent pour ainsi engendrer un ion hydroxy(phényl)iodonium qui sert d'activateur du soufre de la thiourée. Lorsque les thiourées **1.126** utilisées sont non symétriques, l'amine qui a le plus bas pK_a sera incorporée dans le cycle et celle avec le plus haut pK_a sera exocyclique.

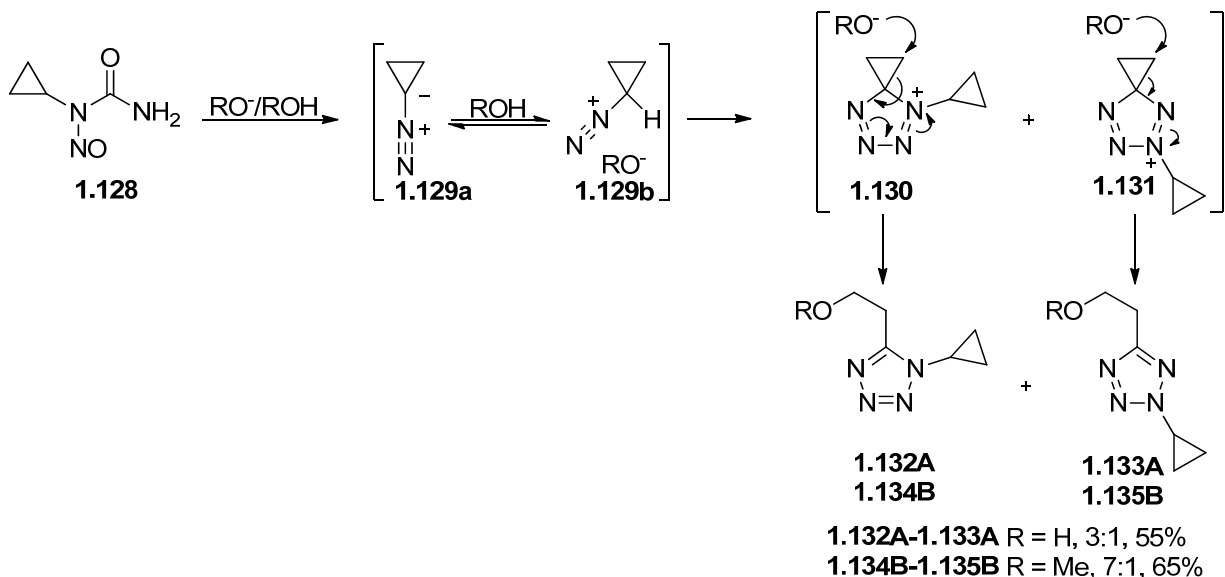


Schéma 1.28 : Synthèse originale de tétrazoles 1,5- et 2,5-disubstitués

La méthode¹²⁰ présentée au Schéma 1.28 contraste avec les précédentes, car elle ne passe pas par un intermédiaire de type azoture d'imidoyle ou azoture de guanyle. Le *N*-cyclopropyl-*N*-nitrosourée est en premier lieu converti à l'intermédiaire diazocyclopropane **1.129a** en équilibre avec l'intermédiaire cyclopropyldiazonium **1.129b** en présence d'un alcool ou d'eau. Ces deux derniers intermédiaires se condensent pour donner les deux régioisomères **1.130** et **1.131**. L'ouverture du cyclopropane par l'ion basique restitue l'aromaticité des tétrazoles finaux.

1.9.3 Méthodes à partir d'hétérocumulènes

Une des approches pour générer des tétrazoles consiste à exploiter les hétérocumulènes, comme les isocyanates, les isothiocyanates, les carbodiimides et les céténimines. Ces composés ont la capacité de réagir avec de l'azoture de sodium pour donner des intermédiaires qui par fermeture de cycle électrocyclique donne le noyau tétrazole.

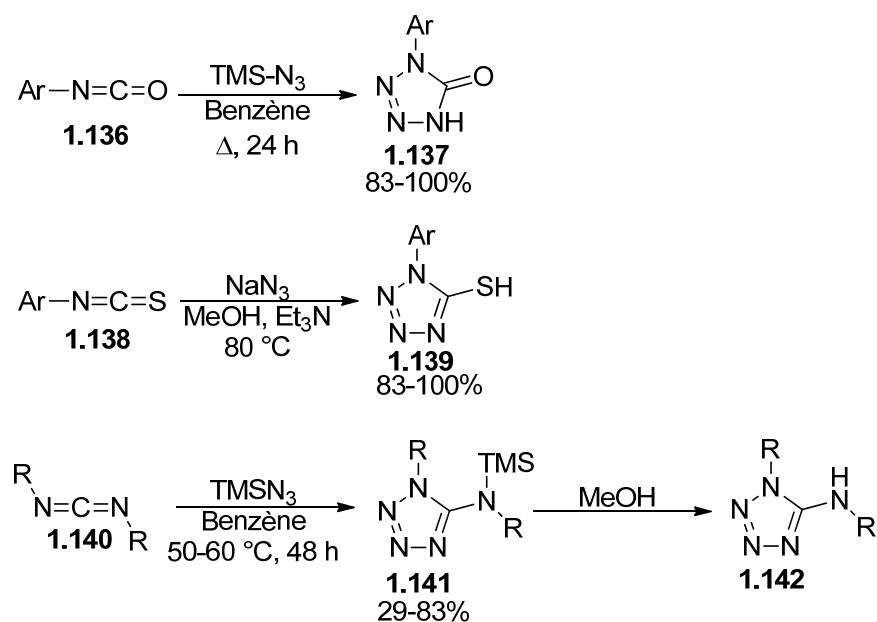


Schéma 1.29 : Différentes préparations de tétrazoles à partir d'hétérocumulènes

Les aryles isocyanates **1.136** réagissent avec TMS-N₃ dans du benzène pour générer les 1-aryl-5(4*H*)-tétrazolinones **1.137**¹²¹ avec d'excellents rendements. Cette réaction peut aussi se

produire avec de l'azoture de sodium dans des conditions qui lui sont adaptées (NaN_3 , AcOH), mais avec des rendements inférieurs (58-80%)¹²². Les isothiocyanates réagissent aussi aisément avec l'azoture pour donner d'abord un mélange du tétrazole **1.139** et son tautomère, mais en présence de triéthylamine, la thione est convertie progressivement à la forme thiol **1.139** de façon exclusive¹²³. Les carbodiimides **1.140**, pour leur part, en présence d'une source d'azoture, produisent des 5-aminotétrazole. Pour cette transformation, plusieurs approches ont été préconisées^{121a,124}. L'approche avec du TMS-N_3 figure parmi ces dernières, mais nécessite une désilylation subséquente à la formation du tétrazole pour libérer l'amine exocyclique^{121a}. Le Schéma 1.29 résume ces différentes méthodes de synthèse.

1.9.4 Méthodes à partir d'amines et d'amidrazones

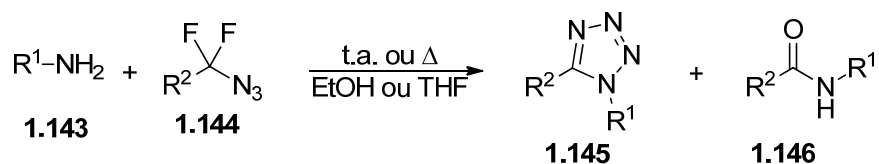


Schéma 1.30 : Condensation d'amine et d'azotures organiques 1,1-difluorés

En combinant différentes amines aux azotures organiques 1,1-difluorés **1.144**, le groupe de Lermontov a réussi à obtenir des tétrazoles 1,5-disubstitués **1.145** avec la présence d'un amide comme sous-produit **1.146**¹²⁵. La réaction est sensible aux effets stériques de la chaîne R^1 qui ont un impact sur le ratio **1.145:1.146**, sans que celui-ci dépende du solvant utilisé. Les ratios **1.145:1.146** varient de (6:1) à (1:3) et ceux favorables à la forme amide proviennent de réactions réalisées avec un R^1 stériquement encombré. Lorsque ce dernier est volumineux, il y a une augmentation de la proportion de l'intermédiaire azoture d'imidoyle de géométrie *cis* qui ne cyclise pas (voir Section 1.5). Fait aussi important à noter, la chaîne R^2 doit être substituée par des groupes électroattracteurs comme des halogénures (F et Cl) et des fonctions carbonylées pour qu'une réactivité soit observée.

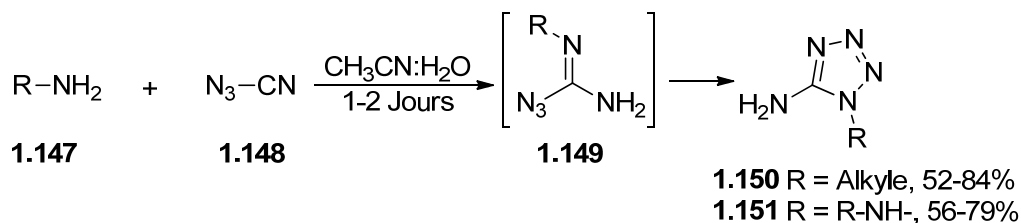


Schéma 1.31 : Utilisation d'amine et d'azoture de cyanogène pour la confection de 5-aminotétrazoles 1-substitués

Récemment, Shreeve et son équipe ont, à l'aide de 3 équivalents d'azoture de cyanogène **1.148** dans un mélange acétonitrile-eau (4:1), transformé des amines et des hydrazines en leurs aminotétrazoles correspondants (Schéma 1.31) avec des rendements modestes à bons¹²⁶. Encore une fois, l'intermédiaire clé azoture d'imidoyle est impliqué dans le processus. L'azoture de cyanogène est pour sa part un réactif obtenu à l'aide d'azoture de sodium et de bromure de cyanogène.

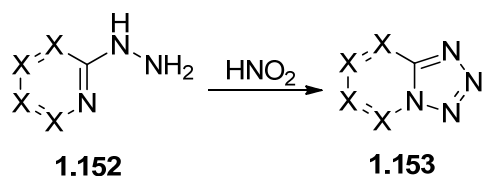


Schéma 1.32 : Conversion d'hétéroarylhiazine en tétrazole

D'autre part, maints tétrazoles hétérocycliques du type **1.153** ont pu être synthétisés par l'action de l'acide nitreux (HNO₂) sur des hétéroarylhiazines¹²⁷, qui sont en fait des équivalents d'amidrazones (Schéma 1.32). Certains motifs de cette famille de tétrazoles feront d'ailleurs l'objet d'études théoriques au Chapitre 4.

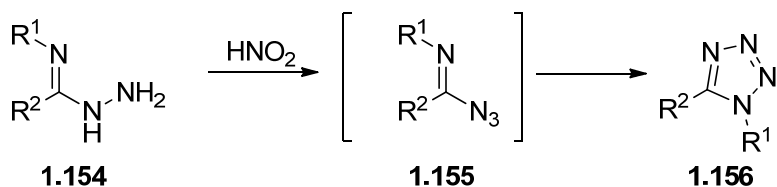


Schéma 1.33 : Préparation de tétrazoles par diazotation d'amidrazones

De manière plus générale, comme illustré Schéma 1.33, les amidrazones **1.154** réagissent en condition de diazotation pour donner les tétrazoles qui leur sont reliés¹²⁸. Les amidrazones, pour leur part, peuvent être obtenues par l'activation d'un amide (entre autres par PCl₅ ou Et₃OBF₄¹²⁹) et d'une substitution par l'hydrazine sur son intermédiaire réactif activé^{107b,130}.

1.9.5 Méthode à partir de cétones

Les cétones peuvent aussi servir de précurseurs de départ pour synthétiser des tétrazoles. Cette voie implique la migration d'alkyle ou d'aryle via deux types de réarrangements possibles, soit respectivement le réarrangement de Schmidt¹³¹ et celui de Beckmann¹³². Il découle nécessairement de ces réarrangements un problème de régiosélectivité entre les deux groupes R¹ et R².

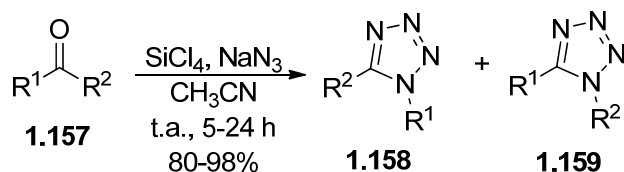


Schéma 1.34 : Transformation de cétone en tétrazole effectuée par l'équipe de Elmorsy

Par exemple, Elmorsy et son équipe ont réussi à préparer les tétrazoles **1.158** et **1.159** avec d'excellents rendements (80-98%) à l'aide de SiCl₄ et d'azoture de sodium dans de l'acétonitrile à température ambiante¹³³ (Schéma 1.34). Un équivalent de tétrachlorosilane est mélangé à 3 équivalents d'azoture de sodium pour former *in situ* du triazidochlorosilane (TACS). Ce réactif forme avec la cétone un dérivé *gem*-diazoture d'alkyle, puis un réarrangement de type Schmidt survient et génère l'azoture d'imidoyle qui cyclise à son tour au tétrazole. La proportion de régioisomère **1.158** et **1.159** généré dépend de la différence d'aptitude migratoire des groupements R¹ et R² et cette réaction est généralement très régiosélective. Ces mêmes conditions ont été employées dans la synthèse régiosélective de tétrazoles à partir de diénone¹³⁴. Le TMS-N₃ en présence de ZnBr₂¹³⁵ et de HN₃¹³⁶ ou de NaN₃¹³⁷ avec une quantité catalytique de TiCl₄ a aussi permis une telle transformation. Enfin, l'acide

azothydrique combiné à du BF_3OEt_2 à 0°C dans du chloroforme montre aussi de bons résultats avec cette avenue de synthèse¹³⁸.

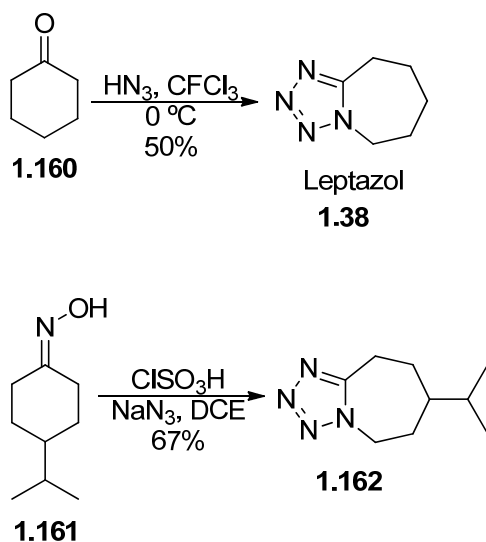


Schéma 1.35 : Accès au 5*H*-tétrazolo[1,5-*a*]azépine à partir de cétone

Cette stratégie de synthèse s'est avérée pratique pour synthétiser les tétrazoles bicycliques 5,7 (5*H*-tétrazolo[1,5-*a*]azépine)¹³⁹ par expansion de cycle (Schéma 1.35). Le leptazol **1.38** avait déjà été synthétisé de cette façon par McCombie¹⁴⁰, et un de ses dérivés **1.162** par Herbst et ses collègues¹⁴¹ via un réarrangement de type Beckmann.

1.9.6 Méthodes à partir d'alcènes et de nitriles

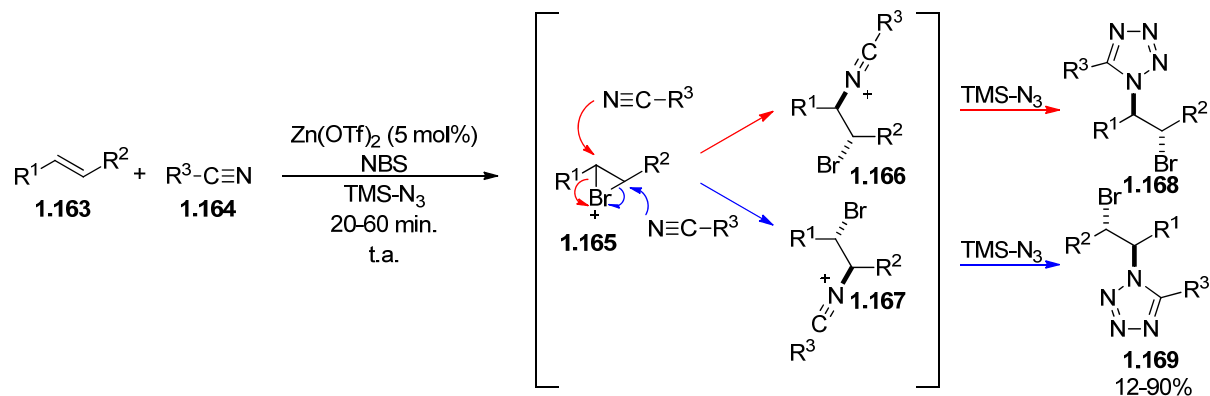


Schéma 1.36 : Formation de tétrazoles par l'utilisation de nitriles et d'alcènes par l'entremise d'un ion bromonium

Hajra et son équipe ont accompli la synthèse de tétrazoles 1,5-disubstitués à l'aide de NBS , de $TMS-N_3$ et de $Zn(OTf)_2$ catalytique¹⁴². Cette réaction procède d'abord par la formation d'un intermédiaire bromonium qui subit une ouverture par le nitrile, formant ainsi un second intermédiaire nitrilium (intermédiaire de type Ritter). Ce dernier est attaqué par un azoture pour engendrer l'azoture d'imidoyle et, finalement, le produit de cyclisation associé (Schéma 1.36). La régiosélectivité des produits finaux **1.168** et **1.169** dépend de celle de l'ouverture de l'ion bromonium. Par exemple, les auteurs ont réalisé la plupart de leurs essais avec des substrats donnant lieu à un bromonium possédant un carbone en position benzylique (R^1 ou R^2 est un phényle), favorisant alors une ouverture très régiosélective. Une réaction apparentée avait déjà été rapportée par le groupe de Hassner¹⁴³, avec la différence que celle-ci nécessite du $AgClO_4$, du NaN_3 , un nitrile, et les halogènes Br_2 ou I_2 pour engendrer des rendements de 20 à 70%.

Les acétates de Baylis-Hillman **1.170** peuvent aussi servir de précurseurs potentiels de noyaux tétrazoles lorsque l'on utilise les réactifs indiqués au Schéma 1.37, et ce, sans solvant¹⁴⁴. Cette réaction en domino implique une addition de Michael de l'azoture, suivie d'une élimination de l'acétate et, finalement, d'une cycloaddition 1,3-dipolaire.

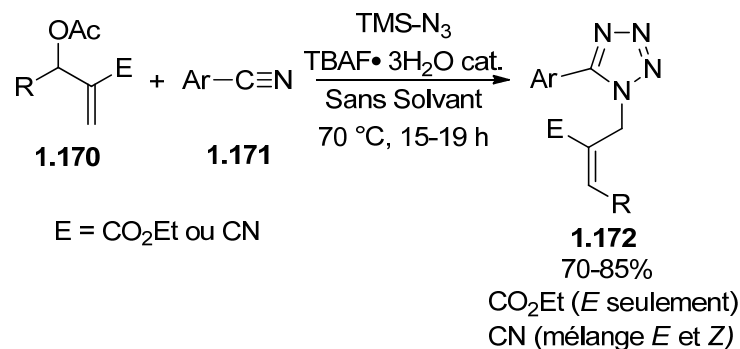


Schéma 1.37 : Synthèse de tétrazoles à partir d'acétates de Baylis-Hillman

1.9.7 Autres méthodes

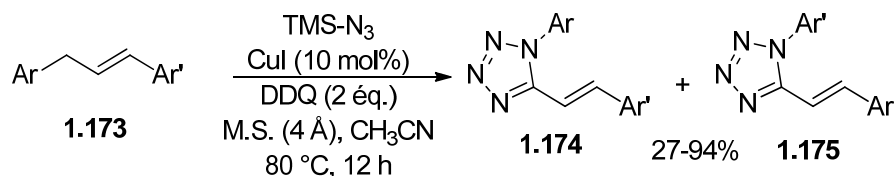


Schéma 1.38 : Conversion directe des 1,3-diphénylprop-1-ènes en tétrazoles

Au Schéma 1.39, on peut remarquer que la transformation implique l'emploi des 1,3-diphénylprop-1-ènes **1.173** qui en présence de DDQ, de CuI et de TMS-N₃ dans l'acétonitrile donne les tétrazoles 1,5-disubstitués **1.174** et **1.175**¹⁴⁵. Lorsque les aryles ne sont pas symétriques, un mélange de régioisomères (13:1 à 1:2,3) est obtenu où l'aryle le plus riche en électrons, qui stabilise plus facilement le carbocation benzylique, est préférentiellement attaqué par l'azoture et de surcroît permet de mieux stabiliser les intermédiaires réactionnels **1.177** et **1.180** (voir le mécanisme réactionnel au Schéma 1.39). Donc, cet aryle plus riche est préférentiellement impliqué dans le réarrangement 1,2 dans le mécanisme et se retrouve ainsi en position 1 sur le cycle du tétrazole. Les facteurs stériques peuvent aussi influencer la sélectivité d'attaque du carbocation pour ainsi modifier le ratio à l'avantage de l'aryle le moins encombré en position 1 du tétrazole.

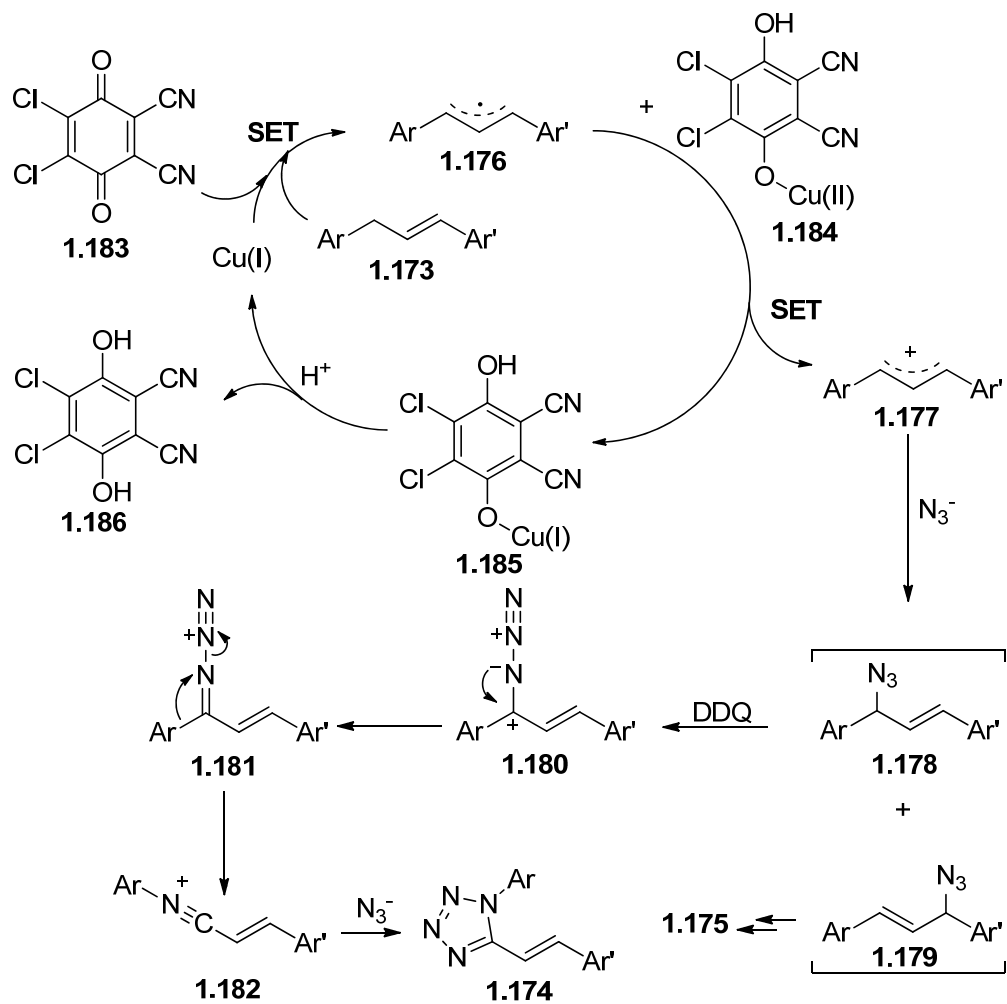


Schéma 1.39 : Mécanisme réactionnel de la synthèse de tétrazoles à partir de 1,3-diphénylprop-1-ènes

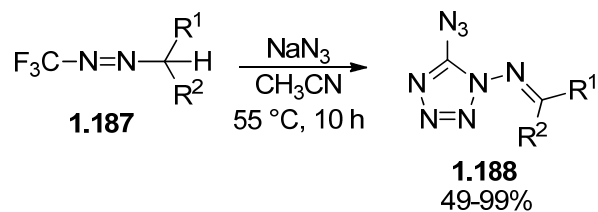


Schéma 1.40 : Synthèse de 5-azidotétrazoles de Shreeve et son équipe

Les trifluorométhylazoalcanes **1.187** (Schéma 1.40) mis en présence d'azoture de sodium peuvent former avec de bons à excellents rendements (74-99%) des 5-azidotétrazoles **1.188** très riches en azote et hauts en énergie¹⁴⁶. Les étapes clés du mécanisme proposé sont présentées au Schéma 1.41. Sans la présence d'un hydrogène éliminable sur le carbone α de l'azo **1.189**, comme par exemple en présence d'un groupe *tert*-butyl, la réaction ne survient pas, ce qui vient appuyer l'explication mécanistique proposée.

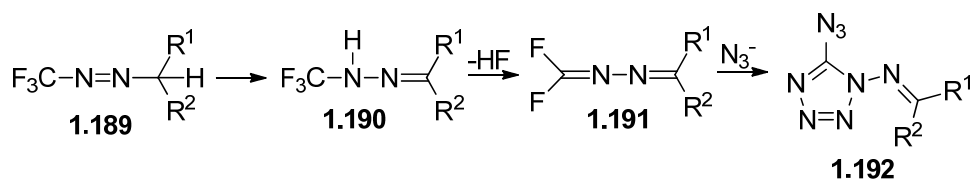


Schéma 1.41 : Mécanisme avancé pour la transformation des trifluorométhylazoalcanes en 5-azidotétrazoles

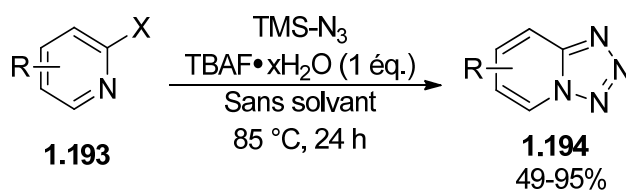


Schéma 1.42 : Synthèse de tétrazolo[1,5-*a*]pyridines

Plusieurs synthèses de tétrazolo[1,5-*a*]pyridines **1.194** ont été rapportées à partir de 2-halopyridines (revenant à un halogénure d'imidoyle) et de leurs dérivés¹⁴⁷ ou de pyridines *N*-oxyde. Cependant, la plupart des approches impliquent des conditions réactionnelles à haute température pour faciliter le déplacement nucléophile de l'halogénure par un azoture et présentent des problèmes de régiosélectivité dans le cas des pyridines *N*-oxyde¹⁴⁸. Cuny et Laha¹⁴⁹ ont publié une procédure efficace (Schéma 1.42) pour effectuer cette transformation à l'aide de TMS-N₃ et de fluorure de tétrabutylammonium hydraté dans des conditions sans solvant qui a donné, dans la plupart des cas, de très bons rendements.

Finalement, Stroh et Zbiral¹⁵⁰ ont pour leur part développé une méthode originale de synthèse via une réaction d'aza-Wittig¹⁵¹ utilisant des iminophosphoranes **1.196** (intermédiaire de la réaction de Staudinger) et des azotures d'acyle pour obtenir des azotures d'imidoyle menant à des tétrazoles 1,5-disubstitués (Schéma 1.43).

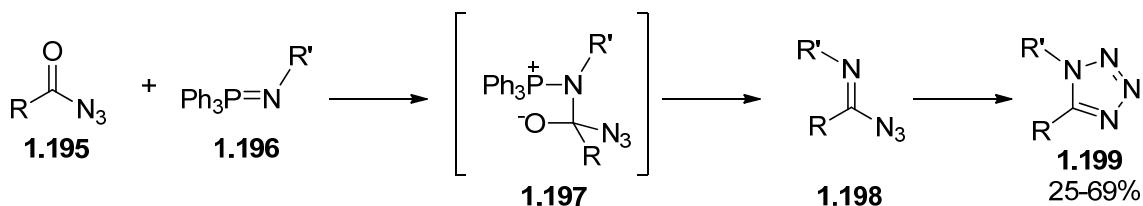


Schéma 1.43 : Préparation de tétrazoles en utilisant des iminophosphoranes

1.10 Conclusion et objectifs

Ce chapitre a passé brièvement en revue certains aspects inhérents aux tétrazoles qui faciliteront la compréhension des prochains chapitres. De plus, un bref aperçu de différentes méthodes de synthèse axées sur la création des tétrazoles 1,5-disubstitués a permis de mieux cerner dans quel contexte la nouvelle méthode de synthèse de tétrazoles (nouveaux tétrazoles oxabicycliques), qui sera présentée au Chapitre 2, se situe. Dans le Chapitre 3, ces nouveaux motifs de tétrazoles seront diversifiés, fonctionnalisés et transformés afin d'en valoriser l'utilité et d'accéder à des composés attrayants en chimie médicinale, dont des morpholines 2,6-polysubstituées. Enfin, au Chapitre 4, une étude théorique en DFT sera effectuée pour arriver à une meilleure compréhension de l'équilibre tétrazole-azidoazométhine avec des produits de types benzodiazidodiazines similaires à la 6-azidotétrazolo[5,1-*a*]phthalazine, un métabolite toxique du *Gymnodinium breve* (*Ptychodiscus brevis* aussi actuellement connu sous le nom de *Karenia brevis*).

Chapitre 2 Synthèse de tétrazoles oxabicycliques

2.1 Les premières observations menant à la découverte de la nouvelle méthode de synthèse de tétrazoles

Le projet de méthode de synthèse sur les tétrazoles a pris naissance au sein du groupe du professeur Hanessian^{152,153} de façon inattendue, au courant d'investigations sur la synthèse totale de la Malayamycine A et de certains de ses analogues, dont la *N*-Malayamycine A. Deux voies synthétiques ont été étudiées dont l'une par Caroline Chenel¹⁵⁴. Le Schéma 2.1 montre une étape clé de cette rétrosynthèse où il était planifié de synthétiser l'intermédiaire cyanure de glycosyle **2.3** à partir du triacétate de 3-azido-3-désoxy-D-ribopyranosyle **2.4a**. Cette étape de la synthèse qui consiste en une *C*-glycosylation d'un ion cyanure à l'aide d'un acide de Lewis, mise en évidence au Schéma 2.2, est à l'origine de la découverte de la nouvelle méthode de synthèse décrite dans le présent ouvrage.

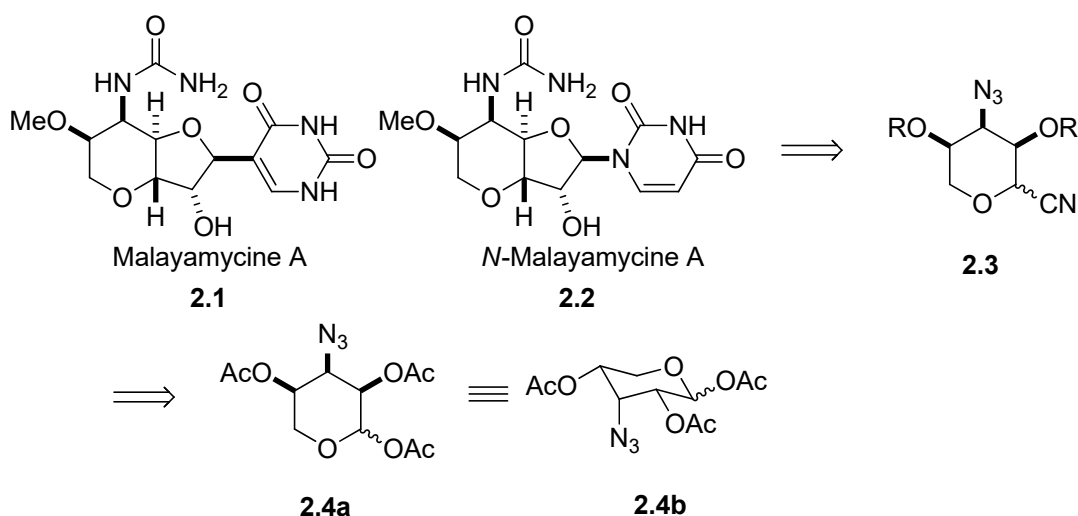


Schéma 2.1 : Rétrosynthèse de la Malayamycine A et de la *N*-Malayamycine A

Plus spécifiquement, la réaction de cyanation de **2.5** pour obtenir le nitrile anomérique correspondant **2.6** a été réalisée dans des conditions connues dans la littérature et développées par de las Heras et Fernández-Resa¹⁵⁵.

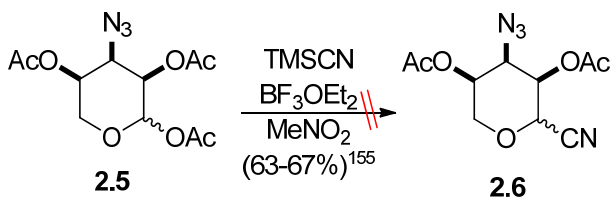


Schéma 2.2 : Réaction de substitution de l'acétate en position anomérique par un groupement cyanure

Le traitement du triacétate **2.5** avec du TMS-CN (3 équivalents) dans du nitrométhane en présence de BF_3OEt_2 (1 équivalent) a donné en 3 h un seul produit avec un excellent rendement. La masse moléculaire et les premières analyses RMN de ce produit semblaient correspondre au composé désiré. Lorsque ce dérivé a été engagé dans la transformation suivante prévue dans la synthèse, aucune réactivité n'était observée. Une analyse IR a par la suite révélé que les pics d'absorptions isochrones de l'azoture (2100 cm^{-1}) et du nitrile (2100 cm^{-1}) n'étaient plus présents et qu'un pic était apparu à environ 1000 cm^{-1} , ce qui correspond respectivement à l'absorption de la fonction tétrazole (voir Chapitre 1, Section 1.3). Après l'obtention d'un cristal du produit, il a été possible de confirmer avec certitude, à l'aide d'une structure cristallographique, la nature du composé réellement obtenu qui ne s'avérait effectivement pas celui anticipé. Le tétrazole tétracyclique **2.7** a donc été obtenu dans des conditions particulièrement douces et de façon originale en regard d'une bonne partie des méthodes de synthèse présentées dans le Chapitre 1. D'autre part, Caroline Chenel est parvenue à faire la cyanation qu'elle a au départ voulu mettre au point dans sa synthèse en modifiant les groupes protecteurs acétyles de son substrat de départ par des benzoyles (tribenzoate). Dans ce cas, elle a obtenu 54% des produits de cyanation désirés dans les mêmes conditions réactionnelles. De plus, en utilisant du TMSOTf comme acide de Lewis, elle a isolé seulement 4% du tétrazole tétracyclique et 60% d'un mélange des deux épimères du cyanure de glycosyle désiré.

Curieusement, un article rapportant le même tétrazole tétracyclique **2.7** formé dans des conditions similaires (SnCl₄ ou BF₃OEt₂ avec TMSCN dans CH₂Cl₂ ou MeNO₂ à 20 °C ou 60 °C) a été publié par Worch et Wittman¹⁵⁶ la même année que celle de la publication de ces résultats de recherche. Pour leur part, ces derniers ont cependant pu obtenir, à partir du dérivé tribenzoylé analogue à **2.5**, 50% de rendement sur la formation du tétrazole tétracyclique, mais en utilisant un grand excès de TMSCN (10 équivalents) et 1,6 équivalent de BF₃OEt₂. La plus grande abondance de réactifs semble avoir poussé la réaction vers le tétrazole contrairement aux observations de Caroline dans les conditions réactionnelles qu'elle a utilisées. Ceci favorise peut-être davantage l'attaque du cyanure sur le benzyloxonium (2-phényl-1,3-dioxolénium) plus stabilisé dans ce système (voir les explications mécanistiques plus bas).

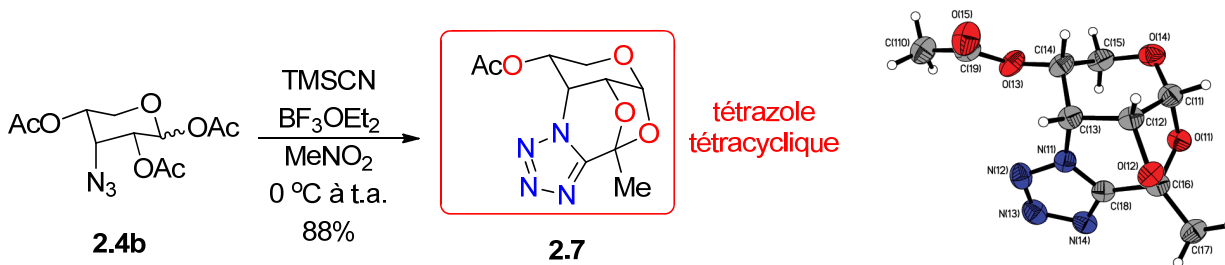


Schéma 2.3 : Formation du tétrazole tétracyclique et sa structure cristallographique

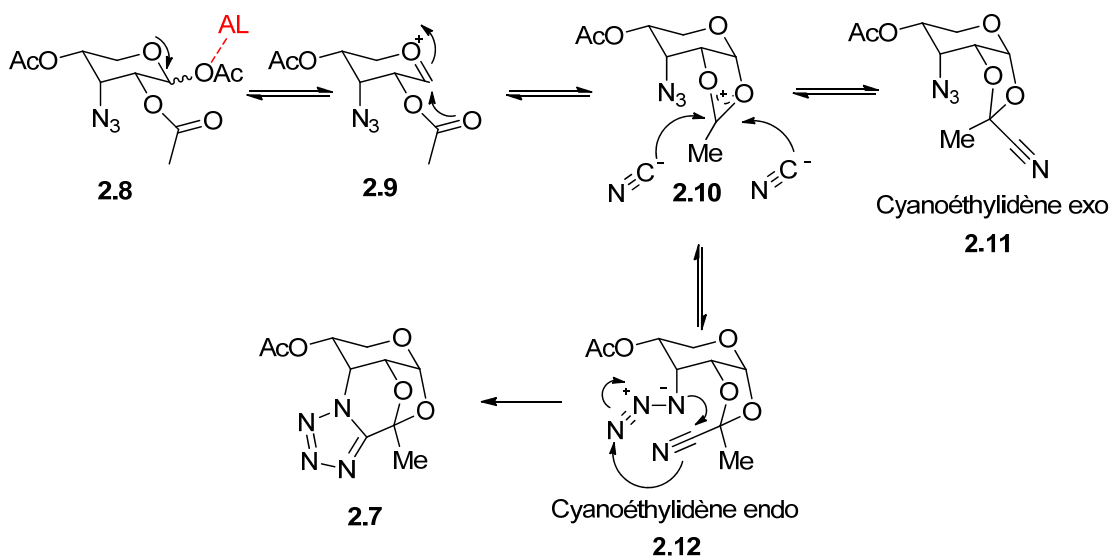


Schéma 2.4 : Mécanisme envisagé pour la formation du tétrazole tétracyclique

Le Schéma 2.4 illustre un mécanisme de formation de ce tétrazole tétracyclique qui a été proposé. Il débute par la complexation de l'acide de Lewis sur l'acétate en position anomérique **2.8** qui rend ce dernier plus labile et donc un meilleur groupe partant. Le départ de l'acétate ainsi favorisé mène à la formation de l'oxocarbénium **2.9** qui, par assistance anchimérique de l'acétate vicinal, forme un ion acyloxonium cyclique (1,2-acétoxonium) **2.10** stabilisé par mésomérie. Cet intermédiaire carbocationique planaire peut être attaqué des deux côtés par l'anion cyanure pour donner un cyanoéthylidène *endo* **2.12** et un cyanoéthylidène *exo* **2.11**, mais seulement l'attaque *endo* mène à l'intermédiaire cyanoéthylidène **2.12** pouvant accomplir la cycloaddition 1,3-dipolaire nécessaire à l'obtention du produit final **2.7**. Ici, l'effet de proximité entre le nitrile et l'azoture doit être évoqué pour supporter l'idée que la cyclisation soit facilitée. Plus précisément, il faut considérer que les deux attaques possibles (*endo* et *exo*) du nucléophile cyanure sur l'acyloxonium sont en principe réversibles et que l'électrocyclisation vers le tétrazole final constitue la force motrice déplaçant l'équilibre vers le produit *endo*. La réversibilité de l'attaque a été étudiée sur un système similaire et sera décrite plus loin dans la partie étude mécanistique du présent ouvrage à la Section 2.4. Il faut noter que la formation de deux cyanoéthylidènes *endo* et *exo* similaires à **2.11** et **2.12** mais sans groupe azoture dans leur voisinage a été rapportée dans la littérature comme donnant des produits minoritaires (10% de rendement et ratio de 1:1). Ces résultats ont été obtenus par de las Heras et Fernández-Resa¹⁵⁵ dans leur étude sur la cyanation en position anomérique mentionnée précédemment et décrite au Schéma 2.2. Des intermédiaires cyanoéthylidènes équivalents ont également été caractérisés dans la synthèse de cyanure de β -D-ribofuranosyle *O*-acylé par Utimoto et Horie¹⁵⁷.

Avec cette nouvelle réaction, la faible température qu'a nécessité la formation du tétrazole par cycloaddition 1,3-dipolaire est appréciable, car comme vu précédemment dans l'introduction, cette réaction requiert souvent des températures élevées, des acides de Brønsted-Lowry forts ou des conditions globalement moins douces. En fait, c'est en partie l'effet de proximité des deux groupements impliqués dans la cyclisation ainsi que l'activation du groupement nitrile par le BF₃ qui facilitent la condensation à température ambiante. La même transformation sur le dérivé ribofuranose triacétylé **2.13** (Schéma 2.5) a été testée avec succès

(1 h à se compléter seulement), ce qui laissait présager que la méthode dénotait un potentiel d'application assez large sur un éventail d'autres substrats, ce qui sera démontré subséquemment.

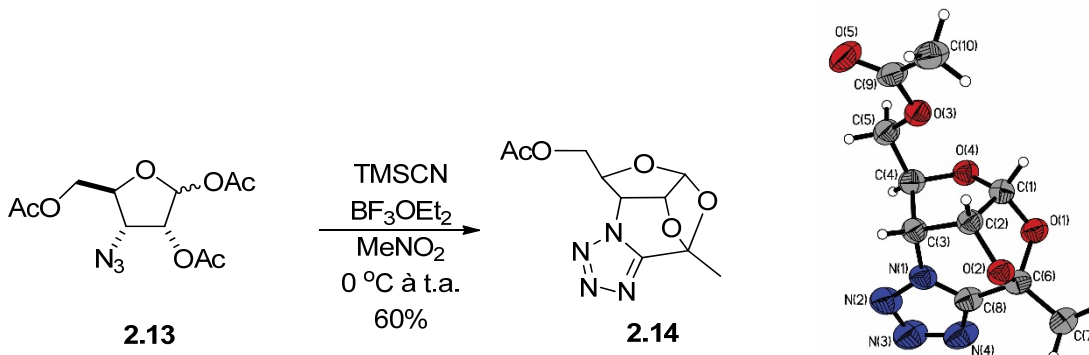


Schéma 2.5 : Tétrazole tétracyclique obtenu avec un dérivé ribofuranose triacétylé et l'ORTEP de sa structure cristallographique

2.2 Premières applications de la nouvelle méthode de synthèse et son champ d'action à d'autres substrats

À la suite de ces observations expérimentales prometteuses, le chercheur postdoctoral Edgar Haak a procédé à une première étude de l'étendue de cette nouvelle méthode de synthèse de tétrazole. Il a rapidement appliqué cette méthode à une série de substrats (Schémas 2.6 et 2.7, Tableaux 2.1 et 2.2) afin d'explorer les premières possibilités d'application. Un résumé des résultats obtenus sera présenté dans les prochains paragraphes^{158,159}.

Certaines réactions de cyclisations 1,3-dipolaires présentées plus haut à la Section 1.9.1.2 du Chapitre 1 (Schéma 1.11) ont été reprises (Schéma 2.6 et Tableau 2.1) en utilisant 1,1 équivalent de BF_3OEt_2 plutôt que l'acide chlorosulfonique en solution dans le chloroforme de von Kereszty⁹³ ou dans des conditions thermiques à haute température, comme rapporté dans la littérature^{82,94}. Les rendements obtenus sont excellents, et ce, à température

ambiante (Tableau 2.1). L'addition de BF_3OEt_2 a été effectuée lentement à $0\text{ }^\circ\text{C}$ afin d'éviter une élévation brusque de la température du mélange réactionnel due aux énergies exergoniques de la complexation et de la réaction (Tableau 2.8, Section 2.7.1). Cette précaution a ainsi permis de préserver les conditions les plus douces possibles. La cyclisation 1,3-dipolaire a été ainsi grandement facilitée par la complexation (coordination) du BF_3 sur le doublet libre de l'azote de la fonction nitrile. Le carbone de ce groupe fonctionnel devient ainsi plus électropositif et donc plus électrophile. L'attaque possiblement asynchrone de l'azoture (voir les observations de Sharpless au Chapitre 1, Section 1.9.1.1) est ainsi facilitée par un abaissement de l'énergie de l'état de transition et donc, du même coup, de l'énergie d'activation. Il faut noter dans cet exemple que seulement les bicycles 5,5 et 5,6 peuvent être formés, car dans le cas du 5,4 il y a trop de tension de cycle et dans le cas du 5,7 la cyclisation est défavorisée par le facteur entropique comme mentionné au Chapitre 1. Ces observations ont antérieurement été rapportées dans des études de cyclisations intramoléculaires entre des nitriles et des azotures par von Kereszty⁹³ et Carpenter⁸².

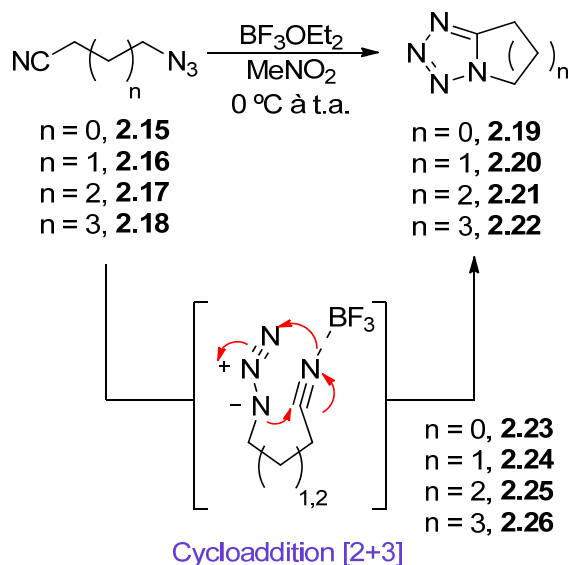


Schéma 2.6 : Activation par le BF_3 des ω -azidonitriles

Tableau 2.1 : Rendement cyclisation des ω -azidonitriles

Entrées	n	Rendements (%)
A	0	0
B	1	>95
C	2	>95
D	3	0

L'utilisation de BF_3OEt_2 et sa capacité à activer le nitrile ne contredisent donc pas ce constat concernant les tailles de cycle possibles. L'avantage de la méthode est d'utiliser une quantité stœchiométrique de BF_3OEt_2 à température ambiante pour promouvoir la cyclisation intramoléculaire, ce qui constitue des conditions plus douces que d'utiliser un acide protique fort, qui a aussi le désavantage de donner des sous-produits de polymérisation indésirables pour ces substrats⁸².

La Figure 2.1 montre le substrat **2.17a** seul, sous forme de complexe de BF_3 **2.17b** et sous forme protonée **2.17c** dont les géométries ont été optimisées par un calcul DFT à l'aide du logiciel Spartan '10 Version 1.1.0¹⁶⁰ en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP avec la base de Pople¹⁶¹ 6-311+G**. Les cartes de potentiel électrostatique, les cartes de densité (**A**, **B** et **C**) de la LUMO (**D**, **E** et **F**) et les orbitales LUMO (**G**, **H** et **I**) ont été obtenues à partir du même logiciel et elles montrent l'effet de l'activation du nitrile par le BF_3 ou par un proton. Le proton semble activer davantage la fonction nitrile (**C**, **F** et **I** vs **B**, **E** et **H**), mais le pK_a d'une fonction nitrile protonée (ion nitrilium) est de l'ordre de -10,1 (pour l'acétonitrile protoné) ce qui serait environ 1000 fois moins favorisé que la forme protonée de l'acétone (oxocarbénium) qui détient un pK_a de -7,2¹⁶². Par conséquent, la protonation du nitrile nécessite un acide très fort comme l'acide chlorosulfonique pour être significative et ainsi suffisamment accélérer la cycloaddition dans des temps de réaction décents. Contrairement au proton, le BF_3 détient une enthalpie de complexation exothermique et elle est donc favorisée (voir acétonitrile au Tableau 2.8, Section 2.7.1). Dans les deux cas, le carbone du nitrile activé devient plus électrophile.

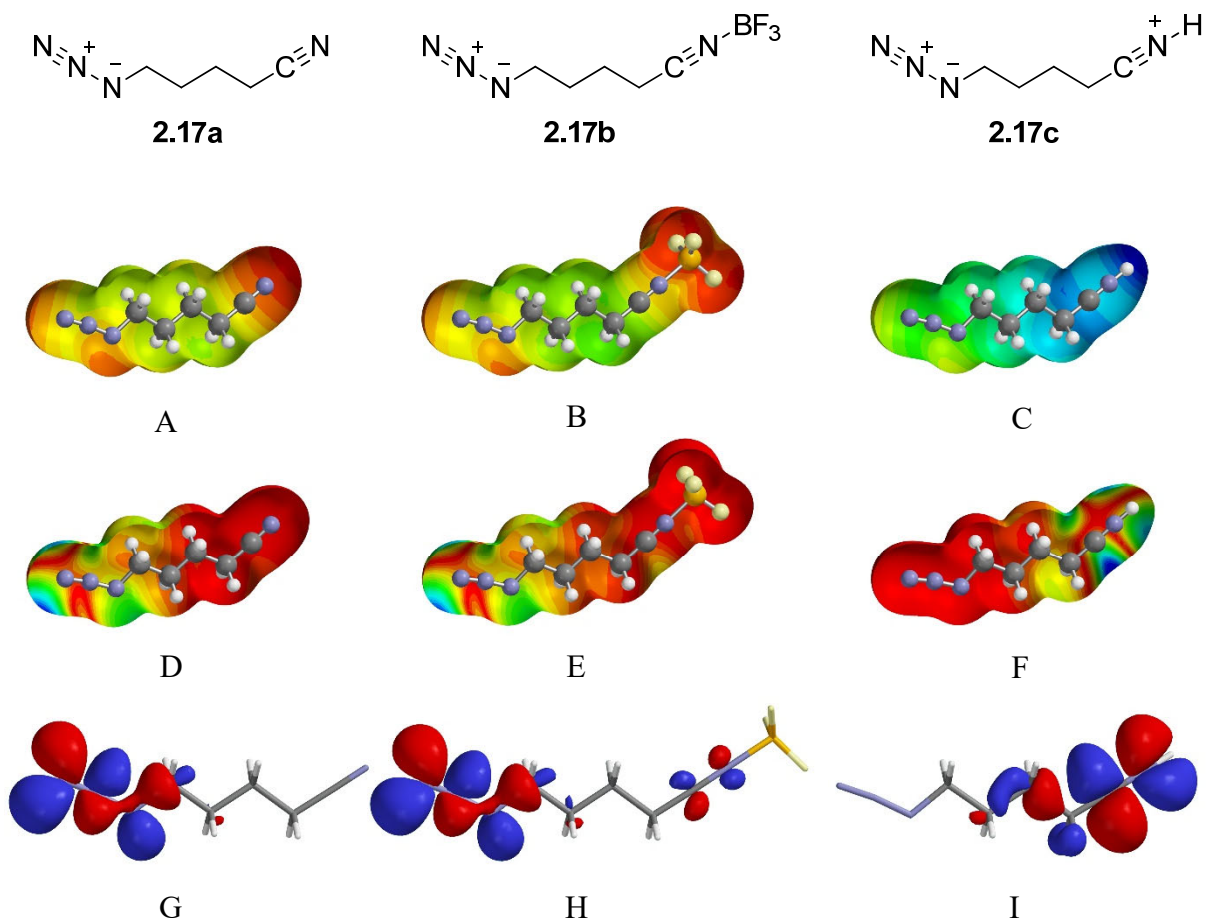
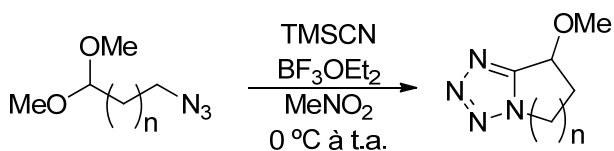


Figure 2.1 : Carte de potentiel électrostatique, carte de densité de la LUMO et orbitale LUMO obtenues par DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP et la base 6-311+G** pour le composé **2.17a** et deux de ses formes activées **2.17b-c**

L'orbitale LUMO qui se situe sur l'azoture avec le substrat sans activation (**G**) se déplace en partie sur le nitrile avec le BF_3 (**H**) et est complètement sur le nitrile dans la forme protonée (**I**). L'activation avec le BF_3 et la forme protonée diminue alors l'énergie de la LUMO du nitrile pour favoriser la cycloaddition 1,3-dipolaire par rapport au substrat neutre. Des études théoriques¹⁶³ sur les cycloadditions 1,3-dipolaires, dont celles concernant les tétrazoles, ont montré que pour ces derniers, la barrière d'activation de la réaction de cyclisation est effectivement diminuée par un abaissement de l'énergie de la LUMO du nitrile. En fait, celui-ci devient déficient en électrons lorsqu'il est activé par un acide de Lewis et cela augmente en bout de ligne son électrophilie.

Après ces premières observations, Edgar Haak a commencé à explorer davantage l'étendue de cette réaction. Les ω -azidodiméthylacétals **2.27** à **2.30** ont été préparés. Les tétrazoles méthoxybicycliques correspondants **2.32** et **2.33** ont pu être obtenus avec d'excellents rendements (Tableau 2.2). Ici, le mécanisme de la réaction passe par la formation d'intermédiaires éthers de cyanhydrine plutôt que cyanoéthylidènes pour les substrats **2.5** et **2.13**. Les tétrazoles **2.31** et **2.34** n'ont pas pu être obtenus pour les mêmes raisons de taille de cycle évoquées plus haut. Dans ces deux situations, il y a formation d'éthers de cyanhydrine qui ne cyclisent pas. Il faut également noter que dans le cas où les substrats de départ sont des acétals, des éthers de cyanhydrine doivent être formés préalablement à la cyclisation, donc, deux équivalents de BF_3OEt_2 sont alors nécessaires à la complétion de la réaction.

Tableau 2.2 : Cyclisation des ω -azidodiméthylacétals



n = 0, **2.27**
n = 1, **2.28**
n = 2, **2.29**
n = 3, **2.30**

n = 0, **2.31**
n = 1, **2.32**
n = 2, **2.33**
n = 3, **2.34**

Entrées	n	Rendements (%)
A	0	0
B	1	95
C	2	95
D	3	0

Le γ -azidoaldéhyde **2.35** a aussi généré le tétrazole hydroxy bicyclique **2.36**. Cette réaction montre que la méthode peut être étendue aux aldéhydes et que les intermédiaires cyanhydrines peuvent également cycliser dans ces conditions. Le (2,2-bis(2-azidoéthoxy)éthyl)benzène **2.37**, un diazidoacétal acyclique, a permis d'obtenir le tétrazole C-

benzyl oxabicyclique **2.38** se distinguant de **2.32**, **2.33** et **2.36**, qui arborent pour leur part des fonctions oxygénées exocycliques (OH et MeO).

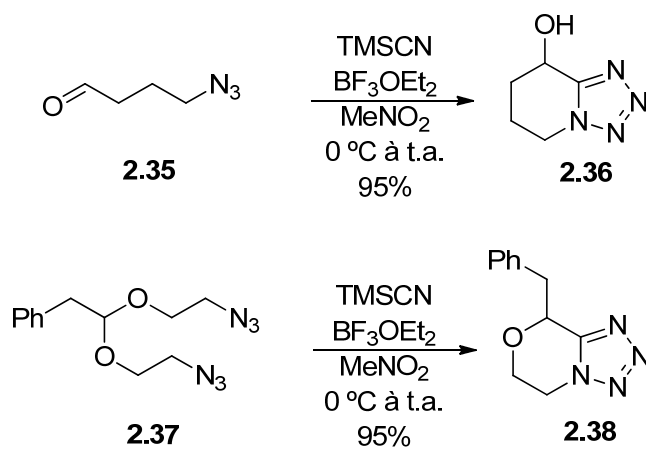
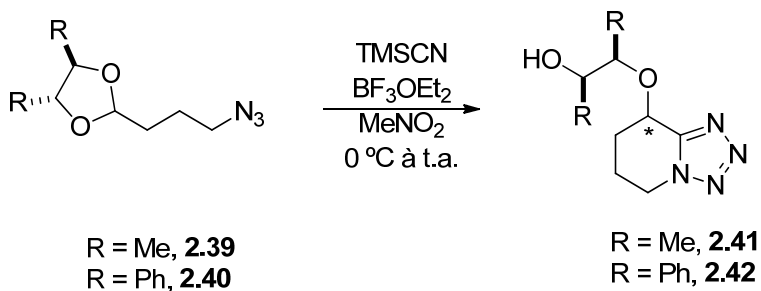


Schéma 2.7 : Extension de l'application de la méthode sur un γ -azidoaldéhyde et un diazidoacétal acyclique

Tableau 2.3 : Synthèse asymétrique de tétrazoles bicycliques à l'aide d'acétals chiraux



Entrées	R	Rendements (%)	rd ^a
A	Me	98	5:1
B	Ph	60	1 diast.

^a Ratios RMN

L'utilisation d'acétals chiraux présentée au Tableau 2.3 a permis d'induire de la chiralité sur le centre stéréogénique du tétrazole bicyclique. Dans les même conditions réactionnelles, l'acétal cyclique **2.39** dérivé du (*R,R*)-2,3-butanediol donne un ratio diastéréoisomérique de 5:1

et pour l'acétal cyclique **2.40** dérivé du (*R,R*)-stilbènediol, un seul diastéréoisomère a été observé.

2.3 Formation de tétrazoles oxabicycliques à partir d'acétals

Les prochains travaux présentés à partir d'ici ont été réalisés en collaboration avec mon collègue Daniel Simard, étudiant à la maîtrise qui m'a côtoyé pour une période d'un an pour l'avancement de ce projet. Tout d'abord, le tétrazole oxabicyclique **2.38** décrit précédemment a inspiré une application de la présente méthode avec des acétals cycliques menant à une famille de motifs de tétrazoles oxabicycliques jusqu'alors inconnus dans la littérature. Cette voie de synthèse a été tentée une première fois par Edgar Haak sans être optimisée. Comme présenté au Schéma 2.8, après optimisation, l'acétal cyclique (4-azidométhyl-2-phényl[1,3]-dioxolane) racémique **2.43** dans un ratio diastéréoisomérique de 1,5:1 a été traité avec TMSCN dans du nitrométhane en présence de BF₃OEt₂ (2,2 équivalents) et a donné, avec un excellent rendement, le tétrazole oxabicyclique *cis* **2.44** majoritairement. Le ratio diastéréoisomérique **2.44:2.45** (*cis:trans*) est de l'ordre de 19:1, ce qui confère un potentiel intéressant à cette réaction. Cette dernière a aussi donné un bon rendement pour la version énantiomériquement pure de la réaction et sa conversion s'avérait très similaire à celle du produit racémique. La différence ici, concernant le rendement isolé, est probablement attribuable à la solubilité du tétrazole optiquement pur qui est beaucoup moins élevée que celle du produit racémique dans le solvant de chromatographie flash et a donc offert un moins bon rendement par cette dernière voie de purification. En fait, la stabilité thermodynamique des cristaux du produit majoritaire optiquement pur est plus grande que celle des cristaux du produit majoritaire racémique, ce qui est démontré par la différence de leurs points de fusion respectifs de 159 °C pour le racémique et 196 °C pour l'optiquement pur. Ceci serait explicable par la différence de l'empilement cristallin (groupes d'espace) permis pour un produit racémique versus ceux permis pour un produit énantiomériquement pur (groupe d'espace de Sohncke), dans la mesure où le produit racémique cristallise sous forme de composé racémique « racémate » et non pas de conglomérat

racémique. Des analyses cristallographiques (Figure 2.2) ont permis de confirmer la structure chimique et la stéréochimie relative des produits obtenus. La structure du tétrazole majoritaire *cis* et celle du produit minoritaire *trans* ont été confirmées avec les produits énantiopurs. Il faut noter que le produit minoritaire *trans* issu du mélange racémique ne cristallisait pas. Il a été d'ailleurs possible de séparer les diastéréoisomères du mélange racémique par recristallisation dans un mélange 90:10 (acétate d'éthyle : méthanol). La réaction a déjà été réalisée sur une échelle de 15 g et à une plus haute concentration et le rendement ainsi que le ratio manifestés ont été similaires. Il a été possible d'étudier l'étendue de cette réaction à une série d'acétals de la famille des 4-azidométhyl-2-aryl[1,3]-dioxolanes avec une variation des substituants sur la portion aromatique et pour certains, un substituant alkyle en position 2. Les résultats sont présentés au Tableau 2.4. Les rendements varient d'excellents à modestes; pour certains cas, il n'y a pas de production de tétrazoles (pour le R = 3-furanyle) ou un produit de réarrangement a été observé (pour le *o*-méthoxybenzylidène et le *p*-méthoxybenzylidène). Des précisions seront données sur ces résultats dans les prochaines sections (Sections 2.4 à 2.6), car certains aspects du mécanisme permettent de rationaliser et de mieux expliquer les observations obtenues pour ces substrats. Pour les détails de la synthèse des substrats de départ, voir la Section 2.9 à la fin du présent chapitre.

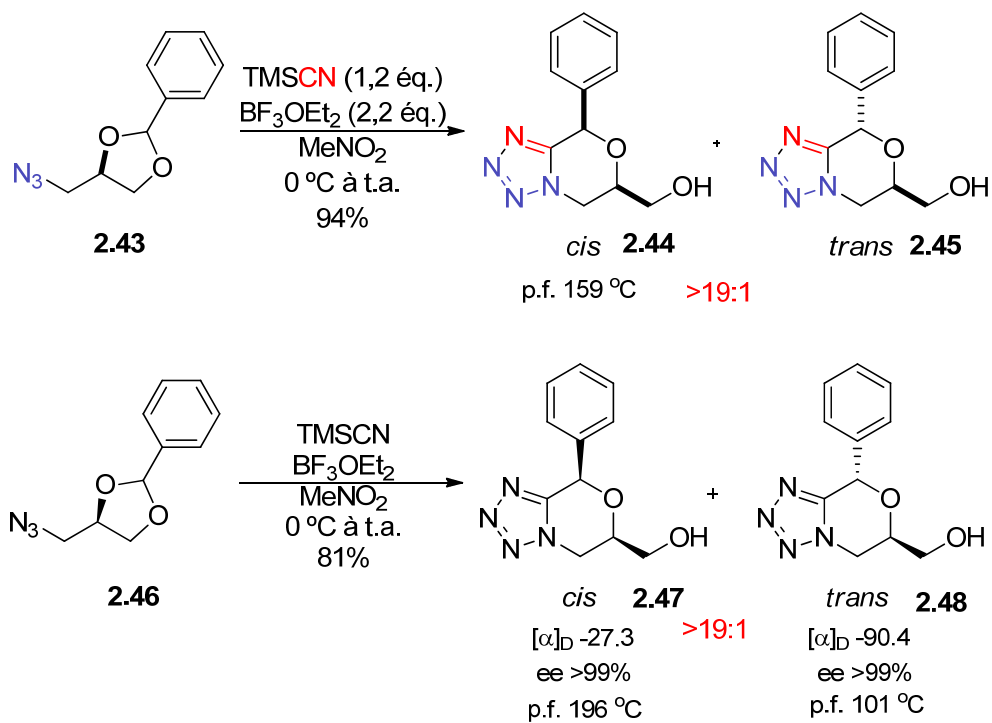


Schéma 2.8 : Synthèse de nouveaux tétrazoles oxabicycliques

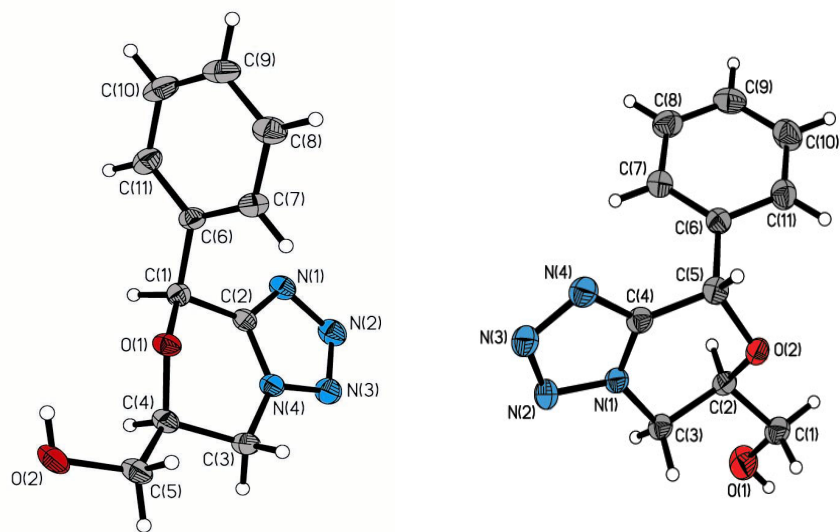
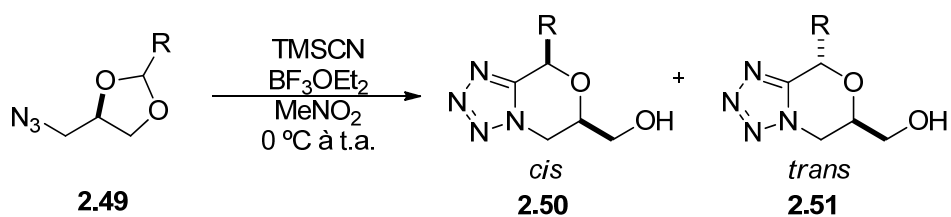


Figure 2.2 : Structures rayon X des tétrazoles 2.44 et 2.48

Tableau 2.4 : Étendue de la méthode de synthèse de tétrazoles oxabicycliques sur des acétals



Entrées	R ^a	Rendements (%) ^b	Ratios <i>cis:trans</i> ^c
A	C ₆ H ₅	94	>19:1
B	<i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄	74	10:1
C	<i>m</i> -Cl-C ₆ H ₄	77	>19:1
D	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	78	>19:1
E	<i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	48	10:1
F	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	29	10:1
G	<i>o</i> -MeO-C ₆ H ₄	0 ^d	-
H	<i>m</i> -MeO-C ₆ H ₄	97	>19:1
I	<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄	0 ^d	-
J	<i>m</i> -Br-C ₆ H ₄	73	10:1
K	<i>m</i> -CF ₃ -C ₆ H ₄	43	>19:1
L	<i>m</i> -CN-C ₆ H ₄	46	>19:1
M	2,3,4,5,6-pentafluoro-C ₆	49	3:1
N	3-MeO-4-Cl-C ₆ H ₃	76	>19:1
O	3-Cl-4-MeO-C ₆ H ₃	0 ^d	-
P	3,5-di- <i>t</i> -Bu-C ₆ H ₃	69	10:1
Q	3,5-MeO-C ₆ H ₃	85	>19:1
R	1-naphtyle	70	>19:1
S	3-furanyle	0 ^e	-
T	<i>i</i> -Pr	67	3:1
U	<i>t</i> -Bu	38	17:1

^a Série racémique

^b Rendements isolés

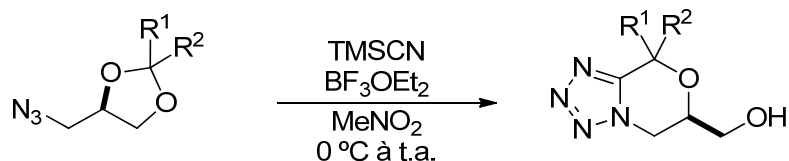
^c Ratios RMN

^d Formation du produit de Aubé (voir Section 2.5)

^e Décomposition

La méthode a également été tentée sur des cétales avec succès. Plus précisément, les 2,2-cyclohexylidène, 2,2-diméthyl, 2-(bromométhyl)-2-méthyl, 2-méthyl-2-phényl et 2-benzyl-2-phényl cétales ont donné respectivement les tétrazoles oxabicycliques *gem*-disubstitués **2.57-2.61** avec des rendements variant de 61 à 81% (Tableau 2.5). Il faut noter que dans le cas des cétales **2.54**, **2.55** et **2.56**, manifestant un centre *gem*-disubstitué stéréogénique, il y a eu seulement une faible diastéréoinduction donnant un ratio de 2:1 à 1:2 lors de la formation du tétrazole.

Tableau 2.5 : Étendue de la méthode de synthèse de tétrazoles oxabicycliques avec des cétales



2.52 R¹, R² = (CH₂)₅

2.53 R¹, R² = Me

2.54 R¹ = CH₂Br, R² = Me

2.55 R¹ = Ph, R² = Me

2.56 R¹ = Ph, R² = Bn

2.57 R¹, R² = (CH₂)₅

2.58 R¹, R² = Me

2.59 R¹ = CH₂Br, R² = Me

2.60 R¹ = Ph, R² = Me

2.61 R¹ = Ph, R² = Bn

Entrées	R ¹ , R ² ^a	Rendements (%) ^b	Ratios <i>cis:trans</i> ^c
A	R ¹ , R ² = (CH ₂) ₅	72	-
B	R ¹ , R ² = Me	81	-
C	R ¹ = CH ₂ Br, R ² = Me	61	2:1
D	R ¹ = Ph, R ² = Me	77 ^d	1,2:1
E	R ¹ = Ph, R ² = Bn	62	1:2

^a Série racémique

^b Rendements isolés

^c Ratios RMN en considérant R¹ et la chaîne hydroxyméthyle.

^d Des traces du produit d'élimination ont été observées

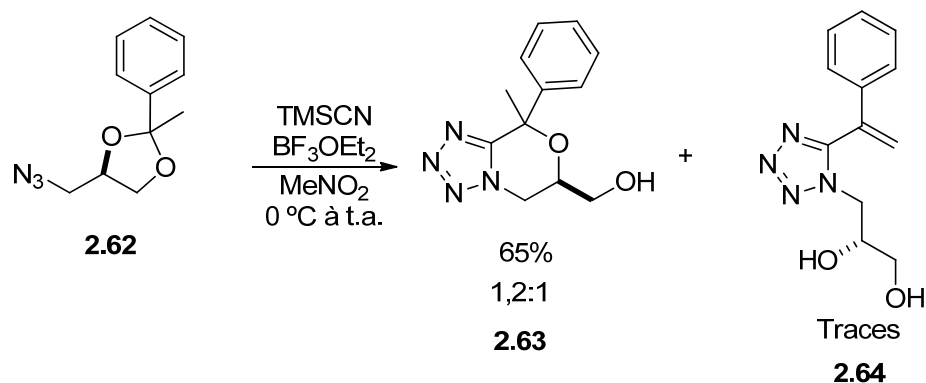


Schéma 2.9 : Sous-produit d'élimination E1

Fait à noter, dans la réaction impliquant le 2-méthyl-2-phénylcétal **2.55**, une trace (moins de 5%) d'un sous-produit fortement actif sous la lumière UV a été isolée, correspondant au produit d'élimination E1 **2.64** (Schéma 2.9). Pour que ce produit puisse se former, il faut que le BF_3 complexe l'oxygène endocyclique du tétrazole oxabicyclique afin de générer un carbocation benzylique tertiaire stabilisé qui, après élimination d'un des protons dans la fonction méthyle, donne le produit d'élimination hautement conjugué avec le tétrazole et le phényle, d'où sa forte activité UV. Un sous-produit ayant ces mêmes caractéristiques UV a été qualitativement observé sur CCM pour le substrat **2.56**, mais n'a pas été isolé. Pour les détails de la synthèse des substrats de départ, voir la Section 2.9.

Dans un autre temps, il a aussi été possible de désymétriser l'acétal **2.65** possédant un élément de symétrie C_2 (obtenu à partir de l'acide tartrique) pour obtenir le produit énantiopur **2.66** avec un rendement de 64% (Schéma 2.10).

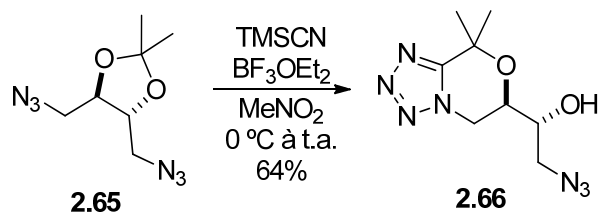
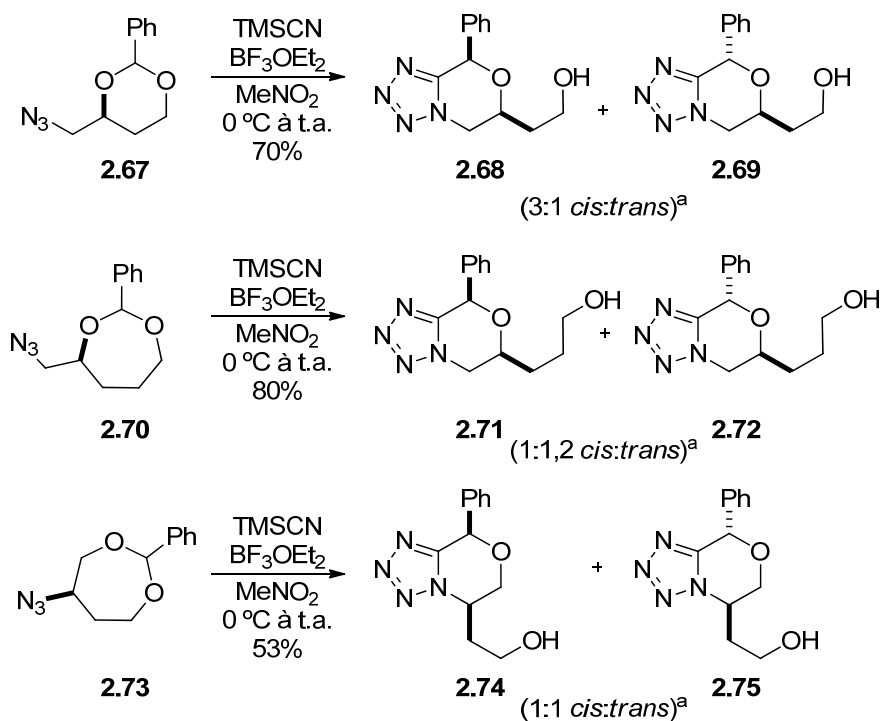


Schéma 2.10 : Désymétrisation d'un acétal C_2 symétrique

Dans la poursuite de l'objectif d'élargir l'étude de cette réaction, la taille du cycle de l'acétal a été étudiée (Schéma 2.11). Le premier constat est qu'à mesure que la taille du cycle augmente, il y a érosion de la diastéréosélectivité. Plus précisément, l'analogue 2-phényl-1,3-dioxolane **2.67** donne un ratio 3:1 *cis:trans* pour **2.68** et **2.69**. La Figure 2.3 présente une structure cristallographique confirmant la constitution et la stéréochimie relative du produit. Une version dans laquelle le substrat optiquement pur **2.67** a en plus été synthétisé a généré le tétrazole avec un rendement similaire. Pour les 1,3-dioxépane **2.70** et **2.73** très peu ou pas de diastéréosélectivité a été observée pour les tétrazoles oxabicycliques correspondants. Dans tous les cas, les produits étaient séparables par chromatographie flash. À première vue, la baisse de diastéréosélectivité pour les substrats **2.67** et **2.70** semble plus difficile à expliquer, mais des hypothèses seront émises dans la section de ce chapitre traitant de la mécanistique afin de tenter d'en donner une explication (Section 2.4.3.3). Une fois de plus, pour les détails de la synthèse de ces substrats de départ, voir la Section 2.9.



^a Ratios RMN

Schéma 2.11 : Étude de l'expansion du cycle de l'acétal et variation de la position de l'azote

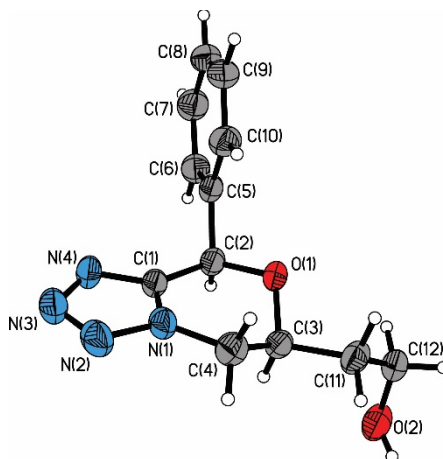


Figure 2.3 : ORTEP de la structure rayon X du tétrazole **2.68**

2.4 Études mécanistiques

À la suite de toutes ces observations, il a été possible d'envisager un mécanisme plausible pour les analogues du 2-phényl-1,3-dioxolane **2.43**. La réaction menant à la formation des tétrazoles oxabicycliques constitue en fait un exemple de réaction en tandem, domino ou en cascade. Dans ce cas particulier, il y a tout d'abord une ouverture nucléophile d'un acétal cyclique suivie par une cyclisation électrocyclique 1,3-dipolaire. Le Schéma 2.12 montre une esquisse du mécanisme de la réaction qui sera l'objet de discussions plus détaillées dans les prochaines sections.

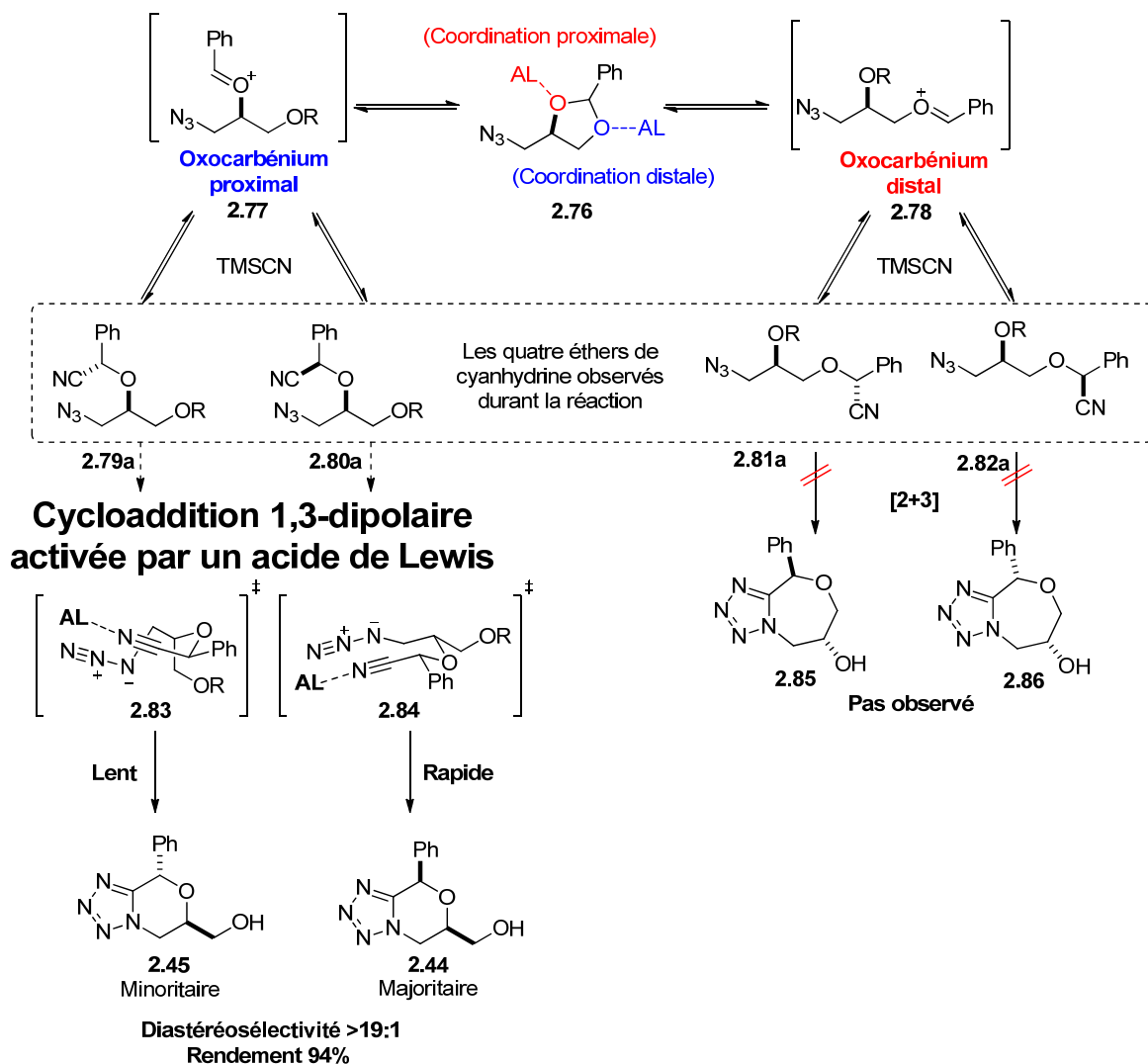


Schéma 2.12 : Résumé mécanistique de la réaction tandem

D'abord, compte tenu du fait que la réaction est tandem, il y a deux moments où la stéréoinduction peut s'effectuer. Dans un premier temps, elle pourrait prendre son origine de l'ouverture sélective de l'acétal à condition que la formation de l'éther de cyanhydrine soit irréversible. Cela impliquerait que le ratio final *cis:trans* des tétrazoles serait dépendant du ratio initial des éthers de cyanhydrine. Toutefois, si la formation de ces derniers est réversible, le ratio *cis:trans* des tétrazoles dépendra davantage de la différence d'énergie entre les états de transition de la cycloaddition 1,3-dipolaire des différents éthers de cyanhydrine. Le principe de

Curtin-Hammett¹⁶⁴ est donc ici à évoquer, car la distribution des produits finaux ne reflète pas celle observée expérimentalement dans l'équilibre des divers intermédiaires réactionnels menant à ceux-là.

2.4.1 Les ouvertures d'acétals

Les additions de composés contenant un carbone nucléophile sur des cétals et des acétals à l'aide d'acides de Lewis dans le but de former un lien C-C ont été largement utilisées en synthèse organique¹⁶⁵. Plus précisément, la réaction d'addition d'ion cyanure avec TMSCN sur des acétals et des cétals dans le but de former des éthers de cyanhydrine a déjà fait l'objet d'études dans la littérature¹⁶⁵. Par exemple, Utimoto et son équipe¹⁶⁶ ont montré que des acétals et des orthoesters en présence de quantité catalytique d'un acide de Lewis, dont entre autres le BF₃OEt₂, ont permis d'obtenir avec un très bon rendement, les éthers de cyanhydrine correspondants. Olah et ses collègues¹⁶⁷ ont pour leur part étendu le champ d'application de cette réaction avec des acétals et des cétals cycliques et acycliques (Schéma 2.13).

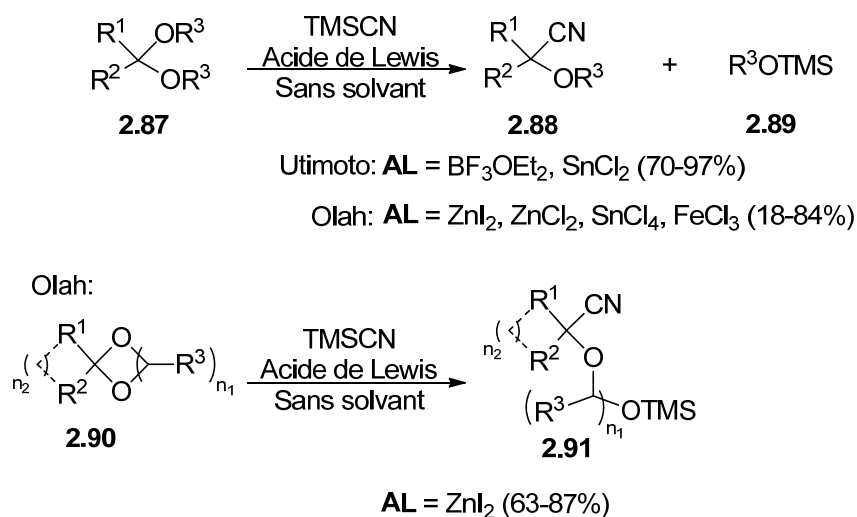


Schéma 2.13 : Ouverture d'acétal catalysé par un acide de Lewis et par l'attaque nucléophile d'un cyanure par les équipes d'Utimoto et d'Olah

2.4.1.1 Régiosélectivité dans l'ouverture des acétals

Dans la première étape du mécanisme, il faut d'abord considérer que la coordination de l'acide de Lewis peut s'effectuer sur deux sites de complexation possibles^{168,169}, soit sur l'un ou l'autre des atomes d'oxygène du dioxolane. En fait, il est question d'une coordination menant à la formation des éthers de cyanhydrine proximaux ou distaux par rapport à la chaîne azidométhyle (Schéma 2.14).

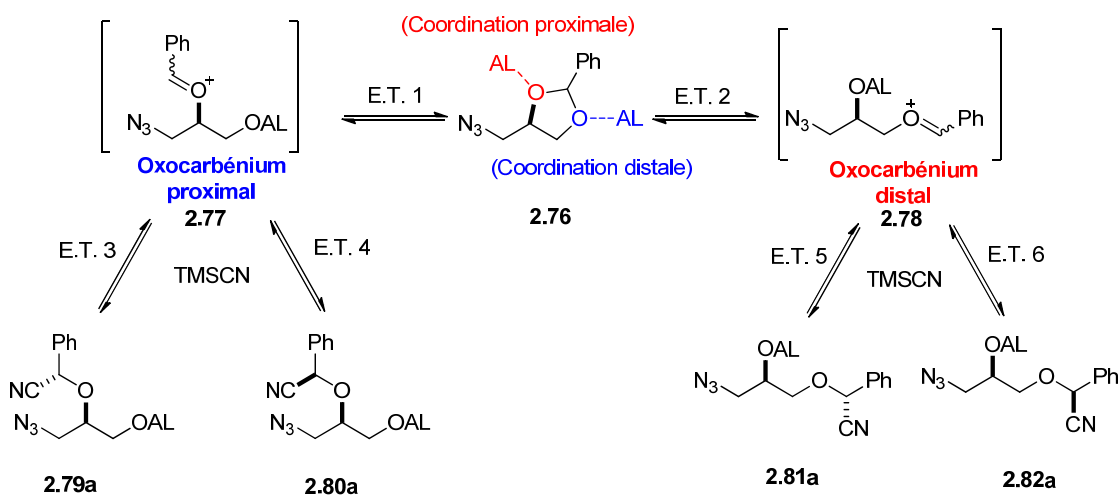


Schéma 2.14 : Formation des éthers de cyanhydrine proximaux ou distaux

Une étude menée par Corcoran¹⁶⁸ sur l'ouverture d'acétal du type **2.92** muni d'une chaîne latérale complexante a montré que lorsqu'un acide de Lewis permettant une chélation bidentate (AL'') est utilisé, on obtient un chélate **2.93** qui, en présence de $TMSCN$, donne un éther de cyanhydrine distal **2.94** par rapport à la chaîne méthoxyméthyle (Schéma 2.15). Toutefois, selon des études menées par Denmark et son équipe¹⁶⁹, si l'acide de Lewis est monodentate (AL'), la sélectivité de la complexation est dépendante de l'encombrement stérique, donc de l'accessibilité de l'oxygène complexé. Alors, dans ce cas, l'ouverture favorise

l'éther de cyanhydrine proximal **2.95**. Dans ces mêmes études, le BF_3OEt_2 a présenté une régiosélectivité d'ouverture de l'ordre de 3:1 en faveur du produit proximal. Le concept exposé dans ces travaux a été soutenu par l'observation d'une chute de régiosélectivité et de vitesse de réaction durant l'ouverture lorsqu'un solvant muni d'un groupement basique a été employé en présence d'un acide de Lewis permettant une chélation bidentate. La formation du complexe solvant substrat entre donc en compétition avec le chélate et rend ainsi l'ouverture moins sélective. Par ailleurs, pour ce qui est de la diastéréosélectivité observée par l'équipe de Denmark pour le régioisomère majoritaire, elle est généralement faible, variant de 1,2:1 à 2,4:1. Il faut noter que cette étude couvre seulement des 1,3-dioxanes, mais qu'elle permet par contre, par extrapolation, d'explorer certains concepts applicables pour les 1,3-dioxolanes, surtout en ce qui a trait à la régiosélectivité d'ouverture.

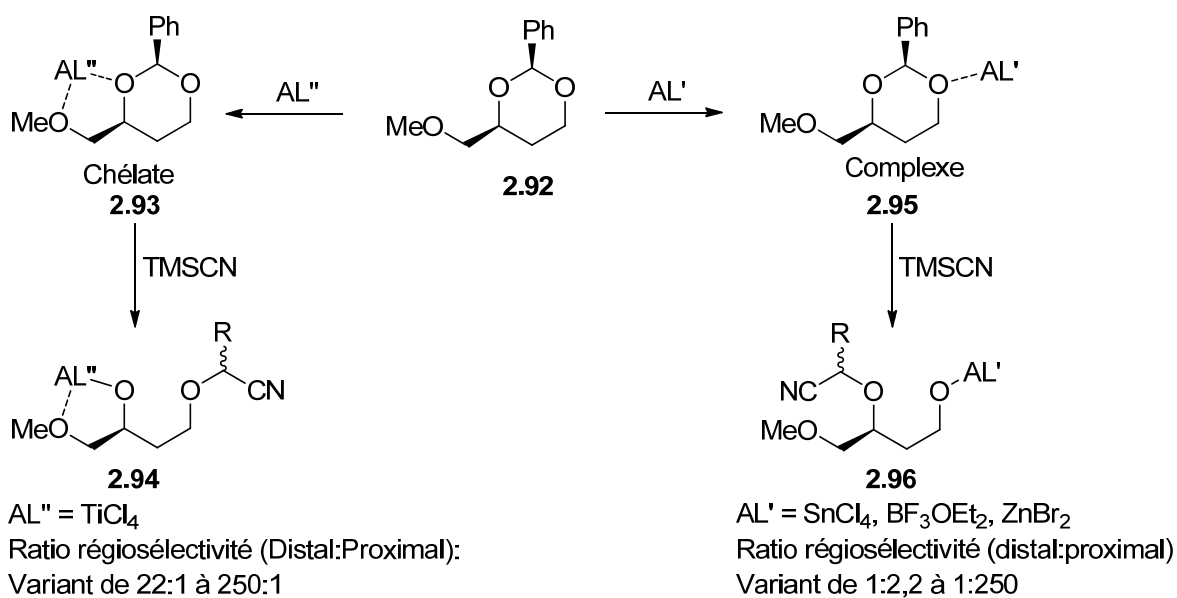


Schéma 2.15 : Ouverture d'acétals étudiée par Corcoran

Le Schéma 2.14 montre que les deux possibilités de coordination résultent en la formation de quatre éthers de cyanhydrine **2.79a**, **2.80a**, **2.81a** et **2.82a** en passant probablement par leurs intermédiaires oxocarbéniums respectifs **2.77** et **2.78** de géométrie *cis* et *trans*. Ceci implique deux familles d'états de transition : un pour l'ouverture à l'oxocarbénium E.T. 1 et

E.T. 2 et l'autre pour l'attaque de l'ion cyanure sur l'oxocarbénium E.T. 3, E.T. 4, E.T. 5 et E.T. 6. Ces éthers de cyanhydrine se forment rapidement en début de réaction et peuvent être observés sur CCM avec une légère résolution. Dans le but d'approfondir l'analyse mécanistique et celle des intermédiaires, il a été tenté avec succès d'obtenir une quantité appréciable du mélange des éthers de cyanhydrine en forçant le parachèvement de la réaction plus tôt (après 1 h) lorsque l'ensemble de l'acétal a été consommé et que la formation des tétrazoles est toujours en cours. Ces intermédiaires ont été minutieusement séparés par chromatographie flash sur gel de silice et en combinaison avec des chromatographies préparatives sur plaque (avec un éluant additionné de toluène) afin de les caractériser et de confirmer leur nature. Il est à noter que ce mélange de produits est relativement difficile à séparer et qu'il nécessite plus souvent plusieurs chromatographies successives pour donner des produits purs. Le ratio des éthers de cyanhydrine n'a pas pu être déterminé avec exactitude, car il varie légèrement en fonction du moment où la réaction est arrêtée et la résolution des pics du mélange des quatre produits en RMN est plutôt mauvaise. Qualitativement, les éthers de cyanhydrine proximaux sont majoritairement formés (environ 3:1) et le ratio diastéréoisomérique dans les deux familles de régioisomères est dans les deux cas de l'ordre de 1:1, ce qui conforte la thèse de l'équilibre dynamique entre chacun d'eux, car sans équilibre, la sélectivité d'attaque du cyanure serait déterminante pour la diastéréosélectivité des tétrazoles oxabicycliques. Le rendement serait d'ailleurs affecté sans l'existence d'un équilibre, car la formation des éthers de cyanhydrine distaux constituerait un cul-de-sac dans la réaction et aurait pour conséquence de l'abaisser de façon substantielle. La nature de ces régioisomères a pu être confirmée après acétylation de leur alcool correspondant (Schéma 2.16). En fait, le caractère électroattracteur du groupement acétate a permis de vérifier dans l'analyse RMN ^1H que les signaux des protons avoisinant l'acétate variaient significativement vers le bas champ : un proton pour les alcools secondaires et deux protons pour les alcools primaires. La spectrophotométrie infrarouge a aussi permis d'identifier un pic intense correspondant aux pics d'absorption isochrone du nitrile et de l'azoture.

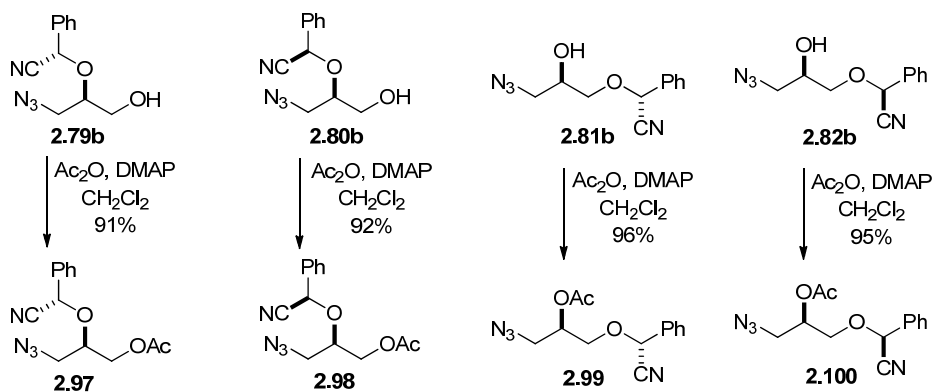


Schéma 2.16 : Identification et caractérisation des éthers de cyanhydrine

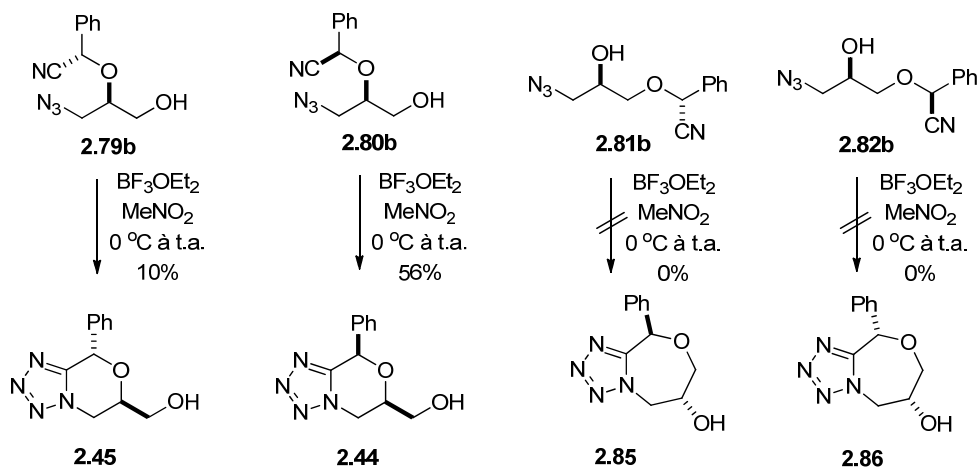


Schéma 2.17 : Identification et caractérisation des éthers de cyanhydrine en les soumettant aux conditions de cyclisation

Le Schéma 2.17 confirme que seuls les éthers de cyanhydrine proximaux **2.79b** et **2.80b** ont cyclisé pour donner leurs tétrazoles oxabicycliques correspondants. Les éthers de cyanhydrine **2.81** et **2.82** n'ont pas cyclisé pour donner les tétrazoles 7,5-oxabicycliques **2.85** et **2.86** pour des raisons similaires à celles invoquées plus tôt (études de Carpenter⁸² et de von Kereszty⁹³) et n'ont jamais été observés dans toutes les conditions de la réaction réalisée à partir des acétals et des cétales non plus. Dans ces réactions de contrôle, les conditions réactionnelles

n'ont employé que du BF_3OEt_2 (sans TMSCN) et la forme des intermédiaires éthers de cyanhydrine diffère également de celle des intermédiaires retrouvés dans la réaction réalisée à partir des acétals et des cétals. Plus exactement, l'alcool de la chaîne hydroxyméthyle se retrouve sous sa forme neutre; or, dans la présente méthode de synthèse, il se retrouve soit sous forme d'alcoolate complexé au BF_3 , soit en trifluoro(méthoxy)borate (ROBF_3^-) avec un contre ion triméthylsilyle¹⁷⁰, lequel se réarrange fort probablement sous forme de difluoro(méthoxy)borane (ROBF_2) et de TMSF thermodynamiquement plus stable. Ces espèces seront abordées et analysées plus tard dans ce chapitre (voir Section 2.4.3.3). Sans TMSCN, il n'y a pas d'équilibre, les éthers de cyanhydrine **2.81b** et **2.82b** restent inchangés, et les éthers de cyanhydrine **2.79b** et **2.80b** donnent leurs tétrazoles respectifs. C'est ainsi que la question concernant les stéréochimies relatives des éthers de cyanhydrine **2.79b** et **2.80b** a pu, par cette méthode, être élucidée. Toutefois, il nous a été impossible de déterminer celles des éthers de cyanhydrine **2.81b** et **2.82b**. La chiralité des éthers de cyanhydrine proximaux module donc le rendement de la cyclisation, car on observe 10% de rendement pour la pro-*trans* et 56% pour la pro-*cis*. Il faut donc admettre qu'une cyclisation est facilitée par rapport à l'autre et que les énergies des états de transition impliqués sont différentes. Les détails de la cyclisation et de ces états de transition seront discutés plus loin dans le présent chapitre.

2.4.1.2 Diastéréosélectivité dans l'ouverture des acétals

Il a été observé que le ratio initial des éthers de cyanhydrine diffère significativement du ratio de produit obtenu et cela est dû à l'équilibre entre eux. Il faut cependant tenir compte du fait que l'attaque de l'ion cyanure sur l'oxocarbénium est probablement sujette à un certain stéréocontrôle et il a fallu considérer ce point dans l'analyse mécanistique, surtout lorsque des effets électroniques viennent ralentir cet équilibre pour certains substrats. Il existe plusieurs exemples dans la littérature d'ouvertures stéréosélectives de 1,3-dioxolanes et de 1,3-dioxanes par un cyanure impliquant un acide de Lewis^{165b,168,171}. Le mécanisme d'ouverture à l'aide d'un acide de Lewis et d'un nucléophile ainsi que l'origine du stéréocontrôle ont longuement été

débat dans les années 1980 et 1990. Certaines observations laissent envisager un mécanisme de type S_N2 par l'activation de l'un des oxygènes de l'acétal menant à un état de transition pentavalent permettant une stéréospécificité. L'autre mécanisme possible est de type S_N1 passant plutôt par un intermédiaire oxocarbenium qui serait sujet à une forme d'induction asymétrique.

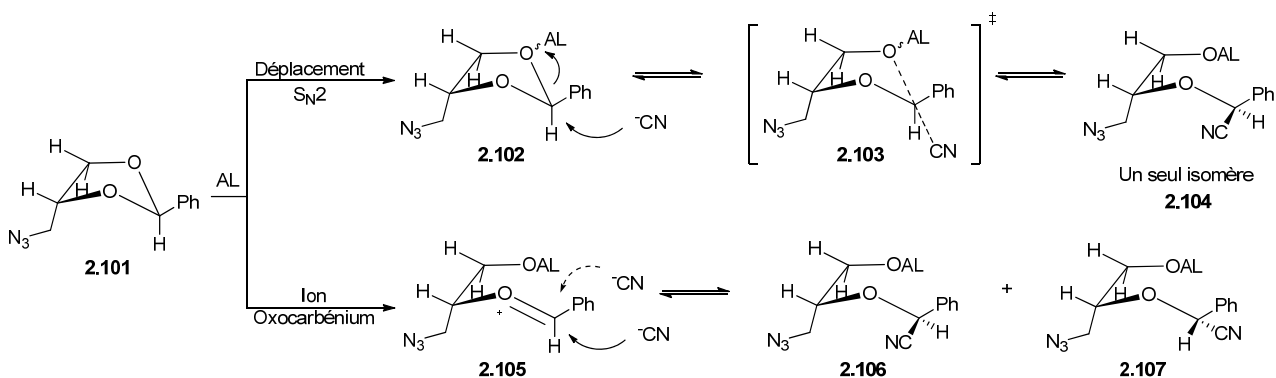


Schéma 2.18 : Deux types possibles de mécanismes impliqués dans l'ouverture des acétals

Ainsi, des études mécanistiques menées par Sammakia et Smith^{172,173,174} ont démontré que selon la nature du substrat utilisé, l'ouverture favorise l'un ou l'autre des mécanismes. En fait, pour certains systèmes la stéréoinduction est très importante et stéréospécifique laissant ainsi présager un mécanisme plutôt de type S_N2 ^{171a,175}. Pour d'autres, cette induction est presque inexistante, donc le mécanisme de type S_N1 ^{172,173} serait ici indiqué. Dans le premier mécanisme, ce serait un déplacement nucléophile direct du complexe oxygène acide de Lewis et dans l'autre, il y aurait un intermédiaire carbocationique (Schéma 2.18). Le Schéma 2.19 montre des exemples de cyanation de 1,3-dioxolanes chiraux effectuée par Johnson et son équipe^{171a} dont le mécanisme proposé est de type plutôt S_N2 . Dans un premier cas, où un acétal dérivé du (2*R*,4*R*)-pentane-2,4-diol est utilisé, l'état de transition **2.113** est favorisé par rapport à **2.114** par l'allongement du lien C-O, lequel se brise en allégeant la tension 1,3-diaxiale entre le Me et le H. Ici, la complexation du BF_3 a tendance à être stéréospécifique et préfère se produire avec l'oxygène voisin d'un groupe axial, évitant ainsi les interactions stériques issues de la

coordination de l'oxygène voisin d'un groupe équatorial^{169,172,175,176}. Dans le second cas **2.115**, il est question d'un substrat ressemblant davantage au produit **2.67**, où l'un des oxygènes est stériquement plus accessible que l'autre et est donc sujet à une complexation sélective comme dans les études de Corcoran¹⁶⁸, mentionnées plus haut.

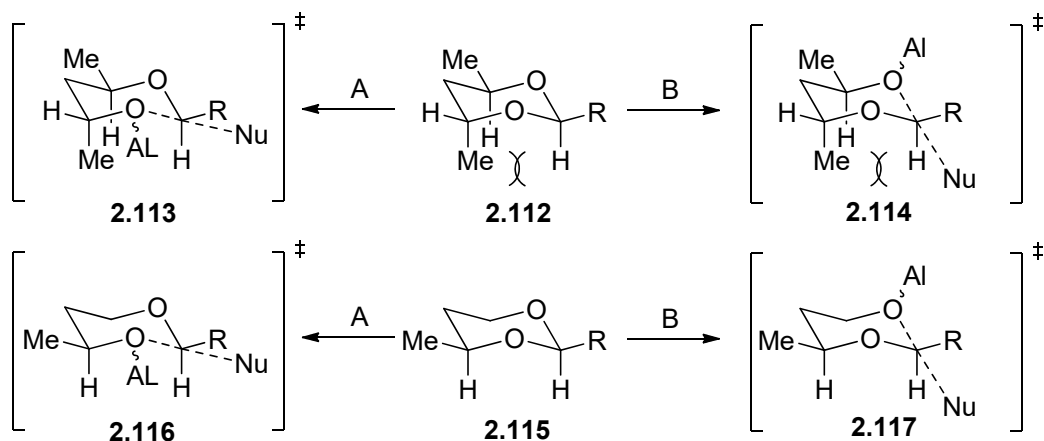
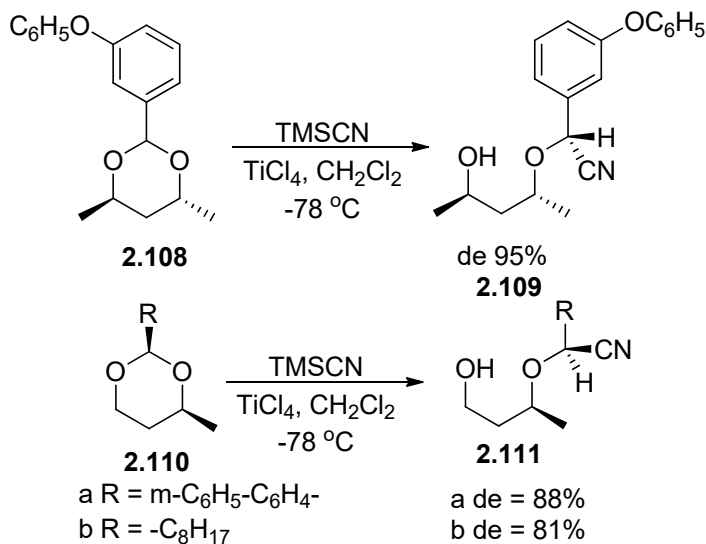


Schéma 2.19 : Cyanation de 1,3-dioxolanes chiraux effectuée par Johnson et son équipe

De plus, il a été démontré par les travaux de Molander et Harr¹⁷⁷ que la sélectivité d'attaque de l'ion cyanure peut être dirigée par la participation d'un groupement éther voisin

qui a le pouvoir de stabiliser l'oxocarbénium. Le mécanisme proposé par cette équipe de recherche (Schéma 2.20) montre que plus R^1 et R^3 sont volumineux, meilleure est la diastéréosélectivité. Cette observation est cohérente avec l'intermédiaire **2.120b** de plus basse énergie lorsque ces deux groupements (R^1 et R^3) sont en position pseudo-équatoriale. Dans ce même article, Molander et Harr montrent également que si le groupe participant OR^2 est trop encombré (OTBS), qu'il a une basicité de Lewis moindre (OTBS) ou qu'il est protégé par un groupe électroattracteur (OAc), la stabilisation de l'oxocarbénium par participation de ce groupe se retrouve nettement amoindrie et les ratios chutent à 1:1. Ainsi, à la lumière de ces observations, l'intermédiaire **2.120b** plus rigide permet une meilleure stéréoinduction par rapport à une induction asymétrique [1,4] qui aurait lieu sur l'intermédiaire acyclique **2.119**.

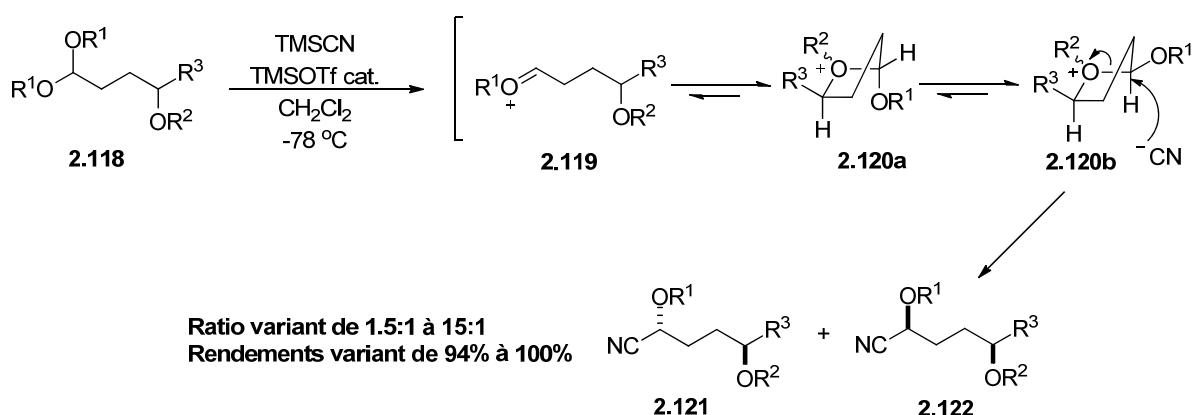


Schéma 2.20 : Stéréoinduction par stabilisation de l'oxocarbénium selon Molander

Il semble que la thèse du compromis entre les deux mécanismes soit la plus appropriée pour expliquer l'induction asymétrique^{168,174,178}. Les tendances observées dans les divers exemples relatés dans la littérature sont que la réaction n'est pas totalement stéréospécifique et parfois pas du tout¹⁷⁴. Il faut donc impliquer un intermédiaire ayant un caractère oxocarbénium qui permettrait en quelque sorte un certain équilibre entre les divers isomères (comme au Schéma 2.20) avant l'attaque du nucléophile. Cependant, le mécanisme ne peut pas, non plus, être purement S_N1 . Au regard du modèle de Molander et Harr¹⁷⁷ et d'autres études décrites plus

loin, l'induction asymétrique serait due à une participation du groupe voisin qui stabilise l'oxocarbenium par une interaction électrostatique en venant en quelque sorte le coordonner. Le complexe (alkoxyde - acide de Lewis) et l'oxocarbenium peuvent ainsi former une paire d'ions de contact (paire d'ions serrés) bloquant une des faces ou trajectoires d'attaque^{174,178} et donnant aussi un pseudo-oxocarbenium^{165b}. Les faces d'attaque *Re* et *Si* de l'oxocarbenium prochiral deviennent ainsi diastéréotopiques, car l'une des faces devient nécessairement plus encombrée que l'autre. Conformément aux observations de Molander, la stabilité de ces états de transition serait principalement régie par les interactions stériques au sein du substrat utilisé, par la basicité du groupe voisin, par la nature de l'acide de Lewis et du solvant¹⁷⁸. D'ailleurs, Corcoran¹⁶⁸ ainsi que Sammakia et Smith¹⁷⁴ ont également observé certains effets de solvant sur la diastéréosélectivité. Les ratios semblent aussi affectés par la nature du nucléophile; les nucléophiles faibles exalteraient le caractère carbocationique des intermédiaires dans la réaction¹⁷⁴.

Les Schémas 2.21 et 2.22 montrent différents états de transition plausibles inspirés par les modèles précédemment présentés, les études approfondies de Denmark et Almstead^{169,179} et le modèle proposé par Bartlett et Johnson¹⁷⁸ (Schéma 2.24) en ce qui concerne l'attaque du cyanure sur l'oxocarbenium, où ce dernier pourrait être stabilisé par les groupes voisins basiques¹⁷⁸. En considérant les acétals et les cétals étudiés dans la méthode jusqu'à présent, l'oxygène du groupement de la chaîne latérale ROBF₃⁻, ROBF₂ ou ROTMS pourrait faire figure de bon agent stabilisateur. Plus la basicité de ce groupe est élevée, plus son pouvoir stabilisant devrait être élevé. Dans le système étudié, l'azoture détient aussi un certain caractère basique, car il a été démontré par Aubé et son équipe¹⁸⁰ qu'il peut réagir avec des cétones en présence d'acide de Lewis et mener à un produit de réarrangement de Boyer-Schmidt-Aubé. L'hypothèse que l'azoture puisse agir également en tant qu'agent stabilisateur de l'oxocarbenium pour nos substrats pourrait être appuyée par l'observation de ce produit de réarrangement pour certains des substrats étudiés précédemment. Cette transformation chimique, qui sera discutée plus loin dans ce chapitre, s'effectue aussi en présence d'une petite quantité d'eau, ou bien lorsqu'il n'y a pas de TMSCN dans la réaction. Sans rejeter cette dernière hypothèse, au meilleur de notre

connaissance, il n'existe pas d'exemple d'induction de sélectivité d'attaque sur des oxocarbéniums stabilisés par un azoture proximal. Dans un autre ordre d'idées, l'oxocarbénium ou pseudo-oxocarbénium dans les états de transition devrait approcher une géométrie planaire (sp^2), mais pourrait être légèrement pyramidale à cause de la stabilisation par la chaîne latérale^{169,171a,178}.

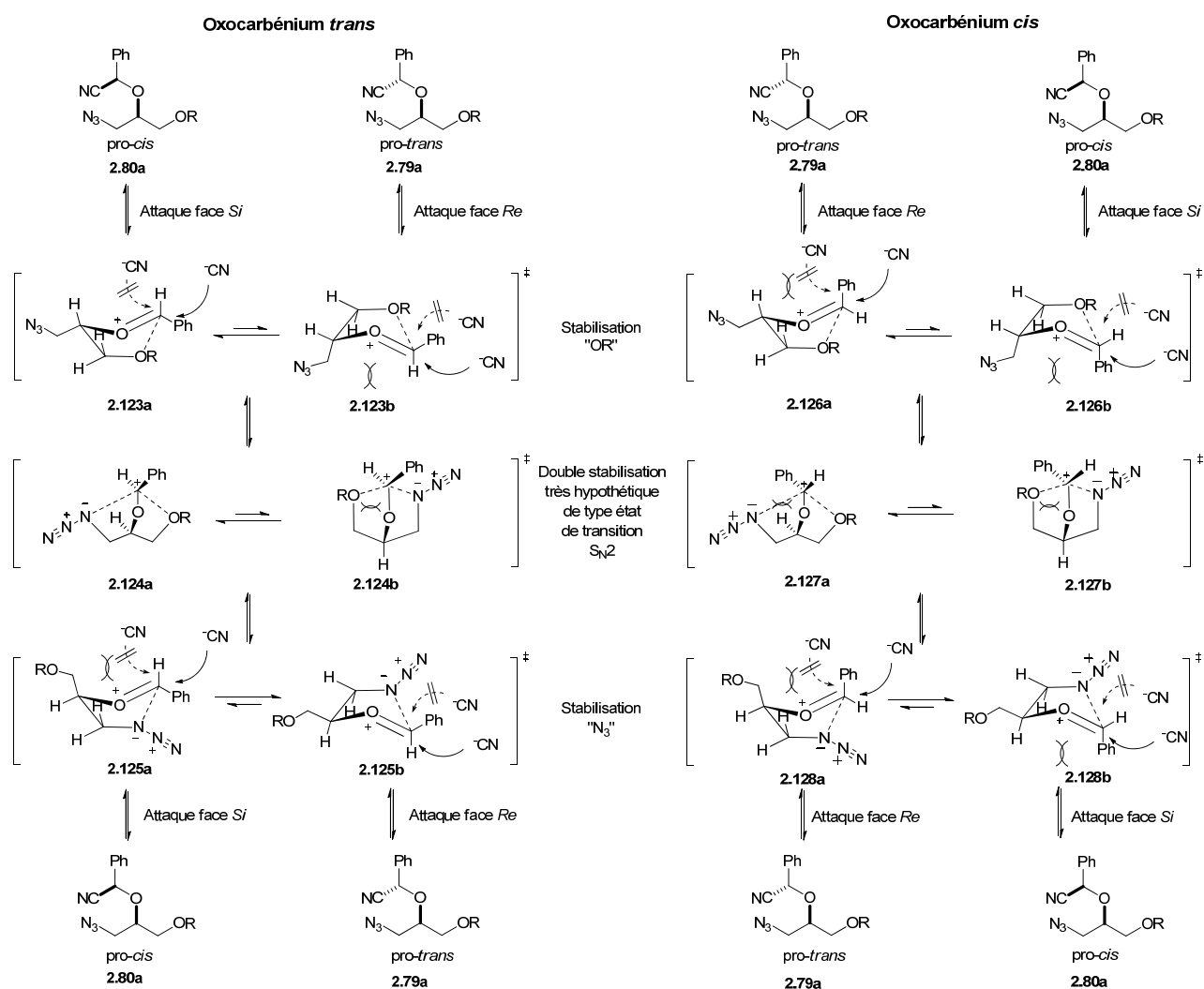


Schéma 2.21 : États de transition proposés avec participation des groupes voisins pour la formation des éthers de cyanhydrine proximaux

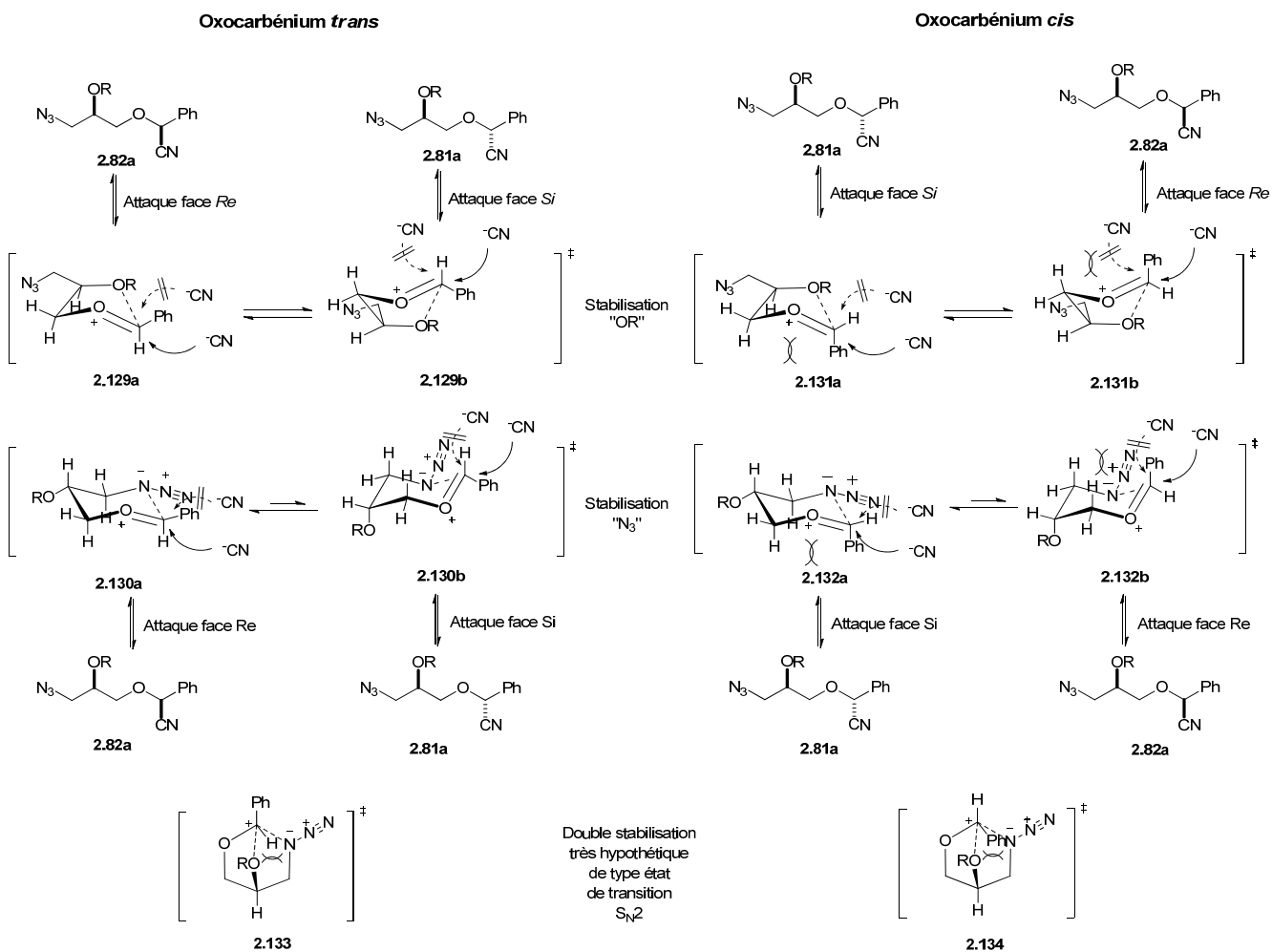
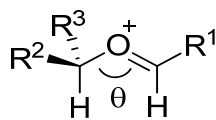


Schéma 2.22 : États de transition proposés avec participation des groupes voisins pour la formation des éthers de cyanhydrine distaux



2.135

Schéma 2.23 : Effet de la tension allylique sur les oxocarbéniums

Avant d'analyser les Schémas 2.21 et 2.22, certains effets stériques sont à prendre en considération. D'abord, plusieurs constats sont ressortis des études théoriques de Houk et ses collègues¹⁸¹ sur les oxocarbéniums. Les oxocarbéniums 1,2-disubstitués de géométrie *trans* sont en moyenne plus stabilisés par une énergie de l'ordre de 2 kcal•mol⁻¹ par rapport à la géométrie *cis*. Les effets de tension allylique 1,3 sont généralement beaucoup plus importants que dans le motif carboné analogue (alcène). En fait, le lien C=O (1,2 Å) est plus court que le lien C=C (1,32 Å) ce qui a pour effet de rapprocher les groupes en 1 et 3. Cela confère une augmentation de la tension allylique, qui a pour effet d'allonger légèrement le lien C-O et d'augmenter l'angle θ (Schéma 2.23). Selon Houk, la tension allylique 1,2 est moindre que dans le système purement carboné correspondant, car le doublet non liant de l'oxonium est stériquement moins demandant qu'un atome d'hydrogène.

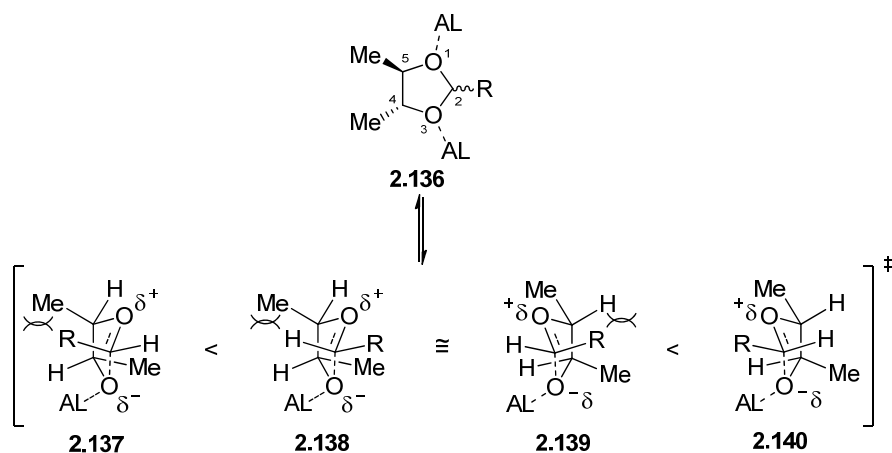


Schéma 2.24 : États de transition proposés par Bartlett et Johnson

Le Schéma 2.24 présente le modèle proposé par Bartlett et Johnson¹⁷⁸ avec l'acétal dérivé du (2*R*,3*R*)-butane-2,3-diol. Selon où l'acide de Lewis effectue l'ouverture du 1,3-dioxolane, les interactions entre les groupements de C4 et C5 et le groupe en C2 seront diminuées ou exaltées. Lorsque l'acide de Lewis se coordonne à un des oxygènes, par exemple O1, en favorisant le départ de celui-ci, le lien O1-C2 s'allonge et le lien C2-O3 raccourcit. Cela a donc pour effet d'augmenter les interactions stériques entre R et le méthyle sur C4 et de les diminuer entre R et le méthyle sur C5. L'état de transition **2.137** est donc le plus défavorisé, les

états **2.138** et **2.139** le sont un peu moins et le **2.140** est celui qui présente les interactions stériques minimales.

Les oxocarbéniums *cis* 1,2-disubstitués sont d'emblée moins stables que les *trans*, donc les états de transition présentés aux Schémas 2.21 et 2.22, où l'oxocarbénium est *trans*, sont nécessairement plus stabilisés¹⁸². Les conformations où le C-H du carbone lié à l'oxocarbénium est éclipsé par le lien C=O sont aussi avantageées¹⁷⁴. Donc, comme illustré au Schéma 2.21, les états de transition pseudo-diéquatoriaux **2.123a** et **2.125b** sont ceux qui présentent le moins d'interactions stériques déstabilisantes. L'état de transition **2.123a** est celui des deux éthers de cyanhydrine proximaux qui est probablement le plus favorisé si on considère le groupe -OR comme étant plus basique par rapport à l'azoture et cette voie réactionnelle favorise la formation de l'éther de cyanhydrine pro-*cis* **2.80a** qui est celle menant au tétrazole majoritaire *cis*. La différence entre les interactions stériques de **2.129a** et de **2.129b** est certes plus difficile à cerner, mais entre **2.130a** et **2.130b**, l'état de transition chaise diéquatorial est vraisemblablement le plus stable. Les états de transition **2.124a**, **2.124b**, **2.127a**, **2.127b**, **2.133** et **2.134** sont des états très hypothétiques où il y aurait une double stabilisation par une forme de chélation de l'oxocarbénium, un peu à l'image d'un état de transition « pentavalent » dans une réaction de type S_N2. Cependant, parmi ces états de transition proposés, **2.124b**, **2.127a** et **2.127b** sont défavorisés par des effets de tension allylique plus élevés et les états **2.133** et **2.134** sont aussi défavorisés par ces mêmes effets et de surcroît par des interactions semblables à celles de type *syn*-pentane. L'état de transition doublement stabilisé **2.124a** serait le plus envisageable. Dans une éventuelle étude théorique en DFT, tous ces états de transition pourraient être investigués dans le but d'évaluer leurs énergies relatives et leurs validités. Enfin, pour tous les états de transition en forme d'enveloppe, il faut considérer une certaine tension du cycle due à la tension d'éclipse (tension de Pitzer¹⁸³) et une légère tension angulaire (tension de Baeyer¹⁸⁴) inhérentes à un cycle de type cyclopentane. Ces tensions sont cependant quasi-absentes dans un état de transition de type chaise.

2.4.1.3 Effet de la stéréochimie relative de l'acétal de départ

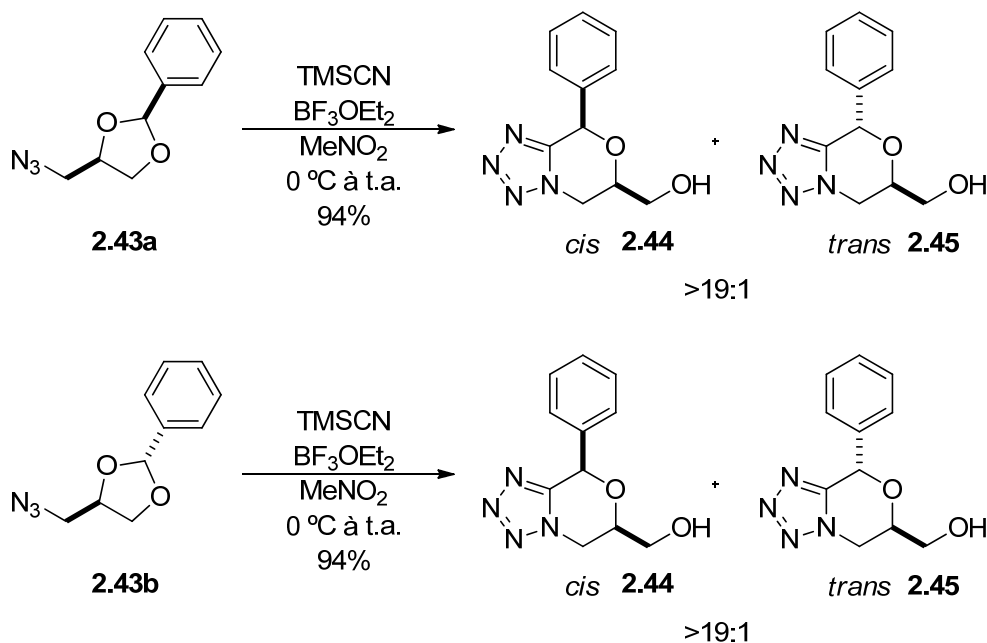


Schéma 2.25 : Comparaison des diastéréoisomères du 1,3-dioxolane de départ dans la méthode de synthèse

Évidemment, compte tenu que l'acétal de départ est un mélange de diastéréoisomères d'environ 1,5:1 pour les 1,3-dioxolanes, il s'avérait impératif de tester la réaction sur chacun d'eux pris individuellement afin de vérifier si la stéréochimie du produit de départ avait une influence sur le résultat de la réaction. Le Schéma 2.25 montre que finalement la stéréochimie relative de l'acétal de départ n'a aucun impact notable sur le ratio des produits et le rendement de la réaction. C'est un argument de plus qui laisse entendre qu'il y a bien un équilibre dynamique entre les éthers de cyanhydrine et qu'aucune forme de sélectivité d'ouverture des acétals ne peut expliquer ce ratio entre les deux tétrazoles. Une fois de plus, ceci permet aussi de conforter la thèse qu'il faut alors exclure toute forme de stéréospécificité dans la réaction globale. Donc, un mécanisme d'ouverture qui serait de type S_N2 et sans équilibre est à exclure pour la plupart des substrats de départ, mais pourrait être vraisemblable pour des substituants fortement électroattracteurs en position 2 du 1,3-dioxolane (voir la Section 2.6). L'équilibre

entre les éthers de cyanhydrine pourrait cependant s'effectuer par des inversions S_N2 multiples (épimérisation du centre asymétrique) dues à la présence d'un excès des ions cyanures nucléophiles et à la présence du BF_3 (Section 2.4.2 et Schéma 2.30). Dans le cas du 2-phényl-1,3-dioxolane **2.67** le ratio de départ était de l'ordre de >95:5 et au final, le ratio des tétrazoles est de seulement 3:1 (Schéma 2.11, Section 2.3), ce qui est compatible avec l'hypothèse mécanistique proposée impliquant des équilibres entre les éthers de cyanhydrine. Ce serait effectivement la différence de stabilité des états de transition de la cyclisation des tétrazoles qui régirait l'issue de la réaction en termes de diastéréosélectivité.

2.4.2 Équilibres présents dans la réaction

Il a été souligné précédemment que l'explication la plus plausible pour une telle issue diastéréoisomérique dans cette synthèse de tétrazoles, en considérant le faible ratio diastéréoisomérique des éthers de cyanhydrine observé pendant la réaction, serait reliée à un équilibre dynamique entre ceux-ci. Par conséquent, les différents équilibres à l'œuvre seront ici abordés.

2.4.2.1 Équilibres entre les diastéréoisomères des acétals et des cétals

Dans l'analyse mécanistique, même si la stéréochimie du produit **2.43** n'a pas d'impact sur la diastéréosélectivité de formation du tétrazole final, il faut tout de même considérer la possibilité que cet acétal *cis* ou *trans* peut s'isomériser en présence de l'acide de Lewis (Schéma 2.26). Cette interconversion des diastéréoisomères est analogue en quelque sorte au phénomène de la mutarotation chez les sucres. Compte tenu de l'observation faite avec les diastéréoisomères pris séparément, illustrée au Schéma 2.25 à la Section 2.4.1.3, cette isomérisation ne devrait apparemment pas avoir d'impact majeur sur le résultat final de la réaction, mais elle pourrait être impliquée dans le mécanisme de l'équilibre entre les différents

éthers de cyanhydrine (Schéma 2.30), surtout parce que ces deux diastéréoisomères n'ont pas nécessairement le même niveau de stabilité.

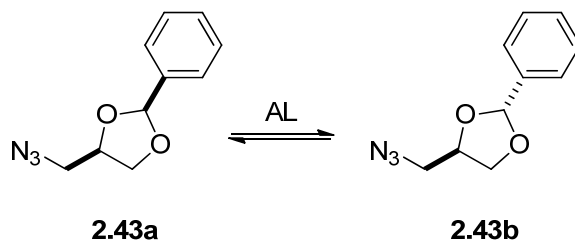


Schéma 2.26 : Interconversion des diastéréoisomères du 4-(azidométhyl)-2-phényl-1,3-dioxolane

L'isomérisation nécessite la formation d'un intermédiaire oxocarbénium qui peut s'isomériser selon plusieurs modes¹⁷⁴ décrits au Schéma 2.27. Plus précisément, ces modes sont la rotation autour du lien σ , une inversion sp^2 de l'oxygène de l'oxocarbénium et une rotation autour du lien π . Les deux derniers modes impliquent donc un changement de géométrie.

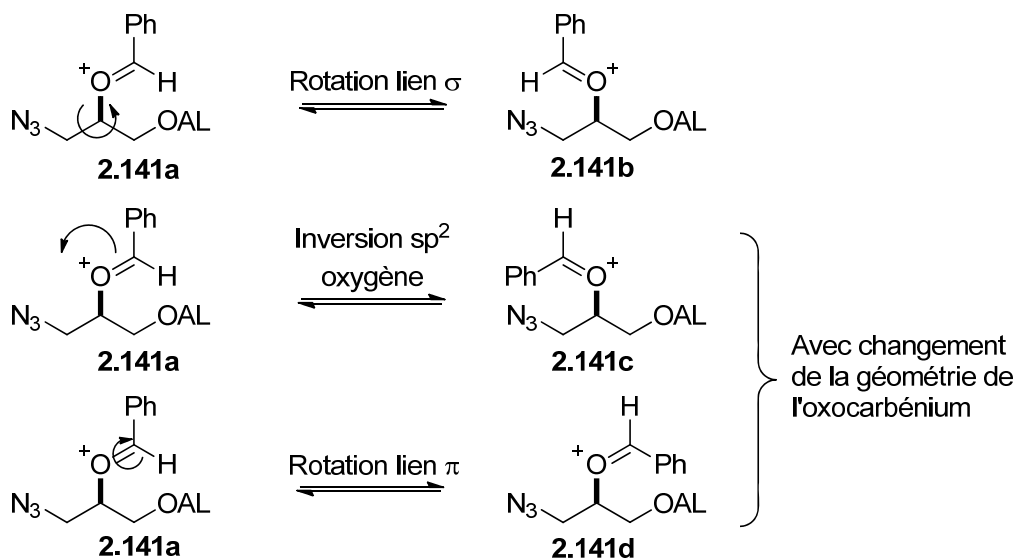


Schéma 2.27 : Modes d'isomérisation de l'oxocarbénium

2.4.2.2 Équilibre entre les éthers de cyanhydrine

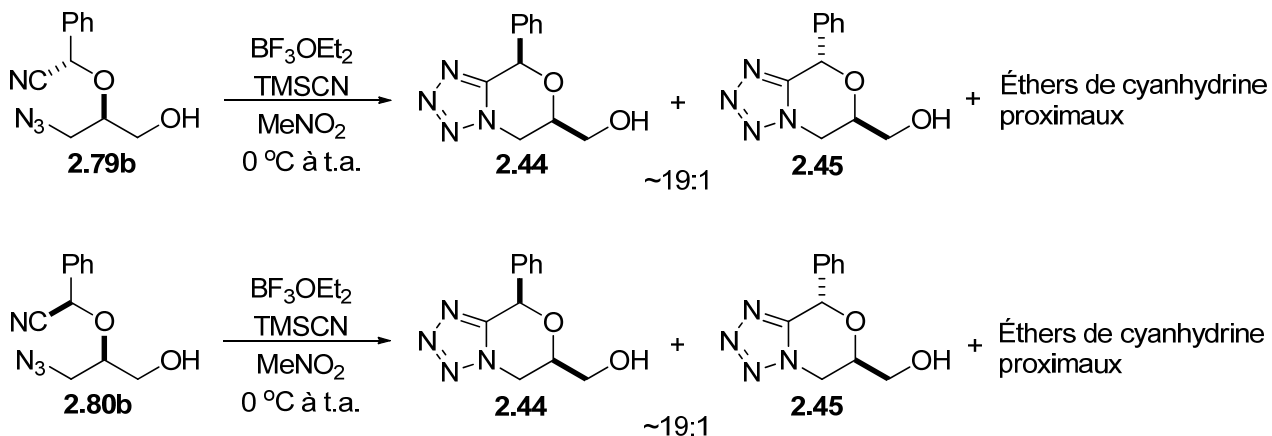


Schéma 2.28 : Étude des éthers de cyanhydrine pro-*trans* et pro-*cis*

Contrairement à ce qui est observé pour la cyclisation des éthers de cyanhydrine resoumises sous des conditions avec seulement le BF_3OEt_2 et du nitrométhane (Schéma 2.17), avec en plus du TMSCN , les éthers de cyanhydrine pro-*cis* et pro-*trans* sont de nouveau impliqués dans un équilibre. Cela permet aux intermédiaires **2.79b** et **2.80b** pris séparément de former les deux tétrazoles **2.44** et **2.45** dans des rapports correspondants à celui observé pour la réaction complète partant des acétals. Il faut noter qu'il n'y a pas eu d'apparition notable des éthers de cyanhydrine distaux dans les deux réactions de contrôle illustrées au Schéma 2.28, mais que tous les éthers de cyanhydrine proximaux se sont équilibrés à son épimère respectif et que les conversions vers les produits cyclisés n'étaient pas complètes dans ces études par RMN.

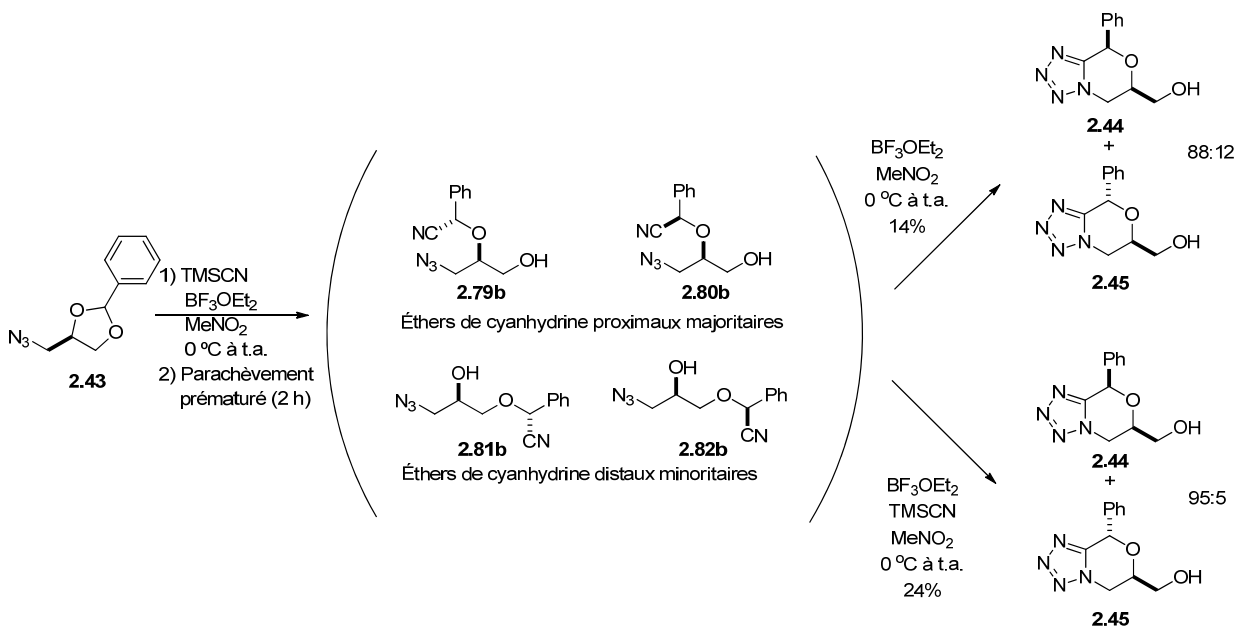
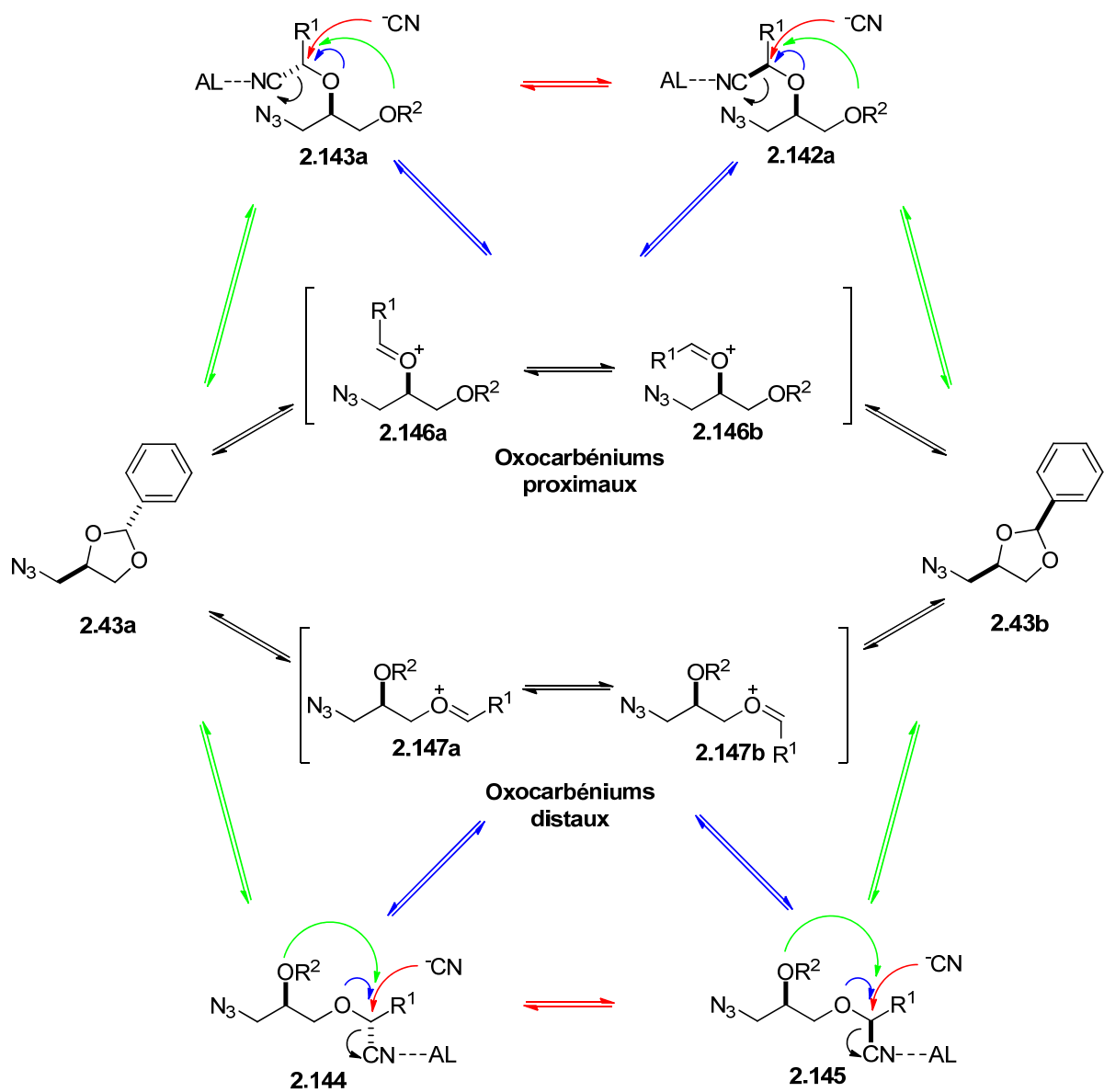


Schéma 2.29 : Étude sur le mélange de tous les éthers de cyanhydrine

Le mélange des quatre éthers de cyanhydrine obtenu par un parachèvement prématuré de la réaction, après que la presque totalité des acétals de départ a été consommée, a également été étudié dans son ensemble pour vérifier l'effet du TMSCN. Une fois ce mélange purifié, il a été resoumis à seulement du BF₃OEt₂ et du nitrométhane, dans un premier essai, et ensuite avec en plus du TMSCN, dans un second essai. Avec le BF₃OEt₂ seul, un rendement de seulement 14% et un ratio diastéréoisomérique de 88:12 ont été obtenus. Pour le cas où le TMSCN est présent, le rendement grimpe à 24% et le ratio augmente à 95:5. Cette observation vient conforter la thèse de l'importance du TMSCN dans l'équilibre avec les éthers de cyanhydrine parachevés e.i. avec la fonction alcool. En fait, le rendement et le ratio supérieur s'expliqueraient par un déplacement de l'équilibre vers l'éther de cyanhydrine pro-*cis* qui est consommé plus rapidement que la pro-*trans*, car sa cyclisation est la plus favorisée par rapport à la pro-*trans* (discuté à la Section 2.4.3). Ce déplacement de l'équilibre assurerait donc une certaine concentration de cet éther de cyanhydrine au cours de la réaction dans le milieu réactionnel et, du même coup, il aurait pour effet d'accélérer l'augmentation de la concentration du tétrazole

cis. Il faut que l'étape cinétiquement limitante soit la cyclisation 1,3-dipolaire, car si elle était plus rapide, le ratio final serait similaire au ratio initial des éthers de cyanhydrine. Par ailleurs, plus l'équilibre entre les éthers de cyanhydrine est rapide et si leur ratio s'approche de 1:1, plus il faut attribuer à l'étape déterminante le contrôle du ratio final des tétrazoles *cis* et *trans*. Le TMSCN aurait donc pour rôle de promouvoir et d'accélérer l'équilibre entre les éthers de cyanhydrine. Le Schéma 2.30 (où les couleurs des flèches du mécanisme sont associées aux flèches d'équilibre de même couleur) montre comment un apport d'ions cyanures pourrait contribuer et intervenir dans l'équilibre. Il se pourrait que l'équilibre entre les éthers de cyanhydrine s'effectue par des inversions S_N2 multiples¹⁸⁵ (ou un mécanisme limite¹⁸⁶ entre S_N2 et S_N1) par la présence d'une plus grande concentration des ions cyanures nucléophiles et par la présence du BF₃ complexé au nitrile qui pourrait en faire un meilleur groupe partant. Reste à savoir si le léger excès de TMSCN dans la version originale de la réaction à partir des acétals est vraiment nécessaire à l'équilibre ou si l'oxygène dans le complexe ROBF₃⁻ ou le ROBF₂ à proximité aurait un effet similaire sur cet équilibre (pas un alcool comme dans les réactions de contrôle au Schéma 2.17, au Schéma 2.28 et au Schéma 2.29). En effet, dans ce cas, la réaction inverse intramoléculaire menant à la fermeture de l'acétal par S_N2 (*5-exo-tet*) avec la chaîne ROBF₃⁻ avec expulsion de l'ion cyanure, que ce dernier soit ou pas complexé par le BF₃, serait envisageable (Schéma 2.30), au même titre qu'un mécanisme passant par une élimination du cyanure régénérant ainsi l'oxocarbénium avant la fermeture de ce cycle. Dans le cas où les éthers de cyanhydrine ont été parachevés, il se pourrait que l'alcool (ou un complexe de cet alcool avec le BF₃) ne soit plus assez nucléophile pour effectuer cette réaction de fermeture par substitution et que ce serait pour cette raison que l'équilibre *pro-cis/pro-trans* n'est pas possible sans un apport d'ion cyanure et que, en plus, les éthers de cyanhydrine distaux ne sont pas régénérés et observés au courant des réactions illustrées au Schéma 2.28. Finalement, pour que **2.144** et **2.145** puissent former leurs congénères **2.142a** et **2.143a** menant aux tétrazoles, il faut qu'il y ait une transposition de l'oxocarbénium en position proximale, ce qui implique un retour à la forme acétal qui ne semble pas avoir lieu pour ces éthers de cyanhydrine parachevés (R-OH), compte tenu que le processus inverse (formation d'éthers de cyanhydrine distaux) n'a pas lieu (Schéma 2.28).



Note: les couleurs des flèches du mécanisme sont associées aux flèches d'équilibre de même couleur.

Schéma 2.30 : Condensé des mécanismes plausibles d'équilibration des éthers de cyanhydrine

2.4.3 Cyclisation des éthers de cyanhydrine

La cycloaddition 1,3-dipolaire de cette méthode a clairement été facilitée par l'activation par le BF₃. Des études en RMN du bore (¹¹B) ont révélé que lorsque les éthers de cyanhydrine pro-*cis* **2.80b** et pro-*trans* **2.79b** sont mis en présence de BF₃OEt₂, il y a formation d'un léger et large pic relié à un nouveau complexe de BF₃ possiblement avec le nitrile et/ou avec le tétrazole en cours de réaction. Ce complexe est en équilibre avec celui de l'éther diéthylique, mais de façon très minoritaire. En fait, le tétrazole seul plus concentré mis en présence de BF₃OEt₂ donne deux larges pics dans cette zone aussi. Une expérience contrôle avec de l'éthanol (pour mimer la fonction alcool des éthers de cyanhydrine) ne donnait pas un tel signal et une autre avec de l'acétonitrile révélait un léger pic similaire et au même endroit. Ces observations viennent appuyer l'idée d'activation du nitrile par le BF₃ dans le mécanisme réactionnel.

2.4.3.1 États de transition

Le ratio final des tétrazoles *cis* et *trans* est principalement régi par l'étape déterminante de la cyclisation 1,3-dipolaire. Le Schéma 2.31 montre les états de transition de conformation chaise des éthers de cyanhydrine pro-*cis* et pro-*trans*. Il est possible de constater que l'état de transition **2.151a** représente le conformère de plus basse énergie, car les groupes R¹ et CH₂OR² sont tous deux équatoriaux, minimisant ainsi les interactions stériques. Alors, ce chemin réactionnel représente celui qui possède qualitativement la plus basse barrière d'énergie et est donc le plus rapide. L'autre forme chaise **2.151b** de cet état de transition est nettement défavorisée par les interactions 1,3-diaxiales. Pour les éthers de cyanhydrine pro-*trans*, l'un et l'autre des états de transition chaise **2.150a** et **2.150b** présentent un groupement en position axial qui dans les deux cas génère des interactions stériques défavorables qui augmentent ainsi l'énergie de ce chemin réactionnel. Il est donc plus lent que pour l'éther de cyanhydrine pro-*cis*.

Ces constats expliquent donc la prépondérance de l'isomère *cis* par rapport au *trans*. Des études en DFT pourraient permettre d'étudier de façon plus détaillée ces différents états de transition.

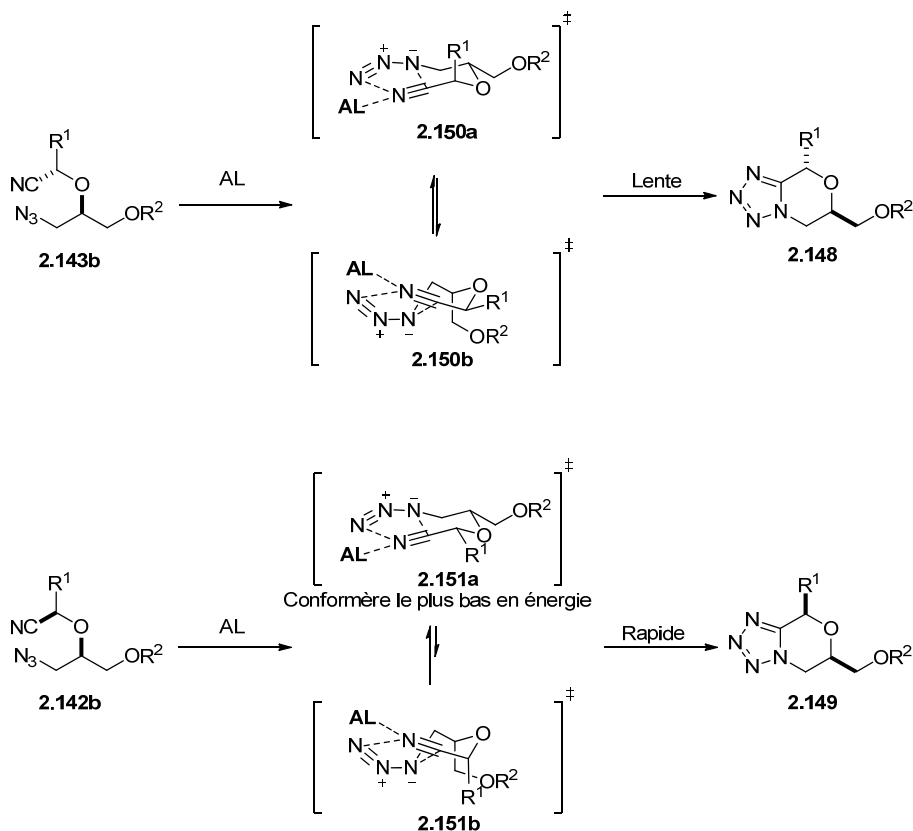


Schéma 2.31 : États de transition de la cycloaddition

Il a été avancé précédemment que la cyclisation 1,3-dipolaire pouvait s'effectuer de façon légèrement asynchrone et que la complexation du BF_3 sur le nitrile pouvait exalter ce phénomène, ce qui affecterait la forme de l'état de transition et le profil réactionnel. En fait, un intermédiaire zwitterionique **2.152** (Schéma 2.32) serait envisageable et la cyclisation passerait ainsi par deux états de transition. Cet intermédiaire a été proposé par Noodleman et Sharpless^{80,97} dans des études mécanistiques sur les cycloadditions intermoléculaires entre un azoture inorganique et un nitrile en présence d'un acide de Lewis. Selon eux, cet intermédiaire ne serait cependant pas impliqué dans les cyclisations avec des azotures organiques (comme dans cette situation), bien qu'ils n'aient toutefois pas investigué l'effet du BF_3 . Par ailleurs, dans

le Chapitre 1, il a été souligné que les tétrazoles sont susceptibles d'être impliqués dans un équilibre avec l'azidoazométhane. Le Schéma 2.32 montre à quoi ressemblerait un tel équilibre (produits **2.44** et **2.155a**). Expérimentalement, cet équilibre n'a pas été observé ni en RMN et ni en IR. Des études DFT, qui sont décrites au Chapitre 4, concernant ce phénomène impliquant des molécules de la famille des benzodiazidodiazines ont été effectuées avec succès pour prédire le sens de ces équilibres. Il a été possible d'appliquer cette même approche pour calculer la différence d'énergie entre ces deux isomères, et ce, pour les tétrazoles *cis* **2.44** et *trans* **2.45** avec les formes *cis* et *trans* de leurs équivalents azidoazométhines **2.155a-b**. Le Tableau 2.6 résume les valeurs obtenues à l'aide du logiciel Spartan¹⁶⁰ dans différents niveaux de théorie (fonctionnelles et bases de Pople¹⁶¹) ainsi qu'avec un modèle de solvant (SM8) implicite polaire (nitrométhane) et un non polaire (hexane). Peu importe la méthode et le système de solvant tentés, les isomères fermés **2.44** et **2.45** sont systématiquement thermodynamiquement plus stables que leurs versions ouvertes **2.155a-b**. Il est intéressant de noter que le nitrométhane plus polaire est le solvant qui favorise (4,36 kcal•mol⁻¹ pour **2.44** et 3,74 kcal•mol⁻¹ pour **2.45**) le plus la forme tétrazole (plus polaire par rapport à l'azidoazométhane) comparativement à l'hexane moins polaire, ce qui vient corroborer la théorie abordée au Chapitre 4. Enfin, les énergies ont été calculées pour les états de transition qui mèneraient de leurs formes fermées **2.44-2.45** à leurs formes ouvertes **2.155a-b** (Tableau 2.6).

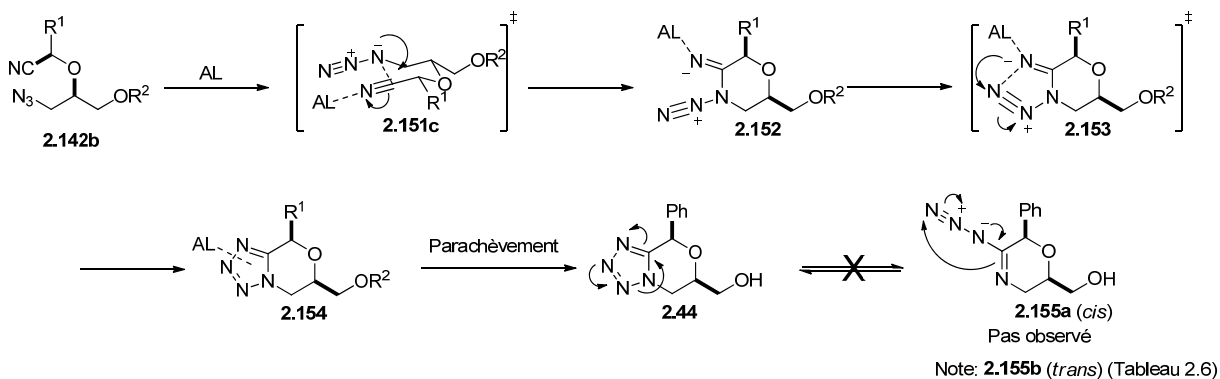


Schéma 2.32 : Cyclisation asynchrone et équilibre tétrazole-azidoazométhane pour le tétrazole oxabicyclique

Tableau 2.6 : Résultats des calculs théoriques montrant les différences d'énergie (ΔG°) entre les tétrazoles **2.44-2.45** et les azotures d'imidoyle **2.155a-b** ainsi que les états de transition impliqués.

Entrées	Niveaux de théorie	Modèles de solvant	<i>Cis</i> ΔG° kcal·mol ⁻¹ 2.44 à 2.155a	<i>Trans</i> ΔG° kcal·mol ⁻¹ 2.45 à 2.155b	<i>Cis</i> ΔG° kcal·mol ⁻¹ (É.T.) 2.44 à 2.155a	<i>Trans</i> ΔG° kcal·mol ⁻¹ (É.T.) 2.45 à 2.155b
A	B3LYP/6-31G*	Vide	-12,22	-13,58	25,36	26,39
B	B3LYP/6-311++G**	Vide	-8,75	-9,49	23,43	24,42
C	B3LYP/6-31G*	SM8/MeNO ₂	-19,96	-20,96	30,96	32,10
D	B3LYP/6-31G*	SM8/Hexane	-15,60	-17,22	27,68	28,88
E	MP2/6-31G*	Vide	-12,93	-14,91	32,18	33,34
F	Hartree-Fock/6-31G*	Vide	-14,52	-15,69	37,68	38,72

2.4.3.2 Étude en « React IR »

La cyclisation 1,3-dipolaire est l'étape limitante de la réaction, car comme mentionné plus haut, les éthers de cyanhydrine sont rapidement formés en début de réaction (environ 1 h) et la cyclisation progresse plus lentement sur une période de temps de 12 h. Le ratio diastéréoisomérique observé est dû à la stabilité relative des états de transition présentés au Schéma 2.31.

La Figure 2.4 montre un suivi de l'évolution de la réaction de cyclisation des éthers de cyanhydrine pro-*trans* **2.156a** et pro-*cis* **2.157a** à l'aide d'une analyse en « React IR ». Le pic étudié se retrouve dans une zone dégagée et avec très peu de contributions des autres types d'absorption IR. En effet, il correspond au pic d'absorption combiné, et donc isochrone, de l'azoture et du nitrile à environ 2100 cm⁻¹. À mesure que la réaction évolue, ce pic diminue en intensité (aire de surface) et le pic correspondant au tétrazole à environ 1000 cm⁻¹ augmente en intensité. Il faut préciser que la dimension de la profondeur des diagrammes illustrés à la Figure 2.4 correspond à la progression du temps (en heure) à partir du temps 0. Cette expérience

permet de constater que la cyclisation de l'éther de cyanhydrine pro-*trans* **2.156a** s'avère nettement plus lente que celle de l'éther de cyanhydrine pro-*cis* **2.157a**. Une fois de plus, l'utilisation des éthers de cyanhydrine isolés sous forme neutre (alcool) a pour conséquence d'inhiber la réaction de cyclisation, qui ne se rend pas jusqu'à complétion au contraire de la réaction à partir de l'acétal. À la suite de ces expériences, il a été possible de constater que si la réaction est réalisée avec un éther de cyanhydrine protégé par TMS **2.158** (Schéma 2.33) et 2,2 équivalents de BF_3OEt_2 , on obtient une cyclisation complète, et ce, sans équilibration de l'éther de cyanhydrine. Cette observation vient appuyer une autre hypothèse qui sera discutée dans la prochaine section.

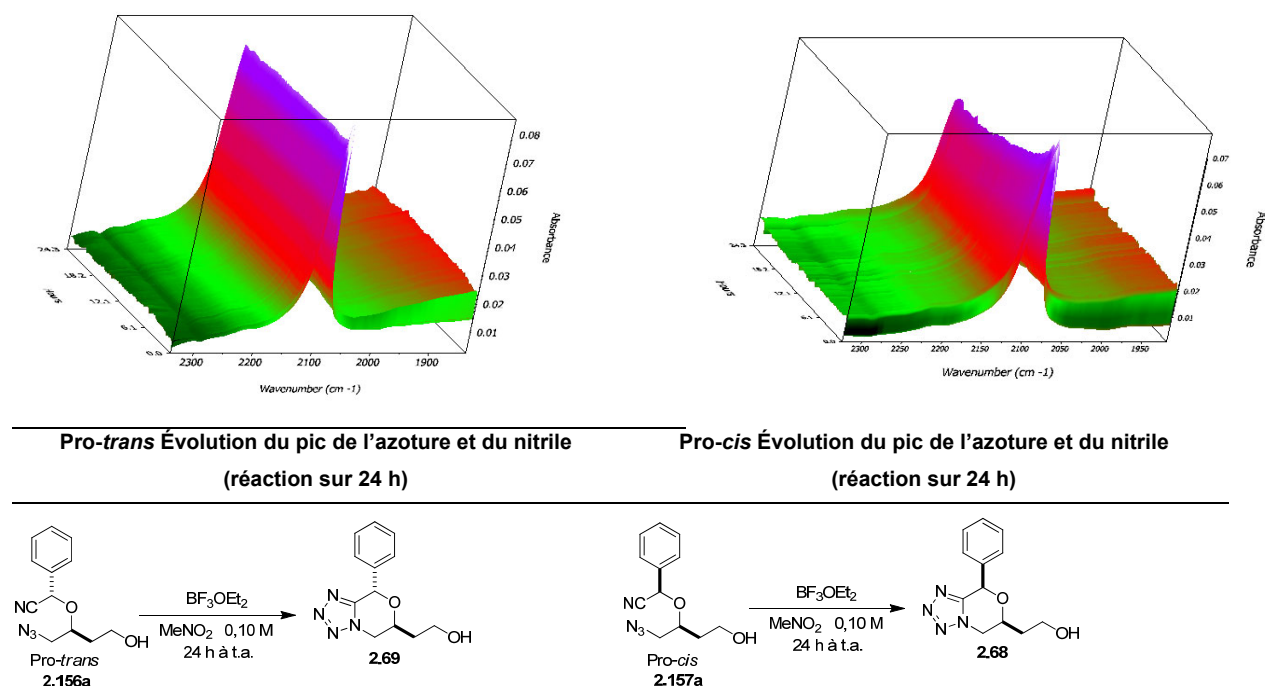


Figure 2.4 : Profil d'absorption en « *React IR* » durant la réaction de cyclisation des éthers de cyanhydrine

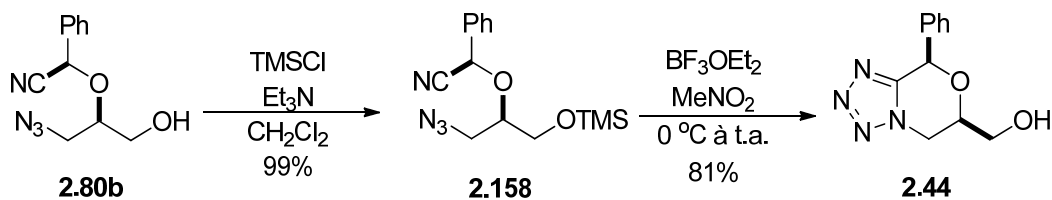


Schéma 2.33 : Réaction avec la version triméthylsilylé de l'éther de cyanhydrine

2.4.3.3 Étude en spectrométrie de masse

Lorsque l'on utilise des acétals analogues à **2.43** ayant des dimensions de cycle plus grandes **2.67** et **2.70**, les tétrazoles correspondants présentent une chaîne latérale plus étendue. Paradoxalement, il serait attendu que la différence d'énergie entre les deux paires d'états de transition de type chaise de la cyclisation des éthers de cyanhydrine pro-*cis* et pro-*trans* (Schéma 2.31) soit plus prononcée (plus d'interactions stériques pour les états défavorisés) et mène à un meilleur ratio diastéréoisomérique, mais une baisse de sélectivité (3:1 pour **2.67** et 1:1,2 pour **2.70**) a plutôt été observée (Schéma 2.11). Cela implique donc que les états de transition ont une énergie plus proche l'un de l'autre à mesure que la chaîne latérale s'allonge. Cette observation a donc été l'objet d'une étude plus approfondie et a mené à proposer des états de transition bicycliques via une coordination intramoléculaire d'un intermédiaire $-\text{OBF}_2$ (Schéma 2.36)¹⁸⁷. La formation de cette espèce serait favorisée par la perte d'un ion fluorure de l'intermédiaire trifluoroborate ($-\text{OBF}_3^-$) pour former le très volatil fluorure de triméthylsilyle (TMSF) (point d'ébullition : 16-18 °C) avec le TMSCN ou un ion triméthylsilylium, tous deux fluorophiles. Cette hypothèse serait appuyée par analogie aux études menées par Vedejs¹⁸⁸ et son équipe dans lesquelles ils ont converti des aryltrifluoroborates en aryldifluoroboranes à l'aide de TMS-Cl et ont utilisé ces derniers comme acides de Lewis. La formation du lien silicium-fluore est thermodynamiquement favorisée et constituerait donc, avec la volatilité du TMSF, des forces motrices menant à la formation des intermédiaires $-\text{OBF}_2$ ou alkoxydifluoroboranes (Schéma 2.34). Un état de transition **2.159** hypothétique a été proposé

pour la formation de l'intermédiaire ROBF₂ à partir du BF₃ et du TMSCN. De surcroît, cette réaction favoriserait potentiellement la libération d'ion cyanure dans le milieu réactionnel.

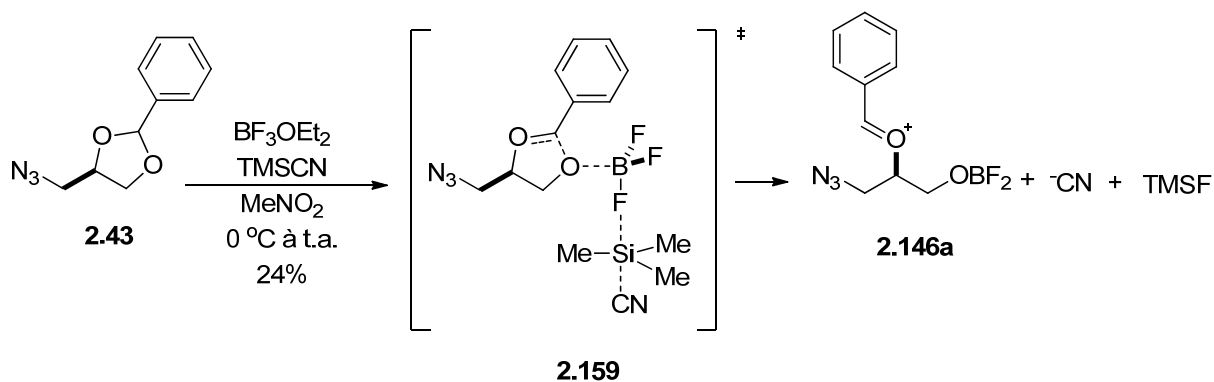


Schéma 2.34 : Formation de l'alkoxydifluoroborane

Des expériences de spectrométrie de masse en mode négatif sur le mélange réactionnel en début de réaction ont permis de détecter la présence de l'espèce avec une chaîne latérale -OBF₂OH⁻ (C₁₁H₁₂BF₂N₄O₃ m/e 297,0971) et -OBF₃⁻ (C₁₁H₁₁BF₃N₄O₂ m/e 299,0927) (Figure 2.5). Le -OBF₂OH⁻ serait le résultat de la coordination entre l'eau de la phase mobile et de -OBF₂. En fait, en utilisant D₂O et H₂¹⁸O, il a été possible d'incorporer les isotopes de façon à observer -OBF₂OD⁻ et -OBF₂¹⁸OH⁻. Cette expérience ne permet cependant pas de confirmer hors de tout doute la présence de -OBF₂ sur nos substrats dans les conditions réactionnelles. En effet, il est tout à fait possible que l'espèce -OBF₂OH⁻ se forme dans le processus d'ionisation de l'appareil à partir de -OBF₃⁻ (et non pas un hypothétique intermédiaire avec une chaîne difluoro(méthoxy)borane), malgré le fait que la méthode d'ionisation UV utilisée dans cette analyse en est une plutôt douce. De plus, il est connu que le BF₃ peut former avec de l'eau du difluorohydroxyborane (BF₂OH)¹⁸⁹, qui pourrait subséquentement se lier à la chaîne alkoxy (échange avec le BF₃) pour ainsi générer le composé observé en spectrométrie de masse. Des expériences de RMN du ¹¹B n'ont pas pu, non plus, permettre d'infirmer ou de confirmer avec assurance la présence de -OBF₂, car il y avait beaucoup d'espèces de bore dans le mélange réactionnel brut. Le difluorure d'acétylacétonatobore **2.160b**¹⁹⁰ a été synthétisé pour donner une idée du déplacement chimique du bore sous forme d'alkoxydifluoroborane complexé à un

oxygène voisin de façon intramoléculaire (Schéma 2.35). La transformation de l'éther de triméthylsilyle **2.160c**, en l'exposant au BF_3OEt_2 , a aussi été étudiée en RMN du bore et a permis de donner le même complexe que **2.160b** avec dégagement de TMSF^{190} . Cette dernière synthèse laisse percevoir certains détails du mécanisme de la réaction proposés au Schéma 2.36. De plus, à partir de l'éther de silyle **2.158**, la cyclisation a fourni un excellent rendement (Schéma 2.33) et l'intermédiaire de type $-\text{OBF}_2$ serait ainsi généré de la même façon qu'avec **2.160c**, ce qui viendrait appuyer la présente hypothèse.

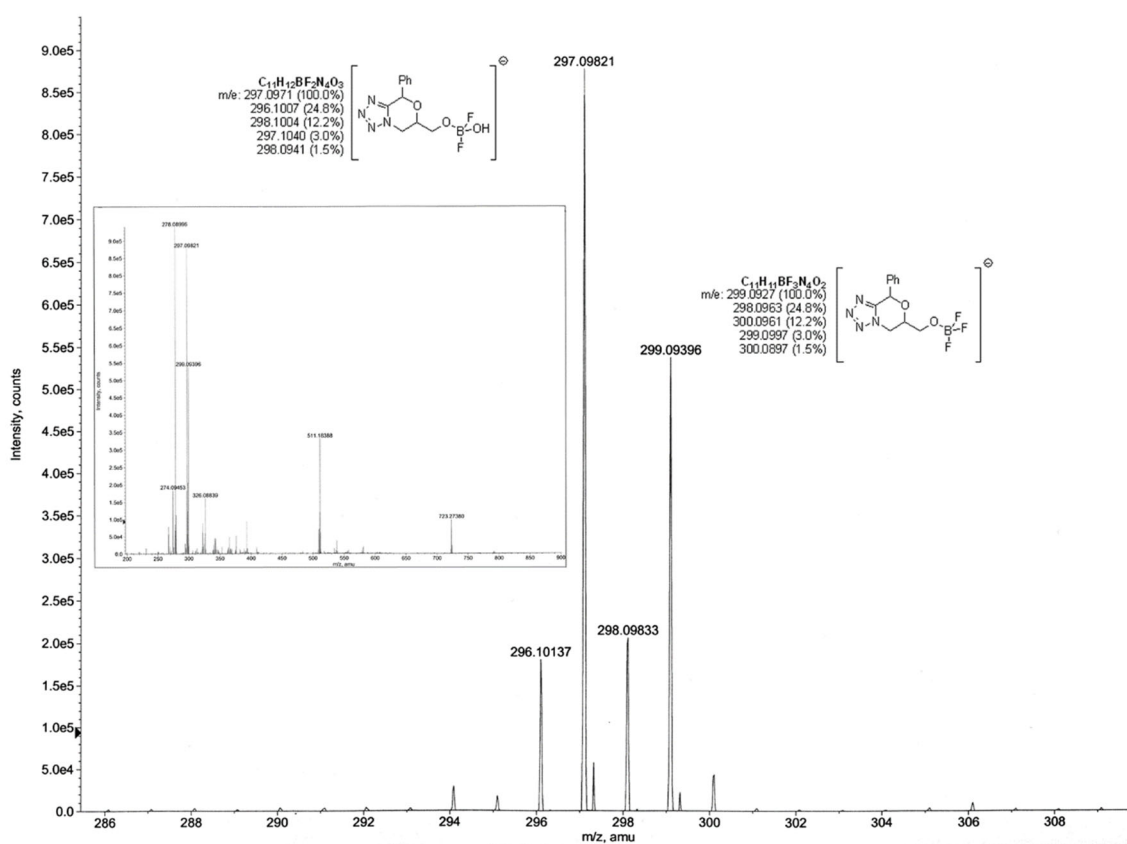


Figure 2.5 : Études en spectrométrie de masse en mode négatif

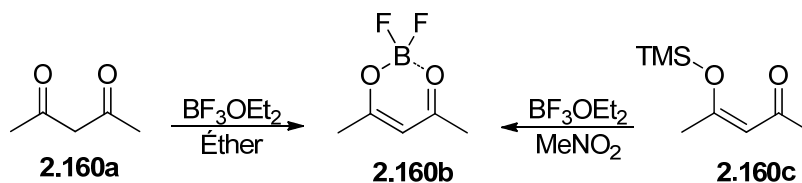


Schéma 2.35 : Synthèse du difluorure d'acétylacétonatobore

Le Schéma 2.33 montre que l'utilisation d'un éther de cyanhydrine protégé par TMS comparativement à sa forme non protégée (R-OH) permet d'obtenir une cyclisation complète, ce qui laisse présager que l'espèce difluoro(méthoxy)borane permettrait de mieux stabiliser l'état de transition et favoriserait ainsi la complétion de la réaction.

Pour arriver à ce constat, un excès de BF_3OEt_2 (jusqu'à 10 équivalents) a été ajouté à l'éther de cyanhydrine détenant un alcool libre, sans nécessairement favoriser davantage la réaction, et ce, de façon significative. La concentration de l'éther de cyanhydrine complexé sur le nitrile serait logiquement promue par une augmentation de la quantité de BF_3OEt_2 , mais cela a eu peu d'impacts, d'un point de vue expérimental, sur l'étape de la cycloaddition déterminante. Ce constat amène à croire que l'équilibre est déjà déplacé vers les intermédiaires complexés en solution à la concentration optimisée de l'acide de Lewis. En présence de l'alcool, le BF_3 ne semble pas former de $-\text{OBF}_2$ avec la libération de HF (pas observé en RMN du bore), ce qui est cohérent avec l'idée qu'il est possible d'obtenir des solutions commerciales stables de BF_3 dans le méthanol.

Le Schéma 2.36 montre les états de transition repensés avec les intermédiaires ayant une chaîne latérale difluoro(méthoxy)borane ou éthyoxydifluoroborane faisant une complexation intramoléculaire. Cette complexation différencie davantage les couples d'états de transition entre les éthers de cyanhydrine présentant différentes longueurs de chaînes latérales, et de surcroît, potentiellement leurs énergies relatives. Ceci expliquerait la différence prononcée de

diastéréosélectivité entre les produits issus des acétals des différentes tailles de cycle **2.43**, **2.67** et **2.70**. Ces états de transition pourraient également, par effet inductif (via le $-OBF_2$ faisant une coordination interne de l'oxygène de l'éther de cyanhydrine), appauvrir davantage le nitrile et promouvoir la cycloaddition, comme mentionné dans le Chapitre 1 (les nitriles électro-appauvris cyclisent plus facilement). Il faut noter que lors du parachèvement de la réaction, la décomplexation efficace de toutes les espèces de bore associées aux produits a pu être effectuée par une filtration avec l'aide d'alumine basique fraîche.

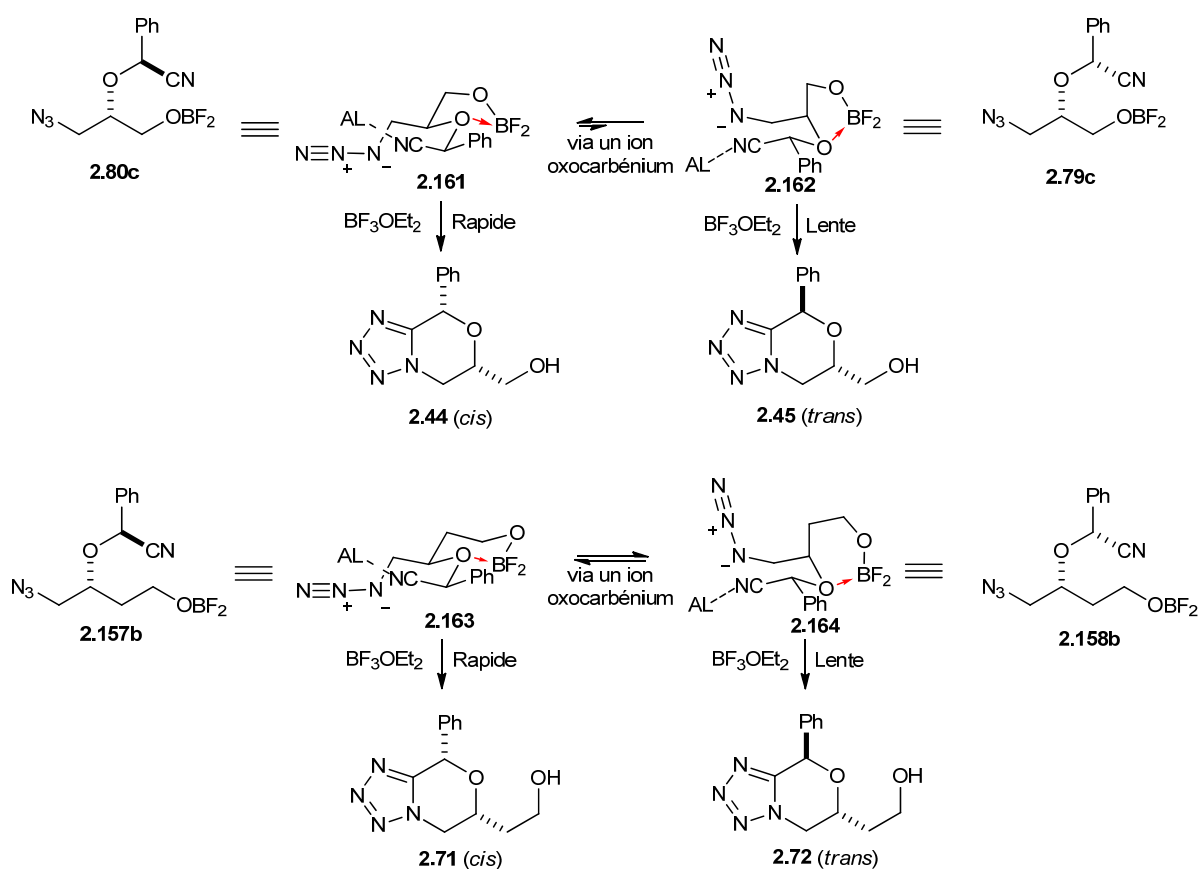


Schéma 2.36 : États de transition impliquant des éthers de cyanhydrine avec une chaîne latérale difluoro(méthoxy)borane ou éthoxydifluoroborane

2.5 Formation du produit de réarrangement selon Aubé (Boyer-Schmidt-Aubé)

Lorsque le substituant de la portion aryle de l'acétal contient un groupe fortement électrodonneur en *ortho* ou en *para*, la formation du tétrazole oxabicyclique ne s'effectue pas. Une dihydro-oxazine a été engendrée préférentiellement au tétrazole oxabicyclique à la suite d'un réarrangement de Boyer-Schmidt-Aubé¹⁸⁰. L'acétal analogue 2-*p*-méthoxyphényl-1,3-dioxolane **2.167**, traité dans les conditions usuelles, donnerait logiquement les ions oxocarbéniums proximaux **2.168** et distaux **2.171** stabilisés par résonance et l'effet électrodonneur du OMe. Par ce gain de stabilisation, ces oxocarbéniums ne seraient probablement pas attaqués aussi facilement par l'ion cyanure et ne formeraient pas d'éthers de cyanhydrine qui seraient stables. Cette stabilisation favorise plutôt une attaque intramoléculaire de l'azoture à proximité, qui selon les règles de Baldwin¹⁹¹, privilégie une trajectoire *6-endo-trig* par rapport à la *5-endo-trig* pour donner l'intermédiaire **2.172** qui, suivi par une migration-1,2 d'hydrure ou d'une élimination du proton^{180c} avec la perte de N₂, donne la dihydro-oxazine protonée sous forme de sel de tétrafluoroborate **2.173** avec un rendement de 91%. Une expérience intéressante à tenter serait d'augmenter significativement la concentration de cyanure en solution dans la réaction afin de forcer son attaque et ainsi vérifier s'il serait possible de contrebalancer cette voie mécanistique différente et d'observer un peu de tétrazole.

Le Schéma 2.37 illustre la réaction originale d'Aubé et son équipe¹⁸⁰, où une dihydro-oxazine protonée sous forme de sel de tétrafluoroborate est obtenue à l'aide d'azidoalcools en présence d'aldéhydes ou de cétones. Fait à noter, la forme neutre (dihydro-oxazine non protonée) issue de ce produit a également été obtenue avec leur procédure par un traitement avec une solution saturée de NaHCO₃.

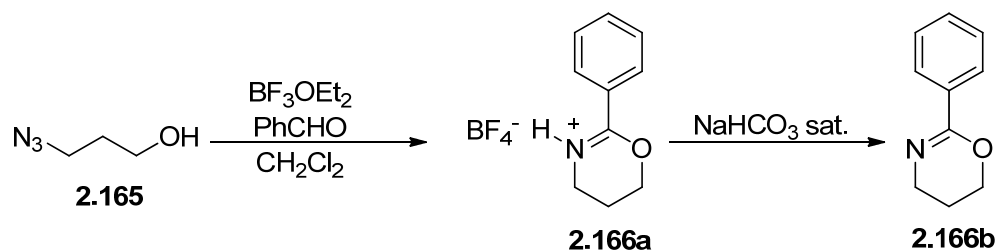


Schéma 2.37 : La réaction originale d'Aubé

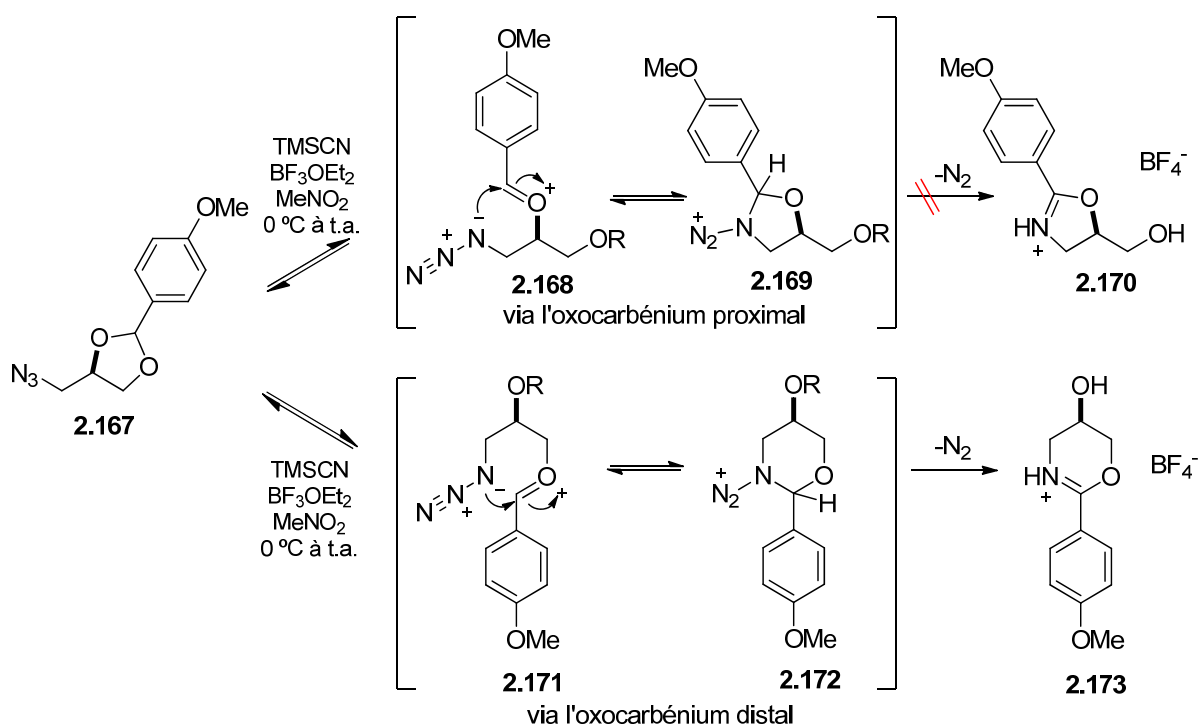


Schéma 2.38 : Mécanisme de transformation vers le produit de réarrangement de Boyer-Schmidt-Aubé dans le cas d'oxocarbeniums très stabilisés

Il devient intéressant de faire le lien avec les observations de Caroline Chenel, discutées précédemment à la Section 2.1, et la formation de ce produit dans le cas particulier des acétals dotés d'un aryle riche en électrons et dont l'oxocarbenium est très stabilisé. Plus précisément, elle a noté une différence entre les substrats protégés par des acétyles et des benzoyles dans

l'issue de la réaction. Dans le premier cas, le dérivé acétylé a engendré le tétrazole tétracyclique **2.7** à 88% de rendement et dans le cas de la forme benzoylée, le tétrazole ne représentait qu'un sous-produit minoritaire (4%) par rapport aux cyanures de glycosyle (60%). Il est clair que le niveau de stabilisation de l'intermédiaire 1,2-acétoxonium est moins grand que le 1,2-benzoxonium qui bénéficie du phényle pour se stabiliser. Pour ce dernier, ce gain de stabilité pourrait aussi limiter la formation du 2-phényl-1,3-dioxolane-2-carbonitrile, d'une façon comparable au cas du substrat **2.167**, car le chemin réactionnel menant au tétrazole est défavorisé par rapport à celui menant à la cyanation de la position anomérique. Il se pourrait également que la barrière d'énergie pour la cycloaddition 1,3-dipolaire pour cet intermédiaire soit plus élevée ou que l'attaque *endo* du cyanure soit aussi défavorisée ce qui inhiberait, dans les deux situations, la conversion vers le tétrazole tétracyclique. Enfin, le produit de réarrangement (dihydro-oxazine) pour ces dérivés d'hétérosides n'a vraisemblablement pas été observé dans toutes les expériences qui ont été effectuées par Caroline Chenel.

De façon plus générale, lorsque le nitrométhane a contenu une certaine quantité d'humidité (Schéma 2.39), la réaction n'a fourni aucun tétrazole, mais une certaine quantité d'éther de cyanhydrine, du benzaldéhyde **2.174** et du diol **2.175**, prenant leur origine dans l'hydrolyse de l'acétal de départ. Le bilan de la quantité isolée de ces trois produits moins polaires versus la quantité initiale de réactif s'avérait incomplet et variable selon l'importance du taux d'humidité du nitrométhane. Comme dans le cas précédent, il a été possible d'isoler un sel polaire correspondant au produit de réarrangement de Boyer-Schmidt-Aubé **2.176** qui constituait la partie manquante du bilan de matière. La nature du composé a été confirmée par une analyse cristallographique (Figure 2.6) qui a également permis de réaliser que le sel isolé est en fait un sel de tétrafluoroborate, comme pour Aubé, qu'il attribue à une dismutation du BF_3 en excès (2 à 4 équivalents)^{180b}. Il n'a pas mentionné la formation possible de BF_2OH ni d'autres dérivés de bore non plus. Finalement, il faut noter que des tests par titrage de Karl Fischer ont été effectués sur différents lots de nitrométhane pour confirmer ou infirmer la présence d'eau.

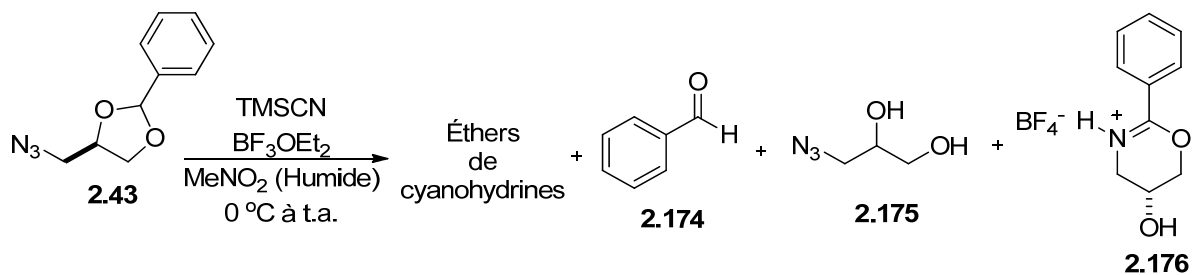


Schéma 2.39 : Produits formés en présence d'eau dans la réaction

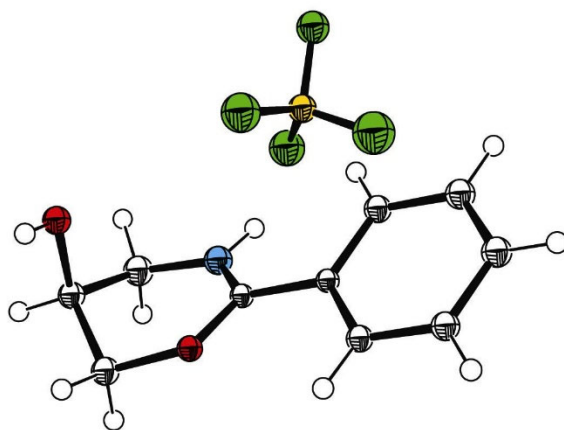


Figure 2.6 : Structure rayon X de la dihydro-oxazine

La présence d'eau et de BF_3OEt_2 devrait permettre d'hydrolyser rapidement le TMSCN en HCN qui, dans ces conditions, semblerait inefficace pour former les éthers de cyanhydrine essentiels au bon déroulement de la réaction. Ces derniers sont peut-être en fait aussi hydrolysés avec l'eau en présence de l'acide de Lewis. De ce fait, l'oxocarbénium serait plus libre d'être attaqué, soit par l'azoture de façon intramoléculaire pour donner la dihydro-oxazine, soit par H_2O pour donner le diol **2.175** et l'aldéhyde comme produits d'hydrolyse. Cette observation met manifestement en relief l'importance de la vitesse d'attaque du cyanure en début de réaction pour former les éthers de cyanhydrine. En effet, le réarrangement concurrence leur formation en amenant la réaction dans un cul-de-sac à cause du caractère irréversible de ce réarrangement impliquant un dégagement de diazote.

L'inversion de l'ordre d'addition du TMS-CN et du BF_3OEt_2 a été tentée, ce qui a permis d'observer que le rendement de formation des tétrazoles en souffrait considérablement et que le produit correspondant au réarrangement de Boyer-Schmidt-Aubé avait été formé (Schéma 2.40). Cette constatation amène à croire que la réaction de réarrangement est compétitive à la genèse des éthers de cyanhydrine en début de réaction. Le délai dans l'attaque du cyanure entraîné par une addition plus tardive du TMS-CN permettrait donc au réarrangement de se produire et inhiberait la formation de tétrazoles. Par conséquent, tout phénomène pouvant ralentir cette attaque initiale du cyanure serait susceptible de pousser le processus dans cette voie.

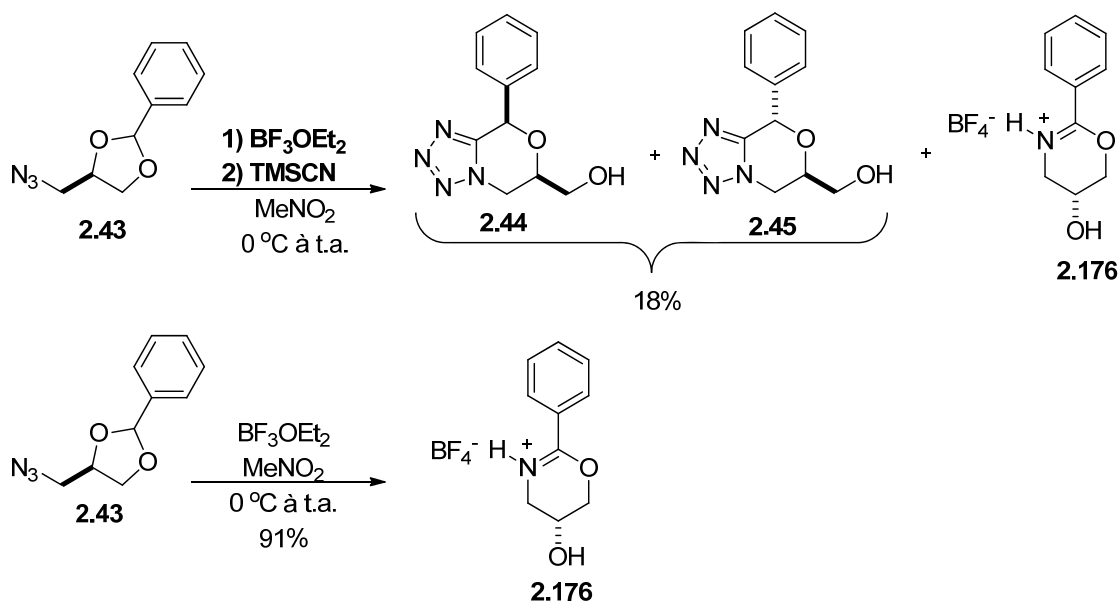


Schéma 2.40 : Produit de réarrangement par l'inversion de l'ordre d'addition et sans ajout de TMS-CN

Conformément à l'approche synthétique d'Aubé, la réaction a été réalisée sans TMSCN pour obtenir avec un excellent rendement (91%) seulement le produit de réarrangement **2.176** (Schéma 2.40). Ce rendement est similaire à ceux qu'il a obtenus à partir d'azidoalcools avec des aldéhydes ou des cétones. Il n'a cependant pas employé d'acétals dans sa méthode. Lorsque cette réaction avec l'acétal est effectuée à plus large échelle, il est possible d'observer un léger dégagement gazeux pouvant confirmer l'émission d'azote dans le mécanisme. Le rendement élevé de la réaction de réarrangement suggère que l'ouverture à l'oxocarbénium distal serait favorisée ou que l'équilibre serait déplacé vers celui-ci, ce qui est contraire au chemin réactionnel aboutissant aux tétrazoles, où il faut nécessairement que l'ouverture menant à l'oxocarbénium proximal ou aux éthers de cyanhydrine proximaux soit avantagée. On sait en plus que l'ouverture à l'oxocarbénium distal est stériquement désavantagée. Alors, encore une fois, il faut invoquer l'équilibre proximal-distal et les différentes forces motrices (ici un dégagement de N₂) menant au produit majoritaire de chacune des réactions pour expliquer cette discordance.

2.5.1 Autre produit impliquant un réarrangement de Boyer-Schmidt-Aubé à partir d'un cétal.

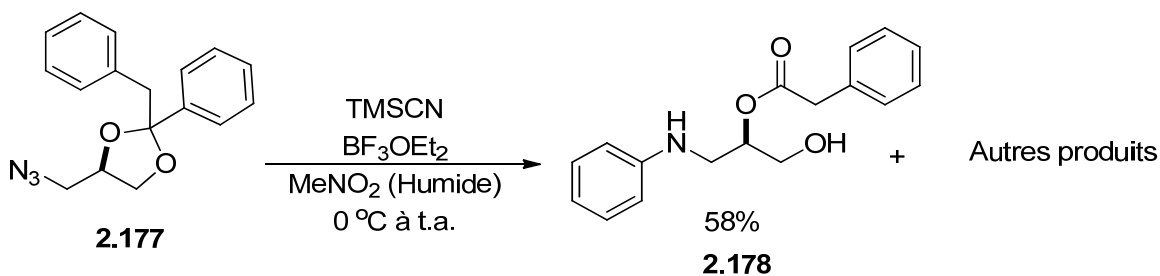


Schéma 2.41 : Produits de réarrangement de Boyer-Schmidt-Aubé et d'hydrolyse de la dihydro-oxazine

Un autre produit intéressant a été observé lorsque le cétal **2.177** a été traité dans les conditions usuelles de formation des tétrazoles, mais que le nitrométhane s'avérait accidentellement humide. Le produit majoritaire isolé (58%) issu de cette réaction a été le 2-phénylacétate de 1-hydroxy-3-(phénylamino)propan-2-yl **2.178** qui surprenamment présente une régiochimie inattendue en ce qui concerne la portion phénylacétyle (Schéma 2.41). Les Schémas 2.42 et 2.43 montrent des mécanismes proposés pour cette transformation. D'abord, au regard de la littérature entourant le réarrangement de Schmidt-Boyer-Aubé, le produit d'hydrolyse des intermédiaires éther d'iminium **2.183** (oxazolinium) ou **2.191** (dihydro-oxazinium) attendu aurait dû être le *N*,2-diphénylacétamide correspondant, car ce sont principalement les fonctions amides qui sont produites. Cependant, au lieu de se retrouver sur la portion aniline, le phénylacétyle se retrouve sur l'alcool secondaire **2.178**. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la procédure classique décrite par Aubé et son équipe se fait dans des solvants aprotiques et qu'ils recourent généralement à des parachèvements basiques (KOH ou NaHCO₃ aqueux)¹⁸⁰ pour effectuer l'hydrolyse de ses éthers d'iminium. Ce type de parachèvement prévient donc toute forme d'activation efficace de l'azote par un acide dans les intermédiaires tétraédriques **2.184** ou **2.192**. Un acide permettrait ainsi de faire de cet azote un meilleur groupe partant (par complexation ou protonation) pouvant mener à une forme aminoester (**2.186** au Schéma 2.42 et **2.194** au 2.43). Il faut aussi compter sur le fait qu'un anilide est potentiellement plus facile à hydrolyser qu'un alkylamide, car le groupement aniline est un meilleur groupe partant qu'une alkylamine (K_b aniline plus petit). Dans le cas de la transformation de **2.177** en **2.178**, le mélange réactionnel contient au départ de l'eau, qui doit préalablement détruire le TMSCN en HCN et en TMSOH, favorisant ainsi le réarrangement plutôt que la formation d'éthers de cyanhydrine. Le groupement phényle aurait une plus grande aptitude migratoire¹⁹² que le benzyle dans ces conditions, car ce produit est majoritaire et que le rendement de la réaction est supérieur à 50%. Il se pourrait que le produit issu de la migration du benzyle soit formé, mais les autres sous-produits ainsi que cette transformation n'ont pas été globalement étudiés davantage pour l'instant. Après la migration du phényle, une fois l'éther d'iminium formé, ce dernier se retrouve alors dans un milieu acide contenant de l'eau, ce qui entraîne son hydrolyse. L'acide pourrait être un acide de Lewis ou bien un acide de Brønsted issu de la décomposition du BF₃ avec l'eau (HF, F₂BOH, FB(OH)₂ ou B(OH)₃)¹⁹³. L'amine de l'intermédiaire **2.184** ou **2.192** serait donc complexée par le BF₃ ou bien protonée

préférentiellement par rapport à l'éther, compte tenu de son caractère plus basique. Cette activation mène donc ultimement à l'aminoester **2.178**. Cependant, il reste que selon les règles de Baldwin la trajectoire *6-endo-trig* est favorisée par rapport à la *5-endo-trig* et le chemin réactionnel menant à la dihydro-oxazine (Schéma 2.43) est ainsi avantage comparativement à celui menant à l'oxazoline (Schéma 2.42). Néanmoins, après hydrolyse, l'intermédiaire oxazoline **2.183** donnerait directement le produit final avec la bonne régiochimie, ce qui n'est pas le cas pour l'intermédiaire dihydro-oxazine **2.191** qui lui, une fois hydrolysé, donne le produit ayant le groupement phénylacétate en position primaire **2.195**. Il faut toutefois considérer qu'en présence d'acide, le phénylacétate pourrait migrer à l'alcool secondaire plus basique par une réaction de transestérification intramoléculaire pour donner le produit observé. Alors, de cette façon, ce chemin réactionnel respecterait la trajectoire *6-endo-trig* favorisée (Schéma 2.43). Il est clair que la nature très stabilisée du carbocation tertiaire benzylique (mésomère à l'oxocarbenium) peut changer la donne en ce qui concerne l'application rigoureuse des règles de Baldwin et de la trajectoire d'attaque de l'azoture sur la LUMO du carbocation.

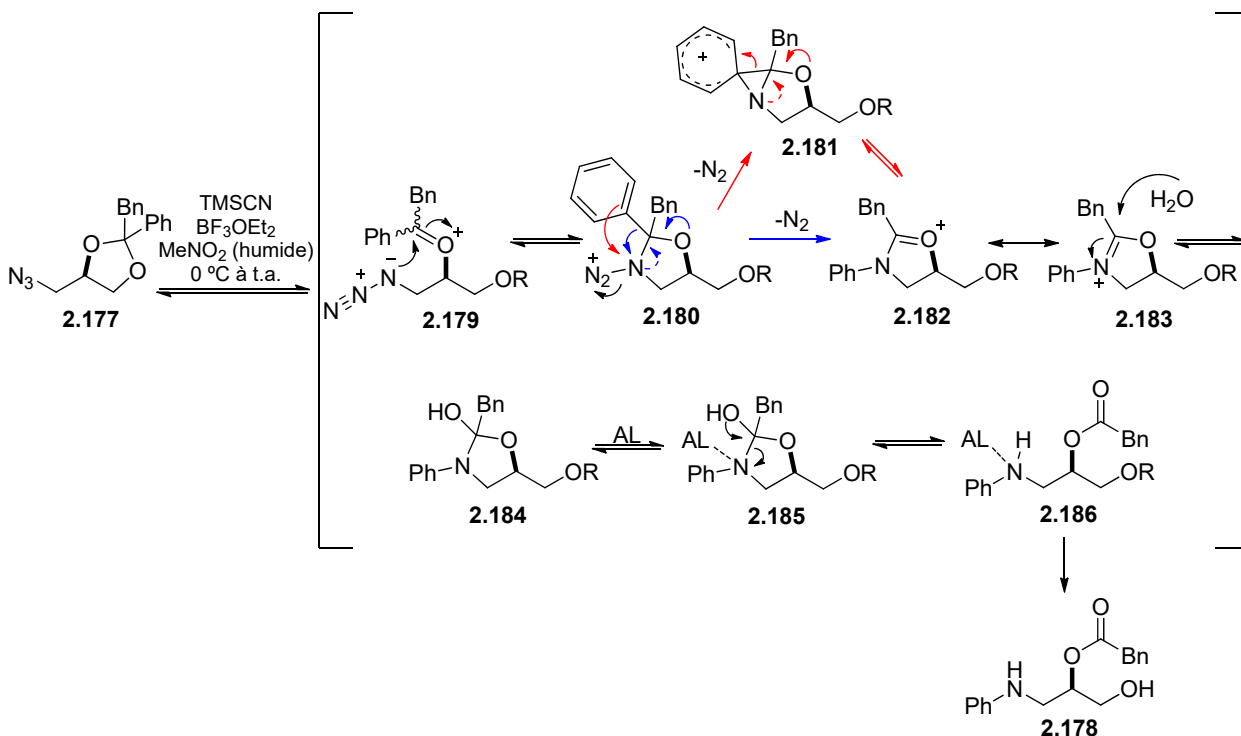


Schéma 2.42 : Premier mécanisme proposé pour la formation de l'aminoester

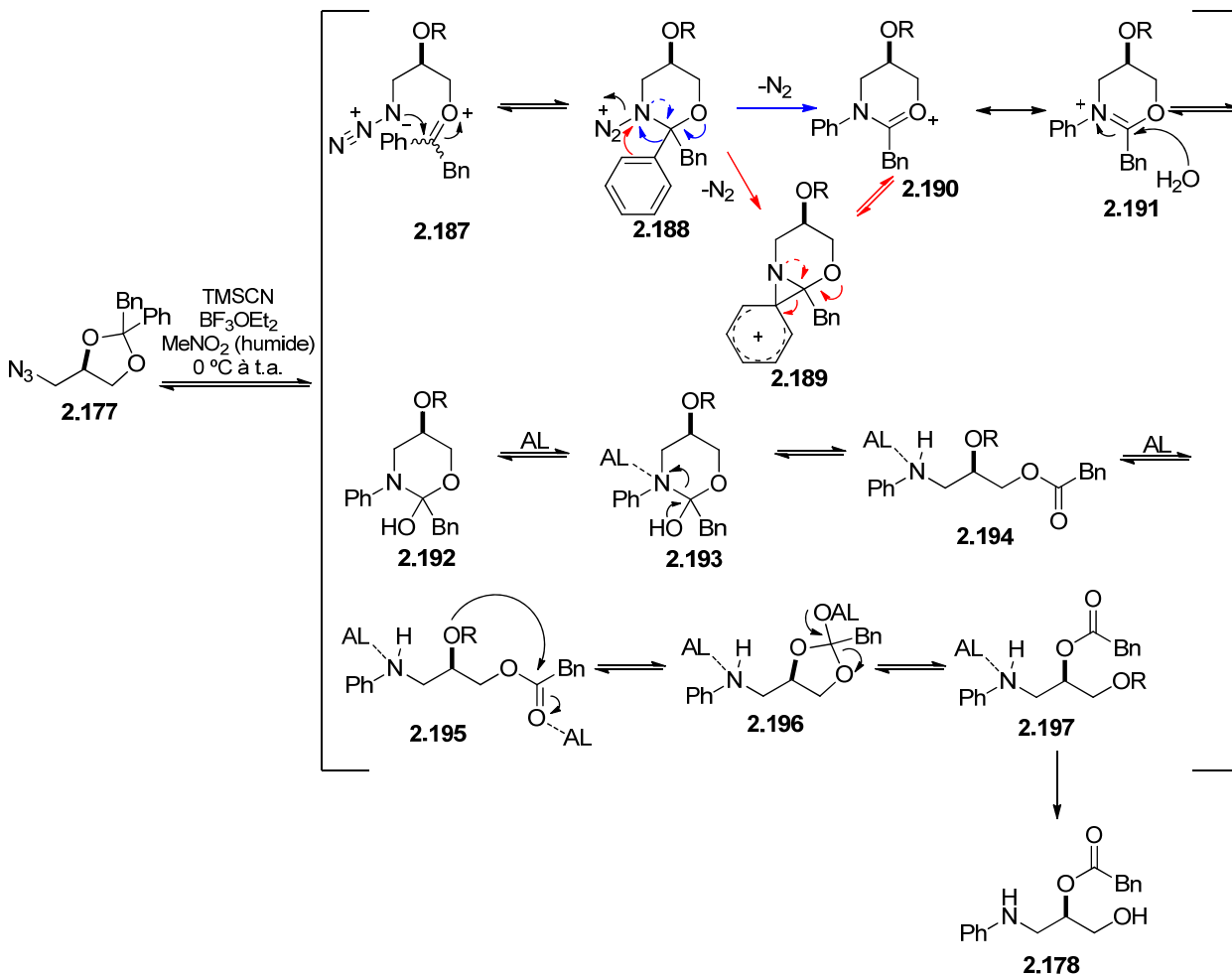


Schéma 2.43 : Deuxième mécanisme proposé pour la formation de l'ainoester

2.6 Rationalisation des résultats de l'étude sur l'étendue de la méthode à l'égard des constats mécanistiques.

Connaissant maintenant avec plus de précision certains détails mécanistiques de la réaction tandem, il devient plus facile d'expliquer les résultats obtenus au Tableau 2.4. Une certaine tendance se dessine à l'égard de l'effet électronique des groupes substituants sur le noyau aromatique. Pour plusieurs essais, l'issue diastéréosélective et, plus souvent, le rendement, sont affectés lorsque le cycle aromatique contient des substituants électroattracteurs (voir les entrées E, F et M du Tableau 2.4). La baisse de sélectivité et du rendement serait d'abord explicable par un ralentissement de l'équilibre dynamique entre les éthers de cyanhydrine causé par une augmentation du niveau d'énergie de l'intermédiaire oxocarbenium. Cette déstabilisation rendrait ainsi le cyanure moins labile. Un ralentissement de l'équilibre impliquerait que la concentration de l'éther de cyanhydrine *pro-trans* demeure plus élevée si la sélectivité de la formation initiale par ouverture d'acétals, des éthers de cyanhydrine est modeste, comme mentionné à la Section 2.4.1.1. Cette particularité aurait pour effet de diminuer le ratio diastéréoisomérique et possiblement le rendement. En fait, le rendement serait ici affecté, car l'éther de cyanhydrine *pro-trans* cyclise plus lentement que la *pro-cis*. Un ralentissement de l'équilibre limiterait en plus la conversion des éthers de cyanhydrine distaux en proximaux, encore une fois au détriment du rendement final. Paradoxalement, l'effet inductif du groupe électroattracteur aurait pu appauvrir légèrement le nitrile en électrons et faciliter la cycloaddition, comme spécifié au Chapitre 1. Cependant, les rendements obtenus contredisent cette hypothèse. C'est pour cette raison que la perturbation des équilibres au sein des éthers de cyanhydrine a été ici pointée du doigt en premier. Ces effets sont particulièrement prononcés pour les substrats ayant un phényle très pauvre en électrons comme dans la série des substituants nitro et pour le 2,3,4,5,6-pentafluorobenzylidène (voir les entrées E, F et M du Tableau 2.4) où, pour ce dernier, le ratio descend radicalement à 3:1. L'effet inductif de ces groupements électroattracteurs pourrait également amoindrir la basicité du nitrile et, par conséquent, la propension du BF₃ à le complexer et l'activer, ce qui pourrait aussi abaisser le rendement de la cycloaddition. La catalyse de la cyclisation 1,3-dipolaire serait alors perturbée et l'isomérisation

entre les éthers de cyanhydrine en souffrirait aussi, dans la mesure où la complexation du BF_3 est primordiale pour accélérer leur équilibre.

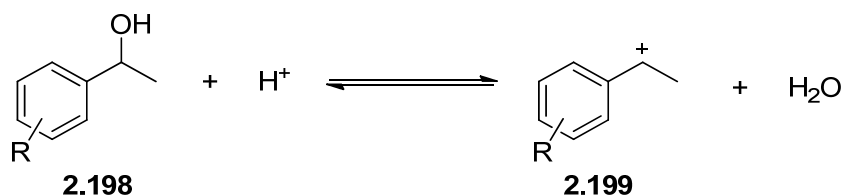
Autre fait à noter, malgré qu'il a été tenté de prolonger le temps de réaction de ces essais, la réaction semble s'arrêter avant que la conversion des éthers de cyanhydrine soit complète et l'ajout subséquent de réactif ne change pas significativement le rendement final. Il est aussi plausible qu'à la longue, des composés entre le bore et le cyanure se soient formés, chose qui a été observée (mélange brunâtre de plusieurs produits non caractérisés) en réunissant du BF_3OEt_2 et du TMSCN à température ambiante durant plusieurs jours. Des composés tels que $\text{B}(\text{CN})_3$ et même $\text{B}(\text{CN})_3\text{NCSiMe}_3$ ont déjà été rapportés par Andersen et son équipe¹⁹⁴ et pourraient accaparer une partie du cyanure disponible dans le mélange réactionnel.

Quant à eux, les motifs contenant des noyaux aromatiques substitués par des groupements électrodonneurs offrent de meilleurs rendements. Cependant, comme mentionné dans la section précédente, lorsque l'oxocarbénium peut se conjuguer avec les groupements électrodonneurs, il devient trop stabilisé et le réarrangement de Boyer-Schmidt-Aubé devient favorisé par rapport à l'attaque du cyanure qui mène aux éthers de cyanhydrine. Ces produits de réarrangement ont été observés dans les cas du *o*-méthoxybenzylidène et du *p*-méthoxybenzylidène (voir les entrées G et I du Tableau 2.4).

Le Tableau 2.7 montre des constantes d'équilibre entre des 1-phényléthanol **2.198** et leurs carbocations correspondants **2.199** déterminées par Richards et ses collègues¹⁹⁵. Ces constantes d'équilibre donnent un indice de la stabilité relative des carbocations en fonction de la nature du substituant sur le noyau aromatique. Les exemples qui ont été retenus dans l'étude (Tableau 2.7) sont ceux qui concordent avec les différentes substitutions testées avec les quelques substrats du Tableau 2.4. Le groupement *p*-OMe a évidemment un net pouvoir de stabilisation par son effet π -électrodonneur sur le carbocation, comparativement au *m*-OMe qui

n'est pas conjugué avec ce dernier. L'effet inductif du *m*-OMe (σ -électroattracteur) vient plutôt le déstabiliser. L'ordre de la constante d'équilibre pour le *p*-OMe est ainsi substantiellement altéré (par environ 10^6) par rapport à un phényle. Ceci explique cet impact majeur sur l'issue de la réaction de formation des tétrazoles d'où découlent, entre diverses espèces, plusieurs équilibres qui sont subséquemment altérés par une telle stabilisation au point de donner le produit d'Aubé, soit un résultat totalement différent de celui attendu. Le *p*-NO₂ fortement électroattracteur montre aussi, dans l'étude de l'équipe de Richards¹⁹⁵, un effet marqué sur la constante d'équilibre encore de l'ordre de 10^6 par rapport au phényle, en défavorisant la réaction de rupture de la molécule d'eau. Ceci donne alors un aperçu de l'impact potentiel de cette déstabilisation sur la vitesse de l'équilibre d'isomérisation entre les éthers de cyanhydrine et possiblement des autres résultats analysés précédemment.

Tableau 2.7 : Équilibre étudié par Richards sur des 1-phényléthanol



Entrées	Substituants (R)	Constantes d'équilibre
A	<i>p</i> -OMe	$7,3 \times 10^{-8}$
B	H	1×10^{-14}
C	<i>m</i> -OMe	1×10^{-15}
D	<i>m</i> -Br	1×10^{-17}
E	<i>p</i> -NO ₂	1×10^{-20}

Au Tableau 2.4, pour l'isopropyle (entrée T), le rendement s'est avéré acceptable, mais la sélectivité laisse à désirer contrairement au *tert*-butyle (entrée U), où le rendement est plutôt faible, mais avec une bonne sélectivité. La sélectivité plus faible observée pour l'isopropyle proviendrait de sa valeur-A de Winstein-Holness ($2,15 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) inférieure à celle du phényle

(3 kcal•mol⁻¹) et du *tert*-butyle (>4 kcal•mol⁻¹)¹⁹⁶. Il y aurait donc une moins grande différence d'énergie entre les états de transition *pro-cis* et *pro-trans* de l'isopropyle.

2.7 Étude sur la modification des paramètres de la réaction

2.7.1 Étude des effets de solvant

Dans l'étude de la méthode de synthèse, il a également été possible de vérifier l'impact de l'utilisation de divers autres solvants. Le nitrométhane constitue un solvant de choix pour la réaction, car il permet une bonne homogénéité du mélange réactionnel tout en assurant un excellent rendement en ce qui concerne le 2-phényl-1,3-dioxolane. Le Tableau 2.8 montre un résumé des résultats obtenus avec des solvants de différentes natures.

Fait intéressant à noter, la réaction se produit aussi très bien sans solvant, ce qui génère à la fin de la transformation une épaisse gomme dans le milieu réactionnel. Les solvants plutôt neutres comme le toluène, le chloroforme et le dichlorométhane ont donné d'excellentes sélectivités, mais avec des rendements modestes. Pour ce qui est de l'éther, le rendement chute de façon draconienne et pour le THF, il est nul. Le rendement est donc la variable la plus affectée par le solvant, alors que la variation des ratios diastéréoisomériques est en général moins affectée. Une tendance peut être observée relativement au pouvoir complexant du solvant avec le BF₃. Elle est bien mise en évidence à la Figure 2.7 qui montre, pour chaque solvant utilisé, la relation entre le rendement et l'enthalpie de complexation du solvant¹⁹⁷. Plus le solvant est complexant (Éther et THF), moins le rendement de la réaction est élevé, car ce dernier vient interférer dans l'équilibre de la coordination du nitrile des éthers de cyanhydrine et du solvant avec le BF₃. Cette compétition (Schéma 2.44) rend alors moins disponible l'acide de Lewis

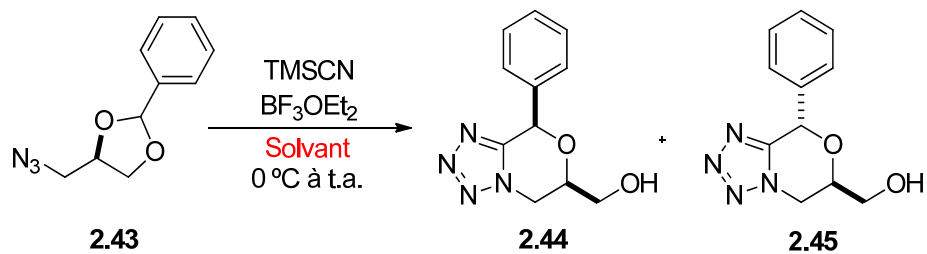
nécessaire à l'abaissement de l'énergie d'activation de la cyclisation 1,3-dipolaire. La réaction finit par stagner, et ce, même si elle a été réalisée sur une période de plus de 48 h, laissant derrière des éthers de cyanhydrine non cyclisés. Peu importe le solvant étudié, après une heure de réaction, généralement tous les dioxolanes de départ sont quantitativement consommés et transformés en un mélange des quatre éthers de cyanhydrine. La chute du rendement est généralement associée à une augmentation de la quantité d'éther de cyanhydrine isolé à la fin de la réaction. Ceci vient alors appuyer la thèse de la moins grande disponibilité du BF_3 pour stimuler la cyclisation en présence de solvant plus complexant. Seul le dichlorométhane, pour lequel une enthalpie de complexation faible a été rapportée¹⁹⁷, s'éloigne clairement de cette tendance. Sa polarité se situe entre celle du toluène et du chloroforme qui, eux, donnent un rendement supérieur. Il est donc difficile d'expliquer la raison pour laquelle le rendement avec ce solvant est affecté de la sorte.

La faible polarité de l'hexane par rapport à celle du nitrométhane affecte peu l'issue de la réaction. Ce solvant peu complexant ne compétitionne pas avec les réactifs et intermédiaires pour le BF_3 . Dans ce cas particulier, l'acétal **2.43** est au départ soluble dans l'hexane et à mesure que la réaction avance, les éthers de cyanhydrine et les tétrazoles formés se précipitent sous forme de gomme sur la surface du ballon, ce qui donne un résultat similaire à la réaction effectuée sans solvant. Ici, il faut donc considérer la réaction comme étant plutôt biphasique. Après une analyse de la phase hexane, aucune trace des dioxolanes de départ, des éthers de cyanhydrine ou des tétrazoles ne s'y retrouvait.

En prenant en compte que la réaction chemine en deux étapes, les effets de polarité de solvant auraient pu avoir plus d'impact, compte tenu de l'incidence que ces derniers peuvent avoir sur les énergies des multiples états de transition possibles qui y sont impliqués. La diastéréosélectivité finale n'a pas été altérée de façon substantielle par ces effets de polarité. La sélectivité d'addition du cyanure était elle aussi qualitativement similaire d'un solvant à l'autre, car les quatre éthers de cyanhydrine s'y retrouvaient tous dans des quantités relatives semblables

sur CMM. L'étape déterminante semble vraisemblablement toujours être la cyclisation 1,3-dipolaire pour tous les solvants étudiés. Les possibles perturbations engendrées par un changement de solvant dans les mécanismes d'isomérisation des éthers de cyanhydrine proposés au Schéma 2.30 ou pour les états de transition des Schémas 2.21 et 2.22 ne seraient pas tant capitales pour les ratios finaux de tétrazoles. Ces changements pourraient avoir par exemple un impact sur la stabilisation des intermédiaires contenant un oxocarbénium ou des espèces chargées et polaires de tous les processus à l'œuvre dans la réaction. Si l'isomérisation entre les éthers de cyanhydrine distaux et proximaux était ralentie suffisamment, le rendement final serait affecté (les distaux ne cyclisent pas). Compte tenu que l'acide de Lewis pourrait être intimement lié à cette isomérisation, les solvants qui interagissent moins avec le BF_3 favoriseraient un équilibre plus rapide dans cet aspect de la réaction et de surcroît l'obtention de meilleurs rendements. Par ailleurs, à l'opposé de ce à quoi l'on pourrait s'attendre, les 1,3-dipôles ne sont pas nécessairement associés à un moment électrique élevé¹⁹⁸ et les états de transition des cyclisations 1,3-dipolaires ne sont en fait que peu polaires. Ainsi, les effets de solvant sont plus souvent qu'autrement négligeables dans ce type de réaction. La raison d'une utilisation fréquente du DMSO ou du DMF (avec des points d'ébullition élevés) pour la synthèse des tétrazoles dans la littérature origine de la haute température nécessaire à leur cyclisation et moins de la nécessité d'un solvant polaire pouvant stabiliser un état de transition qui aurait été lui aussi polaire. Ce constat renforce donc la thèse voulant que les effets de solvant observés seraient principalement dus à une compétition de complexation du BF_3 entre le solvant et les intermédiaires réactionnels avant la cycloaddition. En contrepartie, les solvants polaires favorisent plus souvent qu'autrement la forme tétrazole plus polaire au détriment de l'azidoazométhane moins polaire. Effectivement, leur énergie de dissolution devient ainsi plus substantielle et favorable. Au Tableau 2.6 de la Section 2.4.3.1, il est possible de remarquer qu'en effet, l'énergie de stabilisation qui a été calculée pour la forme tétrazole est plus importante pour le MeNO_2 que pour l'hexane (entrées C et D). Ces sujets seront discutés plus en profondeur au Chapitre 4.

Tableau 2.8 : Étude sur l'effet de la variation des solvants réactionnels



Entées	Solvants	Acides de Lewis	Rendements (%)	Ratios (<i>cis:trans</i>) ^a	ΔH° kJ mol ⁻¹ ^b
1	MeNO ₂	BF ₃ OEt ₂	94	94:6	-37,6
2	Hexanes	BF ₃ OEt ₂	90	90:10	-
3	Aucun	BF ₃ OEt ₂	90	91:9	-
4	PhNO ₂	BF ₃ OEt ₂	77	86:14	-35,8
5	CH ₃ CN	BF ₃ OEt ₂	55	92:8	-60,4
6	CHCl ₃	BF ₃ OEt ₂	49	95:5	-
7	Toluene	BF ₃ OEt ₂	46	94:6	-
8	DCM	BF ₃ OEt ₂	25	95:5	-10,0
9	Et ₂ O	BF ₃ OEt ₂	13	91:9	-78,8
10	THF	BF ₃ OEt ₂	0	-	-90,4

^a Ratios RMN et confirmés par HPLC

^b Enthalpie de complexation du BF₃ au solvant dans les conditions standards

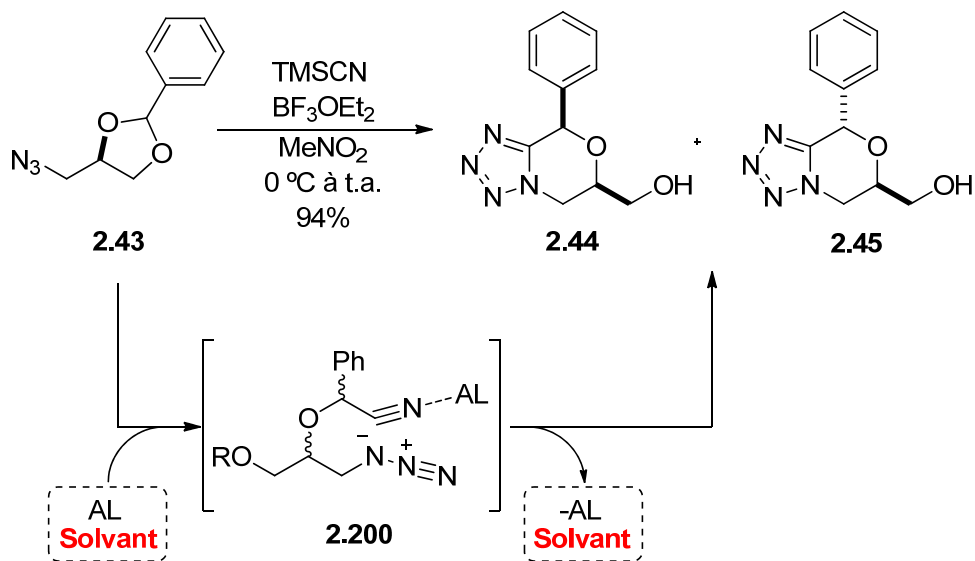


Schéma 2.44 : Échange entre l'acide de Lewis complexé au solvant et aux intermédiaires de la réaction

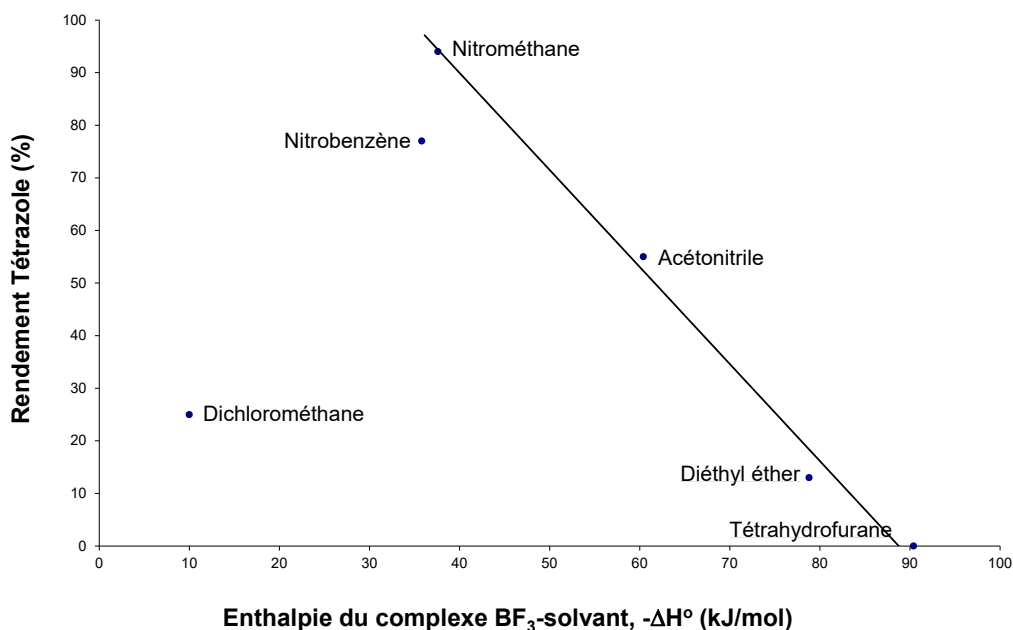


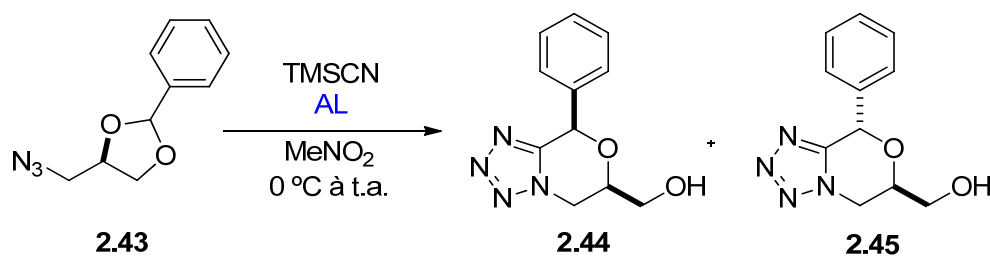
Figure 2.7 : Effet de l’affinité du solvant pour l’acide de Lewis sur la réaction

2.7.2 Étude des effets des acides de Lewis de différentes natures

Les acides de Lewis ont aussi été étudiés (Tableau 2.9) et il a été possible de vérifier si d’autres parmi eux ont également la capacité de catalyser la réaction tandem. Le BF₃OEt₂ a offert le meilleur rendement et la meilleure diastéréosélectivité que les autres acides de Lewis étudiés. Ceux à base de titane oxophile (entrées H, I et J) ne sont pas efficaces pour former les tétrazoles et ils sont aussi connus pour favoriser nettement l’ouverture distale des acétals par rapport à la proximale. En effet, la complexation bidentate **2.201** est pour eux thermodynamiquement favorisée par rapport à une complexation monodentate **2.76** (Schéma 2.45). De plus, après l’ouverture, la force du complexe entre l’alcoolate et le titane pourrait entraver l’équilibre distal-proximal qui permet de maintenir une concentration appréciable des éthers de cyanhydrine proximaux requise pour obtenir un bon rendement de tétrazoles. Les acides de Lewis contenant de l’aluminium ont permis à la réaction de suivre son cours, mais

avec des rendements inférieurs et des diastéréosélectivités moindres. Parmi eux, le triméthylaluminium est l'acide de Lewis qui a été le moins efficace. Le dibromure de zinc, utilisé dans la méthode de Demko et Sharpless dans le cas d'azoture inorganique et de nitrile¹⁹⁹ et dans leurs études sur la cyclisation intramoléculaire du 2-azidoéthyl-benzylcyanamide^{97a}, a aussi permis à la réaction tandem de se réaliser, mais avec la plus faible diastéréosélectivité enregistrée. Les acides de Lewis qui ont permis la réaction pourraient potentiellement produire (avec le départ d'un halogénure ou avec des orbitales vides disponibles) des états de transition plus rigides de façon analogue aux intermédiaires de type ROBF₂ (Schéma 2.36). La sélectivité finale pourrait ainsi être perturbée par la variation de la stabilité relative de ces états de transition modifiés menant à la cycloaddition 1,3-dipolaire. Enfin, les acides de Lewis envisageables permettant la cycloaddition doivent avoir une certaine azaphilie et une affinité pour le doublet libre dans une orbitale hybride (sp) de l'azote de la fonction nitrile.

Tableau 2.9 : Effet de la variation de l'acide de Lewis sur la réaction



Entrées	Solvants	Acides de Lewis	Rendements (%)	Ratios (<i>cis:trans</i>)
A	MeNO ₂	BF ₃ OEt ₂	94	94:6
B	MeNO ₂	Me ₂ AlCl (Hexanes)	81	85:15
C	MeNO ₂	ZnBr ₂	77	81:19
D	MeNO ₂	AlCl ₃	75	72:18
E	MeNO ₂	Me ₃ Al (hexanes)	52	91:9
F	MeNO ₂	ZnCl ₂	0	-
G	MeNO ₂	TMSOTf	0	-
H	MeNO ₂	TiCl ₄	0	-
I	MeNO ₂	Ti(O <i>i</i> -Pr) ₄	0	-
J	MeNO ₂	TiCl ₄ / Ti(O <i>i</i> -Pr) ₄	0	-



Schéma 2.45 : Différence dans la complexation des acides de Lewis monodentates et bidentates

2.7.3 Étude de l'effet de la variation du nombre d'équivalents de BF_3OEt_2 utilisé.

Le Tableau 2.10 montre que le nombre d'équivalents de BF_3OEt_2 a été étudié dans la réaction impliquant le dioxolane **2.43**. Un fait intéressant a été remarqué, à savoir que le rendement final de la réaction a été quasi-proportionnel au nombre d'équivalents de BF_3OEt_2 ajoutés jusqu'à occurrence de 2,2 équivalents, où le rendement maximal est de 94%. Il est donc indispensable d'avoir au moins deux équivalents de l'acide de Lewis avec un léger excès pour que la réaction soit complète. Cette observation suggère donc qu'il faudrait minimalement deux équivalents de BF_3 complexés (dont un possiblement converti en ROBF_2) aux éthers de cyanhydrine pour que la cycloaddition 1,3-dipolaire ait lieu convenablement. Alors, si l'espèce ROBF_2 proposée précédemment se forme, il faut qu'il y ait déjà au même moment une partie du BF_3 qui soit complexée au nitrile pour effectuer la cyclisation avec l'emploi par exemple d'un seul équivalent de cet acide de Lewis. De fait, si cette espèce (ROBF_2) est formée trop rapidement, et ce, avant que la cyclisation ait eu le temps de progresser suffisamment, cela implique que tout le BF_3 aura été consommé et ne sera plus disponible pour la promouvoir, à moins que cette espèce (ROBF_2) soit capable d'agir elle-même comme un acide de Lewis pouvant activer le nitrile de façon intermoléculaire. Il faut noter que pour les expériences impliquant un demi et un équivalent de BF_3OEt_2 , les éthers de cyanhydrine sont présents en bonne quantité à la fin de la réaction. Seulement une très petite partie de l'acétal de départ se retrouve hydrolysé après parachèvement. Donc, lorsqu'il y a une quantité substœchiométrique (catalytique) de BF_3 , il faut que ce dernier puisse se transférer d'un acétal à l'autre ou bien, si

l'espèce ROBF₂ se forme rapidement, il se pourrait qu'elle soit en mesure d'agir comme l'acide de Lewis pour permettre que la réaction d'ouverture soit poursuivie au même titre qu'avec le BF₃. Au début du chapitre, il a été montré que la cyclisation des ω-azidonitriles **2.16** et **2.17** (Section 2.2) a nécessité au moins un équivalent de BF₃OEt₂ et qu'elle ne peut pas être effectuée avec une quantité catalytique de l'acide de Lewis, car ce dernier reste trop fortement complexé aux azotes du cycle du tétrazole et n'est plus assez disponible pour faciliter d'autres cycloadditions. Dans ce cas, l'équilibre entre la complexation du BF₃ sur le nitrile et sur le tétrazole serait nettement déplacé en faveur du tétrazole. Il se pourrait toutefois que cet équilibre soit moins défini entre les acétals et les tétrazoles. Le complexe tétrazole-BF₃ pourrait par conséquent transférer le BF₃ aux acétals qui formeraient en bout de ligne les éthers de cyanhydrine. Si une forme ROBF₂ est engendrée, cela constituerait une force motrice vers la formation de ces derniers. Enfin, il faut noter que les ratios de diastéréoisomères étaient tous similaires, peu importe le nombre d'équivalents de BF₃OEt₂ utilisés.

Tableau 2.10 : Étude du nombre d'équivalents de BF₃OEt₂ dans les conditions usuelles

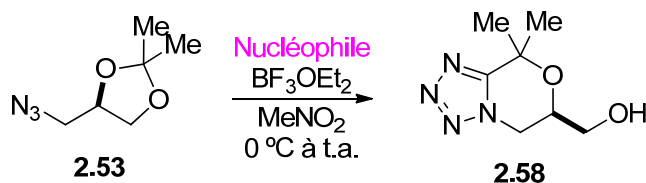
Entrées	Équivalents BF ₃ OEt ₂	Rendements (%)
A	0	0
B	0,5	25
C	1,0	42
D	2,2	94

2.7.4 Étude de l'effet de la variation de la nature de la source de cyanure utilisé

Différentes sources de cyanure ont en plus été étudiées avec le substrat 2,2-diméthyl-1,3-dioxolane **2.53** et les résultats sont montrés au Tableau 2.11. Le TMSCN constitue la seule des cinq sources employées qui a permis à la réaction de prendre son cours. Les réactions

impliquant les autres sources ont résulté en la formation de diol libre provenant du clivage de l'acétal après parachèvement. Le constat a été que les autres sources de cyanure ne permettent pas initialement la formation efficace d'éthers de cyanhydrine indispensables à la création des tétrazoles. Il serait possible d'invoquer les solubilités restreintes du NaCN et du KCN dans le nitrométhane, mais pour le TBSCN et le Et₄NCN, ils étaient parfaitement solubles. Dans le cas des sels de cyanure (NaCN, KCN et Et₄NCN), il est pensable que la formation d'un intermédiaire avec une chaîne latérale ROBF₂ pourrait être inhibée, car la formation de leur sel de fluorure correspondant (obtenu par la perte d'un ion fluorure lié au bore) serait possiblement moins favorisée que celle du TMSF, tel que spéculé à la Section 2.4.3.

Tableau 2.11 : Étude sur la source de cyanure dans les conditions usuelles



Entrées	Nucléophiles	Rendements (%)
A	TMSCN	73
B	TBSCN	0
C	KCN	0
D	NaCN	0
E	Et ₄ NCN	0

Une approche avec un acide de Lewis, qui pourrait servir du même coup de source de cyanure, a été également tentée. Le cyanure de diéthylaluminium, qui est entre autres utilisé par Nagata et Yoshioka²⁰⁰ pour effectuer l'hydrocyanation de cétones α,β-insaturées a été testé, mais sans succès. L'azidodiol **2.175** a été principalement observé à cause de la méthanolyse/hydrolyse après le parachèvement.

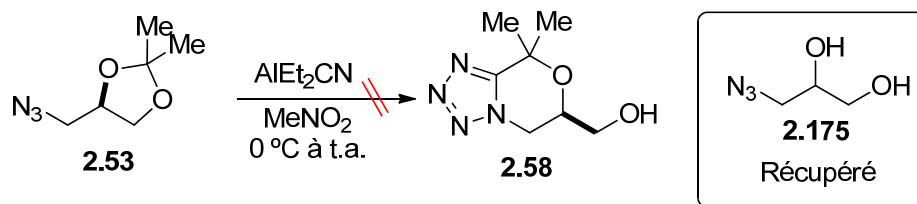


Schéma 2.46 : Tentative de synthèse avec un acide de Lewis également source de cyanure

2.7.5 Réaction inversée

La réaction inverse a aussi été testée (Schéma 2.47) dans le but d'obtenir les tétrazoles oxabicycliques **2.203** et **2.204** analogues et correspondant au motif de substitution inversé de l'unité tétrazole par rapport à celui étudié jusqu'à présent dans la présente méthode de synthèse. Le groupement nitrile était donc déjà présent sur l'acétal et du TMSN_3 a été utilisé comme source d'azoture dans l'ouverture de l'acétal. Ainsi, après formation d'azidoéther, il était hypothétiquement envisageable d'observer la cyclisation 1,3-dipolaire pour obtenir le tétrazole correspondant. La réaction n'a toutefois pas donné les résultats attendus et après parachèvement, seulement des produits de méthanolyse/hydrolyse ont été observés.

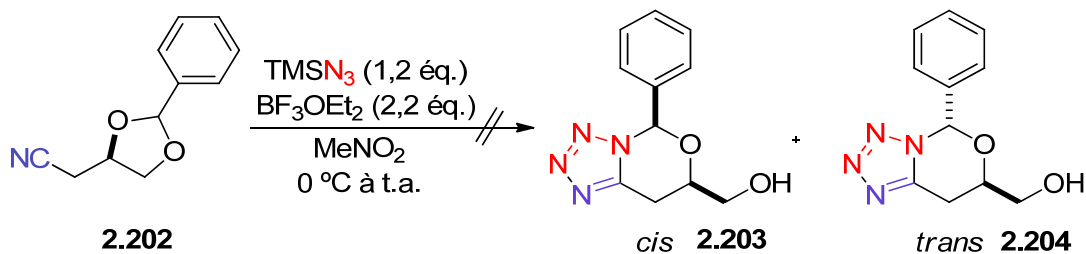


Schéma 2.47 : Tentative de synthèse du tétrazole inversé via la formation d'azidoéther

2.7.6 Perspective d'utilisation de la méthode sur un α -acétoxy éther

Pour éviter la perte d'un groupement 2-azidoéthanolate dans le motif **2.37** (Schéma 2.7), il a été possible de réduire sélectivement l'ester **2.205** avec du DIBAL-H et de trapper l'intermédiaire anionique hémiacétal avec de l'anhydride acétique à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour donner l' α -acétoxy éther **2.206** (Schéma 2.48)²⁰¹. Cette réaction d'acétylation en conditions réductrices d'un ester n'a cependant jamais donné un rendement très élevé (34%). Ici, l'azoture est réputé pour résister à ces conditions réductrices à froid, ce qui a déjà été relaté dans la littérature²⁰², mais il peut subir une réduction avec un excès de DIBAL-H à température ambiante sur une longue période de temps²⁰³. Enfin, il était possible de s'attendre à ce que l'acide de Lewis complexe préférentiellement le groupement acétate plus basique en donnant lieu à la formation du tétrazole oxabicyclique **2.207**. Cette réaction n'a toutefois donné qu'un faible rendement (32%).

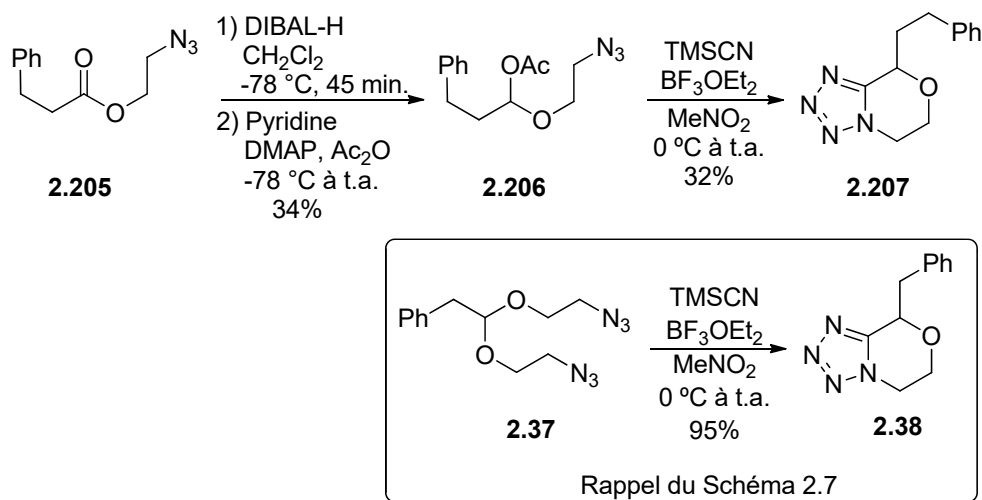
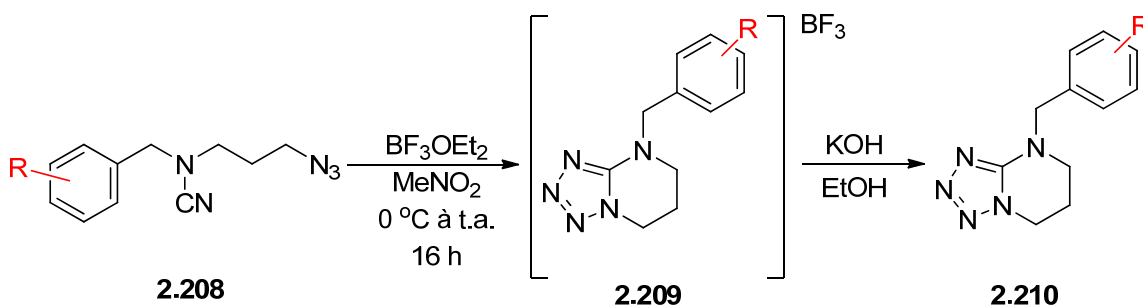


Schéma 2.48 : Application de la méthode sur un acétal mixte

2.8 Utilisation du BF_3OEt_2 comme acide de Lewis pour promouvoir la cyclisation des *N*-(3-azidopropyl)-*N*-benzylcyanamides de Demko et Sharpless

Au Tableau 2.12, il est possible de constater que la méthode d'activation avec le BF_3OEt_2 a donné d'excellents résultats pour la cyclisation des *N*-(3-azidopropyl)-*N*-benzylcyanamides. Cette réaction avait été réalisée auparavant par Demko et Sharpless dans des conditions thermiques élevées (140 °C dans du DMF)⁹⁶. Ils ont aussi tenté l'expérience avec le ZnBr_2 (75 °C dans du DMF)^{97a} et une autre avec le AlCl_3 (23 °C dans 2-méthyltétrahydrofuran)^{97a}.

Tableau 2.12 : Rendements de la cyclisation sur les différents *N*-(3-azidopropyl)-*N*-benzylcyanamides



Entrées	R	Rendements (%)
A	H	97
B	<i>o</i> -Cl	90
C	<i>m</i> -Cl	97
D	<i>p</i> -Cl	93
E	<i>o</i> -OMe	93
F	<i>m</i> -OMe	90
G	<i>p</i> -OMe	96

À la lumière des informations de Demko et Sharpless, il a été entrepris d'élaborer une petite bibliothèque de ces composés pour d'éventuels tests d'activités biologiques. Ces résultats prouvent par ailleurs l'efficacité du BF_3 comme activateur du nitrile dans la cyclisation. Sa complexation sur l'amine pourrait en outre contribuer à augmenter l'effet électroattracteur de cette dernière et ainsi faciliter la cycloaddition. Les produits obtenus étaient initialement fortement complexés par le BF_3 (vu la basicité de l'amine) et il a fallu procéder à un traitement avec du KOH dans de l'éthanol, puis une filtration sur de l'alumine basique pour parvenir à l'enlever complètement. L'ORTEP de la structure cristallographique illustré à la Figure 2.8 a permis de confirmer hors de tout doute la nature du produit.

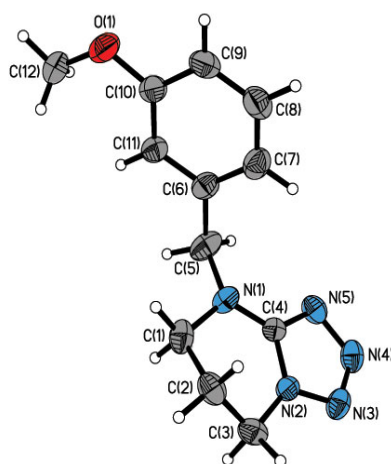


Figure 2.8 : ORTEP de la structure cristallographique de l'analogue *m*-méthoxybenzyle

2.9 Synthèse des substrats employés pour étudier l'étendue de la nouvelle méthode de synthèse

2.9.1 Synthèse des acétals et des cétales

2.9.1.1 Synthèse des 1,3-dioxolanes

Le Schéma 2.49 montre les différentes approches préconisées pour synthétiser les acétals précurseurs des tétrazoles oxabicycliques présentés plus haut. Il s'est avéré simple de générer de grandes quantités et une grande variété de ces acétals en recourant à des réactions bien connues de la littérature. Pour la plupart d'entre elles, un mélange de diastéréoisomères a été obtenu. Ils ont été purifiés ensemble sous leur forme de mélange, car la majorité des essais, lors de l'étude de cette nouvelle méthode de synthèse, ont été réalisés avec le mélange en question. Parfois, l'aldéhyde de départ venait interférer avec les produits désirés dans la purification par chromatographie flash. Dans ces cas, une extraction préalable de ces aldéhydes avec du NaHSO₃ aqueux à 10% pour en faire des adduits (addition *O*-hydro-*C*-sulfonato) solubles dans l'eau²⁰⁴ permettait de retirer une bonne partie de ces derniers avant d'effectuer la chromatographie et ainsi en faciliter la purification. Le 3-chloropropane-1,2-diol **2.211** a servi de précurseur initial aux 1,3-dioxolanes. La voie menant à **2.212** puis aux 4-(azidométhyl)-1,3-dioxolanes 2-substitués ou 2,2-disubstitués **2.213** est moins avantageuse, car elle implique d'effectuer deux étapes de synthèse pour chaque substrat désiré. Dans une seconde voie, le 3-azidopropane-1,2-diol **2.175** est obtenu comme intermédiaire commun aux 4-(azidométhyl)-1,3-dioxolanes **2.213**, ce qui permet de les obtenir en une seule étape. Des précautions devaient être prises quant au caractère hygroscopique de **2.175** avant de le soumettre aux conditions d'acétalisation sinon de mauvais rendements étaient obtenus. Pour certains aldéhydes, l'acétalisation en milieu acide n'était pas appropriée et ne générait pas les produits désirés dans des rendements satisfaisants et parfois entraînait des réactions de cyclotrimérisation

ou de polymérisation indésirables. Des conditions alternatives aprotiques proposées par Noyori et son équipe²⁰⁵ ont aussi été employées, car le sous-produit hexaméthylidisiloxane très stable contribue généralement à déplacer fortement l'équilibre vers les produits. Le dérivé disilylé **2.214** obtenu à partir du diol **2.175** a alors permis de générer des acétals et des cétals, mais sans nécessairement augmenter les rendements de façon significative dans tous les cas. Le nitrile **2.216** a pu être obtenu de façon comparable à l'approche passant par l'azidodiol, mais la substitution nucléophile initiale a été accomplie avec du cyanure de sodium. Enfin, pour obtenir des substrats optiquement purs, les deux énantiomères séparés du 3-chloropropane-1,2-diol ont été obtenus commercialement.

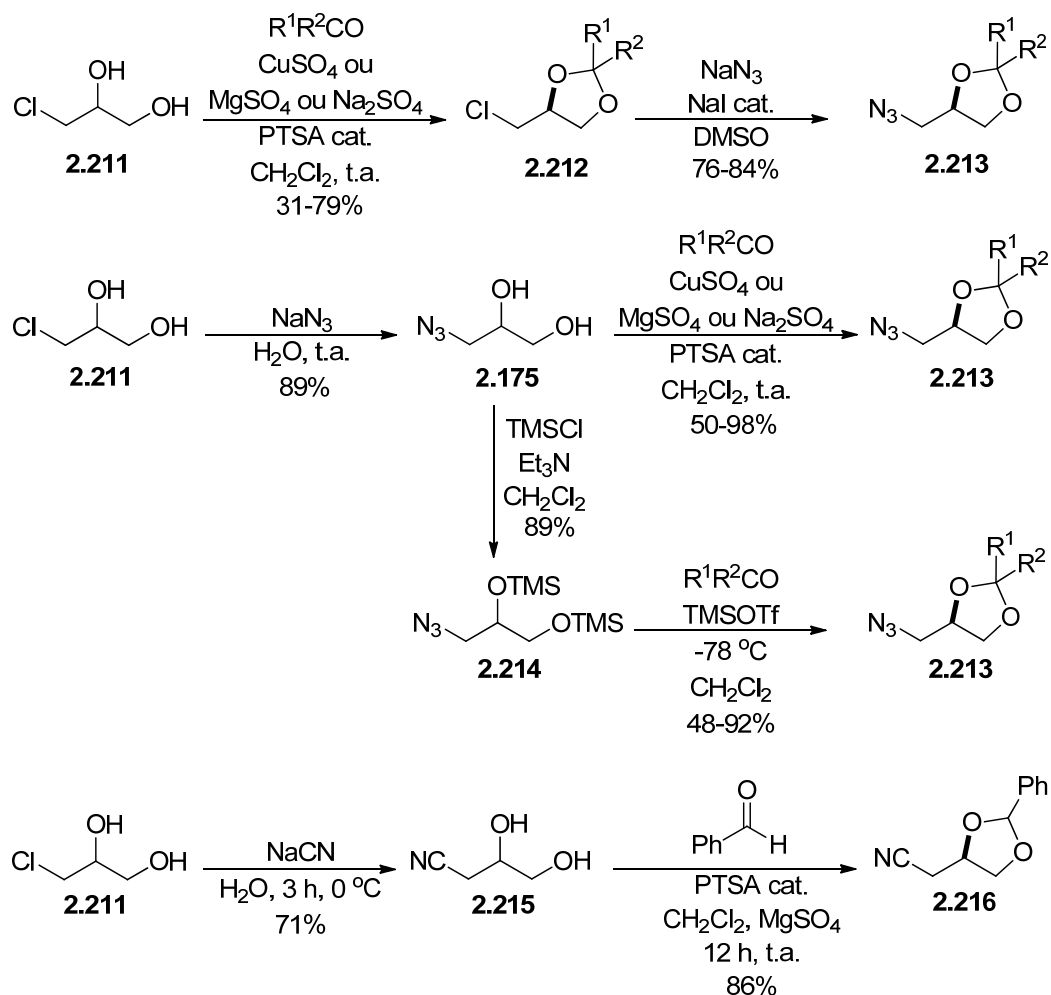


Schéma 2.49 : Synthèse des 1,3-dioxolanes

2.9.1.2 Synthèse des 1,3-dioxanes et des 1,3-dioxépanes

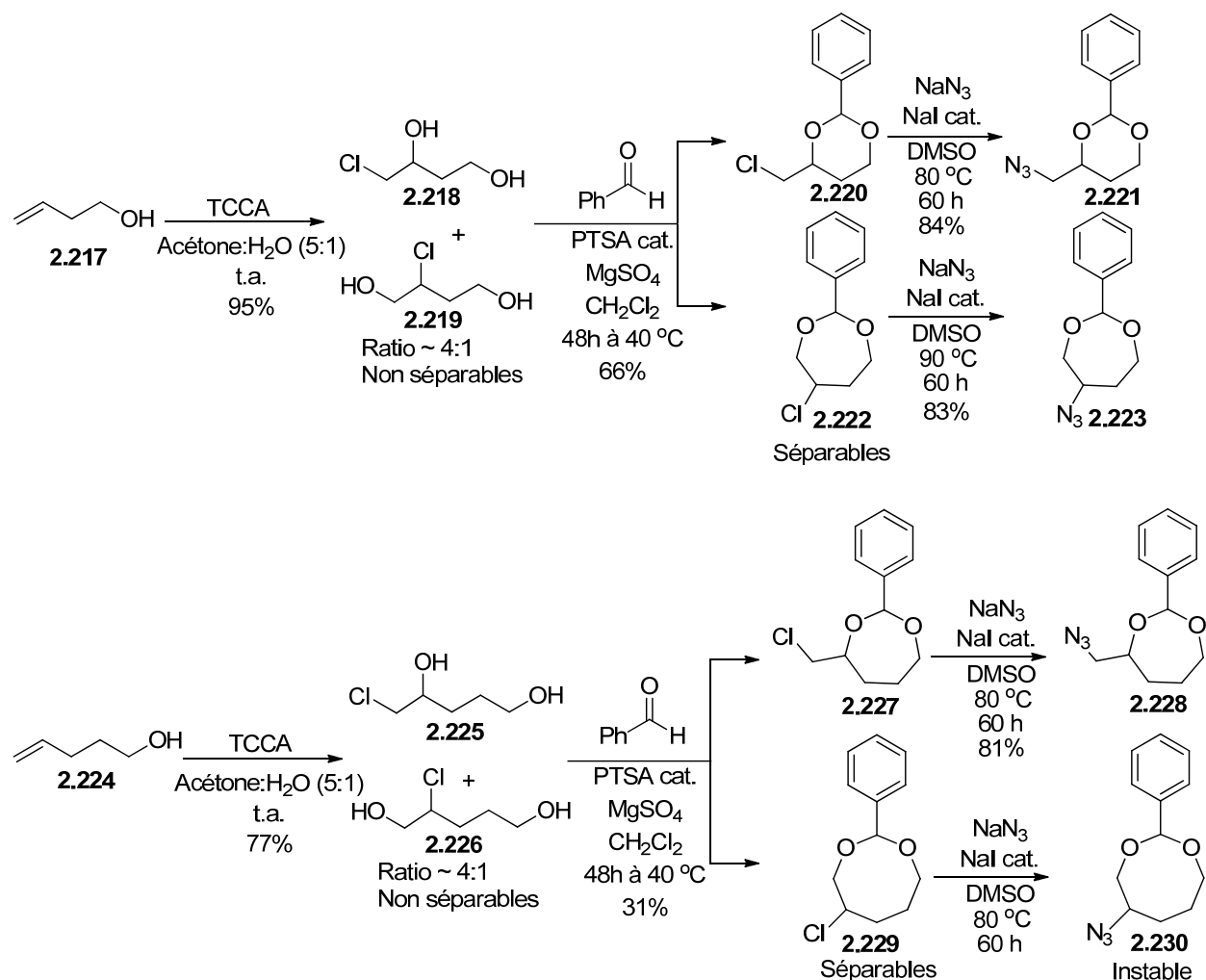


Schéma 2.50 : Synthèse des 1,3-dioxanes et des 1,3-dioxépanes

Afin d'accélérer l'accès aux acétals cycliques plus grands et variés, et dans le but de les étudier rapidement avec la présente méthode de synthèse, des voies synthétiques impliquant des mélanges de régioisomères ont été préconisées. Dans un premier temps, une réaction de chlorohydroxylation²⁰⁶ a permis de produire un mélange non séparable des chlorohydrines **2.218** et **2.219** à partir de l'alcène **2.217**. Après une acétalisation avec du benzaldéhyde, les

benzylidène **2.220** et **2.222** ont été obtenus. Une fois séparés, ils ont été soumis à des conditions de S_N2 avec de l'azoture de sodium afin d'engendrer le 4-(azidométhyl)-2-phényl-1,3-dioxane **2.221** et le 5-azido-2-phényl-1,3-dioxépane **2.223**. Une voie identique, appliquée cette fois sur le pent-4-én-1-ol **2.224** a permis d'obtenir le 4-(azidométhyl)-2-phényl-1,3-dioxépane **2.228**, mais le 1,3-dioxocane **2.230** ne présentait pas une stabilité suffisante pour constituer un candidat potentiel.

2.9.1.3 Synthèse du 1,3-dioxane optiquement pur

Afin d'obtenir l'équivalent optiquement pur du 1,3-dioxane, une procédure développée par Meyers et Lawson²⁰⁷ et revisitée par notre groupe de recherche²⁰⁸ a été mise de l'avant pour atteindre l'intermédiaire de synthèse **2.236** (Schéma 2.51). À partir du (*S*)-butane-1,2,4-triol **2.231**, les isopropylidènes **2.232** et **2.233** ont alors pu être obtenus avec un excellent rendement et dans une proportion de 9:1. Après une réaction d'estérification de ces deux alcools primaires avec le chlorure de 3,5-dinitrobenzoyle, un mélange séparable de **2.234** et **2.235** a été produit à 98% de rendement. Ces deux produits sont en fait séparables par des recristallisations successives dans de l'éthanol absolu et sélectives à l'isomère majoritaire. Cette étape a permis de récolter 62% de la masse de mélange initial. Par la suite, l'hydrolyse de l'acétonide avec du TFA dans un mélange THF : H₂O a mené au diol **2.237** sans embûche²⁰⁹. La sulfonation sélective²¹⁰ de l'alcool primaire suivie d'un déplacement S_N2 a permis d'obtenir l'azoture **2.239** avec un rendement global de 71% pour les deux étapes. La méthanolyse de l'ester en présence de carbonate de potassium a finalement généré avec un excellent rendement (97%) le (*S*)-4-azidobutane-1,3-diol servant de précurseur chiral à la synthèse de 1,3-dioxanes énantiomériquement purs.

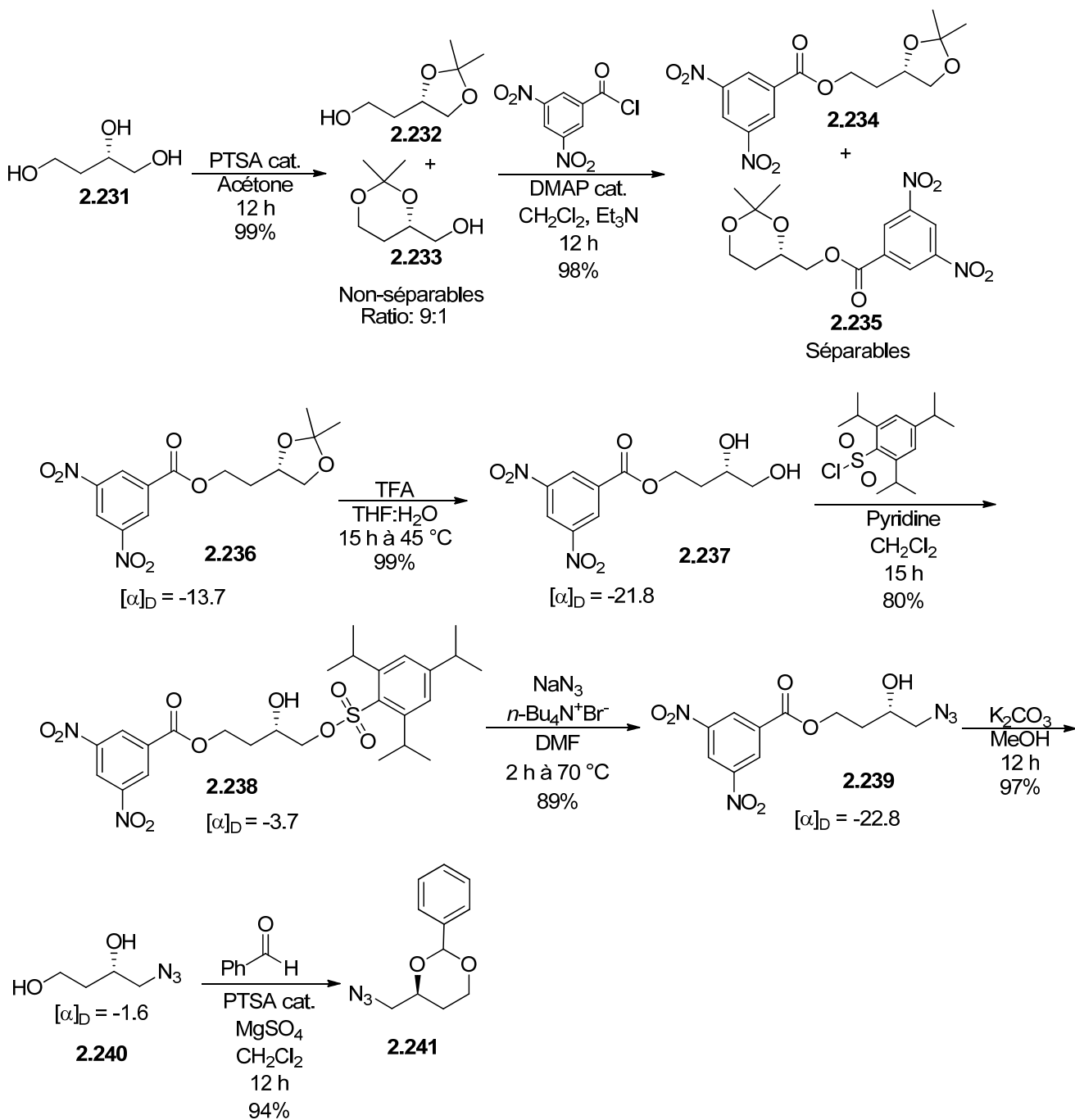


Schéma 2.51 : Synthèse du 2-phényl-1,3-dioxane optiquement pur

2.9.2 Synthèse des cyanamides

Le Schéma 2.52 présente la voie très simple de synthèse de Demko et Sharpless⁹⁶ pour obtenir les différents *N*-(3-azidopropyl)-*N*-benzylcyanamides qui ont été soumis aux conditions de cyclisation impliquant le BF₃OEt₂ (Section 2.8). À partir du 3-bromopropan-1-ol, le dérivé azido **2.243** est facilement obtenu par substitution nucléophile avec un bon rendement (85%), puis, il a été soumis à une tosylation afin d'effectuer subséquemment les alkylations de la série de benzylamines, et ce, avec de bons à d'excellents rendements. Ensuite, les 3-azido-*N*-benzylpropan-1-amines **2.245** ont été traitées avec du bromure de cyanogène pour finalement donner les azidocyanamides correspondants **2.208** sans obstacle.

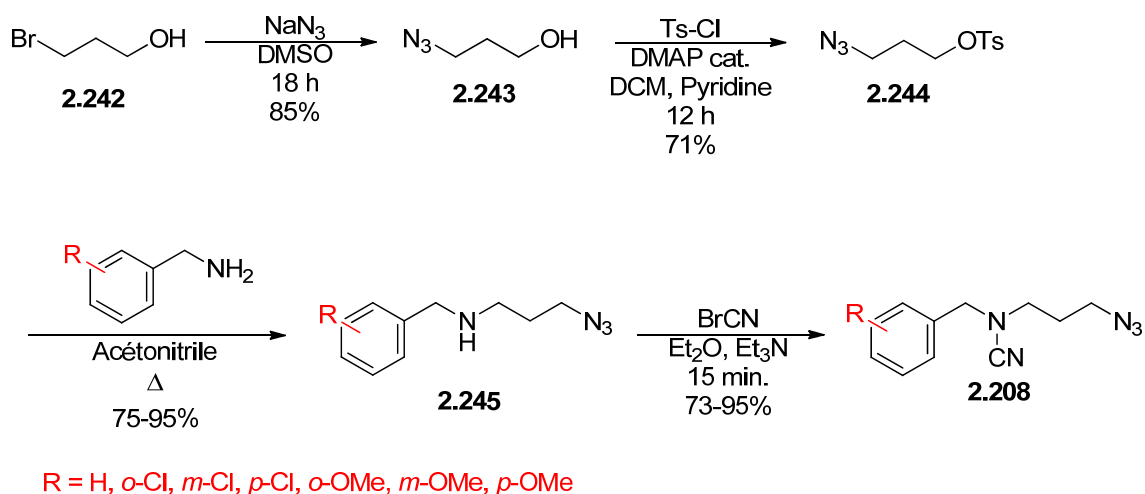


Schéma 2.52 : Synthèse des cyanamides par Demko et Sharpless

2.10 Conclusion

Pour conclure le présent chapitre, il a été possible d'y explorer une nouvelle méthode de synthèse donnant des motifs de tétrazoles uniques et jamais répertoriés. Son mécanisme a également été analysé sous plusieurs facettes afin de rationaliser le plus possible les observations expérimentales. La principale particularité de cette réaction tandem est liée aux multiples équilibres à l'œuvre qui finissent par aboutir vers un produit majoritaire diastéréo-enrichi. La double fonction du BF_3OEt_2 , qui consiste à promouvoir l'ouverture des acétals et des cétals et d'activer le nitrile pour favoriser la cycloaddition 1,3-dipolaire constitue aussi un des points forts de la méthode. La stabilité des éthers de cyanhydrine et celle de leurs oxocarbéniums respectifs constitueraient en outre des éléments importants de la réaction, car ces stabilisations ont pu les amener vers une voie mécanistique diamétralement opposée où ils ont été transformés en dihydro-oxazines. La réversibilité et l'isomérisation proximale-distale lors de la formation de ces éthers de cyanhydrine seraient primordiales pour obtenir de bons rendements et une bonne diastéréosélectivité. Il a été possible d'observer que plusieurs paramètres peuvent intervenir à tous les niveaux de cette réaction. Par exemple, les acides de Lewis, les solvants, l'eau, les sources de cyanure et le substrat lui-même ont un impact sur l'issue de la réaction. Tout n'a pas été étudié et il reste certes de nombreux acides de Lewis à essayer, des substrats inexplorés et d'autres modifications pertinentes à tenter avec la procédure. Il a été démontré que la présence d'eau dans le milieu réactionnel menait à la formation de produits secondaires et qu'il faut employer des conditions strictement anhydres. Un grand nombre d'intermédiaires sont à l'œuvre dans le mécanisme réactionnel et les conditions de réaction doivent donc être appliquées avec rigueur. La qualité des réactifs de départ et du nitrométhane est aussi importante, car du TMSCN présentant de légers signes de décomposition ou du BF_3OEt_2 ayant été mal entreposé et exposé à de l'humidité a été délétère sur l'issue de la réaction dans les deux cas.

Il y a en effet dans ce projet encore beaucoup d'avenues à investiguer en ce qui concerne les substrats de départ. En fait, les substitutions en position 2 des 1,3-dioxolanes ont été étudiées,

mais il reste à explorer des substrats dont le niveau de substitution en 4 et en 5 est augmenté (Schéma 2.53). La chaîne latérale azidométhyle des acétals et des cétals serait aussi très intéressante à substituer, car elle offrirait l'opportunité d'ajouter des substituants en position 5 du bicyclic 6,8-dihydro-5*H*-tétrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine simultanément à la position 6. Les 1,3-dioxolanes plus substitués ont été proposés à priori, car ils ont offert les meilleures sélectivités. Tous ces changements auraient des effets sur les diverses étapes et états de transition du mécanisme réactionnel et pourraient modifier les sélectivités et les rendements. Les motifs obtenus seraient particulièrement intéressants, compte tenu de leur plus haut niveau de substitution. Cette particularité permettrait d'étendre les applications vues au Chapitre 3 surtout pour celle impliquant leur transformation en morpholines.

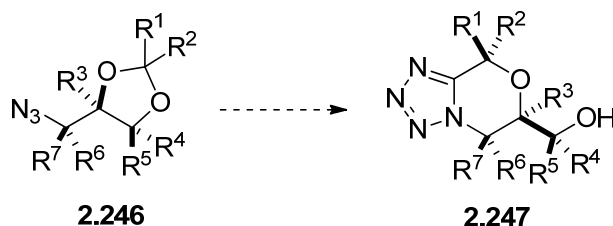


Schéma 2.53 : Extension possible de la méthode

L'étude des acétals mixtes pourrait également être envisagée, comme le 5-(azidométhyl)-1,3-dioxolan-4-one, les 1,3-oxathiolanes (monothioacétals), les oxazolidines (hémiaminales). Les imidazolidines (aminales) et les 1,3-dithiolane (dithioacétals) seraient aussi des candidats potentiels qui pourraient générer de nouveaux hétéroatomes dans le bicyclic incluant l'unité tétrazole. De plus, il existe des procédures pour effectuer l'éthynylation des oxocarbéniums²¹¹ qui pourraient ici permettre d'effectuer une cycloaddition 1,3-dipolaire menant à des triazoles oxabicycliques. Finalement, du point de vue mécanistique, il serait adéquat d'entamer des analyses en RMN du fluor (¹⁹F) sur la réaction en temps réel afin de vérifier s'il est possible de confirmer ou d'infirmer certains aspects, espèces et intermédiaires du mécanisme proposé pour la réaction étudiée.

Chapitre 3 Transformation des tétrazoles oxabicycliques en une vaste diversité de composés hétérocycliques fonctionnalisés

3.1 Introduction

Dans l'optique de valoriser les nouveaux motifs de tétrazoles obtenus avec la nouvelle méthode de synthèse décrite dans le précédent chapitre, différentes possibilités de diversifications et de modifications par des transformations chimiques de ceux-ci²¹² ont été explorées. Cet exercice s'est avéré particulièrement pertinent au regard de l'intérêt qu'ils pourraient susciter en chimie médicinale.

3.2 Alkylation

3.2.1 Premières observations

Tout d'abord, il a été tenté de protéger l'alcool de la chaîne latérale hydroxyméthyle par un éther méthylique ou benzylique à l'aide de l'oxyde d'argent. Dans les deux cas, contre toute attente, la réaction n'a pas mené au produit désiré. Seul du produit de départ a été récupéré. Après de nouvelles investigations dans la littérature, il a été constaté que les tétrazoles ont tendance à former des complexes tétramériques avec l'argent²¹³, comme dans l'exemple avec le leptazol illustré à la Figure 3.1. Ce complexe rend donc fort possiblement le réactif d'argent complètement inefficace.

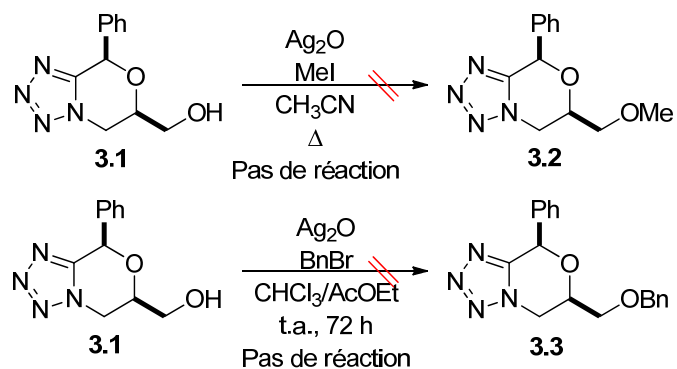


Schéma 3.1 : Tentative d'éthérisation de la fonction alcool

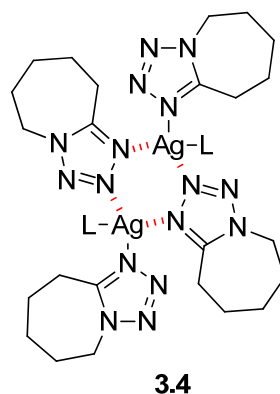


Figure 3.1 : Complexe tétramérique du leptazol et de l'argent

La réaction d'éthérisation de Williamson²¹⁴ a d'abord été tentée dans d'autres conditions sur l'alcool libre du tétrazole oxabicyclique **3.1**. Un essai avec 2 équivalents de NaH, 1,5 équivalent de bromure de benzyle et une quantité catalytique de TBAI à -15 °C a été effectué. De façon inattendue, cette réaction a favorisé la C-alkylation (formation d'un centre chiral tétrasubstitué) en α de la fonction tétrazole versus la O-alkylation espérée. Plus particulièrement, les produits C,O-dibenzylés **3.6** et **3.7** ont été isolés avec un rendement de 46% et un ratio *trans*:*cis* de 5,3:1, et les produits mono-C-benzylés **3.8** et **3.9** ont été isolés, pour leur part, avec un rendement de 24% et un ratio *trans*:*cis* de 3,9:1. La conversion n'a pas été complète et une partie du produit de départ épimérisé dans un ratio de 4:1 *cis*:*trans* a pu être récupéré. En fait, très tôt en début de réaction, le NaH réagit avec le tétrazole **3.1** en générant

vraisemblablement, pour une bonne partie de ce dernier, un dianion constitué d'un anion alcoolate et d'un anion délocalisé sur la fonction tétrazole et phényle. Le dianion présente une couleur jaune vif caractéristique d'un anion hautement conjugué et délocalisé par des effets mésomères (voir DFT Section 3.2). Lorsque celui-ci est parachevé avec du MeOH, les tétrazoles oxabicycliques **3.1** et **3.5** sont obtenus dans un ratio *cis:trans* de 4:1. Cette réaction d'épimérisation devient particulièrement intéressante pour recycler le produit minoritaire *trans* **3.15**, récupéré lors de la formation moins sélective (3:1) du tétrazole **3.10** et **3.15** à partir de l'acétal (voir Chapitre 2, Section 2.2). En effet, **3.15** a été soumis aux conditions de déprotonation générant dans une même proportion (4:1) le produit *cis* **3.10** majoritairement après parachèvement. Cette voie synthétique permet donc d'enrichir la proportion de l'isomère *cis* par recyclage de l'isomère minoritaire. Les mêmes conditions d'alkylation ont été appliquées sur **3.10**, pour cette fois-ci obtenir majoritairement (58%) les produits *C*-monobenzylés **3.11** et **3.12** dans un meilleur ratio (7,5:1) que dans le cas de l'alkylation du produit **3.1**. Les produits *C,O*-dibenzylés **3.13** et **3.14** ont également été observés dans un même ratio, mais avec un rendement de seulement 17%.

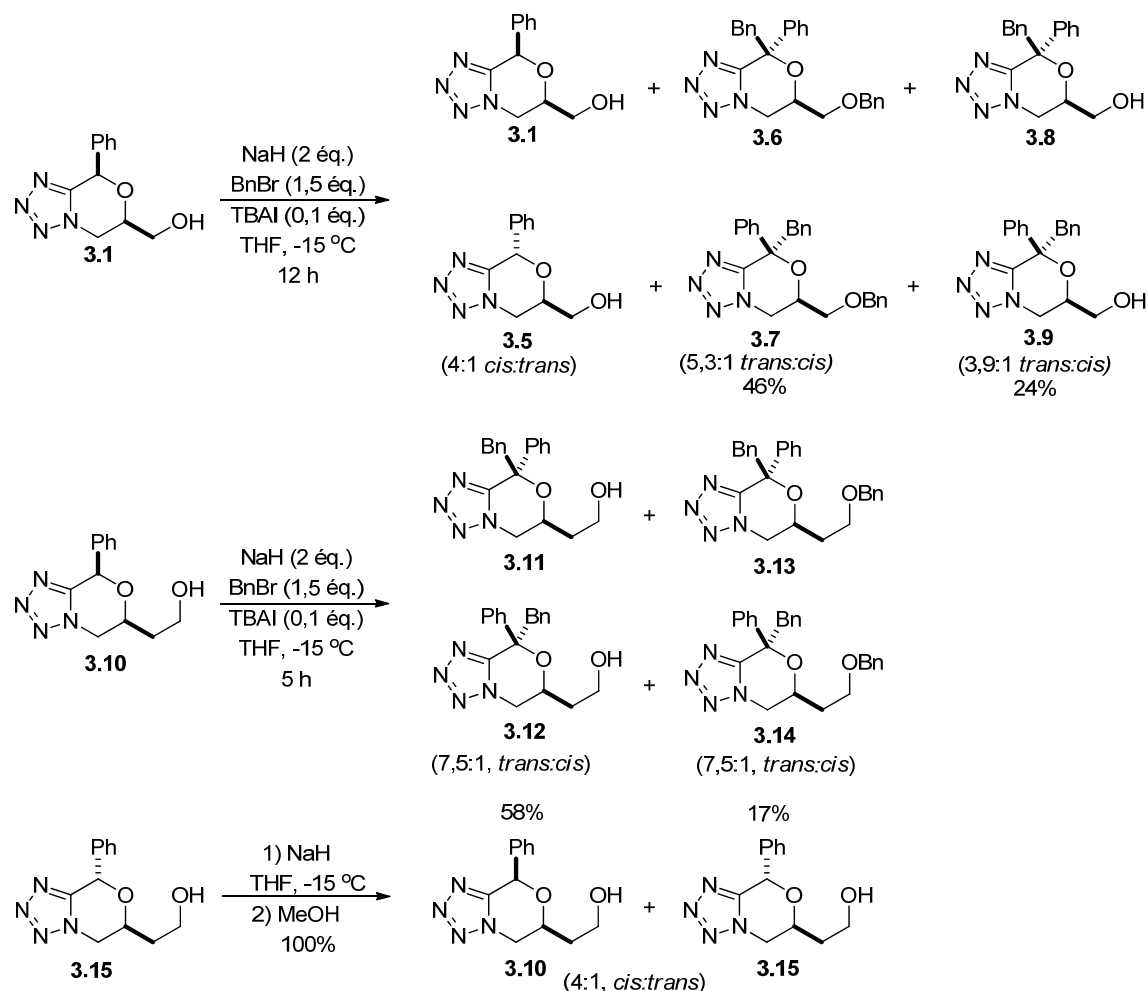


Schéma 3.2 : Premières observations des C- et des O-alkylations des tétrazoles oxabicycliques

Après une recherche dans la littérature, deux alkylations similaires à celles observées plus haut ont été accomplies sur des tétrazoles 1,5-disubstitués achiraux et acycliques. Dans un premier temps, Quast et ses coéquipiers²¹⁵ ont été capables de méthyler les substrats **3.16a-b** par une déprotonation, avec 1,1 équivalent de *n*-butyllithium, du proton en α du tétrazole (sur le carbone du substituant de la position 5 du tétrazole), suivie de l'addition de fluorosulfonate de méthyle « magic methyl ». Les produits alkylés dans ces deux cas ont été directement transformés en leur sel de tétrazolium correspondant, et ce, avec de l'acide perchlorique. Dans un deuxième cas, Sit et ses collègues²¹⁶ ont effectué leurs alkylations avec du LDA ou du *n*-BuLi (1 équivalent) à -78 °C dans du THF avec soit de l'iodure de méthyle, soit du chloroformiate de

méthyle, pour obtenir principalement les produits monoalkylés **3.20a-b**. Néanmoins, ils ont observé pour les deux alkylations des sous-produits de dialkylation **3.21a-b**.

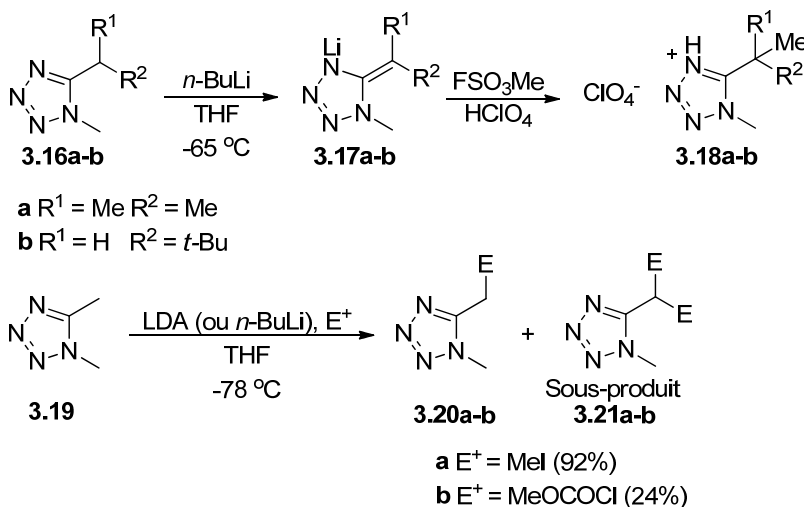
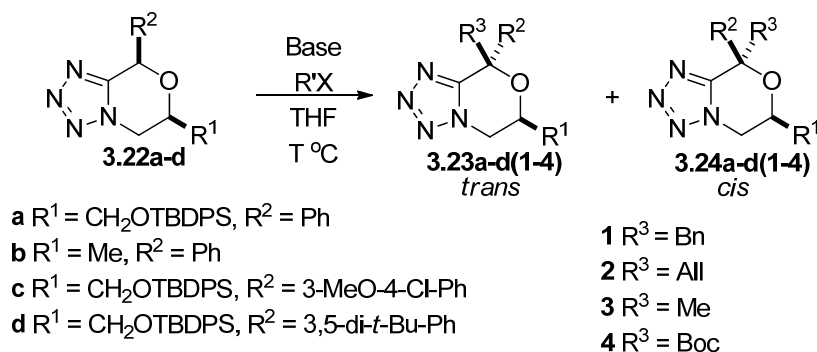


Schéma 3.3 : Alkylation en α de la position du tétrazole par l'équipe de Quast

3.2.2 Premières optimisations des alkylations

Les résultats préliminaires illustrés au Schéma 3.2 ouvraient donc la porte à une méthode de fonctionnalisation des tétrazoles oxabicycliques disubstitués permettant l'accès à leurs analogues trisubstitués. Une première étude a permis d'explorer quelques conditions qui ont eu pour résultat d'augmenter le ratio diastéréoisomérique de l'alkylation et de synthétiser de nouveaux produits. Le Tableau 3.1 en résume quelques résultats. Le premier constat a été que la nature de l'électrophile a eu une influence directe sur l'issue stéréochimique. Par exemple, le bromure de benzyle montre une meilleure sélectivité que l'iodure d'allyle ou l'iodure de méthyle. Par ailleurs, la réaction avec le NaH ne s'est pas produite en deçà de $-25\text{ }^\circ\text{C}$ et a donc nécessité une température plus élevée pour fonctionner. Deux exemples (entrées A et B) avec du NaH à $-5\text{ }^\circ\text{C}$ et sans TBAI, présentés dans le Schéma 3.2, montrent une sélectivité satisfaisante pour la benzylation, mais quasi-nulle pour l'allylation.

Tableau 3.1 : Alkylations de tétrazoles oxabicycliques



Entrées	Substrats	R ³ X	Bases	T °C	R ^a (%)	Produits	<i>trans:cis</i> ^b
A	3.22a	BnBr	NaH	-5	97	3.23a1:3.24a1	86:14
B	3.22a	All-I	NaH	-5	89	3.23a2:3.24a2	53:47
C	3.22a	BnBr	LiHMDS	-15	87	3.23a1:3.24a1	87:13
D	3.22a	BnBr	KHMDS	-15	89	3.23a1:3.24a1	36:64
E	3.22a	BnBr	LiHMDS	-78	87	3.23a1:3.24a1	96:4
F	3.22a	BnBr	NaHMDS	-78	91	3.23a1:3.24a1	94:6
G	3.22a	BnBr	KHMDS	-78	88	3.23a1:3.24a1	95:5
H	3.22b	BnBr	LiHMDS	-78	94	3.23b1:3.24b1	95:5
I	3.22a	Me-I	LiHMDS	-78	92	3.23a3:3.24a3	73:27
J	3.22a	Me-I	LiHMDS	-100	94	3.23a3:3.24a3	75:25
K	3.22a	Allyl-I	LiHMDS	-100	95	3.23a2:3.24a2	63:37
L	3.22a	Boc ₂ O	LiHMDS	-78	96	3.23a4:3.24a4	55:45
M	3.22c	Me-I	LiHMDS	-100	68	3.23c3:3.24c3	3,5 :1 ^c
N	3.22d	Me-I	LiHMDS	-100	93	3.23d3:3.24d3	3,5 :1 ^c

^a Rendements isolés

^b Ratios RMN et confirmés par HPLC.

^c Ratios RMN seulement

Dans un autre temps, des bases plus efficaces (LiHMDS, NaHMDS et KHMDS) permettant de promouvoir la réaction de déprotonation et d'alkylation à de plus basses températures ont été utilisées. Pour ces dernières, les meilleurs résultats ont été obtenus à -78 °C pour les benzylations (entrées E et H) et à -100 °C pour la méthylation et l'allylation (entrées J

et K). Fait à noter, à l'aide du KHMDS à -15 °C (entrée D), donc à température plus élevée et avec un plus gros contre-ion, le ratio d'alkylation a été inversé (36:64). Il serait alors intéressant d'étudier la réaction dans des conditions plus thermodynamiques avec le KHMDS ou d'autres contre-ions de plus grande dimension, car jusqu'à présent, les conditions étudiées se sont avérées plutôt cinétiques.

Une fois déprotégé, le produit majoritaire de méthylation **3.25** a donné des cristaux qui ont permis de confirmer la stéréochimie relative du produit majoritaire d'alkylation. Ce résultat a corroboré la stéréochimie relative déterminée par des expériences RMN en NOE sur ces produits d'alkylation.

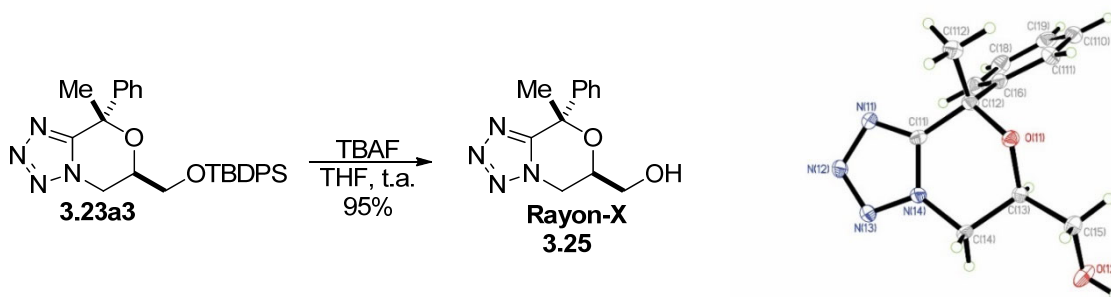


Schéma 3.4 : Confirmation de la stéréochimie relative du produit majoritaire de la méthylation par sa structure cristallographique

3.2.3 Études afin de rationaliser les sélectivités obtenues

Dans le but de rationaliser la diastéréosélectivité des alkylations, des calculs par DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311++G** ont permis d'obtenir la géométrie optimisée de l'anion dissocié de son cation **3.26** dans le vide. Des calculs avec la fonctionnelle WB97XD et la base def2-TZVP, puis en Hartree-Fock avec la base 6-311+G** dans les mêmes conditions, ont donné des résultats presque identiques. Le constat est que le cycle du tétrazole, le motif benzylique et l'oxygène se retrouvent sur un même plan et que l'orbitale HOMO se distribue

sur la plupart des atomes contenus sur ce plan (Figure 3.2). On note la délocalisation de la densité en *ortho* et *para* du cycle benzénique, et sur les azotes du tétrazole. Le doublet non liant axial de l'oxygène s'y retrouve, entre autres. Ce genre d'orbitale très délocalisée et sur un groupe d'atomes de géométrie planaire permet un haut niveau de conjugaison qui concorde avec le fait que l'anion soit un chromophore jaune hautement actif. La carte de potentiel d'ionisation (voir le Chapitre 4 pour plus d'informations sur de telles cartes), pour sa part, montre bien que le carbone benzylique a le caractère le plus nucléophile de la molécule (plus rouge). Des études en calculs théoriques inspirées d'informations recueillies dans la littérature sont en cours pour déterminer comment le contre-ion métallique pourrait former un complexe avec cet anion²¹⁷. En fait, il est clair que s'il est coordonné à l'azote en position 4 du tétrazole, il y aura une très forte tension allylique-1,3 entre ce dernier et le cycle benzénique. S'il se complexe au carbone benzylique, ce dernier devrait, en partie, se pyramidaliser vers la géométrie de type sp^3 . La complexation à plusieurs centres serait théoriquement aussi envisageable sur le noyau tétrazolate, c'est-à-dire une complexation η^5 similaire au ferrocène, mais elle ne semble pas avoir été observée jusqu'à présent dans la littérature^{1,217,218}. Des complexes de plus petite haptacité (η^2 et η^3) ont été toutefois rapportés. Par ailleurs, la conformation de la portion oxacyclique de l'anion montre que la topologie de la face diastéréotopique *Si* est légèrement plus encombrée que la face *Re*, ce qui explique en partie la sélectivité obtenue (Figure 3.2). Cependant, la stéréoinduction-1,3 pour ce substrat cyclique présente des limitations (variable selon la taille de l'électrophile) et c'est fort probablement pourquoi certaines alkylations n'ont pas été très sélectives. Dans des conditions cinétiques, la différence d'énergie des états de transition de l'alkylation est primordiale dans la diastéréosélectivité de l'attaque sur l'électrophile et les plus gros électrophiles seront potentiellement sensibles aux effets stériques de l'anion **3.26**, ce qui expliquerait la meilleure sélectivité de l'alkylation avec le bromure de benzyle.

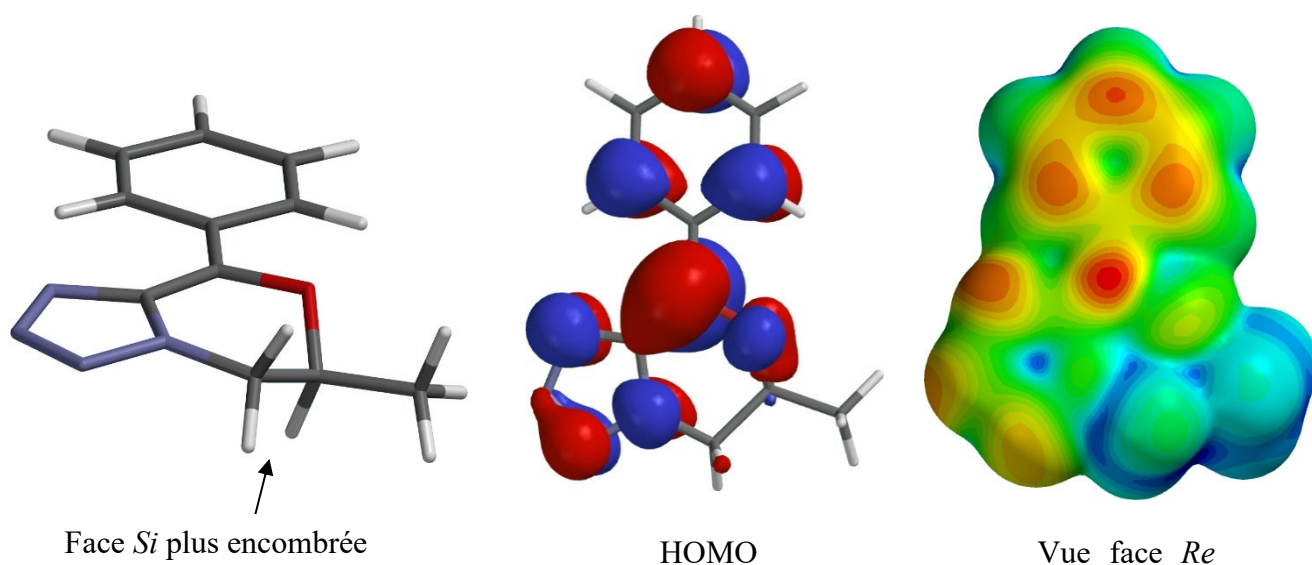
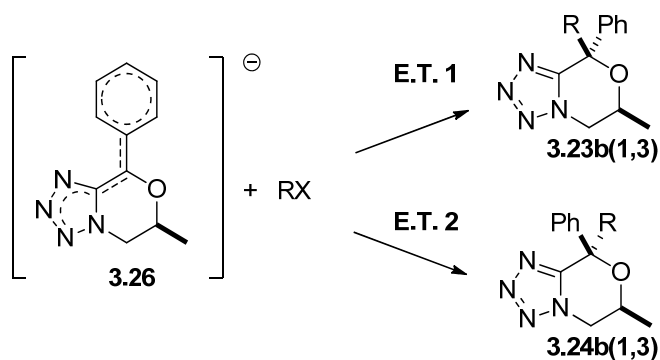


Figure 3.2 : Géométrie optimisée du tétrazole oxabicyclique déprotoné **3.26** obtenu en DFT (B3LYP avec la base 6-311++G**), sa HOMO et sa carte de potentiel d'ionisation

D'autres calculs préliminaires par DFT avec la fonctionnelle B3LYP et les bases 6-31G* et 6-311++G** dans le vide ont permis d'obtenir la géométrie optimisée des deux produits d'alkylation benzylés **3.23b1** et **3.24b1** ainsi que ceux méthylés **3.23b3** et **3.24b3**. Leurs états de transition respectifs ont aussi été déterminés avec ces paramètres de calcul. Pour des raisons de commodité, ce choix de substrat (chaîne latérale R¹ = Me au Tableau 3.1) avait pour but d'obtenir des premiers modèles simples et plus rapides à calculer. Dans tous les cas (Tableau 3.2), les produits obtenus les plus stables thermodynamiquement (-2,21 à -2,45 kcal•mol⁻¹ pour R = Bn et -2,10 à -2,20 kcal•mol⁻¹ pour R = Me) sont bien les produits majoritaires **3.23b1** et **3.23b3** *trans* et ces derniers sont du même coup les produits cinétiques, compte tenu des conditions expérimentales (-78 °C et -100 °C) étudiées précédemment pour ces alkylations. Les différences d'énergie calculées entre les états de transition à ces niveaux de théories sont plutôt faibles, contradictoires, et ne permettent pas vraiment d'en tirer des conclusions claires. Les résultats obtenus ont été seulement calculés dans le vide et il est clair que les effets des solvants peuvent avoir un impact marqué sur l'énergie des états de transition

de type S_N2 très polarisés. Des calculs plus approfondis impliquant des modèles de solvant devront être prévus en ce sens. Malgré tout, une analyse plus qualitative de la géométrie optimisée dans le vide de l'anion et des états de transition permet de mieux expliquer et rationaliser la sélectivité observée (voir la Figure 3.4 et l'analyse plus bas).

Tableau 3.2 : Résultats des calculs théoriques montrant la différence d'énergie (ΔG°) entre les isomères **3.23b1** et **3.24b1**, **3.23b3** et **3.24b3** et celle de leurs états de transition respectifs



Entrées	RX	Niveaux de théorie	Modèles de solvant	ΔG° kcal•mol ⁻¹ trans:cis	ΔG° kcal•mol ⁻¹ E.T. 1 : E.T. 2
A	BnBr	B3LYP/6-31G*	Vide	-2,45	0,48
B	BnBr	B3LYP/6-311++G**	Vide	-2,21	1,52
C	MeI	B3LYP/6-31G*	Vide	-2,20	-0,38
D	MeI	B3LYP/6-311++G**	Vide	-2,10	0,23

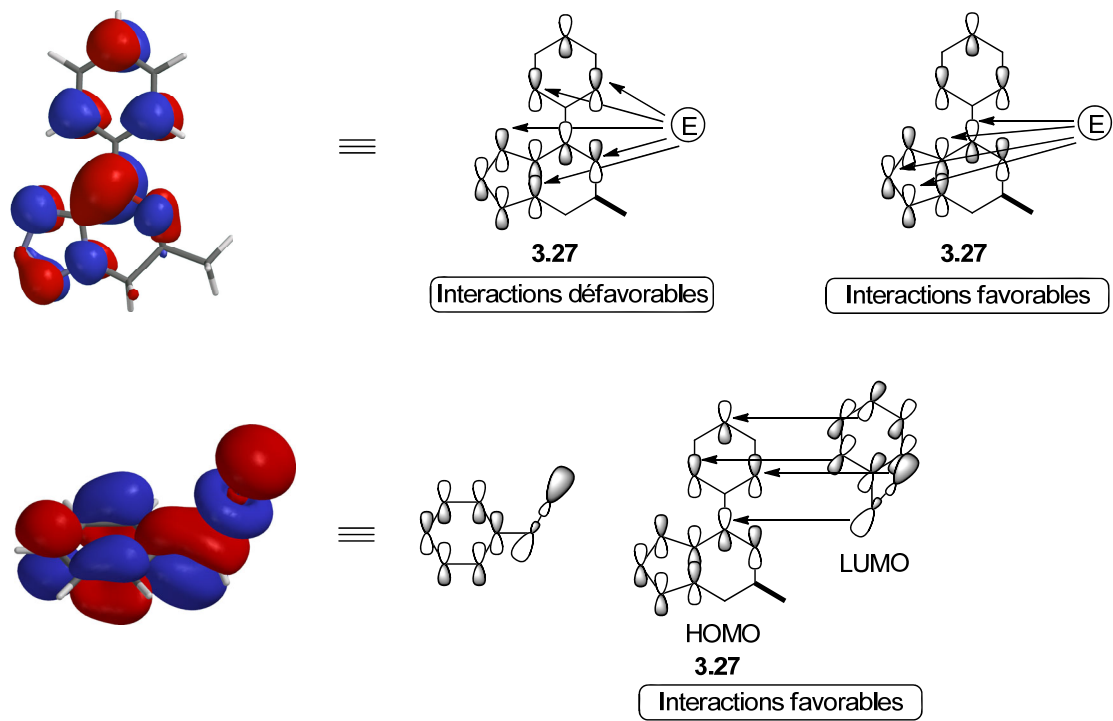


Figure 3.3 : Interactions secondaires de l'électrophile (LUMO) avec l'anion délocalisé (HOMO) pour une même face d'approche

Un autre effet stéréoélectronique à considérer au regard de la Figure 3.3 est la perturbation potentielle de la trajectoire de l'électrophile par des recouvrements d'orbitales en phase ou par des interactions défavorables d'orbitales hors phase entre la HOMO de l'anion et la LUMO de l'électrophile (Figure 3.3). Evans²¹⁹ a fait mention de ces considérations dans les alkylations des énolates. Ces interactions secondaires ont ainsi peut-être eu un rôle à jouer dans la plus forte sélectivité d'attaque du bromure de benzyle. L'orbitale LUMO du bromure de benzyle a donc été déterminée en DFT avec la fonctionnelle B3LYP en utilisant les bases 6-31G* et 6-311++G** ainsi qu'en Hartree-Fock avec la base 6-311++G**. La géométrie de cette orbitale a une symétrie qui permettrait des interactions secondaires favorables avec l'ensemble de la HOMO située sur le phényle de l'anion. Cela donnerait alors une interaction de type empilement π forçant une trajectoire d'attaque plus précise et orientée du bromure de benzyle.

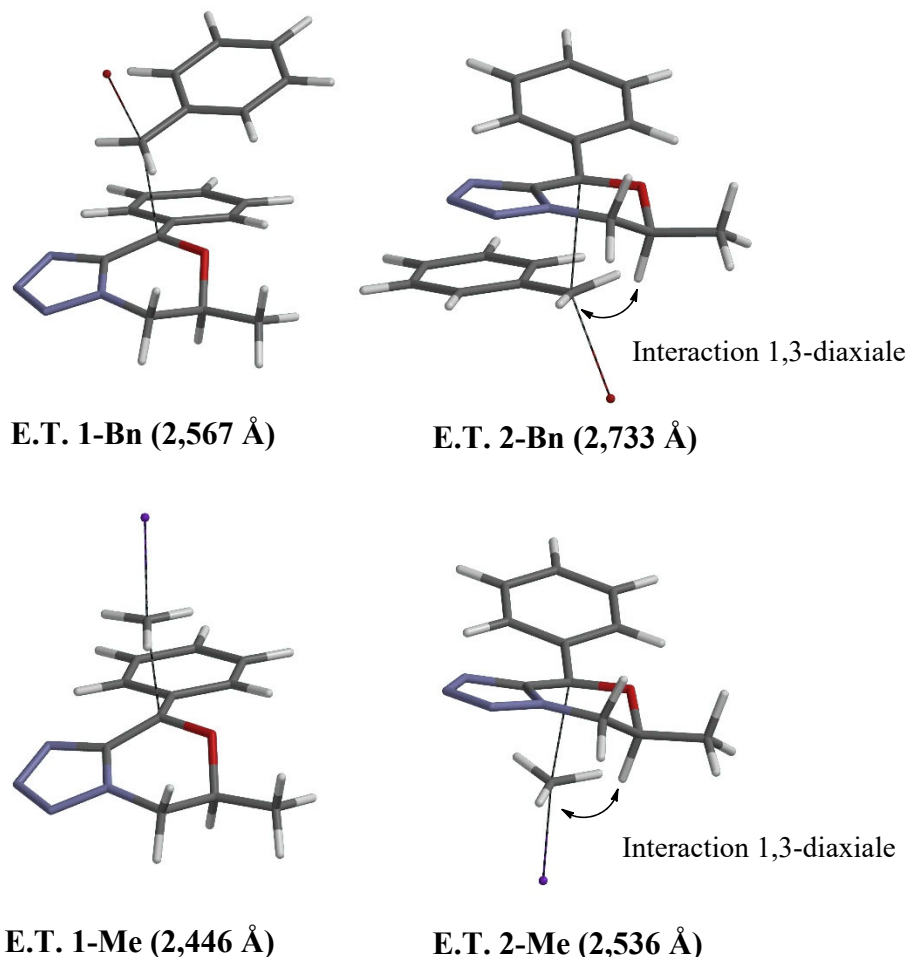


Figure 3.4 : Géométries optimisées des états de transition **E.T. 1** et **E.T. 2** pour la benzylation et la méthylation (**Bn** et **Me**) obtenues en DFT (B3LYP avec la base 6-311++G** dans le vide)

Une analyse des états de transition de la benzylation révèle que dans le cas de l'approche menant au produit minoritaire **E.T. 2-Bn**, le benzyle (bromure de benzyle) est moins dans l'axe par rapport au phényle de l'anion (angle dièdre plus grand) que dans l'état de transition menant au produit majoritaire **E.T. 1-Bn**. Cela est vraisemblablement dû au fait que la partie bromométhyle du bromure de benzyle tente de minimiser une interaction de type 1,3-diaxiale avec l'hydrogène placé en α de la chaîne latérale méthyle (voir **E.T. 2-Bn**, Figure 3.4). Ce

désaxage limite donc davantage les interactions orbitales secondaires favorables pour l'état de transition menant au produit minoritaire. Cette caractéristique permettrait ainsi une plus grande différenciation des deux états de transition que pour les autres types d'électrophiles étudiés et cela expliquerait le gain de sélectivité observé pour le bromure de benzyle. Il faut cependant admettre que dans l'état de transition menant au produit majoritaire **E.T. 1-Bn**, les deux phényles (substrat-électrophile) ne sont quand même pas parfaitement alignés et cette particularité limite l'interaction entre eux.

Evans²¹⁹ a aussi fait la description d'alkylations d'énolates endocycliques avec une relation de substituants ayant les mêmes positions relatives qu'au présent système et pouvant servir de point de référence pour expliquer les sélectivités obtenues. Il y est décrit que les réactions énolates-électrophiles sont fortement exothermiques et conformément au postulat de Hammond, passent par des états de transition arrivant tôt et n'exigeant ainsi qu'une faible perturbation de la géométrie initiale des réactifs. Il en résulte une plus petite différence d'énergie entre ces états et, de surcroît, une plus faible sélectivité d'attaque. Après une analyse le long des coordonnées de réaction des états de transition calculés théoriquement, il s'avère qu'ils s'établissent plus tôt que tard. La distance carbone-carbone entre l'anion et l'électrophile dans la méthylation est en moyenne de 2,49 Å dans les états de transition (**E.T. 1-Me** et **E.T. 2-Me**) et de 1,54 Å pour le lien C-C dans les produits finaux. Celle entre l'anion et l'électrophile dans la benzylation est en moyenne de 2,65 Å dans les états de transition (**E.T. 1-Bn** et **E.T. 2-Bn**) et de 1,56 Å pour le lien C-C dans les produits finaux. Enfin, après une analyse de la géométrie de ces états de transition, le plan d'atomes de l'anion **3.26** ne se retrouve que faiblement perturbé, ce qui est donc plutôt cohérent avec des états de transition arrivant tôt. Les états de transition de la benzylation arriveraient un peu plus tôt que ceux de la méthylation, ce qui est contradictoire avec la sélectivité obtenue. Il en ressort une fois de plus que des calculs théoriques plus avancés de thermodynamique pourraient permettre de statuer avec plus de précision et de manière plus quantitative sur ces conclusions.

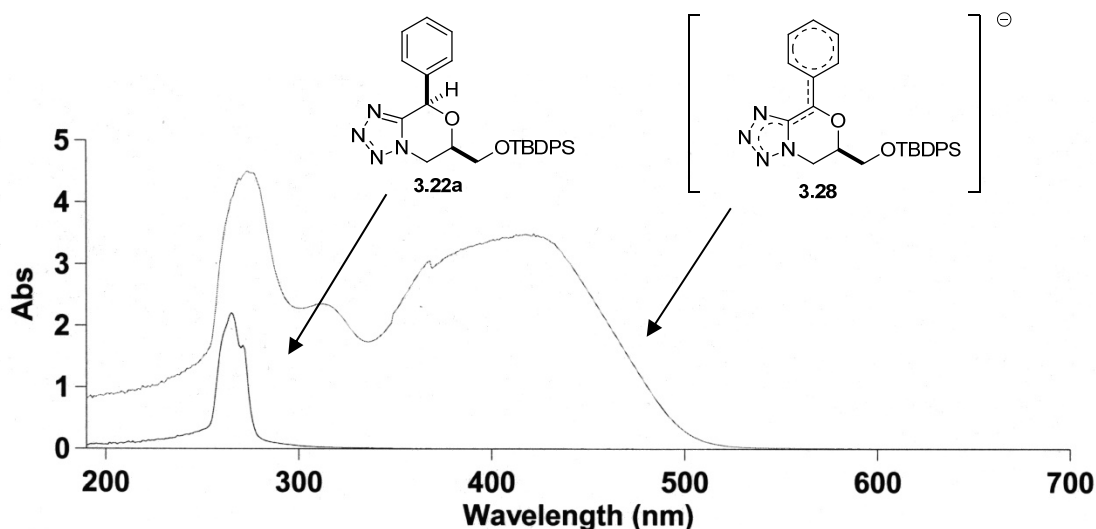


Figure 3.5 : Spectre UV-Vis du tétrazole oxabicyclique déprotoné

Le spectre UV-Vis du tétrazole **3.22a** non déprotoné et celui du déprotoné **3.28** sont présentés à la Figure 3.5. On peut y constater deux absorptions maximales pour l'anion (260 nm et 430 nm) avec un épaulement vers 310 nm qui se différencie de celles de la molécule neutre (260 nm). Il y a en fait un déplacement bathochromique dans le spectre d'absorption UV-Vis lors de la déprotonation. Le groupe protecteur TBDPS est toutefois responsable d'une absorption maximale résiduelle à 260 nm dans le substrat sous la forme anionique. Compte tenu que dans l'anion le noyau tétrazole se retrouve conjugué à un groupement auxochrome possédant un doublet non liant, on peut soupçonner que l'absorption UV-Vis de ce dernier s'en trouve exaltée, comme mentionné à la Section 1.3 du Chapitre 1.

En considérant les résultats obtenus lors des alkylations, le proton benzylique et en α par rapport à la position 5 du tétrazole montre nécessairement une certaine labilité (voir Schéma 3.5). Il a été possible de reprendre les expériences de déprotonation avec du NaH suivi d'un parachèvement avec un mélange 50:50 d'oxyde de deutérium et de méthanol deutéré (CD_3OD) pour ainsi observer 96% d'incorporation de deutérium ainsi qu'une épimérisation, comme observée plus haut. Pour vérifier si ce proton pouvait être encore plus susceptible à la déprotonation (plus acide), il a été traité avec du méthanolate de sodium pendant 20 minutes,

puis exposé à du D₂O. Cette manœuvre a permis d'effectuer l'incorporation de deutérium à 78%. Par conséquent, il est possible de conclure que le pK_a de ce proton n'est pas très élevé compte tenu que cet échange est possible avec une telle base. Le produit majoritaire lors de ces réactions d'épimérisation a été dans tous les cas le produit thermodynamique *cis*. Cette sélectivité est en opposition avec celle observée pour les alkylations, qui ont préconisé une trajectoire d'attaque qui est à l'avantage des produits *trans* eux aussi thermodynamiquement plus stables, comme le montrent les résultats préliminaires du Tableau 3.2. En fait, il faut vraisemblablement suspecter la possibilité que le contre-ion basique généré lors du transfert de deutérium avec l'agent de parachèvement (D₂O) a été suffisamment basique pour promouvoir l'équilibre (réaction réversible) entre les deux formes diastéréoisomériques.

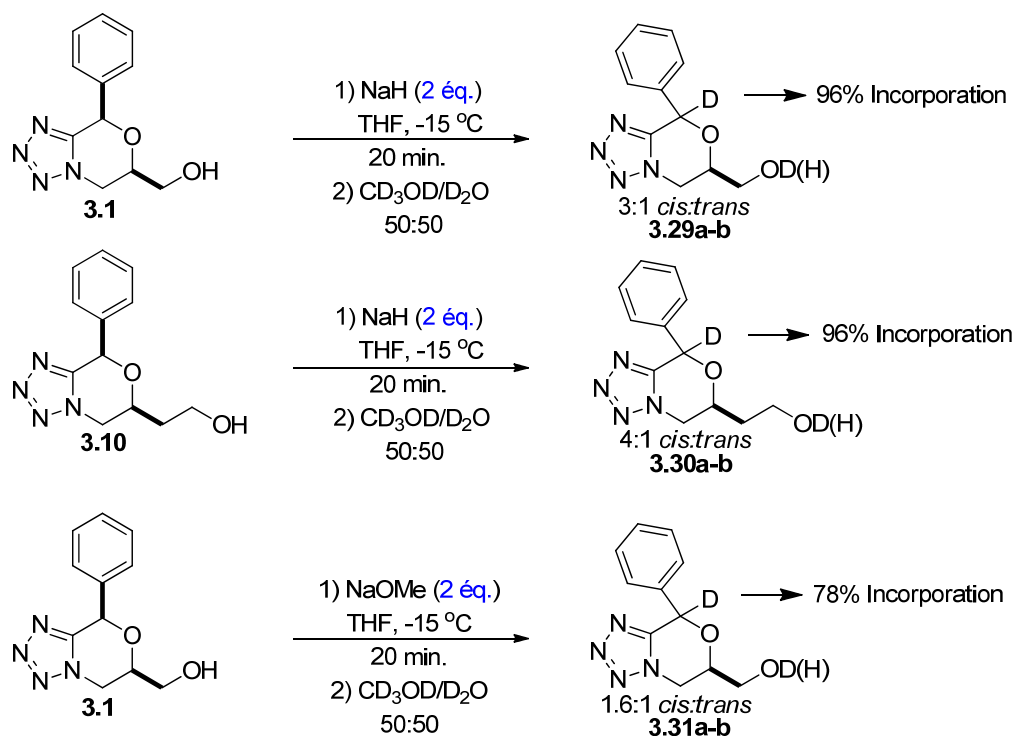


Schéma 3.5 : Deutération et épimérisation de la position benzylique

Des études de DFT sont envisagées afin d'estimer théoriquement l'ordre de grandeur de ce pK_a à l'aide de méthodes proposées dans la littérature²²⁰. Il serait aussi intéressant de tester la réaction d'épimérisation à plus basse température avec un agent de parachèvement (par

exemple l'acide acétique) qui ne génère pas de contre-ion trop basique et ne permet alors pas d'équilibre. Cette expérience permettrait de vérifier la possible obtention de produit *trans* majoritairement dans des conditions cinétiques comme dans le cas des alkylations.

Il reste encore beaucoup à investiguer sur cet aspect du projet concernant les alkylations. De fait, il faudrait vérifier les effets d'agents complexants tels le HMPA, le TMEDA et le DMPU. L'alkylation pourrait être essayée à plus haute température et avec des plus gros contre-ions pour voir si la sélectivité serait inversée dans un meilleur rapport diastéréoisomérique (voir entrée D du Tableau 3.1). Il serait en plus pertinent d'essayer des réactions d'arylation catalysées au palladium²²¹ sur la forme déprotonée du tétrazole afin d'en vérifier l'issue. Finalement, il faudrait aussi étudier l'effet de la dureté de l'électrophile (par exemple du Me-OTs) afin de vérifier la possibilité de favoriser la N-alkylation **3.32** sur le tétrazole et ainsi générer des 1,4-dihydrotétrazolines (voir Schéma 3.6). En fait, lors de l'étude des alkylations avec le Me-I, parfois des traces d'un troisième produit de méthylation ayant une moins grande stabilité ont été observées et celui-ci n'a pas pu être obtenu de façon suffisamment pure pour être caractérisé sans ambiguïté. Cependant, ce produit hypothétique possédait bien un groupement méthyle plus déblindé par RMN et une masse moléculaire lui correspondant par spectrométrie de masse. Il y aurait donc matière à plus d'investigations, ici. Il faut cependant noter que l'éther d'énol endocyclique riche en électrons rendrait cette molécule plutôt instable, un peu comme le composé observé expérimentalement, de sorte que beaucoup de précautions devront être prises pour tenter de l'isoler sans décomposition.

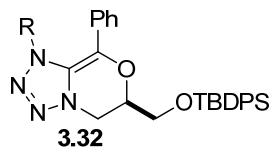


Schéma 3.6 : 1,4-dihydrotétrazolines hypothétiques issues de N-alkylations

3.3 β -élimination

Le Schéma 3.7 montre qu'à l'aide d'une base forte, ici le *tert*-butyllithium, il a été possible de β -éliminer (élimination E2) le proton du cycle en position beta et *trans*-coplanaire à l'oxygène de façon à donner un alcool tertiaire et l'alcène de géométrie *E* conjugué au cycle du tétrazole. Cette réaction a d'abord été tentée avec succès sur **3.33** puis répétée sur les substrats **3.36** et **3.23a3** avec d'excellents rendements. Les structures des produits β -éliminés **3.34** et **3.38** ont été respectivement confirmées par cristallographie (Figure 3.6).

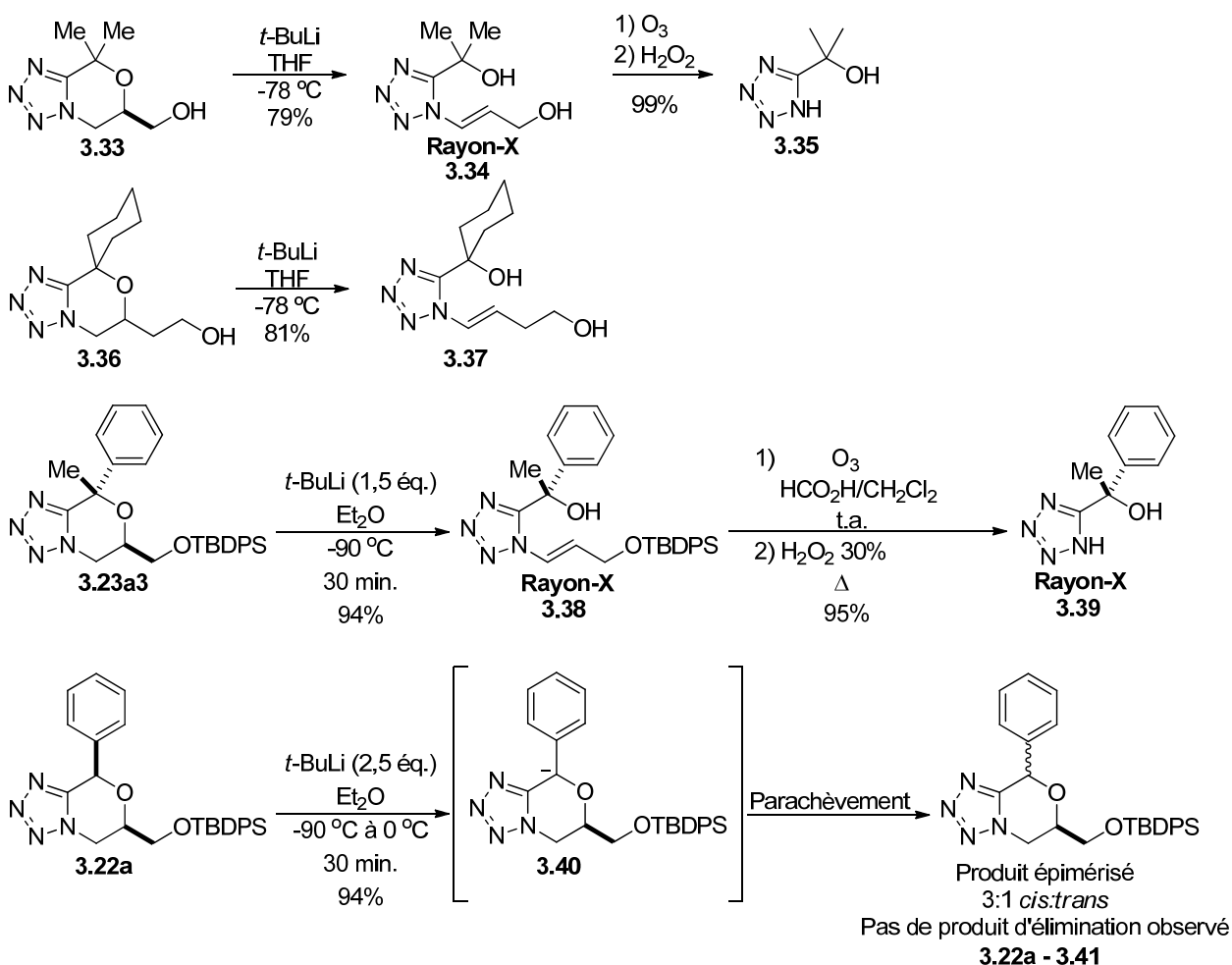


Schéma 3.7 : Réaction de β -élimination des tétrazoles oxabicycliques

Ces produits β -éliminés peuvent subséquemment subir une ozonolyse de la double liaison dans des conditions oxydantes²²² pour ainsi donner les 1*H*-tétrazoles correspondants **3.35** et **3.39** avec des rendements quasi-quantitatifs. Ce dernier (**3.39**) n'arbore qu'un seul centre stéréogénique qui a été engendré par la méthode de synthèse de tétrazoles décrite au Chapitre 2 ou par la sélectivité de l'alkylation (méthylation) présentée plus haut. L'identité de **3.39** a aussi été validée par une structure cristallographique (Figure 3.6). Considérant que les 1*H*-tétrazoles sont isostériques aux acides carboxyliques, le tétrazole **3.39** peut être considéré comme un équivalent de l'acide (*S*)- α -méthyle mandélique ou acide (*S*)-2-hydroxy-2-phénylpropanoïque. Quand cette méthode d'élimination est étendue aux substrats possédant un proton labile en α de la position 5 du tétrazole, la déprotonation survient sans surprise préalablement à la β -élimination et la réaction ne va pas plus loin. Après parachèvement, le produit de départ épimérisé est récupéré dans un ratio (3:1 *cis:trans*). Il n'est donc pas possible par cette méthode d'obtenir les produits d'élimination munis d'un alcool secondaire chiral. Cela s'expliquerait par le fait qu'une éventuelle élimination après la déprotonation entrainerait la formation d'un intermédiaire dianionique trop haut en énergie (carbanion et alcoolate contigus). Il serait en plus impossible de garantir si la stéréochimie du carbone benzylique serait conservée.

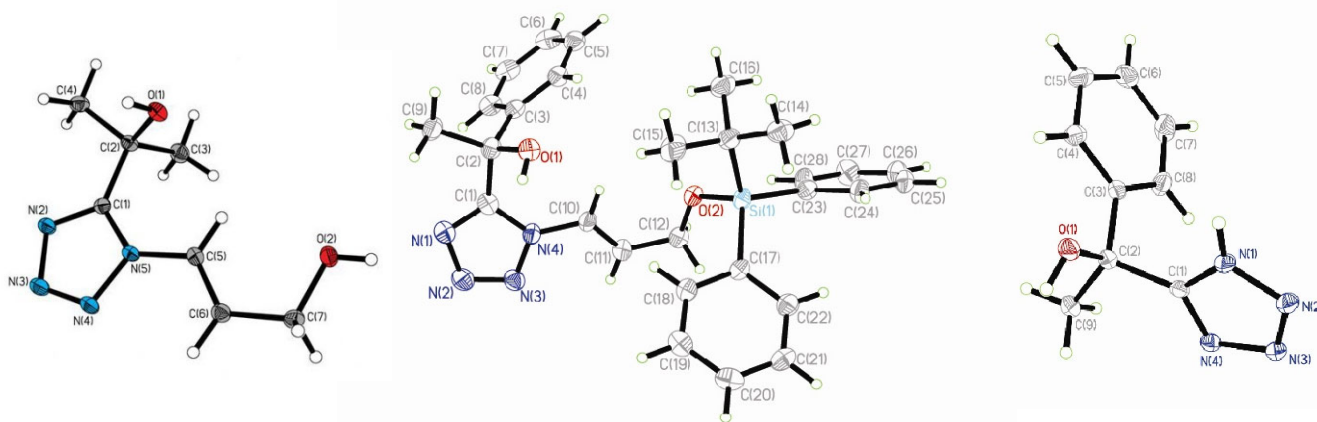


Figure 3.6 : ORTEP des structures rayon X confirmant la nature des produits β -éliminés (**3.34** et **3.38**) et du 1*H*-tétrazole **3.39**

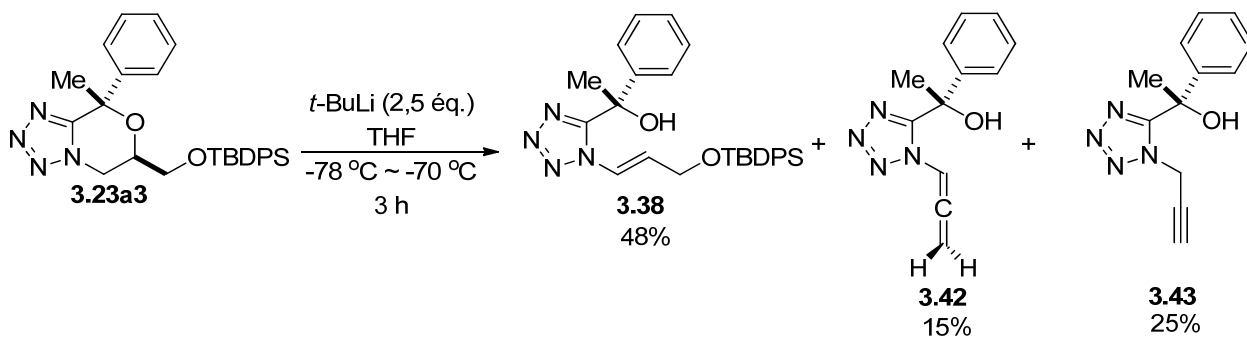


Schéma 3.8 : Produits de surélimination lors de la β -élimination

Lors de la réaction de β -élimination, il a fallu prendre bien soin que la température ne s'élève pas au-dessus de $-78\text{ }^\circ\text{C}$, surtout lorsque l'excès de *tert*-butyllithium était plus substantiel. De fait, lorsque la température s'est élevée au-dessus de ce seuil (Schéma 3.8), avec un excès de *tert*-butyllithium, un premier sous-produit, l'allényle tétrazole **3.42**, s'est formé par l'élimination de l'éther silylé. Puis, dans la même réaction, cet allényle tétrazole a fini par se réarranger en son alcyne vrai ou terminal **3.43** correspondant. Le Schéma 3.9 présente une ébauche d'une séquence mécanistique vraisemblable décrivant ces transformations successives.

Cette isomérisation de composés allényles-propargyles lithiums a déjà été étudiée et mentionnée maintes fois dans la littérature²²³. Il est d'ailleurs intrigant que ces types de composés soient isoélectroniques à l'azoture. L'allène est également un intermédiaire réactionnel dans la réaction d'alcyne « zipper »²²⁴, mais dans ce cas, le réarrangement prototropique est promu par une diamine telle la 3-aminopropylamine. Des études²²³ ont démontré, par des analyses RMN ^{13}C et à l'aide d'expériences de perturbation d'équilibre par isotope (deutérium) de Saunders²²⁵, que les intermédiaires dans les réactifs allényles-propargyles lithiums peuvent soit être sous formes localisés η^1 (**3.47** et **3.48**), pontantes non symétriques (**3.49a** et **3.49b**) ou pontantes symétriques η^3 **3.49c** selon leur nature (R^1 et R^2) et le solvant dans lequel ils se trouvent (Schéma 3.10). Les barrières d'énergie²²⁶ mesurées pour l'interconversion entre les deux isomères (allényles et propargyles lithiums) sont très variables, selon les mêmes critères cités précédemment, et oscillent de moins de $4\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ à

14,5 kcal•mol⁻¹ pour les substrats qu'ils ont étudiés. La structure symétrique **3.49c** a déjà été confirmée par des études cristallographiques²²⁷ et computationnelles²²⁸. Ces types de structures où le lithium fait des contacts rapprochés avec les trois carbones ont été observées, par exemple, sous forme de solvate de bis-diéthyle éther ou de dimère sous forme de solvate bis-THF^{227b,c}.

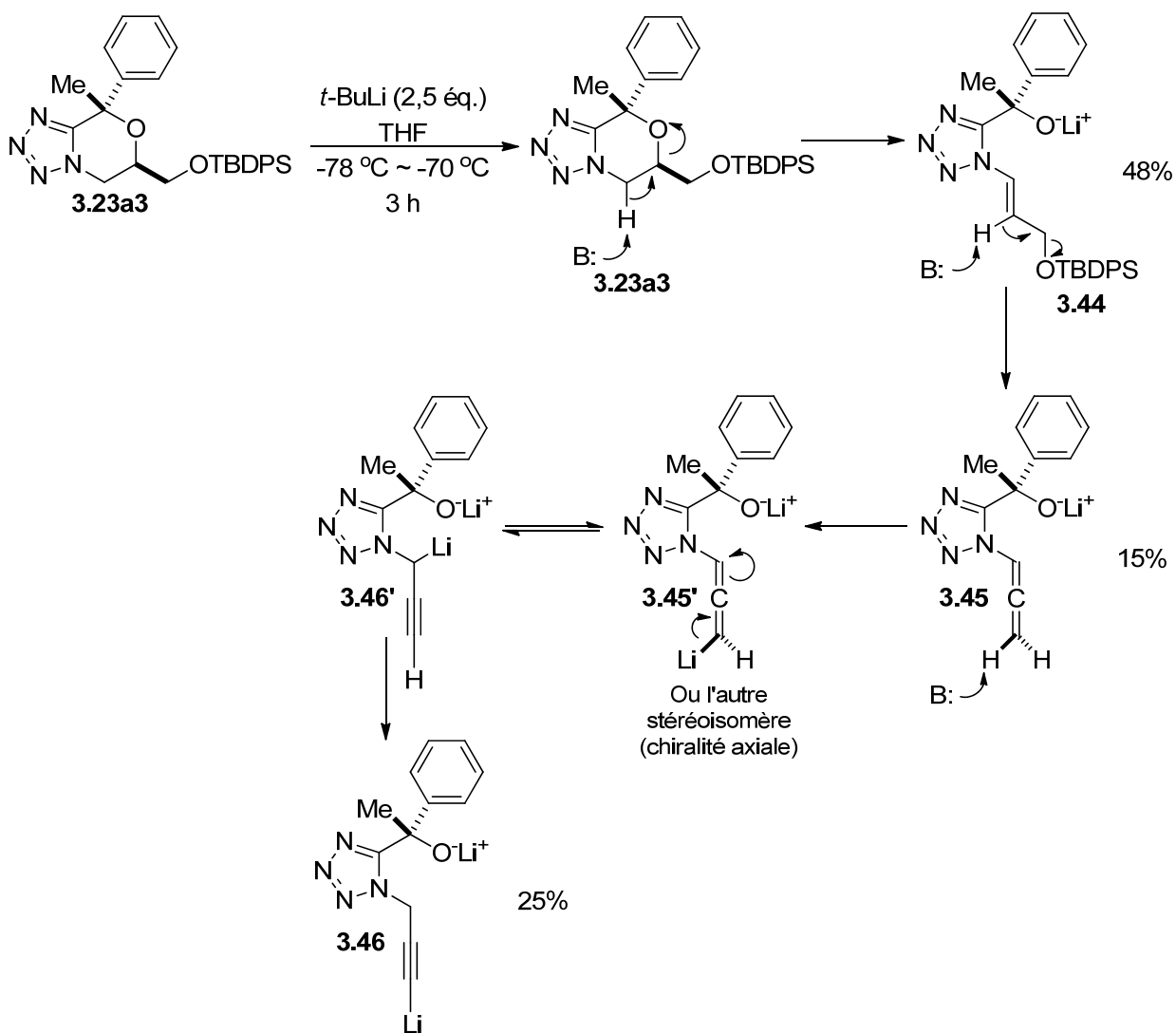


Schéma 3.9 : Mécanisme de la séquence des éliminations et du réarrangement

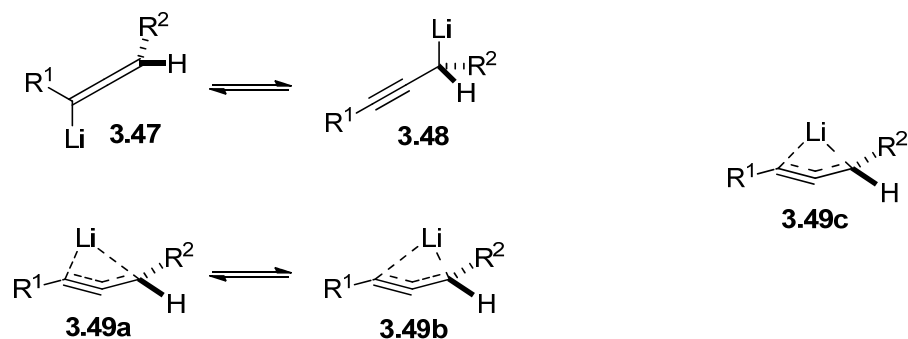


Schéma 3.10 : Équilibre allényle-propargyle lithium

Dans le système impliquant **3.45** (Schéma 3.11), l'alcoolate tertiaire pourrait « chélater » le lithium **3.50** et le stabiliser en position géminale par rapport à l'azote de la position 1 du tétrazole^{227c}. Si la lithiation a lieu à cette position, l'isomère propargylique correspondant doit nécessairement être le produit **3.51**, mais ce dernier n'a pas été observé une fois la réaction parachevée. Donc, il serait plus probable que la position allénique terminale soit plus susceptible d'être lithiée et qu'après réarrangement, l'isomère propargylique **3.54** complexé soit formé, puis réarrangé à **3.46** (anion acétylure plus stable). La position allénique terminale est clairement moins encombrée stériquement que la position géminale, mais l'effet électronique exact du tétrazole à cette position reste encore à être déterminé. En fait, les effets des substituants sont aussi déterminants dans l'attribution de la position la plus stabilisée des lithiens allényles-propargyles^{223,226}. À l'image des structures pontantes **3.49a-c**, les intermédiaires **3.52** et **3.55** ont aussi été proposés avec de surcroît une participation potentielle de l'alcoolate au complexe. Il serait par ailleurs intéressant de parachever la réaction avec, par exemple, de l'acide acétique deutéré ou une autre source de deutérium (il est préférable d'éviter qu'elle forme un contre-ion trop nucléophile pour des raisons qui seront expliquées plus loin), question de vérifier s'il y a incorporation de deutérium sur les différentes positions lithiées montrées au Schéma 3.11. Cette expérience pourrait alors potentiellement confirmer l'existence ou non de certains des intermédiaires ici proposés.

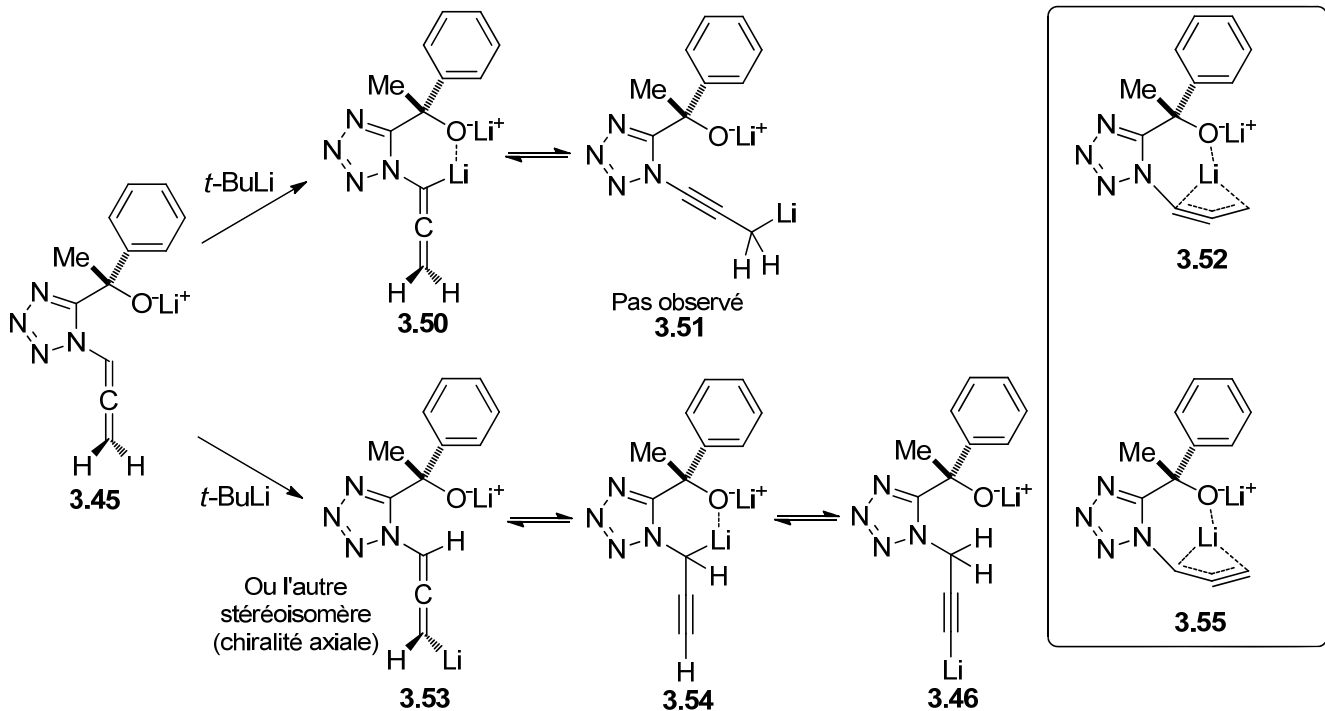


Schéma 3.11 : Rationalisation du mécanisme par une possible stabilisation intramoléculaire du lithium par l'alcoolate

Pour éviter le problème de décomposition du THF et du *tert*-butyllithium en éthylène et en énolate de l'acétaldéhyde (temps de demi-vie de 40 minutes à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)²²⁹, la réaction a été effectuée dans de l'éther diéthylique (temps de demi-vie de 60 minutes à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$). Il a été possible, avec 10 équivalents de *tert*-butyllithium dans de l'éther diéthylique et en élevant la température à jusqu'à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, de complètement cliver la chaîne carbonée en position 1 du tétrazole, pour ainsi obtenir le 1*H*-tétrazole équivalent à **3.39** en une étape de synthèse (Schéma 3.12). Le mécanisme de cette étape demeure obscur. Il pourrait potentiellement se baser sur un clivage de la chaîne propargyle de l'intermédiaire **3.46** avec départ de l'unité tétrazolate par $\text{S}_{\text{N}}2$ ou $\text{S}_{\text{N}}2'$ ($\text{S}_{\text{N}}2'$ moins probable sur l'anion acétylure chargé négativement en bout de chaîne) en présence du LiOEt. Ce dernier est un sous-produit de décomposition de l'éther diéthylique (β -élimination avec formation d'éthylène) avec le *tert*-butyllithium qui commencerait à se former à partir de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cependant, la forte concentration de charges négatives de cet intermédiaire (dianion) s'avère globalement un argument contre cette hypothèse. Cette substitution pourrait alors se

produire durant le parachèvement avec **3.43**, la forme neutre de **3.46**. Il faudrait faire une réaction de contrôle pour vérifier cette hypothèse. Il faut noter que l'attaque intramoléculaire de type *5-endo-tet* de la chaîne propargyle par l'alcoolate tertiaire dans l'intermédiaire **3.46** est proscrite selon les règles de Baldwin.

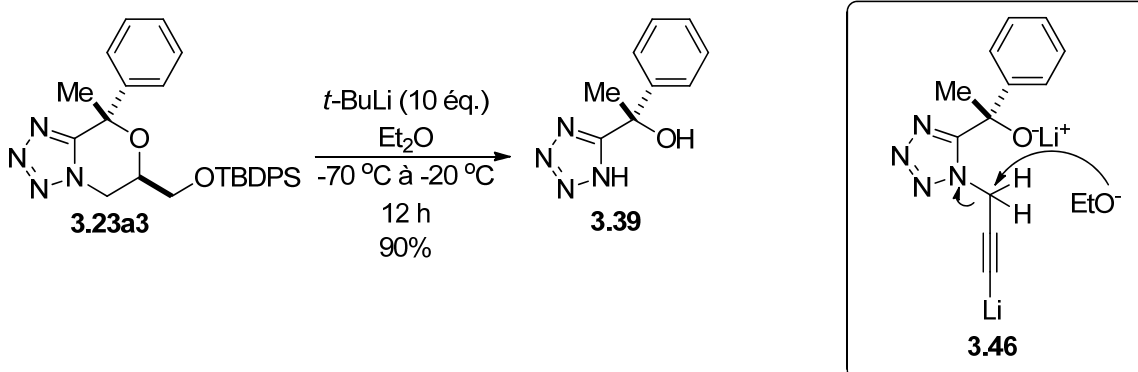


Schéma 3.12 : Clivage complet du substituant en position 5 du tétrazole après β -élimination et son mécanisme potentiel

Le Schéma 3.13 montre bien la séquence d'élimination et le fait que l'allène commence à se former lentement après la première élimination lorsque l'excès de *tert*-butyllithium est plus substantiel. Quand la température est légèrement montée à $-85\text{ }^\circ\text{C}$, l'allène est formé de façon plus marquée et n'a pas commencé à donner de forme isomérisée au propargyle. Comme vu précédemment au Schéma 3.8, lorsque la température augmente davantage, l'allène commence à s'isomériser à la forme propargylique un peu au-dessus de $-78\text{ }^\circ\text{C}$.

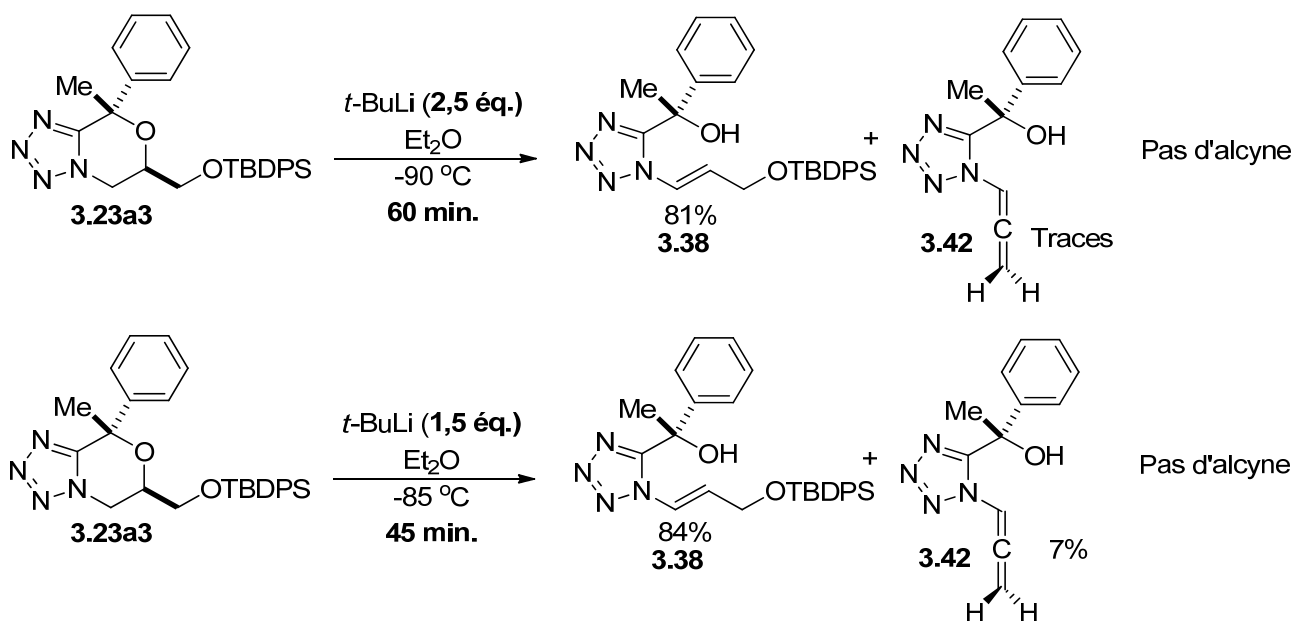


Schéma 3.13 : Étude sur la séquence de formation des produits d'élimination

Au Schéma 3.14, la réaction de seconde élimination a été tentée sur l'alcène **3.38** avec un excès de *tert*-butyllithium et en laissant la température augmenter jusqu'à -50 °C. Ici, seulement de l'alcyne et du produit de clivage ont été isolés; tout l'intermédiaire allène a été converti au propargyle **3.43**. Ce dernier serait thermodynamiquement plus stable et son intermédiaire propargyllithium serait techniquement plus bas en énergie que l'allényllithium avant le parachèvement (Schéma 3.11). Compte tenu que la température a été maintenue à -50 °C, la dégradation de l'éther diéthylique devrait être ici moins abondante et fournir moins de LiOEt. Comme le clivage a quand même eu lieu, il faut se questionner un fois de plus sur le rôle que le parachèvement pourrait avoir dans cette transformation.

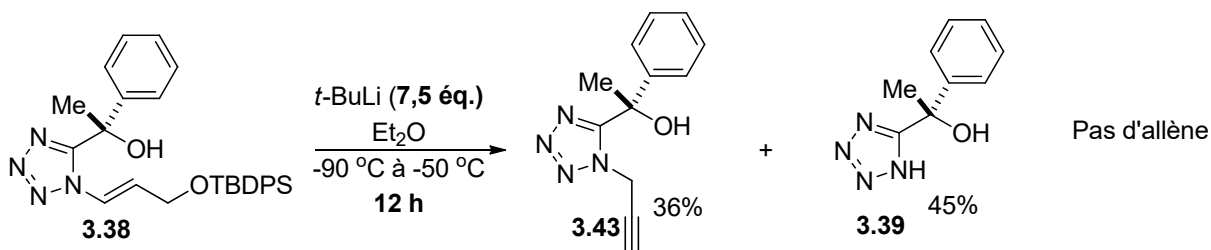


Schéma 3.14 : Étude sur la séquence de formation des autres produits d'élimination à partir du substrat déjà β -éliminé

3.4 Azotation radicalaire

Dans un autre temps, il a été possible d'explorer une fois de plus la réactivité du carbone benzylique en α du tétrazole, et ce, en condition radicalaire. Plus précisément, une réaction d'azotation radicalaire de type Hanesian développée par une équipe danoise²³⁰ sur des éthers benzyliques (Schéma 3.15) a été testée sur les tétrazoles oxabicycliques (Schéma 3.16).

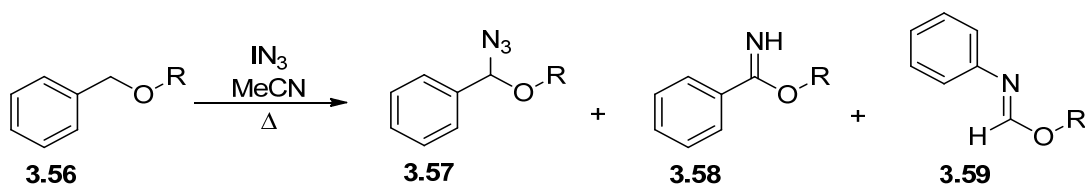


Schéma 3.15 : Azotation radicalaire de Bols et son équipe

Dans cette approche, du IN_3 ²³¹ préalablement synthétisé dans une solution d'acétonitrile à partir de ICl et de NaN_3 a été employé. Cette solution a été ajoutée au substrat étudié **3.22a**, puis le mélange a été porté à reflux pendant 36 h pour ainsi produire l'azoture d'éther benzylique **3.60a** avec un rendement de 58% et un ratio *cis:trans* de 15:1 (en considérant le phényle et la chaîne hydroxyméthyle) et le produit de réarrangement N-phényliminolactone **3.61a** avec un rendement de 25% (Schéma 3.16). La nature du produit de réarrangement a été confirmée par une structure cristallographique (Figure 3.7). Des résultats similaires ont été obtenus pour le

réactif de départ non protégé **3.1** qui a donné un rendement de 59% pour **3.60b** et 17% pour **3.61b**. Les esters *p*-nitrobenzoate, 3,5-dinitrobenzoate et *p*-bromobenzoate de la chaîne hydroxyméthyle de **3.60b** ont été préparés et seul le dérivé **3.60e** a cristallisé. Ce dernier a été utilisé pour permettre de déterminer sa stéréochimie relative via une analyse cristallographique (Figure 3.7).

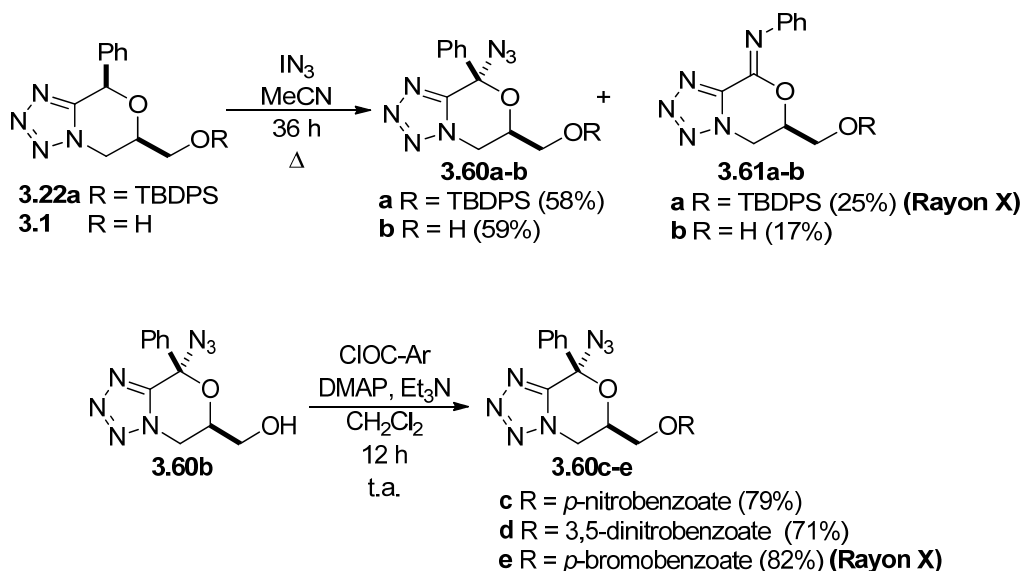


Schéma 3.16 : Azoturation radicalaire des tétrazoles oxabicyclics et obtention d'un produit cristallin pour une analyse cristallographique

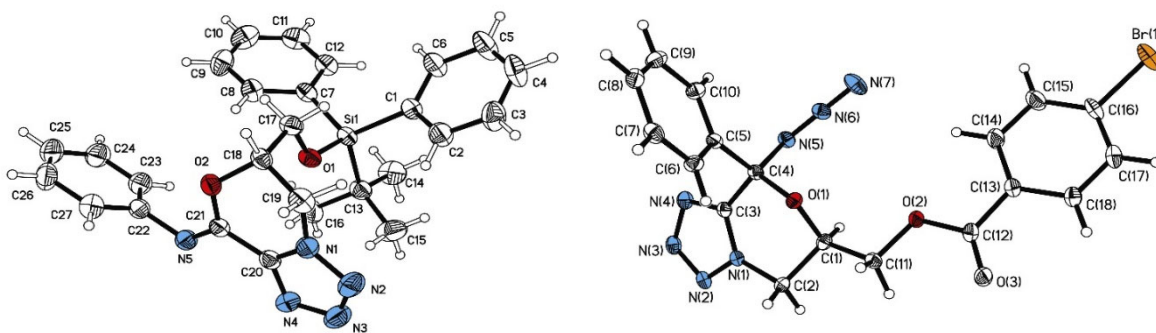


Figure 3.7 : ORTEP des structures rayon X confirmant les formes des produits de l'azoturation radicalaire

Le Schéma 3.17 montre un mécanisme plausible inspiré de celui proposé par Bols et ses coéquipiers afin de rationaliser cette distribution de produits.^{230,232} Un mécanisme radicalaire a été suggéré par les auteurs, car ils ont constaté que la réaction a été totalement inhibée par la présence d'une trappe radicalaire (*N-tert*-butyl- α -phénylnitronne). En fait, le lien I-N du réactif IN₃ est peu stable et commence par subir un clivage homolytique pour donner l'iode et l'azoture radicalaires. Ces derniers peuvent procéder à l'abstraction de l'hydrogène en position benzylique pour former un radical très stabilisé par les groupes aromatiques voisins. En plus, le tétrazole étant un groupe électroattracteur et l'oxygène de l'éther un π -électrodonneur, on observe généralement pour ces motifs de substituants un effet synergique stabilisant que l'on appelle « effet capto-datif » ou « méro-stabilisation ».^{164,233} Les radicaux **3.62a-b** ainsi formés seraient par la suite oxydés aux oxocarbéniums **3.63a-b** respectifs par l'ion iodonium ou bien par le radical azoture. Puis, ces intermédiaires oxocarbéniums seraient attaqués de façon stéréosélective pour donner les azotures d'éther **3.60a-b**. Il se pourrait également que le radical benzylique réagisse directement avec le IN₃ dans une étape de propagation classique d'une réaction radicalaire.

La formation de la N-phényliminolactone, pour sa part, originerait de la participation du groupement phényle dans la formation de l'intermédiaire phénonium **3.64a-b** ou de l'aminophényle oxocarbénium **3.65a-b** avec le départ de diazote. Ces derniers ont pu se réarranger au produit final avec le départ d'un proton. Bols et Viuf^{230a} ont soutenu que les sous-produits **3.58** et **3.59** (voir Schéma 3.15 plus haut) provenaient de la décomposition induite par la lumière de l'azoture en nitrène (un nitrène singulet ou un nitrène triplet plus stable via une conversion intersystèmes)²³⁴ qui subséquemment réarrangeait avec une migration du phényle ou de l'hydrure (au bas du Schéma 3.17). Toutefois, même en protégeant la réaction de la lumière, les produits **3.61a-b** ont toujours été observés dans la même proportion, ce qui exclut l'avenue par photodissociation, mais pas par thermodissociation. En retraitant les produits majoritaires **3.60a-b** dans les mêmes conditions d'azoturation radicalaire, il n'y a pas eu de reformation de ce produit de réarrangement, ce qui exclut le réarrangement de cette forme diastéréoisomérique particulière *cis* en condition thermique.

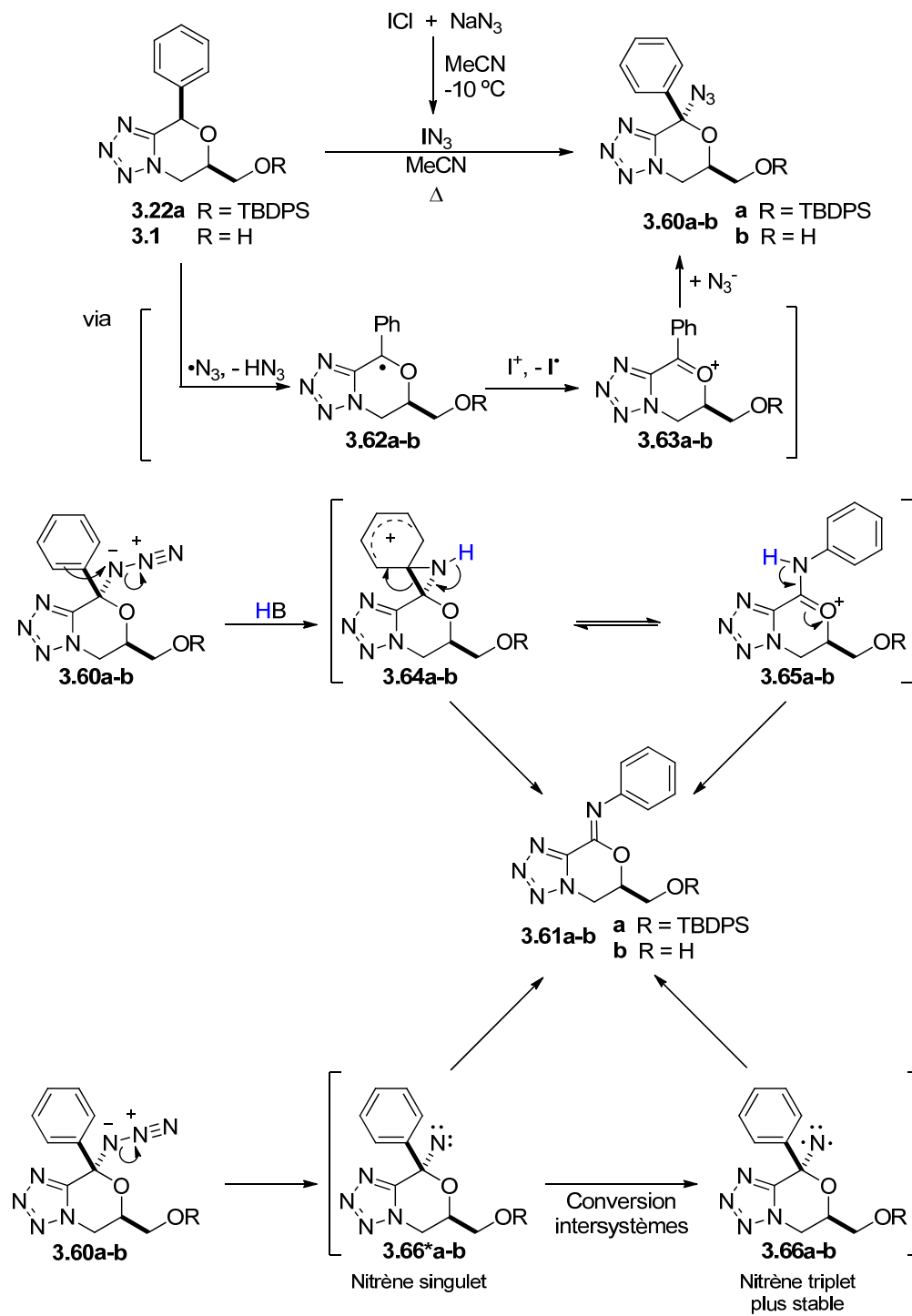


Schéma 3.17 : Mécanisme de l'azoturation radicalaire et du réarrangement à la N-phényliminolactone

Il semble donc que le réarrangement dans ces structures plus rigides, par rapport à celles répertoriées par Bols et Viuf, pourrait s'avérer diastéréosélectif et qu'il aurait donc lieu seulement sur les isomères *trans* de l'azoturation radicalaire. Ce serait pour cette raison que ces isomères ne se retrouvaient que très peu présents à la fin de la réaction, qu'ils étaient peu stables et souvent contaminés par les produits de réarrangement **3.61a-b**. Une étude en DFT (B3LYP et la base 6-311++G** dans le vide) a permis d'obtenir la conformation de l'azoture de plus basse énergie à l'aide des structures de géométries optimisées de chacun des diastéréoisomères. Le constat est assez clair : dans le composé minoritaire *trans*, le groupement phényle est très bien orienté en relation *trans*-coplanaire par rapport au groupe partant diazote de l'azoture (Figure 3.8). Ceci favoriserait substantiellement le réarrangement pour un mécanisme concerté permettant la formation des intermédiaires phénoniums **3.64a-b**. Pour le composé majoritaire *cis*, l'azoture est par contre mal orienté et est forcé de faire une interaction 1,3-diaxiale déstabilisante avec l'hydrogène en α du méthyl dans sa conformation réactive avec ce même type de mécanisme.

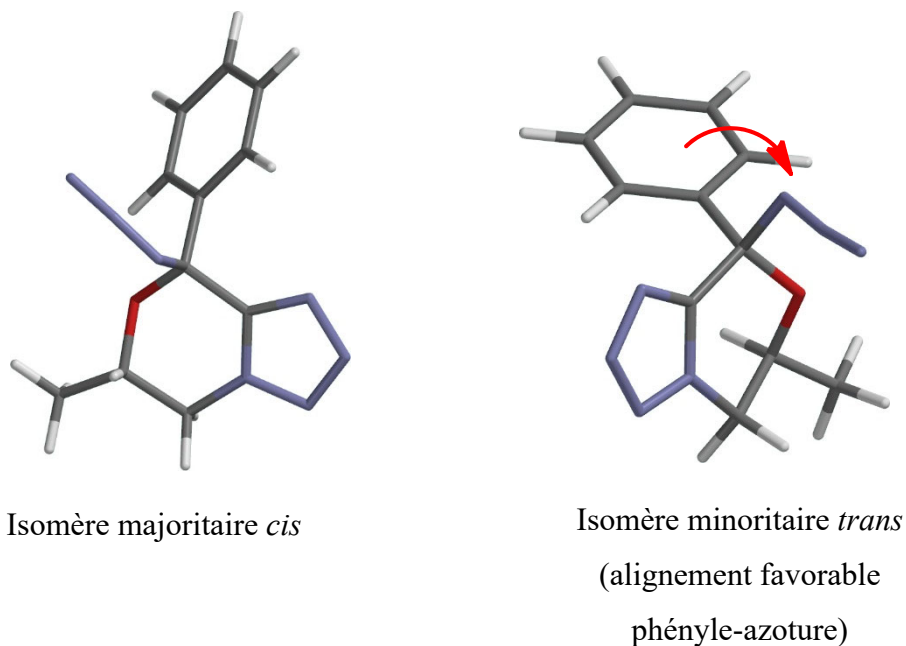


Figure 3.8 : Structures de géométries optimisées par DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311++G** dans le vide

À la Figure 3.9, deux profils d'énergie (pour les isomères *cis* et *trans*) d'analyses conformationnelles de l'azoture autour du lien C-N sont présentés. Ces analyses ont été accomplies à l'aide des structures *cis* et *trans* dont les géométries ont été initialement optimisées par DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G** dans le vide. Les calculs ont été effectués avec Gaussian²³⁵ et avec des rotations d'incrément de 5°. Le zéro degré correspond au moment où l'azoture éclipse le phényle et la rotation débute à partir de la conformation la plus stable en tournant dans le sens antihoraire. Il faut ici prendre en considération la représentation des structures de la Figure 3.8. Ainsi, le puits de potentiel dans lequel se retrouve l'azoture du produit *cis* est très démarqué et pour qu'il s'oriente dans une conformation réactive à 180° du phényle (*trans*-coplanaire) il faut environ 3,5 kcal•mol⁻¹ (flèche en rouge pour l'isomère *cis* à la Figure 3.9). L'isomère *trans* détient, quant à lui, deux puits de potentiels quasi-équivalents dont un dans la conformation réactive. En plus, les trois barrières d'énergie présentes lors d'une rotation complète sont inférieures à celles de l'isomère *cis*. À la Figure 3.9, le minimum d'énergie à environ -50° pour l'isomère *trans* semble très légèrement inférieur à celui de l'isomère le plus stable à -180°, ce qui est principalement dû à la différence de niveau de théorie utilisé pour faire cette analyse conformationnelle (6-31G**) et de celui employé pour déterminer la géométrie la plus stable (6-311++G**) présentée à la Figure 3.8.

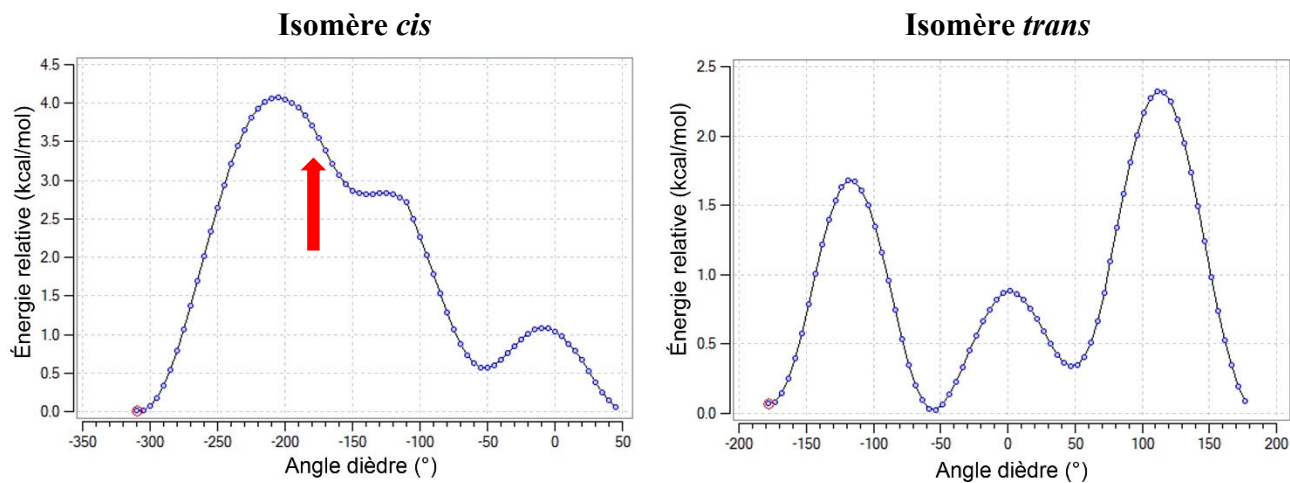


Figure 3.9 : Analyse conformationnelle de l'azoture autour du lien C-N à l'aide des structures de géométries optimisées par DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G** dans le vide (incrément de 5°)

Il a été possible de reproduire cette réaction en variant le cycle aromatique de façon à varier ses propriétés électroniques (Schéma 3.18). Dans un premier cas, le substituant 3,5-diméthoxyphényle **3.67** a permis que la réaction soit accomplie avec succès. Un peu de formation de la cétone **3.70** a été observée et celle-ci a résulté d'une oxydation avec l'oxygène de l'air. Fait à noter, le substrat de départ seul **3.67** (sans additifs) finit, avec le temps, par s'oxyder aussi de lui-même en présence d'air, et ce, à température ambiante, pour donner cette même cétone. Ce qui expliquerait ces deux derniers constats est que ce substrat contient un motif aromatique riche en électrons qui stabilise davantage le radical et, de surcroît, l'oxocarbénium formé (voir le mécanisme analogue au Schéma 3.17). Encore une fois, la proportion de **3.68** et **3.69** est similaire aux autres résultats obtenus précédemment, ce qui vient consolider la thèse de la diastéréosélectivité de la réaction de réarrangement. En effet, il aurait été possible de s'attendre à obtenir une plus grande proportion du produit de réarrangement étant donné que le 3,5-diméthoxyphényle est nettement plus stabilisant pour l'intermédiaire phénonium, mais il n'en a pas été ainsi. Dans le cas du substrat pentafluorophényle **3.71**, la réaction n'a tout simplement pas eu lieu et seulement le produit initial a été retrouvé, même après 96 h à reflux. Avec ce motif aromatique appauvri en électrons, le radical et l'oxocarbénium sont donc nettement déstabilisés et l'hydrogène benzylique se trouve ainsi à être ici beaucoup moins labile. Même si l'azoture benzylique était formé, le réarrangement à la N-phényliminolactone serait probablement aussi très défavorisé. Comme vu précédemment, ce réarrangement implique possiblement un intermédiaire phénonium qui serait ici hautement déstabilisé par les cinq fluors hautement électroattracteurs.

L'oxydation avec l'oxygène de l'air de **3.67** a été promue vraisemblablement par la contribution du 3,5-diméthoxyphényle à la stabilisation du radical benzylique. Le mécanisme proposé pour ce type d'oxydation est plutôt classique et connu dans la littérature²³⁶. La réaction d'initiation par une irradiation lumineuse ou par le O₂ lui-même entraîne une abstraction de l'hydrogène benzylique ($R-H + O_2 \rightarrow R^\bullet + HOO^\bullet$). Ensuite, par une réaction de propagation du radical (R^\bullet) avec du O₂ suivie de celle du radical peroxy ($R-OO^\bullet$) avec R-H, ou bien par une réaction de terminaison du radical R^\bullet avec le radical hydroperoxy (HOO^\bullet), l'hydroperoxyde

organique **3.72** serait généré (Schéma 3.19). Ce dernier serait finalement hydrolysé pour donner la cétone **3.70** et du peroxyde d'hydrogène.

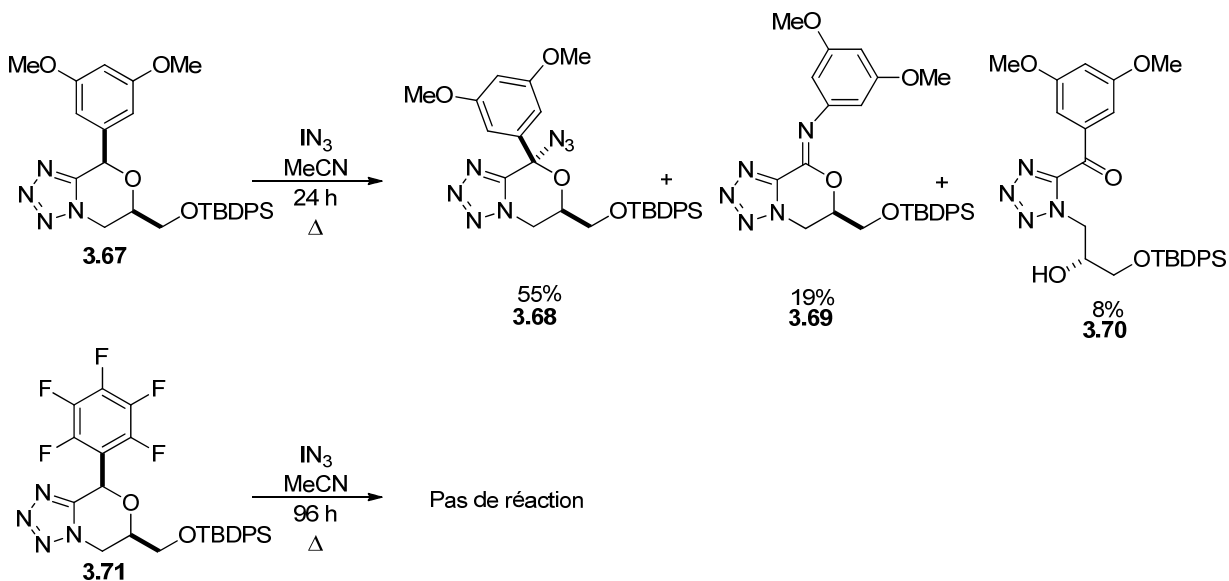


Schéma 3.18 : Étude de l'azoturation radicalaire sur un motif aromatique riche et un pauvre

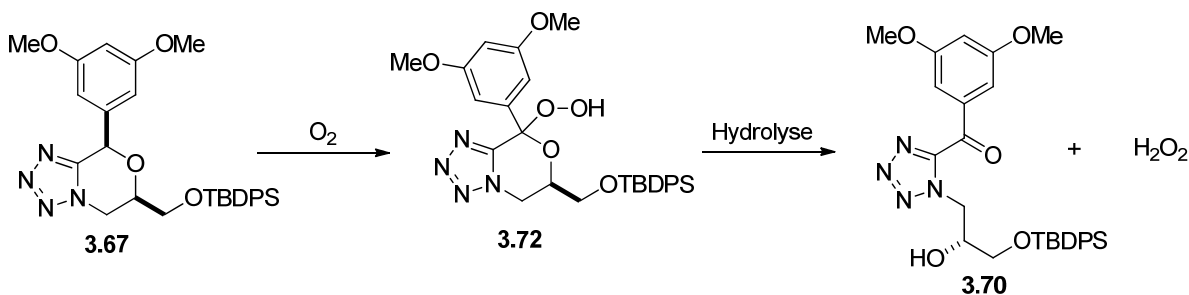


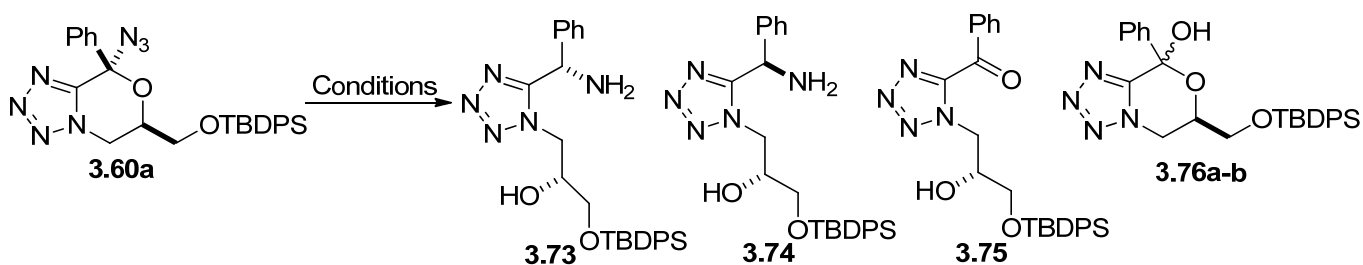
Schéma 3.19 : Voie mécanistique proposée pour l'oxydation avec l'oxygène de l'air

3.5 Transformations de l'azoture d'éther benzylique 3.59a

Le composé **3.60a** a été soumis à quelques conditions de réduction de l'azoture pour ainsi obtenir d'autres dérivés intéressants. Par exemple, une réduction à l'aide de magnésium dans le méthanol²³⁷ a donné un mélange diastéréoisomérique des aminoalcools **3.73** et **3.74** dans un ratio diastéréoisomérique de 2,2:1 et dont la stéréochimie relative a été établie en les transformant en leurs dérivés cycliques (voir Tableau 3.3). À partir de ce résultat préliminaire, il devenait logique d'essayer d'autres méthodes de réduction de l'azoture afin de vérifier s'il était possible d'augmenter la diastéréosélectivité de la réduction. Or, une réduction au palladium sur charbon²³⁸ a naturellement été tentée pour ainsi générer avec un meilleur rendement les mêmes aminoalcools, mais avec une plus faible sélectivité et un ratio légèrement inversé par rapport à la réduction au magnésium. Une réduction à l'aide de l'amalgame de sodium²³⁹ a aussi réduit avec succès ce même substrat (entrée C, 74%), toutefois sans aucune induction asymétrique. Il en a été de même pour la réduction au zinc²⁴⁰, qui a quand même donné un excellent rendement (89%). La réduction à l'hydruure de dichloroindium²⁴¹ généré *in situ* dans les conditions de l'entrée E n'a pas permis de convertir le réactif de départ. Le LiAlH₄ a pour sa part réduit l'azoture à l'hémiacétal qui a vraisemblablement été hydrolysé, dans le parachèvement, à l'hydroxy-cétone **3.75** correspondante. Cette dernière a subséquemment cyclisé en son hémiacétal respectif **3.76a-b** avec un faible ratio diastéréoisomérique de 1,2:1 et avec un faible rendement de 36%. L'intermédiaire iminoalcool **3.78** (Schéma 3.20) provenant du réarrangement de l'hémiacétal a aussi été observé dans ce mélange de produits. La réduction au FeCl₃ et NaI²⁴² n'a pour sa part donné que l'hydroxy-cétone **3.75** avec un rendement de 31%. L'hémiacétal, dans ce cas particulier, n'a pas été observé, ce qui s'expliquerait par le parachèvement, qui a consisté en une simple filtration sur silice avec du chloroforme, tandis que dans le cas de la réaction avec du LiAlH₄, il y a eu un traitement aqueux. Quant à la réduction au NaBH₄ avec du CuSO₄²⁴³, les trois produits (l'hydroxy-cétone (19%) et l'hémiacétal (39% rd = 1,5:1) en présence de l'iminoalcool **3.78**) ont été isolés. Encore une fois ici, le parachèvement (filtration sur Celite® avec du méthanol) différait des deux réactions précédentes, ce qui a nécessairement eu une incidence sur le taux de cyclisation à l'hémiacétal.

Finalement, des conditions de réduction employant du TMSCl et du NaI dans de l'acétonitrile²⁴⁴ n'ont pas réussi à convertir l'azoture de départ.

Tableau 3.3 : Étude de la réduction de l'azoture d'éther



Entrées	Conditions	Rendements 3.73-3.74(%)	Rendements 3.75(%)	Rendements 3.76a-b et 3.78 (%) ^a	rd ^b 3.73:3.74
A	Mg, MeOH 0 °C 12 h	80	-	-	2,2:1
B	H ₂ , Pd/C EtOH, t.a. 4,5 h	90	-	-	1:1,3
C	Na(Hg) EtOH, 0 °C 2,5 h	74	-	-	1:1
D	Zn, NH ₄ Cl EtOH, H ₂ O, t.a. 4,5 h	89	-	-	1:1
E	InCl ₃ Et ₃ SiH, MeCN, t.a. 3 Jours	Pas de réaction	-	-	-
F	LiAlH ₄ Et ₂ O, 0 °C 18 h	-	-	36 (1,2:1:1,5) ^b	-
G	FeCl ₃ , NaI MeCN, t.a. 48 h	-	31	-	-
H	NaBH ₄ , CuSO ₄ MeOH, t.a. 30 h	-	19	39 (1,5:1:1,5) ^b	-
I	TMSCl, NaI MeCN, t.a. 48 h	Pas de réaction	-	-	-

^a Le composé intermédiaire **3.78** a été observé dans un mélange non séparable avec **3.76a-b**

^b Ratios RMN

Le Schéma 3.20 illustre le mécanisme de réduction de l'azoture d'éther **3.60a** qui est en fait réduit à l'hémiacétal métastable correspondant **3.77** qui réarrange à l'iminoalcool **3.78** (pont hydrogène observé en RMN). L'imine est subséquemment réduite à l'amine dans les cas impliquant des réactions menant à l'aminoalcool ou bien en grande partie hydrolysée dans celles menant à l'hydroxy-cétone et l'hémiacétal. Il faut constater que la réduction complète (jusqu'à l'amine) n'a été possible que dans des conditions réactionnelles employant des métaux réducteurs pouvant effectuer la réduction par transfert d'électrons ou avec le H₂ et le palladium sur charbon. Les sources d'hydrure, quant à elles, n'ont pas permis le réarrangement à l'iminoalcool ni la réduction de l'imine de cet intermédiaire.

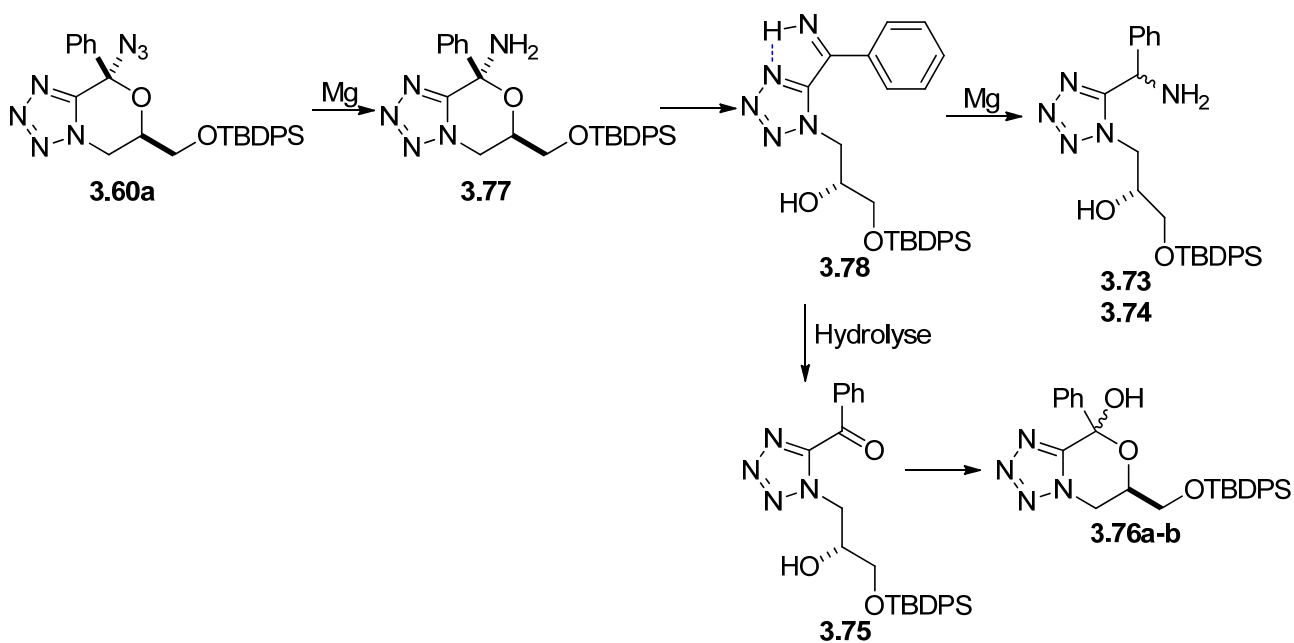


Schéma 3.20 : Intermédiaires et produits dans les mécanismes des différentes réductions

Par ailleurs, le Schéma 3.21 illustre les conditions développées par Staudinger²⁴⁵ qui ont permis de réduire l'azoture à l'imino-phosphorane qui, après hydrolyse, a formé le même hémiacétal métastable que précédemment cité. L'iminoalcool issu de celui-ci n'as pas été réduit à l'amine, mais hydrolysé à l'hydroxy cétone **3.75**. Après une acétylation de ce dernier, le

produit **3.79** a été obtenu avec un rendement de 79%. D'autre part, un moyen de réduire l'azoture tout en piégeant l'hémiaminal sous forme d'acétamide à l'aide de l'acide thioacétique²⁴⁶ dans de la 2,6-lutidine a également mené avec succès au produit **3.80** avec un rendement de 78%. Au sein de cette réaction, il n'y a en fait aucun intermédiaire hémiaminal formé, ce qui évite donc qu'il se réarrange. De fait, au Schéma 3.22 le mécanisme montre que l'ion thioacétate généré par la déprotonation de l'acide thioacétique par la 2,6-lutidine effectue une cycloaddition 1,3-dipolaire sur l'azoture pour donner l'intermédiaire hétérocyclique **3.83**. Par la suite, ce dernier se décompose par un mécanisme de rétro-cycloaddition [1+2+2] produisant l'acétamide, du soufre élémentaire et du diazote.

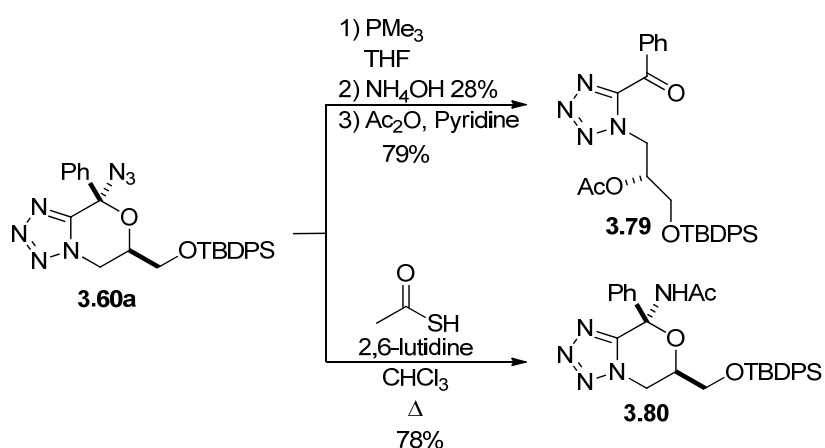


Schéma 3.21 : Diversification de l'azoture d'éther

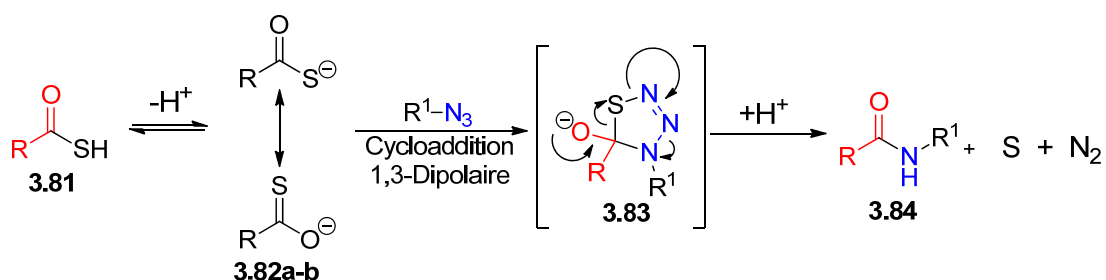


Schéma 3.22 : Mécanisme de la synthèse d'acétamide à partir de l'acide thioacétique et d'un azoture

3.6 Synthèse de nouveaux tétrazoles azabicycliques

Les aminoalcools **3.73** et **3.74** ont pu aisément servir de précurseurs pour la synthèse de nouveaux tétrazoles azabicycliques analogues à ceux oxabicycliques. La même séquence synthétique, décrite au Schéma 3.23, a été appliquée pour ces deux isomères. Elle a commencé par une protection de l'amine secondaire par un groupe protecteur Boc et s'est poursuivie par une mésylation de l'alcool secondaire pour en faire un bon groupe partant afin d'obtenir **3.85** et **3.86** avec des rendements quasi-quantitatifs. Après une déprotection de l'amine en milieu acide et une fermeture de cycle, par un déplacement nucléophile en condition basique avec la base de Hünig, **3.87** et **3.88** ont été obtenus avec de bons rendements (71% et 77%). Une certaine épimérisation a été observée dans les deux cas (ratio *cis/trans* 81:19 pour **3.87** et ratio *cis/trans* 10:90 pour **3.88**). Une fois de plus, le proton en position α de la position 5 du tétrazole présente une acidité suffisante pour être épimérisé en présence d'une base n'ayant pas une force très élevée.

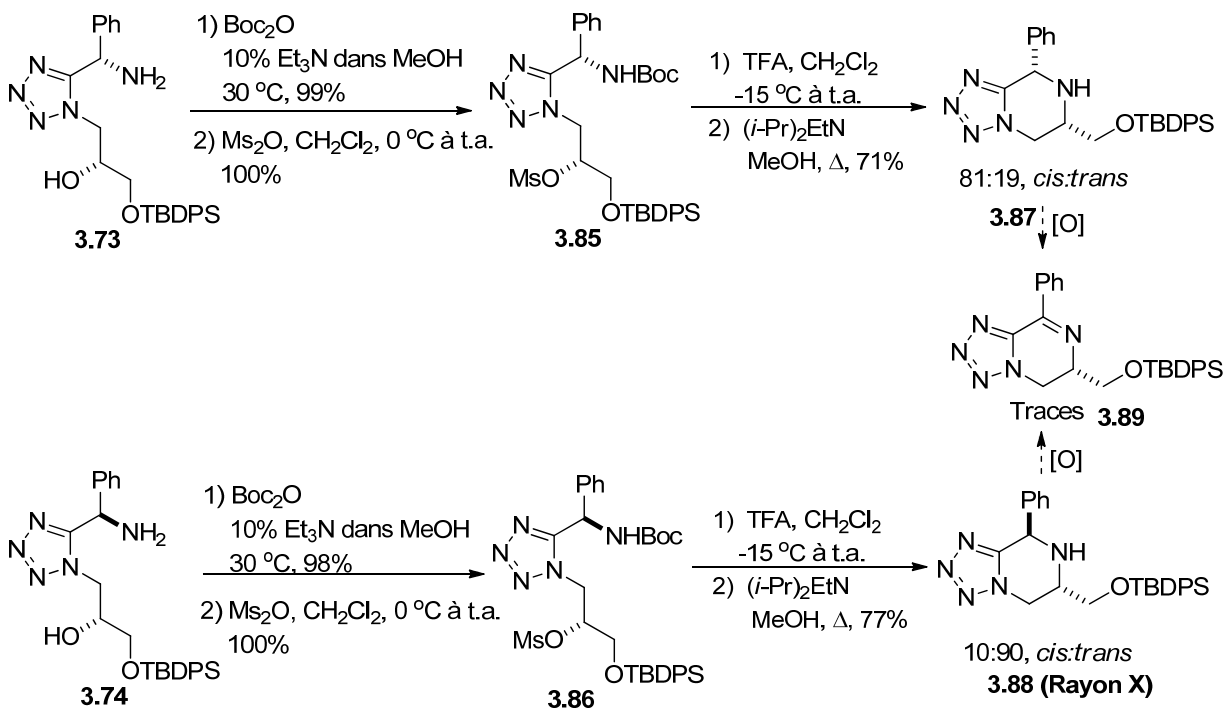


Schéma 3.23 : Transformation des aminoalcools aux tétrazoles azabicycliques

La structure et la stéréochimie relative du tétrazole *trans* **3.88** ont été confirmées par une analyse cristallographique compte tenu qu'il avait convenablement cristallisé (Figure 3.10). Enfin, il a été intéressant de constater qu'en présence d'air, les produits azabicycliques pouvaient très lentement être oxydés pour former l'imine endocyclique **3.89** (analogue dihydropyrazine), et ce, après plusieurs semaines dans des conditions ambiantes.

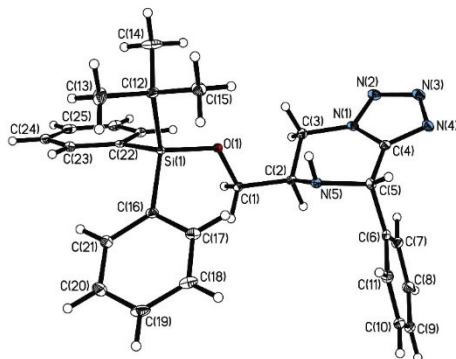
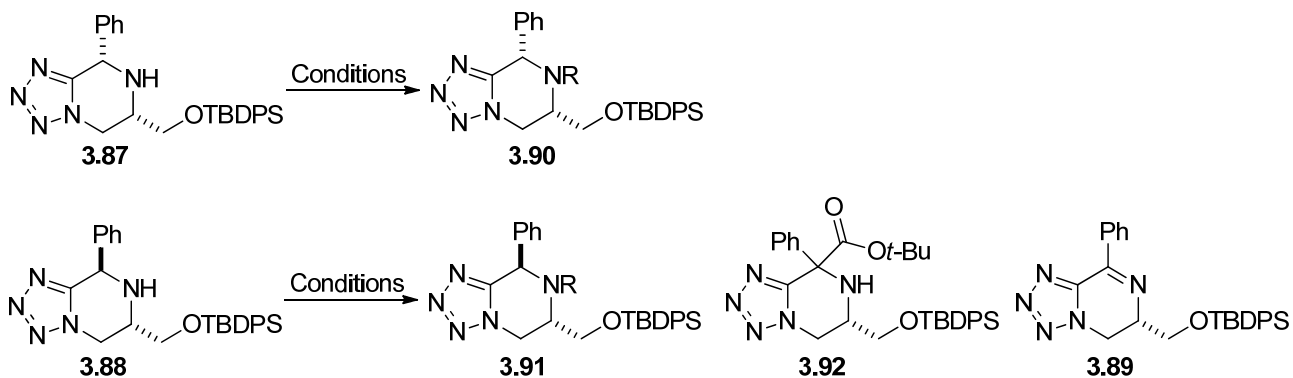


Figure 3.10 : ORTEP de la structure cristallographique du tétrazole azabicyclique *trans* **3.84**

Les produits azabicycliques ont ensuite été soumis à des conditions de protection de l'amine secondaire. Les deux réactions qui ont été tentées pour synthétiser le dérivé NBoc du substrat *cis* **3.87** ont échoué (entrées A et B). Après optimisation, le carbamate de méthyle **3.90** (avec R = CO₂Me) a pu être obtenu en utilisant le chloroformiate de méthyle comme solvant et le NaHCO₃ en tant que base, et en chauffant le mélange à 60 °C (entrée C). Il a fallu ajouter successivement des parties de chloroformiate de méthyle tout au long de la réaction pour compenser la perte par décomposition thermique²⁴⁷ en gaz (CO₂ et MeCl). Il a été tenté de déprotoner l'amine avec du KHMDS avec le produit *trans* **3.88** avant de le faire réagir avec du Boc₂O, mais comme observé précédemment, dans la partie alkylation, le proton benzylique a été déprotoné préférentiellement. Il n'en a résulté qu'un seul isomère du *tert*-butyl ester **3.92** correspondant qui a été obtenu avec un rendement de 44% avec des traces du produit d'oxydation **3.89**. La stéréochimie relative du produit d'alkylation **3.92** n'a pas été déterminée. Aucune des autres tentatives (entrées E, F et G) n'a permis de transformer le substrat **3.88** en son produit protégé respectif. Finalement, dans le cas des conditions d'acétylation F et G, des mélanges de produits polyacétylés difficiles à séparer ont été mystérieusement observés.

Tableau 3.4 : Étude des conditions de protection des tétrazoles azabicycliques



Entrées	Conditions	Rendements 3.90 ou 3.91(%)	Rendements 3.92(%)	Rendements 3.89(%)
A	3.87 , Boc ₂ O Et ₃ N/MeOH, 35 °C 12 h	Pas de réaction	-	-
B	3.87 , Boc ₂ O Et ₃ N/MeOH, Δ 12 h	Pas de réaction	-	-
C	3.87 , MeOCOCl, NaHCO ₃ Sans solvant, 60 °C 24 h	87%	-	-
D	3.88 , Boc ₂ O, KHMDS THF, -78 °C à t.a. 4 h	-	44% Un seul isomère	Traces
E	3.88 , CbzCl, Et ₃ N DMAP, THF, 0 °C à 50 °C 12 h	Pas de réaction	-	-
F	3.88 , AcCl Pyridine, -78 °C à -15 °C CH ₂ Cl ₂	Mélange de produits polyacétylés	-	-
G	3.88 , Ac ₂ O DMAP, CH ₂ Cl ₂ , t.a. 72 h	Mélange de produits polyacétylés	-	-

Des calculs théoriques par DFT ont été faits sur l'anion **3.93** (voir Tableau 3.5) de façon similaire à ceux vus à la Section 3.2 traitant des alkylations. Comme illustré à la Figure 3.11, l'anion généré par la déprotonation de la position benzylique lui confère une géométrie planaire par sa délocalisation sur le tétrazole et le motif benzylamine (voir orbitale HOMO). On pourrait donc s'attendre à obtenir une sélectivité allant dans le même sens que les tétrazoles oxabicycliques, car la topologie de la face diastéréotopique *Si* est aussi légèrement plus encombrée que la face *Re*. Notons le proton de l'amine pointant vers le bas dans le même sens que le carbone en α du méthyle. Pour ce qui est de la carte de potentiel d'ionisation, la nucléophilie du carbone benzylique est apparente, mais substantiellement plus prononcée du côté *Si* que du côté *Re*. L'amine présente cependant plus de nucléophilie du côté *Re* que du *Si*, ce qui implique que l'orientation de ces sites plus nucléophiles (sites benzylique et amine) sont antipériplanaires l'un à l'autre.

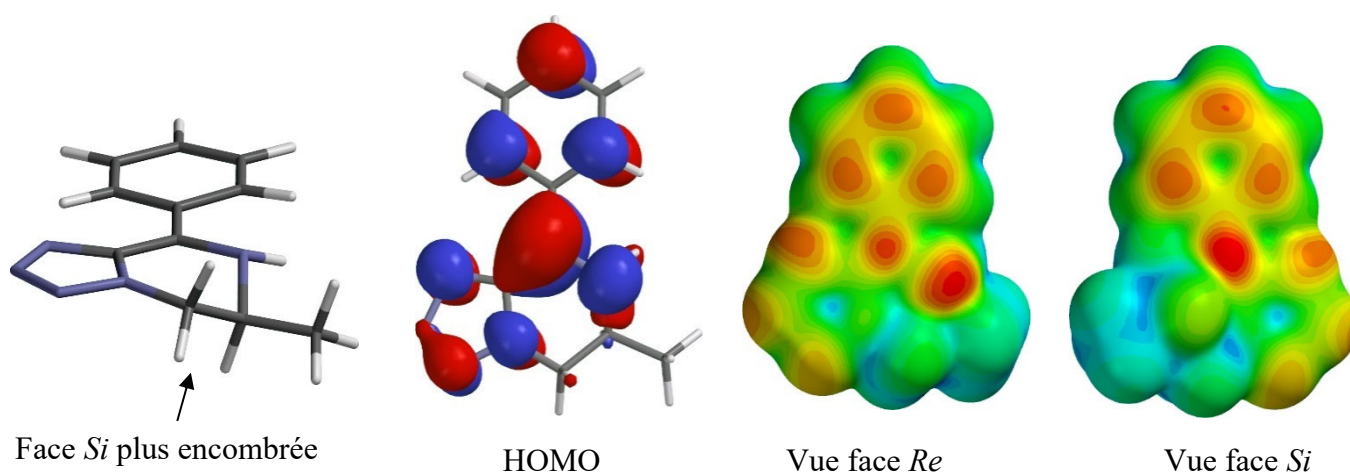
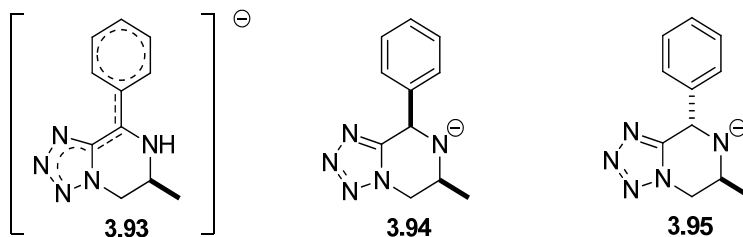


Figure 3.11 : Géométrie optimisée du tétrazole azabicyclique déprotoné obtenu en DFT (B3LYP avec la base 6-311++G**), sa HOMO et sa carte de potentiel d'ionisation

Par curiosité, les calculs théoriques ont été étendus aux anions **3.94** et **3.95** afin de vérifier la mesure de leur différence d'énergie avec **3.93**. Au Tableau 3.5, il est possible de constater l'énergie de stabilisation de l'anion **3.93** par rapport aux anions **3.94** et **3.95** dans différents paramètres de calculs. Les résultats sont évidemment sans équivoque : l'anion délocalisé est systématique et significativement plus stabilisé que les amines déprotonées **3.94** et **3.95**, ce qui va de pair avec le résultat de l'entrée D du Tableau 3.4.

Tableau 3.5 : Résultats des calculs théoriques montrant la différence d'énergie (ΔG°) entre les anions **3.93**, **3.94** et **3.95**



Entrées	Conditions	Modèles de solvant	ΔG° kcal·mol ⁻¹ 3.93-3.94	ΔG° kcal·mol ⁻¹ 3.93-3.95
A	B3LYP/6-31G*	Vide	-12,46	-14,09
B	B3LYP/6-311++G**	Vide	-12,86	-15,19
C	B3LYP/6-31G*	SM8/THF	-15,38	-17,78
D	Hartree-Fock/6-311+G**	Vide	-6,03	-7,98

Finalement, on peut voir au Schéma 3.24 que lorsque le tétrazole azabicyclique protégé **3.96** a été traité avec du HF à 48% dans de l'acétonitrile, le groupement TBDPS s'est clivé et l'alcool résultant a cyclisé sur le carbamate de méthyle pour donner le motif oxazolidinone dans le produit tricyclique **3.97** avec un bon rendement (83%).

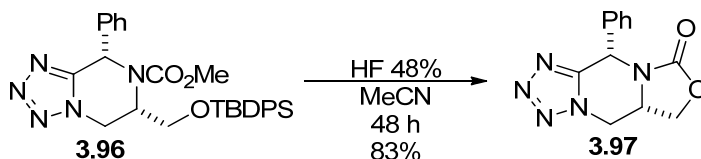


Schéma 3.24 : Tétrazole tricyclique linéairement fusionné contenant une oxazolidinone

3.7 Nouvelle approche pour la synthèse de tétrazoles azabicycliques via une réaction de Strecker

À la lumière de la méthode de synthèse décrite au Chapitre 2, il devient évident qu'il serait possible d'accéder aux tétrazoles azabicycliques par un chemin nettement plus court. En fait, à partir de ω -azidoamines et de composés carbonylés (aldéhydes ou cétones) via une réaction de Strecker²⁴⁸, il est possible d'obtenir des ω -azido- α -aminonitriles. Ces derniers pourraient être capables de cycliser à l'aide de BF_3OEt_2 pour donner des tétrazoles azabicycliques. Un premier test à partir d'un substrat simple a été effectué afin de vérifier la faisabilité de cette réaction (Schéma 3.25). La N-méthyléthanolamine **3.98** a alors été transformée à son azoture correspondant **3.99**. Puis, par une réaction catalytique de Strecker employant du benzaldéhyde, du TMSCN et du $\text{MgBr}_2\text{OEt}_2$ en quantité catalytique, et ce, sans solvant²⁴⁹, le substrat a été préalablement transformé à l' α -aminonitrile **3.101**. L'objectif premier pour employer cette méthode sans solvant pour synthétiser l' α -aminonitrile consistait à pouvoir ajouter, dans un deuxième temps, du nitrométhane au mélange réactionnel sans avoir un autre solvant interférant avec le BF_3OEt_2 . Cela a ainsi permis de tester cette approche dans des conditions similaires à celles utilisées antérieurement (voir Chapitre 2), et ce, dans une synthèse monotope. Après l'ajout de nitrométhane au milieu réactionnel, du BF_3OEt_2 (4 équivalents) a été ajouté pour compléter la cyclisation. Le tétrazole azabicyclique **3.100** correspondant a été observé avec un faible rendement (26%) et de l' α -aminonitrile **3.101** a été récupéré (51%); le reste correspondait aux produits de départ n'ayant pas réagi et à la cyanhydrine protégée par TMS ou, plus précisément, le 2-phényl-2-((triméthylsilyl)oxy)acétonitrile. Le produit α -aminonitrile **3.101** n'ayant pas réagi a été isolé et a été resoumis au BF_3OEt_2 (3,1 équivalents). Un très bon rendement (88%) a été observé pour cette cycloaddition 1,3-dipolaire. Cette première observation ouvre la porte à un nouveau projet où l'utilisation d'amine chirale pourrait une fois de plus générer des produits diastéréo-enrichis et où des réactions catalytiques asymétriques de Strecker²⁵⁰ pourraient générer les α -aminonitriles.

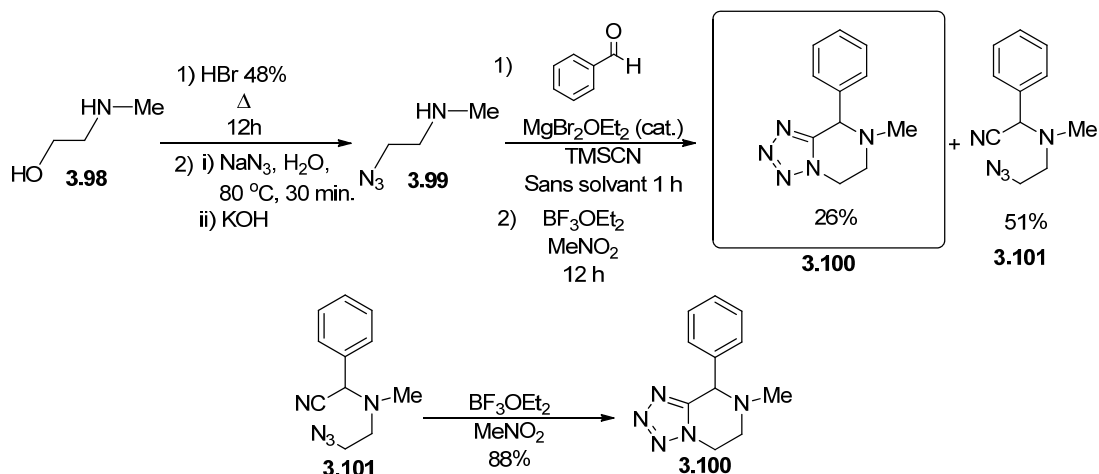


Schéma 3.25 : Synthèse d'un tétrazole azabicyclique via une réaction de Strecker sur un aminoalcool

Cette première synthèse de ce tétrazole azabicyclique spécifique n'a été effectuée qu'une seule fois et malheureusement n'a pas pu être reproduite par Edouard Duchamp du groupe de recherche, et ce, même en chauffant le mélange réactionnel. Il faudrait alors investiguer sur la raison de la non-reproductibilité de cette réaction, car les données spectrales et expérimentales semblent clairement prouver la nature de ce produit. Une hypothèse serait qu'une quantité suffisante d'un acide de Brønsted-Lowry ait été présente dans le mélange réactionnel et ait pu protoner l' α -aminonitrile à son sel correspondant lors du premier essai. L'amine ainsi protonée offrirait alors un effet inductif attractif qui activerait le nitrile et faciliterait ainsi la cycloaddition, comme mentionné dans le Chapitre 1 (Section 1.9.1). Il est connu que le BF_3 réagit avec l'eau par hydrolyse pour donner de l'acide fluorhydrique et de l'acide borique en passant par les intermédiaires F_2BOH et $\text{FB}(\text{OH})_2$ ¹⁹³. Des conditions strictement anhydres préviendraient ainsi la formation de l'acide fluorhydrique, de l'acide borique et des deux intermédiaires acides servant de sources de protons. Conséquemment, leur absence pourrait être la cause de la non-reproductibilité de cette réaction. Contrairement à la méthode de synthèse présentée au Chapitre 2, ici l'eau pourrait être bénéfique. Une analyse plus approfondie du réactif de $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ de différentes sources et de différents âges pourrait aussi offrir une piste de solution. Il faudrait aussi essayer d'ajouter une petite quantité d'eau après avoir fait l'addition du $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ durant l'étape de cyclisation afin de vérifier cette hypothèse.

3.8 Diversification de la chaîne hydroxyméthyle

La chaîne latérale a également été sujette à une diversification par des modifications de la fonction alcool et du degré d'oxydation de son carbone exocyclique. Plusieurs réactions ont été examinées. D'abord, une synthèse monotopie commençant par une oxydation de Jones²⁵¹ suivie d'une estérification de Fischer-Speier²⁵² a permis d'obtenir les esters méthyliques **3.102** et **3.103** à partir de leurs alcools initiaux respectifs, et ce, avec de bons rendements (Schéma 3.26). La tosylation de **3.1** (92%) suivie d'un déplacement nucléophile de type S_N2 avec de l'azoture de sodium a généré l'azoture **3.105** avec un excellent rendement (95%). La réduction sélective et catalytique de l'azoture à l'aide de palladium sur charbon²³⁸ a donné avec un excellent rendement (92%) l'analogue aminométhyle de **3.1**. Le tétrazole **3.1** a aussi été dérivé à son iodure parent par une réaction d'Appel²⁵³ avec un rendement quasi-quantitatif. Ce produit halogéné **3.107** a servi de précurseur à plusieurs produits, dont trois produits d'élimination différents. En premier lieu, une synthèse d'oléfine de Boord²⁵⁴ avec sa version impliquant du zinc^{254b} a été complétée avec succès sur le dérivé iodé pour libérer un alcool benzylique secondaire chiral et générer le tétrazole allylique 1,5-disubstitué **3.108** par une ouverture de cycle. Une élimination en condition thermodynamique avec du DBU a permis de synthétiser l'éther d'énol endocyclique conjugué **3.110** avec un rendement de 95%. Durant cette réaction, il a été possible d'observer la formation du produit d'élimination **3.109** préalablement à la formation du produit réarrangé **3.110**. La réaction a en fait été parachevée pendant que les deux produits coexistaient (avant sa complétion), et il a été effectivement possible d'isoler et de caractériser les deux produits **3.109** et **3.110**. Avec un temps réactionnel suffisamment long, tout le produit **3.109** est isomérisé en **3.110** par un transfert de proton via la base. Notons que la transposition sigmatropique [1,3] d'hydrure n'est pas permise en conditions thermiques, mais l'est photochimiquement. Enfin, pour éviter l'isomérisation de l'énol éther exocyclique **3.109**, la réaction d'élimination a été effectuée avec le fluorure d'argent²⁵⁵ à température ambiante dans de la pyridine à l'abri de la lumière durant 24 heures, pour l'obtenir avec un rendement de 90%.

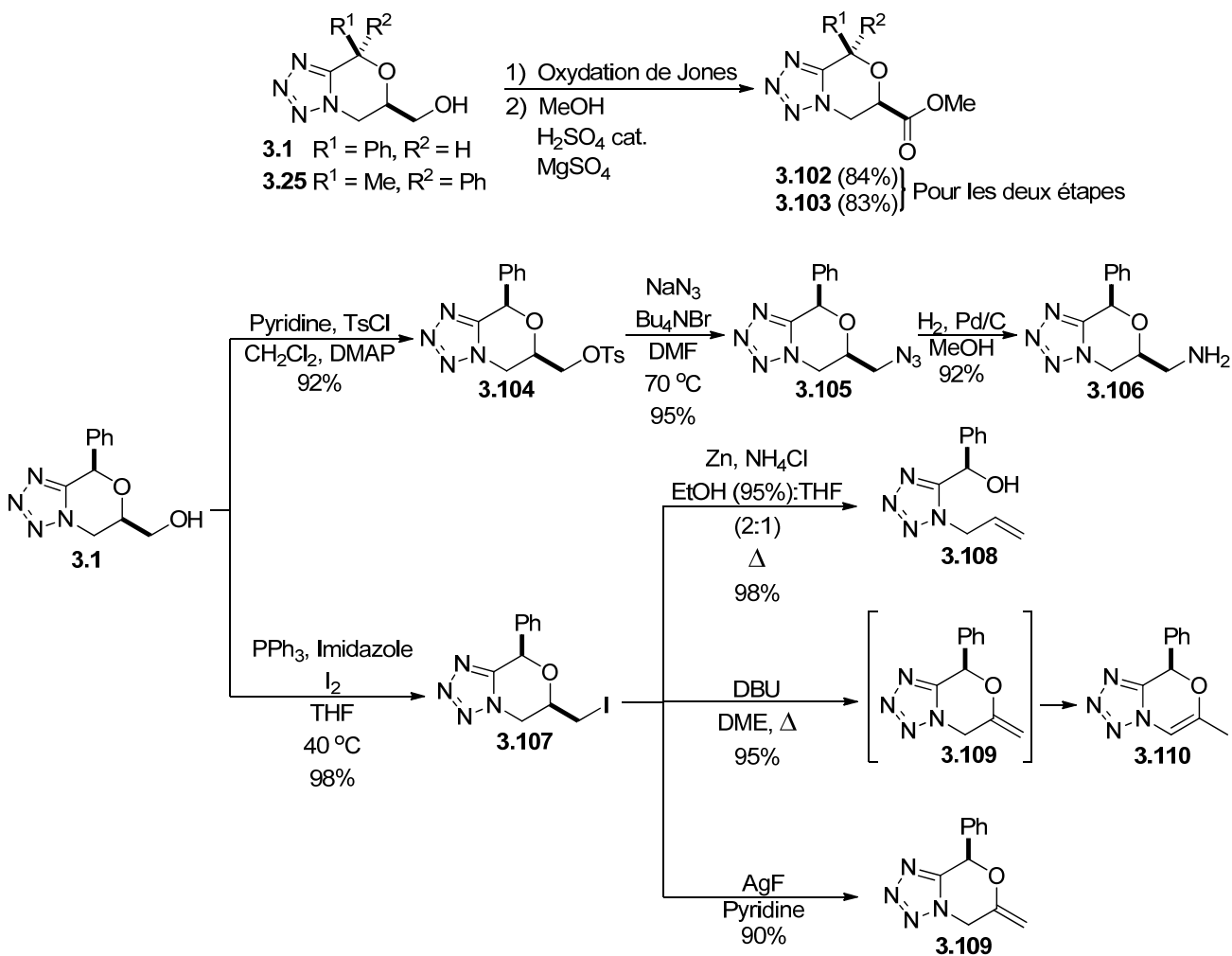


Schéma 3.26 : Diversification des tétrazoles oxabicycliques en différents dérivés

Le Tableau 3.6 montre les résultats d'une étude en calculs théoriques menée à l'aide du logiciel Spartan¹⁶⁰ et Gaussian²³⁵. Peu importe la méthode et le système de solvant étudiés, l'isomère endocyclique **3.110** est systématiquement thermodynamiquement plus stable que la version exocyclique **3.109**. Étant donné que le modèle de solvant implicite pour le DME ($\epsilon = 7,2$) n'était pas disponible pour les deux logiciels de calcul, le THF avec une constante diélectrique similaire ($\epsilon = 7,4$) et l'éther avec un peu plus de degré de liberté que le THF et une constante diélectrique ($\epsilon = 4,2$) ont été choisis comme solvants. En ce qui concerne l'isomère **3.110**, la double liaison est dans ce cas effectivement conjuguée avec le noyau tétrazole

aromatique, ce qui constitue un gain de stabilisation. La Figure 3.12 montre l'orbitale HOMO de ce produit et il est clair d'y constater que l'alcène et le cycle du tétrazole en font partie.

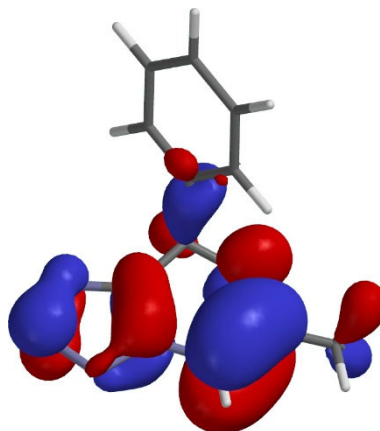


Figure 3.12 Orbital HOMO de la géométrie optimisée par DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311++G** dans le vide de **3.110**

Tableau 3.6 : Résultats des calculs théoriques montrant la différence d'énergie (ΔG°) entre l'isomère endocyclique **3.110** et son précurseur exocyclique **3.109**

Entrées	Niveaux de théorie	Modèles de solvant	ΔG° kcal·mol ⁻¹
A	B3LYP/6-31G*	Vide	-7,63
B	B3LYP/6-311++G**	Vide	-6,17
C	B3LYP/6-31G*	SM8/Éther	-7,36
D	B3LYP/6-31G*	SM8/THF	-7,43
E	MP2/6-31G*	Vide	-8,53
F	WB97XD/def2-TZVP	Vide	-6,66
G	WB97XD/def2-TZVP	PCM/Éther	-5,08
H	WB97XD/def2-TZVP	PCM/THF	-4,88

Après plusieurs tentatives infructueuses (Schéma 3.27), la synthèse de l'analogue désoxygéné a finalement réussi et a permis de découvrir accidentellement une transformation du noyau tétrazole qui sera à l'origine d'une méthode de synthèse de morpholines polysubstituées chirales, laquelle sera discutée plus en détails à la Section 3.9. Une désoxygénation de Barton-McCombie²⁵⁶ a d'abord été tentée sur **3.1**. Le phényle thiocarbonate

3.111 a été obtenu avec un rendement appréciable de 78% à partir de l'alcool **3.1** et a été soumis aux conditions radicalaires communes à ce type de procédé. Le produit désiré a été obtenu avec un rendement très modeste (50%) avec d'autres sous-produits difficilement séparables et non identifiés. Dans une deuxième tentative, le dérivé tosylé **3.104** disponible a été traité à température ambiante avec Super-Hydrure[®], une source d'hydrure, afin de tenter de déplacer le tosylate. Le produit désoxygéné a été observé avec un rendement de 79% mais sous forme épimérisée dans un ratio d'environ 2:1 en présence d'un mélange des morpholines **3.114** et **3.115** (voir Section 3.9). Lorsque ce même substrat a été traité avec 16 équivalents de LiAlH₄ à reflux dans le THF, il s'est totalement converti aux morpholines correspondantes. C'est cette observation précise qui a été le préambule à une nouvelle approche originale pour effectuer la synthèse de morpholines polysubstituées chirales. Les tétrazoles bicycliques serviraient ainsi de composés plates-formes pour les diversifier et les fonctionnaliser. Finalement, une synthèse plus douce utilisant une déshalogénéation avec le nickel de Raney²⁵⁷ a généré le dérivé désoxygéné **3.112** avec un rendement de 61% à partir du produit bromé **3.116**. Si le substrat iodé **3.107** est par contre utilisé, dans une version modifiée de la dernière réaction, un rendement quantitatif est obtenu.

Dans le but d'obtenir un tétrazole isostère de l'acide mandélique, il a été entrepris de désallyler le substrat **3.108** (Schéma 3.28). Une première tentative a été d'isomériser la portion allyle pour ensuite faire une ozonolyse de l'alcène, comme illustré au Schéma 3.7 de la Section 3.3. Cependant, la méthode d'isomérisation employant du Grubbs II développée dans notre groupe de recherche a été infructueuse pour ce substrat²⁵⁸. Des conditions de désallylation des alcools avec du palladium et de l'acide *p*-toluènesulfonique dans un mélange d'eau et de méthanol n'ont pas fonctionné non plus²⁵⁹. Le mélange réactionnel de cette réaction a été laissé avec une agitation à température ambiante à l'air libre durant trois mois. De l'éthanol a été ajouté périodiquement pour éviter qu'il se retrouve à sec. Lorsque la conversion du substrat de départ a été complète, un produit majoritaire isolable parmi d'autres produits a été isolé et caractérisé. Une structure cristallographique a permis d'élucider la structure de l'acétal **3.119**. Il faut donc présumer que le palladium s'est oxydé au palladium II au contact de l'oxygène de l'air et qu'une oxydation de type Wacker s'est produite. La régiochimie de l'oxydation a été forcée sur le carbone terminal probablement par une chélation du palladium par l'alcool en position

benzylique. L'aldéhyde ainsi généré s'est ensuite acétalisé en présence du PTSA et de l'éthanol. Cette désallylation des tétrazoles, connue pour être parfois difficile, a finalement été tentée avec le procédé du $\text{NiCl}_2(\text{dppf})$ catalytique et du $t\text{-BuMgBr}$ développé par l'équipe de Yamamoto²⁶⁰, reconnu pour les désallyler, mais n'a pas non plus converti le substrat de départ. Ici, cette réaction n'a pas été davantage investiguée.

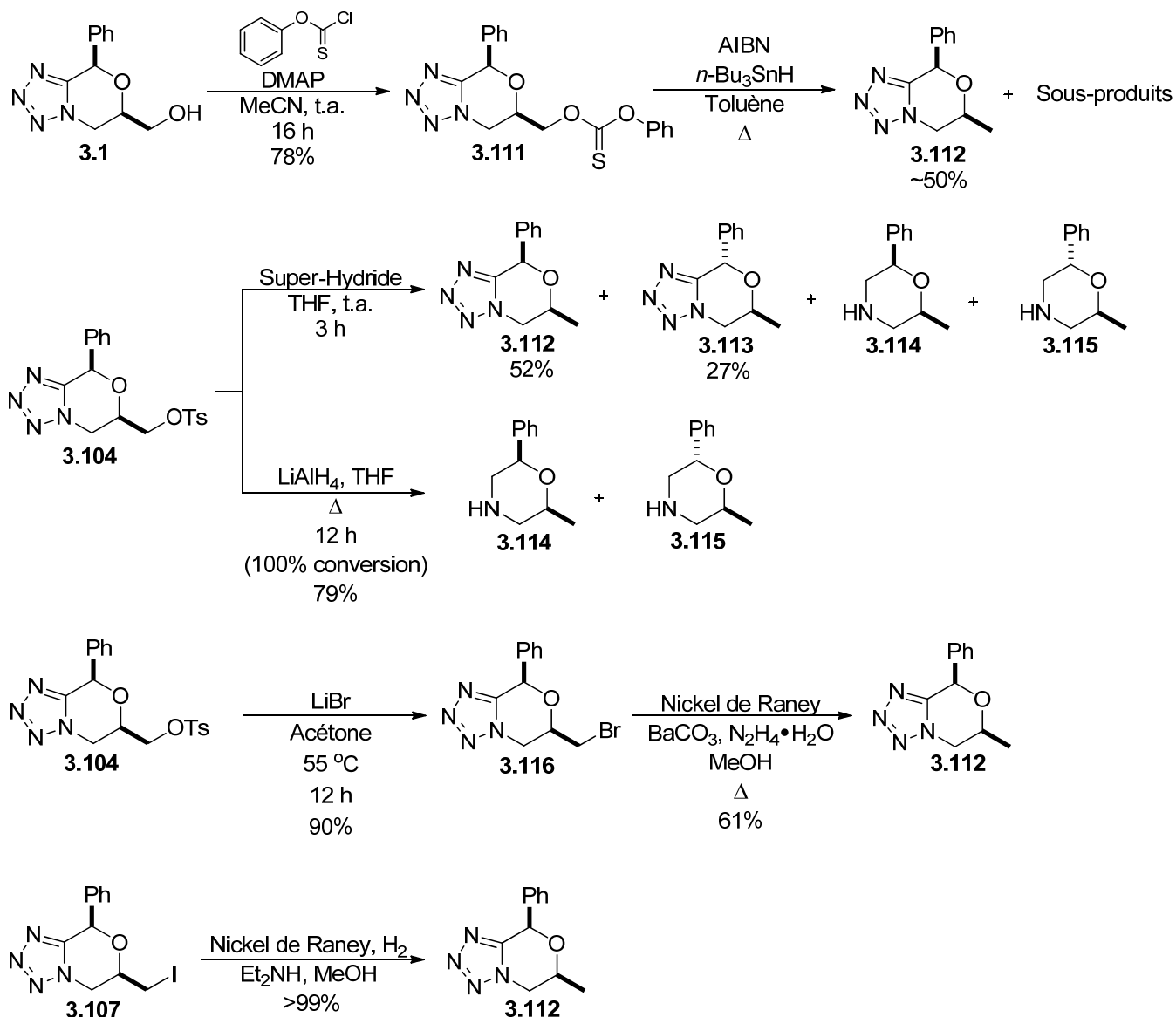


Schéma 3.27 : Désoxygénation de la chaîne latérale hydroxyméthyle

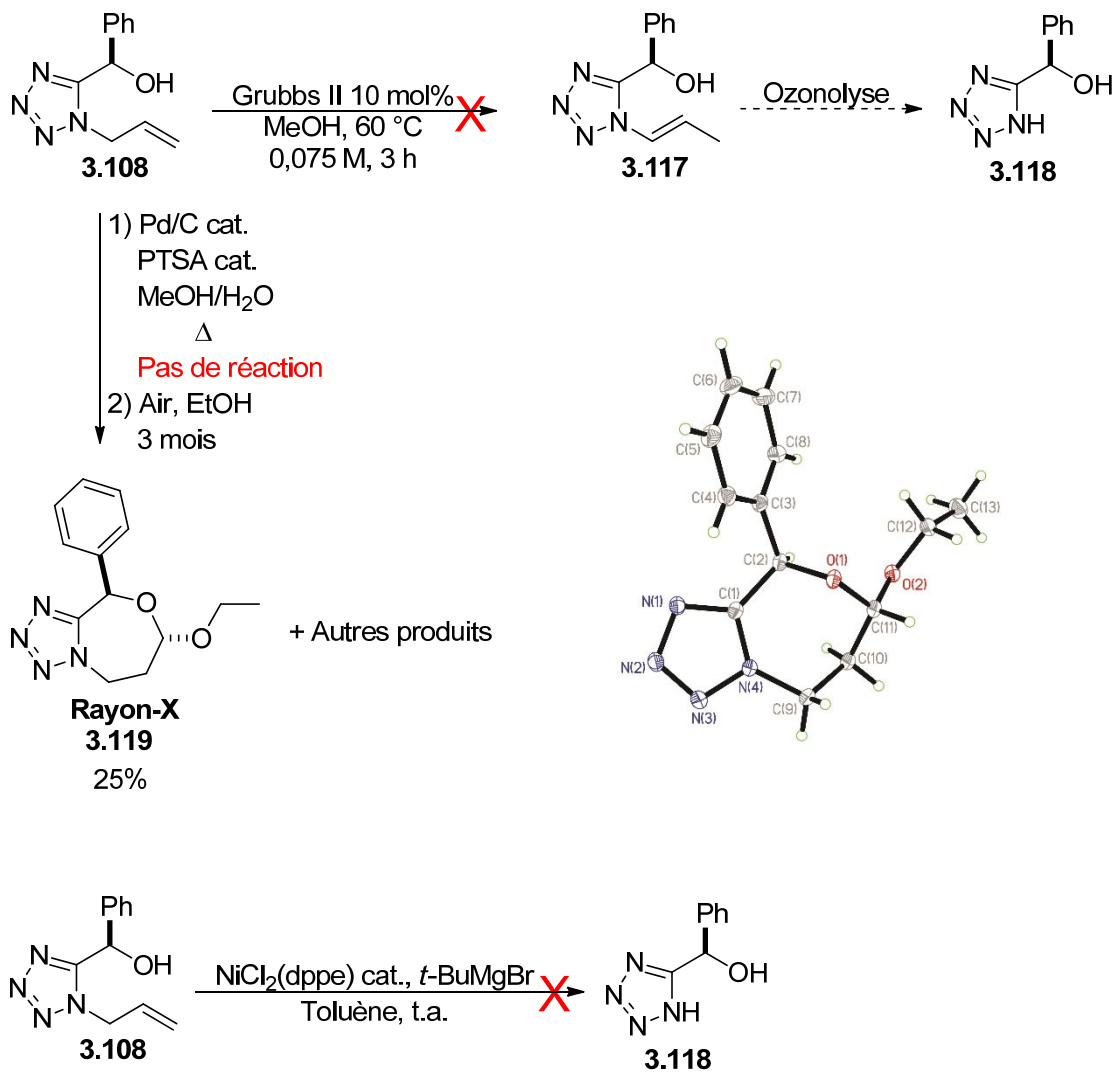


Schéma 3.28 : Acétal isolé lors d'une tentative de désallylation et l'ORTEP de sa structure cristallographique

3.9 Réduction de la fonction tétrazole pour obtenir des morpholines 2,6-polysubstituées chirales à partir des tétrazoles oxabicycliques

Les réactions de réduction du noyau tétrazolique par le LiAlH_4 vues précédemment au (Schéma 3.27) ont été le prélude d'une brève investigation avec l'aide d'un collègue stagiaire (Vlad Bulat) dans le but d'explorer davantage cette nouvelle avenue synthétique pour la synthèse de morpholines polysubstituées²⁶¹. Ce projet a ensuite été légué à Edouard Duchamp qui l'a poursuivi dans le groupe de recherche, dans le cadre de son doctorat. Une recherche plus approfondie dans la littérature a mené à découvrir qu'une telle réduction a été rapportée il y a plus de six décennies par LaForge, Cosgrove et D'Adamo, et ce, avec des tétrazoles 1,5-disubstitués²⁶² **3.120** (Schéma 3.29). Depuis, on ne retrouve vraisemblablement dans la littérature que quatre exemples d'une telle synthèse²⁶³ réalisée avec cette réduction, dont celle de la morpholine **3.123** dérivée de la 1-désoxynojirimycine, un inhibiteur de la β -glucosidase, par Ermert et Vasella^{263b} (Schéma 3.29).

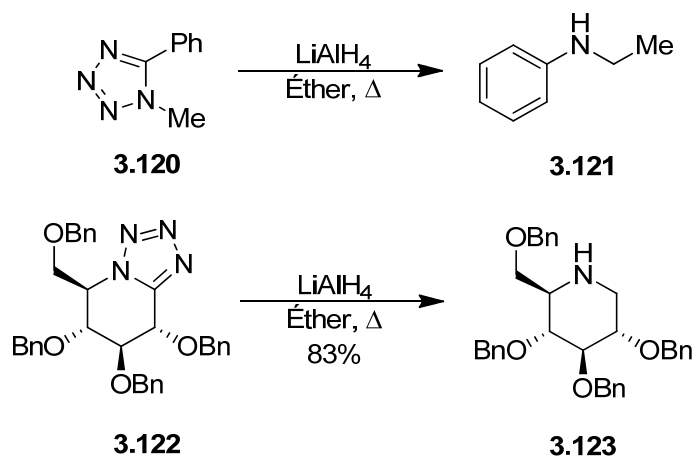


Schéma 3.29 : Premier exemple de réduction du noyau tétrazole rapporté par LaForge et ses collaborateurs, et de la morpholine dérivée de la 1-désoxynojirimycine

Le substrat *gem*-diméthyle **3.124** a d'abord été utilisé pour effectuer la réduction avec différents groupes protecteurs. Ainsi, les éthers méthylique **3.125**, *para*-méthoxybenzylique **3.126** et silylé **3.132** ont été soumis aux conditions de réduction en présence de LiAlH_4 et

successivement protégés à l'aide de divers groupes protecteurs (Boc, Ac et Cbz). Les rendements ont varié de 60 à 82% (Schéma 3.30) pour les deux étapes combinées (réduction et protection). Un des constats qui a été observé pour **3.132** était qu'il y avait une déprotection complète de l'éther de silyle TBDPS²⁶⁴ lors de la réduction dans ces conditions. L'alcool et l'amine de la morpholine résultante **3.133** ont aussi été protégés à leurs acétyles correspondants **3.134**. Cette déprotection non désirée du TBDPS a été évitée en recourant à des conditions qui seront décrites plus loin.

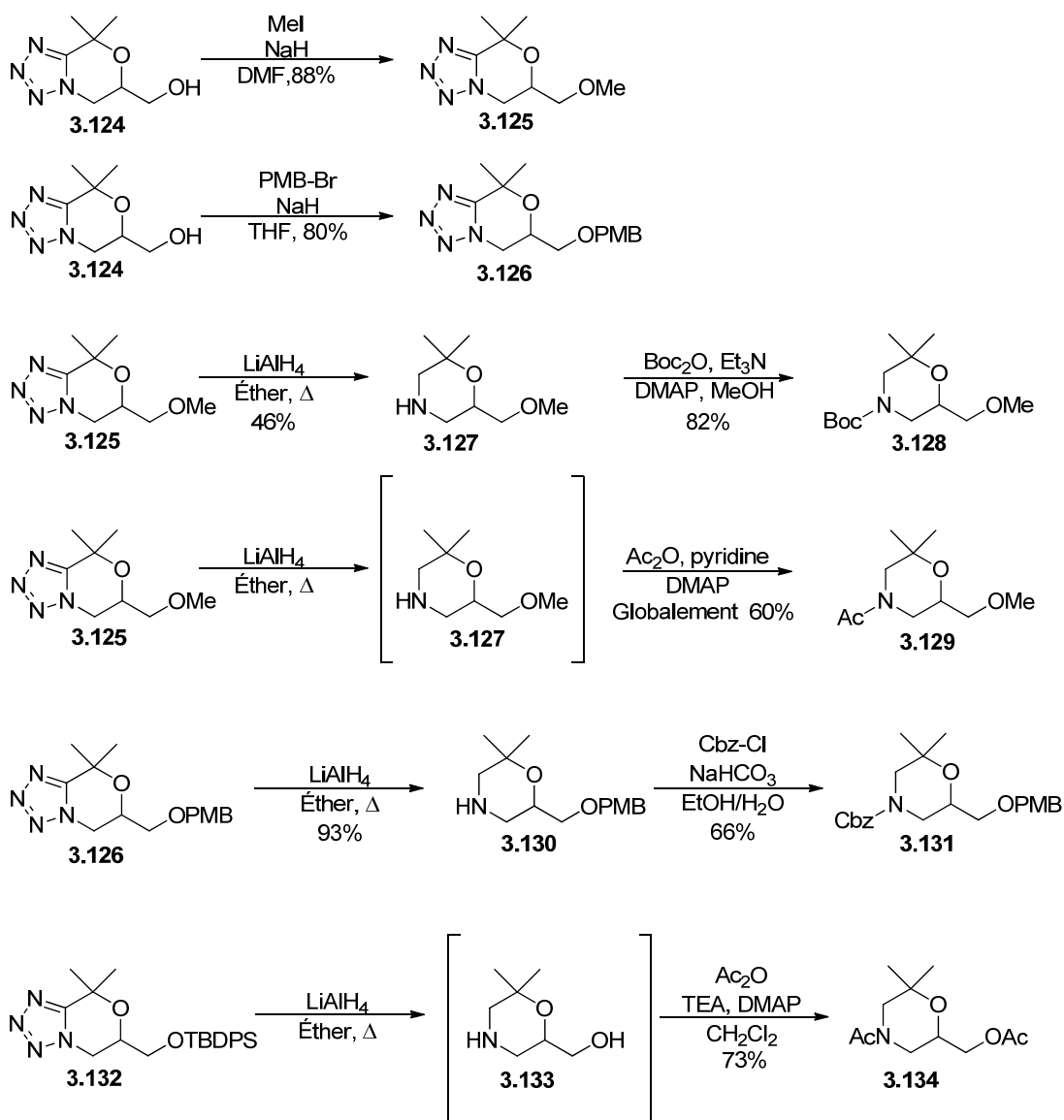


Schéma 3.30 : Préparation de morpholines par la réduction du noyau tétrazole

Des substrats issus d'alkylations dont il a été question à la Section 3.2 ont également été réduits de la même façon, mais sans l'étape de protection finale, compte tenu de leur plus faible polarité, qui facilite leur isolement efficace sur silice (Schéma 3.31). Encore une fois, les substrats protégés par un TBDPS ont été clivés dans ces conditions de réduction. Ici, les morpholines obtenues possèdent deux centres chiraux dont un carbone tertiaire (un centre chiral tétrasubstitué), ce qui vient nécessairement valoriser la méthode de formation des tétrazoles décrite au Chapitre 2 et les alkylations décrites plus haut. Il y a donc un grand intérêt à investir du temps et à développer davantage les alkylations de façon à optimiser leur diastéréosélectivité, car elles permettent, par la suite, l'accès à des morpholines potentiellement utiles en synthèse et en chimie médicinale²⁶⁵.

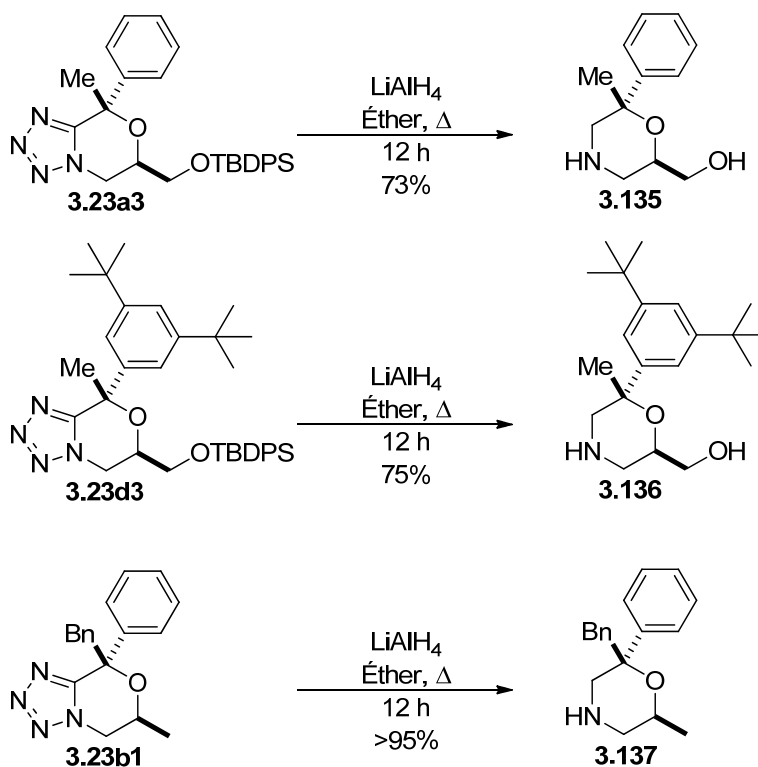
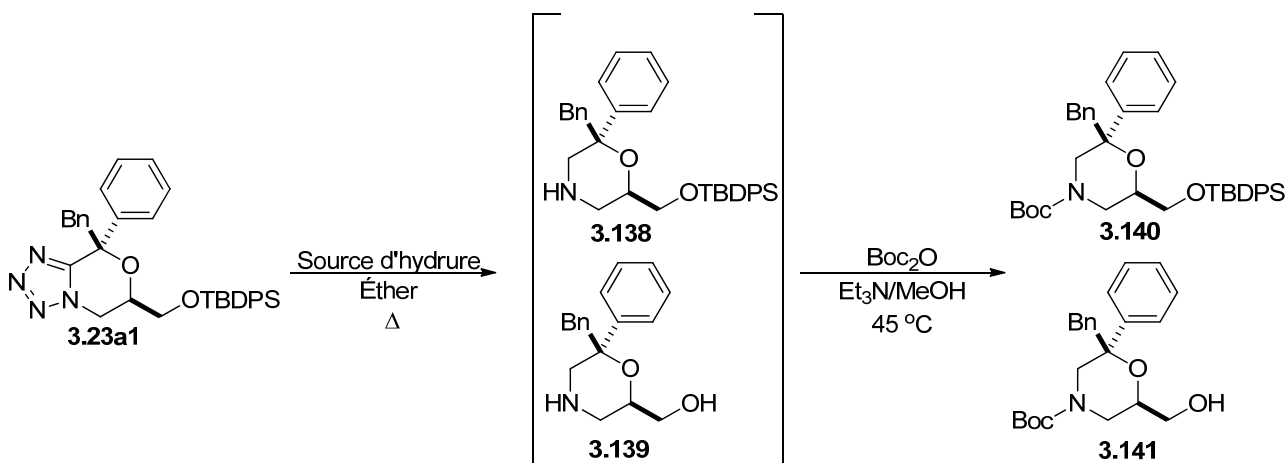


Schéma 3.31 : Préparation de morpholines trisubstituées par la réduction des tétrazoles oxabicycliques issus des alkylations

Dans l'objectif de conserver le groupe protecteur TBDPS et de vérifier si d'autres sources d'hydruire pouvaient réduire le cycle du tétrazole, quelques autres réactifs ont été testés

(Tableau 3.7). Les réactions ont encore une fois été appliquées de façon séquentielle avec une protection (Boc) de l'amine secondaire de la morpholine pour maximiser l'isolation de produit réduit. À l'entrée A, du LiAlH₄ provenant d'une solution commerciale à 1,0 M dans du THF a été utilisé à la place de celui en poudre choisi pour les réductions illustrées au Schéma 3.30 et 3.31. Ici, la déprotection du TBDPS a été partielle et un peu de produit non déprotégé **3.140** a été isolé (27%). Cependant, tous les réactifs à base d'aluminium tentés (entrées A, C et D) ont mené à un certain taux de déprotection. Le Super-Hydrure[®] a quant à lui offert un excellent rendement de réduction et évité la déprotection du TBDPS, mais dans un temps beaucoup plus long (72 h). Il semble alors, que cette condition réactionnelle soit, jusqu'à présent, la plus recommandée pour accomplir la réduction des tétrazoles en morpholines.

Tableau 3.7 : Étude de quelques sources d'hydrures dans la réduction des tétrazoles



Entrées	Agents réducteurs	Éq.	Temps	Rendements ^c 3.140	Rendements ^c 3.141	Rendements ^c totaux
A	LiAlH ₄ ^a	2,5	18 h	27%	44%	71%
B	Super-H ^{®b}	16	72 h	>95%	-	>95%
C	Red-Al	6	48 h	43%	16%	59%
D	DIBAL-H	18	7 J	32%	62%	94%

^a LiAlH₄ provenant d'une solution commerciale à 2,0 M dans du THF

^b Super-H[®] solution commerciale à 2,0 M dans du THF

^c Rendements isolés

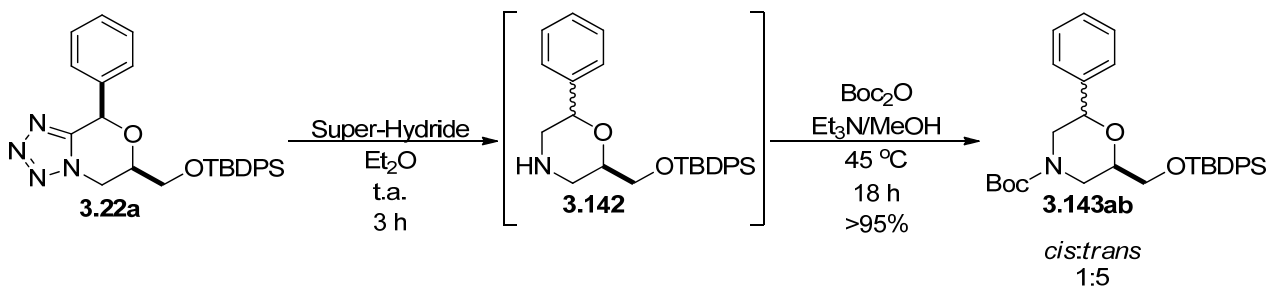


Schéma 3.32 : Synthèse de morpholines disubstituées

Lorsque le tétrazole oxabicyclique n'est pas dialkylé en α comme pour le substrat **3.22a**, la réduction s'effectue beaucoup plus rapidement et à température ambiante en présence de Super-Hydride[®]. La réduction a donné un rendement de plus de 95% pour cette morpholine **3.143ab**, mais le substrat a été en grande partie épimérisé pour donner majoritairement l'isomère *trans* (ratio *cis:trans* = 1:5). La première impression est que l'hydrure agit aussi à titre de base capable d'isomériser le tétrazole pendant la réduction, mais il n'en est pas ainsi²⁶¹. Certains détails mécanistiques inconnus de cette isomérisation ont été résolus dans les travaux d'Edouard Duchamp.

Le mécanisme proposé pour cette réaction commence par l'attaque d'un hydrure sur le carbone du tétrazole, ce qui est comparable à la réduction de sa fonction isostère amide. Des calculs théoriques en DFT (B3LYP avec la base 6-311++G**) ont permis de générer une carte de densité de la LUMO qui donne une idée de l'électrophilie de certains sites dans la molécule. Cette position s'est ainsi révélée être la position la plus électrophile du cycle du tétrazole (Figure 3.13). L'intermédiaire **3.145** (Schéma 3.33) peut alors effectuer une cycloréversion (rétro [3+2]) pour donner lieu à un nouvel intermédiaire imine **3.146** et l'ion azoture. L'imine est ensuite réduite à la morpholine finale. Ce mécanisme de cycloréversion peut être soutenu en le comparant au mécanisme de thermolyse des Δ^2 -tétrazolines (voir Chapitre 1, Figure 1.2) en azotures et en imines⁸. Ce mécanisme est aussi en accord avec celui d'attaque d'ions hydroxydes ou d'hydrures sur des sels de tétrazolium, comme présenté au Schéma 3.36 (*vide infra*). L'ajout d'hexane à la réaction de réduction effectuée avec Super-Hydride[®] a permis de précipiter un sel

d'azoture après conversion totale du produit de départ. Ce sel a révélé par spectroscopie infrarouge la présence de l'ion azoture, ce qui vient appuyer l'hypothèse mécanistique proposée.

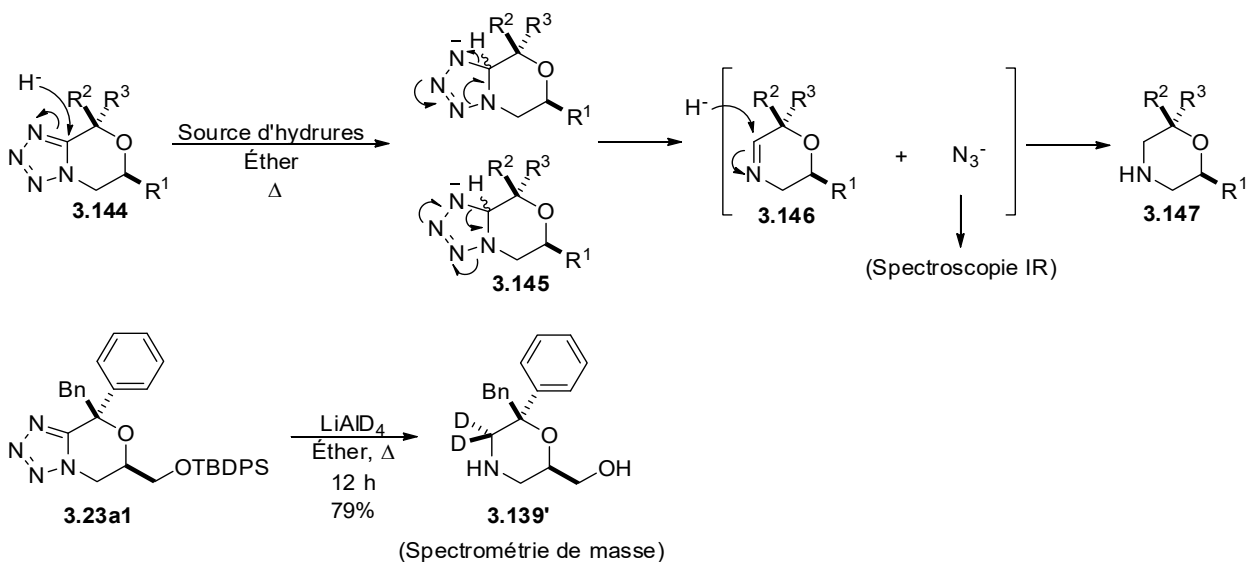


Schéma 3.33 : Mécanisme de la réduction du noyau tétrazole

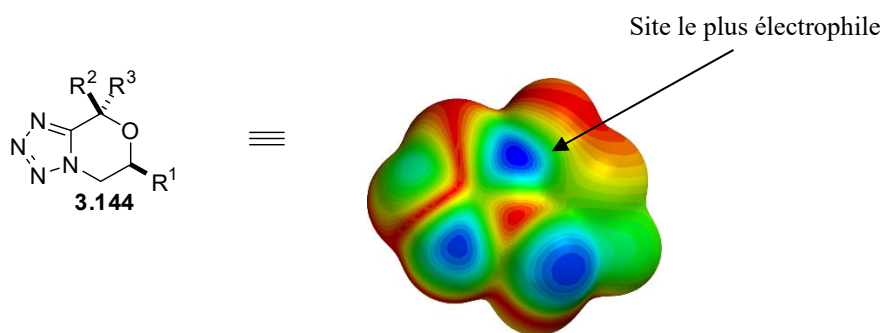


Figure 3.13 : Carte de densité de surface de la LUMO d'un tétrazole oxabicyclique ($R^1 = R^2 = R^3 = H$) obtenu en DFT (B3LYP avec la base 6-311++G**)

Le fait que le produit **3.22a**, où le carbone du noyau tétrazole se révèle moins encombré, a été réduit beaucoup plus facilement que dans le cas des substrats très encombrés α,α -disubstitués (similaire à une position néopentylique) supporte aussi l'idée que l'attaque initiale de l'hydrure devrait effectivement s'effectuer sur cette position. D'ailleurs, une

réduction de **3.23a1** effectuée avec du LiAlD₄ a permis l'incorporation de deux atomes de deutérium sur le produit final **3.139'**. Cette insertion de deutérium a aussi été confirmée par Edouard Duchamp. Il a aussi élucidé un mécanisme inattendu²⁶¹ pour l'épimérisation de **3.143ab** où l'intermédiaire tétrazolate (similaire à **3.145**), après la première addition d'un hydrure, élimine un carbanion benzylique avec ouverture de l'oxacycle. Cet anion est stabilisé par résonance et par l'effet inductif de l'oxygène géminale. Enfin, ce carbanion peut recycliser en s'additionnant sur le tétrazole (réaction inverse) pour régénérer l'intermédiaire tétrazolate épimérisé avant que l'étape de la cycloréversion vers l'imine ait lieu.

3.10 Synthèse de sels de tétrazolium

Les applications des sels de tétrazolium mentionnées au Chapitre 1 ont motivé la création d'un sel de tétrazolium à partir du substrat désoxygéné **3.112**. Une première approche a consisté à utiliser le l'iodure de méthyle à 70 °C²⁶⁶ dans un tube scellé, mais la réaction n'a pas permis de convertir le produit de départ. Contrairement au premier essai, la méthylation employant du triflate de méthyle a quant à elle été très rapide et efficace, à température ambiante, pour donner un mélange des tétrazoliums **3.148** et **3.149** dans un rendement quasi-quantitatif. Le produit majoritaire **3.148** a été isolé par chromatographie flash (50:50 Acétone:Acétate d'éthyle) et sa régiochimie a été confirmée par une structure cristallographique du sel de triflate (voir aussi l'ORTEP de l'unité asymétrique à la Figure 3.14).

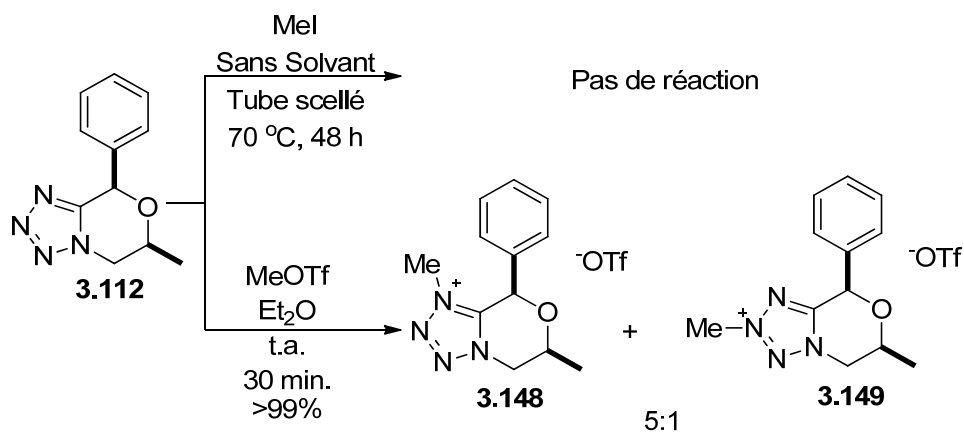


Schéma 3.34 : Synthèse de sels de tétrazolium à partir d'un tétrazole oxabicyclique

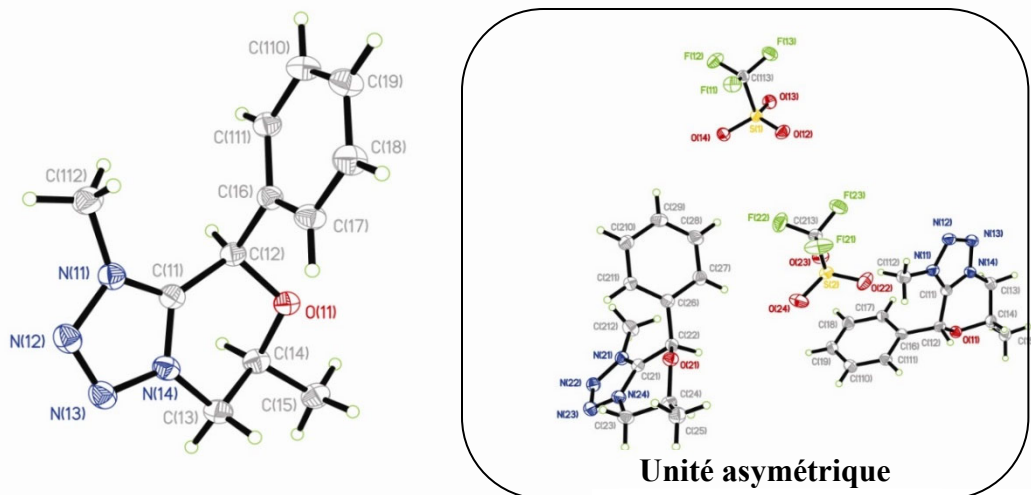


Figure 3.14 : ORTEP de la structure rayon X du triflate de tétrazolium **3.148**

Au Schéma 3.35 on peut voir les effets mésomères qui expliquent la régiochimie de la méthylation du tétrazole 1,5-disubstitué. Les azotes 3 et 4 sont les plus riches en électrons et l'azote 4 est probablement plus nucléophile que l'azote 3, car l'effet mésomère qui l'enrichit en électrons implique 2 azotes et un carbone, comparativement à 3 azotes pour l'autre. Le carbone moins électronégatif retient donc moins les électrons et rend cette forme mésomérique plus nucléophile.

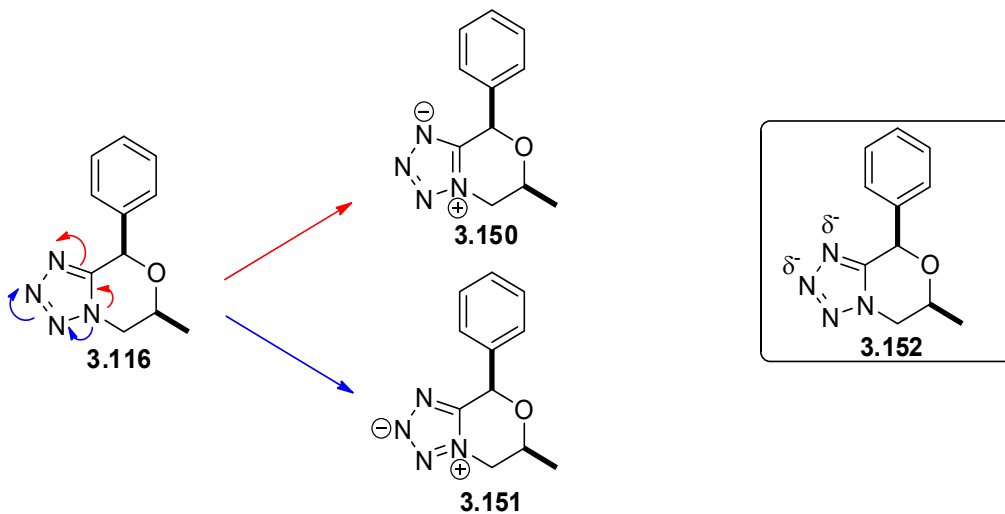


Schéma 3.35 : Effets mésomères expliquant la régiochimie

Les sels de tétrazolium peuvent servir de précurseurs aux Δ^2 -tétrazolines ou aux 1,4-dihydrotétrazolines (voir Schéma 3.36). Plus précisément, la réduction des sels de tétrazolium avec NaBH_4 permet d'accéder aux Δ^2 -tétrazolines et l'élimination de leur proton en α du carbone donne des 1,4-dihydrotétrazolines²⁶⁷. Enfin, en les traitant avec une source d'ions hydroxydes, il est possible de générer l'amide **3.155** et l'azoture **3.156** correspondants²⁶⁸. Ainsi, il serait possible de penser obtenir le lactame correspondant **3.198** du tétrazolium **3.148** (voir Section 3.12 au Schéma 3.47).

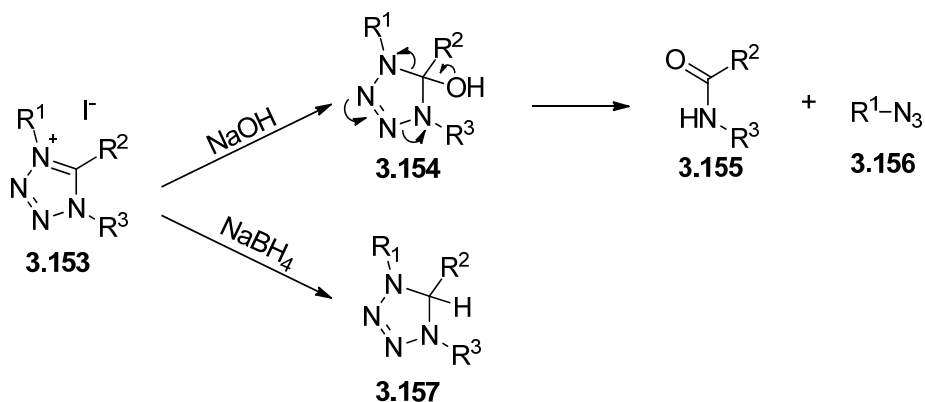


Schéma 3.36 : Réactions de transformation des sels de tétrazolium

3.11 Autre approche pour obtenir les tétrazoles 1*H* arborant un alcool secondaire (3.108) ou un alcool tertiaire (3.38) : alkylation des 5-tétrazollythiums

Une recherche dans la littérature concernant la synthèse de 1*H*-tétrazoles comme **3.35** et **3.39** (Section 3.3) a permis de découvrir une méthode de synthèse racémique alternative développée par Raap²⁶⁹ et perfectionnée par Satoh²⁷⁰ et ses collègues, laquelle consiste à d'abord former des 5-tétrazollythiums à partir de tétrazole 5*H*-1-substitués et de butyllithium, puis de les utiliser comme nucléophiles (Schéma 3.37). Une des subtilités apportée par Satoh et ses collègues a été d'employer un groupement R = PMB pour que les produits finaux puissent être déprotégés assez facilement avec du CAN dans un mélange d'acétonitrile et d'eau. Ils ont ainsi obtenu des tétrazoles 1*H* qui se retrouvent plus fréquemment dans des applications pharmaceutiques (voir introduction Chapitre 1). Notons que les tétrazoles 5*H*-1-substitués peuvent être facilement synthétisés, par exemple à partir d'amines primaires, d'orthoformiate d'éthyle et d'azoture de sodium, comme décrit dans la méthode du groupe de Gaponik²⁷¹ (Schéma 3.38).

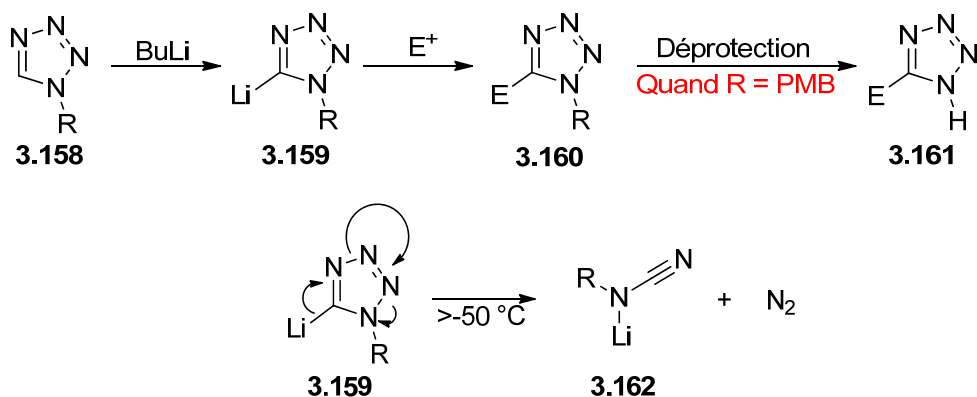


Schéma 3.37 : Méthode de substitution du noyau tétrazole de Raap et Satoh

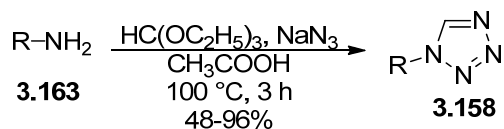


Schéma 3.38 : Méthode de synthèse des tétrazoles 5*H*-1-substitués par Gaponik et ses collaborateurs

Les 5-tétrazolyllithiums sont stables jusqu'à environ $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ et se fragmentent en cyanamides de lithium correspondants et en diazote (Schéma 3.37). Les conditions optimales développées par Gaponik sont à $-98\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans un mélange de TMEDA et de THF. Le Schéma 3.39 montre quelques exemples pertinents de ce qu'ils ont tenté avec différents nucléophiles.

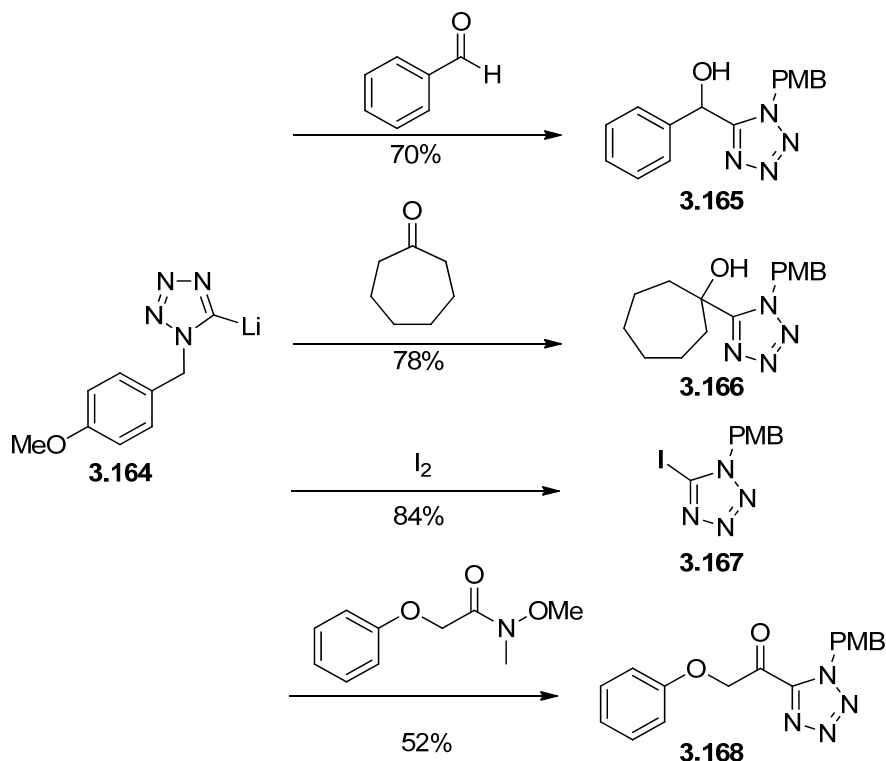


Schéma 3.39 : Exemples d'alkylation des 5-tétrazolyllithiums par Raap et Satoh

À partir de ces données, une question se posait quant à savoir s'il pouvait être possible de contrôler la chiralité du centre stéréogénique formé à partir d'additions sur des aldéhydes et des cétones. Parmi tous les exemples de la littérature, aucun ne faisait allusion à une approche permettant d'obtenir un produit énanti-enrichi. Il s'est donc avéré intéressant de faire quelques tests pour tenter de voir si une version stéréosélective de cette addition pouvait être envisageable. La première approche constituait à utiliser le groupe substituant sur le tétrazole comme auxiliaire chiral (Schéma 3.40). Ainsi, à partir de la (*R*)-1-phényléthylamine et de la (*R*)-1-(1-naphthyl)éthylamine, les tétrazoles 5*H*-1-substitués respectifs **3.170** et **3.174** ont été

synthétisés et traités dans les conditions de lithiation, puis alkylés avec soit du benzaldéhyde, soit de l'acétophénone. Dans tous les cas, le ratio des diastéréoisomères a été faible (2:1) ou nul : soit les effets de tension allylique 1,3 de l'intermédiaire anionique acyclique sont insuffisants pour fixer la conformation, soit ce même intermédiaire ne présente pas les caractéristiques pour permettre une discrimination diastérofaciale adéquate.

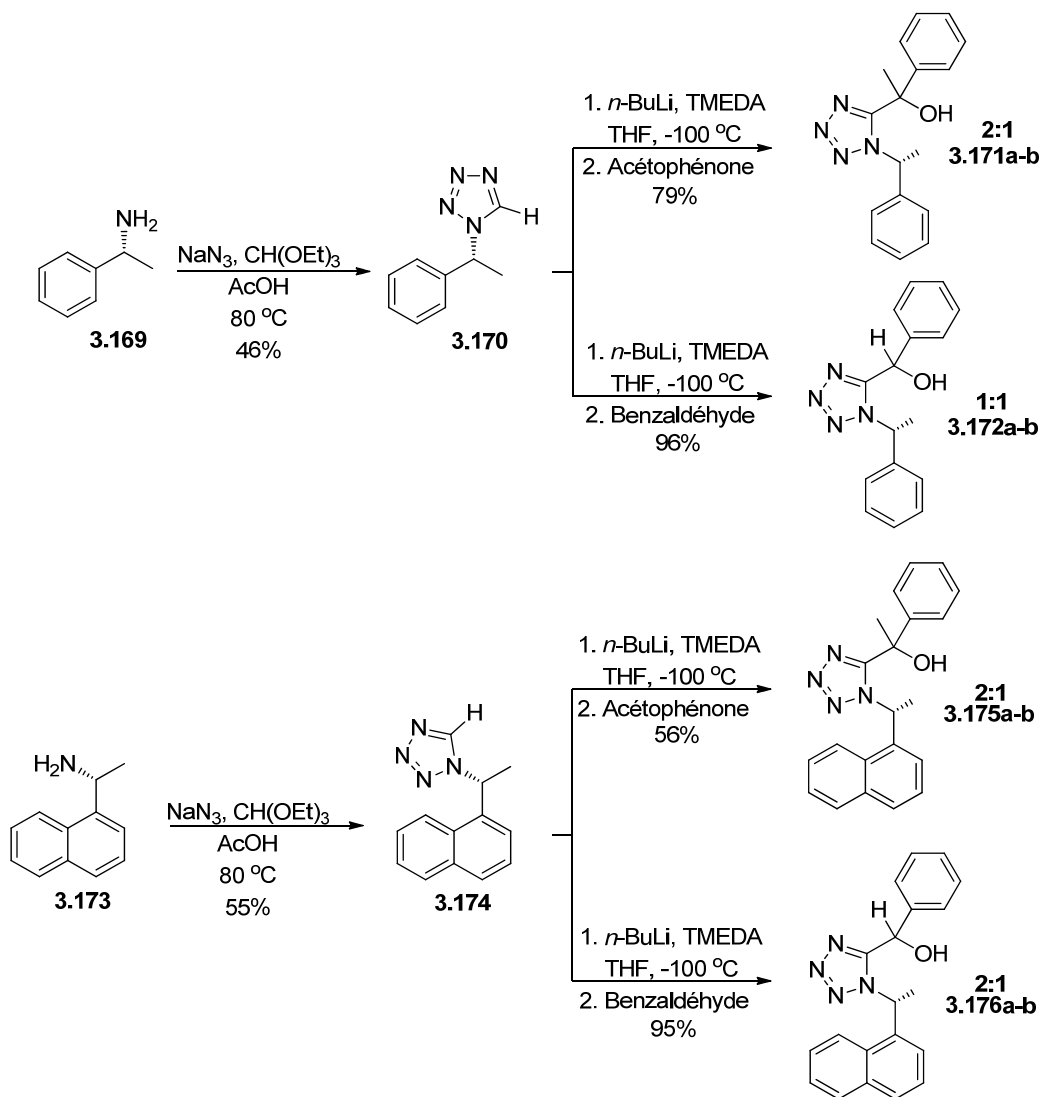


Schéma 3.40 : Tentative d'induction de diastéréosélectivité dans la réaction d'alkylation des 5-tétrazollythiums chiraux

Dans une deuxième approche, tentée cette fois-ci par un collègue (Thomas Jennequin), l'emploi d'un ligand bidentate chiral a été considéré. Le but était donc d'imposer une modification chirale du lithium dans la paire d'ions avec le carbanion. Ici, la (-)-spartéine a été sélectionnée comme ligand chiral de choix. Elle a en fait montré son efficacité à chélater le lithium dans la paire d'ions avec son carbanion²⁷² dans sa conformation chélatante²⁷³ (voir Figure 3.15). La réaction a d'abord été réalisée avec le substrat achiral **3.178** et de l'acétophénone puis, dans un autre temps, avec l'ajout de (-)-spartéine en quantité stœchiométrique en remplacement du TMEDA. Malheureusement, aucune induction de chiralité n'a été observée. Ce projet reste au stade très embryonnaire pour l'instant et il reste évidemment un très grand nombre de conditions réactionnelles à vérifier, comme l'utilisation d'autres ligands chiraux et de solvants moins complexants tout en conservant une bonne solubilité des substrats.

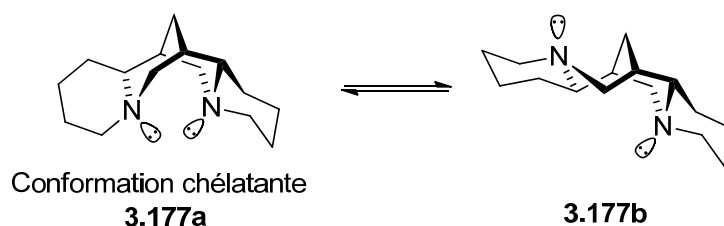


Figure 3.15 : Conformations de la (-)-spartéine

Enfin, un auxiliaire chiral contenant un groupe chélateur intramoléculaire **3.183** a pu être synthétisé par ce même collègue à partir d'un dérivé de la phénylalanine **3.180** (Schéma 3.42). Dans ce cas, la stéréodifférenciation de l'addition a été meilleure avec un ratio de 4:1. Les stéréochimies relatives des produits **3.185a-b** n'ont pas été déterminées. Réalistement, cette méthode n'est guère très pratique, compte tenu des étapes de synthèse requises pour l'auxiliaire chiral et du fait que l'induction pourrait s'avérer meilleure, mais elle a néanmoins permis d'approfondir un peu plus l'investigation dans cette voie.

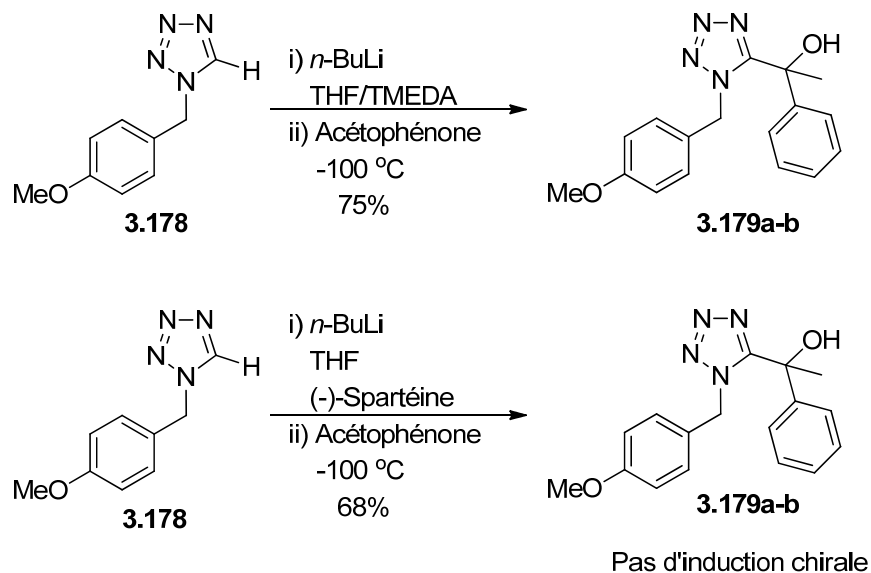


Schéma 3.41 : Tentative d'induction de chiralité dans la réaction d'alkylation des 5-tétrazollythiums à l'aide de (-)-sparteine

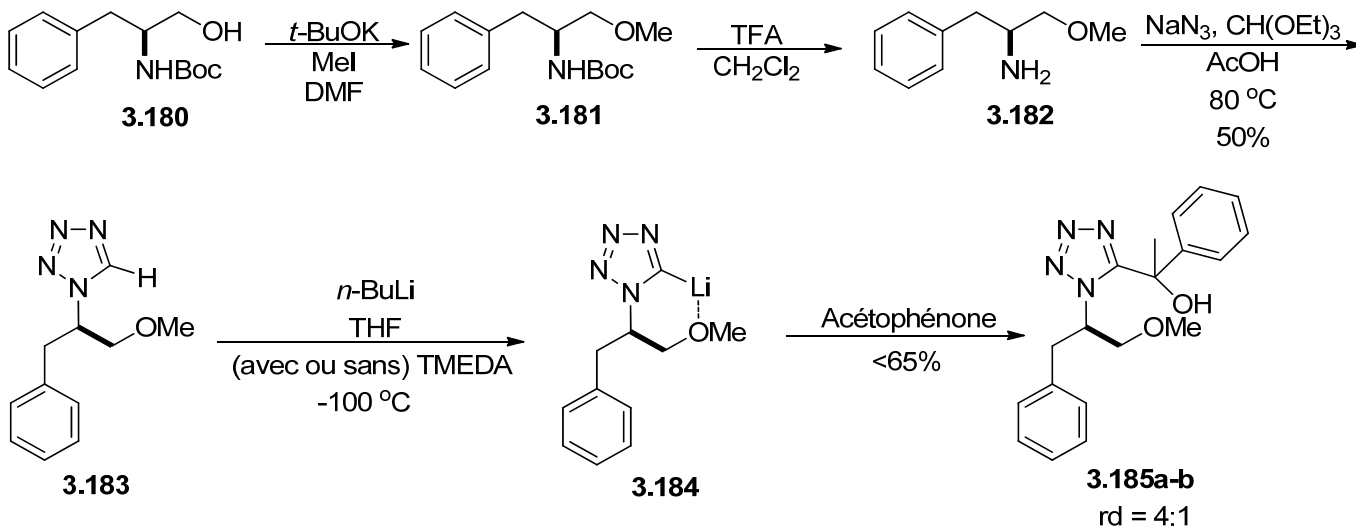


Schéma 3.42 : Induction de diastéréosélectivité à l'aide d'une chélation intramoléculaire d'un groupe voisin

Dans un autre ordre d'idées, le produit benzoylé **3.187** a pu être obtenu assez aisément par deux voies de synthèse différentes en employant la méthode de Raap et Satoh (Schéma 3.43). Ce substrat pourra servir à essayer d'éventuelles réductions énantiosélectives de sa fonction cétone afin d'obtenir les alcools de chiralités désirées, si possible.

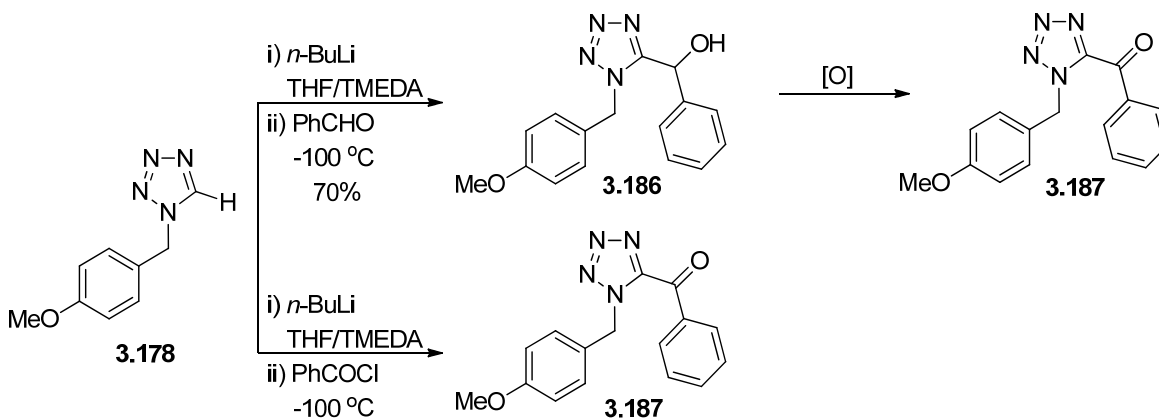


Schéma 3.43 : Synthèse du tétrazole 5-benzoylé à partir de 5-tétrazolyllithiums

Dans des expérimentations impliquant des carbocations benzyliques, Thomas a aussi obtenu le composé tricyclique **3.189a-b** par une addition de Friedel-Crafts intramoléculaire (Schéma 3.44). L'acide tétrafluoroborique a permis de générer le carbocation tertiaire stabilisé à partir du motif alcool 4-méthoxybenzylique.

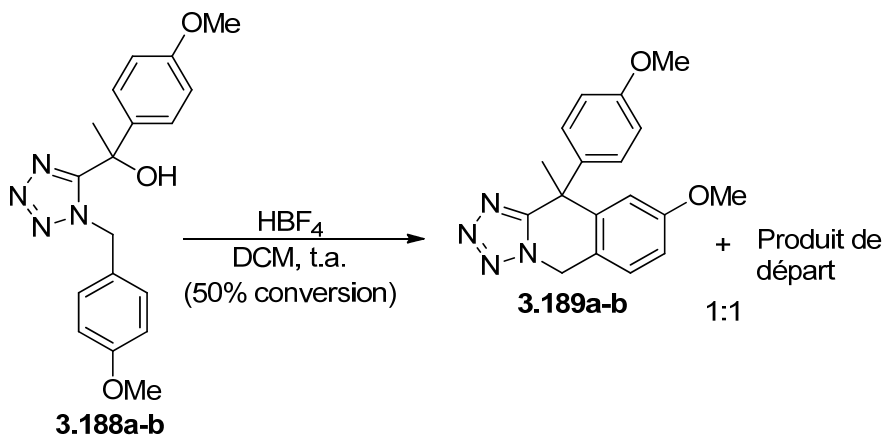


Schéma 3.44 : Cyclisation par substitution électrophile sur le PMB

L'étape de déprotection décrite par Satoh (5 équivalents de CAN dans un mélange d'acétonitrile et d'eau) a été appliquée sur le substrat **3.179a-b** avec succès, mais lorsqu'elle a été tentée sur le produit majoritaire **3.175a** (voir Schéma 3.45), une cyclisation en condition oxydante a été observée. De fait, le composé spiro **3.190** a été le produit le plus abondant (rendement de 25%) qui a pu être isolé parmi un mélange. La structure du produit a été vérifiée par une analyse cristallographique (Figure 3.16) confirmant du même coup la stéréochimie relative du produit majoritaire **3.175a** obtenu précédemment. La portion naphthalénique (chiralité du carbone spiro) est orientée de telle sorte qu'elle minimise l'interaction stérique avec le méthyle positionné sur le carbone voisin au carbone spiro. Cette réaction pourrait constituer le point de départ d'un potentiel nouveau projet.

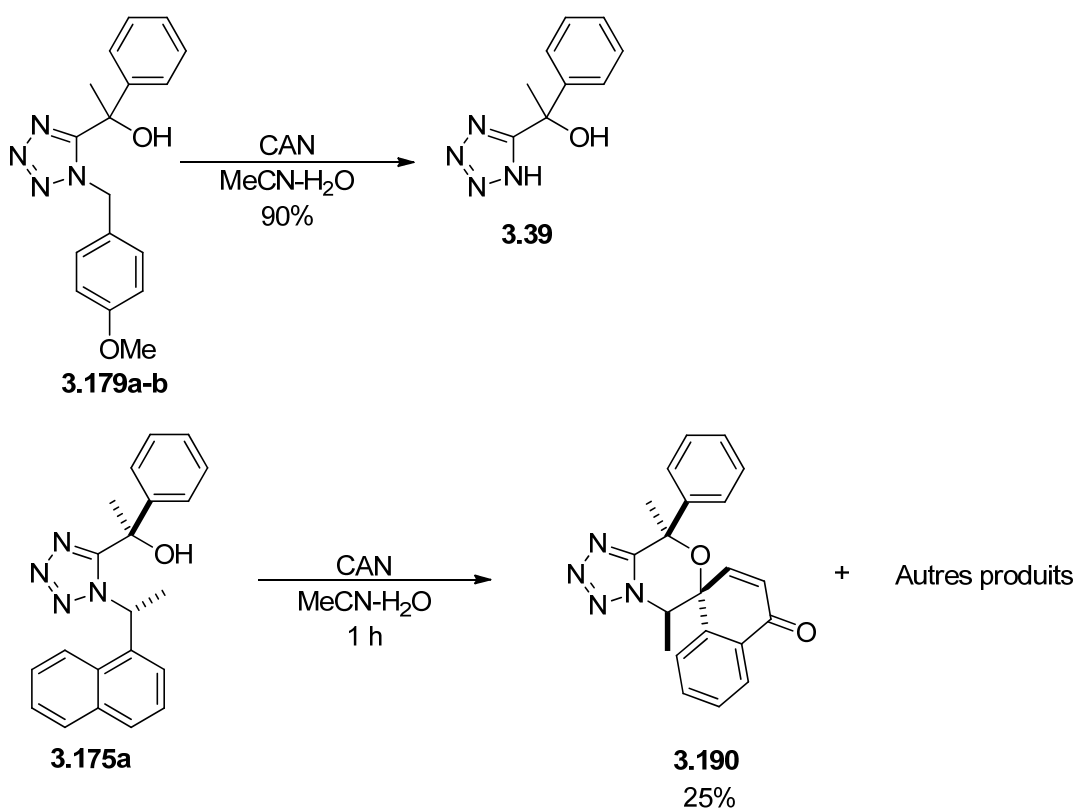


Schéma 3.45 : Déprotection du PMB et cyclisation de l'alcool tertiaire sur la portion naphthyle en conditions oxydantes

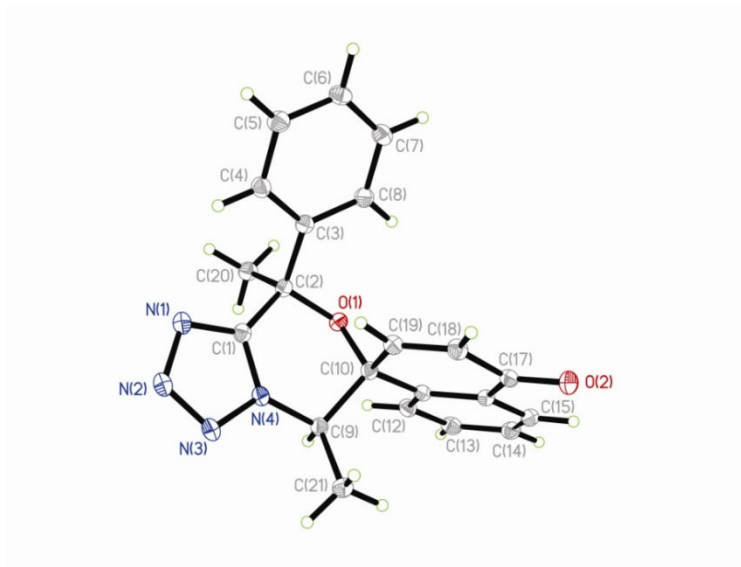


Figure 3.16 : ORTEP de la structure cristallographique du produit spiro

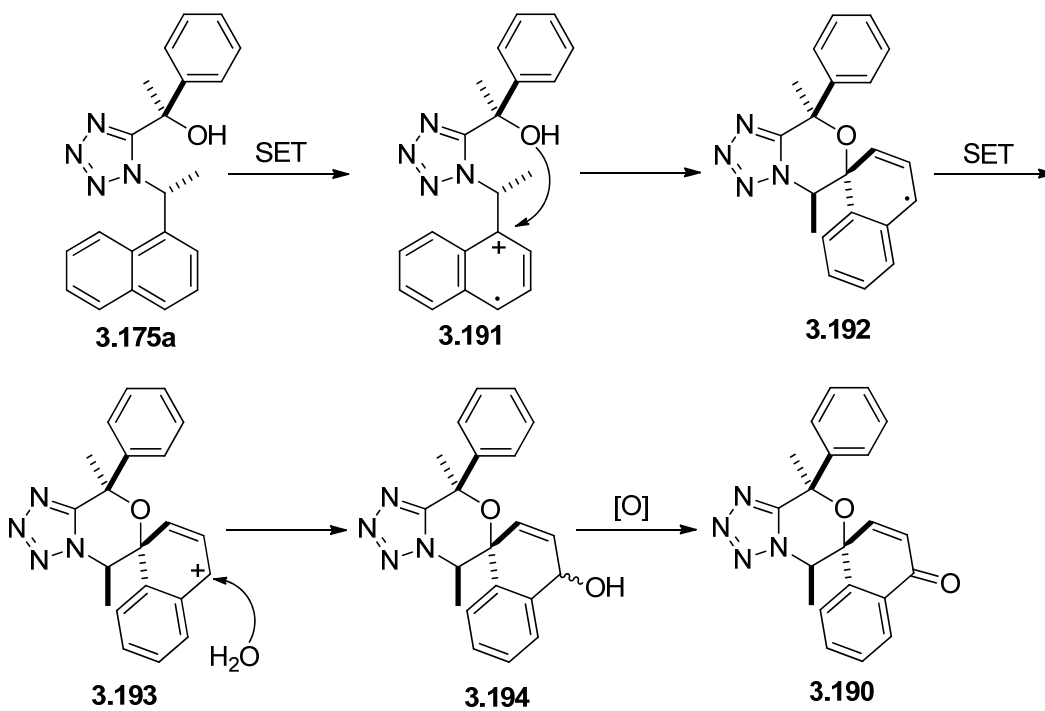


Schéma 3.46 : Mécanisme proposé de la cyclisation en conditions oxydantes

D'un point de vue mécanistique, l'oxydant CAN ($E^\circ = 1,61 \text{ V}$) contenant du Ce(IV) provoque un transfert d'un électron du substrat vers le cérium pour ainsi se réduire au Ce(III) (passe de orange à jaune). Le mécanisme proposé au Schéma 3.46 montre que le carbocation tertiaire stabilisé **3.191** ainsi généré est attaqué par l'alcool tertiaire pour former l'oxacycle d'un nouveau tétrazole oxabicyclique. Puis, subséquemment, une seconde oxydation par le CAN génère le carbocation sur la portion naphthalénique, qui est ensuite attaqué par l'eau pour donner l'alcool intermédiaire **3.194**. Finalement, l'alcool est oxydé au carbonyle correspondant aboutissant au composé final.

3.12 Conclusion

Pour conclure ce chapitre, il y a été démontré que, globalement, les tétrazoles issus de la méthode discutée au Chapitre 2 peuvent présenter une grande utilité synthétique et servir d'intermédiaires ou de composés plates-formes menant à une plus grande diversité de molécules. Ce premier défrichage permet de rehausser l'intérêt pour la méthode de formation des tétrazoles oxabicycliques en lui donnant plus de profondeur et, surtout, en mettant de l'avant une méthode de synthèse de morpholines polysubstituées originale. À posteriori, il reste beaucoup de portes ouvertes et de multiples projets qui peuvent découler des résultats préliminaires intéressants présentés dans ce présent chapitre. Les alkylations peuvent encore être optimisées et élargies à un plus grand spectre de conditions réactionnelles. Des substrats de départ plus substitués pourraient en augmenter ou en modifier la sélectivité. Notons aussi que l'élargissement de l'étendue de la synthèse de tétrazoles vue au Chapitre 2, surtout pour des substrats plus substitués, a un impact direct sur l'accès à des morpholines plus complexes. Les tétrazoles oxabicycliques pourraient aussi être soumis aux conditions de formation des sels de tétrazoliums puis, exposés, dans une même réaction, à un traitement au NaOH²⁶⁸ de façon à peut-être obtenir des morpholinones (Schéma 3.47), comme présenté au Schéma 3.36.

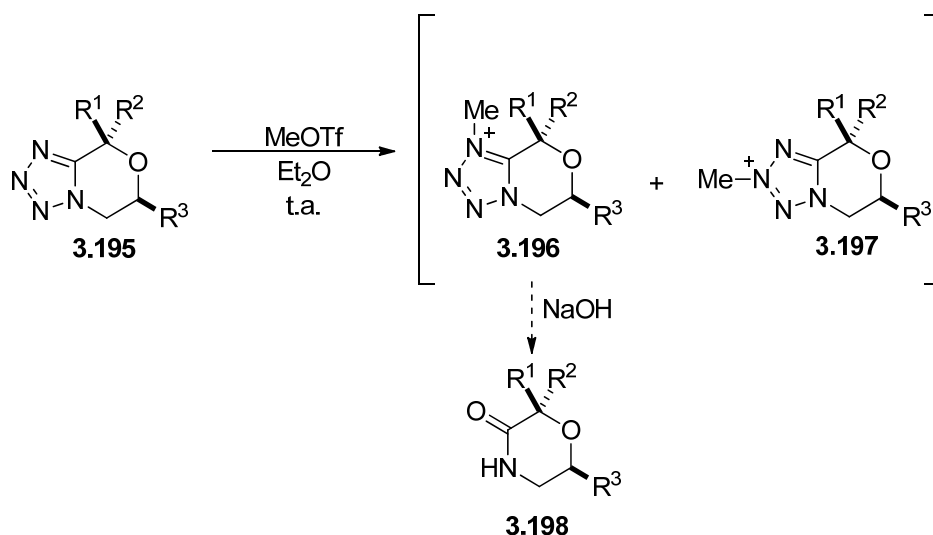


Schéma 3.47 : Possible transformation des tétrazoles oxabicycliques en morpholinones via un intermédiaire tétrazolium

Les tétrazoles azabicycliques sont aussi d'un intérêt marqué et il reste à développer la méthode s'échafaudant sur une synthèse de Strecker suivie de la cycloaddition 1,3 dipolaire, car un seul exemple a été obtenu par cette voie jusqu'à présent. En plus, il a été possible de constater que ce motif de tétrazole azabicyclique a pu être alkylé (Tableau 3.4, entrée D) pour en augmenter la complexité. Ces tétrazoles azabicycliques pourraient enfin servir de précurseurs aux pipérazines correspondantes par une réduction similaire à celle utilisée pour générer les morpholines.

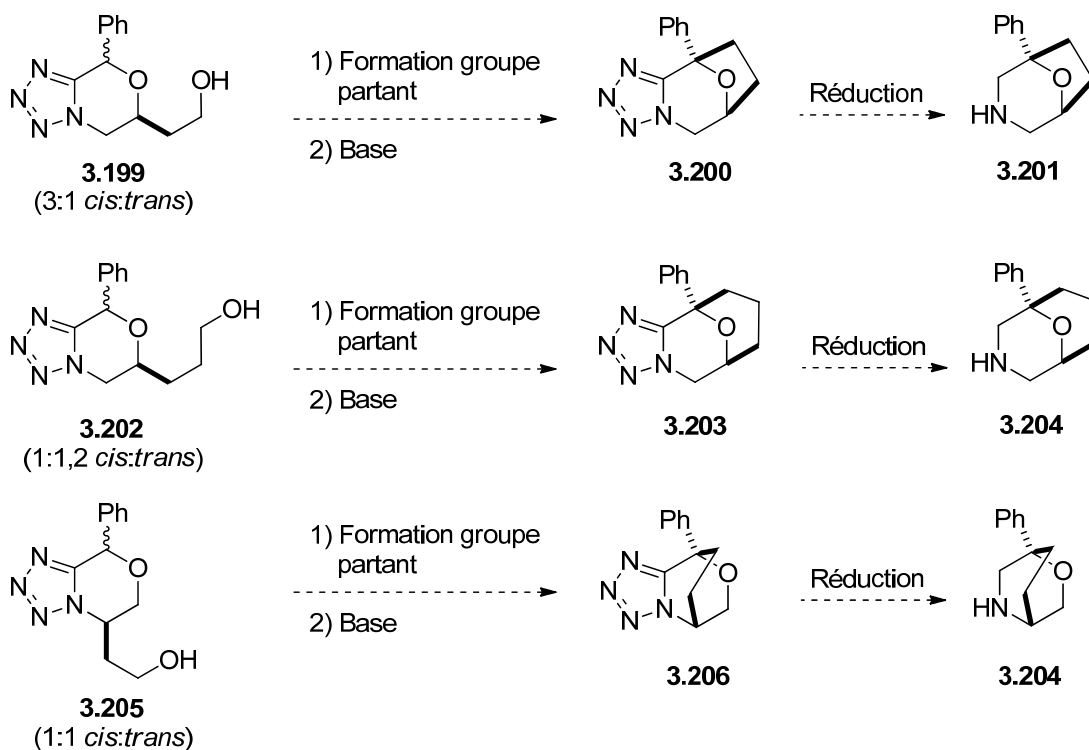


Schéma 3.48 : Possible formation de tétrazoles tricycliques et de morpholines bicycliques

Finalement, il serait intéressant de transformer la fonction alcool des mélanges diastéréoisomériques **3.199**, **3.202** et **3.205** obtenus au Chapitre 2 en bon groupe partant (nucléofuge), puis de les traiter avec une base afin de vérifier s'il serait possible d'obtenir les tétrazoles tricycliques correspondants. Le faible ratio diastéréoisomérique des substrats de départ serait secondaire, car lors de l'alkylation intramoléculaire, la chaîne latérale ne pourrait

arriver que par la face du haut de l'anion délocalisé (voir la Figure 3.2 de la Section 3.2.3). Si cette réaction est possible malgré la tension de cycle, il serait alors intéressant de tenter d'obtenir les morpholines bicycliques correspondantes.

Chapitre 4 A Theoretical Approach to Explain the Tetrazole-Azidoazomethine Tautomerism Observed in Benzo- and Pyridodiazidodiazines Related to 6-Azidotetrazolo[5,1-*a*]phthalazine, the Toxic Metabolite from *Gymnodinium breve*

4.1 Introduction

In 1985, Hossain and coworkers²⁷⁴ reported the isolation and structure elucidation of 6-azidotetrazolo[5,1-*a*]phthalazine, C₈H₄N₈ (**4.1**) from the dinoflagellate *Gymnodinium breve* (*Ptychodiscus brevis*, actually known as *Karenia brevis*²⁷⁵), a microorganism found in toxic red tides along the Gulf Coast of Florida²⁷⁶ that is known to produce structurally complex polyethers such as ciguatoxin and brevitoxin as well as N-containing water soluble toxins related to saxitoxin²⁷⁷. Specifically, unialgal cultures of *G. breve* were grown from an external inoculum, harvested, and processed, to afford a residue after extraction with CHCl₃, which was further purified by silica gel chromatography to give **4.1** as yellow prismatic crystals. Definitive structure proof was secured from an X-ray crystal structure. The findings, after an exhaustive investigation of the literature, were that compound **4.1** represents the first purported natural product, hitherto unprecedented to contain an azide group and a fused tetrazole ring^{6,278}. The natural occurrence of a compound with such an unusually high nitrogen content via an unaccounted for biosynthesis pathway, presents an intriguing conundrum, and raises questions regarding its true origin. It might be an artifact produced by culturing *Gymnodinium breve* in an artificial medium. Recent advances in understanding how heteroatom–heteroatom bonds are created in nature²⁷⁹ offer support for classifying this compound as a natural product. In

connection with the interest shown in the chemistry of tetrazoles⁶ in previous works^{158,159,212}, more investigations²⁸⁰ have been conducted on the structure of **4.1**.

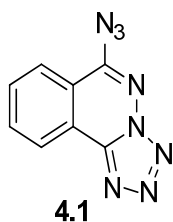
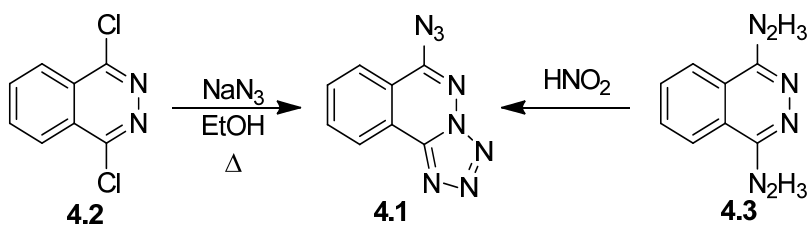


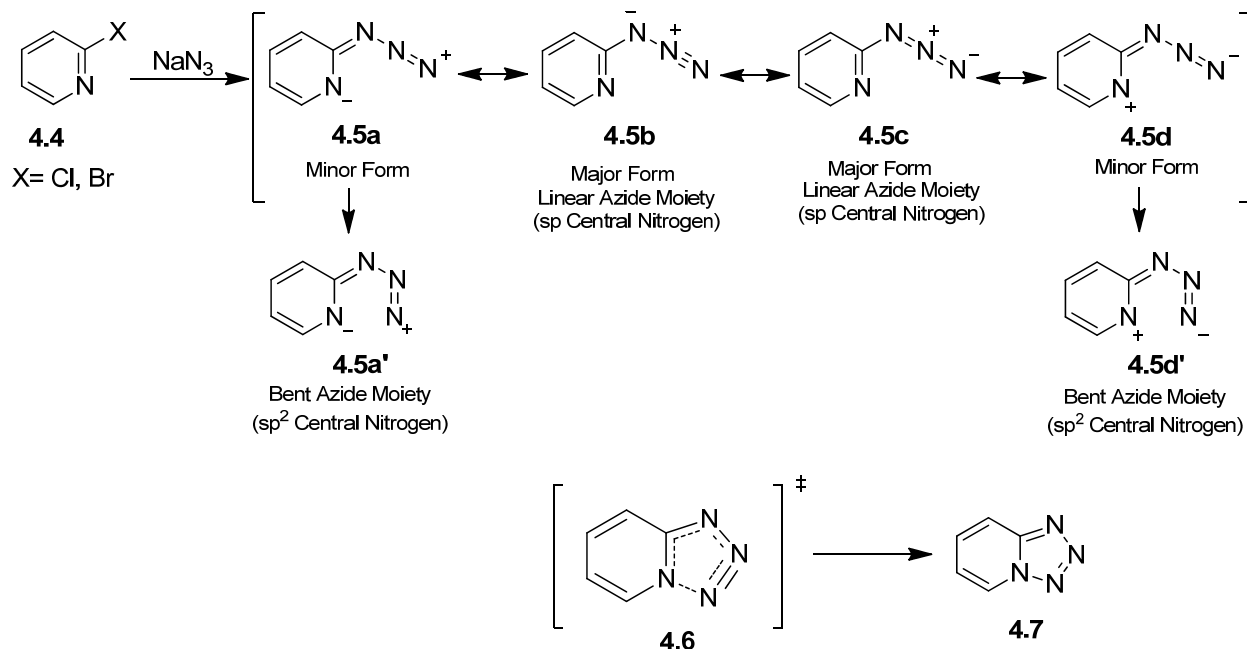
Figure 4.1 : Natural tetrazole from *G. breve*

Surprisingly, the same azidophthalazine **4.1** compound had already been synthesized in 1932 by Stollé and Storch²⁸¹ from the reaction of 1,4-dichlorophthalazine **4.2** with NaN_3 (Scheme 4.1). An alternative synthesis by Reynolds, VanAllan and Tinker²⁸² in 1959 described the same compound resulting from the treatment of 1,4-dihydrazinophthalazine **4.3** (reported as an antihypertensive)²⁸³ with nitrous acid (diazotization reaction). Additional questions regarding the true origin of compound **4.1** arise from the fact that the original authors²⁷⁴ were unaware of the existence of the above cited precedents in the literature. Considering the inability to confirm the claimed isolation of compound **4.1**, starting with an inoculum of unconfirmed origin, examinations of the structural aspects of compounds related to **4.1** have been nevertheless undertaken. This study is mainly motivated by the unpredictable behaviour of these compounds with respect to their cyclization, by their interesting bioactivities (high level of ichthyotoxicity - $\text{LD}_{100} = 0.4 \mu\text{g/mL}$)²⁷⁴, their high nitrogen content, and their potentially high intrinsic energy (potentially explosive)^{284,285}. From a more general perspective, a better understanding of these compounds will contribute to a more complete understanding of the chemistry of tetrazoles.

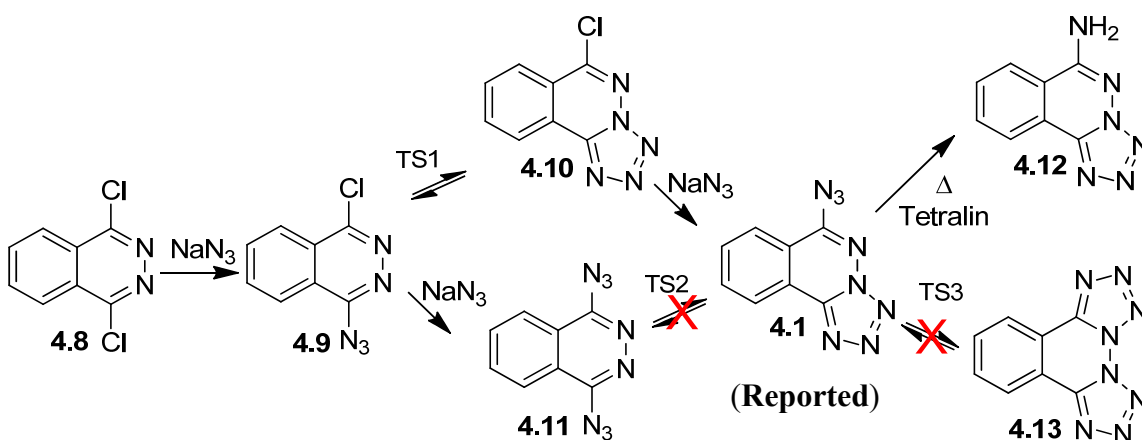


Scheme 4.1 : Known syntheses of **4.1**

Notably, literature searches²⁸⁶ reveal that the regiochemistry of the imidoyl azide moiety was important for determining product distributions: exclusively tricyclic or tetracyclic products, or a dynamic equilibrium between the two. In fact, NMR, infrared, and UV-Vis spectroscopic studies^{282,286} on heterocyclic molecules bearing an azide adjacent to a ring nitrogen atom revealed that the proximity of these two groups (Scheme 4.2) does not necessarily result in cyclization. Although several experiments afforded cyclized products, others failed to cyclize or they remained in an azidoazomethine-tetrazole equilibrium²⁸⁶ for both five- and six-membered fused heterocycles. Temperature, pH, solvent, the physical state of the substance (solid or solution), strain, and electronic effects of neighboring groups (substitution), are mainly responsible for their tautomeric state²⁸⁶. The azido group with its allene type system of bonds is strictly linear (**4.5b-4.5c**), (Scheme 4.2) and its terminal nitrogen is too far from the imino nitrogen to form a nitrogen-nitrogen bond. In order for cyclization to occur, the three nitrogen atoms of the azide moiety have to bend away from a linear arrangement and adopt a cisoid geometry, resulting in a change of hybridization, as shown in minor resonance forms **4.5a** and **4.5d**, which leads to transition state **4.6** (Scheme 4.2)^{282,286y,287}. The energy difference between the linear and the bent arrangement of the three nitrogen atoms in the azido group is not very large according to MO calculations^{286y,288}, but the bent form is predicted to be more stable than the linear form in the first excited state. Infrared spectroscopic studies of methyl azide²⁸⁹ showed that the band at 666 cm⁻¹ corresponds to the in-plane bend of the azide group, which has a zero-point energy of 0.9 kcal mol⁻¹ and the first vibrational excited state energy of the molecule is 2.9 kcal mol⁻¹. This means that a few percent of the molecules in the bulk sample are in this state. The cyclization also involves a gain of aromaticity, but the energy of stabilization related to this aromatization is not substantial enough to counter the destabilizing effects and does not always lead to a stable tetrazole.



Scheme 4.2 : Azidoazomethine tautomers and tetrazole transition state²⁸²



Scheme 4.3 : Tautomeric equilibrium for the phthalazines family

For **4.1**, the presence of a triple tautomeric equilibrium between **4.11**, **4.1**, and **4.13** can be assumed, but intriguingly, the second azide moiety of **4.1** does not cyclize to afford the tetracyclic form **4.13** (Scheme 4.3), and only **4.1** has been characterized within the three isomers. Reynolds²⁸² reported that all attempts to ring close the second azido group to provide **4.13** were

unsuccessful²⁸⁵; even refluxing **4.1** in tetralin²⁸¹ only provided aminotetrazolo[5,1-*a*]phthalazine **4.12**, which is generated via hydrogen atom abstraction from tetralin by the nitrene thermally formed in situ^{234,286ay,290}. A similar azide reduction has also been observed for comparable compounds when they were heated in ethylene glycol or 2-ethoxyethanol²⁹¹. Moreover, a single pyridazine ring analogue of **4.1**, without the benzo part, also failed to give the ditetrazolo form^{286q,292}, even when heated in sulfuric acid²⁹³.

Following the procedure of Reynolds et al.²⁸², the compound **4.1** was initially prepared as a crystalline solid using ethanol as the solvent for recrystallization (melting point: 150-152 °C). No more than about 5 g was ever prepared at one time, and precautions normally used in handling potentially explosive materials were taken whenever **4.1** was manipulated in the solid form. Recrystallization from different solvents led to the isolation of five polymorphic crystalline structures (see Section 4.7), and it was suspected that the tetracyclic form may be found in one of these polymorphs. Unfortunately, none of them has exhibited this form in the solid state (desmotropic form was not found). Crystals of **4.1** obtained from ethanol were accidentally exposed to U.V. radiation from daylight and showed positive photochromism. This phenomenon is frequently observed^{286ijq,294} for similar heterocyclic azides, and in this case, a red brown solid containing many unstable decomposition products has resulted from this irradiation. From the complex mixture of unstable compounds obtained after this irradiation, only **4.12** has been well isolated and characterized. This mixture may also contain traces of the corresponding azo dimer, as was reported for the photolytic decomposition of 6-azidotetrazolo[5,1-*b*]pyridazine (Figure 4.2)^{286y,290c}.

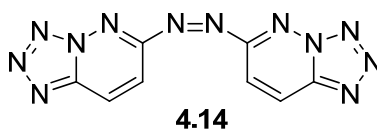


Figure 4.2 : Azo dimer from 6-azidotetrazolo[5,1-*b*]pyridazine

In solution, NMR studies done by Krivopalov and coworkers²⁹² in a variety of solvents have only showed the presence of **4.1**. Furthermore, all of the 6-azidotetrazolo[1,5-*b*]pyridazines

congeners related to **4.1** that they investigated showed a strong azide absorption in their IR spectra, which precluded the existence of pyridazinobistetrazoles^{286ay,293,295}. Finally, bis-[azido]-pyridazines were also not detected.

Regarding the ability or the inability of azidoazomethines moieties to cyclize in benzodiazidodiazines, the tautomeric conversion of such azidoazomethines needs to be well understood because it determines their reactivities, biological activities and physical properties. Attempting to make simple predictions from classical dipolar resonance forms of the studied benzodiazidodiazines mostly gives contradictive and ambiguous interpretations. The tetrazole moiety is commonly considered as an electron withdrawing group, and the resonance structures of these kinds of compounds are not eloquent enough to predict if the bis(tetrazole) form will be formed or not in most cases.

4.2 Theoretical Considerations

In order to rationalize observations made in these benzodiazidodiazines systems reported in the literature, quantum calculations to determine the energy of each tautomer were undertaken. Density functional theory (DFT) calculations were conducted with Spartan program²⁹⁶, Gaussian program²³⁵, and with the help of the HyperChem program²⁹⁷ using the B3LYP hybrid functional with the 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G* and 6-311G* basis sets¹⁶¹. The functional wB97XD with def2-TZVP basis set were also used in this study. Møller Plesset calculations were conducted at the MP2 level of theory with the 6-31G* basis set. Calculations in ethanol, DMSO and DMF (only for the quinazoline series for a comparison with the experimental results obtained in DMF), using the SM8²⁹⁸ solvent model (implicit solvation model) were also done because most of the syntheses and crystallizations of these molecules are done in these solvents. The values given in parentheses in the energy diagrams are relative G° energies with respect to the initial fixed tricyclic angularly fused motif similar to **4.1**, which is at 0 kcal mol⁻¹ (see Tables 4.8, 4.9 and 4.10). Ground state energies are ZPE-corrected and shown in Tables 4.6-4.7. NICS (nucleus-independent chemical shifts) were calculated with the help of the Gaussian program and three other aromaticity indexes (Bird index (*I*), Jug minimum

bond order (BO_{\min}), and Kruszewski / Krygowski index (HOMA)) were determined from geometric data of the optimized structures (see Section 4.3.9).

Few theoretical studies exist on azido-tetrazole valence bond tautomerism and their aromaticity with *1H*-tetrazole and *2H*-tetrazole²⁹⁹, azolotetrazole-azidoazole³⁰⁰, and azinotetrazole-azidoazines³⁰¹. The present study on 18π electrons polyazaheterocycles, which shows no evident characteristics to allow us to predict the favored tautomeric form, brings new pertinent energy data on benzodiazidodiazines and previously unconsidered approaches to predict which tautomer will be favored in each family.

4.3 Results and Discussion

4.3.1 Energy Diagrams and Analysis for the Benzodiazidodiazines Family

Geometry optimizations and transition state determinations were performed for each of the studied structures. The structures shown in the Figures 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 and 4.7 depict the lowest energy conformers. For example, energies displayed in these figures have been obtained in DMSO at B3LYP/6-31G**. Transition states were confirmed with the calculated IR spectra showing a vibrational mode along the reaction coordinates of the cyclization.

4.3.1.1 Energy Diagram Analysis for the Phthalazines Family

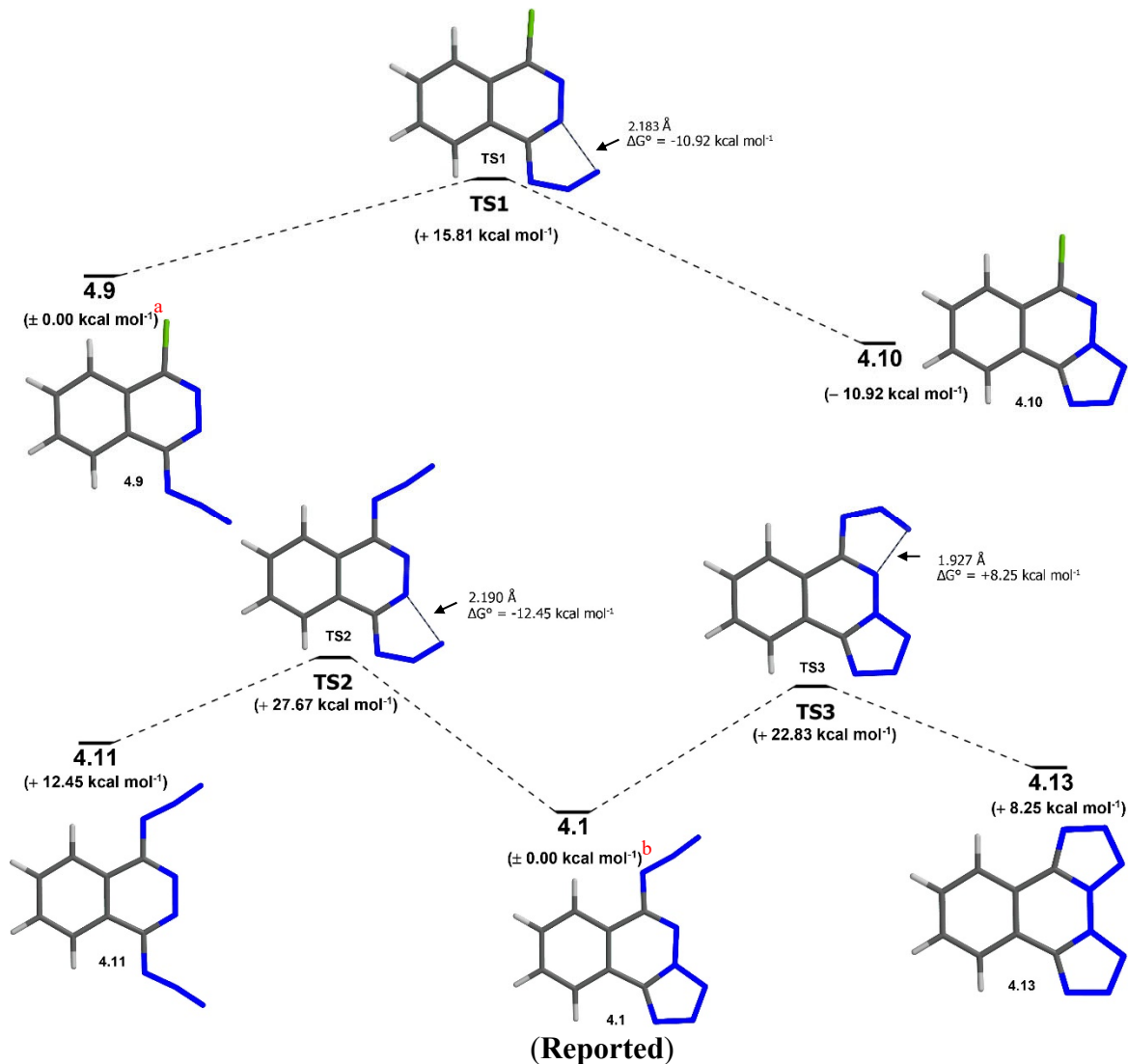


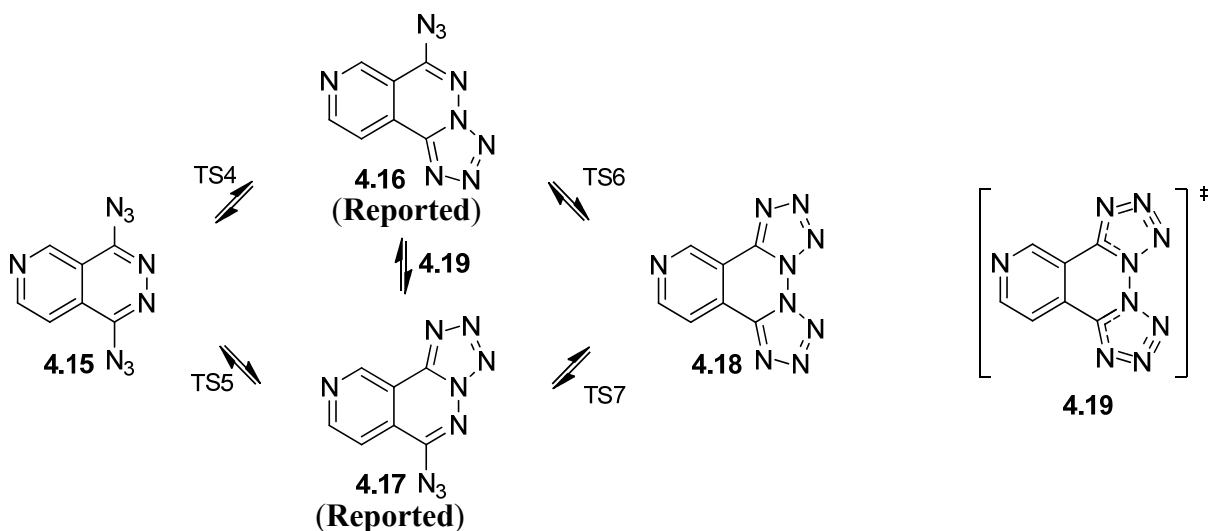
Figure 4.3 : Relative G° in DMSO for the 6-chloro and 6-azidotetrazolo[5,1-*a*]phthalazine families at B3LYP/6-31G**.

- (a) Reference energy (**4.9** at $0.00 \text{ kcal mol}^{-1}$) for relative energies in the **4.9** and **4.10** system
- (b) Reference energy (**4.1** at $0.00 \text{ kcal mol}^{-1}$) for relative energies in the phthalazines system

In Figure 4.3, the cyclization of 1-chloro-4-azidophthalazine **4.9** is strongly favored because the tetrazolo form is calculated to be thermodynamically more stable by 10.92 kcal mol⁻¹. The same observation was made for the monocyclization of 1,4-diazidophthalazine **4.11** (-12.51 kcal mol⁻¹), which affords **4.1**. Nevertheless, as was reported experimentally, **4.13** cannot be reached because of a substantial calculated destabilization of 8.25 kcal mol⁻¹. The predictions for this system are the same for all methods and levels of theory used when the energies are calculated in the ground state or using standard conditions and in vacuum or in a solvent (see Tables 4.6 to 4.10). Methods involving energy differences in standard conditions with a solvent model display the largest energy differences and are therefore the most reliable to unequivocally predict the outcome of this reaction. Deeper analysis of solvation energies will be shown later in this study (see Section 4.3.7).

4.3.1.2 Energy Diagram Analysis for the Pyrido[3,4-*d*]pyridazines Family

For isomer pairs **4.16-4.17** and **4.21-4.22** (Scheme 4.4 and 4.5), Stanovnik and coworkers^{290d,302} demonstrated experimentally that when in DMSO, a dynamic equilibrium exists between isomeric structures in their respective pairs. In fact, in contrast to the 1,4-diazidophthalazine family, these molecules are unsymmetrical and therefore they allow the possibility to observe such a behavior more easily.



Scheme 4.4 : Pyrido[3,4-*d*]pyridazines tautomeric equilibrium

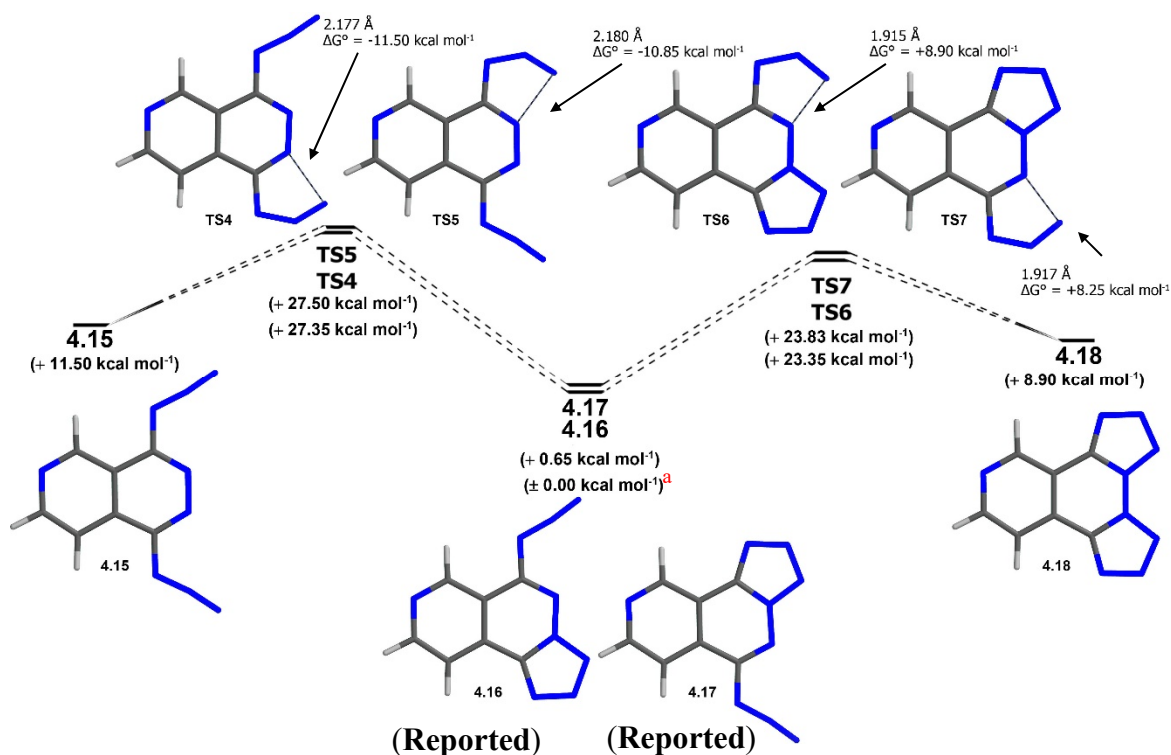


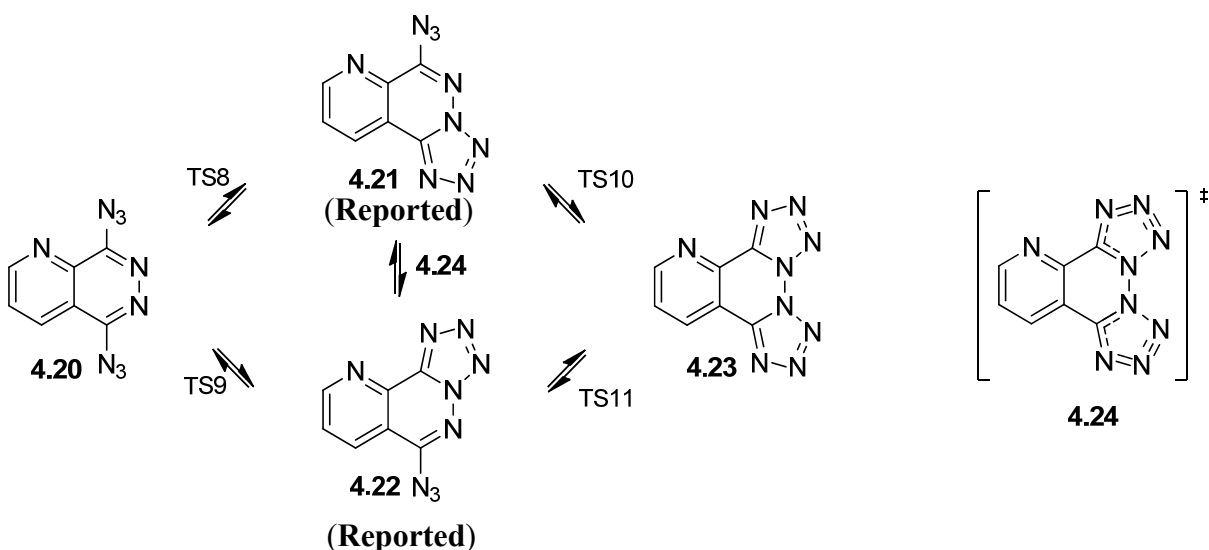
Figure 4.4 Relative G° in DMSO for **4.15**, **4.16**, **4.17**, and **4.18** and their respective transition states at B3LYP/6-31G**

(a) Reference energy (**4.16** at 0.00 kcal mol⁻¹) for relative energies in the pyrido[3,4-*d*]pyridazines system

They were able to independently prepare 6-azidopyrido[4,3-*d*]tetrazolo[5,1-*b*]pyridazine **4.16** and 6-azidopyrido[3,4-*d*]tetrazolo[5,1-*b*]pyridazine **4.17** from 1-chloro-4-hydrazinopyrido[4,3-*d*]pyridazine and 1-chloro-4-hydrazinopyrido[3,4-*d*]pyridazine respectively, initially, by a nitrosation of the hydrazine moiety to form the tetrazole, then a hydrazinolysis of the chloride, and finally, a subsequent nitrosation to form the azido moiety³⁰². In their synthetic approach, the nitrosation is done at 0 °C, and isomerization to the corresponding isomer (**4.16**↔**4.17**) did not occur because the available energy was insufficient. They observed that when crystallized from ethanol, **4.17** isomerized into the thermodynamically more stable form **4.16**, and when they treated 1,4-dichloropyrido[3,4-*d*]pyridazine with sodium azide in refluxing ethanol, they only obtained the thermodynamically more stable **4.16**. At 70 °C, they found with NMR analysis that an equilibrium occurred between **4.16** and **4.17** with a ratio of 67:33 in DMSO-*d*₆. They determined for this isomerization, which follows first-order

kinetics, that $\Delta H = -2.2 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ and the Arrhenius activation energy (E_a) is $25.2 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. The results of the herein calculations also lead to the conclusion that **4.16** is the most stable isomer. As shown in Figure 4.4, **4.16** and **4.17** have only a small difference in their relative stability (the calculated $\Delta G^\circ = 0.65 \text{ kcal mol}^{-1}$ and as depicted by the experimental value) which allows for an observable dynamic equilibrium between them. It is likely that this equilibrium predominantly passes through the **TS6** \leftrightarrow **4.18** \leftrightarrow **TS7** pathway, given that the calculated energies for **TS6** and **TS7** are lower than **TS4** and **TS5**. Therefore, **4.18** may be a higher energy intermediate between **4.16** and **4.17**, or alternatively, it is possible to propose simultaneous ring-closing and ring-opening transition states which are unlikely to be favored (discussed later in next section). The transformation of **4.17** to **4.16** in DMSO was also calculated and the obtained ΔH was $-0.65 \text{ kcal mol}^{-1}$ at 70°C (see Table 4.11), which confirms the experimentally more stable tautomer reported. But such a small energy difference may not be sufficient for doubtlessly predicting the equilibrium between these two tricyclic isomers in regard to the accuracy limitations of DFT calculations. However, the issue between the diazido, the tetracyclic and the tricyclic forms, is solved without any doubt ($+11.50 \text{ kcal mol}^{-1}$ for **4.15** and $+8.90 \text{ kcal mol}^{-1}$ for **4.18**). An excellent approximation of the activation energies compared with the experimental value using the same calculations parameters as the experimental ones was also determined. Again, the predictions for this system are the same for all the methods used when the energies are calculated in ground state or under standard conditions and in vacuum or in a solvent (see Tables 4.6 to 4.11).

4.3.1.3 Energy Diagram Analysis for the Pyrido[2,3-*d*]pyridazines Family



Scheme 4.5 : Pyrido[2,3-*d*]pyridazines tautomeric equilibrium

Similar observations have been made for **4.21** and **4.22** by Stanovnik and coworkers. These compounds were separately synthesized from 6-chloropyrido[3,2-*d*]tetrazolo[5,1-*b*]pyridazine and 6-chloropyrido[2,3-*d*]tetrazolo[5,1-*b*]pyridazine via nitrosation of their hydrazine forms, which were obtained by monohydrazinolysis^{291,302}. Once again, the subsequent nitrosation was done at 0 °C to generate their respective azido moieties (**4.21** and **4.22**). Only **4.22** was reported when 5,8-dichloropyrido[2,3-*d*]pyridazine was treated with sodium azide in refluxing ethanol. When **4.21** was heated to its melting point, it converted to the thermodynamically more stable **4.22**. In NMR analysis, they found that at 70 °C, an equilibrium was established between **4.21** and **4.22** with a ratio of 42:58 in DMSO-*d*₆. They determined that $\Delta H = -1.3 \pm 0.2$ kcal mol⁻¹ and the Arrhenius activation energy (E_a) is 27.8 ± 0.2 kcal mol⁻¹. Calculations performed in vacuo (see Tables 4.6 and 4.8) for **4.21** and **4.22** lead to the opposite relative stability, albeit on the correct scale and with a small difference in energy ($\Delta E = 0.93$ to 1.61 kcal mol⁻¹ and $\Delta G^\circ = 0.92$ to 1.61 kcal mol⁻¹). But when the calculations are performed using ethanol or DMSO solvent models, **4.22** is predicted by ΔE s and ΔG° s to be the most stable isomer, thereby confirming the experimental observation (Figure 4.5).

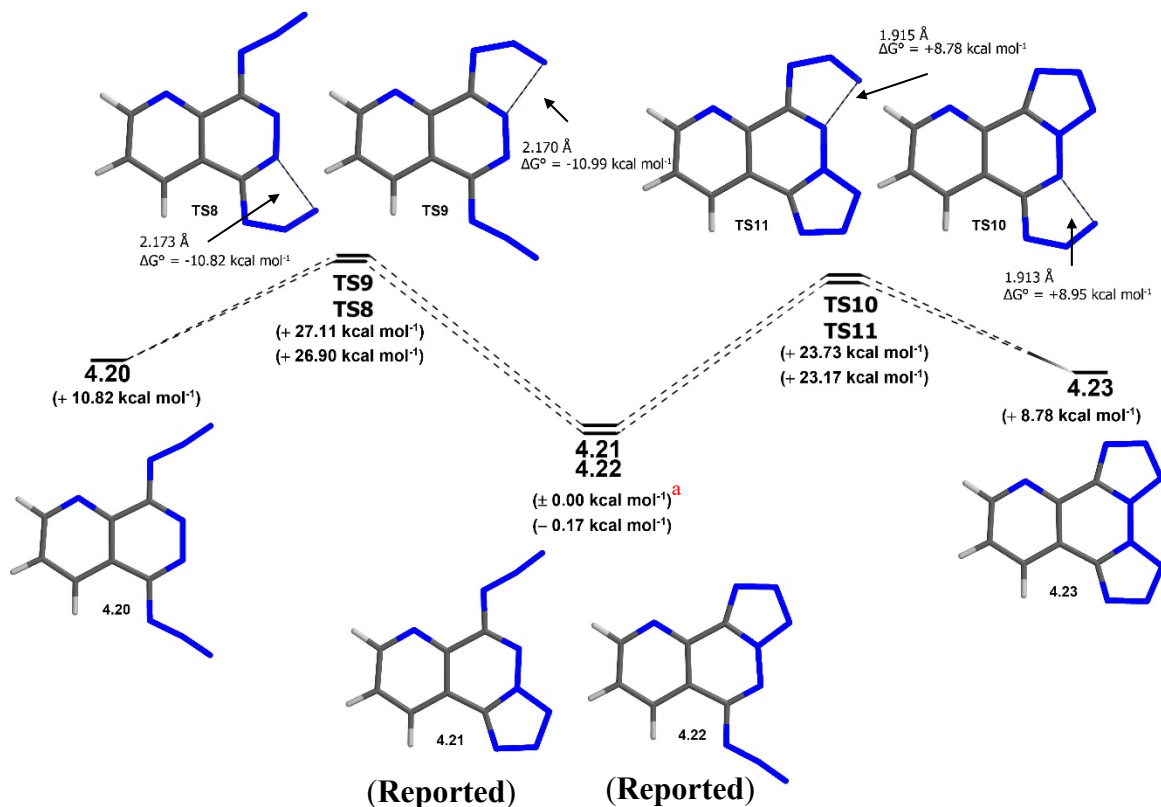


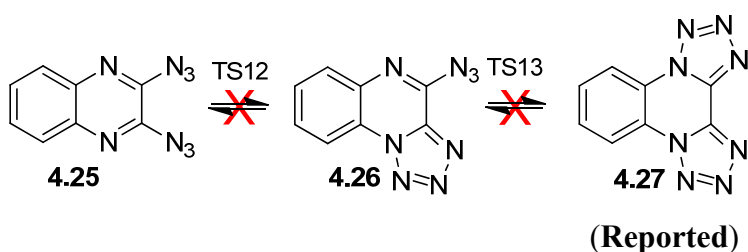
Figure 4.5 : Relative G° in DMSO for **4.20**, **4.21**, **4.22**, and **4.23** and their respective transition states at B3LYP/6-31G**

(a) Reference energy (**4.21** at 0.00 kcal mol⁻¹) for relative energies in the pyrido[2,3-*d*]pyridazines system

For the transformation of **4.21** to **4.22** in DMSO, the computed ΔH was -0.17 kcal mol⁻¹ at 70 °C (see Table 4.11), which again determined the experimentally reported isomer at an acceptable order of magnitude for energy scale with respect to the accuracy limitations of DFT calculations. But again, such a small energy difference may not be adequate with the DFT method to assess an accurate conclusion of the equilibrium between these two tricyclic forms. However, the question between the diazido, the tetracyclic and the tricyclic forms is answered without any ambiguity ($+10.82$ kcal mol⁻¹ for **4.20** and $+8.78$ kcal mol⁻¹ for **4.23**). Furthermore, acceptable approximation of the activation energies compared to the experimental values using the same experimental parameters in the calculations were also determined. Once more, the predictions for this system are the same for all the methods used when the energies are calculated in the ground state or under standard conditions and in vacuum or in a solvent (see Tables 4.6

to 4.11). Such an isomerization may involve the diazido or bis-tetrazolo intermediates **4.20** and **4.23**. It might be possible to predict that the most favorable pathway for isomerization is through intermediate **4.23** instead of **4.20** because of the lower energies of the rate-determining steps with transition states **TS10** and **TS11** versus **TS8** and **TS9**. The mean difference between the two pairs of transition states is 3.56 kcal mol⁻¹. Again, transition states similar to **4.19** and **4.24** between their respective isomeric forms proceeding through a concerted mechanism^{286qy,291} involving simultaneous ring-closing and ring-opening transition states (combination of **TS8** and **TS10** or **TS9** and **TS11**) might be proposed and investigated. This simultaneous formation of a fused azolo ring and opening of the tetrazole ring leading to an azido group was suggested by Stanovnik and coworkers^{286q}. After many attempts to compute this purely hypothetical concerted transition state, the conclusion was that such a concerted pathway could not be found. Instead, the most stable transition state of the four **TS11** was reobtained. This result is logical given that such a simultaneous transition state would involve approximately double the energy of the corresponding one-step transition state. In fact, it implies the adding of the ring-closing transition state energy to the ring-opening transition state energy. Thus, this kind of very high energy transition state is less likely to be observed. Experimentally, **4.20** and **4.23**, the two possible intermediates between **4.21** and **4.22**, have not been shown to exist independently. If they do exist, it may be at a very low concentration, because they should exhibit a very short half-life.

4.3.1.4 Energy Diagram Analysis for the Quinoxalines Family



Scheme 4.6 : Quinoxalines tautomeric equilibrium

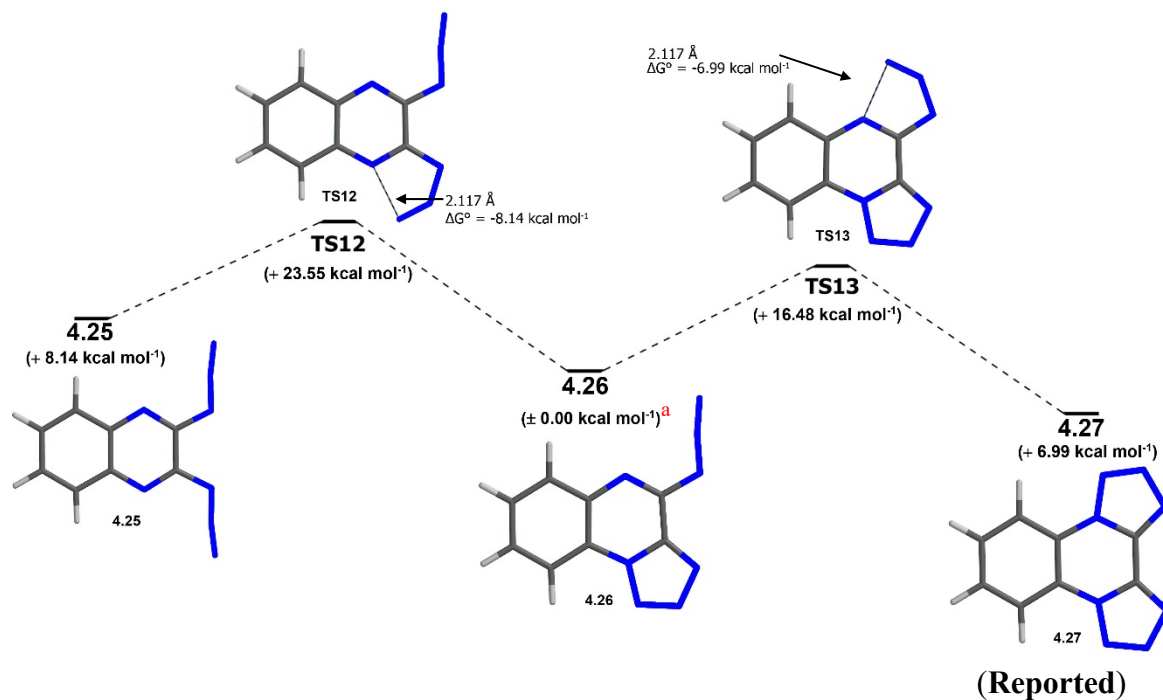


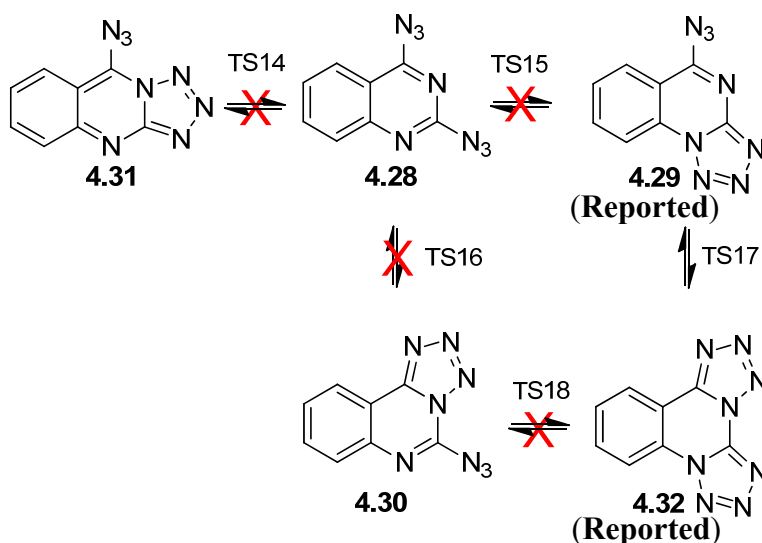
Figure 4.6 : Relative G° in DMSO for **4.25**, **4.26**, and **4.27** and their respective transition states at B3LYP/6-31G**

(a) Reference energy (**4.26** at $0.00 \text{ kcal mol}^{-1}$) for relative energies in the quinoxalines system

Likewise, the postulated equilibrium system of **4.11**, **4.1**, and **4.13**, Krivopalov and coworkers²⁹² also showed in their experiments that a tautomeric equilibrium does not exist between **4.25**, **4.26**, and **4.27** in solution (Scheme 4.6). In that case, only the tetracyclic structure **4.27** (a possible adenosine antagonist³⁰³) was reported in solution and in the crystalline state. The theoretical observations for the pathway depicted in Figure 4.6 confirm the experimental results obtained by Krivopalov and coworkers, and also by Sun and coworkers³⁰⁴, that the more stable compound is clearly **4.27** ($-6.99 \text{ kcal mol}^{-1}$). Most of the predictions for this system afford the same outcome for all the methods used except for the 6-311G* basis set when the energies are calculated in vacuum, in the ground state, or under standard conditions (see Tables 4.6 and 4.8). The energy differences with 6-311G* basis set in vacuum between **4.25**, **4.26** and **4.27** isomers are small ($-0.60 \text{ kcal mol}^{-1}$ for **4.25** and $+1.20 \text{ kcal mol}^{-1}$ for **4.27**) and thus do not give proper results to unambiguously assign the most stable isomer under these specific conditions.

In models that include solvents, the results are generally more reliable, with larger energy differences observed between the isomers.

4.3.1.5 Energy Diagram Analysis for the Quinazolines Family



Scheme 4.7 : Quinazolines tautomeric equilibrium

Paradoxically, in the quinazolinone analogues family (Scheme 4.7), Krivopalov and coworkers²⁹² reported a dynamic equilibrium between **4.29** and **4.32** in solution, while only **4.32** was observed in the crystalline state³⁰⁵. For the smaller pyrimidine analogue (without the benzo moiety), the compounds equivalent to **4.28**, **4.29**, and **4.32** were present in the equilibrium and only the **4.29** analogue was reported in the crystalline state³⁰⁶. In the quinazolinone system (Figure 4.7), the calculations predict that isomers **4.28**, **4.29**, and **4.32** are the most stable, even though **4.28**, as well as **4.30** and **4.31**, were not reported experimentally by the authors²⁹². The herein calculations show that the tricyclic linearly fused heteroaromatic form **4.31** is disfavored thermodynamically by 14.90 kcal mol⁻¹. This conclusion accords with the fact that for many of the heteroaromatic systems, the experimental data shows that the bent isomers or the angularly fused heteroaromatic ones are observed more than those which are linear^{292,307} and may depend on steric effects³⁰⁸.

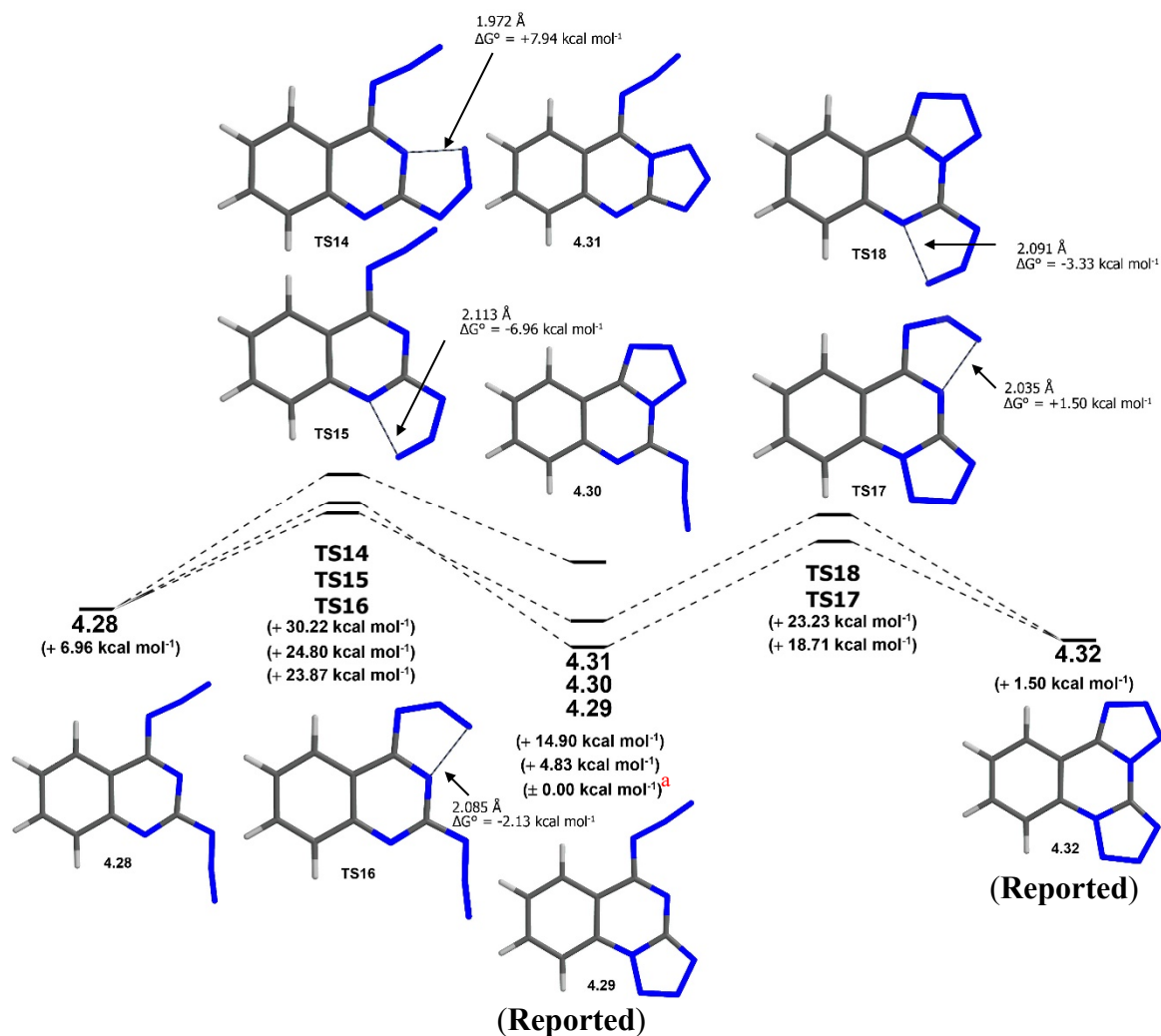


Figure 4.7: Relative G° in DMSO for 4.28, 4.29, 4.30, 4.31, and 4.32 and their respective transition states at B3LYP/6-31G**

(a) Reference energy (4.29 at 0.00 kcal mol⁻¹) for relative energies in the quinazolines system

By using NMR to determine the equilibrium ratio between **4.29** and **4.32** in DMF-d₇ at different temperatures, they obtained the enthalpy of the equilibrium $\Delta H^\circ = 3.1 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ and entropy $\Delta S^\circ = -8.5 \pm 0.2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. From Eyring's equation, they also determined experimentally the activation energy $E_a = 19.2 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. It was determined from calculations that the ΔG° were $1.50 \text{ kcal mol}^{-1}$ in DMSO and $1.52 \text{ kcal mol}^{-1}$ in DMF between **4.29** and **4.32** (see tables 4.9, 4.10 and 4.12). In this case, the energy differences might be too small to reliably predict the most stable isomer in the equilibrium between these two forms because of the accuracy limitations associated with DFT calculations. The obtained ΔH° in DMF was $0.69 \text{ kcal mol}^{-1}$, which again agrees with the experimental data from Krivopalov and coworkers. Out of curiosity, the entropy was calculated ($\Delta S^\circ = -2.76 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) and found to be with a sign that confirms the experimental data. In fact, a negative sign for the entropy means that the system becomes less disordered during the course of the reaction, which makes sense given the cyclization process studied herein. As shown in Figure 4.8, where the horizontal axis is the number of rings (2, 3 and 4) contained in the compound as the function of the ΔS° in DMF, the entropy evolution during the cyclization is decreasing. Note that the half values between two integers are related to the transition state between two forms. Finally, from the calculated data, the sequence in which the cyclizations occur in this reaction pathway is more likely to be through **4.28** ↔ **TS16** ↔ **4.30** ↔ **TS18** ↔ **4.32** in terms of energy barriers than **4.28** ↔ **TS15** ↔ **4.29** ↔ **TS17** ↔ **4.32** because **TS15** is $0.93 \text{ kcal mol}^{-1}$ higher in energy than the highest energy transition state of the other pathway. Therefore, this means that intermediate **4.30** is disfavored, but its existence is not impossible. The favored pathway in the equilibrium should be **4.29** ↔ **TS17** ↔ **4.32** because **TS17** is $4.52 \text{ kcal mol}^{-1}$ lower in energy than **TS15** in comparison to this alternative pathway **4.29** ↔ **TS15** ↔ **4.28** ↔ **TS16** ↔ **4.30** ↔ **TS18** ↔ **4.32**.

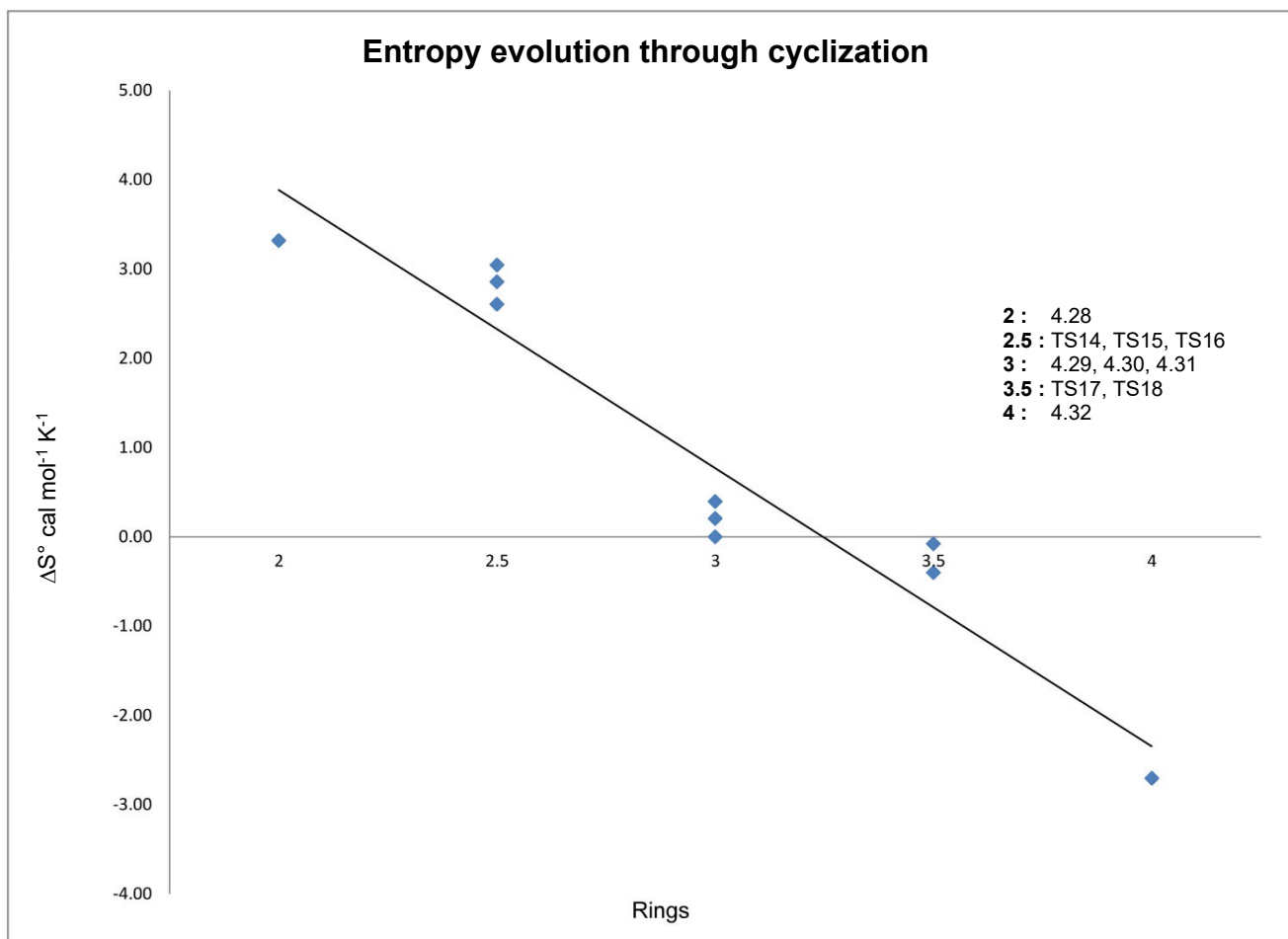


Figure 4.8 : Number of rings as a function of the ΔS° (cal mol⁻¹ K⁻¹) in quinazolines family

4.3.2 Geometric Validation of the Results of the Computational Approach Using X-ray Structures

Some validations of the computational approach through a comparison with structures of the solved X-ray analysis obtained from five different polymorphs of synthetic **4.1** have been accomplished. Pair fitting between the DFT model of **4.1** (in blue) and its X-ray structure (in red) was performed with PyMol³⁰⁹ by correlating the corresponding pairs of carbon and nitrogen atoms (see Figure 4.10). The same method of pair fitting was used for each of the polymorphs (see Table 4.1). The calculated average root mean square (RMS) distances for the structural overlays were evaluated to be as low as 0.047 Å (see entry for polymorph **A**). The small differences between paired hydrogen atoms originate from the common practice of refining the hydrogen atoms in X-ray structure solution with a riding model³¹⁰. In fact, the C-H bond distance cannot be accurately calculated using X-ray crystallography because the electron density of the hydrogen is low and is mostly shared in the bond, and because libration is particularly strong for a light atom such as hydrogen³¹⁰. A major contribution to the observed deviations for polymorphs **D** and **E** is that the azide moiety is bent away from the main plane (tetrazolophthalazine moiety) of the molecule in the X-ray structures (see torsion angles (dihedral angles) in Table 4.1). This is not surprising considering the azide moiety related to the polycyclic part of the molecule can rotate, thus allowing for many possible rotamers around the C-N σ bond. Any comparison with the X-ray structure must be done with care because the calculations were conducted in a different medium (vacuum or solvent) than the crystalline states obtained experimentally, which could be the cause of the deviations. The rotamers of azide groups at position 1 or 4 of the benzodiazine are disfavored when they approach the neighboring of a proton at position 5 or 8 (on benzo and pyrido moiety) due to the *peri* effect present in the phthalazine, quinoxaline, quinazoline and pyrido[3,4-*d*]pyridazine series. The *peri* effect is also observed in the pyrido[2,3-*d*]pyridazine family (Scheme 4.5) when the proton or lone pair of the nitrogen are in the same position relative to the azide. Figure 4.9 shows conformational analysis of azide moiety around the C-N bond using geometry optimized structures (**4.11**, **4.1**, **4.20** and **4.21**) obtained with Gaussian. The energy profiles for **4.11** and **4.1** clearly favor the reactive arrangement and show two local minima at around 35° for **4.11**

and 40° for **4.1** from the phthalazine moiety plan for both (or 145° for **4.11** and 140° for **4.1** from the reactive conformation at 0°). A local minimum is also present for **4.20** and **4.21** at 180°, so parallel to the pyrido[2,3-*d*]pyridazine moiety plan for both, but the global minimum is also still in the reactive conformation for both.

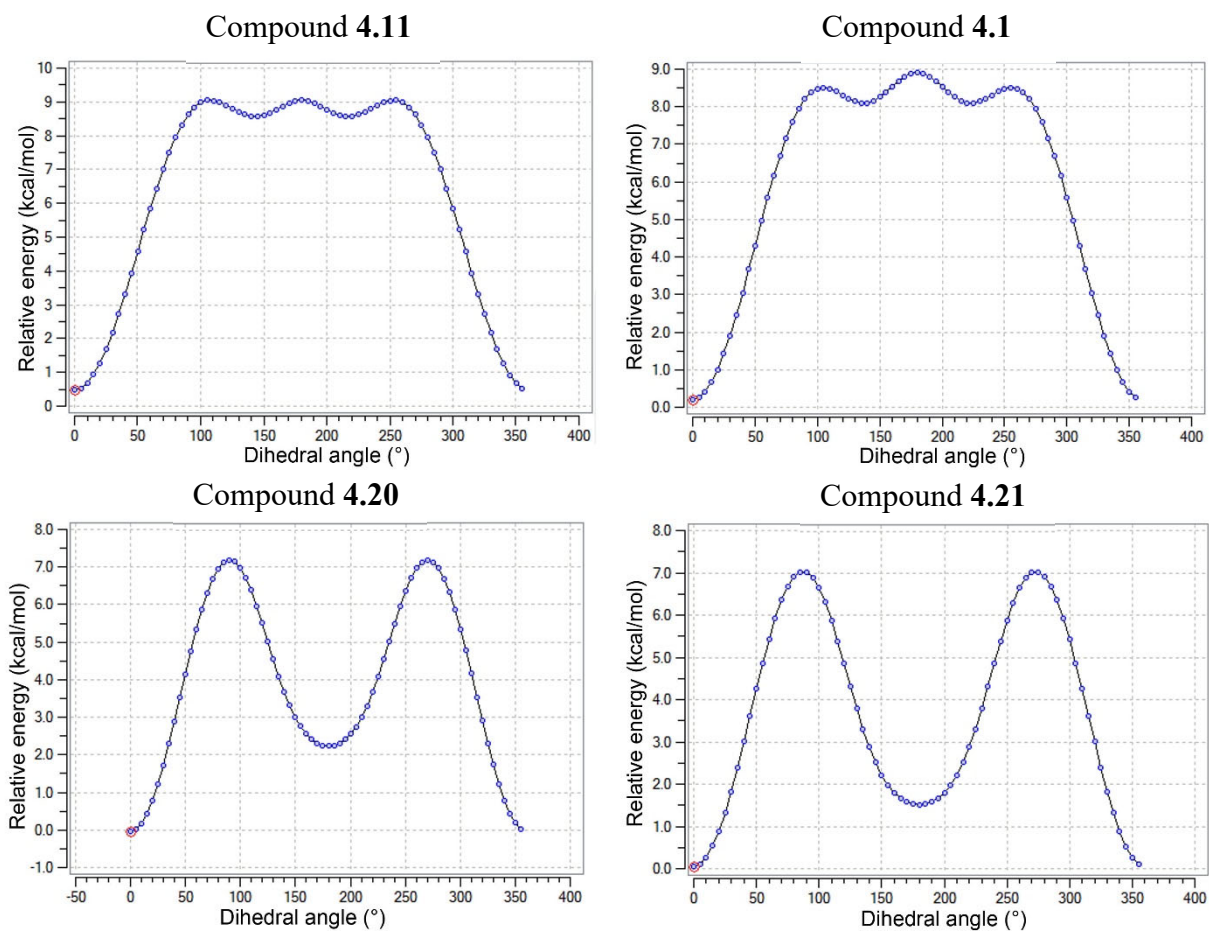


Figure 4.9 : Conformational analysis of azide moiety around the C-N bond using geometry optimized structures (**4.11**, **4.1**, **4.20** and **4.21**) by DFT with functional B3LYP and 6-31G** basis set in vacuum (5° increments)

In general, in the E/Z conformational equilibrium of the azidoazomethine, the Z isomer is favored over the E isomer due to the minimization of the repulsion between the two non-bonding lone pairs of electrons (Scheme 4.8)³¹¹. This statement is also confirmed by the X-ray

structures. The high similarity between the geometry of the calculated structures and the experimental results effectively indicates that the calculated parameters are highly reliable. An X-ray structure of **4.27** reported by Sun and coworkers³⁰⁴ was also subjected to pair fitting between the DFT model (in blue) and its X-ray structure (in red) (see Figure 4.10). The calculated average (RMS) distance for structural overlay of this system was 0.042 Å.

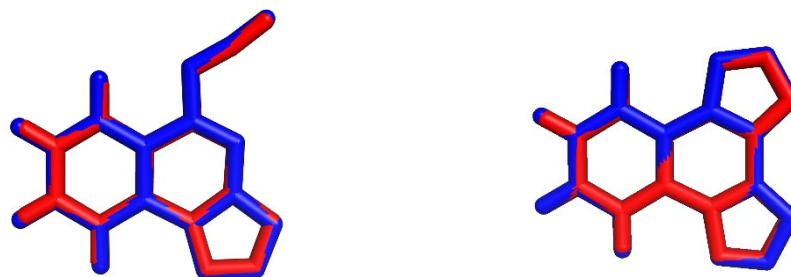


Figure 4.10 : Overlay of the DFT model of **4.1** and **4.27** with their respective X-ray structure (Image rendered with PyMol)

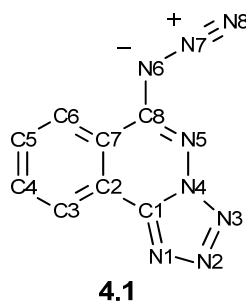
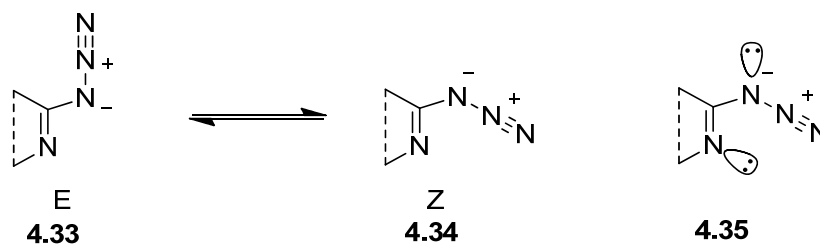


Figure 4.11 : X-ray atoms labeling (from X-ray analysis) for torsion angles in Table 4.1



Scheme 4.8 : E/Z conformer equilibrium of azidoazomethine

Table 4.1 : Average root mean square (RMS) distances of the overlays of the DFT model of **4.1** and **4.27** with their relative X-ray structures including polymorphs and torsion angles (dihedral angle) for **4.1** (see Figure 4.11)

X-ray structures	RMS (Å)	Torsion angles ^b (°)			
		N(7) N(6) C(8) N(5)	Torsion angles ^b (°)		
		N(7) N(6) C(8) C(7)			
4.1 polymorph A	0.047	2.6(3)	177.9(2)		
4.1 polymorph B	0.048	2.11(15)	179.48(9)		
4.1 polymorph C1 ^a	0.048	0.1(2)	179.93(15)		
4.1 polymorph C2	0.057	3.7(2)	177.09(15)		
4.1 polymorph C3	0.053	0.4(14)	176.8(6)		
4.1 polymorph C4	0.058	1.2(8)	179.1(4)		
4.1 polymorph C5	0.060	6.8(16)	176.5(7)		
4.1 polymorph C6	0.051	0.1(5)	180.0(4)		
4.1 polymorph D	0.105	11.3(2)	167.63(14)		
4.1 polymorph E	0.088	10.04(18)	169.39(12)		
4.27 ³⁰⁴	0.042	-	-		

^a The four structures including two disordered structures in the asymmetric unit were similarized during refinement of the disorder.

^b Absolute values of the determined angles.

4.3.3 HOMOs Orbital Analysis and Observations

Figure 4.12 and Figure 4.13 show a comparison between the HOMOs of the tricyclic and the tetracyclic forms for all the studied benzodiazidodiazine systems. Figure 4.12 depicts the orbitals obtained from the DFT energies with the geometry optimized structures, and Figure 4.13 shows the orbitals obtained from Hartree-Fock energies calculations, starting with the geometry optimized DFT structures. Both types of calculations were performed and investigated because DFT orbitals are known to be subject to more variation with energy compensation from one to the other. This means that the orbital quality is weaker with DFT methods. Hartree-Fock is more appropriate for obtaining better orbital quality. The goal of this analysis is to mention a constant observation made from HOMO orbitals representations that correlate with the determination of the most stable isomer between the tricyclic form and the tetracyclic form specifically. This observation cannot be explained with certainty because the analysis of the contribution of only one orbital is not sufficient to give a global conclusion about the total energy. However, a first look at the DFT orbital diagrams of the tricyclic and the tetracyclic forms, **4.1-4.13** and **4.26-4.27** leads to the conclusion that the tricyclic form **4.1** is “stabilized” relative to **4.26** and **4.30** by better orbital overlap within the tetrazole ring, and the tetracyclic **4.27** is “stabilized” compared to **4.13** for similar reasons. The direct comparison of **4.13** with **4.1** regarding their DFT generated tetrazoles orbitals shows an ambiguous conclusion, but for **4.27**, the tetrazoles orbitals overlap is clearly stronger than in its precursor **4.26**. Even if the energy difference (see Section 4.3.1.5) between **4.29** and **4.30** is not as significant as previous systems **4.1-4.13** and **4.26-4.27**, the overlap difference is very clear and confirms the experimental observation of **4.29** over **4.30** as tricyclic form. For **4.32**, the tetrazole ring shows evident overlap relative to **4.30**, and still retains an appropriate orbital overlap relative to **4.29**. For Hartree-Fock orbitals, these observations are even more clear, without any ambiguity for **4.1-4.13** (Figure 4.13). This orbital approach should be further investigated in order to be evaluated as predictive tool in azidoazomethine-tetrazole tautomerism.

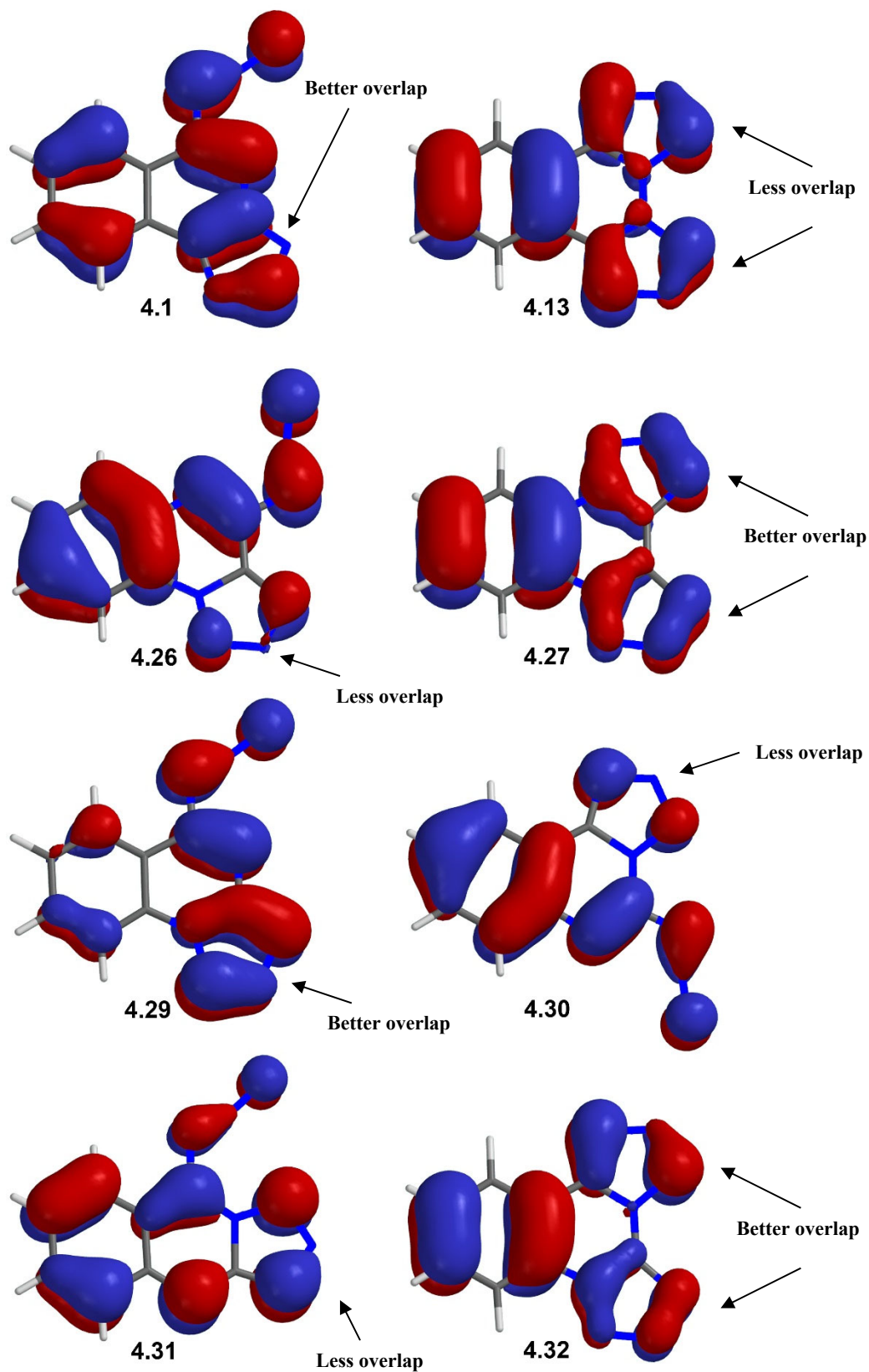


Figure 4.12 : HOMO orbitals (DFT) of 4.1, 4.13, 4.26, 4.27, 4.29, 4.30, 4.31, 4.32 at B3LYP/6-31G**

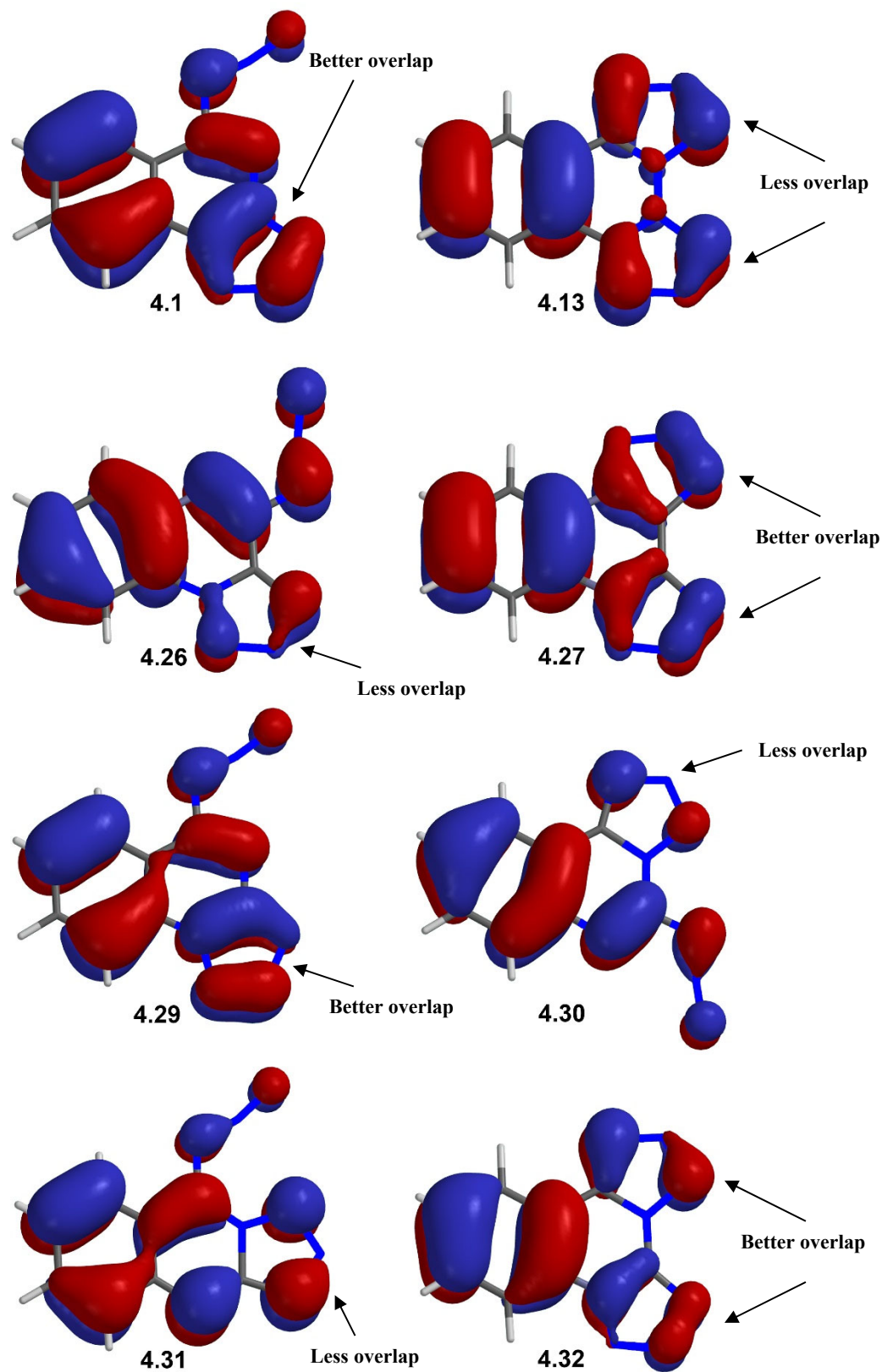


Figure 4.13 : HOMO orbitals (HF) of 4.1, 4.13, 4.26, 4.27, 4.29, 4.30, 4.31, 4.32 at HF/6-31G**

4.3.4 Transition State Analysis

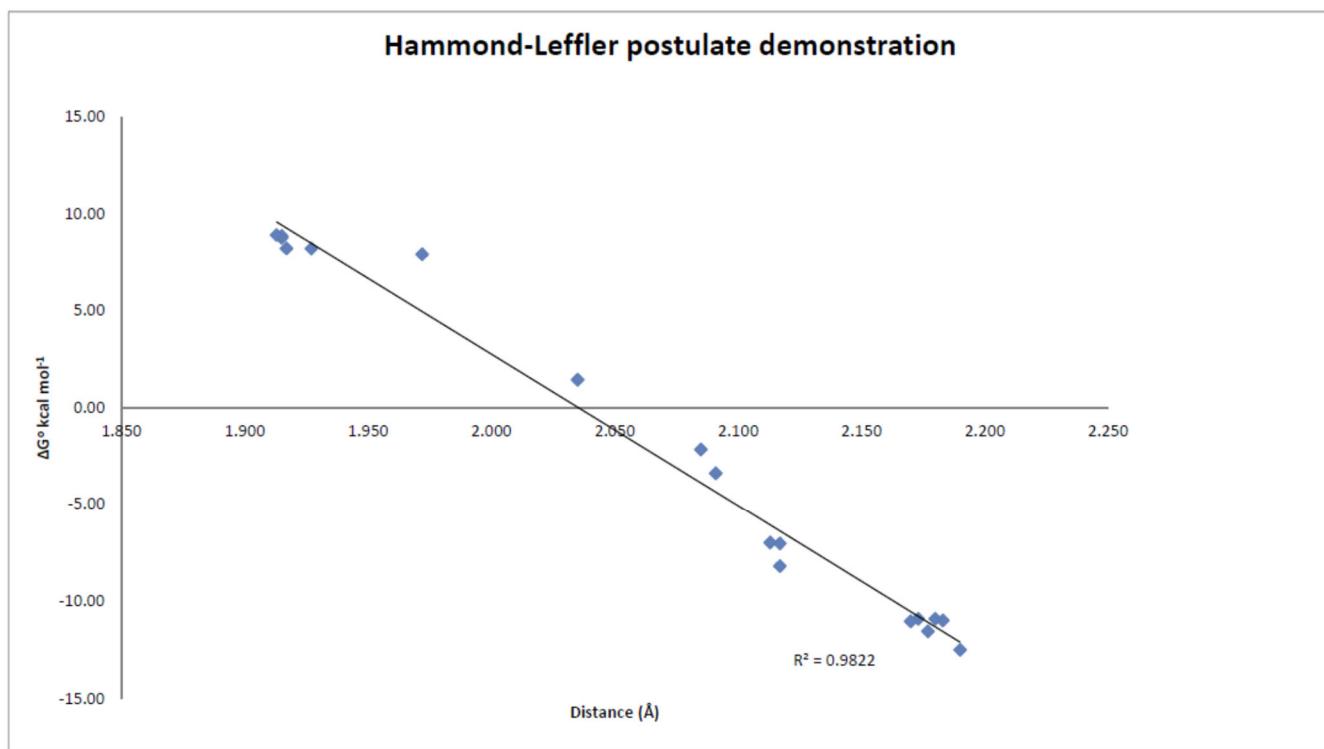


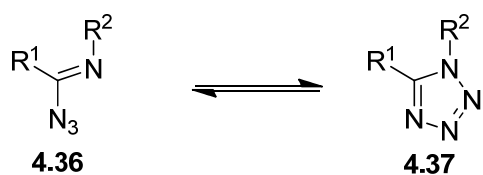
Figure 4.14 : $\Delta G^{\circ}_{\text{cyclization}}$ (kcal mol⁻¹) in DMSO (B3LYP/6-31G**) as a function of the distance between the azide's terminal nitrogen atom and the proximal endocyclic nitrogen in the depicted transition states

In the previous figures, the distances between the azide's terminal nitrogen atom and the proximal annular nitrogen in transition states were indicated together with the ΔG° of the given cyclization. Figure 4.14 shows that $\Delta G^{\circ}_{\text{cyclization}}$ is directly proportional to the calculated distances, with a good coefficient of determination ($R^2 = 0.98$), demonstrating that an early transition state corresponds to exothermic reactions and a late one to endothermic reactions. This is direct evidence of the Hammond-Leffler postulate³¹². In general, the scale order of the calculated energies for transition states in this work are also consistent with the experimental values obtained from literature. For example, the conversion of 7-methyl-6-azidotetrazolo[5,1-*b*]pyridazine to 8-methyl-6-azidotetrazolo[5,1-*b*]pyridazine²⁹¹ showed similar values. The cyclization of guanyl azides into 5-amino-tetrazoles also agreed computationally with the herein

values^{287b}. Usually, for systems with this kind of equilibrium, the isomerisation between different forms is a slow process because of the high activation energy involved in the transition state for azidoazomethine tautomerism³¹³.

4.3.5 Local Ionization Energy Map Analysis

Many examples of imidoyl azides show that when R² is an electron withdrawing group, it exerts a stabilizing influence on the electron-donating azido form versus the electron attracting tetrazolo form^{282,293,300e-f}. In other words, electron-withdrawing R² groups make a weaker N-N bond and a corresponding less stable tetrazole. This observation can be mostly generalized to systems containing the prerequisite arrangement azidoazomethine group (R² or substituents on the azine moiety).



Scheme 4.9 : Azidoazomethine equilibrium

Figure 4.15 shows the local ionization potential (energy) map³¹⁴ of **4.11**, **4.1**, **4.15-4.17**, **4.20-4.22**, **4.25**, **4.26**, **4.28-4.30** which can be employed to reveal sites that are susceptible to electrophilic attack. The red color corresponds to regions of low ionization energy, which are more nucleophilic and the most accessible to the electrophilic azide's terminal nitrogen. The given values are specific to the area indicated by the arrows (see red values on Figure 4.15). Comparisons between the phthalazine and quinoxaline series show that the free nitrogen atom of the azine ring part of the molecule after the first tetrazole ring closing **4.26** stays nucleophilic enough (9.28 eV) to lead to the bis(tetrazole) form **4.27** in the quinoxaline family, but in the phthalazine natural analogue **4.1**, this nitrogen atom becomes too deactivated (10.08 eV) for the second tetrazole ring closure. This deactivation is also observed for the pyrido[3,4-*d*]pyridazine

4.16-4.17 and pyrido[2,3-*d*]pyridazine derivatives **4.21-4.22**. Finally, the quinazolines family **4.28ab-4.30** shows that the nitrogen nucleophilicity is in a medium range (9.62 eV and 9.63 eV) between values that allow cyclization and ones that do not, thereby allowing an equilibrium to form between the tricyclic and tetracyclic forms. Generally, values exceeding 10 eV in this study do not allow the second cyclization. In the case of **4.28**, two rotamers (**4.28a** and **4.28b**) have been considered in the analysis because both can potentially lead to their corresponding tetrazoles. Rotamer **4.28b** (0.64 kcal mol⁻¹ higher in energy than **4.28a**) shows that the nitrogen potential (9.69 eV) involved in the hypothetical cyclization to **4.31** could be allowed in term of nitrogen nucleophilicity, but this linear arrangement of polyazaheterocycle is disfavored by other factors, such as the destabilizing *peri* effect between the azide moiety and the lone pair of the tetrazole part (see Section 4.3.2). In Figure 4.16, this tendency is well illustrated. The green values are the ones that allow the cyclization to take place (average = 8.98 eV), the yellow ones lead to an equilibrium (average = 9.63 eV), and the red values describe products that do not cyclize (average = 10.03 eV). The value related to the nitrogen in diazido form **4.28a** that leads to **4.30** after cyclization has been considered as a data that does not allow for ring closure because **4.30** is not observed (+ 4.83 kcal mol⁻¹), as shown in Figure 4.7. However, this particular tetrazole ring in **4.30** is observed in the tetracyclic product **4.32**. This means that the nucleophilicity might be good enough to allow ring closure, but other phenomena destabilize **4.30** and it is thus readily converted to **4.32**. Regarding this fact, it is possible to consider the ionization energy involved in the cyclization **4.28a** to **4.30** in the “cyclization category”. But for **4.28b**, the value should be classified in the “no cyclization category” because **4.31** is not reported and hypothetic cyclization leading to **4.30** in this second azido conformation is disfavored by destabilizing interactions. Considering these classifications, the observed tendency is then reinforced, and the averages found are now 9.01 eV for compounds that do ring close and 10.16 eV for the products that do not cyclize.

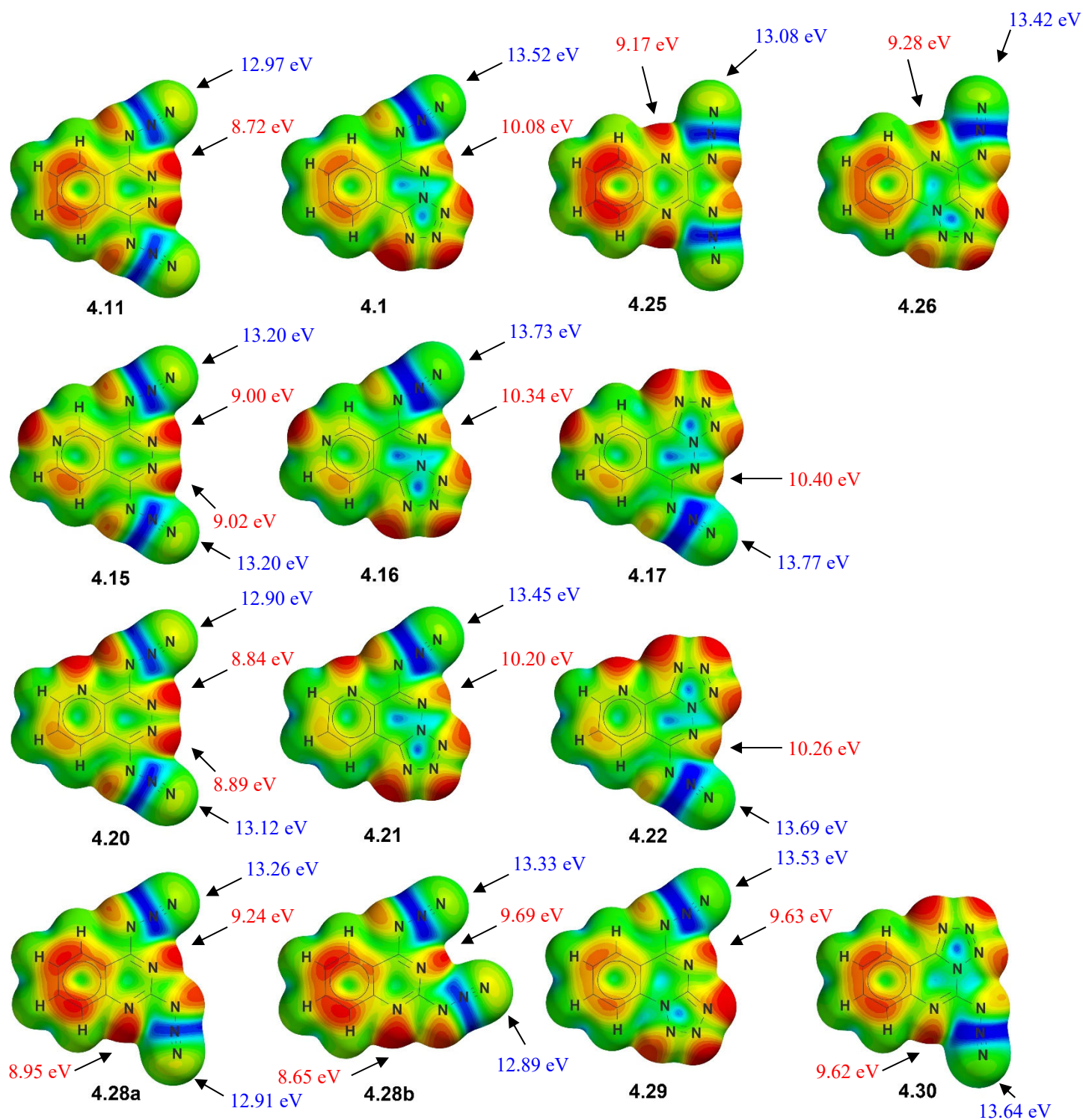


Figure 4.15: Local ionization potential maps of 4.1, 4.11, 4.15-4.17, 4.20-4.22, 4.25, 4.26, 4.28-4.30 at B3LYP/6-31G**

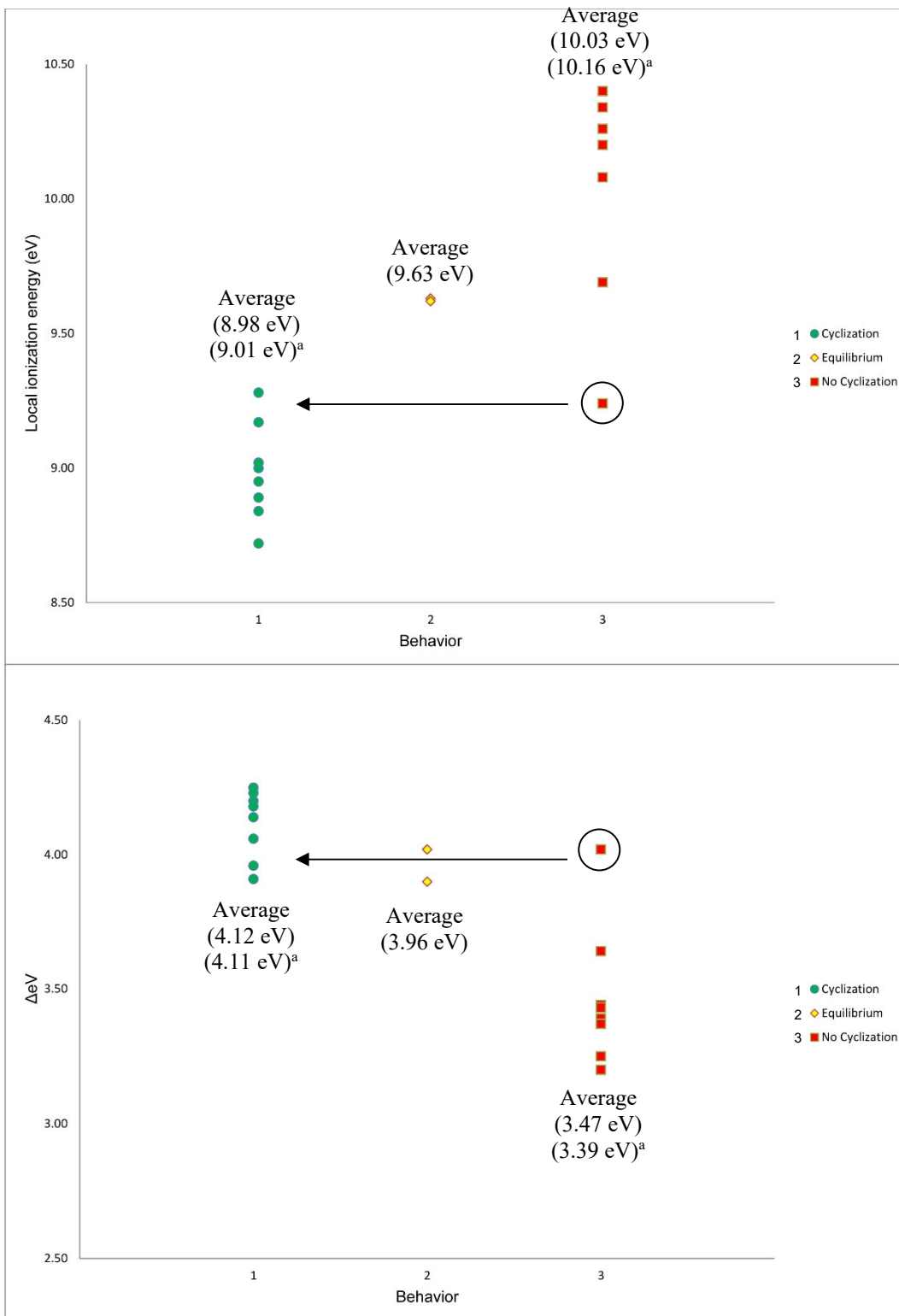


Figure 4.16 : Data distribution of the local ionization energy map analysis

(a) See discussion

The local ionization energies of the azide's electrophilic terminal nitrogen atoms were additionally analyzed (refer to the blue values on Figure 4.15) to see how they can help to predict the behavior of the studied equilibrium systems. The ΔeV s between this terminal nitrogen and the ring nitrogen (see Table 4.2) were also determined. A trend emerges from Figure 4.16: the higher the magnitude of ΔeV , the greater the chance that the cyclization will occur. The average ΔeV for cases where cyclization occurs (green values) is 4.12 eV, while values of 3.96 eV and 3.47 eV were observed for cases leading to an equilibrium (yellow values) and for products that does not cyclize, respectively. Again, for the same reasons mentioned previously, ΔeV in the transformation of **4.28a** to **4.30** can be classified in the “cyclization category” and the averages found are now 4.11 eV for compounds that do ring close and 3.39 eV for the products that do not cyclize (red values). The observed tendency is also better that way.

Table 4.2 : Relative ionization energy (ΔeV) between the terminal nitrogen of the azide moiety and the ring nitrogen

Molecules	ΔeV
4.11	4.25
4.1	3.44
4.15	4.20 and 4.18
4.16	3.39
4.17	3.37
4.20	4.06 and 4.23
4.21	3.25
4.22	3.43
4.25	3.91
4.26	4.14
4.28a	4.02 and 3.96
4.28b	3.64 and 3.20
4.29	3.90
4.30	4.02

This observation with ΔeVs can be partially linked to Mayr's³¹⁵ reactivity scale, which shows that larger differences between the index of nucleophilicity and electrophilicity tend to favor a reaction. To see if the local ionization energy can be correlated as an index of electrophilicity, LUMO density maps were calculated and compared to the density values obtained at the azide's terminal nitrogen atom along with them. The LUMO density map is known to be more appropriate to evaluate the electrophilicity of a specific site of a molecule. Figure 4.17 shows the values in electrons per cubic bohr ($e a_0^{-3}$) obtained and Figure 4.18 shows that although there is a small correlation between the values and the local ionization energies, it is not enough to consider ionization energies as an index of electrophilicity. However, it is possible to get some useful information from these ΔeVs as shown previously.

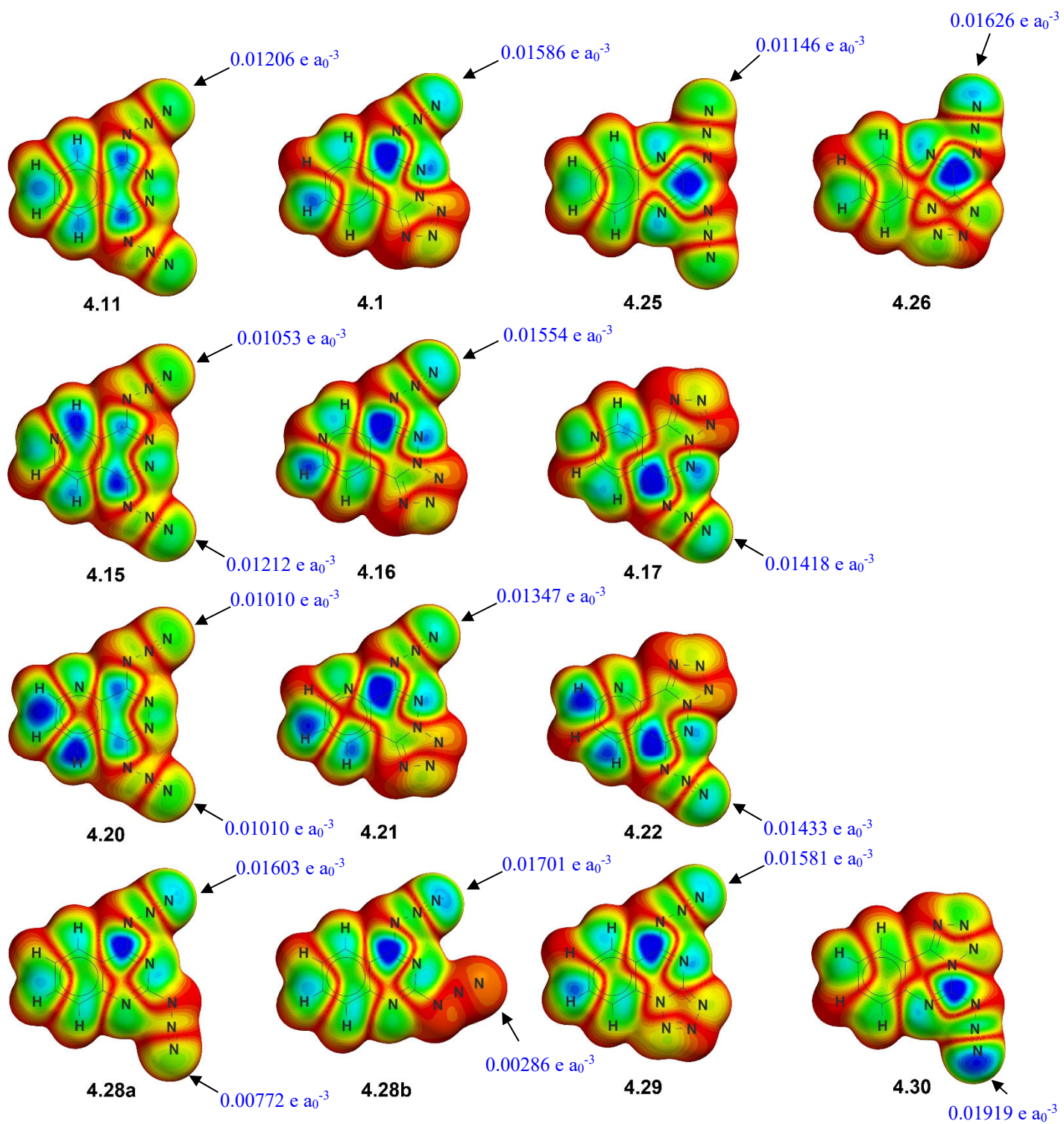


Figure 4.17 : LUMO density map of 4.1, 4.11, 4.15-4.17, 4.20-4.22, 4.25, 4.26, 4.28-4.30 at B3LYP/6-31G**

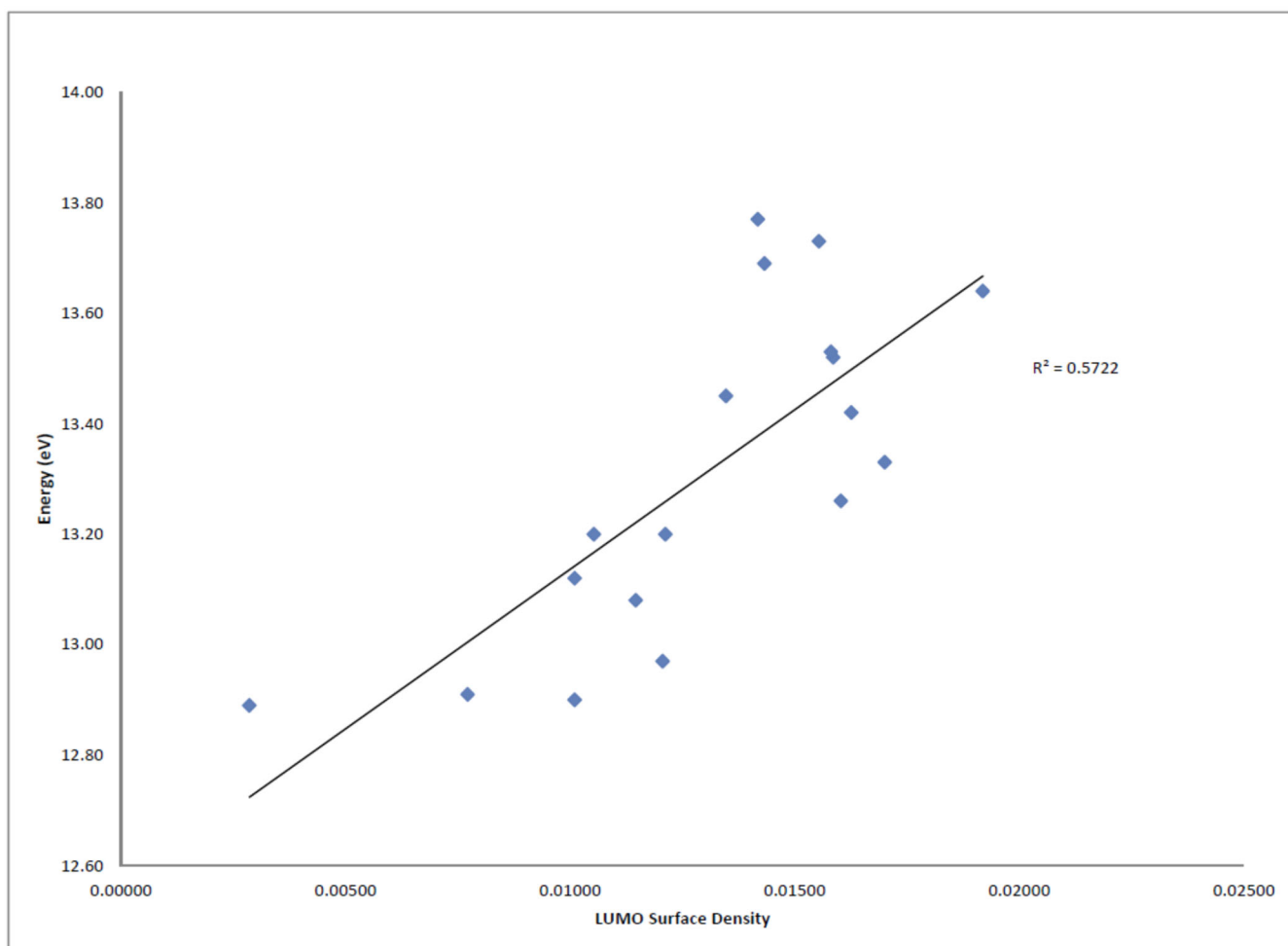


Figure 4.18 : Local ionization energy correlation with local LUMO electron density for the terminal nitrogen of the azide moiety

4.3.6 Steric Effects and Strain

Strain arguments might be invoked to explain why some azidoazomethines remain uncyclized^{286q}. The tetrazole ring closure takes place more readily than when it is fused to a six-membered ring rather than five-membered heterocyclic ring^{282,286y}. But destabilization through fusion to a five or six-membered ring appears to be negligible compared to the much greater

influence of electronic effects^{286e}. The effect of sterics on the equilibrium is more related to the neighboring group effect on the azidoazomethine^{286y,316}. Here, the *peri* effect favors in all cases the most reactive *Z* conformation of the azido moiety in the azidoazomethine (Scheme 4.8).

4.3.7 Solvent Effect Analysis

Although, in general, azido-tetrazole equilibria are mostly observed in solutions, in some cases, they have been reported in the melt^{286y,305}. Non-polar solvents tend to favor the azido form, while polar solvents favor the tetrazole form over the azido, but when dissolved in an acidic medium such as TFA, most of the terazoloazine are completely or partly transformed into the isomeric azide due to protonation of the azaheterocycle^{286a-cdkmpsyb',287b,292,300ae-f,313,317,318}. For example, Krivopalov and coworkers²⁹² measured different NMR ratios of **4.29** and **4.32** in various solvents (see Table 4.3) and the above tendency related to the polarity was clearly demonstrated.

Table 4.3 : Krivopalov and coworkers²⁹² NMR ratios of **4.29** and **4.32** in different solvents

Solvents	NMR Ratios (%) 4.29:4.32
CDCl ₃	96:4
Acetone-d ₆	42:58
DMF-d ₇	27:73
DMSO-d ₆	14:86

Calculating the dipolar moment for the compounds listed in Table 4.8 reveals that the most stable form in each family has the highest dipolar moment, except for **4.16** which displays the second highest dipole behind **4.17**, which converts to **4.16** upon heating. Even in the quinazoline series, the only two compounds reported, **4.29** and **4.32**, displayed the two highest dipoles in this family. This trend can be explained by the fact that the greater the dipole moment,

the more exothermic ΔG° of solvation becomes, especially in polar solvents which are commonly used to synthesize tetrazoles. This tendency was also recently mentioned by Abu-Eittah and coworkers^{30e-f}. Moreover, Faure and coworkers^{31b} were also able to successfully predict the equilibrium constant for three azoltetrazoles by using the experimental global dipolar moment of the mixture and the theoretical dipole for each isomer by semi-empirical calculations. In Figures 4.19 and 4.20 “ $\Delta G^\circ_{\text{solvation}}$ ” from the difference between G°_{vacuum} and G°_{solvent} (see Table 4.9) is directly proportional to the corresponding dipole of the molecule in ethanol and DMSO with reasonable to good coefficients of determination. This trend is especially clear when the families of benzodiazidodiazines are treated separately ($R^2 = 0.74$ to 0.97 for ethanol and $R^2 = 0.65$ to 0.97 for DMSO). Even if all the families are combined, an acceptable correlation is still observed, especially in ethanol (0.83 for ethanol and 0.65 in DMSO). The systems that contain a pyrido moiety (**4.15-4.18** and **4.20-4.23**) are the ones that show the lowest correlation in both solvents studied. Regarding these results, the dipole may be a helpful tool for predicting tautomeric equilibrium of similar systems.

Energies in less polar solvents such as dichloromethane and toluene (see Table 4.13) were also calculated. The main conclusion from these data is that the energy difference between the less polar diazido forms and the other more polar forms decreases when the solvent polarity decreases. The relative energy (at B3LYP/6-31G**) between **4.29** and **4.32** in toluene is lower than the ones calculated in EtOH, DMSO or DMF, but the issue of the equilibrium is not inverted as the experimental observations suggest. Nevertheless, the energy differences are again too small to reliably predict the most stable isomer in the equilibrium between these two forms, because of the accuracy limitations associated with DFT calculations.

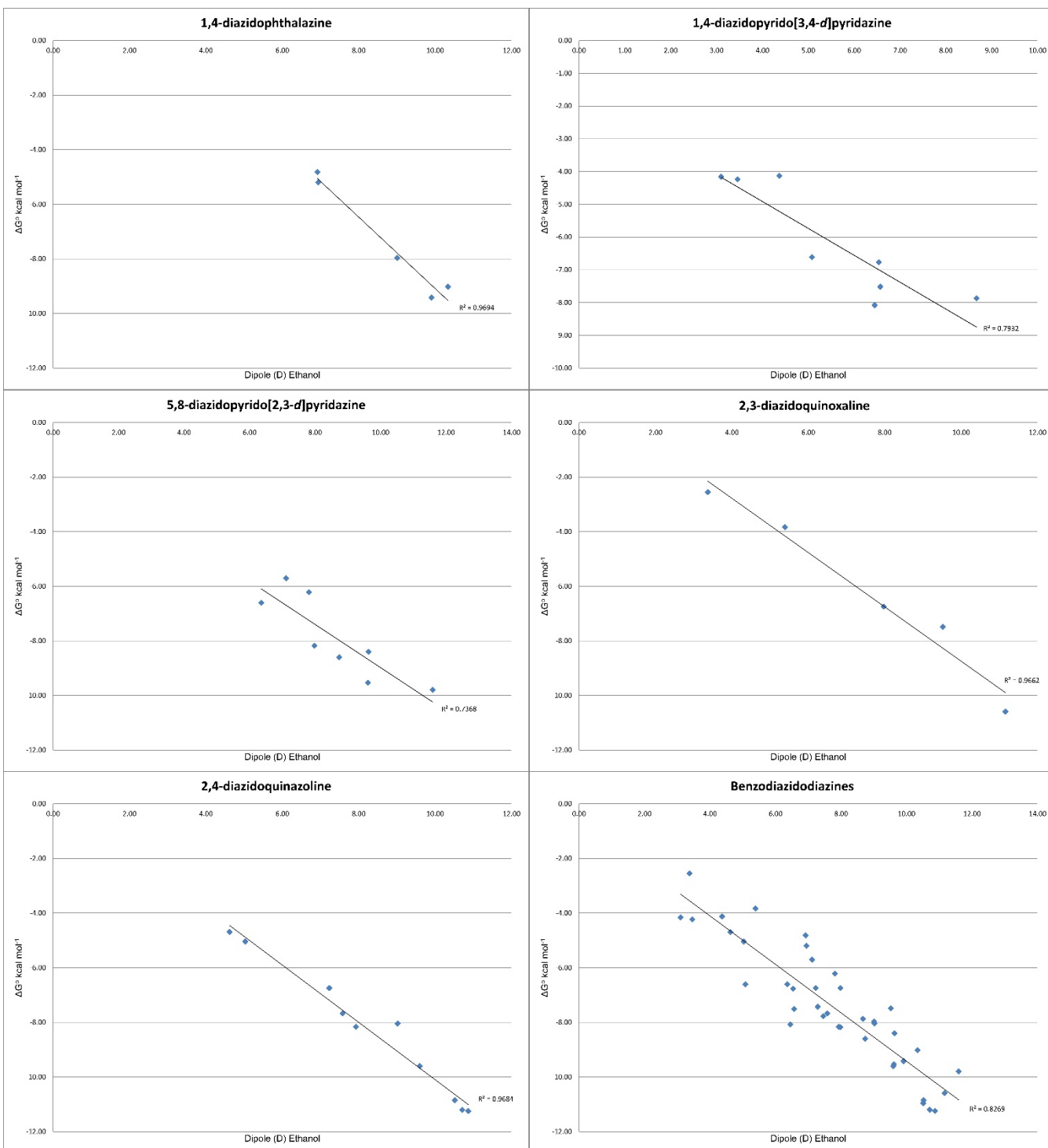


Figure 4.19 : $\Delta G^\circ_{\text{solvation}}$ (kcal mol⁻¹) as a function of the dipole in ethanol

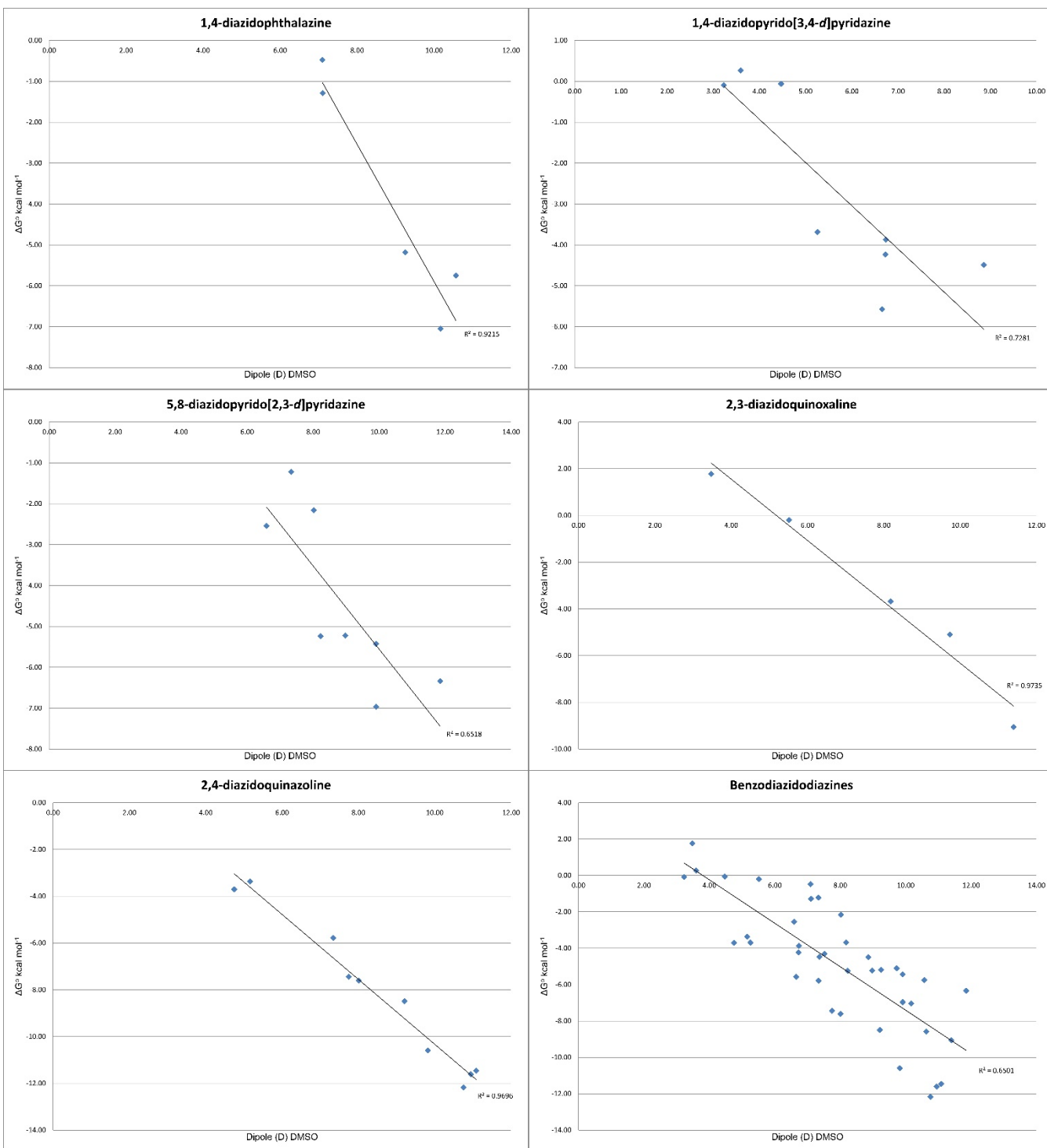


Figure 4.20 : $\Delta G^\circ_{\text{solvation}}$ (kcal mol⁻¹) as a function of the dipole in DMSO

4.3.8 Temperature Effect Analysis

Obviously, the temperature dependence of the azidoazomethine equilibrium is quite predictable. Depending on whether the conversion of the azide to the tetrazole is exothermic or endothermic, a rise in temperature will generally favor the endothermic component in the equilibrium^{286y}. Notably, the azido form has more degrees of freedom than the tetrazole and is thereby favored by entropy at high temperatures^{300e,301a,308,311b,319}. This is supported by the entropy analysis previously discussed for the quinazoline family which clearly showed its downward trend while more rings are formed (Section 4.3.1.5 and Figure 4.8). In azidoazomethine, the equilibrium can be under enthalpy or entropy control depending on the relative weight of each of these two parameters^{286k}. Finally, most of the time, the literature has reported that the equilibrium is shifted towards the azide form in the gas phase at low pressure and high temperature^{294,300b,320}.

4.3.9 Aromaticity Analysis

There are numerous aromaticity criteria that have been established which consider geometric, energetic, electronic and magnetic properties. Based on the bond lengths of the optimized structures calculated with 6-31G** basis set, the Kruszewski and Krygowski³²¹, the Jug³²², and the Bird³²³ indices of aromaticity were extrapolated (see equations in Section 4.6). These three indices are mostly related to geometric considerations. Using the Bird index (I), the aromatic character of a range of heterocycles and bicyclic heterocycles was determined by calculating the deviation from uniformity of the bond order to derive an index of aromaticity. The Bird index has been used for five- and six-membered rings (I_5 and I_6) and for fused five- and six-membered rings ($I_{5,5}$, $I_{5,6}$ and $I_{6,6}$) in the literature³²³. Therefore, I_5 values for the three possible positions of the tetrazole ring A, B, and C (Figure 4.21) were determined. This method has been extended to $I_{5,6,6}$ and $I_{5,5,6,6}$ by calculating the appropriate V_K (see Section 4.6) for each system in a similar way as Rademacher³²⁴ did for dithienopyridines ($I_{5,6,5}$). It is important to note that these aromaticity indices can only be compared for a homogenous group of

compounds, i.e., with the same motif of rings (rings pattern). Secondly, the Jug minimum bond order (BO_{\min}) shows the upper limit for the magnitude of the ring current by identifying the weakest bond in the aromatic ring. The BO_{\min} A, BO_{\min} B and C have been calculated according to Figure 4.21 as well as BO_{\min} which accounts for the entire molecule. For both Bird and Jug indices of aromaticity, bond orders have been obtained by using the Gordy³²⁵ formula (Equation 4.1). Finally, the Kruszewski and Krygowski index HOMA (Harmonic Oscillator Measure of Aromaticity) contains both energetic and geometric contributions (Equation 4.8). Again, HOMA A, HOMA B and HOMA C as well as BO_{\min} have been determined to apply to all the studied structures.

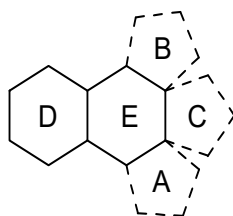


Figure 4.21 : Relative positions of the tetrazole ring in the aromaticity indices determination

By analyzing calculated aromaticity indices I_5 (A, B and C), BO_{\min} (A, B and C), HOMA (A, B and C), and $I_{6,6,5}$ between different species of tricyclic polyazaheterocycles within the same group (4.16-4.17, 4.21-4.22, and 4.29-4.30-4.31), the conclusion is that the higher indexes correspond to the experimentally reported and as well as the most stable form (4.16, 4.22 and 4.29). BO_{\min} and HOMA, which include all the ring in the molecule, are less accurate in their prediction. In fact, there is a mistaken prediction for 4.16-4.17 in the case of BO_{\min} and 4.29-4.30-4.31 for HOMA, despite the predicted form being correct for the other benzodiazidodiazines. In the tetracyclic forms, the aromaticity indices predict compounds that are in opposition with those that are reported experimentally. The structures 4.27 and 4.32 generally show lower aromaticity indices than 4.13, 4.18 and 4.23 for all kinds of indices. It seems that the cyclization is detrimental to the overall aromaticity of the molecule. Shaik and coworker³²⁶ found that π -electron delocalization in the benzene ring is more of a byproduct of the geometric constraints exerted by the σ -frame. Perhaps in a similar light, the strain gained in

the tetracyclic form may interfere with the σ -framework in a way that is detrimental to the aromaticity. Jug and Köster³²⁷ showed that for five-membered rings, the π -electrons are more determinant for the structure than in six-membered rings, and the equilibrium geometry is closer to the localized Kekulé structure than to fully delocalized resonance structures. These two last observations may explain why these aromaticity indices are not 100% reliable for predicting the most stable tautomer.

Table 4.4 : The aromaticity indices^a calculated from geometry-optimized structures in vacuum at B3LYP/6-31G**

Molecules Familles	I ₅ A	I ₅ B	I ₅ C	BO _{min} A	BO _{min} B	BO _{min} C	HOMA A	HOMA B	HOMA C	I _{6,6}	I _{6,6,5}	I _{6,6,5,5}	BO _{min}	HOMA
Phthalazines														
4.11										81.48			1.470	0.820
4.1	79.41			1.453			0.883				76.99		1.453	0.810
4.13	80.17	80.17		1.466	1.466		0.891	0.891				77.41	1.453	0.827
Pyrido[3,4-d]pyridazines														
4.15										81.48			1.470	0.835
4.16	80.14			1.462			0.892				78.73		1.462	0.807
4.17		78.13			1.449			0.876			77.98		1.483	0.800
4.18	80.92	79.65		1.470	1.462		0.900	0.888				79.33	1.449	0.791
Pyrido[2,3-d]pyridazines														
4.20										81.61			1.474	0.820
4.21	79.19			1.453			0.882				77.82		1.453	0.780
4.22		79.24			1.462			0.888			78.30		1.458	0.790
4.23	80.66	80.57		1.466	1.470		0.895	0.898				79.11	1.453	0.772
Quinoxalines														
4.25										76.89			1.473	0.821
4.26	83.04			1.483			0.909				72.66		1.388	0.859
4.27	77.48	77.48		1.462	1.462		0.876	0.876				70.10	1.287	0.859
Quinazolines														
4.28										79.99			1.478	0.875
4.29	79.03			1.453			0.877				73.77		1.373	0.842
4.30		73.44			1.403			0.824			69.52		1.364	0.861
4.31			74.99			1.420			0.833		72.53		1.297	0.820
4.32	72.51	72.66		1.424	1.420		0.832	0.826				69.82	1.278	0.871
X-ray														
(4,1) _{X-ray}	82.93			1.432			0.888				73.13		1.420	0.806
(4,27) _{X-ray}	76.40	79.40		1.395	1.395		0.827	0.827				64.23	1.236	0.818

^a Yellow highlighted data are related to reported compounds in the literature.

To complete the analysis of the studied polyheterocyclic systems, the nucleus-independent chemical shifts (NICS) calculated with Gaussian were additionally investigated. They are associated with a magnetic criterion introduced by Schleyer et al³²⁸ that is frequently used to assess local aromaticities. Single isotopic values NICS(0) and NICS(1) which are the apparent effect on chemical shifts of ghost atoms³²⁹ at the geometric center of the ring NICS(0) and at 1.0 Å above the center of the ring NICS(1) were computed (see Figure 4.22). The effect on the shifts is independent of the considered nucleus^{328,329}. NICS(1) has become a standard over the years because distortions from the planar arrangement of the ring has a large influence

on NICS(0). For aromatic systems, the minimum NICS is found at approximately 1.0 Å above the center of the ring³³⁰. The fundamental concept behind NICS is that it probes the magnetic properties of the molecules and leads to a description of diatropic or paratropic ring current effects. Since NICS values are often basis-set sensitive, they were obtained using a single basis-set (6-31G**) with the standard GIAO (gauge including atomic orbitals)³³¹ procedure in Gaussian. For NICS values, negative numbers are an indication of aromatic systems, positive values show antiaromaticity, and values around zero are found in non-aromatic systems. Schleyer also showed in his first work using NICS that there was an effective correlation between NICS and ASE (aromatic stabilization energy) for the set of five-membered ring heterocycles that they studied.

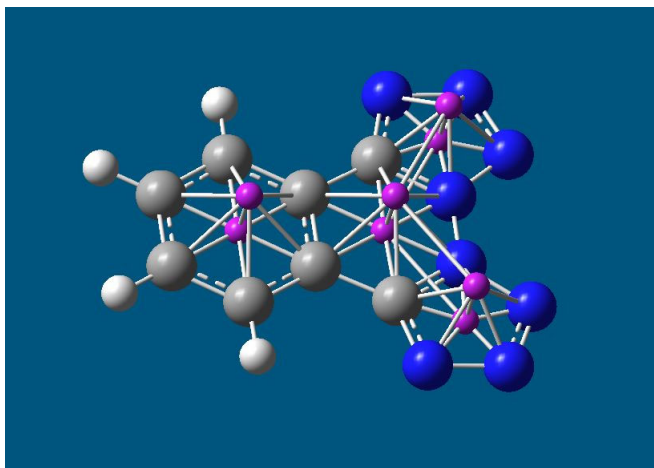


Figure 4.22 : Example of ghost atoms (in purple) used for calculation of NICS(0) and NICS(1) of compound **4.13**

The first surprising observation obtained from the NICS values is that ring E displays lower aromatic character and is almost non-aromatic, especially for tetrazole containing compounds. This statement is clearly obvious considering NICS(0) and NICS(1), except for the linearly-fused high-energy **4.31** in which this specific ring remains aromatic. For angularly-fused systems, the more closed tetrazole rings are present in the structure, the more this is true. It seems that ring E mostly plays the role of a “linker” between the aromatic rings A, B, and D. Ghost atoms used for NICS determination of this ring may also feel a deshielding effect from

the anisotropic cone of the surrounding aromatic rings A, B, and D. This is supported by the fact that there is an additive effect when there are more tetrazoles angularly fused to the E ring. NICS have been scanned along a perpendicular trajectory above the geometric center of ring E from 0 to 5.0 Å with 0.1 Å increments. In Figure 4.23, it is possible to notice this additive effect and that there is a minimum around 1.0 Å that may indicate a point where the surrounding anisotropic cone exerts the lowest resultant deshielding vector on the ghost atom (more shielding as NICS values diminish). This observation confirms and follows the Clar's aromatic π -sextet rule³³². The rule states that the resonance structure with the largest number of disjoint aromatic π -sextets separated by adjacent rings formed by formal C–C bonds is the most important to characterize the chemical and physical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons.

Table 4.5 : The NICS^a calculated from geometry-optimized structures in vacuum at B3LYP/6-31G**

Molecules Families	NICS(0)-A	NICS(1)-A	NICS(0)-B	NICS(1)-B	NICS(0)-C	NICS(1)-C	NICS(0)-D	NICS(1)-D	NICS(0)-E	NICS(1)-E
Phthalazines										
4.11							-10.54	-12.03	-5.35	-8.66
4.1	-13.31	-14.04					-9.84	-11.53	-3.80	-6.13
4.13	-13.29	-13.15	-13.29	-13.14			-9.11	-10.89	-2.71	-4.60
Pyrido[3,4-<i>d</i>]pyridazines										
4.15							-9.05	-11.77	-5.28	-8.62
4.16	-13.37	-14.22					-8.33	-11.21	-3.72	-6.01
4.17			-13.49	-14.17			-8.51	-11.42	-3.76	-6.09
4.18	-13.40	-13.35	-13.46	-13.23			-7.63	-10.67	-2.74	-4.56
Pyrido[2,3-<i>d</i>]pyridazines										
4.20							-8.93	-11.63	-5.02	-8.51
4.21	-15.63	-14.42					-10.43	-11.74	-3.75	-6.12
4.22			-13.60	-14.30			-8.23	-11.10	-3.63	-5.99
4.23	-13.28	-13.19	-13.57	-13.39			-7.57	-10.53	-2.39	-4.42
Quinoxalines										
4.25							-9.57	-11.11	-6.37	-9.26
4.26	-13.96	-14.87					-10.35	-11.25	-4.88	-6.86
4.27	-12.36	-13.48	-12.36	-13.49			-10.52	-10.95	-2.94	-4.43
Quinazolines										
4.28							-9.33	-11.01	-6.31	-8.57
4.29	-12.24	-13.59					-10.40	-11.43	-4.03	-6.11
4.30			-13.44	-14.22			-9.75	-11.22	-4.89	-6.52
4.31					-14.34	-14.85	-8.00	-9.96	-9.97	-10.73
4.32	-11.70	-12.48	-12.32	-13.24			-9.77	-10.86	-2.92	-4.30

^a Yellow highlighted data are related to reported compounds in the literature.

Another conclusion that can be drawn from this data is that tetrazole rings in tricyclic systems are always slightly more aromatic than the tetracyclic ones. For phthalazine and **4.16** families, the most aromatic compounds are the most stable ones. But, for the other systems, this

is not true. Considering the benzo or the pyrido ring D for systems where the tetracyclic form is absent (not favorized thermodynamically), the NICS are usually significantly lower than all the other possible forms. But in systems where the tetracyclic form exists, the difference is less pronounced because this D ring tends to show here more aromaticity. Still, for the phthalazine series, the benzo (ring D) part shows decreasing aromatic character when there are more tetrazole rings and for the quinoxaline series, adding tetrazole rings rather increases its aromatic character.

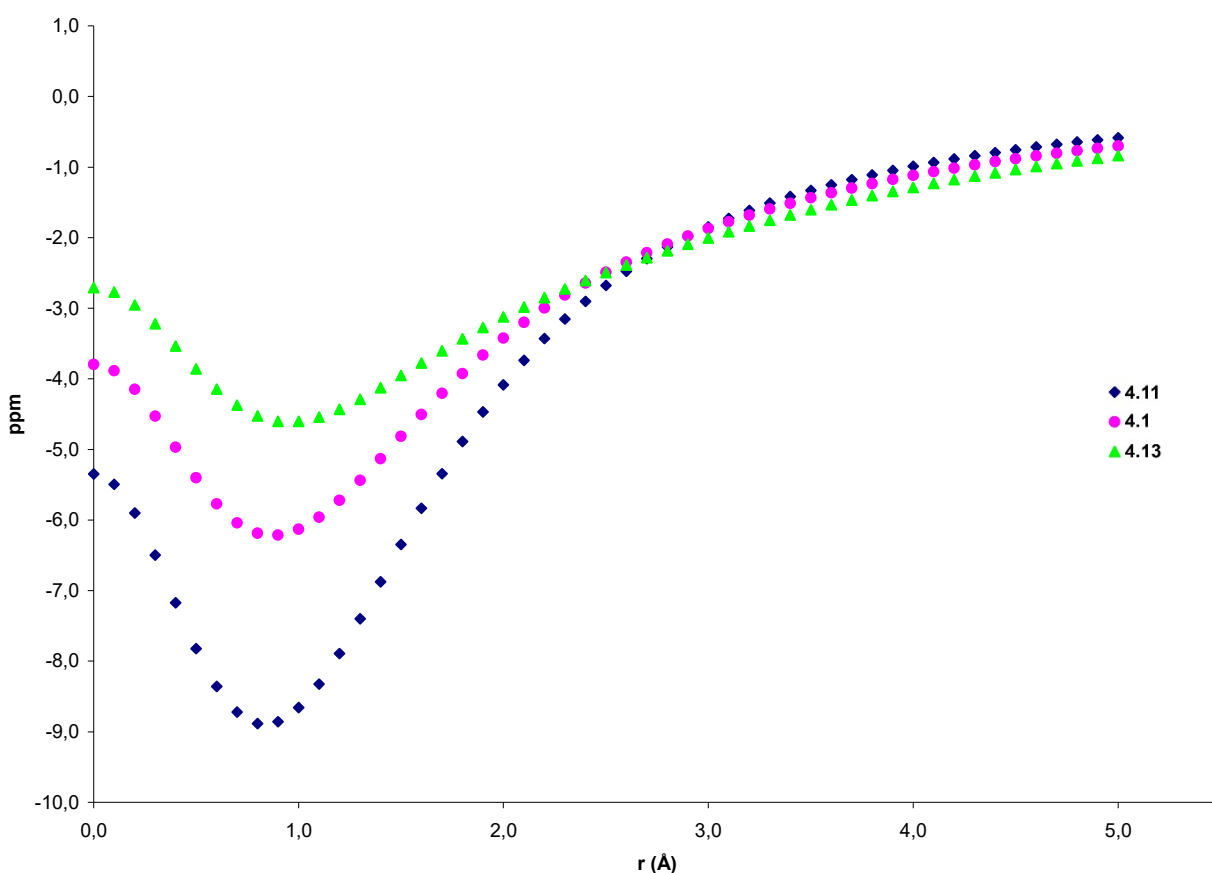


Figure 4.23 NICS (ppm) as a function of the distance (Å) from the geometric center of ring E (pyridazine ring) for compounds **4.11**, **4.1**, and **4.13**

4.4 Conclusion

In conclusion, the preferred tautomers in benzodiazidodiazines series were generally correctly predicted using computational models in many levels of theory, while the qualitative ones were unsuccessful (as an example: classical dipolar resonance forms). The choice of basis set and method may account for variations in the energetic preferences³³³, and the solvent is an important consideration, especially for isomers that are close in terms of energy level. For experimental purposes, care must be taken in comparing the calculated energies with those reported in the literature because the calculation parameters may differ from the experimental conditions, even if the solvent is modelled in silico (implicit solvent model were used). However, it is interesting to notice that the calculated values, have a similar order of magnitude to a few known experimental values and that the course of the reactions were also well predicted in known syntheses from the literature. All the calculations described in this work have also been conducted in parallel experiments by using frequency scale factors³³⁴ to correct the harmonic oscillator approximation (Morse potential anharmonicity), however no significant changes were noted at the end. These results have not been presented here. There are some philosophic considerations for using these factors, especially in the calculation of energy differences where comparable systematic errors may be canceled in the case of isomers with similar structures. The local ionization potential maps provided a very good visual model, as well as ionization energy values which are useful to predict whenever a ring closure may occur, and the most favoured candidate in each family of benzodiazidodiazines. The dipole analysis is also very useful for prediction of the most stable candidate in a given solvent, because it provides information about the scale order of the solvation energy. HOMO orbital analysis also provided some information that may be helpful to visualize which isomer contains more favourable bonding interactions, but a better understanding of the reasons behind this coincidence and a larger sample of systems must be studied before formulating any conclusion. Transition states were also calculated. It has been possible to correlate them with the Hammond-Leffler postulate, and their energies were in agreement with experimental values. Finally, the determination of many aromaticity indices gives some information, but they are not absolutely reliable predictors for the most stable tautomer. Being able to predict azidoazomethine equilibria before making a

target molecule in medicinal chemistry provides valuable information about the structure of the interacting molecule in a given biological medium. For example, Wada and coworkers³⁰⁸ had some issues in the base pair stability of oligodeoxynucleotides containing 2-azidodeoxyadenosine, which is in equilibrium with its tetrazole form. If the prediction doesn't give the desired form, the target can be redesigned with electron donating or electron withdrawing groups that can modulate the equilibrium.

Table 4.7 : The relative energy (in kcal mol⁻¹) in vacuum, ethanol and DMSO in ground state (0 K) at B3LYP/6-31G** (ZPE-corrected)^a.

Molecules	E _{corr} kcal mol ⁻¹	E _{rel} kcal mol ⁻¹	Dipole (D)	E _{corr} kcal mol ⁻¹	E _{rel} kcal mol ⁻¹	Dipole (D)	E _{corr} kcal mol ⁻¹	E _{rel} kcal mol ⁻¹	Dipole (D)
Families	B3LYP/6-31G**	B3LYP/6-31G**	B3LYP/6-31G**	B3LYP/6-31G**	B3LYP/6-31G**	B3LYP/6-31G**	B3LYP/6-31G**	B3LYP/6-31G**	B3LYP/6-31G**
	Vacuum	Vacuum	Vacuum	Ethanol	Ethanol	Ethanol	DMSO	DMSO	DMSO
Phthalazines (chloro)									
4.9	-653247.23	0.00	5.39	-653254.99	0.00	7.46	-653251.53	0.00	7.52
TS1	-653231.37	15.86	4.97	-653238.79	16.20	7.29	-653235.82	15.71	7.37
4.10	-653254.47	-7.25	7.26	-653265.44	-10.45	10.51	-653263.04	-11.51	10.63
Phthalazines									
4.11	-467496.65	7.77	4.98	-467501.89	11.56	6.92	-467497.55	12.62	7.10
TS2	-467480.75	23.66	4.72	-467485.95	27.50	6.94	-467482.03	28.14	7.11
4.1	-467504.42	0.00	7.19	-467513.45	0.00	10.34	-467510.17	0.00	10.57
TS3	-467482.26	22.16	6.20	-467490.21	23.24	9.01	-467487.42	22.74	9.25
4.13	-467495.71	8.71	6.88	-467505.13	8.32	9.91	-467502.76	7.41	10.17
Pyrido[3,4-d]pyridazines									
4.15	-477562.81	7.58	2.55	-477567.04	10.87	3.46	-477562.54	12.10	3.60
TS4	-477546.73	23.67	2.04	-477550.88	27.04	3.10	-477546.81	27.82	3.23
TS5	-477546.59	23.80	2.87	-477550.72	27.20	4.37	-477546.65	27.99	4.47
4.16	-477570.39	0.00	4.50	-477577.91	0.00	6.57	-477574.64	0.00	6.73
4.17	-477569.48	0.91	6.02	-477577.36	0.55	8.67	-477573.98	0.66	8.86
TS6	-477547.68	22.71	3.42	-477554.29	23.62	5.08	-477551.36	23.27	5.26
TS7	-477547.03	23.37	4.56	-477553.78	24.13	6.54	-477550.89	23.75	6.74
4.18	-477560.57	9.82	4.47	-477568.65	9.26	6.45	-477566.15	8.49	6.66
Pyrido[2,3-d]pyridazines									
4.20	-477562.75	7.44	5.18	-477568.46	10.34	7.12	-477563.97	11.42	7.34
TS8	-477546.75	23.45	4.49	-477552.09	26.71	6.36	-477548.02	27.37	6.59
TS9	-477545.66	24.54	5.33	-477551.86	26.94	7.81	-477547.80	27.59	8.02
4.21	-477570.20	0.00	6.15	-477578.80	0.00	8.74	-477575.39	0.00	8.98
4.22	-477569.22	0.98	8.13	-477579.02	-0.22	11.59	-477575.56	-0.17	11.85
TS10	-477546.51	23.69	5.54	-477554.69	24.11	7.98	-477551.74	23.65	8.23
TS11	-477546.88	23.32	6.78	-477555.27	23.53	9.63	-477552.30	23.09	9.91
4.23	-477560.06	10.14	6.79	-477569.60	9.20	9.62	-477567.03	8.36	9.91
Quinoxalines									
4.25	-467514.93	3.11	2.36	-467517.88	6.90	3.37	-467513.57	8.15	3.48
TS12	-467497.58	20.46	3.60	-467501.40	23.38	5.39	-467497.76	23.97	5.52
4.26	-467518.04	0.00	5.52	-467524.78	0.00	7.98	-467521.72	0.00	8.18
TS13	-467500.27	17.77	6.59	-467507.74	17.05	9.52	-467505.36	16.36	9.73
4.27	-467520.58	-2.54	7.88	-467531.17	-6.39	11.16	-467529.65	-7.92	11.40
Quinazolines									
4.28	-467521.44	-0.62	3.57	-467526.49	5.58	5.03	-467524.83	7.48	5.16
TS14	-467494.12	26.70	5.68	-467502.25	29.82	7.93	-467501.71	30.59	8.01
TS15	-467501.30	19.53	5.05	-467508.02	24.05	7.23	-467507.07	25.24	7.34
TS16	-467504.26	16.57	3.03	-467508.93	23.14	4.62	-467507.95	24.36	4.75
4.29	-467520.83	0.00	7.52	-467532.07	0.00	10.87	-467532.31	0.00	11.09
4.30	-467519.99	0.84	5.23	-467527.65	4.42	7.58	-467527.44	4.87	7.75
4.31	-467505.82	15.00	7.22	-467517.02	15.05	10.71	-467517.44	14.87	10.95
TS17	-467503.07	17.75	6.62	-467512.67	19.40	9.60	-467513.66	18.64	9.82
TS18	-467500.64	20.18	6.24	-467508.67	23.40	9.02	-467509.14	23.17	9.21
4.32	-467519.09	1.74	7.39	-467529.94	2.13	10.52	-467531.27	1.03	10.76

^a Yellow highlighted data are related to reported compounds in the literature.

Table 4.10 : The relative energy (in kcal mol⁻¹) in ethanol and DMSO in standard conditions (298,15 K) at wB97XD/def2-TZVP^a

Molecules Families	G° kcal mol ⁻¹	G° _{rel} kcal mol ⁻¹	Dipole (D)	G° kcal mol ⁻¹	G° _{rel} kcal mol ⁻¹	Dipole (D)
	WB97XD/DEF2TZVP Ethanol	WB97XD/DEF2TZVP Ethanol	WB97XD/DEF2TZVP Ethanol	WB97XD/DEF2TZVP DMSO	WB97XD/DEF2TZVP DMSO	WB97XD/DEF2TZVP DMSO
Phthalazines (chloro)						
4.9	-653282.31	0.00	7.46	-653282.44	0.00	7.52
TS1	-653261.72	20.59	7.29	-653261.83	20.61	7.37
4.10	-653293.06	-10.75	10.51	-653293.26	-10.82	10.63
Phthalazines						
4.11	-467525.59	12.37	6.92	-467525.72	12.46	7.10
TS2	-467505.42	32.55	6.94	-467505.53	32.65	7.11
4.1	-467537.97	0.00	10.34	-467538.18	0.00	10.57
TS3	-467510.84	27.13	9.01	-467511.02	27.15	9.25
4.13	-467530.58	7.39	9.91	-467530.83	7.34	10.17
Pyrido[3,4-d]pyridazines						
4.15	-477593.84	12.15	3.46	-477593.97	12.23	3.60
TS4	-477573.52	32.47	3.10	-477573.64	32.57	3.23
TS5	-477573.45	32.54	4.37	-477573.57	32.63	4.47
4.16	-477605.99	0.00	6.57	-477606.21	0.00	6.73
4.17	-477605.23	0.77	8.67	-477605.46	0.75	8.86
TS6	-477578.57	27.42	5.08	-477578.76	27.45	5.26
TS7	-477577.98	28.01	6.54	-477578.17	28.03	6.74
4.18	-477598.12	7.87	6.45	-477598.37	7.84	6.66
Pyrido[2,3-d]pyridazines						
4.20	-477595.00	11.49	7.12	-477595.17	11.56	7.34
TS8	-477574.55	31.95	6.36	-477574.73	32.00	6.59
TS9	-477574.65	31.84	7.81	-477574.80	31.93	8.02
4.21	-477606.49	0.00	8.74	-477606.73	0.00	8.98
4.22	-477606.93	-0.43	11.59	-477607.21	-0.48	11.85
TS10	-477579.05	27.44	7.98	-477579.29	27.44	8.23
TS11	-477579.52	26.97	9.63	-477579.77	26.96	9.91
4.23	-477599.19	7.31	9.62	-477599.47	7.26	9.91
Quinoxalines						
4.25	-467542.51	7.33	3.37	-467542.60	7.42	3.48
TS12	-467521.59	28.25	5.39	-467521.70	28.32	5.52
4.26	-467549.84	0.00	7.98	-467550.02	0.00	8.18
TS13	-467510.84	39.00	9.52	-467511.02	38.99	9.73
4.27	-467556.31	-6.47	11.16	-467556.56	-6.54	11.40
Quinazolines						
4.28	-467550.71	4.74	5.03	-467550.82	4.87	5.16
TS14	-467521.32	34.14	7.93	-467521.50	34.18	8.01
TS15	-467527.80	27.66	7.23	-467527.93	27.76	7.34
TS16	-467528.95	26.51	4.62	-467529.04	26.65	4.75
4.29	-467555.45	0.00	10.87	-467555.69	0.00	11.09
4.30	-467552.65	2.80	7.58	-467552.83	2.85	7.75
4.31	-467538.77	16.68	10.71	-467539.03	16.66	10.95
TS17	-467532.76	22.70	9.60	-467532.95	22.73	9.82
TS18	-467529.53	25.92	9.02	-467529.72	25.97	9.21
4.32	-467555.40	0.06	10.52	-467555.65	0.04	10.76

^a Yellow highlighted data are related to reported compounds in the literature.

Table 4.11 : The relative energy (in kcal mol⁻¹) in DMSO at 70 °C and at B3LYP/6-31G** for pyrido[3,4-*d*]pyridazines and pyrido[2,3-*d*]pyridazines families^a.

Molecules Families	G kcal mol ⁻¹	G _{rel} kcal mol ⁻¹	H kcal mol ⁻¹	H _{rel} kcal mol ⁻¹
	B3LYP/6-31G** DMSO	B3LYP/6-31G** DMSO	B3LYP/6-31G** DMSO	B3LYP/6-31G** DMSO
Pyrido[3,4-<i>d</i>]pyridazines				
4.15	-477589.984546	11.42	-477553.601516	12.61
TS4	-477574.155606	27.25	-477537.927571	28.29
TS5	-477573.996846	27.40	-477537.768811	28.45
4.16	-477601.401463	0.00	-477566.213840	0.00
4.17	-477600.751363	0.65	-477565.561229	0.65
TS6	-477578.028598	23.37	-477542.998480	23.22
TS7	-477577.556083	23.85	-477542.523455	23.69
4.18	-477592.473878	8.93	-477558.112686	8.10
Pyrido[2,3-<i>d</i>]pyridazines				
4.20	-477591.398326	10.73	-477555.039142	11.94
TS8	-477575.332815	26.79	-477539.144941	27.83
TS9	-477575.127619	27.00	-477538.925940	28.05
4.21	-477602.126865	0.00	-477566.974382	0.00
4.22	-477602.313235	-0.19	-477567.141300	-0.17
TS10	-477578.386906	23.74	-477543.385026	23.59
TS11	-477578.946018	23.18	-477543.939117	23.04
4.23	-477593.328547	8.80	-477558.985552	7.99

^a Yellow highlighted data are related to reported compounds in the literature.

Table 4.12 : The relative energy (in kcal mol⁻¹) in DMF in standard conditions (298,15 K) at B3LYP/6-31G** for quinazolines family^a.

Molecules	G° kcal mol ⁻¹	G° _{rel} kcal mol ⁻¹	H° kcal mol ⁻¹	H° _{rel} kcal mol ⁻¹	S° cal mol ⁻¹	S° _{rel} cal mol ⁻¹
	B3LYP/6-31G** DMF	B3LYP/6-31G** DMF	B3LYP/6-31G** DMF	B3LYP/6-31G** DMF	B3LYP/6-31G** DMF	B3LYP/6-31G** DMF
Quinazolines						
4.28	-467547.878636	6.83	-467517.791414	7.81	100.913002	3.29
TS14	-467524.560365	30.14	-467494.681476	30.92	100.215105	2.59
TS15	-467529.999622	24.70	-467500.046687	25.55	100.461281	2.84
TS16	-467530.947789	23.76	-467500.939006	24.66	100.650096	3.03
4.29	-467554.704063	0.00	-467525.597639	0.00	97.624283	0
4.30	-467549.945654	4.76	-467520.723769	4.87	98.009082	0.38
4.31	-467539.801955	14.90	-467510.639683	14.96	97.808317	0.18
TS17	-467535.979792	18.72	-467506.990085	18.61	97.232314	-0.39
TS18	-467531.517568	23.19	-467502.455070	23.14	97.476099	-0.15
4.32	-467553.186744	1.52	-467524.902985	0.69	94.863767	-2.76

^a Yellow highlighted data are related to reported compounds in the literature.

Table 4.13 : The relative energy^a (in kcal mol⁻¹) in dichloromethane and toluene in standard conditions (298,15 K) at B3LYP/6-31G**.

Molecules Families	G° kcal mol ⁻¹	G° _{rel} kcal mol ⁻¹	Dipole (D)	G° kcal mol ⁻¹	G° _{rel} kcal mol ⁻¹	Dipole (D)
	B3LYP/6-31G** CH ₂ Cl ₂	B3LYP/6-31G** CH ₂ Cl ₂	B3LYP/6-31G** CH ₂ Cl ₂	B3LYP/6-31G** Toluene	B3LYP/6-31G** Toluene	B3LYP/6-31G** Toluene
Phthalazines (chloro)						
4.9	-653275.06	0.00	7.22	-653271.93	0.00	6.39
TS1	-653259.14	15.93	7.02	-653256.30	15.63	6.08
4.10	-653285.15	-10.08	10.14	-653281.10	-9.17	8.84
Phthalazines						
4.11	-467520.88	11.53	6.76	-467517.26	10.43	5.95
TS2	-467505.52	26.89	6.74	-467502.10	25.60	5.81
4.1	-467532.41	0.00	10.04	-467527.69	0.00	8.76
TS3	-467509.60	22.81	8.76	-467505.54	22.16	7.60
4.13	-467523.83	8.58	9.64	-467519.37	8.32	8.40
Pyrido[3,4-d]pyridazines						
4.15	-477586.08	10.66	3.42	-477582.41	9.72	3.02
TS4	-477570.10	26.63	3.03	-477566.67	25.47	2.58
TS5	-477569.89	26.84	4.23	-477566.49	25.64	3.60
4.16	-477596.73	0.00	6.38	-477592.13	0.00	5.56
4.17	-477596.00	0.73	8.42	-477591.29	0.85	7.35
TS6	-477573.37	23.36	4.96	-477569.42	22.71	4.28
TS7	-477572.86	23.87	6.39	-477568.82	23.31	5.58
4.18	-477587.45	9.28	6.31	-477583.11	9.03	5.49
Pyrido[2,3-d]pyridazines						
4.20	-477587.28	10.06	6.99	-477582.99	9.41	6.18
TS8	-477571.12	26.22	6.24	-477567.24	25.16	5.45
TS9	-477570.72	26.62	7.60	-477566.49	25.91	6.58
4.21	-477597.34	0.00	8.53	-477592.40	0.00	7.47
4.22	-477597.31	0.04	11.28	-477591.79	0.61	9.89
TS10	-477573.54	23.80	7.80	-477568.98	23.42	6.79
TS11	-477574.02	23.32	9.41	-477569.34	23.06	8.25
4.23	-477588.14	9.21	9.40	-477583.21	9.19	8.25
Quinoxalines						
4.25	-467537.02	7.16	3.29	-467535.05	5.57	2.84
TS12	-467521.23	22.95	5.20	-467518.66	21.96	4.43
4.26	-467544.18	0.00	7.75	-467540.62	0.00	6.72
TS13	-467527.36	16.82	9.22	-467523.66	16.96	7.99
4.27	-467550.02	-5.84	10.83	-467545.38	-4.76	9.48
Quinazolines						
4.28	-467546.63	5.44	4.90	-467544.50	3.30	4.29
TS14	-467522.57	29.50	7.69	-467519.67	28.13	6.77
TS15	-467528.31	23.75	7.01	-467525.69	22.10	6.09
TS16	-467529.52	22.54	4.47	-467527.71	20.09	3.79
4.29	-467552.06	0.00	10.54	-467547.80	0.00	9.16
4.30	-467547.84	4.22	7.35	-467545.13	2.67	6.40
4.31	-467536.93	15.13	10.36	-467533.02	14.78	8.92
TS17	-467533.13	18.93	9.32	-467529.93	17.87	8.09
TS18	-467529.13	22.93	8.74	-467526.40	21.40	7.59
4.32	-467550.10	1.97	10.23	-467546.51	1.29	8.94

^a Yellow highlighted data are related to reported compounds in the literature.

4.6 Useful Equations (Supporting Information)

Note: *vide supra* for references associated with the equations

Gordy's equation :

$$N = \frac{a}{R^2} - b \quad (\text{Equation 4.1})$$

The coefficient of variation for the bond orders :

$$V = \frac{100}{N} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2}{n}} \quad (\text{Equation 4.2})$$

Bird's aromaticity index:

$$I = 100 \left(1 - \frac{V}{V_K} \right) \quad (\text{Equation 4.3})$$

Bond number (Pauling):

$$n = e^{\frac{R_{(1)} - R_{(n)}}{c}} \quad (\text{Equation 4.4})$$

Constant c :

$$c = \frac{R_{(1)} - R_{(2)}}{\ln(2)} \quad (\text{Equation 4.5})$$

CX and XY bond number conversion to virtual CC bond lengths:

$$r_{(n)} = 1.467 - 0.1702 \ln(n) \quad (\text{Equation 4.6})$$

Optimal bond length value:

$$r_{opt} = R_{opt} = \frac{R_{(1)} + 2R_{(2)}}{3} \quad (\text{Equation 4.7})$$

HOMA index:

$$\text{HOMA} = 1 - \left[\alpha (r_{opt} - \bar{r})^2 + \frac{\alpha}{N} \sum_{i=1}^N (\bar{r} - r_i)^2 \right] \quad (\text{Equation 4.8})$$

4.7 Crystallographic Information about Polymorphs of 4.1 (Supporting Information)

For **4.1**, five different polymorphs were found and characterized (Table 4.14 A-E). None of them showed tetracyclic form **4.13** in the crystalline state (desmotropic form was not found). A sixth one was observed via a phase transition from E form under 150K, but was not measured at that time. In deeper studies done in collaboration with Aaron Gabriel Nunez Avila from the group of Professor James D. Wuest²⁸⁰, this low temperature polymorph has been analyzed and a seventh polymorphic form has been discovered by screening the results of multiple melt crystallizations by polarized-light optical microscopy and Raman microscopy. The five polymorphs obtained in this present work will be briefly described.

First, it was noticed that most of them were concomitant polymorphs³³⁵ and it was possible to find up to three different polymorphs in the same crystallization system. Polymorphism has a very important impact within the pharmaceutical sector because each polymorph must be considered as a unique material. They may have different physical and chemical properties and different kinetic and thermodynamic solubility and consequently different bioavailability. Over 10^6 structures of small-molecule organic and organometallic compounds have been reported in the Cambridge Structural Database (CSD). Less than 40% of these substances are polymorphic³³⁶, and a recent survey has found that approximately 13 compounds (0.0013%) are known to exist in five or more forms³³⁷.

Table 4.14 : Crystal data and structural refinement details for the five polymorphs

Parameters	A	B	C	D	E ²⁷⁴
Solvent	CHCl ₃ /Hexanes	CH ₂ Cl ₂ /Hexanes	Benzene/Hexanes	Toluene/Hexanes	Ether/Hexanes
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	Fdd2	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i>	20.2548(9)	6.1661(1)	14.2600(3)	7.4803(2)	4.9818(1)
<i>b</i>	33.1115(13)	17.1869(3)	17.1345(4)	5.1351(1)	12.3160(2)
<i>c</i>	5.4075(2)	8.8115(2)	16.2019(3)	11.9962(2)	14.6423(3)
α	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
β	90.0	102.165(1)	115.217(1)	104.152(1)	90.0
γ	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
Z	16	4	16	2	4
V (Å ³)	3606.5(3)	912.84(3)	3581.47(13)	446.814(17)	898.39(3)
ρ_{calc} (g·cm ⁻³)	1.563	1.544	1.574	1.577	1.569
Wavelength (Å)	1.54178	1.54178	1.54178	1.54178	1.54178
Temperature (K)	175	175	150	150	200
Theta range (°)	5.12 < θ < 72.25	5.15 < θ < 72.47	3.47 < θ < 72.57	3.80 < θ < 72.46	4.69 < θ < 75.68
Limiting indices, <i>h</i>	-24, 21	-7, 7	-17, 17	-9, 9	-5, 6
<i>k</i>	-40, 39	-21, 21	-20, 20	-6, 6	-15, 15
<i>l</i>	-6, 6	-10, 10	-19, 20	-14, 14	-18, 18
Reflections collected	11576	11870	37078	5911	12054
Independent reflections	987	1796	7056	979	1065
Data/restraints/parameters	987/1/145	1796/33/146	7056/645/866	979/4/146	1065/1/146
Goodness-of-fit on F ²	1.040	1.088	0.937	1.076	1.122
Final R indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0358 wR ₂ = 0.0844	R ₁ = 0.0401 wR ₂ = 0.1007	R ₁ = 0.0590 wR ₂ = 0.1434	R ₁ = 0.0327 wR ₂ = 0.0809	R ₁ = 0.0350 wR ₂ = 0.0821
Largest difference peak (e·Å ⁻³)	0.166	0.219	0.373	0.169	0.166
Largest difference hole (e·Å ⁻³)	-0.224	-0.349	-0.395	-0.216	-0.233
Organization	herringbone	sheet	sheet	herringbone	herringbone

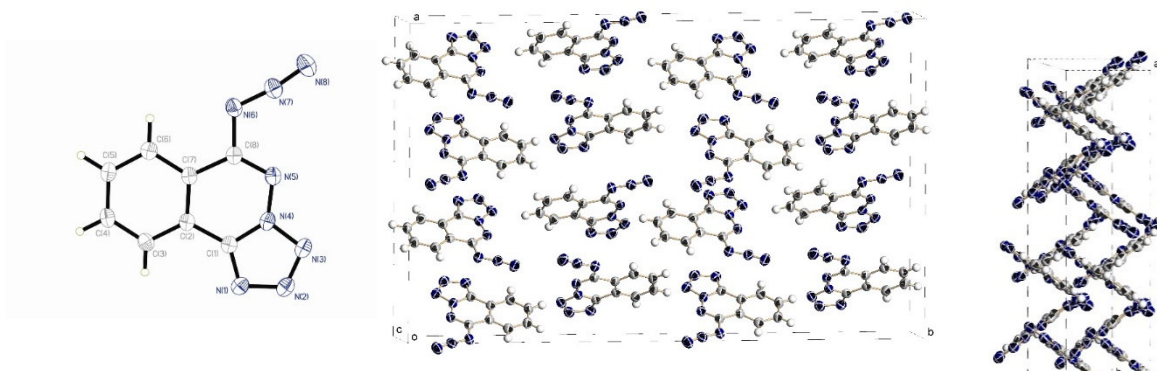


Figure 4.24 : Asymmetric unit and unit cell of form A (Needles from CHCl_2 /Hexanes, CHCl_3 /Hexanes and Et_2O /Hexanes systems)

Crystalline solid form A of **4.1** is found as colorless needles in the orthorhombic space group $Fdd2$ and herringbone packing is observed in the lattice (Figure 4.24). Here, **4.1** adopts an essentially planar structure (see Table 4.1).

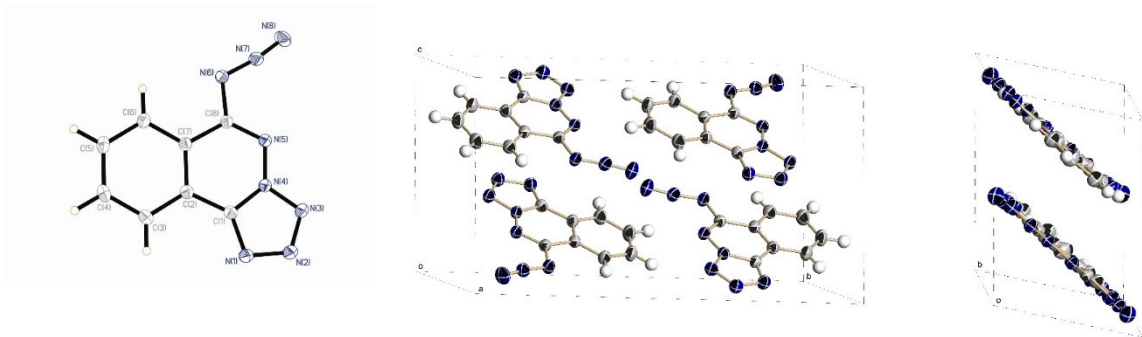


Figure 4.25 Asymmetric unit and unit cell of form B (Plates from CHCl_2 /Hexanes and Et_2O /Hexanes systems)

The form B is found as colorless plates which belong to the monoclinic space group $P2_1/c$. Here again **4.1** shows an essentially planar structure (see Table 4.1). Molecules are organized head-to-tail and arranged in a layered molecular packing (Figure 4.25).

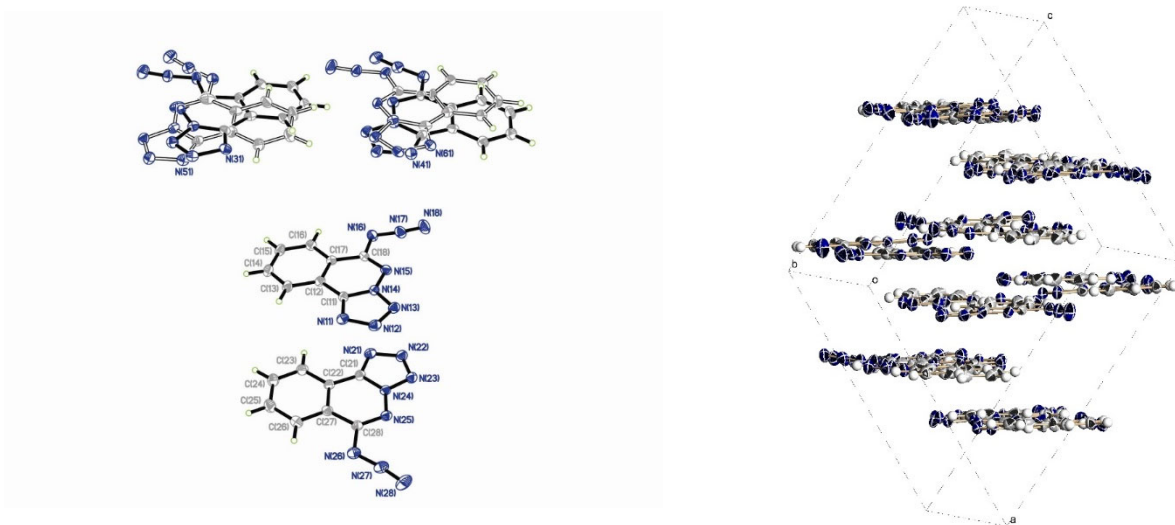


Figure 4.26 : Asymmetric unit and unit cell of form C (Blocks from CHCl_3 /Hexanes system)

Crystallization of **4.1** also produced colorless blocks (form C) which were found to belong to the monoclinic space group $P2_1/n$. As in all other structures examined, the azido group lies close to the plane of the phthalazine ring (see Table 4.1). Here, the molecular parking forms stacked sheets with alternating disordered layers (Figure 4.26). This form is an incommensurate crystal structure³³⁸.

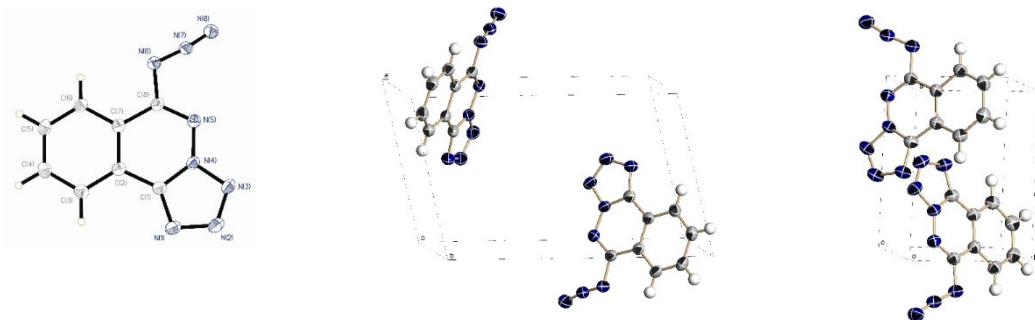


Figure 4.27 : Asymmetric unit and unit cell of form D (Prisms from Toluene/Hexanes system)

The form D were colorless prisms belonging to the monoclinic space group $P2_1$. As in previous cases, **4.1** favors a nearly planar structure (see Table 4.1), and here the neighboring molecules lie in different planes, leading to herringbone packing (Figure 4.27).

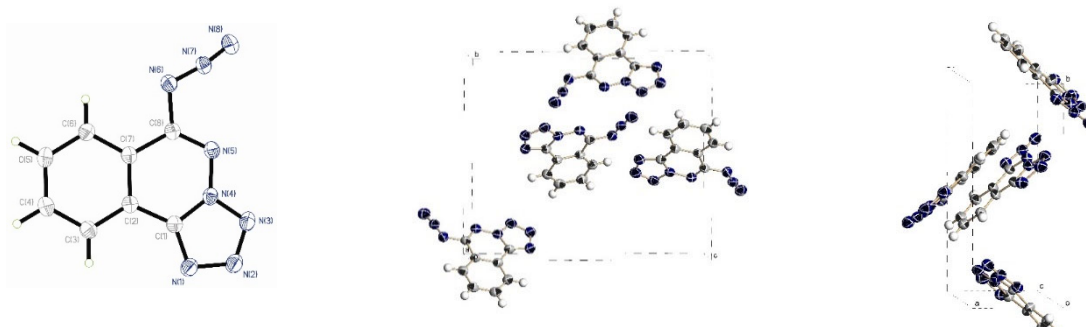


Figure 4.28 : Asymmetric unit and unit cell of form E (needles from Et₂O/Hexanes system)

In a previous work²⁷⁴, nearly colorless needles (form E) grown by crystallizing **4.1** from benzene were found to belong to the orthorhombic space group $P2_12_12_1$. In this form, adjacent molecules of **4.1** lie in different planes, thereby favoring herringbone packing (Figure 4.28). Again, **4.1** favors a nearly planar structure (see Table 4.1). During the first measurement of polymorphic form E reported in literature, a transition into a new phase (a sixth form) was noticed which belongs to the monoclinic space group $P2_1$ at about 150 K. This form was fully measured later by Aaron Gabriel Nunez Avila, who also discovered the latest form belonging to the monoclinic space group $p2_1/c$ (seventh form).

Conclusions générales et perspectives

Tout au long de la présentation des travaux faisant l'objet de cette thèse, il a été possible d'approfondir des connaissances scientifiques concernant une méthode de synthèse novatrice de nouveaux motifs de tétrazoles oxabicycliques. Ces derniers ont ouvert un horizon de possibilités vers de nombreuses applications en synthèse organique, grâce à la variété des réactivités chimiques des différentes positions de leur bicyclic. Avec l'objectif de répondre aux nombreux questionnements entourant les divers produits obtenus et les sélectivités observées, de multiples explications mécanistiques rationnelles ont été élaborées et proposées avec des arguments logiques. Outre les précédents et les données à l'appui dans la littérature, un bon nombre des mécanismes ont été soutenus par des évidences expérimentales ou des calculs théoriques. Enfin, l'équilibre tétrazole-azidoazométhane a ultimement fait l'objet d'une analyse plus approfondie à l'aide d'outils théoriques plus spécialisés.

D'entrée de jeu, au Chapitre 1, la pertinence et les potentielles utilités de ces nouveaux tétrazoles, de leurs dérivés ainsi que de la nouvelle méthode de synthèse ont été mises en lumière à l'aide des données et des informations de la littérature scientifique. Des exemples de méthodes de synthèse dans le domaine ont été présentées en lien avec les principaux types de tétrazoles étudiés dans cette thèse, soit les tétrazoles 1,5-disubstitués, plus précisément leurs versions bicycliques. Il a été possible de constater qu'historiquement, les tétrazoles ont été obtenus via une panoplie d'approches synthétiques et à partir d'une grande variété de fonctions chimiques. L'analyse des méthodes de synthèse existantes a permis notamment de mettre en relief l'originalité et la nouveauté de la méthode de synthèse étudiée dans cet ouvrage. Celle-ci s'est démarquée des autres du fait qu'elle est non triviale et par le niveau élevé de complexité moléculaire des produits obtenus par rapport à la moyenne constatée.

Dans ce même chapitre, les différentes propriétés physico-chimiques et les applications des tétrazoles ont été énumérées. Les importants débouchés en chimie médicinale ont été, pour

leur part, abordés de manière plus approfondie. En effet, les propriétés des tétrazoles en font des fonctions bioisostériques aux liens amide *cis* et aux acides carboxyliques. Ils constituent ainsi des candidats de choix comme fonctions de remplacement lors du développement et du design de nouveaux analogues de molécules biologiquement actives. Ils y trouvent d'ailleurs déjà de nombreuses applications commerciales dans l'industrie pharmaceutique. Dans un premier temps, les motifs de tétrazoles 1,5-disubstitués permettent de fixer l'orientation des substituants en 1 et en 5 par leur rigidité, mimant la disposition que l'on retrouverait dans un peptide ou certains liens amides préférant adopter une conformation *cis* (présents dans des tours β de type VI). La méthode étudiée dans la présente thèse permet d'obtenir de tels motifs de substitutions, d'où son intérêt marqué dans le domaine. Dans un second temps, les tétrazoles 5-substitués présentent un pK_a similaire à leur version analogue sous forme d'acides carboxyliques. Les différences se situent principalement autour du LogP et du LogD, de leur taille relative, de leur distribution de charge, de leur capacité à accepter des liaisons hydrogènes et de leur résistance à la dégradation métabolique (plus élevée pour les tétrazoles), tous ces facteurs pouvant influencer la pharmacocinétique pour un biorécepteur spécifique. Cette capacité des tétrazoles à mimer des acides carboxyliques valorise les résultats présentés dans le présent ouvrage compte tenu qu'il est démontré que les tétrazoles oxabicycliques peuvent engendrer des tétrazoles 5-substitués chiraux (avec un centre chiral tétrasubstitué), et ce, de manière efficace à l'aide de quelques manipulations chimiques. Enfin, une brève part de ce chapitre introductif concerne les applications potentielles des sels de tétrazolium. Un tel sel a été obtenu de façon exploratoire par une alkylation du cycle d'un tétrazole oxabicyclique, générant de nouvelles molécules dans cette famille.

Au Chapitre 2, la nouvelle méthode de synthèse menant aux tétrazoles oxabicycliques a été décrite. Elle a été appliquée à une variété de substrats, pour la plupart des acétals et des cétals cycliques de différentes natures et de différentes tailles. L'approche s'appuie a priori sur une méthode synthétique en tandem, où une première étape de la réaction met en œuvre l'ouverture d'acétals ou de cétals (principalement des 1,3-dioxolanes) avec un acide de Lewis et du TMSCN, générant un équilibre complexe entre des éthers de cyanhydrine proximaux et distaux. Ceux-ci bénéficient, par effet de proximité, de la capacité de mener une cycloaddition 1,3-dipolaire entre la fonction cyanure et la fonction azoture. La cyclisation s'effectue par

l'entremise d'états de transition cycliques de conformation chaise pour engendrer le tétrazole final. La formation des tétrazoles a été déterminée comme étant la force motrice qui déplace l'équilibre des éthers de cyanhydrine distaux vers les proximaux. Il a été remarquable de constater que les produits obtenus, principalement à partir des acétals, présentent dans bien des cas d'excellentes diastéréosélectivités et des rendements variant de modestes à excellents. Plusieurs études ont été menées dans le but de mieux comprendre les différentes étapes du mécanisme et les différentes issues de la réaction. Les éthers de cyanhydrine ont pu être isolés comme intermédiaires réactionnels afin de déterminer leur nature, d'effectuer des études reliées à la cinétique des cycloadditions et de mieux comprendre les équilibres entre eux. Des arguments provenant de précédents dans la littérature ont permis d'approfondir la compréhension des différents mécanismes potentiellement à l'œuvre dans l'ouverture des acétals et des cétals ainsi que dans les équilibres entre les éthers de cyanhydrine. Enfin, différents paramètres (solvants, acides de Lewis, sources de cyanure, humidité) de la réaction ont été modulés afin de mieux comprendre leurs effets et d'optimiser la réaction. La présence d'eau a été considérée comme étant délétère à la réaction, mais a pu entraîner, dans certains cas, la formation de dihydro-oxazines au même titre que lorsque des substituants hautement stabilisants de l'oxocarbénium sont utilisés. D'autres sous-produits atypiques impliquant des réarrangements ont aussi été détectés dans des substrats particuliers et leurs origines ont été expliquées à l'aide d'arguments théoriques et mécanistiques de la chimie organique. Plusieurs perspectives découlent des résultats présentés dans ce chapitre. L'intérêt, surtout en chimie médicinale, pour de tels produits hétérocycliques a déjà été mis en évidence dans la partie introductive. Par ailleurs, la nouvelle méthode de synthèse constitue un point de départ bien établi pour explorer son étendue à des acétals et des cétals plus complexes et arborant des centres chiraux à d'autres positions. De plus, afin d'approfondir la compréhension de la réaction, il serait pertinent de mener des calculs théoriques pour mieux circonscrire le mécanisme réactionnel impliqué dans cette nouvelle méthode de synthèse. Il serait aussi judicieux d'accomplir des analyses RMN plus avancées sur les noyaux de bore (^{11}B), de fluor (^{19}F) et d'azote (avec du TMS-CN enrichi en ^{15}N) afin de potentiellement en tirer des informations précieuses sur les détails mécanistiques et les équilibres complexes qui s'y déroulent.

Le Chapitre 3 a pour sa part permis de démontrer que les tétrazoles oxabicycliques ont pu servir de composés plates-formes dérivables en une grande variété de composés utiles à la chimie de synthèse. Les alkylations ont d'abord permis d'augmenter leur niveau de substitution et de générer un centre chiral tétrasubstitué (en α du tétrazole), généralement plus difficile à engendrer en synthèse. Une réaction de β -élimination a permis d'ouvrir l'oxacycle pour offrir des tétrazoles 1,5-disubstitués chiraux fonctionnalisables et même d'obtenir des tétrazoles 5-substitués via une ozonolyse de la chaîne latérale insaturée. Une surélimination des produits issus de la β -élimination a permis l'accession à des allènes et des alcynes comme chaînes latérales en position 1 du noyau tétrazole. Ces résultats, laissent présager que l'utilisation de substrats chiraux appropriés (centre chiral sur la chaîne latérale du tétrazole oxabicyclique) pourrait mener à la synthèse d'allènes substitués par un tétrazole et possédant une chiralité axiale. Une azotation radicalaire de la position benzylique de certains tétrazoles oxabicycliques a ouvert la voie à d'autres analogues originaux, dont des tétrazoles azabicycliques. Ces derniers ont inspiré la tentative d'une nouvelle méthode de synthèse exploitant une réaction de Strecker suivie d'une cycloaddition 1,3-dipolaire, qui a donné de premiers résultats prometteurs de manière non optimale. Ce précédent est probablement une porte d'entrée vers une autre méthode de synthèse (avec diastéréosélectivité ou énantiosélectivité) utile ouvrant la porte à d'autres substrats azabicycliques aussi potentiellement hautement fonctionnalisables et diversifiables. Par ailleurs, la chaîne latérale des tétrazoles oxabicycliques a aussi été un site de diversification polyvalent qui a fait l'objet de plusieurs types d'éliminations ou de fonctionnalisations. Une des utilités les plus importantes identifiées de ces mêmes tétrazoles a certes été la fragmentation du cycle du tétrazole en présence d'une source d'hydrure afin d'obtenir des morpholines 2,6-polysubstituées de grand intérêt pour la chimie médicinale, et ce, de manière exploratoire. Cette dernière découverte a ouvert la porte à la valorisation des dérivés obtenus antérieurement dans le chapitre pour en faire de nouveaux produits par réduction du noyau tétrazole. Enfin, les 5-tétrazolylolithiums ont aussi été l'objet d'une exploration portant sur l'induction de chiralité lors de leur addition sur des aldéhydes et des cétones. De faibles diastéréosélectivités ont été observées, mais beaucoup d'investigation reste à accomplir avant de renoncer à ce projet. Il a été intéressant de noter que l'un des dérivés naphtyles issus de cette dernière démarche a permis une spiro-cyclisation en condition oxydante pour donner un faible rendement d'un composé spiro fort original. Cette

première observation devrait être exploitée davantage afin d'y trouver de nouvelles applications synthétiques, surtout en ce qui concerne la diastéréosélectivité de la fermeture de cycle, sans qu'il y ait nécessairement un tétrazole impliqué dans la chaîne chirale qui cyclise.

Enfin, au Chapitre 4, une étude théorique approfondie a permis de mieux comprendre l'équilibre tétrazole-azidoazométhine pour des composés benzo- et pyrido- diazidodiazines parents à la 6-azidotétrazolo[5,1-*a*]phthalazine (seul tétrazole naturel rapporté), un métabolite toxique du *Gymnodinium breve*. Ces composés ont démontré des particularités intrigantes en ce qui concerne leur forme favorisée moins facilement prédictible. Pour expliquer ces équilibres de manière qualitative et tenter de donner une prédiction du côté où ils se situeront, il serait possible d'invoquer des arguments classiques tels que le gain d'aromaticité, les effets électroniques de type électroattracteur ou électrodonneur, les effets stériques et les effets mésomères. Cependant, dans ces systèmes à l'équilibre, ces arguments n'ont pas permis de départager clairement et efficacement le côté favorisé. Il est alors devenu pertinent d'employer une voie plus objective passant par des modèles théoriques plus puissants et avancés afin de mieux évaluer et départager les composés favorisés. Les différents niveaux de théorie exploités dans les études de thermodynamique en DFT ont pu, dans la plupart des cas, prédire le produit favorisé. De plus, les cartes de potentiels d'ionisation locaux, les cartes de densité de la LUMO, les effets de solvant et certains paramètres permettant d'évaluer l'aromaticité (indices de Bird, ordres de liaison minimaux de Jug, indices HOMA et NICS) ont été considérés dans l'étude afin de déployer une sélection appréciable d'outils de prédiction et d'en déterminer l'efficacité. Le constat a été que certaines de ces analyses théoriques peuvent constituer de bons outils prédictifs, mais que d'autres ont des limites, qui sont principalement causées par les incertitudes inhérentes aux calculs théoriques. Dans l'optique où la 6-azidotétrazolo[5,1-*a*]phthalazine a démontré une capacité à cristalliser dans 7 formes polymorphiques, il devient intéressant de tenter de prédire l'état de l'équilibre de ce genre de composé. Il serait envisageable d'obtenir des desmotropes où l'énergie entre deux formes tautomériques serait faible et permettrait l'existence des deux tautomères pouvant se cristalliser. Il serait aussi primordial de connaître la forme favorisée dans le design de nouveaux composés bioactifs et de nouveaux matériaux. Les propriétés physico-chimiques associées à l'une ou l'autre des formes de la fonction sont nécessairement complètement différentes.

Pour terminer, la majeure partie des résultats présentés dans cet ouvrage ont été l'objet de publications scientifiques qui ont été citées. Il reste néanmoins beaucoup de résultats énumérés précédemment qui constituent des avenues vers des études scientifiques pouvant mener à d'autres articles utiles à la communauté scientifique en chimie organique.

Références bibliographiques

¹ Revues de littérature : (a) Coldham, I.; Hufton, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (7), 2765-2810. (b) Harju, K.; Yli-Kauhaluoma, J. *Recent Res. Dev. Org. Chem.* **2004**, *8*, 111-157. (c) Gothelf, K. V.; Jørgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 863. (d) Padwa, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15* (3), 123-180. (e) Huisgen, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1963**, *2* (10), 565-632.

² (a) Huisgen R. *J. Org. Chem.* **1968**, *33* (6), 2291-2297. (b) Huisgen, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1963**, *2* (11), 633-645. (c) Huisgen, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, *7* (5), 321-406.

³ (a) Houk, K. N.; Sims, J.; Watts, C. R.; Luskus, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95* (22), 7301-7315. (b) Houk, K. N.; Sims, J.; Duke, R. E.; Strozier, R. W.; George, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95* (22), 7287-7301.

⁴ (a) Sustmann, R. *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12* (29), 2717-2720. (b) Sustmann, R. *Pure Appl. Chem.* **1974**, *40* (4), 569-593.

⁵ (a) Zabrocki, J.; Smith, D. G.; Dunbar, Jr. J. B.; Iijima, H.; Marshall, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (17), 5875-5880. (b) Zabrocki, J.; Dunbar, J. B., Jr.; Marshall, K. W.; Toth, M. V.; Marshall, G. R. *J. Org. Chem.* **1992**, *57* (1), 202-209.

⁶ Revues de littérature : (a) Butler, R. N. *Tetrazoles in Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R., Rees, C. W., Scriven, E. F. V., Eds.; Pergamon: Oxford, U.K. **1996**; *Vol. 4* (14), p. 621-678. (b) Wittenberger, S. *J. Org. Prep. Proced. Int.* **1994**, *26* (5), 499-531. (c) Koldobskii, G. I.; Ostrovskii, V. A.; Popavskii, V. S. *Khim. Geterotsikl. Soedin., Sb.* **1981**, *10*, 1299-1326. Traduction : Koldobskii, G. I.; Ostrovskii, V. A.; Popavskii, V. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1981**, *17* (10), 965-988. (d) Benson, F. R. *Heterocycl. Compd.* **1967**, *8*, 1-104. (e) Benson, F. R. *Chem. Rev.* **1947**, *41* (1), 1-61. (f) Herr, R. J. *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *10* (11), 3379-3393. (g) Roh, J.; Vávrová, K.; Hrabálek, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, (31), 6101-6118. (h) Myznikov, L. V.; Hrabálek, A.; Koldobskii, G. I.; *Chem. Heterocycl. Compd.* **2007**, *43* (1), 1-9. (i) Koldobskii, G. I. *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42* (4), 469-486. (j) Koldobskii, G. I., Ostrovskii, V. A. *Russ. Chem. Rev.* **1994**, *63* (10), 797-814. (k) Sarvary, A.; Maleki, A. *Mol. Divers.* **2015**, *19* (1), 189-212. (l) Asif, M. *Pharm. Methods* **2014**, *5* (2), 39-46. (m) Sekar, V.

-
- K.; Rajendran, R. K.; Battala, S.; Kotramangalan, K.; Papareddy S. *Pharmacie Globale : International Journal of Comprehensive Pharmacy* **2015**, *2* (2), 42-47. (n) Bhalla, Y.; Puri, E.; Monga, P.; Sapra, S. *Innovations in Pharmacy-Planet* **2013**, *1* (1), 20-30. (o) Wei, C. X.; Bian, M.; Gong, G. H. *Molecules* **2015**, *20* (4), 5528-5553. (p) Gaponik, P. N.; Ivashkevich, O. A. *Chemical Problems Of The Development Of New Materials And Technologies* **2003**, (1), 193-233. (q) Neochoritis, C. G.; Zhao, T.; Dömling, A. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (3), 1970-2042. (r) Yet. L. *Prog. Heterocycl. Chem.* **2003**, *15*, 206-229.
- ⁷ (a) Bladin, J. A. *Ber.* **1885**, *18* (1), 1544-1551. (b) Bladin, J. A. *Ber.* **1885**, *18* (2), 2907-2912. (c) Bladin, J. A. *Ber.* **1892**, *25* (1), 1411-1413. (d) Bamberger, E.; De Gruyter, P. *Ber.* **1893**, *26* (3), 2385-2397.
- ⁸ (a) Carboni, B.; Tonnard, F.; Carrie, R. *B. Soc. Chim. Fr.* **1987**, *3*, 525-530. (b) Rademacher, P.; Carboni, B.; Carrié, R.; Heymanns, P.; Rainer, P. *Chem. Ber.* **1988**, *121* (7), 1213-1217. (c) L'abbé, G.; Vermeulen, G.; Flémal, J.; Toppet, S. *J. Org. Chem.* **1976**, *41* (10), 1875-1876. (d) Kang, H.-Y.; Cho, Y. S.; Lee, W.; Koh, H. Y.; Chang, M. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1990**, *11* (6), 543-546.
- ⁹ Krageloh, K.; Anderson, G. H.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (20), 6015-6021.
- ¹⁰ Světlík, J.; Martvoň, A.; Leško, J. *Chem. Zvesti* **1979**, *33* (4), 521-527.
- ¹¹ Fischer, G. W.; Herrmann, M. *J. Prakt. Chem.* **1988**, *330* (6), 963-973.
- ¹² Wong, M. W.; Leung-Toung, R.; Wentrup, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (6), 2465-2472.
- ¹³ (a) Mazurek, A. P.; Osman, R. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89* (3), 460-463. (b) Lumbroso, H.; Liegeois, C.; Pappalardo, G. C.; Grassi, A. *J. Mol. Struct.* **1982**, *82* (3-4), 283-294.
- ¹⁴ Rażyńska, A.; Tempczyk, A.; Grzonka, Z. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1985**, *81*, 1555-1563.
- ¹⁵ William, D. K.; Gold, L. P. *J. Mol. Spectrosc.* **1974**, *49* (3), 423-431.
- ¹⁶ Balabin, R. M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131* (15), 154307/1-154307/8.
- ¹⁷ Sadlej-Sosnowska, N.; *J. Org. Chem.* **2001**, *66* (26), 8737-8743.
- ¹⁸ (a) Butler, R. N.; Garvin, V. C.; Lumbroso, H.; Liegeois, C.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, (4), 721-725. (b) Zhaoxu C.; Heming, X.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1998**, *453*(1-3), 65-70.
- ¹⁹ Trifonov, R. E.; Ostrovskii, V. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42* (11), 1585-1605.

-
- ²⁰ (a) Elguero, J.; Katritzky, A. R. ; Denisko, O. V. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2000**, *76*, 1-84. (b) Minkin, V. I.; Garnovskii, A. D.; Elguero, J.; Katritzky, A. R.; Denisko, O. V. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2000**, *76*, 157-323. (c) Elguero, J.; Marzin, C.; Katritzky, A. R.; Linda, P. *The Tautomerism of Heterocycles*, Academic Press, New York, **1976**, 655 p.
- ²¹ Wofford, D. S.; Forkey, D. M.; Russell, J. G. *J. Org. Chem.* **1982**, *47* (26), 5132-5137.
- ²² Moore, D. W.; Whittaker, A. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82* (18), 5007-5008.
- ²³ Elguero, J.; Marzin, C.; Roberts, J. D.; *J. Org. Chem.* **1974**, *39* (3), 357-363.
- ²⁴ Witanowski, M.; Stefaniak, L.; Januszewski, H.; Grabowski, Z. *Tetrahedron* **1972**, *28* (3), 637-653. (b) Witanowski, M.; Stefaniak, L.; Webb, G. A. *J. Magn. Reson.* **1979**, *36* (2), 227-237.
- ²⁵ (a) Claridge, T. D. W. *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Tetrahedron Organic Chemistry, **2009**, Vol.27, Series Editors: Bäckvall, J. E.; Baldwin, J. E.; Williams, R. M. Second Edition, Elsevier, Oxford, 383 p. (b) Becker E. D. *High Resolution NMR - Theory and Chemical Applications* **2000**, Third Edition, Academic Press, San Diego, 424 p. (c) Witanowski, M. *Pure Appl. Chem.* **1974**, *37* (1-2), 225-233. (d) Bojarska-Olejniak, E.; Stefaniak, L.; Witanowski, M.; Webb, G. A. *Bull. Pol. Acad. Sci., Ser. Sci. Chim.* **1985**, *33* (9-10), 375-378. (e) Witanowski, M.; Stefaniak, L.; Webb, G. A. *Ann. R. NMR Spectro.* **1987**, *18*, 1-211. (f) Cavadini, S.; Lupulescu, A.; Antonijevic, S.; Bodenhausen, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (24), 7706-7707.
- ²⁶ (a) Bojarska-Olejniak, E.; Stefaniak, L.; Witanowski, M.; Webb, G. A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59* (10), 3263-3265. (b) Naumenko, V. N.; Koren, A. O.; Gaponik, P. N. *Magn. Reson. Chem.* **1992**, *30* (6), 558-560. (c) Nelson, J. H.; Takach, N. E.; Henry, R. A.; Moore, D. W.; Tolles, W. M.; Gray, G. A. *Magn. Reson. Chem.* **1986**, *24* (11), 984-994. (d) Bojarska-Olejniak, E.; Stefaniak, L.; Witanowski, M.; Hamdi, B. T.; Webb, G. A. *Magn. Reson. Chem.* **1985**, *23* (3), 166-169.
- ²⁷ (a) McCrone, W. C.; Grabar, D.; Lieber, E. *Anal. Chem.* **1951**, *23* (3), 543. (b) Van Der Putten, N.; Heijdenrijk, D.; Schenk, H.; *Acta Crystallogr. C* **1974**, *3* (2), 321-322. (c) Goddard, R.; Heinemann, O.; Kruger, C. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1997**, *C53* (5), 590-592.

-
- ²⁸ (a) Elguero, J. *J. Org. Chem.* **2021**, *86* (20), 14160-14168. (b) Elguero, J. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (11), 4731-4738. (c) Claramunt, R. M.; López, C.; Sanz, D.; Elguero, J.; Alkorta, I.; *J. Mol. Struct.* **2022**, *1261*, 132883.
- ²⁹ (a) Bauer, M.; Harris, R. K.; Rao, R. C.; Apperley, D. C.; Rodger, C. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, (3), 475-482. (b) Scriven, E. F. V.; Ramsden, C. A. *Advances in Heterocyclic Chemistry – Heterocyclic Chemistry in the 21st Century: A Tribute to Alan Katritzky*, 1st Ed., Elsevier, Academic Press, Oxford, London, San Diego, Cambridge, **2016**, 338 p. (c) Katritzky, A. R.; Ramsden, C. A.; Joule, J. A.; Zhdankin, V. V.; *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, 3rd Ed. Elsevier, Oxford, **2010**, 1010 p.
- ³⁰ Revue de littérature: Tišler, M. *Synthesis* **1973**, (3), 123-136.
- ³¹ (a) Hegarty, A. F.; Brady, K.; Mullane, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1980**, 535-540. (b) Hegarty, A. F.; Mullane, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 913-913.
- ³² Zecchi, G. *Synlett* **1992**, (11), 858-860.
- ³³ Ito, S.; Tanaka, Y.; Kakehi, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57* (2), 539-543.
- ³⁴ (a) Herbst, R. M. *Essays in Biochemistry*; J. Wiley and Sons, New York, **1956**, p. 141-155. (b) Allen, F. H.; Groom, C. R.; Liebeschuetz, J. W.; Bardwell, D. A.; Olsson, T. S. G.; Wood P. A.; *J. Chem. Inf. Model.* **2012**, *52* (3), 857-866. (c) Lu, M. C.; Tan, S. J.; Ji, J. A.; Chen, Z. Y.; Yuan, Z. W.; You, Q. D.; Jiang Z. Y. *ACS Med. Chem. Lett.* **2016**, *7* (9), 835-840. (d) Revue de littérature : Ballatore, C.; Huryn, D. M.; Smith III, A. B. *ChemMedChem* **2013**, *8*, 385-395.
- ³⁵ Hay, B. C. H.; Abell, A. D. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42* (33), 5641-5644.
- ³⁶ Mohite P. B.; Bhaskar V. H. *Int. J. PharmTech Res.* **2011**, *3* (3), 1557-1566.
- ³⁷ Revue de littérature : Patani, G. A.; LaVoie, E. J. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (8), 3147-3176.
- ³⁸ Ostrovskii, V. A.; Koldobskii, G. I.; Shirokova, N. P.; Poplavskii, V. S. *Khim. Geterotsikl. Soedin., Sb.* **1981**, *4*, 559-562. Traduction : Ostrovskii, V. A.; Koldobskii, G. I.; Shirokova, N. P.; Poplavskii, V. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1981**, *17* (4), 412-416.
- ³⁹ Franz, R. G. *AAPS PharmSci.* **2001**, *3* (2), 1-13.
- ⁴⁰ Hansch, C.; Leo, A.; Hoekman, D. H. *Exploring QSAR : Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology*, ACS Professional Reference Book, Washington, DC, **1995**.
- ⁴¹ (a) Kraus, J. L.; *Pharmacol. Res. Commun.* **1983**, *15* (2), 183-189. (b) Kraus, J. L.; Faury, P.; Charvet, A. S.; Camplo, M. *Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol.* **1994**, *83* (2), 209-222.

(c) Costantino, G.; Maltoni, K.; Marinozzi, M.; Camaioni, E.; Prezeau, L.; Pin, J. P.; Pellicciari, R. *Bioorg. Med. Chem.* **2001**, *9* (2), 221-227.

⁴² Kenny, P. W. *J. Chem. Inf. Mod.* **2009**, *49* (5), 1234-1244.

⁴³ (a) Noda, K.; Saad, Y.; Kinoshita, A.; Boyle, T. P.; Graham, R. M.; Husain, A.; Karnik, S. S. *J. Biol. Chem.* **1995**, *270* (5), 2284-2289. (b) Goldgur, Y.; Craigie, R.; Cohen, G. H.; Fujiwara, T.; Yoshinaga, T.; Fujishita, T.; Sugimoto, H.; Endo, T.; Murai, H.; Davies, D. R. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96* (23), 13040-13043.

⁴⁴ (a) García, G.; Rodríguez-Puyol, M.; Alajarín, R.; Serrano, I.; Sánchez-Alonso, P.; Griera, M.; Vaquero, J. J.; Rodríguez-Puyol, D.; Álvarez-Builla, J.; Díez-Marqués, M. *J. Med. Chem.* **2009**, *52* (22), 7220-7227. (b) Wexler, R. R.; Greenlee, W. J.; Irvin, J. D.; Goldberg, M. R.; Prendergast, K.; Smith, R. D.; Timmermans, P. B. M. W. M. *J. Med. Chem.* **1996**, *39* (3), 625-656.

⁴⁵ (a) Chu, S. S. *Drugs Future* **1985**, *10*, 632-635 (b) Cannon, J. R.; Eacho, P. I. *Biochem. J.* **1991**, *280* (2), 387-391. (c) Marshall, W. S.; Goodson, T.; Cullinan, G. J.; Swanson-Bean, D.; Haisch, K. D.; Rinkema, L. E.; Fleisch, J. H. *J. Med. Chem.* **1987**, *30* (4), 682-689. (d) Zhang, M. Q.; Zwaagstra, M. E.; Nederkoorn, P. H. J.; Timmerman, H. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1997**, *7* (10), 1331-1336.

⁴⁶ Kelley, M.; Groth-Watson, A.; Knoble, D.; Kornbrust, D. *Fundam. Appl. Toxicol.* **1994**, *23* (2), 298-303.

⁴⁷ (a) Ornstein, P. L.; Arnold, M. B.; Allen, N. K.; Bleisch, T.; Borromeo, P. S.; Lugar, C. W.; Leander, J. D.; Lodge, D.; Schoepp, D. D. *J. Med. Chem.* **1996**, *39* (11), 2219-2231. (b) Schoepp, D. D.; Lodge, D.; Bleakman, D.; Leander, J. D.; Tizzano, J. P.; Wright, R. A.; Palmer, A. J.; Salhoff, C. R.; Ornstein, P. L. *Neuropharmacology*, **1995**, *34* (9), 1159-1168.

⁴⁸ Peet, N. P.; Baugh, L. E.; Sunder, S.; Lewis, J. E.; Matthews, E. H.; Olberding, E. L.; Shah, D. N. *J. Med. Chem.*, **1986**, *29* (11), 2403-2409.

⁴⁹ Herbst, R. M.; McManus, J. M. *J. Org. Chem.* **1959**, *24* (11), 1643-1649.

⁵⁰ Kojro, E.; Willhardt, I.; Rombach, A.; Grzonka, Z.; Hermann, P. *FEBS Lett.* **1987**, *212* (1), 83-86.

⁵¹ (a) Holland, G. F.; Pereira, J. N. *J. Med. Chem.* **1967**, *10* (2), 149-154. (b) Nohara, A. *Drugs Affecting the Respiratory System*, Ed.: D. L. J. Temple, ACS, Washington DC, **1980**, Vol. 118, p. 125-144. (c) Davi, H.; Tronquet, C.; Miscoria, G.; Perrier, L.; Dupont, P.; Caix, J.; Simiand,

-
- J.; Berger, Y. *Drug Metab. Dispos.* **2000**, *28* (1), 79-88. (d) Fidgor, S. K.; Witteneau, von M. S. *J. Med. Chem.* **1967**, *10* (6), 1158-1159.
- ⁵² (a) Yu, K. L.; Johnson, R. L. *J. Org. Chem.* **1987**, *52* (10), 2051-2059. (b) Valle, G.; Crisma, M.; Yu, K. L.; Toniolo, C.; Mishra, R. K.; Johnson, R. L. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1988**, *53*, 2863-2876. (c) Lebl, M.; Slaninova, J.; Johnson, R. *Int. J. Pept. Prot. Res.* **1989**, *33* (1), 16-21.
- ⁵³ Shapovalov, M.; Vucetic, S.; Dunbrack, R. L. Jr. *PLOS Comput. Biol.* **2019**, March 7, 32 p.
- ⁵⁴ (a) Marshall, G. R.; Humblet, C.; Van Opdenbosch, N.; Zabrocki, J. *Synth., Struct., Funct., Proc. Am. Pept. Symp., 7th* Rich, D. H.; Gross, E., Eds.; Pierce Chemical: Rockford, IL, **1981**, p. 669-672. (b) Smith, G. D.; Zabrocki, J.; Flak, T. A.; Marshall, G. R. *Int. J. Pept. Prot. Res.* **1991**, *37* (3), 191-197.
- ⁵⁵ (a) Brevet Belge: Otsuka Pharmaceutical Co., Ltd., Japan, **1979**, 47 p. (b) Hiatt, W. R. *Vasc. Med.* **1997**, *2* (3), 257-262.
- ⁵⁶ Rajasekaran, A.; Thampi, P. P. *Eur. J. Med. Chem.* **2004**, *39* (3), 273-279.
- ⁵⁷ Davulcu, A.; McLeod, D.; Li, J.; Katipally, K.; Littke, A.; Doubleday, W.; Xu, Z.; McConlogue, C.; Lai, C.; Gleeson, M.; Schwinden, M.; Parsons, R. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4068-4079.
- ⁵⁸ (a) Panday, N.; Meyyappan, M.; Vasella, A. *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83* (3), 513-538. (b) Panday, N.; Vasella, A. *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83* (6), 1205-1208. (c) Vonhoff, S.; Piens, K.; Pipelier, M.; Braet, C.; Claeysens, M.; Vasella, A. *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82* (6), 963-980. (d) Vonhoff, S.; Vasella, A. *Synth. Commun.* **1999**, *29* (4), 551-560. (e) Heightman, T. D.; Ermert, P.; Klein, D.; Vasella, A. *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78* (2), 514-532. (f) Ermert, P.; Vasella, A.; Weber, M.; Rupitz, K.; Withers, S. G. *Carbohydr. Res.* **1993**, *250* (1), 113-128. (g) Ermert, P.; Vasella, A. *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74* (8), 2043-2053.
- ⁵⁹ (a) Powers, R. A.; Shoichet, B. K. *J. Med. Chem.*, **2002**, *45* (15), 3222-3234. (b) Lee, P. Y.; Chang, W. N.; Lu, C. H.; Lin, M. W.; Cheng, B. C.; Chien, C. C.; Chang, C. J.; Chang, H. W. *J. Antimicrob. Chemother.* **2003**, *51* (4), 957-962.
- ⁶⁰ Yoshida, T.; Murakami, K.; Uchida, K.; Harada, Y. *Drugs Today* **1989**, *25* (7), 487-499.
- ⁶¹ Brevet Allemand: Ochiai, M.; Morimoto, A.; Okada, T. *Ger. Offen.* **1979**, DE 2900961 A1 19790719, 35 p.

-
- ⁶² (a) Waisser, K.; Kuneš, J.; Hrabálek, A.; Odlerová, Z. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1994**, *59* (1), 234-238. (b) Waisser, K.; Kuneš, J.; Hrabálek, A.; Macháček, M.; Odlerová, Z. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1996**, *61* (5), 791-798. (c) Waisser, K.; Adamec, J.; Kuneš, J.; Kaustova, J. *Chem. Pap.* **2004**, *58* (3), 214-219.
- ⁶³ Häbich, D. *Synthesis* **1992**, (4), 358-360.
- ⁶⁴ Huang, R. Q.; Bell-Horner, C. L.; Dibas, M. I.; Covey, D. F.; Drewe, J. A.; Dillon, G. H. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **2001**, *298* (3), 986-995.
- ⁶⁵ (a) Uchida, M.; Komatsu, M.; Morita, S.; Kanbe, T.; Yamasaky, K.; Nakagawa, K. *Chem. Pharm. Bull.* **1998**, *37* (2), 322-326. (b) Uchida, M.; Komatsu, M.; Morita, S.; Kanbe, T.; Yamasaky, K.; Nakagawa, K. *Chem. Pharm. Bull.* **1998**, *37* (4), 958-961.
- ⁶⁶ (a) Ashton, W. T.; Cantone, L. C.; Meurer, L. C.; Tolman, R. L.; Greenlee, W. J.; Patchett, A. A.; Lynch, R. J.; Schorn, T. W.; Strouse, J. F.; Sieg, P. K. *J. Med. Chem.* **1992**, *35* (11), 2103-2112.
- ⁶⁷ (a) Grief, S.; Forche, G. *Wien. Med. Wochenschr. (1946)* **1976**, *126* (32-35), 497-499. (b) Schuetz, A. N.; Brasso, W. B.; Crandon, J. L.; Hardy, D. J.; Jenkins, S. G.; Jones, R. N.; Knapp, C. C.; Reller, L. B. *Diagn. Micr. Infec. Dis.* **2013**, *77* (4), 381-382.
- ⁶⁸ Revue de littérature: Zhivich, A. B.; Koldobskii, G. I.; Ostrovskii, V. A. *Khim. Geterotsikl. Soedin., Sb.* **1990**, *12*, 1587-1599. Traduction : Zhivich, A. B.; Koldobskii, G. I.; Ostrovskii, V. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1990**, *26* (12), 1319-1328.
- ⁶⁹ Revues de littérature: (a) Daniel, D. S. *The Chemistry of Tetrazolium Salts. In: Muthyala, R. (eds) Chemistry and Applications of Leuco Dyes. Topics in Applied Chemistry*, **2002**, Springer, Boston, MA., 207-296. (b) Buzykin, B. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2010**, *46* (9), 1043-1062.
- ⁷⁰ Koldobskii, G. I.; Zhivich, A. B.; Ostrovskii, V. A. *Zh. Obshch. Khim.* **1992**, *62* (1), 3-14.
- ⁷¹ Revues de littérature: (a) Berridge, M. V.; Herst, P. M.; Tan, A. S. *Biotechnol. Annu. Rev.* **2005**, *11*, 127-152. (b) Veeman, G. E. *Pharm. Weekblad* **1981**, *116* (4), 109-119. (c) Altman, F. P. *Prog. Histochem. Cytochem.* **1976**, *9* (3), 1-51. (d) Marshall, N. J.; Goodwin, C. J.; Holt, S. J. *Growth Regulat.* **1995**, *5* (2), 69-84. (e) Scudiero, D. A.; Shoemaker, R. H.; Paull, K. D.; Monks, A.; Tierney, S.; Nofziger, T. H.; Currens, M. J.; Seniff, D.; Boyd, M. R. *Cancer Res.* **1988**, *48* (17), 4827-4833.
- ⁷² (a) Moir, A.; Boland, F.; O'Rourke, M.; Foster, S. *Methods for rapid screening of properties: spore resistance and germination* Ed. Schumann, W.; Ehrlich, S. D.; Ogasawara, N., dans:

Functional Analysis of Bacterial Genes **2001**, 163-165. (b) Marcos-Filho, J. *Sci. Agric.* **2015**, *72* (4), 363-374.

⁷³ Stasia, M. J.; Cathebras, P.; Lutz, M. F.; Durieu, I. *Rev. Med. Interne* **2009**, *30*, 221-232.

⁷⁴ Revue de littérature: (a) Morse, E. E.; Katz, A. J. *Ann. Clin. Lab. Sci.* **1974**, *4* (5), 402-406. (b) Nageev, B. S.; Shubich, M. G. *Lab. Delo.* **1981**, (4), 195-198.

⁷⁵ Welz, R.; Muller, S. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43* (5), 795-797.

⁷⁶ Stawinski, J.; Hozumi, T.; Narang, S. A.; Bahl, C. P.; Wu, R. *Nucleic Acids Res.* **1977**, *4* (2), 353-372.

⁷⁷ (a) Hirose, T.; Crea, R.; Itakura, K. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19* (28), 2449-2452. (b) Takaku, H.; Nomoto, T.; Sakamoto, Y.; Hata, T. *Chemistry Lett.* **1979**, *8* (10), 1225-1228. (c) Takaku, H.; Yoshida, M. *J. Org. Chem.* **1981**, *46* (3), 589-593.

⁷⁸ (a) Pon, R. T. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28* (32), 3643-3646. (b) Beaucage, S. L.; Iyer, R. P. *Tetrahedron* **1993**, *49* (46), 10441-10488.

⁷⁹ (a) Garegg, P. J.; Regberg, T.; Stawinski, J.; Stroemberg, R. *Chem. Scr.* **1986**, *26* (1), 59-62. (b) Dahl, B. H.; Nielsen, J.; Dahl, O. *Nucleic Acids Res.* **1987**, *15* (4), 1729-1743. (c) Berner, S.; Muehlegger, K.; Seliger, H. *Nucleosides Nucleotides* **1988**, *7* (5-6), 763-767.

⁸⁰ Himo, F.; Demko, Z. P.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12210-12216.

⁸¹ (a) Huisgen, R.; Mloston, G.; Langhals, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (2), 6401-6402. (b) Siadati, S. A. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56* (34), 4857-4863.

⁸² Carpenter, W. R.; *J. Org. Chem.* **1962**, *27* (6), 2085-2088.

⁸³ (a) Fleming, I. *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions* (Reference Edition), **2010**, John Wiley & Sons, United Kingdom, 514 p.

⁸⁴ Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41* (12), 2110-2113.

⁸⁵ Aldhoun, M.; Massi, A.; Dondoni, A. *J. Org. Chem.* **2008**, *73* (24), 9565-9575.

⁸⁶ Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002** *41* (12), 2113-2116.

⁸⁷ (a) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40* (11), 2004-2021. (b) Kolb, H. C.; Sharpless, K. B. *Drug Discov. Today* **2003**, *8* (24), 1128-1137. (c) Hein, C. D.; Liu, X. M.; Wang, D.; *Pharm. Res.* **2008**, *25* (10), 2216-2230.

⁸⁸ Bosch, L.; Vilarrasa, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46* (21), 3926-3930.

⁸⁹ Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Moll, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, (3), 422-428.

-
- ⁹⁰ Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M.; Faraji, A. R.; Bayat, Y. *Tetrahedron* **2010**, *66* (21), 3866-3870.
- ⁹¹ Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M. *Synth. Commun.* **2010**, *40* (21), 3159-3167.
- ⁹² Nasrollahzadeh, M.; Habibi, D.; Shahkarami, Z.; Bayat, Y. *Tetrahedron* **2009**, *65* (51), 10715-10719.
- ⁹³ (a) von Kereszty, V.; Wolf, E. (1935) German Patent 611,692. (b) *Chem. Abstr.* **1935**, *29*, 5994. (c) U.S. Patent 2,020,937, Chinoin (1935). (d) *Chem. Abstr.* **1936**, *30*, 575.
- ⁹⁴ Smith, P. A. S.; Clegg, J. M.; Hall, J. H. *J. Org. Chem.* **1958**, *23* (4), 524-529.
- ⁹⁵ (a) Davis, G. B.; Brandstetter, T. W.; Smith, C.; Hackett, L.; Winchester, B. G.; Fleet, G. W. *J. Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (41), 7507-7510. (b) Davis, G. B.; Nash, R. J.; Watson, A. A.; Smith, C.; Fleet, G. W. *J. Tetrahedron* **1999**, *55* (14), 4501-4520. (c) Davis, G. B.; Brandstetter, T. W.; Hackett, L.; Winchester, B. G.; Nash, R. J.; Watson, A. A.; Griffiths, R. C.; Smith, C.; Fleet, G. W. *J. Tetrahedron* **1999**, *55* (14), 4489-4500.
- ⁹⁶ Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *Org. Lett.* **2001**, *3* (25), 4091-4094.
- ⁹⁷ (a) Himo, F.; Demko, Z. P.; Noodleman, L.; Sharpless, B. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (33), 9983-9987. (b) Noodleman, L.; Demko, Z. P.; Himo, F. *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (23), 9076-9080.
- ⁹⁸ Couty, F.; Durrat, F.; Prim, D. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45* (19), 3725-3728.
- ⁹⁹ Ek, F.; Manner, S.; Wistrand, L. G.; Frejd, T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69* (4), 1346-1352.
- ¹⁰⁰ Ek, F.; Axelsson, O.; Lars-Göran, W.; Frejd, T. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (18), 6376-6381.
- ¹⁰¹ Bliznets, I. V.; Shorshnev, S. V.; Aleksandrov, G. G.; Stepanov, A. E.; Lukyanov, S. M. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45* (49), 9127-9130.
- ¹⁰² Borah, P.; Naidu, P. S.; Bhuyan, P. J. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53* (37), 5034-5037.
- ¹⁰³ (a) Xiao, J.; Zhang, X.; Wang, D.; Yuan, C. *J. Fluor. Chem.* **1999**, *99* (1), 83-85. (b) Aly, A. A.; Shaker, R. M. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46* (15), 2679-2682. (c) Pokhodylo, N. T.; Teslenko, Y. O.; Matychuk, V. S.; Obushak, M. D. *Synthesis* **2009**, (16), 2741-2748. (d) Hegarty, A. F.; Tynan, N. M.; Fergus, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **2002**, (7), 1328-1334. (e) Schroeter, G. *Ber.* **1910**, *42* (2), 2336-2349. (f) Boehringer, H.; Fischer, H. *J. Ber.* **1962**, *95* (10), 2546-2556. (g) Wu, D. Y.; Herbst, R. M. *J. Org. Chem.* **1952**, *17* (9), 1216-1227. (h) Harvill, E. K.; Herbst, R. M.; Schreiner, E. C.; Roberts, C. W. *J. Org. Chem.* **1950**, *15* (3), 662-670.

-
- ¹⁰⁴ (a) Katritzky, A. R.; Cai, C.; Singh, S. K. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (9), 3375-3380. (b) Katritzky, A. R.; Cai, C.; Meher, N. K. *Synthesis* **2007**, (8), 1202-1208.
- ¹⁰⁵ Abell A. D.; Foulds G J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, (17), 2475-2482.
- ¹⁰⁶ Kennedy, L. J. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51* (15), 2010-2013.
- ¹⁰⁷ (a) Hernández, A. S.; Cheng, P. T. W.; Musial, C. M.; Swartz, S. G.; George, R. J.; Grover, G.; Slusarchyk, D.; Seethala, R. K.; Smith, M.; Dickinson, K.; Giupponi, L.; Longhi, D. A.; Flynn, N.; Murphy, B. J.; Gordon, D. A.; Biller, S. A.; Robl, J. A.; Tino, J. A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17* (21), 5928-5933. (b) Duncia, J. V.; Pierce, E. M.; Santella III, J. B. *J. Org. Chem.* **1991**, *56* (7), 2395-2400.
- ¹⁰⁸ Al-Hourani, B. J.; Sharma, S. K.; Mane, J. Y.; Tuszynski, J.; Baracos, V.; Kniess, T.; Suresh, M.; Pietzsch, J.; Wuest, F. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21* (6), 1823-1826.
- ¹⁰⁹ Jedhe, G. S.; Paul, D.; Gonnade, R. G.; Santra, M. K.; Hamel, E.; Nguyen, T. L.; Sanjayan, G. J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *23* (16), 4680-4684.
- ¹¹⁰ Al-Hourani, B. J.; Sharma, S. K.; Suresh, M.; Wuest, F. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22* (6), 2235-2238.
- ¹¹¹ (a) Esikov, K. A.; Morozova, S. E.; Malin, A. A.; Ostrovskii, V. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38* (9), 1370-1373. (b) Morozova, S. E.; Esikov, K. A.; Dmitrieva, T. N.; Malin, A. A.; Ostrovskii, V. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2004**, *40* (3), 443-445. (c) Esikov, K. A.; Zubarev, V. Y.; Malin, A. A.; Ostrovskii, V. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2000**, *36* (7), 878-878.
- ¹¹² Mitsunobu, O. *Synthesis* **1981**, (1), 1-28.
- ¹¹³ Athanassopoulos, C. M.; Garnelis, T.; Vahliotis, D.; Papaioannou, D. *Org. Lett.* **2005**, *7* (4), 561-564.
- ¹¹⁴ Schroeder, G. M.; Marshall, S.; Wan, H.; Purandare, A. V. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51* (10), 1404-1406.
- ¹¹⁵ (a) Dembinski, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, (13), 2763-2772. (b) Kiankarimi, M.; Lowe, R.; McCarthy, J. R.; Whitten, J. P.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40* (24), 4497-4500.
- ¹¹⁶ Batey, R. A.; Powell, D. A. *Org. Lett.* **2000**, *2* (20), 3237-3240.
- ¹¹⁷ Nelson, D. W.; Gregg, R. J.; Kort, M. E.; Medrano, A. P.; Voight, E. A.; Wang, Y.; Grayson, G.; Namovic, M. T.; Donnelly-Roberts, D. L.; Niforatos, W.; Honore, P.; Jarvis, M. F.; Faltynek, C. R.; Carroll, W. A. *J. Med. Chem.* **2006**, *49* (12), 3659-3666.

-
- ¹¹⁸ (a) Atherton, F. R.; Lambert, R. W. *Tetrahedron* **1983**, *39* (15), 2599-2608. (b) Banert, K.; Klapötke, T. M.; Sproll, S. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, (2), 275-281.
- ¹¹⁹ Jadhav, N. C.; Jagadhane, P. B.; Patel K. N.; Telvekar, V. N. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54* (1), 101-105.
- ¹²⁰ Tomilov, Y. V.; Kostyuchenko, I. V.; Novichkov, A. I.; Shulishov, E. V. *Mendeleev Commun.* **2011**, *21* (6), 302-304.
- ¹²¹ (a) Tsuge, O.; Urano, S.; Oe, K. *J. Org. Chem.* **1980**, *45* (25), 5130-5139. (b) Holt, J.; Fiksdahl, A. *J. Heterocycl. Chem.* **2007**, *44* (2), 375-379. (c) Toselli, M.; Zanirato, P. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1992**, (9), 1101-1104.
- ¹²² (a) Horwitz, J. P.; Fisher, B. E.; Tomaszewski, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81* (12), 3076-3079. (b) Quast, H.; Nahr, U. *Chem. Ber.* **1983**, *116* (10), 3427-3437.
- ¹²³ Sakai, Y.; Ikeuchi, K.; Yamada, Y.; Wakimoto, T.; Kan, T. *Synlett* **2010**, (5), 827-829.
- ¹²⁴ (a) Percival, D. F.; Herbst, R. M. *J. Org. Chem.* **1957**, *22* (8), 925-933. (b) Vorobiov, A. N.; Gaponik, P. N.; Petrov, P. T.; Ivashkevich, O. A. *Synthesis* **2006**, (8), 1307-1312.
- ¹²⁵ Polivanova, A. G.; Shkavrov, S. V.; Churakov A. V.; Lermontov A. S.; Lermontov. S. A. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51* (32), 4205-4207.
- ¹²⁶ (a) Joo, Y. H.; Shreeve, J. M. *Org. Lett.* **2008**, *10* (20), 4665-4667. (b) Joo, Y. H.; Twamley, B.; Garg, S.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47* (33), 6236-6239.
- ¹²⁷ (a) Lovelette, C. A. *J. Heterocycl. Chem.* **1979**, *16* (3), 555-560. (b) Hajós, G.; Messmer, A.; Neszmélyi, A.; Párkányi, L. *J. Org. Chem.* **1984**, *49* (17), 3199-3203. (c) Willer, R. L. *J. Org. Chem.* **1988**, *53* (22), 5371-5374. (d) Rahimizadeh, M.; Bakavoli, M.; Gordi, Z.; Seyedi, S. M. *J. Iran. Chem. Soc.* **2011**, *8* (4), 1135-1138.
- ¹²⁸ (a) Bülow, C. *Ber.* **1909**, *42* (4), 4429-4438. (b) Busch, M.; Bauer, P. *Ber.* **1900**, *33* (1), 1058-1073. (c) Wieland, H. *Ber.* **1909**, *42* (3), 4199-4206.
- ¹²⁹ Hanessian S. *Tetrahedron Lett.*, **1967**, *8* (16), 1549-1552.
- ¹³⁰ (a) Nagai, S.; Kato, N.; Ueda, T.; Oda, N.; Sakakibara, J. *Heterocycles* **1986**, *24* (4), 907-912. (b) Atherton, F. R.; Lambert, R. W. *Tetrahedron* **1983**, *39* (15), 2599-2608.
- ¹³¹ (a) Schmidt, K. F. *Ber.*, **1924**, *57* (4), 704-706. (b) Wolff, H. *Org. React.* **1946**, *3*, 307-336. (c) Shioiri, T. *The Schmidt Reaction, In Comprehensive Organic Synthesis*, **1991**, *6*, 817-821. (d) *Schmidt Reaction, In Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, **2010**, *566*, 2503-2510.

-
- ¹³² (a) Beckmann, E. *Ber.*, **1886**, *19* (1), 988-993. (b) Donaruma, L. G.; Heldt, W. Z. *Org. React.* **1960**, *11*, 1-156. (c) Gawley, R. E. *Org. React.*, **1988**, *35*, 1-420.
- ¹³³ EI-Ahl, A. A. S.; Elmorsy, S. S.; Soliman, H.; Amer, F. A. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (40), 7337-7340.
- ¹³⁴ Salama, T. A.; EI-Ahl, A. A. S.; Khalil, A. G. M.; Girges, M. M.; Lackner, B.; Steind, C.; Elmorsy, S. S. *Monatsh. Chem.* **2003**, *134* (9), 1241-1252.
- ¹³⁵ (a) Cristau, H. J.; Marat, X.; Vors, J. P.; Pirat, J. L. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44* (15), 3179-3181.
- ¹³⁶ Hassner, A.; Fibiger, R.; Amarasekara, A. S. *J. Org. Chem.* **1988**, *53* (1), 22-27.
- ¹³⁷ Fürmeier, S.; Metzger, J. O. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, (5), 885-893.
- ¹³⁸ Georg, G. I.; Guan, X. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33* (1), 17-20.
- ¹³⁹ Soliman, H. A.; Salama, T. A. *Chin. Chem. Lett.* **2013**, *24* (5), 404-406.
- ¹⁴⁰ Chapman, N. B.; McCombie, H.; Saunders, B. C. *J. Chem. Soc.* **1945**, 929.
- ¹⁴¹ (a) Harvill, E. K.; Roberts, C. W.; Herbst, R. M.; E. *J. Org. Chem.* **1950**, *15* (1), 58-67. (b) Roberts, C. W.; Herbst, R. M.; Harvill, E. K.; E. *J. Org. Chem.* **1950**, *15* (3), 671-675.
- ¹⁴² Hajra, S.; Sinha, D.; Bhowmick, M. *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (5), 1852-1855.
- ¹⁴³ Hassner, A.; Levy, L. A.; Gault, R. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7* (27), 3119-3123.
- ¹⁴⁴ Srihari, P.; Dutta, P.; Rao, R. S.; Yadav, J. S.; Chandrasekhar, S.; Thombare, P.; Mohapatra, J.; Chatterjee, A.; Jain, M. R. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19* (19), 5569-5572.
- ¹⁴⁵ Chen, F.; Qin, C.; Cui, Y.; Jiao, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50* (48), 11487-11491.
- ¹⁴⁶ Abe, T.; Tao, G. H.; Joo, Y. H.; Huang, Y.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47* (37), 7087-7090.
- ¹⁴⁷ (a) Boyer, J. H.; McCane, D. I.; McCarville, W. J.; Tweedie, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75* (21), 5298-5300. (b) Dreikorn, B. A.; Elsasser, A. F.; Jourdan, G. P. *J. Org. Chem.* **1979**, *44* (5), 877-880.
- ¹⁴⁸ (a) Reddy, K. S.; Iyengar, D. S.; Bhalerao, U. T. *Chem. Lett.* **1983**, *12* (11), 1745-1748. (b) Andrews, D. M.; Page, T. C. M.; Peach, J. M.; Pratt, A. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, (8), 1045-1048. (c) Keith, J. M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (25), 9540-9543.
- ¹⁴⁹ Laha, J. K.; Cuny, G. D. *Synthesis* **2008**, (24), 4002-2006.
- ¹⁵⁰ Zbiral, E.; Stroh, J. *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *725* (1), 29-36.

-
- ¹⁵¹ (a) Shah, S.; Protasiewicz, J. D. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210* (1), 181-201. (b) Palacios, F.; Alonso, C.; Aparicio, D.; Rubiales, G.; de los Santos, J. M. *Tetrahedron* **2007**, *63* (3), 523-575.
- ¹⁵² Hanessian, S.; Marcotte, S.; Machaalani, R.; Huang, G. *Org. Lett.* **2003**, *5* (23), 4277-4280.
- ¹⁵³ Hanessian, S.; Huang, G.; Chenel, C.; Machaalani, R.; Loiseleur, O. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (17), 6721-6734.
- ¹⁵⁴ Chenel, C. *Approche vers la synthèse totale de la N-Malayamucine A*. **2004**, 188p. Mémoire de maîtrise en Chimie, Université de Montréal.
- ¹⁵⁵ de las Heras, F. G.; Fernández-Resca, P. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1982**, 903-906.
- ¹⁵⁶ Worch, M.; Wittmann, V. *Carbohydr. Res.* **2008**, *343* (12), 2118-2129.
- ¹⁵⁷ (a) Utimoto, K.; Horiie, T. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23* (2), 237-238. (b) Utimoto, K.; Wakabayashi, Y.; Horiie, T.; Inoue, M.; Shishiyama, Y.; Obayashi, M.; Nozaki, H. *Tetrahedron* **1983**, *39* (6), 967-973.
- ¹⁵⁸ Hanessian, S.; Simard, D.; Deschênes-Simard, B.; Chenel, C.; Haak, E. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1381-1384.
- ¹⁵⁹ Hanessian, S.; Deschênes-Simard, B.; Simard, D.; Chenel, C.; Haak, E.; Bulat, V. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82* (9), 1761-1771.
- ¹⁶⁰ *Spartan '10*, Wavefunction, Inc., 18401 Von Karman Avenue, Suite 370, Irvine, CA 92612 U.S.A. <http://www.wavefun.com/products/spartan.html>
- ¹⁶¹ Pople, J. A.; Hehre, W. J. *J. Comput. Phys.* **1978**, *27* (2), 161-168.
- ¹⁶² Sinnott, M.; Williams, A.; Page, M. *Carbohydrate Chemistry and Biochemistry: Structure and Mechanism*, Royal Society of Chemistry; 2^e Ed., **2013**, 762 p.
- ¹⁶³ Revue de littérature: Ess, D. H.; Jones, G. O.; Houk, K. N. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348* (16-17), 2337-2361.
- ¹⁶⁴ Carey, F. A.; Sundberg, R. J. «*Advanced Organic Chemistry - Part A: Structure and Mechanisms*» (5^e Édition), **2007**, New York N.Y.: Plenum Press. 1199 p.
- ¹⁶⁵ (a) Revue: Mukaiyama, T.; Murakami, M. *Synthesis* **1987**, (12), 1043. (b) Revue: Alexakis, A.; Mangeney, P. *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1* (8), 477-511.
- ¹⁶⁶ (a) Utimoto, K.; Wakabayashi, Y.; Shishiyama, Y.; Inoue, M.; Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22* (43), 4279-4280. (b) Utimoto, K.; Wakabayashi, Y.; Horiie, T.; Inoue, M.; Shishiyama, Y.; Obayashi, M.; Nozaki, H. *Tetrahedron* **1983**, *39* (6), 967-973.
- ¹⁶⁷ Kirchmeyer, S.; Merthens, A.; Arvahaghi, M.; Olah, G. A. *Synthesis* **1983**, 498-500.

-
- ¹⁶⁸ Corcoran, R. C. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31 (15), 2101-2104.
- ¹⁶⁹ Denmark, S. E.; Willson, T. M.; Almstead, N. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111 (26), 9258-9260.
- ¹⁷⁰ Lambert, J. B.; Kania, L.; Schilf, W.; McConnell, J. A. *Organometallics* **1991**, 10 (8), 2578-2584.
- ¹⁷¹ (a) Choi, V. M. F.; Elliott, J. D.; Johnson, W. S. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25 (6), 591-594. (b) Elliott, J. D.; Choi, V. M. F.; Johnson, W. S. *J. Org. Chem.* **1983**, 48 (13), 2294-2295.
- ¹⁷² Sammakia, T.; Smith, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10998-10999.
- ¹⁷³ Sammakia, T.; Smith, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7915-7916.
- ¹⁷⁴ Sammakia, T.; Smith, R. S. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2997-3000.
- ¹⁷⁵ Mori, A.; Ishihara, K.; Arai, I.; Yamamoto, H. *Tetrahedron* **1987**, 43 (4), 755-764.
- ¹⁷⁶ Holmes, C. P.; Bartlett, P. *J. Org. Chem.* **1989**, 54 (1), 98-108.
- ¹⁷⁷ Molander G. A.; Harr, J. P. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3608-3610.
- ¹⁷⁸ Bartlett, P. A.; Johnson, W. S.; Elliott, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2088-2089.
- ¹⁷⁹ (a) Denmark, S. E.; Almstead, N. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (21), 8089-8110. (b) Denmark, S. E.; Almstead, N. G. *J. Org. Chem.* **1991**, 56 (22), 6458-6467. (c) Denmark, S. E.; Almstead, N. G. *J. Org. Chem.* **1991**, 56 (22), 6485-6487.
- ¹⁸⁰ (a) Aubé, J.; Badiang, J. G. *J. Org. Chem.* **1996**, 61 (7), 2484-2487. (b) Sahasrabudhe, K.; Gracias, V.; Furness, K.; Smith, B. T.; Katz, C. E.; Reddy, D. S.; Aubé, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7914-7922. (c) Gracias, V.; Milligan, G. L.; Aubé, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8047-8048. (d) Aubé J., Milligan, G. L.; Mossman, C. J. *J. Org. Chem.* **1992**, 67 (6), 1635-1637.
- ¹⁸¹ Broeker, J. L.; Hoffmann R. W.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (13), 5006-5017.
- ¹⁸² Liu, L.; Floreancig, P. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49 (34), 5894-5897.
- ¹⁸³ (a) Pitzer, K. S. *Science*, **1945**, 101 (2635), 672. (b) Kilpatrick, J. E.; Pitzer, K. S.; Spitzer, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69 (10), 2483-2488. (c) Brown, H. C.; Fletcher, R. S.; Johannes, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73 (1), 212-221.
- ¹⁸⁴ (a) von Baeyer, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, 18 (2), 2277-2280. (b) Wiberg, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25 (4), 312-322.
- ¹⁸⁵ (a) Hughes, E. D.; Juliusburger, F.; Masterman, S.; Topley, B.; Weiss, J. *J. Chem. Soc.* **1935**, 1525-1529. (b) Hughes, E. D.; Juliusburger, F.; Scott, A. D.; Topley, B.; Weiss, J. *J. Chem. Soc.* **1936**, 1173-1175.

-
- ¹⁸⁶ Hughes, E. D.; Ingold, C. K.; Scott, A. D. *J. Chem. Soc.* **1937**, 1201-1208.
- ¹⁸⁷ (a) Hayashi, Y.; Rohde, J. J.; Corey, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (23), 5502-5503. (b) Gerrard, W.; Mooney, E. F.; Peterson, W. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29* (4), 943-949. (c) House, H. O.; Ryerson, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83* (4), 979-983.
- ¹⁸⁸ (a) Vedejs, E.; Chapman, R. W.; Fields, S. C.; Lin, S.; Schrimpf, M. R. *J. Org. Chem.* **1995**, *60* (10), 3020-3027. (b) Fernández, E.; Whiting, A. *Synthesis and Application of Organoboron Compounds* **2015**, Springer, New York, 331 p.
- ¹⁸⁹ (a) Takeo, H.; Curl, R. F. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56* (9), 4314-4317. (b) Mesmer, R. E.; Palen, K. M.; Baes, Jr. C. F. *Inorg. Chem.* **1973**, *12* (1), 89-95. (c) Melendez, F. J.; Muñoz-Caro, C.; Niño, A.; Sandoval-Lira, J.; Rangel-Huerta, A. *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, *111* (15), 4389-4399.
- ¹⁹⁰ (a) Morgan, G. T.; Tunstall, R. B. *J. Chem. Soc.* **1924**, *125*, 1963. (b) Brown, N. M. D.; Bladon, P. *J. Chem. Soc. A* **1969**, *3*, 526-532.
- ¹⁹¹ (a) Baldwin, J. E. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 734-736. (b) Baldwin, J. E.; Thomas, R. C.; Kruse, L. I.; Silberman, L. *J. Org. Chem.* **1977**, *42* (24), 3846-3852.
- ¹⁹² Agarwal, O. P. *Organic Chemistry: Reactions and Reagents*, **1996**, 26^e Édition, GOEL Publishing House, 1272 p.
- ¹⁹³ (a) Wamser, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (1), 409-416. (b) Collet, D.; Perrin, A.; Bürger, H.; Flaud, J.-M. *J. Mol. Spectrosc.* **2002**, *212* (1), 118-124.
- ¹⁹⁴ Williams, D.; Pleune, B.; Kouvetakis, J.; Williams, M. D.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (32), 7735-7741.
- ¹⁹⁵ Richard, J. P.; Rothenberg, M. E.; Jencks, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (5), 1361-1372.
- ¹⁹⁶ Eliel, E. L.; Wilen, S. H. *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, 1267 p.
- ¹⁹⁷ Maria, P.-C.; Gal, J.-F. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89* (71), 1296-1304.
- ¹⁹⁸ Huisgen, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl. Engl.* **1963**, *2* (11), 633-645.
- ¹⁹⁹ (a) Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *J. Org. Chem.* **2001**, *66* (24), 7945-7950. (b) Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *Org. Lett.*, **2002**, *4* (15), 2525-2527.
- ²⁰⁰ Nagata, W.; Yoshioka, M. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7* (18), 1913-1918.

-
- ²⁰¹ (a) Jasti, R.; Vitale, J.; Rychnovsky, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (32), 9904-9905. (b) Kopecky, D. J.; Rychnovsky, S. D. *J. Org. Chem.* **2000**, *65* (1), 191-198.
- ²⁰² Lee, H.-L.; Aubé, J. *Tetrahedron* **2007**, *63* (36), 9007-9015.
- ²⁰³ Guieu, S.; Sollogoub, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47* (37), 7060-7063.
- ²⁰⁴ March, J.; Smith, M. B. *March's Advanced Organic Chemistry*, 6^e Ed.; John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, **2007**; 2357 p.
- ²⁰⁵ (a) Tsunoda, T.; Suzuki, M.; Noyori, R. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21* (14), 1357-1358. (b) Noyori, R.; Murata, S.; Suzuki, M. *Tetrahedron* **1981**, *37* (23), 3899-3910.
- ²⁰⁶ Mendonça, G. F.; Sanseverino, A. M.; de Mattos, M. C. S. *Synthesis* **2003**, (1), 45-48.
- ²⁰⁷ Meyers, A. I.; Lawson, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23* (47), 4883-4886.
- ²⁰⁸ Hanessian, S.; Ugolini, A.; Dubé, D.; Glamyan, A. *Can. J. Chem.* **1984**, *62* (11), 2146-2147.
- ²⁰⁹ Leblanc, Y.; Fitzsimmons, B. J.; Adams, J.; Perez, F.; Rokach, J. *J. Org. Chem.* **1986**, *51* (6), 789-793.
- ²¹⁰ Hanessian, S.; Murray, P. J. *Tetrahedron* **1987**, *43* (21), 5055-5072.
- ²¹¹ Dasgupta, S.; Rivas, T.; Watson, M. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54* (47), 14154-14158.
(voir aussi les références incluses)
- ²¹² Hanessian, S.; Deschênes-Simard, B.; Simard, D. *Tetrahedron* **2009**, *65* (33), 6656-6669.
- ²¹³ (a) Popov, A. I.; Bodner, R. L. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1410-1414. (b) Popov, A. I. *Coord. Chem. Rev.* **1969**, *4*, 463-474. (c) Robinson, S. D.; Moore, D. S. *Adv. Inorg. Chem.* **1988**, *32*, 205-239.
- ²¹⁴ Williamson, A. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1851**, *77*, 37-49.
- ²¹⁵ Quast, H.; Bieber, L.; Meichsner, G.; Regnat, D. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1285.
- ²¹⁶ Sit, S. Y.; Parker, R. A.; Motoc, I.; Han, W.; Balasubramanian, N.; Catt, J. D.; Brown, P. J.; Harte, W. E.; Thompson, M. D.; Wright, J. J. *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 2982-2999.
- ²¹⁷ Revues: (a) Zhao, H.; Qu, Z.-R.; Ye, H.-Y.; Xiong, R.-G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 84-100. (b) Popova, E. A.; Trifonov, R. E.; Ostrovskii, V. A. *ARKIVOC* **2012**, (1), 45-65.
- ²¹⁸ (a) Moore, D. S.; Robinson, S. D. *Adv. Inorg. Chem.* **1988**, *32*, 171-239. (b) Klapötke, T. M.; Stein, M.; Stierstorfer, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634* (10), 1711-1723. (c) Wang, C.;

Li, J.; Fan, X.; Zhao, F.; Zhang, W.; Zhang, G.; Gao, Z. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, (6), 1012-1021.

²¹⁹ Evans D. A. in *Asymmetric Synthesis (Stereoselective Alkylation Reactions of Chiral Metal Enolates)*, **1984**, Volume 3 (Part B), Edited by James D. Morrison, Academic Press, INC, Orlando Florida, 592 p.

²²⁰ (a) Casanovas, R.; Fernández, D.; Ortega-Castro, J.; Frau, J.; Donoso, J.; Muñoz, F. *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *130* (1), 1-13. (b) Matsui, T.; Baba, T.; Kamiya, K.; Shigeta, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4181-4187.

²²¹ (a) Lee, S.; Beare, N. A.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (34), 8410-8411. (b) Moradi, W. A.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (33), 7996-8002. (c) Gooßen, L. *J. Chem. Commun.* **2001**, 669-670. (d) Lloyd-Jones, G. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41* (6), 953-956.

²²² For the related racemic 5-substituted tetrazoles, see (a) Satoh, Y.; Marcopulos, N.; *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (11), 1759-1762. (b) Satoh, Y.; Moliterni, J. *Synlett* **1998**, *5*, 528-530.

²²³ (a) Reich, H. J.; Thompson, J. L. *Org. Lett.* **2000**, *2* (6), 783-786. Dianion acétylénure: (b) Hooz, J.; Calzada, J. G.; McMaster, D. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26* (3), 271-274. (c) Medlik-Balan, A.; Klein, J. *Tetrahedron* **1980**, *36* (2), 299-304.

²²⁴ Brown, C. A.; Yamashita, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (4), 891-892.

²²⁵ (a) Saunders, M.; Telkowski, L.; Kates, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (24), 8070-8071. (b) Saunders, M.; Kates, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (24), 8071-8072. (c) Saunders, M.; Kates, M. R.; Wiberg, K. B.; Pratt, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (24), 8072-8073. (d) Revue: Siehl, H.-U. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1987**, *23*, 63-163. (e) Schlosser, M.; Stähle, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 487-489. (f) Faller, J. W.; Murray, H. H.; Saunders, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2306-2309. (g) Winchester, W. R.; Bauer, W.; Schleyer, P. v. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 177-179. (h) Fraenkel, G.; Chow, A.; Winchester, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1382-1386.

²²⁶ Reich, H. J.; Holladay, J. E.; Walker, T. G.; Thompson, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (42), 9769-9778.

-
- ²²⁷ (a) Schleyer, P. v. R. *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56* (1), 151-162. (b) Setzer, W. N.; Schleyer, P. v. R. *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353-451. (c) Dem'yanov, P.; Boche, G.; Marsch, M.; Harms, K.; Fyodorova, G.; Petrosyan, V. *Liebigs Ann.* **1995**, (3), 457-460.
- ²²⁸ Lambert, C.; Schleyer, P. v. R.; Würthwein, E.-U. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6377-6389.
- ²²⁹ Stanetty, P.; Koller, H.; Mihovilovic, M. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6833-6837.
- ²³⁰ (a) Viuf, C.; Bols, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40* (3), 623-625. (b) Baruah, M.; Bols, M. *Synlett* **2002**, 7, 1111-1112.
- ²³¹ Hassner, A.; Marinescu, L.; Bols, M. «Iodine Azide - e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis » **2005**, pas de pages données.
- ²³² Marinescu, L.; Thinggaard, J.; Thomsen, I. B.; Bols, M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9453-9455.
- ²³³ (a) Revue : Sustmann, R.; Korth, H. G. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 131-178. (b) Viehe, H. G.; Janousek, Z.; Merényi, R.; Stella, L. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 148-154.
- ²³⁴ (a) McConaghy, J. S.; Lwowski, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (10), 2357-2364. (b) Mishra, A.; Rice, S. N.; Lwowski, W. *J. Org. Chem.* **1968**, *33* (2), 481-486. (c) Lindley, J. M.; McRobbie, I. M.; Meth-Cohn, O.; Suschitzky, H. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17* (49), 4513-4516.
- ²³⁵ Gaussian 09, Revision **D.01**, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- ²³⁶ (a) Bäcktorp, C.; Hagvall, L.; Börje, A.; Karlberg, A.-T.; Norrby, P.-O.; Nyman, G. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4* (1), 101-106. (b) Bäcktorp, C.; Johnson Wass, J. R. T.; Panas, I.; Sköld, M.; Börje, A.; Nyman, G. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* (44), 12204-12212.
- ²³⁷ Maiti, S. N.; Spevak, P.; Narendra Reddy, A. V. *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 1201-1206.

-
- ²³⁸ King, A. O.; Shinkai, I. «Palladium on Carbon - e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis » **2001**, pas de page données.
- ²³⁹ Biao, L.; Xiao-An, X.; Ji-Dong, Z.; Da-Wei, M. *Chin. J. Chem.* **2005**, *23*, 1637-1640.
- ²⁴⁰ Exemple de procédure : Milne, J. E.; Jarowicki, K.; Kocienski, P. J.; Alonso, J. *Chem. Commun.* **2002**, *5*, 426-427.
- ²⁴¹ Benati, L.; Bencivenni, G.; Leardini, R.; Nanni, D.; Minozzi, M.; Spagnolo, P.; Scialpi, R. ; Zanardi, G. *Org. Lett.* **2006**, *8* (12), 2499-2502.
- ²⁴² Kamal, A.; Ramana, K. V.; Ankati, H. B.; Ramana, A. V. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43* (38), 6861-6863.
- ²⁴³ Rao, H. S. P.; Siva, P. *Synth. Commun.* **1994**, *24* (4), 549-555.
- ²⁴⁴ Kamal, A.; Rao, N. V.; Laxman, E. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38* (39), 6945-6948.
- ²⁴⁵ (a) Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2* (1), 635-646. (b) Gololobov, Y. G.; Zhmurova, I. N.; Kasukhin, L. F. *Tetrahedron* **1981**, *37* (3), 437-472. (c) Vautier, M.; Knouzi, N.; Carrie, R. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24* (8), 763-764.
- ²⁴⁶ (a) Shangguan, N; Katukojvala, S.; Grenberg, R.; Williams, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7754-7755. (b) Rosen, T.; Lico, I. M.; Chu, D. T. W. *J. Org. Chem.* **1998**, *53*, 1580-1582. (c) Fazio, F.; Wong, C.-H. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9083-9085.
- ²⁴⁷ Johnson, R. L.; Stimson, V. R. *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 1917-1920.
- ²⁴⁸ (a) Strecker, A. *Ann. Chem. Pharm.* **1850**, *75* (1), 27-45. (b) Strecker, A. *Ann. Chem. Pharm.* **1854**, *91* (3), 349-351. (c) Shibasaki, M.; Kanai, M.; Mita, K. *Org. React.* **2008**, *70*, 1-119.
- ²⁴⁹ Mojtahedi, M. M.; Abaee, M. S.; Abbasi, H. *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 429-432.
- ²⁵⁰ Shibasaki, M.; Kanai, M.; Mita, T. *Organic Reactions-The Catalytic Asymmetric Strecker Reaction*, **2008**, Vol. 70, Edited by Larry E. Overman et al., Published by John Wiley & Sons, Inc. 656 p.
- ²⁵¹ Bowden, K.; Heilbron, I. M.; Jones, E. R. H.; Weedon, B. C. L. *J. Chem. Soc.* **1946**, 39-45.
- ²⁵² Fischer, E.; Speier, A. *Chem. Ber.* **1895**, *28* (3), 3252-3258.
- ²⁵³ Appel, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, *14* (12), 801-811.
- ²⁵⁴ (a) Swallen, L. C.; Boord, C. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52* (2), 651-660. (b) Shoemaker, B. H.; Boord, C. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53* (4), 1505-1512.
- ²⁵⁵ Helferich, B.; Himmen, E. *Chem. Ber.* **1928**, *61* (8), 1825-1835.

-
- ²⁵⁶ (a) Barton, D. H. R.; McCombie, S. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, *16*, 1574-1585. (b) Crich, D.; Quintero, L. *Chem. Rev.* **1989**, *89* (7), 1413-1432.
- ²⁵⁷ Raney, M. Brevet US 1,628,190 (déposé: 14 Mai **1926** ; publié: 10 Mai **1927**).
- ²⁵⁸ Hanessian, S.; Giroux, S.; Larson, A. *Org. Lett.* **2006**, *8* (24), 5481-5484.
- ²⁵⁹ (a) Boss, R.; Scheffold, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15* (9), 558-559. (b) Liu, D.; Chen, R.; Hong, L.; Sofia, M. J. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39* (28), 4951-4954. (c) Smith, A. B.; Rivero, R. A.; Hale, K. J.; Vaccaro, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (6), 2092-2112.
- ²⁶⁰ Kamijo, S.; Huo, Z.; Jin, T.; Kanazawa, C.; Yamamoto, Y. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (16), 6389-6397.
- ²⁶¹ Duchamp, E.; Deschênes-Simard, B. Hanessian, S. *Org. Lett.* **2019**, *21* (17), 6593-6596.
- ²⁶² LaForge, R. A.; Cosgrove, C. E.; D'Adamo, A. *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 988-992.
- ²⁶³ (a) Hénin, J.; Gardent, J. *J. Heterocycl. Chem.* **1986**, *23* (4), 975-979. (b) Ermert, P.; Vasella, A. *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74* (8), 2043-2053. (c) Georg, G. I.; Guan, X. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33* (1), 17-20. (d) Heightman, T. D.; Ermert, P.; Klein, D.; Vasella, A. *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78* (2), 514-532.
- ²⁶⁴ Hanessian, S.; Lavellée, P. *Can. J. Chem.* **1975**, *53* (19), 2975-2977.
- ²⁶⁵ Revues de littérature : (a) Naim, M. J.; Alam, O.; Alam, J. M.; Alam, P.; Shrivastava, N. *Int. J. Pharmacol. Pharm. Sci.* **2015**, *3* (1), 40-51. (b) Pal'chikov, V. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, *49* (6), 787-814. (c) Al-Ghorbani, M.; Zabiulla, B. B. A.; Mamatha, S. V.; Khanum, S. A. *J. Chem. Pharm. Res.* **2015**, *7* (5), 281-301.
- ²⁶⁶ Isida, T.; Kozima, S.; Nabika, K.; Sisido, K. *J. Org. Chem.* **1971**, *36* (24), 3807.
- ²⁶⁷ (a) Quast, H.; Bieber, L.; Meichsner, G.; Regnat, D. *Chem. Ber.* **1988**, *121* (7), 1285-1290. (b) Isida, T.; Akiyama, T.; Mihara, N.; Kozima, S.; Sisido, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1973**, *46* (4), 1250-1253. (c) Isida, T.; Fujimori, S.-I.; Nabika, K.; Sisido, K.; Kozima, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1972**, *45* (4), 1246-1247.
- ²⁶⁸ (a) Quast, H.; Bieber, L.; Meichsner, G.; Regnat, D. *Chem. Ber.* **1988**, *121* (7), 1285-1290. (b) Isida, T.; Akiyama, T.; Mihara, N.; Kozima, S.; Sisido, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1973**, *46* (4), 1250-1253. (c) Isida, T.; Fujimori, S.-I.; Nabika, K.; Sisido, K.; Kozima, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1972**, *45* (4), 1246-1247.
- ²⁶⁹ Rapp, R. *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 2139-2142.

-
- ²⁷⁰ (a) Satoh, Y.; Marcopulos, N. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (11), 1759-1762. (b) Satoh, Y.; Moliterni, J. *Synlett* **1998**, *5*, 528-530.
- ²⁷¹ (a) Gaponik, P. N.; Karavai, V. P.; Grigor'ev, Y. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1985**, *21* (11), 1255-1258. (b) Voitekhovich, S. V.; Vorob'ev, A. N.; Gaponik, P. N.; Ivashkevich, O. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, *41* (8), 999-1004. (c) Gaponik, P. N.; Karavai, V. P.; Davshko, I. E.; Degtyarik, M. M.; Bogatkov, A. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1990**, *26* (11), 1274-1278.
- ²⁷² Hoppe, D.; Hense, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36* (21), 2282-2316.
- ²⁷³ (a) Bohlmann, F.; Schumann, D.; Arndt, C. *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6* (31), 2705-2711. (b) Wiewiorowski, M.; Edwards, O. E.; Bratek-Wiewiorowska, M. D. *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 1447-1457.
- ²⁷⁴ Hossain M. B.; van der Helm. D.; Sanduja, R.; Alam, M. *Acta Cryst.* **1985**, *C41*, 1199-1202.
- ²⁷⁵ Daugberjb, N.; Hansen, G.; Larsen, J.; Moestrup, Ø. *Phycologia* **2000**, *39* (4), 302-317.
- ²⁷⁶ (a) Martin, D. F.; Chatterjee, A. B. *Fish. Bull.* **1970**, *68* (3), 433-443. (b) Sasner, J. J.; Ikawa, M.; Thurberg, F.; Alam, M. *Toxicon* **1972**, *10* (2), 163-172. (c) Shimizu, Y. In "Marine Natural Products"; Scheuer, P. J., Eds.; Academic Press; New York, **1978**; *Vol. 1*, Chapter 1. (d) Nakanishi, K. *Toxicon* **1985**, *23* (3), 473-479 and references cited therein.
- ²⁷⁷ (a) Lin, Y. Y.; Risk, M.; Ray, S. M.; Van Engen, D.; Clardy, J.; Golik, J.; James, J. C.; Nakanishi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (22), 6773-6775. (b) Lee, M. S.; Repeta, D. J.; Nakanishi, K.; Zagorski, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (24), 7855-7856. (c) Spiegelstein, M. Y.; Paster, Z.; Abbott, B. C. *Toxicon* **1973**, *11* (1), 85-93. (d) Alam, M.; Trieff, N. M.; Ray, S. M.; Hudson, J. E. *J. Pharm. Sci.* **1975**, *64* (5), 865-867. (e) Alan, M.; Sanduja, R.; Hussain, M.B.; van der Helm, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (19), 5232-5234. (f) DiNovi, M.; Trainor, D. A.; Nakanishi, K.; Sanduja, R.; Alam, M. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24* (9), 855-858.
- ²⁷⁸ (a) Griffin, R. J. *Prog. Med. Chem.* **1994**, *31*, 121-232. (b) Blair, M. L.; Sperry, J. *J. Nat. Prod.* **2013**, *76* (4), 794-812. (c) Dictionary of Natural Products **1985**, 199-202.
- ²⁷⁹ (a) Katsuyama, Y.; Matsuda, K. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2020**, *59*, 62-68. (b) Guo, Y.-Y.; Li, Z.-H.; Xia, T.-Y.; Du, Y.-L.; Mao, X.-M.; Li, Y.-Q. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4420/1-4420/9. (c) Waldman, A. J.; Ng, T. L.; Wang, P.; Balskus, E. P. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (8), 5784-5863.
- ²⁸⁰ Nunez Avila, A. G.; Deschênes-Simard, B.; Arnold, J. E.; Morency, M.; Chartrand, D.; Maris, T.; Berger, G.; Day, G. M.; Hanessian, S.; Wuest J. D. *J. Org. Chem.* **2022**, *87* (10), 6680-6694.
- ²⁸¹ Stollé, V. R.; Storch, H. *J. Prakt. Chem.* **1932**, *135* (2), 128-136.

-
- ²⁸² Reynolds, G. A.; VanAllan, J. A.; Tinker, J. F. *J. Org. Chem.* **1959**, *24* (9), 1205-1209.
- ²⁸³ (a) Stern, H. C.; Matthews, J. H.; Belz, G. G. *Brit. Heart J.* **1984**, *52* (4), 435-439. (b) Bourreli, B.; Pinaud, M.; Passuti, N.; Gunst, J.-P.; Drouet, J.-C.; Remi, J.-P. *Can. J. Anaesth.* **1988**, *35* (3), 242-248.
- ²⁸⁴ Badgular, D. M.; Talawar, M. B.; Asthana, S. N.; Mahulikar, P. P. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *151* (2-3), 289-305.
- ²⁸⁵ (a) Waller, A. R.; Chasseaud, L. F.; Taylor, T. *J. Chromatogr.* **1979**, *179* (2), 392-393. (b) Jack, D. B. *J. Chromatogr.* **1979**, *179* (2), 390-391.
- ²⁸⁶ (a) Sasaki, T.; Kanematsu, K.; Murata, M. *J. Org. Chem.* **1971**, *36* (3), 446-449. (b) Temple, C.; Montgomery, J. A. *J. Org. Chem.* **1965**, *30* (3), 826-829. (c) Temple Jr., C.; McKee, R. L.; Montgomery, J. A. *J. Org. Chem.* **1965**, *30* (3), 829-834. (d) Boyer, J. H.; Chang, M. S.; Reinisch, R. F. *J. Org. Chem.* **1960**, *25* (2), 286-287. (e) Boyer J. H.; Miller Jr., E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81* (17), 4671-4673. (f) Temple Jr., C.; McKee, R. L.; Montgomery, J. A. *J. Org. Chem.* **1962**, *27* (5), 1671-1673. (g) Boyer J. H.; Hyde H. W. *J. Org. Chem.* **1960**, *25* (3), 458-459. (h) Finnegan, W. G.; Henry, R. A.; Lieber, E. *J. Org. Chem.* **1953**, *18* (7), 779-791. (i) Stanovnik, B.; Tišler, M. *Tetrahedron* **1967**, *23* (1), 387-395. (j) Stanovnik, B.; Tišler, M. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7* (22), 2403-2406. (k) Temple Jr., C.; Thorpe, M. C.; Coburn Jr., W. C.; Montgomery, J. A. *J. Org. Chem.* **1966**, *31* (3), 935-938. (l) Stanovnik, B.; Tišler, M.; Škufca, P. *J. Org. Chem.* **1968**, *33* (7), 2910-2914. (m) Temple Jr., C.; Coburn Jr., W. C.; Thorpe, M. C.; Montgomery, J. A. *J. Org. Chem.* **1965**, *30* (7), 2395-2398. (n) Stanovnik, B.; Tišler, M.; Ceglar, M.; Bah, V. *J. Org. Chem.* **1970**, *35* (4), 1138-1141. (o) Stanovnik, B.; Krbavčič, A.; Tišler, M. *J. Org. Chem.* **1967**, *32* (4), 1139-1143. (p) Temple Jr., C.; Montgomery, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86* (14), 2946-2948. (q) Kovačič, A.; Stanovnik, B.; Tišler, M. *J. Heterocycl. Chem.* **1968**, *5* (3), 351-354. (r) Stanovnik, B.; Tišler, M. *Synthesis*, **1970**, *2* (4), 180-181. (s) Temple Jr., C.; Kussner, C. L.; Montgomery, J. A. *J. Org. Chem.* **1966**, *31* (7), 2210-2215. (t) Eloy, F. *J. Org. Chem.* **1961**, *26* (3), 952-954. (u) Lieber, E.; Sherman, E.; Henry, R. A.; Cohen, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (5), 2327-2329. (v) Nagy, H. K.; Tomson, A. J.; Horwitz, J. P. *Am. Chem. Soc.* **1960**, *82* (7), 1609-1613. (w) Norris, W. P.; Henry, R. A. *J. Org. Chem.* **1964**, *29* (3), 650-660. (x) Hegarty, A. F.; Aylward, J. B.; Scott, F. I. *J. Chem. Soc. C* **1967**, 2587-2593. (y) Tišler, M. *Synthesis*, **1973**, *5* (3), 123-136. (z) Butler, R. N. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1977**, *21* (2), 323-435. (a') Hill, W. E.; Künstlinger, M.; Breitmaier, E.

Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1980**, *19* (11), 924-926. (b') Messmer, A.; Hajós, G. *J. Org. Chem.* **1981**, *46* (5), 843-846. (c') Denisov, A. Y.; Krivopalov, V. P.; Mamatyuk, V. I.; Mamaev, V. P. *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26* (1), 42-46. (d') Steinschifter, W.; Stadlbauer, W. *J. Prakt. Chem.* **1994**, *336* (4), 311-318. (e') Krivopalov, V. P.; Mamatyuk, V. I.; Nikolaenkova, E. B. *Russ. Chem. Bull.* **1995**, *44* (8), 1435-1443. (f') Huynh, M. H. V.; Hiskey, M. A.; Chavez, D. E.; Naud, D. L.; Gilardi, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (36), 12537-12543. (h') Boga, C.; Del Vecchio, E.; Forlani, L.; Mazzanti, A.; Lario, C. M.; Todesco, P. E.; Tozzi, S. *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (15), 5568-5575.

²⁸⁷ (a) Henry, R. A.; Finnegan, W. G.; Lieber, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76* (1), 88-93. (b) Henry, R. A.; Finnegan, W. G.; Lieber, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (8), 2264-2270.

²⁸⁸ (a) Lewis, F. D.; Saunders Jr., W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (25), 7033-7038. (b) Roberts, J. D. *Chem. Ber.* **1961**, *94* (1), 273-278.

²⁸⁹ Miller F. A.; Bassi, D. *Spectrochem. Acta* **1963**, *19* (2), 565-573.

²⁹⁰ (a) Pollak, A.; Polanc, S.; Stanovnik, B.; Tišler, M. *Monatsh. Chem.* **1972**, *103* (6), 1591-1603. (b) Stanovnik, B. *J. Heterocycl. Chem.* **1971**, *8* (6), 1055-1057. (c) Stanovnik, B. *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12* (34), 3211-3212. (d) Polanc, S.; Stanovnik, B.; Tišler, M. *J. Heterocycl. Chem.* **1973**, *10* (4), 565-567. (e) Moore, H. W.; Shelden, H. R. *J. Org. Chem.* **1968**, *33* (11), 4019-4024. (f) Fraunberg, K. V.; Huisgen, R. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10* (30), 2599-2602. (g) Huisgen, R.; Fraunberg, K. V. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10* (30), 2595-2598. (h) L'abbé, G. *Chem. Rev.* **1969**, *69* (3), 345-363. (i) Sankaranarayanan, J.; Rajam, S.; Hadad, C. M.; Gudmundsdottir, A. D. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23* (4), 370-375. (j) Loredó-Carrillo, S. E.; Leyva, E.; Platz, M. S.; Cárdenas-Chaparro, A.; Martínez-Richa, A. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61* (14), 151731.

²⁹¹ Stanovnik, B.; Tišler, M. *Tetrahedron* **1969**, *25* (16), 3313-3320.

²⁹² (a) Krivopalov, V. P.; Bram, S. G.; Denisov, A. Y.; Mamatyuk, V. I. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1989**, *9*, 2002-2007. (b) Krivopalov, V. P.; Bram, S. G.; Denisov, A. Y.; Mamatyuk, V. I. *Russ. Chem. Bull.* **1989**, *38* (9), 1839-1844.

²⁹³ Itai, T.; Kamiya, S. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **1963**, *11* (3), 348-355.

²⁹⁴ Boyer, J. H.; Canter, F. C. *Chem. Rev.* **1954**, *54* (1), 1-57.

-
- ²⁹⁵ (a) Guither, W. D.; Clark, D. G.; Castle, R. N. *J. Heterocycl. Chem.* **1965**, *2* (1), 67-71. (b) Lundina, I. B.; Sheinker, Y. N.; Postovskii, I. Y. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1967**, *1*, 66-69. (c) Lundina, I. B.; Sheinker, Y. N.; Postovskii, I. Y. *Russ. Chem. Bull.* **1967**, *16* (1), 60-63.
- ²⁹⁶ *Spartan '10 (Version 1.1.0)*, Wavefunction, Inc., 18401 Von Karman Avenue, Suite 370, Irvine, CA 92612 U.S.A. <http://www.wavefun.com/products/spartan.html>
- ²⁹⁷ *HyperChem(TM) Professional 8.0*, Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
- ²⁹⁸ (a) Marenich, A. V.; Olson, R. M.; Kelly, C. P.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3* (6), 2011-2033. (b) Olson, R. M.; Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3* (6), 2046-2054. (c) Chamberlin, A. C.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (29), 8651-8655.
- ²⁹⁹ (a) Burke, L. A.; Elguero, J.; Leroy, G.; Sana, M. *J. Amer. Chem. Soc.* **1976**, *98* (7), 1685-1690. (b) Sadlej-Sosnowska, N. *J. Org. Chem.* **2001**, *66* (26), 8737-8743.
- ³⁰⁰ (a) Cubero, E.; Orozco, M.; Luque, F. J. *J. Amer. Chem. Soc.* **1998**, *120* (19), 4723-4731. (b) Cubero, E.; Orozco, M.; Luque, F. J. *J. Org. Chem.* **1998**, *63* (7), 2354-2356. (c) Alkorta, I.; Blanco, F.; Elguero, J. *Tetrahedron* **2010**, *66* (27-28), 5071-5081. (d) Alkorta, I.; Blanco, F.; Elguero, J. *Tetrahedron* **2008**, *64* (17), 3826-3836. (e) Abu-Eittah, R. H.; El-Kelany, K. E. *Spectrochim. Acta, Part A* **2012**, *99*, 316-328. (f) Abu-Eittah, R. H.; Taha, F.; Hamed, M. M.; El-Kelany, K. E. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2009**, *895* (1-3), 142-147.
- ³⁰¹ (a) Alkorta, I.; Blanco, F.; Elguero, J.; Claramut, R. M. *Tetrahedron* **2010**, *66* (15), 2863-2868. (b) Kanyalkar, M.; Coutinho, E. C. *Tetrahedron* **2000**, *56* (44), 8775-8777. (c) Monajjemi, M.; Honarparvar, B.; Monajjemi, H. *J. Mex. Chem. Soc.* **2006**, *50* (4), 143-148. (d) Cmoch, P.; Wiench, J. W.; Stefaniak, L.; Webb, G. A. *J. Mol. Struct.* **1999**, *510* (1-3), 165-178. (e) Zheng, W.; Wong, N.-B.; Liang, X.; Long, X.; Tian, A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (5), 840-847. (f) Katrusiak, A.; Skierska, U.; Katrusiak, A. *J. Mol. Struct.* **2005**, *751* (1-3), 65-73.
- ³⁰² Stanovnik, B.; Tišler, M.; Stefanov, B. *J. Org. Chem.* **1971**, *36* (24), 3812-3813.
- ³⁰³ Ismail, M. M.; Abdel-Megid, M.; El-Shaer H. M. *Indian J. Heterocycl. Chem.* **1995**, *5* (1), 59-62.
- ³⁰⁴ (a) Sun, D.; Krawiec, M.; Campana, C. F.; Watson, W. H. *J. Chem. Crystallogr.* **1997**, *27* (10), 577-588. (b) Sun, D.; Watson, W. *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (12), 4082-4084.
- ³⁰⁵ Twomey, D. *Proc. R. Ir. Acad., Sect. B* **1976**, *76*, 79-85.

-
- ³⁰⁶ Krivopalov, V. P.; Denisov, A. Y.; Gatilov, Y. V.; Mamatiuk, V. I.; Mamaev, V. P. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1988**, *300* (1), 115-119.
- ³⁰⁷ (a) Hooper, D. L.; Manning, H. W.; LeFrance, R. J.; Vaughan, K. *Can. J. Chem.* **1986**, *64* (2), 250-254. (b) Bencteux, E.; Houssin, R.; Hénichart, J.-P. *J. Heterocycl. Chem.* **1997**, *34* (4), 1375-1378. (c) Angibaud, P.; Bourdrez, X.; End, D. W.; Freyne, E.; Janicot, M.; Lezouret, P.; Ligny, Y.; Mannens, G.; Damsch, S.; Mevellec, L.; Meyer, C.; Muller, P.; Pilatte, I.; Poncelet, V.; Roux, B.; Smets, G.; Van Dun, J.; Van Remoortere, P.; Venet, M.; Wouters, W. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13* (24), 4365-4369. (d) Kvaskoff, D.; Bednarek, P.; George, L.; Waich, K.; Wentrup, C. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (11), 4049-4058. (e) Jones, P.; Chambers, M. *Tetrahedron* **2002**, *58* (50), 9973-9981. (f) Barbe, J.; Boyer, G.; Carignano, I.; Elguero, J.; Galy, J.-P.; Morel, S.; Oughedani, R. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32* (46), 6709-6710; (g) Galy, J.-P.; Morel, S.; Boyer, G.; Elguero, J. *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, *33* (6), 1551-1560.
- ³⁰⁸ Wada, T.; Mochizuki, A.; Higashiya, S.; Tsuruoka, H.; Kawahara, S.; Ishikawa, M.; Sekine, M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42* (52), 9215-9219.
- ³⁰⁹ W. L. DeLano, *The PyMOL Molecular Graphics System* (2002) DeLano Scientific, Palo Alto, CA, USA. <http://www.pymol.org>.
- ³¹⁰ (a) Lübben, J.; Volkmann, C.; Grabowsky, S.; Edwards, A.; Morgenroth, W.; Fabbiani, F. P. A.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B. *Acta Crystallogr. A* **2014**, *A70*, 309-316. (b) Sheldrick, G.M. *Acta Crystallogr. A* **2008**, *A64*, 112-122.
- ³¹¹ (a) Fayet, J. P.; Vertut, M. C.; Mauret, P.; Claramunt, R. M.; Elguero, J.; Alcade, E. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, *87* (3), 189-193. (b) Faure, R.; Galy, J.-P.; Vincent, E.-J.; Fayet, J.-P.; Mauret, P.; Vertut, M.-C.; Elguero, J. *Can. J. Chem.* **1977**, *55* (10), 1728-1735.
- ³¹² (a) Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (2), 334-338. (b) Leffler, J. E. *Science* **1953**, *117*, 340-341.
- ³¹³ Elguero, J.; Faure, R.; Galy, J. P.; Vincent, E. J. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1975**, *84* (12), 1189-1196.
- ³¹⁴ Local ionization potential map is defined as the sum over orbital electron densities, $\rho_i(\mathbf{r})$ times absolute orbital energies, ϵ_i , and divided by the total electron density, $\rho(\mathbf{r})$. Sjöberg, P.; Murray, J. S.; Brinck, T.; Politzer, P. *Can. J. Chem.* **1990**, *68* (8), 1440-1443.

-
- ³¹⁵ (a) Mayr, H.; Ofial, A. R. *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77* (11), 1807-1821. (b) Mayr, H.; Kempf, B.; Ofial, A. R. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36* (1), 66-77. (c) Mayr, H.; Ofial, A. R. *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21* (7-8), 584-595.
- ³¹⁶ (a) Postovskii, I. Y.; Smirnova, N. B. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1966**, *166* (5), 1136-1139. (b) Könnecke, A.; Dörre, R.; Kleinpeter, E.; Lippmann, E. *Tetrahedron* **1979**, *35* (16), 1957-1963.
- ³¹⁷ (a) Wentrup, C. *Tetrahedron*, **1970**, *26* (21), 4969-4983. (b) Sheinker, Y. N.; Postovskii, I. Y.; Bednyagina, N. P.; Senyavia, L. B.; Lipatova, L. F. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1961**, *141* (6), 1388-1390. (c) Robba, M.; Bonhomme, M.; Dore, G. *Tetrahedron* **1973**, *29* (18), 2919-2924.
- ³¹⁸ (a) Johnson, J. A.; Thomas, H. J.; Schaeffer, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (3), 699-702. (b) Itai, T.; Ito, G. *Chem. Pharm. Bull.* **1962**, *10* (12), 1141-1145. (c) Smirnova, N. B.; Postovskii, I. Y.; Vereshchagina, N. N.; Lundina, I. B.; Mudretsova, I. I. *Khim. Geterotsikl. Soedin., Sb.* **1968**, *4* (1), 167-169. Traduction : Smirnova, N. B.; Postovskii, I. Y.; Vereshchagina, N. N.; Lundina, I. B.; Mudretsova, I. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1970**, *4* (1), 130-131.
- ³¹⁹ (a) Alcalde, E.; Claramunt, R. M. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16* (18), 1523-1524. (b) L'abbé, G. *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, *21* (3), 627-638.
- ³²⁰ Guimon, C.; Khayar, S.; Pfister-guillouzo, G.; Claramunt, R. M.; Elguero, J. *Spectrosc. Lett.* **1982**, *15* (6), 435-438.
- ³²¹ (a) Kruszewski, J.; Krygowski, T. M. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13* (36), 3839-3842. (b) Krygowski, T. M.; Cyrański, M. *Tetrahedron* **1996**, *52* (30), 10255-10264. (c) Krygowski, T. M.; Cyrański, M. *Tetrahedron* **1996**, *52* (5), 1713-1722. (d) Krygowski, T. M. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1993**, *33* (1), 70-78.
- ³²² Jug, K. *J. Org. Chem.* **1983**, *48* (8), 1344-1348.
- ³²³ (a) Bird, C. W. *Tetrahedron* **1992**, *48* (2), 335-340. (b) Bird, C. W. *Tetrahedron* **1987**, *43* (20), 4725-4730. (c) Bird, C. W. *Tetrahedron* **1985**, *41* (7), 1409-1414. (d) Bird, C. W. *Tetrahedron* **1986**, *42* (1), 89-92.
- ³²⁴ Rademacher, P. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1995**, *334* (2-3), 207-210.
- ³²⁵ (a) Gordy, W. *J. Chem. Phys.* **1947**, *15* (5), 305-310.
- ³²⁶ Shaik, S. S.; Hiberty, P. C.; Lefour, J. M.; Ohanessian, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (2), 363-374.
- ³²⁷ Jug, K.; Köster, A. M. *J. Amer. Chem. Soc.* **1990**, *112* (19), 6772-6777.

-
- ³²⁸ (a) Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. v. E. *J. Amer. Chem. Soc.* **1996**, *118* (26), 6317-6318. (b) Schleyer, P. v. R.; Jiao, H. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *28* (2), 209-218. (c) Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. v. R. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (10), 3842-3888.
- ³²⁹ Bühl, M.; Wüllen, C. v. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *247* (1-2), 63-68.
- ³³⁰ Stanger, A. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (3), 883-893.
- ³³¹ Häser, M.; Ahlrichs, R.; Baron, H. P.; Weiss, P.; Horn, H. *Theoret. Chim. Acta* **1992**, *83* (5-6), 455-470.
- ³³² (a) Solà M. *Frontiers in Chemistry-Theoretical and Computational Chemistry* **2013**, *1* (22), 1-8. (b) Ruiz-Morales, Y. *Can. J. Chem.* **2009**, *87* (10), 1280-1295.
- ³³³ (a) Mazurek, A. P.; Osman, R. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89* (3), 460-463. (b) Wong, N.-B.; Cheung, Y.-S.; Wu, D.-Y.; Ren, Y.; Tian, A.; Li, W.-K. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (25), 6077-6082.
- ³³⁴ (a) Merrick, J. P.; Moran, D.; Radom, L. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (45), 11683-11700. (b) The National Institute of Standards and Technology (NIST) is an agency of the U.S. Department of Commerce, *Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase*, <https://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>. (c) Kanchanakungwankul, S.; Zheng, J.; Alecu, I. M.; Lynch, B. J.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Database of Frequency Scale Factors for Electronic Model Chemistries*, <https://comp.chem.umn.edu/freqscale/>.
- ³³⁵ Bernstein, J.; Davey, R. J.; Henck, J. O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38* (23), 3440-3461.
- ³³⁶ Kersten, K.; Kaur, R.; Matzger, A. *IUCrJ* **2018**, *5*, 124-129.
- ³³⁷ López-Mejías, V.; Kampf, J. W.; Matzger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (24), 9872-9875.
- ³³⁸ Smaalen, S. V. *Crystallogr. Rev.* **1995**, *4* (2), 79-202.

Appendix

1. General Information.....	ii
2. Experimental Data for Chapter 2.....	iii
2.1 General Procedures.....	iii
2.2 Experimental Procedures and Characterization Data of Compounds.....	vi
2.3 Computational Details.....	lxiii
3. Experimental Data for Chapter 3.....	lxxxiii
3.1 Experimental Procedures and Characterization Data of Compounds.....	lxxxiii
3.2 Computational Details.....	clii
4. Experimental Data for Chapter 4.....	clxxvii
4.1 Computational Details.....	clxxvii
5. Negative Ion Mass Spectra.....	cdxxii
6. X-Ray Data.....	cdxxv

1. General Information

Solvents were distilled under positive pressure of dry argon before use and dried by standard methods: THF and ether, from Na/benzophenone, and CH₂Cl₂, from CaCl₂. Dried solvents were also delivered by a SDS incorporating a vacuum pump and an argon supply. All commercially available reagents were used without further purification. NMR (¹H, ¹³C) spectra were recorded on AMX-300, ARX-400, AV-700, AV-500, AV-400, and AV-300 spectrometers. Low- and high-resolution mass spectra were recorded on AEI-MS 902, MS-50 or LC-MSD TOF spectrometers using fast atom bombardment (FAB) or electrospray techniques. IR spectra were recorded on a PerkinElmer Spectrum One Version B Spectrometer. Optical rotations were recorded in a 1 dm cell at ambient temperature on a PerkinElmer Model 343. Analytical thin-layer chromatography was performed on Merck 60F₂₅₄ pre-coated silica gel plates. Visualization was performed by ultraviolet light and/or by staining with ceric ammonium molybdate or potassium permanganate. Flash column chromatography was performed using (40-60 μm) silica gel at increased pressure. Normal phase HPLC analyses were performed on Phenomenex Luna 3 μ silica(2) (3 μ silica gel) column for diastereomeric excess or a 250 x 4.60 mm Chiralpak AD-H (amylase tris-(3-5-dimethylphenylcarbonate) coated on 5 μm silica gel substrate) for enantiomeric excess. Reverse phase HPLC analyses were performed on O18 columns. All melting points are uncorrected. All evaporations were carried out under reduced pressure at 40 °C.

2. Experimental Data for Chapter 2

2.1 General Procedures

I. General method for the formation of chloro acetal or chloro ketal and azido acetal or azido ketal from diol

Aldehyde or ketone (1.0 equiv.), anhydrous CuSO_4 or anhydrous MgSO_4 (3.0 equiv.) and PTSA (monohydrate) (0.01 equiv.) were added to a stirred solution of chlorodiols or azidodiol (1.0 equiv.) in dry DCM (0.5 M). The mixture was then stirred 16 h at room temperature. A 40% NaHSO_3 solution and ether were added to the solution. The mixture was then filtered and extracted 3 times with 40% NaHSO_3 solution. The combined organic phases were washed with saturated NaCl solution, dried over Na_2SO_4 and evaporated under reduced pressure. The residue was then purified by flash chromatography (EtOAc:Hexanes, 5:95 to 10:90).

II. General method for the azidation or azidonation of chloro acetal or chloro ketal

NaN_3 (1.5 equiv.) and NaI (0.05 equiv.) were added to a stirred solution of chlorodioxolane in DMSO (1.0 M). This heterogeneous solution was stirred 16 h at 90 °C. A volume of water equal to 3 times the amount of DMSO was added, and the mixture was extracted with ethyl acetate (3 times). The combined organic layers were washed with saturated NaCl solution, dried over Na_2SO_4 and evaporated under reduced pressure. The residue was then purified by flash chromatography (EtOAc:Hexanes, 10:90).

III. General method for the formation of azido acetal or azido ketal from 1-azido-2,3-bis(trimethylsilyloxy)propane (2.214)

Aldehyde or ketone (1.0 equiv.) was added (1.0 M dichloromethane solution was made for solid starting material) to a stirred solution of **2.214** (2.0 equiv.) and TMSOTf (0.040 equiv.) in dry dichloromethane 1.0 M at -78 °C under argon atmosphere. The reaction mixture was stirred at this temperature for 4 h

and then quenched with pyridine. Evaporation under reduced pressure gave a crude gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 5:95 to 10:90)

See reference: (a) Tsunoda, T.; Suzuki, M.; Noyori, R. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21* (14), 1357-1358. (b) Noyori, R.; Murata, S.; Suzuki, M. *Tetrahedron* **1981**, *37* (23), 3899-3910.

IV. General method for the formation of oxabicyclic tetrazoles

All reactions were performed under argon atmosphere in a flame-dried round-bottom flask. TMSCN (1.2 equiv.) and then BF₃OEt₂ (2.1 equiv.) were added dropwise to a stirred solution of pure and dry azido acetal at 0 °C in dry nitromethane (0.12 M) (≥99.0% from Aldrich). The mixture was stirred at 0 °C for 30 minutes, then warmed up to room temperature. After 12 h, methanol was added (30 equiv.) and the mixture was stirred for 15 minutes. Evaporation of the solution under reduced pressure yields an oil which can be purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 80:20). To remove the remaining traces of BF₃ complexed to the tetrazole, the solution was filtered on aluminum oxide (activated, basic, Brockmann I) pad with ethyl acetate/MeOH mixture or it was recrystallized (in freezer) from MeOH:Et₂O (50:50) mixture with hexanes to reach critical concentration (MeOH:AcOEt (50:50) may be required for optically pure compounds).

Note: The reaction is sensitive to traces of water. Decomposed (dark or yellow) TMSCN is detrimental to the reaction therefore pure (colorless or light-yellow) TMSCN must be used. The BF₃OEt₂ must also be fresh and kept away from moisture under argon atmosphere to avoid hydrolysis.

V. General method for the formation of 3-azidopropyl benzylamine from benzylamine

Toluene sulfonic acid-3-azidopropyl ester (1.0 equiv.) was added to a stirred solution of benzylamine (3.0 equiv.) in acetonitrile (0.6 M) at room temperature. The mixture was then refluxed for 24 h. Evaporation under reduced pressure yielded an oil which was dissolved in ethyl acetate. The organic solution was then washed three times with 1 N NaOH and dried over anhydrous Na₂SO₄. Evaporation under reduced pressure yielded an oil which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 50:50 to 75:25).

See reference: Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *Org. Lett.* **2001**, *3* (25), 4091-4094.

VI. General method for the formation of N-(3-azidopropyl)-N-benzylcyanamide from 3-azidopropyl benzylamine

Cyanogen bromide 3 M in DCM (1.2 equiv.) was added dropwise to a stirred solution of 3-azidopropyl benzylamine and triethylamine (1.4 equiv.) in ether (0.25 M) at 0 °C. The mixture was then stirred for 10 min. The organic layer was washed with 1 N HCl 3 times, 1 N NaOH and dried over anhydrous Na₂SO₄. Evaporation under reduced pressure yielded an oil which was co-evaporated (azeotroped) 8 times with toluene (0.50 M) to yield N-(3-azidopropyl)-N-benzylcyanamide.

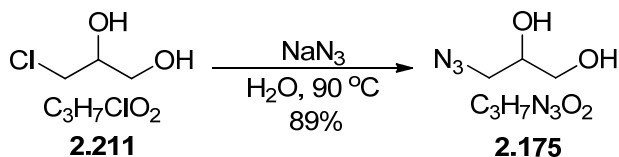
See reference: Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *Org. Lett.* **2001**, 3 (25), 4091-4094.

VII. General method for the formation of 4-benzyl-4,5,6,7-tetrahydrotetrazolo[1,5-*a*]pyrimidine from N-(3-azidopropyl)-N-benzylcyanamide

All reactions were performed under argon atmosphere in a flame-dried round-bottom flask. BF₃OEt₂ (2.1 equiv.) was added to a stirred solution of N-(3-azidopropyl)-N-benzylcyanamide (1.0 equiv.) in MeNO₂ (0.12 M) at 0 °C. The mixture was then stirred for 12 h and quenched with MeOH. Evaporation under reduced pressure yielded a gum which was purified by flash chromatography with EtOAc, rendering tetrazole as BF₃ complex. To remove the remaining traces of BF₃, the product was treated with KOH (2.0 equiv.) in EtOH (0.10 M) and the solution was evaporated under reduced pressure. THF was added and the mixture was filtered on Celite[®] and was then again evaporated under reduced pressure.

2.2 Experimental Procedures and Characterization Data of Compounds

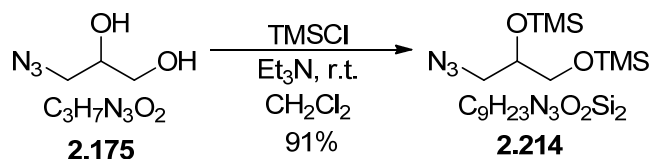
3-azidopropane-1,2-diol (**2.175**)



3-chloropropane-1,2-diol **2.211** (13.2 g, 119 mmol) and NaI (180 mg, 1.20 mmol, 0.010 equiv.) were added to a stirred solution of NaN₃ (23.3 g, 358 mmol, 3.0 equiv.) in water (216 mL, 0.55 M). The reaction mixture was then stirred at 90 °C for 36 h. Water was then removed under reduced pressure and 200 ml of ethyl acetate was added. The resulting slurry was then filtered and the remaining solid washed with ethyl acetate. The solution was dried over Na₂SO₄, filtered, and concentrated under reduced pressure rendering a colorless oil which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 80:20) to afford 3-azidopropane-1,2-diol **2.175** as colorless oil (12.4 g, 89%) and as a racemic mixture. R_f = 0.30 (EtOAc:hexanes, 80:20), ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 4.26 (s, 2H), 3.81-3.76 (m, 1H), 3.60-3.56 (dd, 1H, *J* = 3.65 Hz, 11.5 Hz), 3.51-3.46 (dd, 1H, *J* = 6.53 Hz, 11.5 Hz), 3.31-3.26 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 70.9 CH, 63.6 CH₂, 53.1 CH₂; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3390, 2930, 2525, 2104, 1651, 1645, 1634, 1444, 1416, 1349, 1268, 1107, 1045, 929.

See reference: Kazemi, F.; Kiasat, A. R.; Ebrahimi, S. *Synth. Comm.* **2003**, *33*, 999-1004.

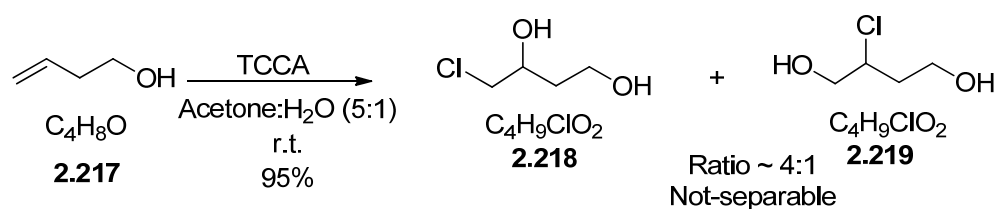
1-azido-2,3-bis(trimethylsilyloxy)propane (**2.214**)



Et₃N (10.7 mL, 76.8 mmol, 3.0 equiv.) and TMSCl (8.14 mL, 64.0 mmol, 2.5 equiv.) were added to a stirred solution of azidodiol **2.175** (3.00 g, 25.6 mmol) in dichloromethane (32.0 mL, 0.800 M) at room temperature and under an argon atmosphere. The reaction mixture was then stirred for 2 h. The resulting mixture was filtered on a silica gel pad. Evaporation under reduced pressure gave a crude oil which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 5:95) to afford **2.214** as colorless oil (6.09 g, 91%)

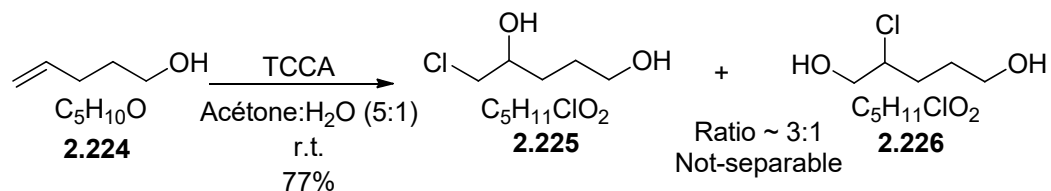
and as a racemic mixture. $R_f = 0.30$ (EtOAc:hexanes, 5:95); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 3.86-3.81 (m, 1H), 3.55-3.46 (m, 2H), 3.31 (dd, 1H, $J = 3.54$ Hz, 12.5 Hz), 3.22 (dd, 1H, $J = 6.28$ Hz, 12.5 Hz), 0.164 (s, 51/10 H), 0.163 (s, 39/10H), 0.113 (s, 51/10H), 0.112 (s, 39/10H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 72.6 CH, 64.3 CH_2 , 54.2 CH_2 , 0.27 CH_3 , -0.41 CH_3 ; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 2958, 2919, 2872, 2101, 1442, 1333, 1282, 1252, 1096, 1009, 983, 934, 843, 749, 686; ESI/MS (m/z): not found.

4-chlorobutane-1,3-diol (**2.218**) and 2-chlorobutane-1,4-diol (**2.219**)



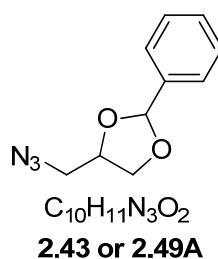
TCCA (11.2 g, 48.2 mmol, 0.34 equiv.) was added in a small part to a stirred solution of alkene **2.217** (10.2 g, 141 mmol) in acetone:H₂O (5:1, 429 mL, 0.330 M) at room temperature. The reaction mixture was then stirred for 1 h. A solution made of 7.5 g of NaHSO₃ and 20 mL of water was then added to the reaction mixture. The resulting mixture was filtered on a Celite[®] pad and the acetone removed under reduced pressure to leave a water solution with the diol. This solution was extracted 8 times with EtOAc. The combined organic extracts were washed with brine, dried over Na₂SO₄, filtered, and concentrated under reduced pressure to afford diol **2.218** and **2.219** (ratio 4:1) as a colorless oil (16.8 g, 95%) and as a racemic mixture. $R_f = 0.24$ (EtOAc:hexanes, 80:20), $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 4.12-4.08 (m, 18/10H), 4.05-3.99 (m, 8/10H), 3.81-3.73 (m, 28/10H), 3.60-3.47 (m, 16/10H), 1.86-1.80 (m, 4/10H), 1.79-1.70 (m, 16/10H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 70.5 (maj), 67.1 (min), 61.0 (min), 60.3 (maj), 59.2 (min), 50.0 (maj), 36.2 (maj), 37.5 (min); ESI/MS (m/z): not found.

5-chloropentane-1,4-diol (**2.225**) and 2-chloropentane-1,5-diol (**2.226**)



TCCA (2.37 g, 10.2 mmol, 0.44 equiv.) was added in small part to a stirred solution of alkene **2.224** (2.00 g, 23.2 mmol) in acetone:H₂O (5:1, 70.4 mL, 0.330 M) at room temperature. The reaction mixture was then stirred for 1 h. A solution made of 1.75 g of NaHSO₃ and 5 mL of water was then added to the reaction mixture. The resulting mixture was filtered on a Celite[®] pad and the acetone removed under reduced pressure to leave a water solution with the diol. This solution was extracted 5 times with EtO₂. The combined ethereal extracts were washed with brine, dried over Na₂SO₄, filtered, and concentrated under reduced pressure to afford diol **2.225** and **2.226** (ratio 3:1) as a colorless oil (2.48 g, 77%) and as a racemic mixture. $R_f = 0.24$ (EtOAc:hexanes, 80:20), ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 4.05-4.01 (m, 5/20H), 3.88-3.81 (m, 15/20H), 3.76-3.48 (m, 6H), 1.98-1.92 (m, 5/20H), 1.84-1.67 (m, 75/20H), ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 71.8 CH (maj), 67.0 CH₂ (min), 64.4 CH (min), 62.9 CH₂ (maj), 62.3 CH₂ (min), 50.2 CH₂ (maj), 31.7 CH₂ (maj), 31.0 CH₂ (min), 29.4 CH₂ (min), 29.0 CH₂ (maj), ESI/MS (m/z): not found.

4-azidomethyl-2-phenyl[1,3]-dioxolane (**2.43** or **2.49A**)



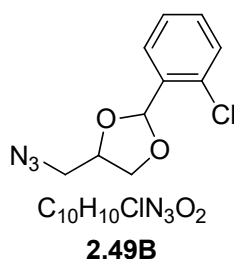
The compound was synthesized following general procedure **I** followed by procedure **II** using chlorodiol as a precursor.

Mixture of racemic diastereoisomers (4:6)

Yield (procedure **I** and **II**) from 3-chloro-1,2-diol and physical aspect: 28.2 g, 76%; colorless oil

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.67-7.47 (m, 2H), 7.46-7.38 (m, 3H), 6.00 (s, 4/10H), 5.81 (s, 6/10H), 4.46-4.25 (m, 1H), 4.26-4.08 (m, 4/10H), 4.04 (dd, 6/10H, $J = 7.1$ Hz, 8.4 Hz), 3.92 (dd, 6/10H, $J = 5.0$ Hz, 8.4 Hz), 3.78 (dd, 4/10H, $J = 6.7$ Hz, 8.49 Hz), 3.51-3.22 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 137.6 C (min), 136.8 C, 134.3 CH (min+maj), 129.6 CH (min), 129.4 CH, 129.2 CH (min), 128.9 CH, 128.3 CH, 126.6 CH (min), 126.3 CH, 126.0 CH, 104.4 CH (min), 103.8 CH, 74.9 CH, 74.8 CH (min), 67.5 CH_2 (min+maj), 52.8 CH_2 , 52.1 CH_2 (min); FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3066, 3036, 2885, 2102, 1474, 1458, 1440, 1403, 1375, 1335, 1276, 1221, 1092, 1073, 1027, 1006, 972, 916, 856, 760, 699; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 206.1.

4-azidomethyl-2-(2-chlorophenyl)[1,3]-dioxolane (2.49B)



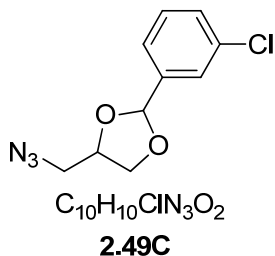
The compound was synthesized following general procedure I by using 2.0 equiv. of azidodiols.

Mixture of racemic diastereoisomers (1:1)

Yield from 3-chloro-propane-1,2-diol and physical aspect: 244 mg, 84%; colorless oil

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.69 (dd, 1/2H, $J = 1.8$ Hz, 7.2 Hz), 7.56 (dd, 1/2H, $J = 4.04$ Hz, 6.95 Hz), 7.40-7.11 (m, 3H), 6.27 (s, 1/2H), 6.10 (s, 1/2H), 4.45-4.17 (m, 1H), 4.17-4.00 (m, 1/2H), 3.95 (dd, 1/2H, $J = 3.84$ Hz, 8.22 Hz), 3.77-3.59 (m, 1/2H), 3.42-3.13 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 135.3, 134.7, 133.8, 131.1, 131.0, 130.1, 129.9, 129.3, 128.1, 127.5, 127.3, 101.5, 101.3, 75.6, 75.5, 68.0, 67.9, 53.1, 52.5; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 240.0, $[\text{M}+2+1]^+$: 242.0.

4-azidomethyl-2-(3-chlorophenyl)[1,3]-dioxolane (2.49C)



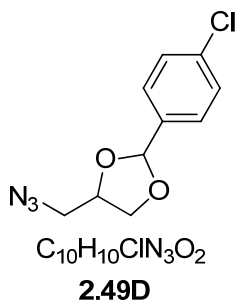
The compound was synthesized following general procedure I by using 1.5 equiv. of azidodiol.

Mixture of racemic diastereoisomers (4:6)

Yield from 3-chlorobenzaldehyde and physical aspect: 270 mg, 98%; colorless oil

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.46 (s, 6/10H), 7.43 (s, 4/10H), 7.31-7.17 (m, 3H), 5.84 (s, 4/10H), 5.62 (s, 6/10H), 4.33-4.11 (m, 1H), 4.11-3.95 (m, 4/10H), 3.95-3.84 (m, 6/10H), 3.83-3.72 (m, 6/10H), 3.72-3.55 (m, 4/10H), 3.37-3.12 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 140.5 (min), 139.7, 134.5 (min+maj), 130.2, 129.8 (min), 129.6 (min+maj), 127.1, 126.9 (min), 125.4, 125.2 (min), 103.8, 103.2 (min), 75.7, 75.4 (min), 53.1, 52.4 (min); ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 240.0, $[M+2+1]^+$: 242.0.

4-azidomethyl-2-(4-chlorophenyl)[1,3]-dioxolane (2.49D)



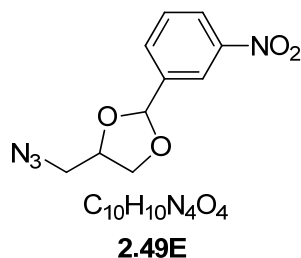
The compound was synthesized following general procedure I by using 2.0 equiv. of azidodiol.

Mixture of racemic diastereoisomers (4:6)

Yield from 3-azidopropane-1,2-diol and physical aspect: 271 mg, 88%; colorless oil

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.49-7.33 (m, 4H), 5.97 (s, 4/10H), 5.78 (s, 6/10H), 4.46-4.32 (m, 1H), 4.20 (dd, 4/10H, $J = 6.7$ Hz, 8.5 Hz), 4.09 (dd, $J = 7.3$ Hz, 8.3 Hz), 3.95 (dd, 6/10H, $J = 5.1$ Hz, 8.4 Hz), 3.83 (dd, 4/10H, $J = 6.7$ Hz, 8.4 Hz), 3.58-3.35 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 135.8 (min), 165.0, 134.9, 134.7 (min), 128.3, 128.2 (min), 127.7, 127.5 (min), 103.4, 102.8 (min), 74.8, 74.6 (min), 67.3 (min+maj), 52.5, 51.9 (min); ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 240.0, $[M+2+1]^+$: 242.0.

4-azidomethyl-2-(3-nitrophenyl)[1,3]-dioxolane (2.49E)



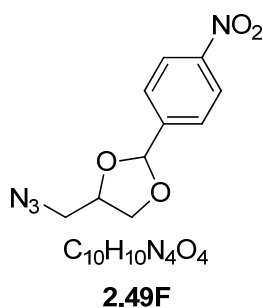
The compound was synthesized following general procedure **I** by using 1.5 equiv. of azidodiol.

Mixture of racemic diastereoisomeres (4:5)

Yield from 3-nitrobenzaldehyde and physical aspect: 269 mg, 95%; colorless oil

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 8.34 (s, 5/9H), 8.31 (s, 4/9H), 8.22-8.18 (m, 1H), 7.84-7.73 (m, 1H), 7.58-7.51 (m, 1H), 6.04 (s, 4/9H), 5.87 (s, 5/9H), 4.51-4.40 (m, 1H), 4.27-4.19 (m, 4/9H), 4.13 (t, 5/9H, $J = 8.3$ Hz), 3.97 (dd, 5/9H, $J = 5.3$ Hz, 8.4 Hz), 3.87 (dd, 4/9H, $J = 6.7$ Hz, 8.4 Hz), 3.59-3.34 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, DEPT-135) δ (ppm) 148.7 C (min), 148.6 C, 140.5 C (min), 139.6 C, 133.2 CH, 133.0 CH (min), 129.9 CH (min+maj), 124.6 CH, 124.5 CH (min), 122.2 CH, 121.9 CH (min), 103.3 CH, 102.8 CH (min), 75.9 CH, 75.6 CH (min), 68.2 CH_2 , 68.1 CH_2 (min), 53.1 CH_2 , 52.6 CH_2 (min); ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 251.1.

4-azidomethyl-2-(4-nitrophenyl)[1,3]-dioxolane (2.49F)



The compound was synthesized following general procedure **I**.

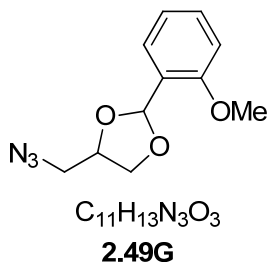
Mixture of racemic diastereoisomeres (4:5)

Yield from 3-azidopropane-1,2-diol and physical aspect: 247 mg, 81%; colorless oil

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 8.22-8.18 (m, 2H), 7.75-7.51 (m, 2H), 6.05 (s, 4/9H), 5.87 (s, 5/9H), 4.51-4.38 (s, 1H), 4.21 (dd, 4/9H, $J = 7.0$ Hz, 8.4 Hz), 4.12 (dd, 5/9H, $J = 8.3$ Hz, 15.5 Hz), 3.97 (dd, 5/9H, $J = 5.3$ Hz, 8.4 Hz), 3.88 (dd, 4/9H, $J = 6.7$ Hz, 8.5 Hz), 3.58-3.37 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, DEPT-135) δ (ppm) 148.3 C (min), 148.8 C, 145.0 C (min), 144.2 C, 127.9 CH, 127.8 CH (min),

123.9 CH (min+maj), 103.3 CH, 102.9 CH (min), 75.9 CH, 75.6 CH (min), 68.2 CH₂, 68.1 CH₂ (min), 53.1 CH₂, 52.6 CH₂ (min); ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 251.1.

4-azidomethyl-2-(2-methoxyphenyl)[1,3]-dioxolane (2.49G)



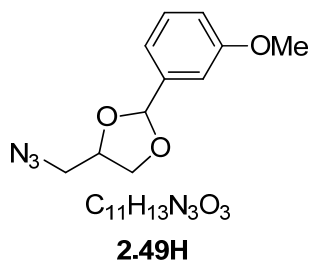
The compound was synthesized following general procedure **I** by using 2.0 equiv. of azidodiol.

Mixture of racemic diastereoisomers (4:6)

Yield from 3-azidopropane-1,2-diol and physical aspect: 262 mg, 87%; colorless oil

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.62 (dd, 6/10H, *J* = 1.56 Hz, 7.59 Hz), 7.53 (dd, 4/10H, *J* = 1.55 Hz, 7.55 Hz), 7.38-7.33 (m, 1H), 7.03-6.97 (m, 1H), 6.91 (dd, 1H, *J* = 8.29 Hz), 6.35 (s, 4/10H), 6.19 (s, 6/10H), 4.44-4.38 (m, 4/10H), 4.37-4.35 (m, 6/10H), 4.23 (dd, 4/10H, *J* = 6.49 Hz, 8.38 Hz), 4.14-4.06 (m, 1H), 3.97 (dd, 6/10H, *J* = 4.83 Hz, 8.36 Hz), 3.85 (s, 3H), 3.85-3.81 (m, 1H), 3.47-3.43 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 158.2 (maj), 158.1 (min), 131.1 (maj), 130.9 (min), 127.4 (maj), 127.2 (min), 125.9 (min), 125.1 (maj), 121.0 (maj), 120.8 (min), 111.24 (min), 111.17 (maj), 100.3 (maj), 100.2 (min), 75.3 (min), 75.2 (maj), 68.1 (maj + min), 56.0 (maj + min), 53.4 (maj), 52.7; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 236.1.

4-azidomethyl-2-(3-methoxyphenyl)[1,3]-dioxolane (2.49H)



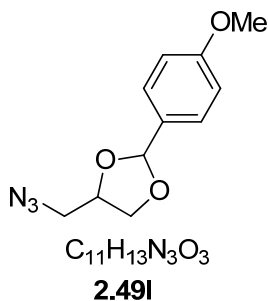
The compound was synthesized following general procedure **I** by using 2.0 equiv. of azidodiol.

Mixture of racemic diastereoisomers (4:6)

Yield from 3-methoxybenzaldehyde and physical aspect: 295 mg, 95%; colorless oil

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.34-7.30 (m, 1H), 7.11-7.05 (m, 2H), 6.96-6.92 (m, 1H), 5.99 (s, 4/10H), 5.79 (s, 6/10H), 4.41-4.35 (m, 1H), 4.20 (dd, 4/10H, $J = 6.7$ Hz, 8.4 Hz), 4.07 (dd, 6/10H, $J = 7.5$ Hz, 8.3 Hz), 3.94 (dd, 6/10H, $J = 5.1$ Hz, 8.4 Hz), 3.83-3.79 (m, 34/10H), 3.51-3.36 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 160.1 (min+maj), 139.7 (min), 138.8, 130.1, 130.0 (min), 119.4, 119.1 (min), 115.8, 115.5 (min), 112.1, 112.0 (min), 104.8, 104.1 (min), 75.5, 75.3 (min), 68.1, 68.0 (min), 55.7 (min+maj), 53.4, 52.7 (min); ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 236.1.

4-azidomethyl-2-(4-methoxyphenyl)[1,3]-dioxolane (2.49I)



The compound was synthesized following general procedure **I** by using 2.0 equiv. of azidodiol.

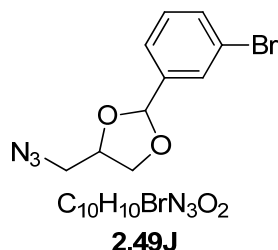
Mixture of racemic diastereoisomers (3:7)

Yield from 3-azidopropane-1,2-diol and physical aspect: 285 mg, 95%; colorless oil

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.44 (d, 14/10H, $J = 8.6$ Hz), 7.41 (d, 6/10H, $J = 8.8$ Hz), 6.93 (d, 14/10H, $J = 8.6$ Hz), 6.91 (d, 6/10H, $J = 8.8$ Hz), 5.95 (s, 3/10H), 5.77 (s, 7/10H), 4.41-4.35 (m, 1H), 4.23 (t, 3/10H, $J = 8.3$ Hz), 4.07 (t, 7/10H, $J = 8.2$ Hz), 3.96 (dd, 7/10H, $J = 4.9$ Hz, 8.3 Hz), 3.87 (s, 3/10H), 3.81 (s, 3H), 3.49-3.42 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 161.0 (min+maj), 129.3

(min+maj), 128.5, 128.2 (min), 114.7 (min), 114.2, 105.0, 104.3 (min), 75.3, 75.2 (min), 68.1 (min+maj), 55.7 (min+maj), 53.5, 52.8 (min); ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 236.1.

4-azidomethyl-2-(3-bromophenyl)[1,3]-dioxolane (2.49J)



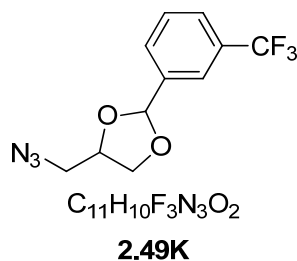
The compound was synthesized following general procedure I.

Mixture of racemic diastereoisomers (4:6)

Yield from 3-azidopropane-1,2-diol and physical aspect: 559 mg, 82%; colorless oil

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.73-7.56 (m, 1H), 7.56-7.44 (m, 1H), 7.44-7.30 (m, 1H), 7.30-7.06 (m, 1H), 5.91 (s, 4/10H), 5.71 (6/10H), 4.37-4.22 (m, 1H), 4.37-4.22 (m, 1H), 4.16-4.04 (m, 4/10H), 4.04-3.92 (m 6/10H), 3.92-3.80 (m, 6/10H), 3.80-3.67 (m, 4/10H), 3.49-3.20 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 140.1 (min), 139.2, 132.3, 132.1 (min), 130.0 (min+maj), 129.6, 129.3 (min), 125.3 (min+maj), 103.3, 102.7 (min), 75.1, 74.9 (min), 52.6, 52.0 (min); ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 284.0, $[M+2+1]^+$: 286.0.

4-azidomethyl-2-(3-trifluoromethylphenyl)[1,3]-dioxolane (2.49K)



The compound was synthesized following general procedure I.

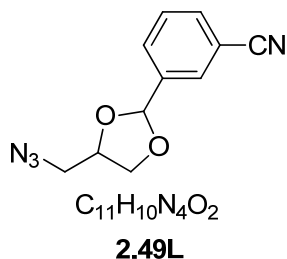
Mixture of racemic diastereoisomers (4:6)

Yield from 3-azidopropane-1,2-diol and physical aspect: 330 mg, 99%; colorless oil

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.81-7.79 (m, 1H), 7.73-7.61 (m, 2H), 7.57-7.51 (m, 1H), 6.06 (s, 4/10H), 5.88 (s, 6/10H), 4.51-4.39 (m, 1H), 4.30-4.21 (m, 4/10H), 4.17-4.08 (m, 6/10H), 4.00 (dd, 6/10H, $J = 5.2$ Hz, 8.4 Hz), 3.90 (dd, 4/10H, $J = 6.7$ Hz, 8.5 Hz), 3.61-3.38 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz,

CDCl₃) δ (ppm) 162.3 (min), 162.3, 148.2 (min), 148.0, 129.6, 129.4 (min), 120.7, 119.9 (min), 109.0, 105.4 (min), 103.9, 76.4 (min), 76.9, 69.0, 68.3 (min), 64.7 (min+maj), 54.4, 54.2 (min), 52.8, 52.4 (min); ESI/MS (m/z) [M+1]⁺: 274.1.

3-(4-azidomethyl [1,3]-dioxolan-2-yl)benzonitrile (2.49L)



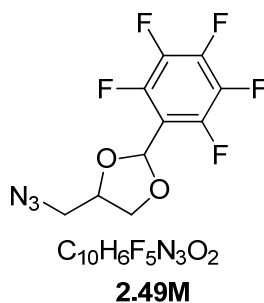
The compound was synthesized following general procedure I.

Mixture of racemic diastereoisomers (5:6)

Yield from 3-azidopropane-1,2-diol and physical aspect: 273 mg, 97%; colorless oil

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.80-7.64 (m, 3H), 7.57-7.46 (m, 1H), 5.99 (s, 5/11H), 5.81 (s, 6/11H), 4.47-4.38 (m, 1H), 4.24-4.09 (m, 1H), 4.02-3.84 (m, 1H), 3.58-3.39 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 139.8, 138.9 (min), 133.4, 133.2 (min), 131.5, 131.4 (min), 130.8, 130.5 (min), 129.8 (min+maj), 118.9 (min), 112.9, 103.5, 102.9 (min), 75.8, 75.6 (min), 68.2, 68.1 (min), 53.1, 52.6 (min); ESI/MS (m/z) [M+1]⁺: 231.1.

4-azidomethyl-2-(perfluorophenyl)[1,3]-dioxolane (2.49M)



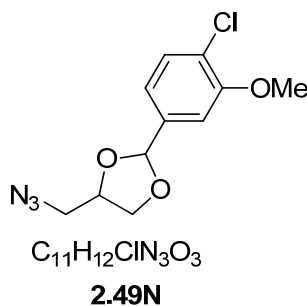
The compound was synthesized following general procedure I by using 2.0 equiv. of azidodiol.

Mixture of racemic diastereoisomers (1:1)

Yield from 2,3,4,5,6-pentafluorobenzaldehyde and physical aspect: 930 mg, 90%; colorless oil

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 6.33 (s, 1/2H), 6.15 (s, 1/2H), 4.52-4.46 (m, 1/2H), 4.39-4.33 (m, 1/2H), 4.30 (dd, 1/2H, *J* = 6.28 Hz, 8.33 Hz), 4.09 (t, 1/2H, *J* = 7.22 Hz), 3.92 (dd, 1/2H, *J* = 6.17 Hz, 8.18 Hz), 3.83 (t, 1/2H, *J* = 7.64 Hz), 3.56-3.50 (m, 1H), 3.45-3.37 (m, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 146.9-146.6 C (m, 2 isomers), 144.3-144.0 C (m, 2 isomers), 143.2-143.0 C (m, 1 isomer), 141.0-140.0 C (m, 1 isomer), 138.6-138.5 C (m, 1 isomer), 136.2-136.0 C (m, 1 isomer), 112.0-111.0 C (m, 1 isomer), 111-110 C (m, 1 isomer), 96.8 CH (2 isomer), 75.9 CH (1 isomer), 75.5 CH (1 isomer), 68.1 CH₂ (1 isomer), 67.8 CH₂ (1 isomer), 52.0 CH₂ (1 isomer), 51.6 CH₂ (1 isomer); ESI/MS (*m/z*): not found.

4-(azidomethyl)-2-(4-chloro-3-methoxyphenyl)-1,3-dioxolane (2.49N)



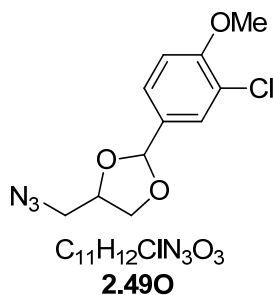
The compound was synthesized following general procedure **III** by using 2.0 equiv. of 1-azido-2,3-bis(trimethylsilyloxy)propane.

Mixture of racemic diastereoisomeres (2.6:1)

Yield from 4-chloro-3-methylbenzaldehyde and physical aspect: 500 mg, 92%; colorless oil

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.345 (d, 7/25H, *J* = 8.07 Hz), 7.348 (d, 18/25H, *J* = 8.01 Hz), 7.09 (d, 18/25H, *J* = 1.8 Hz), 7.01-6.97 (m, 32/25H), 5.94 (s, 7/25H), 4.41-4.37 (m, 1H), 4.20 (dd, 7/25H, *J* = 7.11 Hz, 8.37 Hz), 4.08 (dd, 18/25H, *J* = 7.00 Hz, 8.40 Hz), 3.95 (dd, 18/25H, *J* = 5.16 Hz, 8.40 Hz), 3.89 (s, 3H), 3.85 (dd 7/25H, *J* = 5.20 Hz, 8.40 Hz), 3.45-3.39 (m, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 155.24, 155.22, 137.8, 136.9, 130.31, 130.29, 119.7, 119.4, 110.1, 109.9, 104.0, 103.4, 75.4, 75.0, 67.81, 67.78, 56.3, 53.0, 52.5; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3076, 2943, 2882, 2100, 1599, 1589, 1494, 1486, 1470, 1277, 1196, 1177, 1090, 1031, 976, 919, 818, 816, 789, 724; ESI/MS (*m/z*) [M-N₂+1]⁺: 242.1, [M-N₂+2+1]⁺: 244.1.

4-(azidomethyl)-2-(3-chloro-4-methoxyphenyl)-1,3-dioxolane (2.49O)



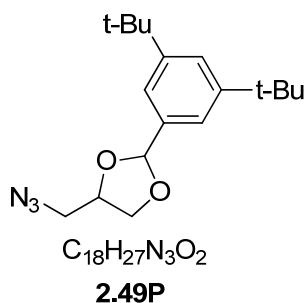
The compound was synthesized following general procedure **I** by using 2.0 equiv. of azidodiol.

Mixture of racemic diastereoisomers (1.2:1)

Yield from 4-methoxy-3-chlorobenzaldehyde and physical aspect: 359 mg, 75%; colorless oil

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.53 (dd, 1H, $J = 2.10$ Hz, 7.88 Hz), 7.39-7.33 (m, 1H), 6.95 (dd, 1H, $J = 4.07$ Hz, 8.47 Hz), 5.94 (s, 9/20H), 5.76 (s, 11/20H), 4.46-4.37 (m, 1H), 4.24 (dd, 9/20H, $J = 6.59$ Hz, 8.51 Hz), 4.11 (t, 11/20H, $J = 7.76$ Hz), 3.97 (dd, 11/20H, $J = 5.03$ Hz, 8.42 Hz), 3.92 (s, 3H), 3.85 (dd, 9/20H, $J = 6.72$ Hz, 8.47 Hz), 3.55 (dd, 9/20H, $J = 4.39$ Hz, 13.0 Hz), 3.43 (dd, 9/20H, $J = 5.25$ Hz, 13.0 Hz), 3.49-3.47 (m, 22/20H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 155.5, 155.4, 130.4, 129.6, 128.3, 128.0, 125.9, 125.7, 122.21, 122.17, 111.34, 111.32, 103.4, 102.8, 74.7, 74.5, 67.4, 67.3, 55.9 (2C), 52.6, 52.0; FTIR (thin film) ($CHCl_3$, cm^{-1}) 2918, 2100, 1607, 1505, 1463, 1455, 1435, 1392, 1372, 1263, 1211, 1085, 1062, 1021, 969, 883, 814; ESI/MS (m/z) $[M-N_2+1]^+$: 242.1, $[M-N_2+2+1]^+$: 244.1.

4-(azidomethyl)-2-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-1,3-dioxolane (2.49P)



The compound was synthesized following general procedure **I** by using 2.0 equiv. of azidodiol or procedure **III** by using 2.0 equiv. of 1-azido-2,3-bis(trimethylsilyloxy)propane.

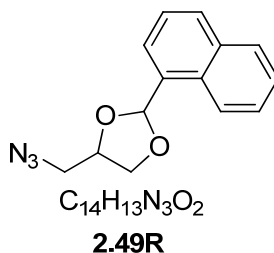
Mixture of racemic diastereoisomers (4:6)

Yield (procedure **I**) from 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzaldehyde and physical aspect: 390 mg, 50%; colorless oil

Yield (procedure **III**) from 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzaldehyde and physical aspect: 210 mg, 48%; colorless oil

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.50 (t, 1H, $J = 1.84$ Hz), 7.40 (d, 12/10H, $J = 1.84$ Hz), 7.36 (d, 8/10H, $J = 1.84$ Hz), 6.02 (s, 4/10H), 5.86 (s, 6/10H), 4.49-4.44 (m, 1H), 4.25-4.30 (m, 4/10H), 4.13 (dd, 6/10H, $J = 7.12$ Hz, 8.36 Hz), 4.03 (dd, 6/10H, $J = 4.94$ Hz, 8.38 Hz), 3.90-3.86 (m, 4/10H), 3.53-3.48 (m, 20/10H), 1.36 (s, 18H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 150.8 (2C), 136.3, 135.5, 123.7, 123.5, 120.6 (2C), 120.3 (2C), 105.2, 104.5, 74.9, 74.6, 67.7, 67.5, 52.9, 52.2, 34.8 (2C), 31.3; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 2963, 2905, 2870, 2101, 1602, 1602, 1478, 1462, 1394, 1364, 1272, 1248, 1208, 1094, 973, 894, 875, 713; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 290.3.

4-(azidomethyl)-2-(naphthalen-1-yl)-1,3-dioxolane (**2.49R**)



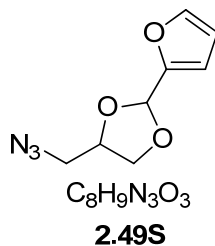
The compound was synthesized following general procedure **I** by using 2.5 equiv. of azidodiol.

Mixture of racemic diastereoisomers (1:1)

Yield from 1-naphthaldehyde and physical aspect: 435 mg, 54%; colorless oil

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 8.24-8.18 (m, 2/2H), 7.90-7.84 (m, 5/2H), 7.76 (dt, 1/2H, $J = 0.91$ Hz, 7.76 Hz), 7.60-7.51 (m, 6/2H), 6.69 (s, 1/2H), 6.50 (s, 1/2H), 4.56-4.49 (m, 2/2H), 4.29 (dd, 1/2H, $J = 6.48$ Hz, 8.51 Hz), 4.25 (dd, 1/2H, $J = 6.95$ Hz, 8.40 Hz), 4.07 (dd, 1/2H, $J = 5.05$ Hz, 8.39 Hz), 3.98 (dd, 1/2H, $J = 6.53$ Hz, 8.51 Hz), 3.63-3.57 (m, 1/2H), 3.55-3.45 (m, 3/2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 134.0, 133.8, 132.8, 132.3, 131.1, 130.0, 129.9, 128.83, 128.79, 126.6, 126.0, 125.9, 125.4, 125.3, 125.1, 124.6, 124.1, 123.91, 123.80, 123.6, 102.78, 102.76, 75.2, 75.0, 68.0, 67.8, 53.1, 52.5; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3054, 2885, 2100, 1954, 1836, 1733, 1599, 1583, 1514, 1471, 1441, 1415, 1344, 1276, 1237, 1172, 1107, 1073, 1035, 970, 859, 803, 784, 737; ESI/MS (m/z): not found.

4-azidomethyl-2-(furan-2-yl)-1,3-dioxolane (2.49S)



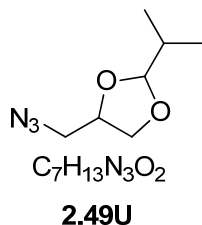
The compound was synthesized following general procedure I.

Mixture of racemic diastereoisomers (1:1)

Yield from 3-azidopropane-1,2-diol and physical aspect: 135 mg, 62%; colorless oil

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.45 (s, 1/2H), 7.43 (s, 1/2H), 6.52 (d, 1/2H, $J = 3.00$ Hz), 6.45 (d, 1/2H, $J = 3.12$ Hz), 6.38-6.35 (m, 1H), 6.08 (s, 1/2H), 5.91 (s, 1/2H), 4.49-4.42 (m, 1/2H), 4.37-4.30 (m, 1/2H), 4.21 (dd, 1/2H, $J = 6.60$ Hz, 8.26 Hz), 4.05 (dd, 1/2H, $J = 6.66$ Hz, 8.27 Hz), 3.95 (dd, 1/2H, $J = 5.09$ Hz, 8.43 Hz), 3.82 (dd, 1/2H, $J = 6.10$ Hz, 8.21 Hz), 3.53-3.33 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 151.2, 150.4, 143.9, 143.7, 110.7, 110.6, 110.0, 109.4, 98.9, 98.6, 75.6, 75.2, 68.1, 67.7, 53.0, 52.6; ESI/MS (m/z): not found.

4-(azidomethyl)-2-isopropyl-1,3-dioxolane (2.49T)



The compound was synthesized following general procedure I by using 4.0 equiv. of 2-methylpropanal.

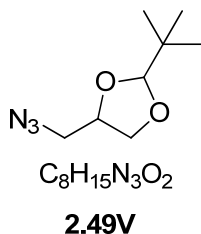
Mixture of racemic diastereoisomers (4:6)

Yield from 3-azidopropane-1,2-diol and physical aspect: 630 mg, 63%; colorless oil

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 4.73 (d, 1/12H, $J = 4.86$ Hz), 4.62 (d, 11/12H, $J = 4.86$ Hz), 4.21-4.15 (m, 12/12H), 4.05-4.10 (m, 1/12H), 3.87 (dd, 11/12H, $J = 6.90$ Hz, 8.38 Hz), 3.73 (dd, 11/12H, $J = 4.77$ Hz, 8.38 Hz), 3.65-3.69 (m, 1/12H), 3.28-3.27 (m, 24/12H), 1.82 (dheptet, 12/12H, $J = 4.88$ Hz, 6.86 Hz), 0.93 (dd, 66/12H, $J = 1.38$ Hz, 4.80 Hz), 0.91 (dd, 6/12H, $J = 1.96$ Hz, 5.00 Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 109.3, 108.7, 74.9, 74.8, 67.9, 67.6, 53.2, 52.3, 32.2, 32.0, 17.0, 16.9; FTIR (thin

film) (CHCl₃, cm⁻¹) 2965, 2878, 2102, 1474, 1406, 1364, 1274, 1235, 1193, 1100, 1023, 971, 952, 855;
ESI/MS (*m/z*): not found.

4-(azidomethyl)-2-(*tert*-butyl)-1,3-dioxolane (2.49U)



The compound was synthesized following general procedure **I** by using 3.5 equiv. of azidodiol and 1.0 equiv. 2,4,6-tri-*tert*-butyl-1,3,5-trioxane or procedure **III** by using 1.2 equiv. of 1-azido-2,3-bis(trimethylsilyloxy)propane.

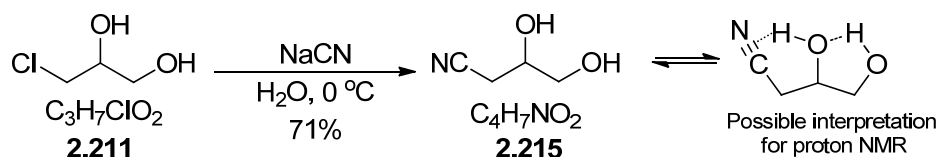
Mixture of racemic diastereoisomeres (5:1)

Yield (procedure **I**) from 2,4,6-tri-*tert*-butyl-1,3,5-trioxane and physical aspect: 570 mg, 76%; colorless oil

Yield (procedure **III**) from 2,2-dimethylbutanal and physical aspect: 410 mg, 48%; colorless oil

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 5.67 (s, 5/30H), 4.56 (s, 25/30H), 4.26-4.20 (m, 30/30H), 4.12 (dd, 5/30H, *J* = 6.33 Hz, 8.30 Hz), 3.92 (dd, 25/30H, *J* = 6.87 Hz, 8.31 Hz), 3.73 (dd, 25/30H, *J* = 4.95 Hz, 8.32 Hz), 3.66 (dd, 5/30H, *J* = 7.00 Hz, 8.30 Hz), 3.40-3.35 (m, 30/30H), 3.28-3.25 (m, 30/30H), 0.94 (s, 25/30H), 0.92 (s, 5/30H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 111.0, 74.6, 67.4, 52.8, 33.7, 24.1, 24.0; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 2960, 2908, 2873, 2803, 2102, 1483, 1465, 1407, 1360, 1306, 1277, 1237, 1214, 1109, 1039, 971, 938, 920, 900; ESI/MS (*m/z*): not found.

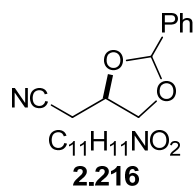
3,4-dihydroxybutanenitrile (**2.215**)



NaCN (460 mg, 9.39 mmol, 1.04 equiv.) was added to a stirred solution of 3-chloropropane-1,2-diol **2.211** (1.00 g, 9.05 mmol) in water (2.28 mL, 4.00 M) at 0 °C. The reaction mixture was then stirred at this temperature for 3 h. The resulting mixture was saturated with NaCl and then extracted 5 times with ether. The combined ethereal extracts were washed with brine, dried over Na₂SO₄, filtered, and concentrated under reduced pressure to afford 3,4-dihydroxybutanenitrile **2.215** as a colorless oil (0.915 g, 71%) and as a racemic mixture. R_f = 0.30 (EtOAc:hexanes, 80:20); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 5.61(d, 1/8H, *J* = 4.96 Hz), 5.17 (brs, 1/8H), 4.62 (s, 6/8H), 3.94-3.87 (m, 1H), 3.59-3.48 (m, 2H), 2.69 (dd, 1H, *J* = 1.07 Hz, 4.79 Hz), 2.58 (dd, 1H, *J* = 1.06 Hz, 6.83 Hz); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 118.7 C, 68.1 CH (min), 68.0 CH (maj), 65.0 CH₂ (min), 64.8 CH₂ (maj), 22.1 CH₂; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3391, 2937, 2257, 1643, 1416, 1350, 1226, 1099, 1044, 897, 852; ESI/MS (*m/z*): not found.

See reference (nitrile hydrogen bond) : Robertson, P. A.; Lobo, I. A.; Wilson, D. J. D.; Robertson, E. *Chem. Phys. Lett.* **2016**, 660, 221-227.

2-(2-phenyl-1,3-dioxolan-4-yl)acetonitrile (**216**)



The compound was synthesized following general procedure **I** by using **2.215**.

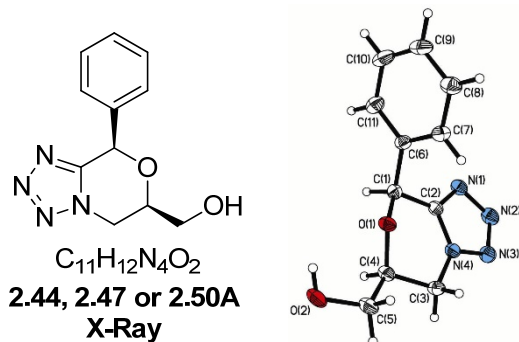
Mixture of racemic diastereoisomers (1.3:1)

Yield from 3-azidopropane-1,2-diol and physical aspect: 274 mg, 73%; colorless oil

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.56-7.54 (m, 28/25H), 7.49 (t, 22/25H, *J* = 3.52 Hz), 7.44-7.41 (m, 3H), 6.06 (s, 11/25H), 5.81 (s, 14/25H), 4.48-4.43 (m, 1H), 4.33-4.29 (m, 11/25H), 4.17-4.13 (m, 14/25H), 3.99 (dd, 14/25H, *J* = 0.84 Hz, 4.37 Hz, 8.78 Hz), 3.83 (dd, 11/25H, *J* = 0.96 Hz, 6.41 Hz, 8.74 Hz), 2.75-2.61 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 137.6 (min), 136.8 (maj), 130.2 (maj), 130.0 (min), 129.0 (maj), 128.9 (min), 127.2 (maj), 126.8 (min), 117.2 (min), 117.1 (maj), 105.4 (min),

104.6 (maj), 71.9 (maj), 71.7 (min), 69.9 (min), 69.7 (maj), 23.4 (maj), 22.4 (min); ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 190.0.

(6R, 8R)-(8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-c][1,4]oxazin-6-yl)-methanol (2.44, 2.47 or 2.50A)



The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.43**.

Mixture of racemic diastereoisomers (>19:1): major isomer

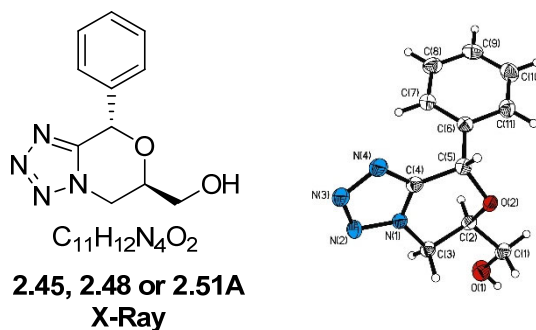
Yield from **2.43** and physical aspect: 273 mg, 94%; white solid (racemic **2.44**)

Yield from **2.43** on larger scale using recrystallization after chromatography gave only major isomer (minor isomer stayed in mother liquor with remaining major isomer): 14.4 g, 85%; white solid

Yield from **2.46** and physical aspect: 183 mg, 81%; white solid (optically pure **2.47**)

Major isomer: Mp (optically pure) 195-197 °C, (racemic) 159 °C; 1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.48-7.39 (m, 5H), 6.06 (s, 1H), 4.69 (dd, 1H, $J = 2.7$ Hz, 12.6 Hz), 4.42 (t, 1H, $J = 11.4$ Hz), 4.34-4.28 (m, 1H), 3.87 (d, 2H, $J = 4.7$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD , DEPT-135) δ (ppm) 153.1 C, 136.3 C, 129.5 CH, 128.8 CH (2C), 128.2 CH (2C), 75.4 CH, 74.8 CH, 62.0 CH_2 , 47.3 CH_2 ; FTIR (KBr Disk, cm^{-1}) 3348, 3066, 3032, 2993, 2929, 2897, 2872, 1524, 1497, 1477, 1457, 1445, 1429, 1374, 1345, 1280, 1265, 1247, 1153, 1075, 1048, 991, 926, 888, 769, 755; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 233.1; HRMS (FAB) for $C_{11}H_{12}N_4O_2$: calculated $[M]^+$ 232.0960, found 232.0952; $[\alpha]_D -27.3^\circ$ (c 1.00, MeOH) (>99% ee by HPLC).

(6R, 8S)-(8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-c][1,4]oxazin-6-yl)-methanol (2.45, 2.48 or 2.51B)



The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.43**.

Mixture of racemic diastereoisomers (>19:1): minor isomer

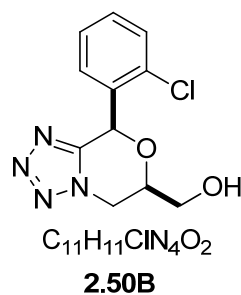
Yield from **2.43** and physical aspect: 273 mg, 94%; colorless gum (racemic **2.45**)

Yield from **2.43** on larger scale using recrystallization after chromatography gave only major isomer (minor isomer stayed in mother liquor with remaining major isomer): 14.4 g, 85%; white solid

Yield from **2.46** and physical aspect: 183 mg, 81%; white solid (optically pure **2.48**)

Minor isomer: Mp (optically pure) 100-102 °C; ^1H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.40-7.32 (m, 5H), 6.45 (s, 1H), 4.62 (dd, 1H, $J = 3.64$ Hz, 12.8 Hz), 4.33 (dd, 1H, $J = 10.0$ Hz, 12.8 Hz), 4.12-4.04 (m, 1H), 3.78 (d, 2H, $J = 4.75$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD , DEPT-135) δ (ppm) 151.3 C, 135.6 C, 129.2 CH, 129.1 CH (2C), 127.3 CH (2C), 72.3 CH, 68.8 CH, 62.2 CH_2 , 47.5 CH_2 ; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3390, 3064, 3013, 2934, 1729, 1668, 1598, 1495, 1478, 1448, 1382, 1329, 1274, 1218, 1188, 1150, 1063, 1002, 986, 922, 880, 850, 755, 716, 698; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 233.1; HRMS (FAB) for $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$: calculated $[\text{M}]^+$ 232.0960, found 232.0971; $[\alpha]_D -90.4^\circ$ (c 1.00, MeOH) (>99% ee by HPLC).

***cis*-[8-(2-chloro-phenyl)-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-c][1,4]oxazin-6-yl]methanol (2.50B)**



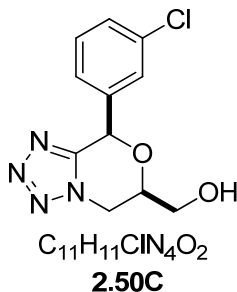
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.49B**.

Mixture of racemic diastereoisomers (10:1)

Yield from **2.49B** and physical aspect: 70 mg, 74%; white solid

Major isomer: ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.47-7.30 (m, 4H), 6.39 (s, 1H), 4.70 (d, 1H, $J = 1.52$ Hz), 4.46-4.31 (m, 2H), 3.91-3.82 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 152.3, 134.0, 133.9, 131.2, 130.8, 130.3, 127.5, 75.0, 73.1, 62.0, 47.3; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 267.1, $[\text{M}+2+1]^+$: 269.1.

***cis*-[8-(3-chloro-phenyl)-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl]methanol (**2.50C**)**



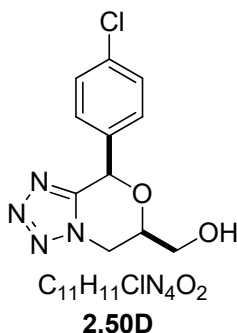
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.49C**.

Mixture of racemic diastereoisomers (>19:1)

Yield from **2.49C** and physical aspect: 169 mg, 77%; white solid

Major isomer: ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.55 (s, 1H), 7.46-7.42 (m, 1H), 7.42-7.36 (m, 2H), 6.10 (s, 1H), 4.67 (dd, 1H, $J = 2.7$ Hz, 12.2 Hz), 4.46-4.29 (m, 2H), 3.93-3.80 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 152.6, 138.6, 134.5, 130.3, 129.5, 128.1, 126.6, 74.9, 74.4, 61.9, 47.1; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 267.1, $[\text{M}+2+1]^+$: 269.1.

***cis*-[8-(4-chloro-phenyl)-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl]methanol (**2.50D**)**



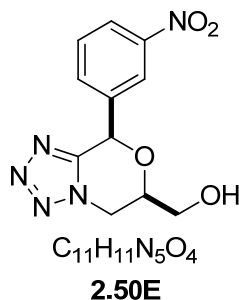
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.49D**.

Mixture of racemic diastereoisomers (>19:1)

Yield from **2.49D** and physical aspect: 217 mg, 78%; white solid

Major isomer: ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.48 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 7.39 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 6.08 (s, 1H), 4.69 (dd, 1H, $J = 2.6$ Hz, 12.1 Hz), 4.46-4.29 (m, 2H), 3.88 (dd, 2H, $J = 7.9$ Hz, 12.2 Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 152.8, 135.4, 135.0, 129.7, 128.9, 74.9, 74.5, 61.9, 47.5; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 267.1, $[\text{M}+2+1]^+$: 269.1.

***cis*-[8-(3-nitro-phenyl)-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl]methanol (2.50E)**



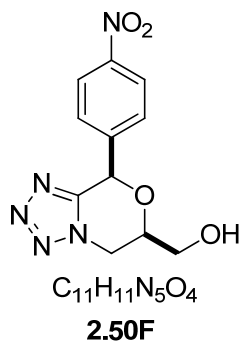
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.49E**.

Mixture of racemic diastereoisomeres (10:1)

Yield from **2.49E** and physical aspect: 130 mg, 48%; slightly yellow solid

Major isomer: ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 8.41 (s, 1H), 8.36-8.29 (m, 1H), 7.98-7.89 (m, 1H), 7.74-7.67 (m, 1H), 6.63 (s, 1/10H), 6.23 (s, 9/10H), 4.74-4.67 (m, 1H), 4.55-4.41 (m, 2H), 4.01-3.91 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD , DEPT-135) δ (ppm) 152.3 C (min), 148.7 C, 138.3 C (min+maj), 134.3 CH, 133.3 CH, 130.4 CH (min), 130.1 CH, 124.2 CH, 123.9 CH (min), 122.8 CH, 122.1 CH, 75.1 CH (min), 73.9 CH, 71.1 CH (min), 70.3 CH (min), 61.9 CH_2 , 61.7 CH_2 (min), 47.2 CH_2 , 46.9 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 278.1.

***cis*-[8-(4-nitro-phenyl)-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl]methanol (2.50F)**



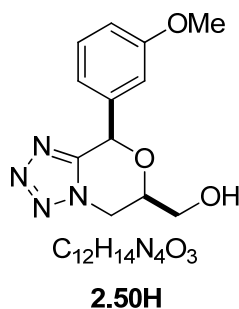
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.49F**.

Mixture of racemic diastereoisomeres (10:1)

Yield from **2.49F** and physical aspect: 79 mg, 29%; slightly yellow solid

Major isomer: ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 8.27-8.22 (m, 2H), 7.81-7.72 (m, 2H), 6.37 (s, 1H), 4.77-4.59 (m, 1H), 4.61-4.52 (m, 2H), 4.06-3.87 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 152.2, 148.7, 143.2, 129.1, 123.7, 75.0, 73.9, 61.8, 47.1; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 278.1.

***cis*-[8-(3-methoxy-phenyl)-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl]methanol (2.50H)**



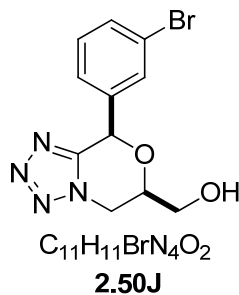
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.49H**.

Mixture of racemic diastereoisomeres (>19:1)

Yield from **2.49H** and physical aspect: 215 mg, 97%; white solid

Major isomer: ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.29 (t, 1H, $J = 8.1$ Hz), 7.04 (m, 2H), 6.93 (dd, 1H, $J = 2.2$ Hz, 8.1Hz), 6.00 (s, 1H), 4.62 (dd, 1H, $J = 2.8$ Hz, 12.2 Hz), 4.41-4.17 (m, 2H), 3.88-3.70 (m, 5H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD , DEPT-135) δ (ppm) 160.3 C, 153.1 C, 137.8 C, 129.9 CH, 120.5 CH, 115.0 CH, 113.8 CH, 75.2 CH, 74.8 CH, 61.9 CH_2 , 55.0 CH_3 , 47.3 CH_2 , ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 263.1.

***cis*-[8-(3-bromo-phenyl)-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl]methanol (2.50J)**



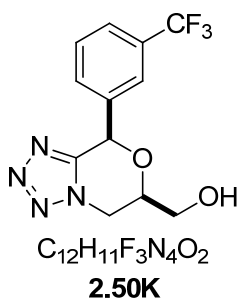
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.49J**.

Mixture of racemic diastereoisomeres (10:1)

Yield from **2.49J** and physical aspect: 192 mg, 73%; white solid

Major isomer: ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 7.71-7.68 (m, 1H), 7.58-7.47 (m, 2H), 7.39-7.28 (m, 1H), 6.11 (s, 1H), 4.74-4.67 (m, 1H), 4.47-4.41 (m, 1H), 4.39-4.29 (m, 1H), 3.94-3.83 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 153.6, 139.7, 133.4, 131.9, 131.5, 127.9, 123.4, 75.9, 75.3, 62.8, 47.9; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 311.0, [M⁺+2+1]: 313.0.

***cis*-[8-(3-trifluoromethyl-phenyl)-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl]methanol (2.50K)**



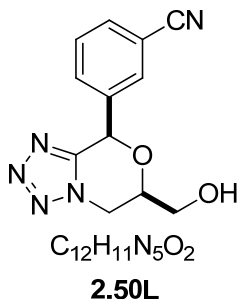
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.49K**.

Mixture of racemic diastereoisomers (>19:1)

Yield from **2.49K** and physical aspect: 146 mg, 43%; white solid

Major isomer: ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 7.84 (s, 1H), 7.80 (d, 1H, *J* = 7.77 Hz), 7.71 (d, 1H, *J* = 7.87 Hz), 7.61 (t, 1H, *J* = 7.71 Hz), 6.22 (s, 1H), 4.72 (dd, 1H, *J* = 2.68 Hz, 12.2 Hz), 4.54-4.31 (m, 2H), 3.90 (t, 2H, *J* = 3.40 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 152.5, 137.6, 131.9, 129.6, 126.2, 126.1, 124.8, 122.6, 75.0, 74.5, 61.9, 47.2; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 301.1.

***cis*-3-(6-hydroxymethyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-8-yl)benzotrile (2.50L)**



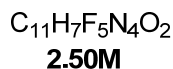
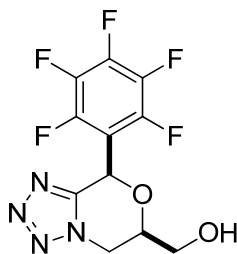
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.49L**.

Mixture of racemic diastereoisomers (>19:1)

Yield from **2.49L** and physical aspect: 143 mg, 46%; white solid

Major isomer: ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.93 (s, 1H), 7.86 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 7.75 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz), 7.59 (t, 1H, $J = 7.8$ Hz), 6.21 (s, 1H), 4.70 (d, 1H, $J = 10.9$ Hz), 4.50-4.32 (m, 2H), 3.94-3.78 (m, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 152.4, 138.1, 133.0, 132.8, 131.7, 129.9, 118.4, 112.6, 75.0, 73.9, 61.8, 47.0; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 258.1.

***cis*-(8-pentafluorophenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl)-methanol (2.50M)**



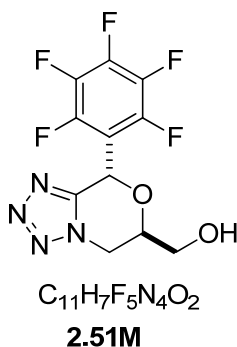
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.49M**.

Mixture of racemic diastereoisomeres (>3:1): major isomer

Yield from **2.49M** and physical aspect: 266 mg, 49%; white solid

Major *cis*- isomer: ^1H NMR (700 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 6.39 (s, 1H), 4.72 (dd, 1H, $J = 3.77$ Hz, 13.2 Hz), 4.58 (dd, 1H, $J = 9.56$ Hz, 13.2 Hz), 4.25-4.22 (m, 1H), 3.99 (dd, 1H, $J = 3.48$ Hz, 12.2 Hz), 3.91-3.88 (m, 1H), 2.56 (brs, 1H); ^{13}C NMR (233 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 150.0 C, 145.6 C (d, 2C, $J = 337$ Hz), 142.7 C (d, $J = 343$ Hz), 137.8 C (d, 2C, $J = 337$ Hz), 109.6 C, 74.8 CH, 65.0 CH, 62.1 CH_2 , 46.7 CH_2 ; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3409, 3062, 2932, 1659, 1505, 1435, 1373, 1307, 1268, 1133, 1070, 972, 877, 853, 777, 739; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 323.0, $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 355.1; HRMS (ESI) for $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_5\text{N}_4\text{O}_2$: calcd. $[\text{M}+1]^+$ 323.05619; found 323.05627; for $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_5\text{N}_4\text{NaO}_2$: calcd. $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 345.03814; found 345.03785.

***trans*-[8-(perfluorophenyl)-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl]methanol (2.51M)**



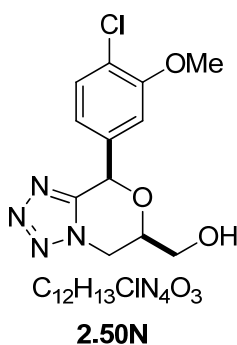
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.49M**.

Mixture of racemic diastereoisomers (>3:1): minor isomer

Yield from **2.49M** and physical aspect: 266 mg, 49%; colorless gum

Minor *trans*- isomer: 1H NMR (700 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 6.73 (s, 1H), 4.72 (dd, 1H, $J = 4.20$ Hz, 13.3 Hz), 4.58 (dd, 1H, $J = 9.45$ Hz, 13.0 Hz), 4.25-4.22 (m, 1H), 3.99 (dd, 1H, $J = 3.50$ Hz, 11.9 Hz), 3.89 (dd, 1H, $J = 4.2$ Hz, 11.9 Hz), 2.15 (brs, 1H); ^{13}C NMR (233 MHz, $CDCl_3$, DEPT-135) δ (ppm) 149.2 C, 145.5 C (d, 2C, $J = 332$ Hz), 142.7 C (d, $J = 343$ Hz), 137.9 C (d, 2C, $J = 338$ Hz), 110.0 C, 70.0 CH, 63.0 CH, 62.2 CH_2 , 46.2 CH_2 ; FTIR (thin film) ($CHCl_3$, cm^{-1}) 3397, 2929, 1745, 1658, 1505, 1446, 1332, 1307, 1234, 1126, 1065, 997, 961, 882, 753, 739; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 323.0.

***cis*-[8-(4-chloro-3-methoxyphenyl)-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl]methanol (2.50N)**



The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.49N**.

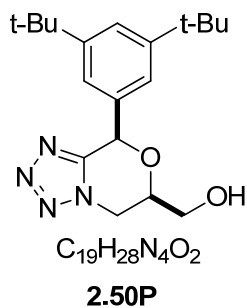
Mixture of racemic diastereoisomers (>19:1)

Yield from **2.49N** and physical aspect: 42 mg, 76%; white solid

Major isomer: 1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.30 (d, 1H, 8.16 Hz), 7.12 (d, 1H, $J = 1.88$ Hz), 6.97 (dd, 1H, $J = 1.92$ Hz, 8.16 Hz), 5.99 (s, 1H), 4.60 (ddd, 1H, $J = 0.87$ Hz, 3.30 Hz, 12.6 Hz), 4.35

(ddd, 1H, $J = 0.92$ Hz, 10.9 Hz, 12.6 Hz), 4.27-4.21 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.80-3.75 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 156.7, 153.9, 137.7, 131.3, 124.5, 122.0, 113.3, 76.1, 75.9, 63.0, 56.8, 48.2; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3419, 1645, 1488, 1411, 1291, 1257, 1064, 807; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 297.1, $[\text{M}+2+1]^+$: 299.1.

***cis*-[8-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl]methanol (2.50P)**



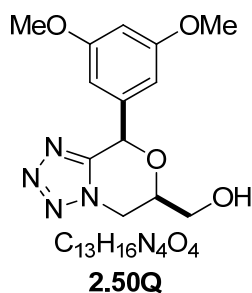
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.49P**.

Mixture of racemic diastereoisomeres (10:1)

Yield from **2.49P** and physical aspect: 48 mg, 69%; colorless gum

Major isomer: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.52 (t, 1H, $J = 1.88$ Hz), 7.33 (d, 2H, $J = 1.80$ Hz), 6.06 (s, 1H), 4.71 (dd, 1H, $J = 2.58$ Hz, 12.6 Hz), 4.47 (t, 1H, $J = 11.4$ Hz), 4.36-4.31 (m, 1H), 3.88 (d, 2H, $J = 4.80$ Hz), 1.32 (s, 18H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 154.6, 152.6, 136.7, 124.7, 124.0, 77.5, 76.1, 63.1, 49.0, 35.0, 32.0; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3373, 2962, 1601, 1476, 1363, 1248, 1199, 1148, 1061, 865, 755, 711; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 345.3.

***cis*-[8-(3,5-dimethoxy-phenyl)-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl]-methanol (2.50Q)**



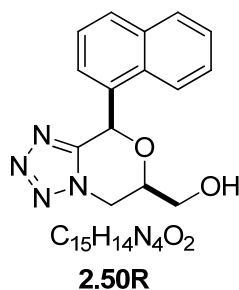
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.49Q**.

Mixture of racemic diastereoisomeres (>19:1)

Yield from **2.49Q** and physical aspect: 153 mg, 85%; colorless gum

Major isomer: ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 6.68 (d, 1H, *J* = 2.24 Hz), 6.53 (t, 1H, *J* = 2.24 Hz), 6.03 (s, 1H), 4.71 (dd, 1H, *J* = 3.24 Hz, 12.6 Hz), 4.46 (dd, 1H, *J* = 11.1 Hz, 11.7 Hz), 4.35-4.30 (m, 1H), 3.90 (d, 2H, *J* = 5.08 Hz), 3.79 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD, DEPT-135) δ (ppm) 160.7 C (2C), 152.2 C, 137.6 C, 105.3 CH (2C), 100.4 CH, 74.5 CH, 74.1 CH, 61.1 CH₂, 54.1 CH₃ (2C), 46.4 CH₂; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3402, 2937, 2842, 1598, 1463, 1432, 1345, 1297, 1205, 1156, 1062, 832; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 293.1, [M+Na]⁺: 315.1; HRMS (ESI) for C₁₃H₁₇N₄O₄: calcd. [M+1]⁺ 293.12443; found 293.12389; for C₁₃H₁₆N₄NaO₄: calcd. [M+Na]⁺ 315.10638; found 315.10593.

***cis*-[8-(naphthalen-1-yl)-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl]methanol (2.50R)**



The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.49R**.

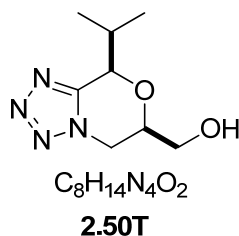
Mixture of racemic diastereoisomeres (>19:1)

Yield from **2.49R** and physical aspect: 78 mg, 70%; white solid

Major isomer: ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 7.80-7.77 (m, 3H), 7.54 (dd, 1H, *J* = 0.96 Hz, 7.16 Hz), 7.43-7.38 (m, 3H), 6.55 (s, 1H), 4.63 (ddd, 1H, *J* = 0.92 Hz, 3.44 Hz, 12.8 Hz), 4.43 (ddd, 1H, *J* =

0.98 Hz, 10.9 Hz, 12.8 Hz) 4.32-4.27 (m, 1H), 3.79-3.75 (m, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 154.4, 135.7, 133.0, 132.5, 131.5, 130.0, 128.7, 127.9, 127.2, 126.3, 125.1, 76.3, 75.2, 63.1, 48.4; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 283.1

***cis*-[8-isopropyl-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl]methanol (2.50T)**



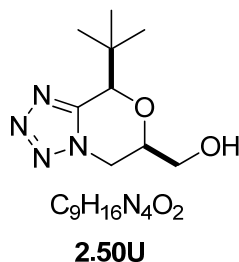
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.49T**.

Mixture of racemic diastereoisomers (3:1)

Yield from **2.49T** and physical aspect: 389 mg, 67%; white solid

Major isomer: ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 4.93 (ddd, 3/4H, *J* = 0.94 Hz, 1.02 Hz, 3.40 Hz), 4.85 (d, 1/4H, *J* = 8.32 Hz), 4.60 (ddd, 3/4H, *J* = 1 Hz, 3.24 Hz, 12.6 Hz), 4.60-4.58 (m, 1/4H), 4.32-4.29 (m, 2/4H), 4.23 (ddd, 3/4H, *J* = 1.04 Hz, 10.8 Hz, 12.4 Hz), 4.12-4.06 (m, 3/4H), 3.83 (d, 6/4H, *J* = 4.84 Hz), 3.79 (d, 2/4H, *J* = 4.40 Hz), 2.46 (dheptet, 3/4H, *J* = 3.40 Hz, 6.80 Hz), 2.36-2.23 (m, 1/4H), 1.19 (d, 3/4H, *J* = 7.04 Hz), 1.17 (d, 6/4H, *J* = 6.96 Hz), 1.11 (d, 3/4H, *J* = 7.04 Hz), 0.97 (d, 6/4H, *J* = 6.96 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 153.9, 153.8, 78.4, 76.5, 75.2, 70.5, 63.1, 62.9, 48.3, 47.7, 33.2, 32.2, 19.0, 18.7, 18.6, 17.9; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3401, 2967, 2935, 2879, 1715, 1634, 1520, 1470, 1445, 1390, 1372, 1298, 1252, 1150, 1073, 984, 932, 877, 773; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 199.2.

***cis*-[8-(*tert*-butyl)-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl]methanol (2.50U)**



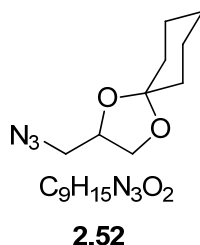
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.49U**.

Mixture of racemic diastereoisomers (17:1)

Yield from **2.49U** and physical aspect: 131 mg, 38%; colorless gum

Major isomer: ^1H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 4.68 (s, 1H), 4.60 (dd, 1H, $J = 2.62$ Hz, 12.6 Hz), 4.22 (dd, 1H, $J = 11.01$ Hz, 12.3 Hz), 4.05-4.00 (m, 1H), 3.83 (d, 2H, $J = 4.80$ Hz), 1.13 (s, 9H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 153.6, 82.0, 75.1, 63.1, 48.5, 36.7, 26.1; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3408, 2960, 2878, 1731, 1634, 1513, 1482, 1463, 1441, 1397, 1368, 1302, 1236, 1196, 1153, 1071, 1041, 986, 930, 873, 828, 768; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 213.2.

2-azidomethyl-1,4-dioxaspiro[4.5]-decane (2.52)



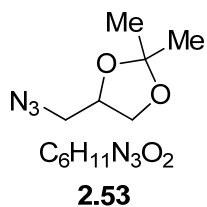
The compound was synthesized following general procedure **I** by using 1,1-dimethoxycyclohexane.

Racemic mixture

Yield from 3-azidopropane-1,2-diol and physical aspect: 286 mg, 85%; colorless oil

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 4.23 (qt, 1H, $J = 5.9$ Hz), 4.00 (dd, 1H, $J = 6.4$ Hz, 8.4 Hz), 3.71 (dd, 1H, $J = 5.9$ Hz, 8.4 Hz), 3.37-3.20 (m, 2H), 1.68-1.48 (m, 8H), 1.41-1.31 (d, 2H, $J = 4.6$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 110.9 C, 74.7 CH, 66.6 CH_2 , 53.3 CH_2 , 36.8 CH_2 , 35.1 CH_2 , 25.5 CH_2 , 24.3 CH_2 , 24.1 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 198.1.

4-azidomethyl-2,2-dimethyl [1,3]-dioxolane (2.53)



The compound was synthesized following general procedure **I** by using acetone as a solvent or procedure **III** by using 1.0 equiv. of 1-azido-2,3-bis(trimethylsilyloxy)propane and 3.0 equiv. of acetone.

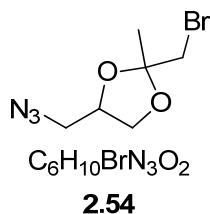
Racemic mixture

Yield (procedure **I**) from 3-azidopropane-1,2-diol and physical aspect: 1.96 g, 66%; colorless oil

Yield (procedure **III**) from 1-azido-2,3-bis(trimethylsilyloxy)propane and physical aspect: 3.26 g, 72%; colorless oil

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 4.24 (qt, 1H, $J = 5.7$ Hz), 4.02 (dd, 1H, $J = 6.5$ Hz, 8.4 Hz), 3.74 (dd, 1H, $J = 5.9$ Hz, 8.4 Hz), 3.36 . (dd, 1H, $J = 4.7$ Hz, 12.8 Hz), 3.26 . (dd, 1H, $J = 5.5$ Hz, 12.8 Hz), 1.43 (s, 3H), 1.33 (s, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 109.8, 74.4, 66.5, 52.7, 26.5, 25.1; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 157.1.

4-azidomethyl-2-bromomethyl-2-methyl[1,3]-dioxolane (2.54)



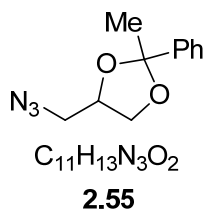
The compound was synthesized following general procedure I.

Mixture of racemic diastereoisomers (1:1)

Yield from 3-azidopropane-1,2-diol and physical aspect: 269 mg, 94%; colorless oil

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 4.46-4.23 (m, 1H), 4.19-3.97 (m, 1H), 3.87-3.65 (m, 1H), 3.50-3.33 (m, 7/2H), 3.33-3.18 (m, 1/2H), 1.56 (s, 3/2H), 1.48 (s, 3/2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 109.2, 109.0, 76.2, 75.7, 67.9, 67.7, 52.6, 52.4, 37.3, 36.8, 23.9, 23.3; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 236.0, $[\text{M}+2+1]^+$: 238.0.

4-(azidomethyl)-2-methyl-2-phenyl-1,3-dioxolane (2.55)



The compound was synthesized following general procedure I by using 2.0 equiv. of azidodiol.

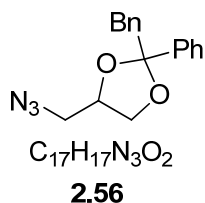
Mixture of racemic diastereoisomers (4:6)

Yield from acetophenone and physical aspect: 1.29 g, 46%; colorless oil

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.52-7.48 (m, 6/3H), 7.36-7.30 (m, 9/3H), 4.42-4.38 (m, 1/3H), 4.20-4.15 (m, 1/3H), 4.15-4.10 (m, 2/3H), 3.87-3.83 (m, 2/3H), 3.81-3.77 (dd, 2/3H, $J = 7.32$ Hz, 8.10 Hz), 3.59-3.54 (m, 1/3H), 3.47 (dd, 2/3H, $J = 4.43$ Hz, 12.8 Hz), 3.37 (dd, 2/3H, $J = 5.48$ Hz, 12.8 Hz), 3.30-3.25 (m, 1/3H), 3.12-3.07 (m, 1/3H), 1.72 (s, 6/3H), 1.66 (s, 3/3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) 143.7, 142.7, 128.13, 128.09, 125.1, 124.9, 110.0, 75.3, 74.3, 67.4, 66.4, 52.9, 28.03, 27.96; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3062, 3029, 2990, 2935, 2888, 2102, 1492, 1474, 1445, 1374, 1248, 1204, 1132, 1043, 947, 878, 796, 702.

4-(azidomethyl)-2-benzyl-2-phenyl-1,3-dioxolane (2.56)



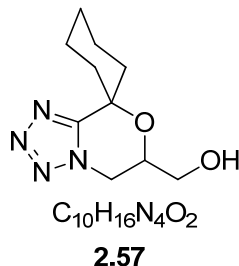
The compound was synthesized following general procedure **I** by using 2.0 equiv. of azidodiol.

Mixture of racemic diastereoisomeres (2:1)

Yield from 2-phenylacetophenone and physical aspect: 2.76 g, 92%; colorless gum

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.42-7.40 (m, 6/3H), 7.33-7.31 (m, 9/3H), 7.26-7.18 (m, 9/3H), 7.19-7.17 (m, 6/3H), 4.14-4.09 (m, 3/3H), 3.96 (dd, 1/3H, $J = 7.00$ Hz, 8.22 Hz), 3.76 (dd, 2/3H, $J = 6.92$ Hz, 8.31 Hz), 3.60 (dd, 2/3H, $J = 4.60$ Hz, 8.32 Hz), 3.52 (dd, 1/3H, $J = 7.15$ Hz, 8.00 Hz), 3.21-3.15 (m, 7/3H), 3.00-2.97 (m, 5/3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 143.0, 141.9, 135.5, 135.3, 131.0, 130.7, 127.9 (2C), 127.81, 127.77, 127.6, 127.5, 126.4, 126.3, 125.3, 125.6, 125.4, 111.1, 111.0, 75.7, 74.4, 67.5, 66.6, 52.8, 52.6, 47.5, 46.8; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3087, 3062, 3031, 2925, 2887, 2100, 1604, 1496, 1454, 1265, 1222, 1175, 1149, 1046, 1008, 978, 919, 845, 766, 701; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 268.2.

(5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-c][1,4]oxazin-6-yl-spiro[5.5]undecane)methanol (2.57)



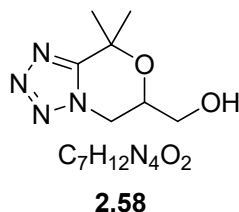
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.52**.

Racemic mixture

Yield from **2.52** and physical aspect: 154 mg, 72%; colorless gum

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 3.68 (d, 1H, $J = 9.7$ Hz), 3.39-3.18 (m, 2H), 2.92 (d, 2H, $J = 4.2$ Hz), 1.42-0.42 (m, 10H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 156.7, 74.4, 68.6, 62.2, 47.3, 36.6, 32.6, 25.1, 20.8, 20.7; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 225.1.

(8,8-dimethyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-c][1,4]oxazin-6-yl)methanol (2.58)



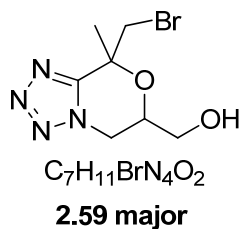
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.53**.

Racemic mixture

Yield from **2.53** and physical aspect: 380 mg, 81%; white solid

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 4.62 (dd, 1H, $J = 2.82$ Hz, 12.2 Hz), 4.32-4.28 (m, 1H), 4.22 (dd, 1H, $J = 10.7$ Hz, 12.2 Hz), 3.83-3.82 (m, 2H), 1.68 (s, 3H), 1.66 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 157.8, 74.3, 70.3, 63.1, 48.3, 28.8, 25.9; FTIR (KBr Disk, cm^{-1}) 3497, 2995, 2968, 2926, 2886, 1478, 1439, 1411, 1385, 1363, 1343, 1276, 1253, 1237, 1189, 1162, 1142, 1070, 1033, 995, 976, 898, 825, 771; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 185.1; HRMS (ESI) for $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$: calculated $[\text{M}+1]^+$ 185.10330, found 185.10410.

(8-bromomethyl-8-methyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-c][1,4]oxazin-6-yl)methanol (2.59 major)



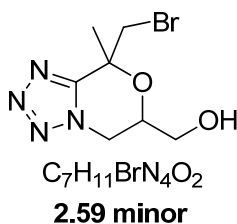
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.54**.

Mixture of racemic diastereoisomeres (2:1)

Yield from **2.54** and physical aspect: 42 mg, 61%; colorless gum

Major isomer: ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 4.67 (dd, 1H, $J = 2.1$ Hz, 11.8 Hz), 4.33-4.17 (m, 2H), 3.96 (d, 1H, $J = 11.1$ Hz), 3.90-3.78 (m, 3H), 1.78 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 155.4, 76.5, 71.4, 62.8, 48.4, 40.2, 23.4; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 263.0, $[\text{M}+2+1]^+$: 265.0.

(8-bromomethyl-8-methyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-c][1,4]oxazin-6-yl)methanol (2.59 minor)



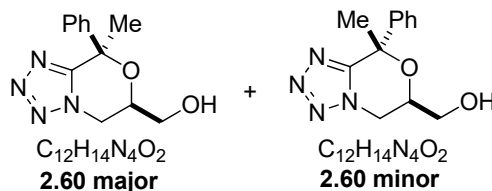
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.54**.

Mixture of racemic diastereoisomeres (2:1)

Yield from **2.54** and physical aspect: 42 mg, 61%; colorless gum

Minor isomer: 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 4.62-4.50 (m, 1H), 4.36-4.24 (m, 2H), 3.96 (dd, 1H, $J = 3.1$ Hz, 11.9), 3.87 (dd, 1H, $J = 3.9$ Hz, 11.7 Hz), 3.82 (d, 1H, $J = 11.8$ Hz), 3.77-3.71 (m, 1H), 1.78 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 152.9, 73.6, 67.2, 62.2, 46.7, 35.7, 25.4; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 263.0, $[M+2+1]^+$: 265.0.

***cis*- and *trans*-(8-methyl-8-phenyl-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-c][1,4]oxazin-6-yl)methanol (2.60)**



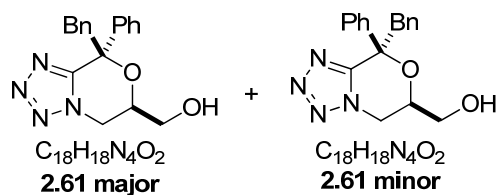
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.55**.

Mixture of racemic diastereoisomeres (1,2:1)

Yield from **2.55** and physical aspect: 66 mg, 77%; colorless gum

Major *cis*- isomer: 1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.74-7.70 (m, 2H), 7.37-7.30 (m, 3H), 4.71 (dd, 1H, $J = 1.71$ Hz, 11.4 Hz), 4.39-4.30 (m, 2H), 3.89 (d, 2H, $J = 4.54$ Hz), 2.00 (s, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 157.1, 143.3, 130.0, 129.4, 127.0, 77.7, 71.2, 63.1, 49.3, 26.2; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 247.1 Minor *trans*- isomer: 1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.52-7.50 (m, 2H), 7.41-7.32 (m, 3H), 4.55 (dd, 1H, $J = 3.57$ Hz, 12.7 Hz), 4.31 (dd, 1H, $J = 11.0$ Hz, 12.6 Hz), 4.00-3.96 (m, 1H), 3.83 (d, 2H, $J = 4.86$ Hz), 1.90 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 155.9, 142.0, 129.9, 129.5, 126.5, 79.1, 71.1, 63.0, 48.1, 31.2; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 247.1.

***trans*- and *cis*-(8-benzyl-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl)-methanol (2.61)**



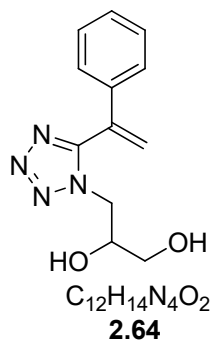
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.56**.

Mixture of racemic diastereoisomers (*cis:trans*) (1:2), *trans*- isomer is the major

Yield from **2.56** and physical aspect: 68 mg, 62%; colorless gum

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.77-7.80 (m, 13/20H), 7.61-7.57 (m, 27/20H), 7.40-7.26 (m, 3H), 7.16-7.04 (m, 3H), 7.02-6.98 (m, 27/20H), 6.93-6.89 (dd, 13/20H, *J* = 1.74 Hz, 7.69 Hz), 4.43 (dd, 7/20H, *J* = 2.89 Hz, 12.9 Hz), 4.27 (d, 13/20H, *J* = 9.32 Hz), 4.03-3.92 (m, 2H), 3.89-3.71 (m, 2H), 3.57-3.39 (m, 2H), 2.11 (brs, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 154.0, 152.8, 138.8, 134.2, 130.7, 130.3, 128.7, 128.5, 128.2, 128.1, 128.0, 127.6, 127.2, 126.9, 125.6, 125.5, 80.6, 79.0, 70.6, 68.9, 62.4, 62.2, 49.7, 47.6, 46.8, 46.3; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3389, 3150, 3100, 2924, 1495, 1445, 1075, 770, 749, 700; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺ : 323.1, [M+Na]⁺ : 345.1

3-(5-(1-phenylvinyl)-1H-tetrazol-1-yl)propane-1,2-diol (2.64)



The compound was obtained as an elimination side product from tetrazole **2.60** following general procedure **IV** by using **2.55**.

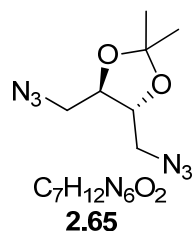
Racemic mixture

Yield from **2.55** and physical aspect: traces; colorless gum

¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 7.31-7.27 (m, 3H), 7.24-7.20 (m, 2H), 6.15 (s, 1H), 5.79 (s, 1H), 4.27 (dd, 1H, *J* = 3.57 Hz, 14.0 Hz), 4.11 (dd, 1H, *J* = 8.73 Hz, 14.0 Hz), 3.96-3.90 (m, 1H), 3.41-3.36 (m, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 157.1, 137.9, 134.9, 130.4, 130.2, 127.9, 124.3, 71.6,

64.9, 52.3; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3390, 2930, 1626, 1494, 1445, 1416, 1103, 934, 770, 705; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 247.1, $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 269.1.

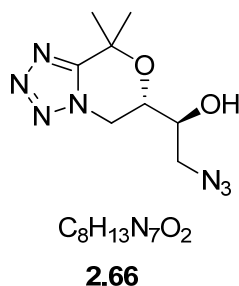
(4R,5R)-4,5-bis(azidomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane (2.65)



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 4.04-4.01 (m, 2H), 3.54 (dd, 2H, $J = 3.40$ Hz, 13.1 Hz), 3.32 (dd, 2H, $J = 3.95$ Hz, 13.1 Hz), 1.45 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 110.2 C, 76.7 CH (2C), 51.4 CH_2 (2C), 26.7 CH_3 (2C).

See reference: Kriis, K.; Kanger, T.; Pehk, T.; Lopp, M. *Proceed. Estonian Acad. Sci. Chem.* **2001**, *50*, 173-179.

(2S)(6S)-2-azido-1-(8,8-dimethyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-c][1,4]-oxazin-6-yl)ethanol (2.66)

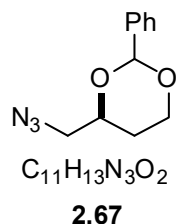


The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.65**.

Yield from **2.65** and physical aspect: 54 mg, 64%; colorless gum

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 4.50 (dd, 1H, $J = 3.53$ Hz, 12.7 Hz), 4.39 (dd, 1H, $J = 10.5$ Hz, 12.7 Hz), 4.26-4.13 (m, 1H), 4.02-3.89 (m, 1H), 3.67-3.45 (m, 2H), 1.69 (s, 3H), 1.62 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 155.9, 73.8, 69.7, 68.1, 52.4, 46.6, 28.2, 25.4; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 240.0.

4-azidomethyl-2-phenyl-[1,3]dioxane (2.67 or 2.221)



The compound was synthesized following general procedure **I** from azidodiol by using 1.5 equiv. of benzaldehyde or following procedure **I** followed by procedure **II** if chlorodiol is used as a precursor (the mixture of chloroacetals generated by diols regiomers **2.218** and **2.219** was separable and 3.0 equiv. of NaN_3 were used for procedure **II**). (*vide infra* for optically pure azidodiol synthesis)

Yield (procedure **I**) from 4-azidobutane-1,3-diol and physical aspect: 157 mg, 94%; colorless oil

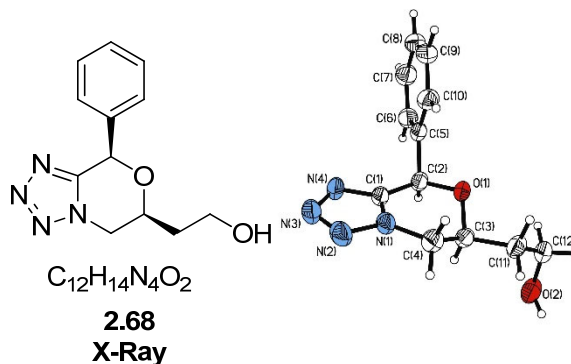
Yield (procedure **I**) from (4-chlorobutane-1,3-diol and 2-chlorobutane-1,4-diol mixture) and physical aspect: 19.13 g, 66%; colorless oil (both isomers), 17.50 g for isolated 4-chloromethyl-2-phenyl-[1,3]dioxane, 60%, colorless oil

Yield (procedure **II**) from 4-chloromethyl-2-phenyl-[1,3]dioxane and physical aspect: 15.20 g, 84%; colorless oil

Mixture of diastereoisomers (>19:1)

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.59-7.56 (m, 2H), 7.47-7.36 (m, 3H), 5.60 (s, 1H), 4.34 (ddd, 1H, $J = 1.17$ Hz, 5.52 Hz, 11.5 Hz), 4.15-4.07 (m, 1H), 4.01 (td, 1H, $J = 2.48$ Hz, 11.9 Hz), 3.45 (dd, 1H, $J = 6.81$ Hz, 13.0 Hz), 3.31 (dd, 1H, $J = 3.76$ Hz, 13.0 Hz), 1.99 (dd, 1H, $J = 5.13$ Hz, 13.0 Hz), 1.91 (dd, 1H, $J = 5.13$ Hz, 12.3 Hz), 1.51 (dd, 1H, $J = 1.28$ Hz, 13.2 Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 138.6, 129.3, 128.7, 126.5, 101.5, 76.6, 67.0, 55.2, 28.7; FTIR (thin film) ($CHCl_3$, cm^{-1}) 3050, 2924, 2858, 2094, 1452, 1399, 1363, 1270, 1243, 1138, 1099, 1022, 882, 750, 697; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 220.2

(6S, 8R)-2-(8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-c][1,4]oxazin-6-yl)-ethanol (2.68)



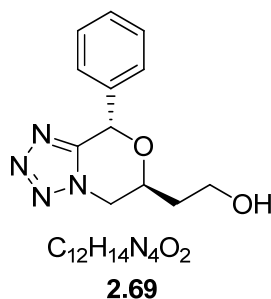
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.67**.

Mixture of diastereoisomeres (3:1), major isomer

Yield from **2.67** and physical aspect: 1.97 g, 70%; white solid

Major isomer: Mp (racemic) 98-100°C; 1H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.46-7.39 (m, 5H), 6.05 (s, 1H), 4.71 (dd, 1H, $J = 0.99$ Hz, 9.49 Hz), 4.40-4.33 (m, 1H), 4.35 (dd, 1H, $J = 10.7$ Hz, 11.7 Hz), 3.81-3.76 (m, 2H), 2.02-1.96 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3OD , DEPT-135) δ (ppm) 153.2 C, 136.7 C, 129.4 CH, 128.7 CH (2C), 128.2 CH (2C), 75.3 CH, 71.5 CH, 57.5 CH_2 , 50.2 CH_2 , 35.5 CH_2 ; FTIR (KBr Disk, cm^{-1}) 3413, 3060, 3041, 2991, 2942, 1498, 1475, 1458, 1442, 1410, 1385, 1348, 1291, 1246, 1201, 1153, 1096, 1070, 1047, 1028, 997, 897, 747, 694, 679; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 247.2; HRMS (ESI) for $C_{11}H_{12}N_4O_2$: calculated $[M]^+$ 247.1189, found 247.11832; $[\alpha]_D -65.5^\circ$ (c 1.50, MeOH).

(6S, 8S)-2-(8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-c][1,4]oxazin-6-yl)-ethanol (2.69)



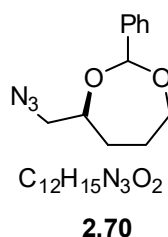
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.67**.

Mixture of diastereoisomeres (3:1), minor isomer

Yield from **2.67** and physical aspect: 1.97 g, 70%; colorless gum

Minor isomer: ^1H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.43-7.34 (m, 5H), 6.45 (s, 1H), 4.68 (dd, 1H, $J = 3.19$ Hz, 12.6 Hz), 4.28 (dd, 1H, $J = 10.1$ Hz, 12.6 Hz), 4.21-4.09 (m, 1H), 3.75-3.63 (m, 2H), 1.96-1.90 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 151.5, 136.4, 129.1, 128.9 (2C), 127.4 (2C), 72.1, 65.9, 57.6, 50.0, 35.0; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3409, 3064, 3009, 2927, 1732, 1669, 1600, 1494, 1476, 1446, 1416, 1367, 1331, 1271, 1187, 1148, 1060, 991, 922, 884, 851, 753, 715, 698; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 247.1; HRMS (ESI) for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$: calculated $[\text{M}+1]^+$ 247.1189, found 247.11868; $[\alpha]_{\text{D}} - 80.2^\circ$ (c 1.50, MeOH).

4-azidomethyl-2-phenyl-[1,3]dioxepane (2.70 or 2.228)



The compound was synthesized following procedure **I** followed by procedure **II** with chlorodiols used as a precursor (the mixture of chloroacetals generated by diols regiomers **2.225** and **2.226** was separable and 3.0 equiv. of NaN_3 were used for procedure **II**).

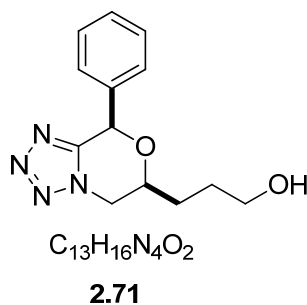
Mixture of racemic diastereoisomeres (4:6)

Yield (procedure **I**) from (5-chloropentane-1,4-diol and 2-chloropentane-1,5-diol mixture) and physical aspect: 1.28 g, 31%; colorless oil (both isomers), 1.20 g for isolated 4-chloromethyl-2-phenyl-[1,3]dioxepane, 30%, colorless oil

Yield (procedure **II**) from 4-chloromethyl-2-phenyl-[1,3]dioxepane and physical aspect: 1.00 g, 81%; colorless oil

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.62-7.56 (m, 2H), 7.45-7.34 (m, 3H), 5.88 (s, 6/10H), 5.85 (s, 4/10H), 4.23-4.15 (m, 1H), 4.01-3.85 (m, 1H), 3.83-3.73 (m, 1H), 3.49 (dd, 6/10H, $J = 7.98$ Hz, 12.8 Hz), 2.28-3.14 (m, 14/10H), 1.90-1.57 (m, 4H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 139.9, 139.7 (min), 128.9, 128.7 (min), 128.6 (min), 128.5, 126.9 (min), 126.7, 100.8, 100.2 (min), 77.7, 71.0 (min), 67.9 (min), 63.5, 56.4 (min), 56.0, 32.1, 32.0 (min), 29.3 (min), 28.7; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 234.1

***cis*-3-(8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl)-propan-1-ol (2.71)**



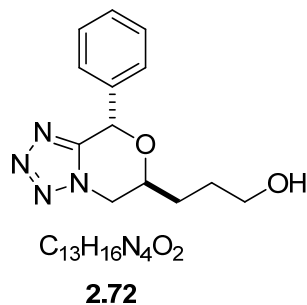
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.70**.

Mixture of racemic diastereoisomeres (1:1,2), minor isomer

Yield from **2.70** and physical aspect: 133 mg, 80%; colorless gum

Minor isomer: 1H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.45-7.39 (m, 5H), 6.05 (s, 1H), 4.72 (dd, 1H, $J = 0.94$ Hz, 9.47 Hz), 4.34-4.21 (m, 2H), 3.63 (t, 2H, $J = 5.99$ Hz), 1.88-1.74 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD , DEPT-135) δ (ppm) 154.1 C, 137.7 C, 130.4 CH, 129.7 CH (2C), 129.1 CH (2C), 76.3 CH, 75.1 CH, 62.5 CH_2 , 51.1 CH_2 , 30.2 CH_2 , 29.2 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 261.1.

***trans*-3-(8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl)-propan-1-ol (2.72)**



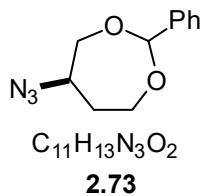
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.70**.

Mixture of racemic diastereoisomeres (1:1,2), major isomer

Yield from **2.70** and physical aspect: 133 mg, 80%; colorless gum

Major isomer: 1H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.45-7.31 (m, 5H), 6.41 (s, 1H), 4.62 (dd, 1H, $J = 3.26$ Hz, 12.8 Hz), 4.17 (dd, 1H, $J = 10.0$ Hz, 12.6 Hz), 3.97-3.95 (m, 1H), 3.48-3.45 (m, 2H), 1.87-1.71 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD , DEPT-135) δ (ppm) 152.4 C, 137.4 C, 130.1 CH, 129.8 CH (2C), 128.5 CH (2C), 72.9 CH, 68.8 CH, 62.1 CH_2 , 50.9 CH_2 , 29.3 CH_2 , 29.0 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 261.1.

5-azido-2-phenyl-[1,3]dioxepane (2.73 or 2.230)



The compound was synthesized following procedure **I** followed by procedure **II** with chlorodiols used as a precursor (the mixture of chloroacetals generated by diols regiomers **2.218** and **2.219** was separable and 3.0 equiv. of NaN_3 were used for procedure **II**).

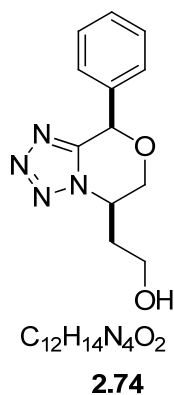
Yield (procedure **I**) from (4-chlorobutane-1,3-diol and 2-chlorobutane-1,4-diol mixture) and physical aspect: 19.13 g, 66%; colorless oil (both isomers), 1.63 g for isolated 5-chloro-2-phenyl-[1,3]dioxepane, 6%, colorless oil

Yield (procedure **II**) from 5-chloro-2-phenyl-[1,3]dioxepane and physical aspect: 1.40 g, 83%; colorless oil

Mixture of racemic diastereoisomers (1:2)

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.55-7.50 (m, 2H), 7.45-7.37 (m, 3H), 5.82 (s, 1/3H), 5.79 (s, 2/3H), 4.08-3.67 (m, 5H), 2.17-2.03 (m, 1H), 2.01-1.86 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 139.3 (min+maj), 128.9 (min+maj), 128.7 (min+maj), 126.7 (min+maj), 101.0, 100.9 (min), 66.3, 65.7 (min), 61.3, 61.5 (min), 59.7, 35.1; FTIR (thin film) ($CHCl_3$, cm^{-1}) 3064, 3034, 2950, 2882, 2098, 1452, 1342, 1263, 1207, 1124, 1058, 1003, 926, 742, 700; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 220.1

cis-2-(8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-c][1,4]oxazin-5-yl)-ethanol (2.74)



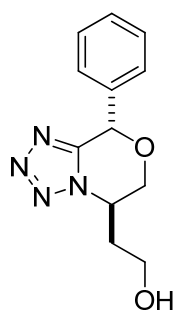
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.73**.

Mixture of racemic diastereoisomeres (1:1), *cis*- isomer

Yield from **2.73** and physical aspect: 150 mg, 53%; colorless gum

cis- isomer: ^1H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.42-7.41 (m, 5H), 6.10 (s, 1H), 4.94-4.90 (m, 1H), 4.32 (dd, 1H, $J = 2.38$ Hz, 12.6 Hz), 4.25 (dd, 1H, $J = 3.55$ Hz, 12.6 Hz), 3.83 (t, 2H, $J = 6.35$), 2.31-2.22 (m, 2H) ; ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD , DEPT-135) δ (ppm) 152.6 C, 136.5 C, 129.4 CH, 128.8 CH (2C), 128.0 CH (2C), 75.3 CH, 66.2 CH_2 , 57.9 CH_2 , 54.7 CH, 36.0 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 247.0.

***trans*-2-(8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-c][1,4]oxazin-5-yl)-ethanol (2.75)**



$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$

2.75

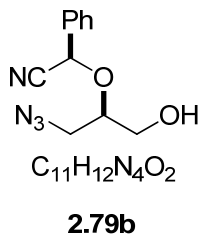
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.73**.

Mixture of racemic diastereoisomeres (1:1), *trans*- isomer

Yield from **2.73** and physical aspect: 150 mg, 53%; colorless gum

trans- isomer: ^1H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.45-7.40 (m, 5H), 6.13 (s, 1H), 4.92-4.90 (m, 1H), 4.43(dd, 1H, $J = 4.44$ Hz, 12.4 Hz), 4.00 (dd, 1H, $J = 8.19$ Hz, 12.45 Hz), 3.93-3.81 (m, 2H), 2.49-2.42 (m, 1H), 2.11-2.04 (m, 1H) ; ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD , DEPT-135) δ (ppm) 152.8 C, 136.6 C, 129.5 CH, 128.9 CH (2C), 128.0 CH (2C), 74.9 CH, 66.8 CH_2 , 58.0 CH_2 , 55.5 CH, 33.9 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 247.0.

(2-azido-1-hydroxymethyl-ethoxy)-phenyl-acetonitrile (2.79b)

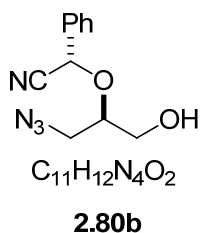


The compound was synthesized following general procedure **IV** which was quenched after the total conversion of the acetal and before completion to the final tetrazole (separation was done first with flash chromatography and then preparative with TLC (EtOAc:Toluene, 25:75)).

Racemic mixture, colorless gum

¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 7.58-7.54 (m, 2H), 7.51-7.45 (m, 3H), 5.56 (s, 1H), 3.95-3.90 (m, 1H), 3.80 (dd, 1H, *J* = 4.44 Hz, 11.9 Hz), 3.75 (dd, 1H, *J* = 5.29 Hz, 11.9 Hz), 3.54 (dd, 1H, *J* = 4.17 Hz, 13.1 Hz), 3.48 (dd, 1H, *J* = 6.74 Hz, 13.1 Hz), 2.37 (brs, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 132.9, 129.8, 128.8, 127.1, 117.4, 78.7, 70.4, 62.0, 51.4; FTIR (thin film) (DCM, cm⁻¹) 3429, 2930, 2105, 1737, 1456, 1285, 1095; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 233.1.

(2-azido-1-hydroxymethyl-ethoxy)-phenyl-acetonitrile (2.80b)



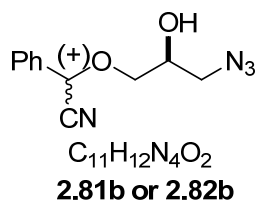
The compound was synthesized following general procedure **IV** which was quenched after the total conversion of the acetal and before completion to the final tetrazole (separation was done first with flash chromatography and then preparative with TLC (EtOAc:Toluene, 25:75)).

Racemic mixture, colorless gum

¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 7.54-7.51 (m, 2H), 7.48-7.44 (m, 3H), 5.60 (s, 1H), 3.98 (qt, 1H, *J* = 5.12 Hz), 3.74 (dd, 1H, *J* = 4.09 Hz, 11.9 Hz), 3.68 (dd, 1H, *J* = 5.80 Hz, 11.9 Hz), 3.46-3.38 (m, 2H), 2.65 (brs, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 133.1, 129.8, 128.8, 127.1, 117.3, 78.6, 70.0,

62.0, 51.0; FTIR (thin film) (DCM, cm^{-1}) 3437, 2932, 2103, 1734, 1455, 1285, 1095, 1062; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 233.1.

(3-azido-2-hydroxy-propoxy)-phenyl-acetonitrile (2.81b or 2.82b)

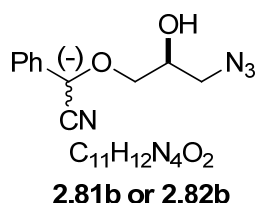


The compound was synthesized following general procedure **IV** which was quenched after the total conversion of the acetal and before completion to tetrazole (separation was done first with flash chromatography and then preparative with TLC (EtOAc:Toluene, 25:75)).

Racemic mixture, colorless gum

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.61-7.38 (m, 5H), 5.33 (s, 1H), 3.98 (brs, 1H), 3.84-3.60 (m, 2H), 3.53-3.34 (m, 2H), 2.33 (brs, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 132.7, 130.2, 129.2, 127.4, 116.7, 71.3, 70.7, 69.4, 53.3; FTIR (thin film) (DCM, cm^{-1}) 3445, 2929, 2094, 1719, 1280, 1079; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 233.1.

(3-azido-2-hydroxy-propoxy)-phenyl-acetonitrile (2.81b or 2.82b)



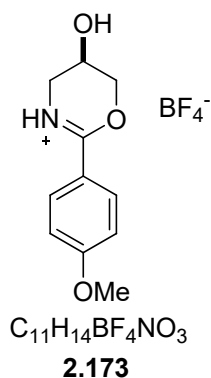
The compound was synthesized following general procedure **IV** which was quenched after the total conversion of the acetal and before completion to tetrazole (separation was done first with flash chromatography and then preparative with TLC (EtOAc:Toluene, 25:75)).

Racemic mixture, colorless gum

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.67-7.29 (m, 5H), 5.56 (s, 1H), 4.04-3.91 (m, 1H), 3.81-3.56 (m, 2H), 3.50-3.28 (m, 2H), 2.19 (brs, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 131.3, 130.1, 128.9, 127.4,

117.5, 78.8, 70.7, 62.4, 51.7; FTIR (thin film) (DCM, cm^{-1}): 3436, 2930, 2103, 1637, 1455, 1058; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 233.1.

5-hydroxy-2-(4-methoxy-phenyl)-5,6-dihydro-4H-[1,3]oxazin-3-ium tetrafluoroborate (2.173)



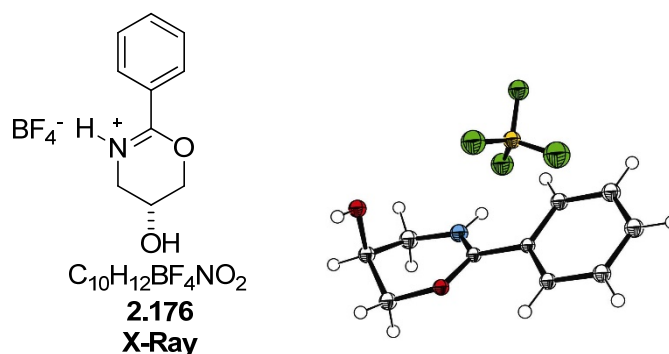
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.49I**.

Racemic mixture

Yield from **2.49I** and physical aspect: 267 mg, 91%; white solid

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.54-7.06 (m, 2H), 7.05-7.52 (m, 2H), 4.31-4.26 (m, 1H), 4.21-4.10 (m, 1H), 4.05-3.95 (m, 1H), 3.74 (s, 3H), 3.65-3.52 (m, 1H), 3.41-3.29 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 155.3, 128.5, 124.4, 119.1, 113.9, 111.3, 77.1, 55.4, 35.6; FTIR (KBr disc) (cm^{-1}) 3225, 2899, 1645; ESI/MS (m/z) $[\text{M}-\text{BF}_4]^+$: 208.1; ESI/MS (m/z) $[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NO}_3]^+$: 87.0.

5-hydroxy-2-phenyl-5,6-dihydro-4H-[1,3]oxazin-3-ium tetrafluoroborate (2.176)



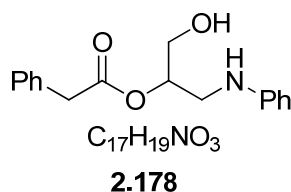
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.43** with presence of traces of water (variable yield because of the hydrolysis) or without TMSCN (stable yield).

Racemic mixture

Yield from **2.43** (without TMSCN) and physical aspect: 245 mg, 91%; white solid

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.91-7.81 (m, 2H), 7.59-7.35 (m, 3H), 4.44-4.33 (m, 1H), 4.26-4.15 (m, 1H), 4.15-4.07 (m, 1H), 3.77-3.69 (m, 1H), 3.52-3.41 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 157.3, 130.9, 128.3, 128.2, 127.3, 69.1, 60.9, 49.1; FTIR (KBr disc) (cm^{-1}) 3202, 2916, 1651; ESI/MS (m/z) $[\text{M}-\text{BF}_4]^-$: 178.1; ESI/MS (m/z) $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}_2]^-$: 87.0.

1-hydroxy-3-(phenylamino)propan-2-yl 2-phenylacetate (2.178)



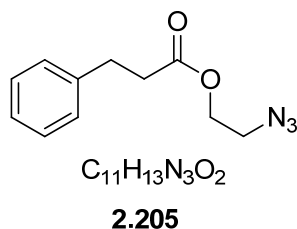
The compound was obtained as a rearrangement product following general procedure **IV** by using **2.56** in presence of traces of water in the reaction.

Racemic mixture

Yield from **2.56** and physical aspect: 380 mg, 58%; colorless gum

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.32-7.26 (m, 5H), 7.18-7.12 (dddd, 2H, $J = 1.49$ Hz, 2.55 Hz, 6.61 Hz, 7.55 Hz), 6.71 (tt, H, $J = 1.07$ Hz, 6.90 Hz), 6.57 (ddd, 2H, $J = 1.07$ Hz, 1.99 Hz, 6.65 Hz), 5.08-5.04 (m, 1H), 3.77 (dd, 2H, $J = 1.40$ Hz, 4.40 Hz), 3.64 (s, 2H), 3.36 (d, 2H, $J = 6.25$ Hz), ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 171.5, 147.4, 134.3, 129.2, 129.0, 128.6, 127.2, 117.9, 112.9, 73.9, 62.7, 43.9, 41.3; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3417, 3088, 3055, 3029, 2917, 2876, 2849, 1731, 1602, 1505, 1455, 1324, 1259, 1157, 1031, 970, 872, 750; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 286.2.

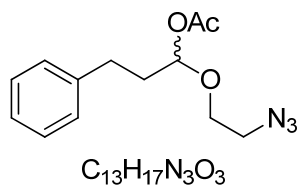
2-azidoethyl 3-phenylpropanoate (2.205)



3-phenylpropionyl chloride (0.51 mL, 3.4 mmol, 1.5 equiv.) was added to a stirred solution of 2-azidoethanol (0.20 g, 2.3 mmol) in CHCl_3 (8.0 mL, 0.29 M) at 0 °C. Triethylamine (0.64 mL, 4.6 mmol) was then added dropwise to the mixture which was then stirred for 2 h. The reaction mixture was quenched with 10% HCl (10 mL). The solution was extracted with CHCl_3 3 times and combined extracts were successively washed with 10% HCl (10 mL), 2 times with saturated aqueous NaHCO_3 (2 x 10 mL)

and with brine (10 mL). The CHCl₃ solution was then dried on Na₂SO₄. Evaporation under reduced pressure yielded an oil which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 10:90) to afford **2.205** (0.50 g, 99%) as a colorless gum and a racemic mixture. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.39-7.06 (m, 5H), 4.24 (t, 2H, *J* = 5.1 Hz), 3.43 (t, 2H, *J* = 5.1 Hz), 3.08-2.88 (m, 2H), 2.82-2.53 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 172.3 C, 140.1 C, 128.5 CH (2C), 128.4 CH (2C), 126.2 CH, 62.8 CH₂, 49.6 CH₂, 35.5 CH₂, 30.7 CH₂; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 220.1.

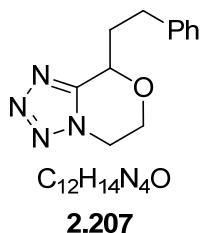
1-(2-azidoethoxy)-3-phenylpropyl acetate (**2.206**)



2.206

DIBAL-H 1.5 M in toluene (3.4 mL, 5.1 mmol) was added dropwise to a stirred solution of **2.205** (0.56 g, 2.6 mmol) in CH₂Cl₂ (13 mL, 0.20 M) at -78 °C for 120 min. Pyridine (0.61 mL, 5.5 mmol), DMAP (0.94 g, 7.7 mmol) and Ac₂O (1.5 mL, 5.5 mmol) were then added in the reaction mixture. The solution was then stirred at this temperature for 5 h and later slowly warmed to 0 °C. The reaction mixture was then quenched with saturated aqueous NH₄Cl (10 mL) and saturated aqueous Rochelle salt (10 mL). The mixture was then extracted with CH₂Cl₂ 3 times (3 x 25 mL). The combined extracts were washed successively with saturated aqueous solution of NaHSO₄ (20 mL), 3 times with saturated aqueous NaHCO₃ (3 x 20 mL) and with brine (20 mL). The CH₂Cl₂ solution was then dried on Na₂SO₄. Evaporation under reduced pressure yielded an oil which was purified by flash chromatography (EtOAc:TEA:hexanes, 15:2:83) to afford **2.206** (0.28 g, 39%) as a colorless gum and a racemic mixture. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.38-7.10 (m, 5H), 5.85 (t, 1H, *J* = 5.4 Hz), 3.90-3.81 (m, 1H), 3.74-3.67 (m, 1H), 3.49-3.27 (m, 2H), 2.83-2.66 (m, 2H), 2.13-2.01 (m, 5H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 170.7 C, 140.8 C, 128.3 CH (2C), 128.2 CH (2C), 125.9 CH, 97.7 CH, 68.2 CH₂, 50.4 CH₂, 35.6 CH₂, 29.9 CH₂, 20.9 CH₃; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 264.1, [M-CH₃COO]⁺: 204.1. See reference: (a) Jasti, R.; Vitale, J.; Rychnovsky, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (32), 9904-9905. (b) Kopecky, D. J.; Rychnovsky, S. D. *J. Org. Chem.* **2000**, *65* (1), 191-198.

8-phenethyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-c][1,4]-oxazine (2.207)



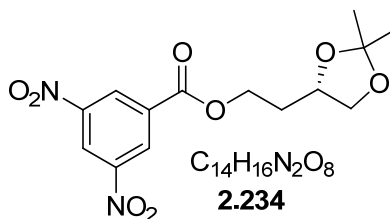
The compound was synthesized following general procedure **IV** by using **2.206**.

Racemic mixture

Yield from **2.206** and physical aspect: 46 mg, 32%; colorless gum

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.45-7.06 (m, 5H), 4.91 (dd, 1H, $J = 4.2$ Hz, 8.12 Hz), 4.68-4.24 (m, 3H), 4.13-3.76 (m, 1H), 2.90 (t, 2H, $J = 7.7$ Hz), 2.69-2.37 (m, 1H), 2.32-2.25 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, DEPT-135) δ (ppm) 152.4 C, 140.2 C, 128.4 CH (2C), 128.2 CH (2C), 126.1 CH, 72.1 CH, 62.1 CH_2 , 45.3 CH_2 , 34.4 CH_2 , 30.5 CH_2 ; FTIR (thin film) ($CHCl_3$, cm^{-1}) 3026.7, 2927.7, 2865.7, 1105.5; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 231.0.

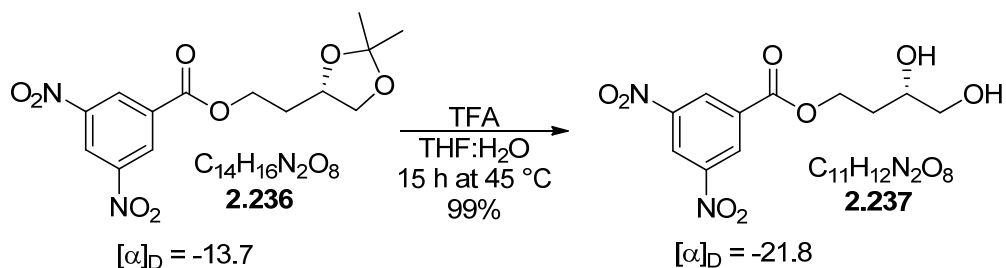
(S)-2-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)ethyl 3,5-dinitrobenzoate (2.234)



1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 9.22 (t, 1H, $J = 2.15$ Hz), 9.16 (d, 2H, $J = 2.15$ Hz), 4.63-4.58 (m, 2H), 4.32-4.28 (m, 1H), 4.15 (dd, 1H, $J = 6.05$ Hz, 8.07 Hz), 3.65 (dd, 1H, $J = 6.70$ Hz, 8.07 Hz), 2.10 (dd, 2H, $J = 6.40$ Hz, 12.8 Hz), 1.43 (s, 3H), 1.36 (s, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, DEPT-135) δ (ppm) 162.9 C, 149.1 C (2C), 134.3 C, 129.9 CH (2C), 122.8 CH, 109.8 C, 73.4 CH, 69.7 CH_2 , 64.5 CH_2 , 32.2 CH_2 , 27.4 CH_3 , 26.0 CH_3 ; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 341.2; $[\alpha]_D -13.7^\circ$ (c 1.50, $CHCl_3$).

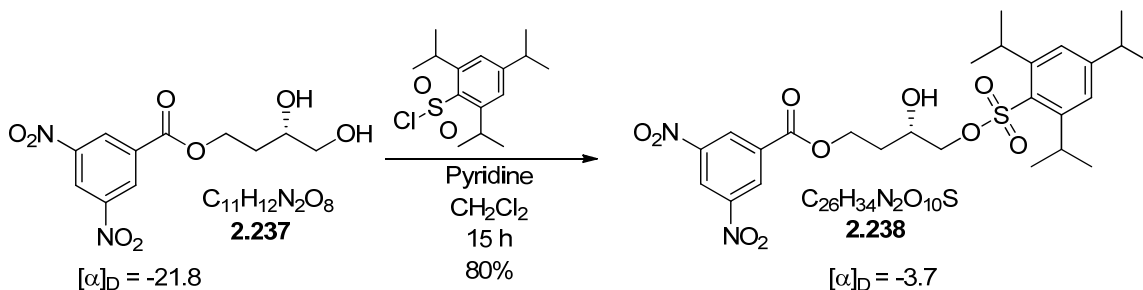
See references: (a) Meyers, A. I.; Lawson, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23 (47), 4883-4886. (b) Hanessian, S.; Ugolini, A.; Dubé, D.; Glamyan, A. *Can. J. Chem.* **1984**, 62 (11), 2146-2147.

(S)-3,4-dihydroxybutyl 3,5-dinitrobenzoate (2.237)



TFA (1.28 mL, 16.7 mmol, 1.5 equiv.) was added in small portion to a stirred solution of acetonide **2.236** (3.78 g, 11.1 mmol) in THF:H₂O (4:1, 50 mL, 0.22 M) at room temperature. The mixture was then stirred for 15 h at 45 °C. The solution was then neutralised with concentrated NH₄OH and THF was evaporated under reduced pressure. After dilution with water the mixture was extracted with ethyl acetate 5 times. The final combined organic layer was washed with brine, dried on Na₂SO₄ and was filtered. Evaporation under reduced pressure yielded a gum which was purified by flash chromatography (THF:DCM 30:70) rendering the diol **2.237** as a white slightly yellow solid (3.31 g, 99%). R_f = 0.26 (EtOAc:hexanes, 80:20); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 9.18 (t, 1H, *J* = 2.15 Hz), 9.08 (d, 2H, *J* = 2.15 Hz), 4.62-4.57 (m, 1H), 3.90-3.78 (m, 1H), 3.60-3.50 (d, 2H, *J* = 5.25 Hz), 2.17-1.98 (m, 1H), 1.93-1.75 (m, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 163.2 C, 149.1 C (2C), 134.0 C, 129.0 CH (2C), 122.4 CH, 69.0 CH, 66.3 CH₂, 63.9 CH₂, 32.4 CH₂; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 301.0; [α]_D -21.8 ° (c 1.50, MeOH).

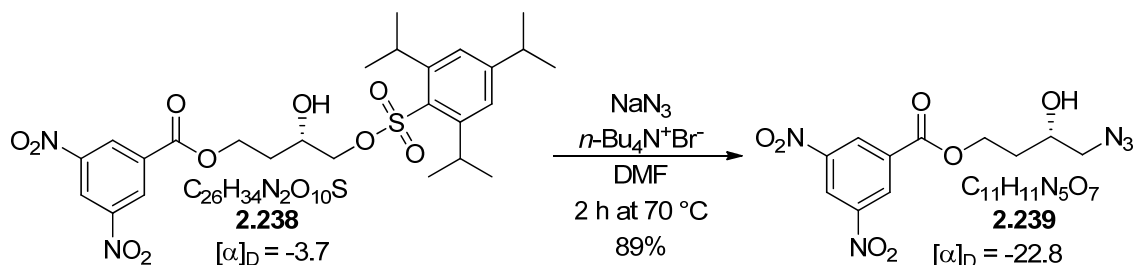
(S)-3-hydroxy-4-(((2,4,6-triisopropylphenyl)sulfonyl)oxy)butyl 3,5-dinitrobenzoate (2.238)



2,4,6-triisopropylbenzenesulfonyl chloride (5.09 g, 16.8 mmol, 2.0 equiv.) was added to a stirred solution of diol **2.237** (2.52 g, 8.40 mmol) and pyridine (4.80 mL, 1.75 M) in DCM (6.72 mL, 1.25 M) at room temperature. The mixture was stirred for 12 h. Ether was added to the reaction mixture and the ethereal layer was washed sequentially 3 times with 1 M HCl, saturated aqueous NaHCO₃, water, and brine. The final organic layer was dried on Na₂SO₄ and was filtered. Evaporation under reduced pressure yielded a gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 25:75) rendering **2.238** as a white slightly yellow solid (3.79 g, 80%). R_f = 0.83 (EtOAc:hexanes, 70:30); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)

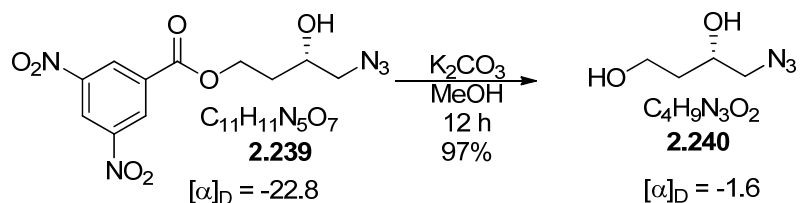
δ (ppm) 9.21 (t, 1H, $J = 2.10$ Hz), 9.14 (d, 2H, $J = 2.12$ Hz), 7.21 (s, 2H), 4.70-4.60 (m, 2H), 4.24-4.13 (m, 1H), 4.13-4.01 (m, 3H), 2.99 (d, 1H, $J = 4.82$ Hz), 2.95-2.84 (m, 1H), 2.21-2.03 (m, 1H), 2.03-1.89 (m, 1H), 1.36-1.13 (m, 18H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 163.1 C, 154.6 C, 151.2 C (2C), 149.0 C (2C), 134.2 C, 129.9 CH, 129.1 C, 124.4 CH (2C), 122.9 CH (2C), 73.1 CH_2 , 66.8 CH, 63.7 CH_2 , 34.7 CH, 33.1 CH_2 , 30.1 CH (2C), 25.1 CH_3 (4C), 23.9 CH_3 (2); ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 567.2; $[\alpha]_{\text{D}} -3.7^\circ$ (c 1.50, CHCl_3).

(S)-4-azido-3-hydroxybutyl 3,5-dinitrobenzoate (2.239)



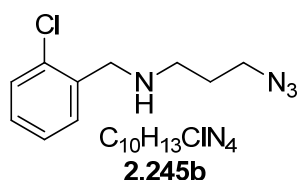
Tetrabutylammonium bromide (103 mg, 3.34 mmol, 0.054 equiv.) and NaN_3 (1.28 g, 19.8 mmol, 3.2 equiv.) was added to a stirred solution of **2.238** (3.50 g, 6.18 mmol) in DMF (62 mL, 0.10 M) at room temperature. The mixture was then stirred for 2 h at 70 °C. DMF was then evaporated under reduced pressure to yield a gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes:DCM, 15:35:50) rendering the azide **2.239** as a white slightly yellow solid (1.79 g, 89%). $R_f = 0.18$ (EtOAc:hexanes, 80:20); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 9.26 (t, 1H, $J = 2.15$ Hz), 9.18 (d, 2H, $J = 2.15$ Hz), 4.68-4.58 (m, 2H), 4.05-3.92 (m, 1H), 3.51 (dd, 1H, $J = 3.64$ Hz, 12.4 Hz), 3.40 (dd, 1H, $J = 7.07$ Hz, 12.4 Hz), 2.58-2.36 (brs, 1H), 2.14-1.91 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 163.2 C, 149.1 C (2C), 134.1 C, 129.9 CH (2C), 123.0 CH, 67.9 CH, 63.9 CH_2 , 57.4 CH_2 , 33.5 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 326.2; $[\alpha]_{\text{D}} -22.8^\circ$ (c 1.50, CHCl_3).

(S)-4-azidobutane-1,3-diol (2.240)



K_2CO_3 (1.19 g, 8.61 mmol, 1.6 equiv.) was added to a stirred solution of **2.239** (1.75 g, 5.37 mmol) in MeOH (54 mL, 0.10 M) at room temperature. The mixture was then stirred for 12 h and then neutralised with Dowex 50 W-X8. Filtration and evaporation under reduced pressure yielded a gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 80:20) rendering diol **2.240** as a colorless oil (683 mg, 97%). $R_f = 0.25$ (EtOAc:hexanes, 60:40); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 4.28-3.87 (brs, 2H), 4.03-3.87 (m, 1H), 3.84-3.71 (m, 2H), 3.35-3.22 (m, 2H), 1.68 (dd, 2H, $J = 5.84$ Hz, 11.6 Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 69.9 CH, 60.3 CH_2 , 57.3 CH_2 , 36.1 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 132.1, $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 144.1; $[\alpha]_D -1.6^\circ$ (c 1.50, CHCl_3).

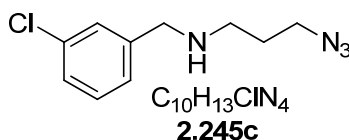
3-azido-N-(2-chlorobenzyl)propan-1-amine (**2.245b**)



The compound was synthesized following general procedure **V** by using 2-chlorobenzylamine.

Yield from toluene sulfonic acid-3-azidopropyl ester and physical aspect: 338 mg, 96%; colorless oil $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.38-7.35 (m, 2H), 7.26-7.18 (m, 2H), 3.88 (s, 2H), 3.39 (t, 2H, $J = 6.70$ Hz), 2.71 (t, 2H, $J = 6.82$ Hz), 1.79 (quint, 2H, $J = 6.77$ Hz), 1.59 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 137.3 C, 133.6 C, 130.0 CH, 129.4 CH, 128.3 CH, 126.7 CH, 51.2 CH_2 , 49.4 CH_2 , 46.0 CH_2 , 29.1 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 225.1, $[\text{M}+2+1]^+$: 227.1.

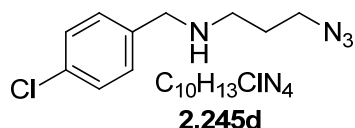
3-azido-N-(3-chlorobenzyl)propan-1-amine (**2.245c**)



The compound was synthesized following general procedure **V** by using 3-chlorobenzylamine.

Yield from toluene sulfonic acid-3-azidopropyl ester and physical aspect: 330 mg, 94%; colorless oil $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.32 (s, 1H), 7.26-7.18 (m, 3H), 3.75 (s, 2H), 3.37 (t, 2H, $J = 6.69$ Hz), 2.69 (t, 2H, $J = 6.81$ Hz), 1.76 (quint, 2H, $J = 6.76$ Hz), 1.33 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 142.3 C, 134.1 C, 129.5 CH, 128.0 CH, 127.0 CH, 126.0 CH, 53.2 CH_2 , 49.4 CH_2 , 46.2 CH_2 , 29.1 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 225.1, $[\text{M}+2+1]^+$: 227.1.

3-azido-N-(4-chlorobenzyl)propan-1-amine (2.245d)

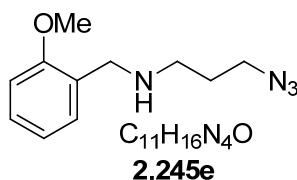


The compound was synthesized following general procedure V by using 4-chlorobenzylamine.

Yield from toluene sulfonic acid-3-azidopropyl ester and physical aspect: 322 mg, 91%; colorless oil

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.28 (d, 2H, $J = 8.34$ Hz), 7.24 (d, 2H, $J = 8.50$ Hz), 3.74 (s, 2H), 3.37 (t, 2H, $J = 6.68$ Hz), 2.69 (t, 2H, $J = 6.81$ Hz), 1.76 (t, 2H, $J = 6.76$ Hz), 1.33 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, DEPT-135) δ (ppm) 138.6 C, 132.5 C, 129.2 CH (2C), 128.3 CH (2C), 53.0 CH_2 , 49.4 CH_2 , 46.2 CH_2 , 29.1 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 225.1, $[M+2+1]^+$: 227.1.

3-azido-N-(2-methoxybenzyl)propan-1-amine (2.245e)

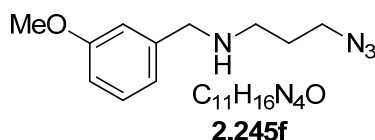


The compound was synthesized following general procedure V by using 2-methoxybenzylamine.

Yield from toluene sulfonic acid-3-azidopropyl ester and physical aspect: 340 mg, 98%; colorless oil

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.25-7.19 (m, 2H), 6.92-6.83 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.76 (s, 2H), 3.34 (t, 2H, $J = 6.75$ Hz), 2.65 (t, 2H, $J = 6.91$ Hz), 1.87 (s, 1H), 1.76 (quint, 2H, $J = 6.77$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, DEPT-135) δ (ppm) 157.5 C, 129.8 CH, 128.2 CH, 127.9 C, 120.3 CH, 110.1 CH, 55.1 CH_3 , 49.5 CH_2 , 49.1 CH_2 , 46.0 CH_2 , 29.1 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 221.1.

3-azido-N-(3-methoxybenzyl)propan-1-amine (2.245f)



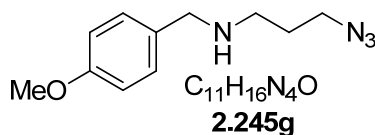
The compound was synthesized following general procedure V by using 3-methoxybenzylamine.

Yield from toluene sulfonic acid-3-azidopropyl ester and physical aspect: 268 mg, 78%; colorless oil

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.22 (t, 1H, $J = 8.05$ Hz), 6.88-6.86 (m, 2H), 6.79-6.76 (m, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.74 (s, 2H), 3.35 (t, 2H, $J = 6.74$ Hz), 2.69 (t, 2H, $J = 6.86$ Hz), 1.75 (quint, 2H, $J = 6.80$

Hz), 1.39 (s, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 159.6 C, 141.8 C, 129.3 CH, 120.3 CH, 113.4 CH, 112.3 CH, 55.0 CH_3 , 53.8 CH_2 , 49.4 CH_2 , 46.2 CH_2 , 29.2 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 221.2.

3-azido-N-(4-methoxybenzyl)propan-1-amine (2.245g)

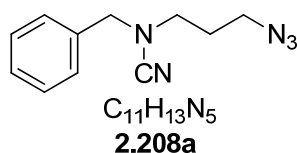


The compound was synthesized following general procedure V by using 4-methoxybenzylamine.

Yield from toluene sulfonic acid-3-azidopropyl ester and physical aspect: 261 mg, 75%; colorless oil

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.24-7.22 (m, 2H), 6.87 (dd, 2H, $J = 2.08$ Hz, 6.61 Hz), 3.79 (s, 3H), 3.72 (s, 2H), 3.37 (t, 2H, $J = 6.76$ Hz), 2.70 (t, 2H, $J = 6.89$ Hz), 1.77 (quint, 2H, $J = 6.82$ Hz), 1.36 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 158.5 C, 132.2 C, 129.1 CH (2C), 113.6 CH (2C), 55.1 CH_3 , 53.2 CH_2 , 49.4 CH_2 , 46.1 CH_2 , 29.1 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 221.1.

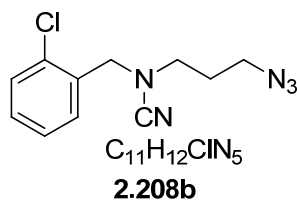
N-(3-azidopropyl)-N-benzylcyanamide (2.208a)



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.40-7.24 (m, 5H), 4.16 (s, 2H), 3.35 (t, 2H, $J = 6.39$ Hz), 2.99 (t, 2H, $J = 6.86$ Hz), 1.84 (quint, 2H, $J = 6.64$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 134.4 C, 128.9 CH (2C), 128.6 CH, 128.3 CH (2C), 117.3 C, 56.1 CH_2 , 48.0 CH_2 , 47.2 CH_2 , 26.7 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 216.1

See reference: Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *Org. Lett.* **2001**, 3 (25), 4091-4094.

N-(3-azidopropyl)-N-(2-chlorobenzyl)cyanamide (2.208b)

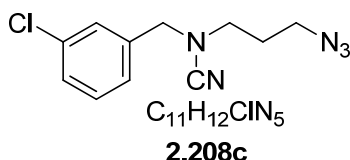


The compound was synthesized following general procedure VI by using **2.245b**.

Yield from **2.245b** and physical aspect: 255 mg, 73%; slightly yellow oil

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.41-7.35 (m, 2H), 7.31-7.24 (m, 2H), 4.28 (s, 2H), 3.38 (t, 2H, $J = 6.28$ Hz), 3.07 (t, 2H, $J = 6.83$ Hz), 1.87 (quint, 2H, $J = 6.61$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 134.1 C, 132.0 C, 130.6 CH, 130.1 CH, 129.9 CH, 127.2 CH, 116.8 C, 53.3 CH_2 , 48.0 CH_2 , 47.7 CH_2 , 26.9 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 250.1, $[\text{M}+2+1]^+$: 252.1.

N-(3-azidopropyl)-N-(3-chlorobenzyl)cyanamide (2.208c)

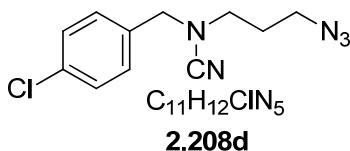


The compound was synthesized following general procedure VI by using **2.245c**.

Yield from **2.245c** and physical aspect: 304 mg, 90%; slightly yellow oil

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.31-7.26 (m, 3H), 7.24-7.18 (m, 1H), 4.13 (s, 2H), 3.37 (t, 2H, $J = 6.35$ Hz), 3.00 (t, 2H, $J = 6.90$ Hz), 1.90-1.81 (quint, 2H, $J = 6.63$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 136.4 C, 134.7 C, 130.2 CH, 128.8 CH, 128.3 CH, 126.4 CH, 116.9 C, 55.5 CH_2 , 48.0 CH_2 , 47.5 CH_2 , 26.7 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 250.1, $[\text{M}+2+1]^+$: 252.1.

N-(3-azidopropyl)-N-(4-chlorobenzyl)cyanamide (2.208d)

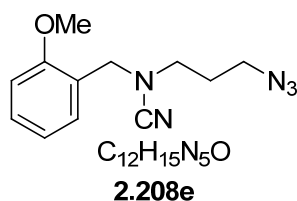


The compound was synthesized following general procedure VI by using **2.245d**.

Yield from **2.245d** and physical aspect: 278 mg, 89%; slightly yellow oil

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.31 (d, 2H, $J = 8.47$ Hz), 7.22 (d, 2H, $J = 8.58$ Hz), 4.10 (s, 2H), 3.34 (t, 2H, $J = 6.37$ Hz), 2.97 (t, 2H, $J = 6.91$ Hz), 1.83 (quint, 2H, $J = 6.64$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 134.5 C, 132.9 C, 129.7 CH (2C), 129.1 CH (2C), 117.0 C, 55.3 CH_2 , 48.0 CH_2 , 47.4 CH_2 , 26.7 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 250.1, $[\text{M}+2+1]^+$: 252.1.

N-(3-azidopropyl)-N-(2-methoxybenzyl)cyanamide (2.208e)

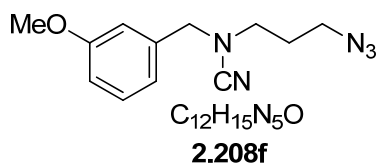


The compound was synthesized following general procedure VI by using **2.245e**.

Yield from **2.245e** and physical aspect: 282 mg, 80%; slightly yellow oil

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.31 (t, 1H, *J* = 7.83 Hz), 7.23 (d, 1H, *J* = 7.31 Hz), 6.96-6.88 (m, 2H), 4.18 (s, 2H), 3.84 (s, 3H), 3.35 (t, 2H, *J* = 6.37 Hz), 3.04 (t, 2H, *J* = 6.76 Hz), 1.84 (quint, 2H, *J* = 6.63 Hz), ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 157.6 C, 130.4 CH, 130.1 CH, 122.6 C, 120.5 CH, 117.5 C, 110.5 CH, 55.2 CH₃, 50.8 CH₂, 48.1 CH₂, 47.4 CH₂, 26.9 CH₂; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 246.1.

N-(3-azidopropyl)-N-(3-methoxybenzyl)cyanamide (2.208f)

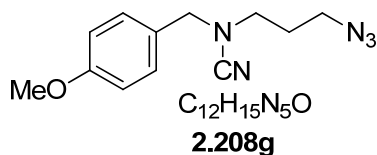


The compound was synthesized following general procedure VI by using **2.245f**.

Yield from **2.245f** and physical aspect: 205 mg, 90%; slightly yellow oil

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.30-7.24 (m, 1H), 6.90-6.84 (m, 3H), 4.14 (s, 2H), 3.79 (s, 3H), 3.36 (t, 2H, *J* = 6.39 Hz), 3.00 (t, 2H, *J* = 6.88 Hz), 1.85 (quint, 2H, *J* = 6.64 Hz), ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 159.9 C, 135.9 C, 129.9 CH, 120.5 CH, 117.4 C, 114.0 CH, 113.8 CH, 56.1 CH₂, 55.1 CH₃, 48.0 CH₂, 47.2 CH₂, 26.7 CH₂; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 246.1.

N-(3-azidopropyl)-N-(4-methoxybenzyl)cyanamide (2.208g)

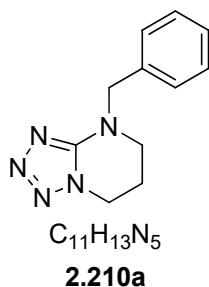


The compound was synthesized following general procedure VI by using **2.245g**.

Yield from **2.245g** and physical aspect: 221 mg, 95%; slightly yellow oil

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.22 (d, 2H, $J = 8.67$ Hz), 6.86 (d, 2H, $J = 8.67$ Hz), 4.07 (s, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.33 (t, 2H, $J = 6.41$ Hz), 2.96 (t, 2H, $J = 6.87$ Hz), 1.81 (quint, 2H, $J = 6.64$ Hz), ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 159.8 C, 129.9 CH (2C), 126.3 C, 117.4 C, 114.2 CH (2C), 55.6 CH_2 , 55.2 CH_3 , 48.0 CH_2 , 47.0 CH_2 , 26.7 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 246.1.

4-benzyl-4,5,6,7-tetrahydrotetrazolo[1,5-*a*]pyrimidine (2.210a)

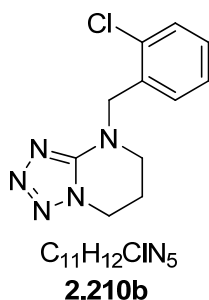


The compound was synthesized following general procedure VII by using **2.208a**.

Yield from **2.208a** and physical aspect: 97 mg, 97%; white solid

^1H NMR (300 MHz, CD_3OD , 313K) δ (ppm) 7.38-7.29 (m, 5H), 4.67 (s, 2H), 4.30 (t, 2H, $J = 6.04$ Hz), 3.39-3.34 (m, 2H), 2.17 (quint, 2H, $J = 5.84$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3OD , DEPT-135) δ (ppm) 153.5 C, 136.5 C, 130.1 CH (2C), 129.3 CH, 129.0 CH (2C), 55.2 CH_2 , 45.6 CH_2 , 44.5 CH_2 , 21.3 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 216.1.

4-(2-chlorobenzyl)-4,5,6,7-tetrahydrotetrazolo[1,5-*a*]pyrimidine (2.210b)

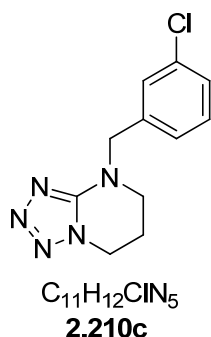


The compound was synthesized following general procedure VII by using **2.208b**.

Yield from **2.208b** and physical aspect: 212 mg, 90%; white solid

^1H NMR (300 MHz, CD_3OD , 313K) δ (ppm) 7.45-7.38 (m, 2H), 7.33-7.30 (m, 2H), 4.79 (s, 2H), 4.35 (t, 2H, $J = 6.08$ Hz), 3.41-3.37 (m, 2H), 2.21 (quint, 2H, $J = 5.89$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3OD , 313K, DEPT-135) δ (ppm) 154.0 C, 134.8 C, 133.9 C, 131.0 CH, 130.90 CH, 130.86 CH, 128.6 CH, 53.0 CH_2 , 45.9 CH_2 , 44.5 CH_2 , 21.5 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 250.0, $[\text{M}+2+1]^+$: 252.0.

4-(3-chlorobenzyl)-4,5,6,7-tetrahydrotriazolo[1,5-*a*]pyrimidine (2.210c)

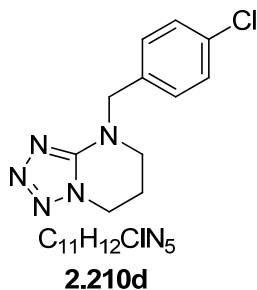


The compound was synthesized following general procedure VII by using **2.208c**.

Yield from **2.208c** and physical aspect: 248 mg, 90%; white solid

1H NMR (300 MHz, CD_3OD , 313K) δ (ppm) 7.37-7.24 (m, 4H), 4.66 (s, 2H), 4.31 (t, 2H, $J = 6.10$ Hz), 3.39-3.39 (m, 2H), 2.23-2.15 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3OD , 313K, DEPT-135) δ (ppm) 154.9 C, 139.6 C, 135.8 C, 131.5 CH, 129.2 CH, 129.0 CH, 127.4 CH, 54.5 CH_2 , 45.9 CH_2 , 44.3 CH_2 , 21.6 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 250.1, $[M+2+1]^+$: 252.1.

4-(4-chlorobenzyl)-4,5,6,7-tetrahydrotriazolo[1,5-*a*]pyrimidine (2.210d)

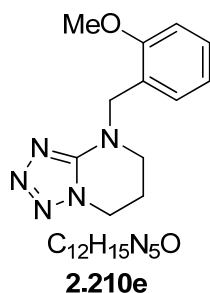


The compound was synthesized following general procedure VII by using **2.208d**.

Yield from **2.208d** and physical aspect: 229 mg, 96%; white solid

1H NMR (300 MHz, CD_3OD , 313K) δ (ppm) 7.38-7.31 (m, 4H), 4.66 (s, 2H), 4.33 (t, 2H, $J = 6.08$ Hz), 3.42-3.38 (m, 2H), 2.25-2.17 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3OD , 313K, DEPT-135) δ (ppm) 152.9 C, 141.0 C, 135.1 C, 130.6 CH (2C), 130.1 CH (2C), 54.7 CH_2 , 45.9 CH_2 , 44.6 CH_2 , 21.2 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 250.1, $[M+2+1]^+$: 252.1.

4-(2-methoxybenzyl)-4,5,6,7-tetrahydrotriazolo[1,5-a]pyrimidine (2.210e)

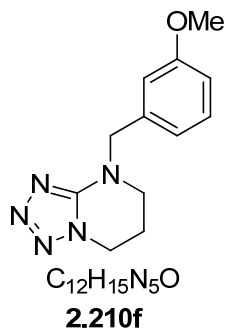


The compound was synthesized following general procedure VII by using **2.208e**.

Yield from **2.208e** and physical aspect: 140 mg, 93%; white solid

^1H NMR (300 MHz, CD_3OD , 313K) δ (ppm) 7.31-7.24 (m, 2H), 6.93 (dt, 2H, $J = 0.92$ Hz, 7.44 Hz), 4.64 (s, 2H), 4.26 (t, 2H, $J = 6.07$ Hz), 3.77 (s, 3H), 3.34-3.31 (m, 2H), 2.14-2.09 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3OD , 313K, DEPT-135) δ (ppm) 159.3 C, 154.0 C, 130.92 CH, 130.86 CH, 124.5 C, 121.7 CH, 112.0 CH, 56.0 CH_3 , 50.7 CH_2 , 45.6 CH_2 , 44.4 CH_2 , 21.5 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 246.1.

4-(3-methoxybenzyl)-4,5,6,7-tetrahydrotriazolo[1,5-a]pyrimidine (2.210f)

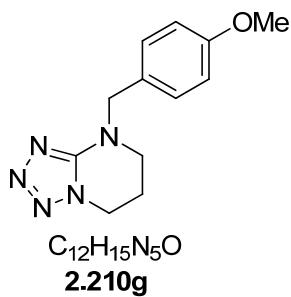


The compound was synthesized following general procedure VII by using **2.208f**.

Yield from **2.208f** and physical aspect: 174 mg, 97%; white solid

^1H NMR (300 MHz, CD_3OD , 313K) δ (ppm) 7.26 (t, 1H, $J = 8.03$ Hz), 6.90-6.85 (m, 3H), 4.64 (s, 2H), 4.30 (t, 2H, $J = 6.10$ Hz), 3.76 (s, 3H), 3.37-3.33 (m, 2H), 2.23-2.10 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3OD , 313K, DEPT-135) δ (ppm) 161.7 C, 154.2 C, 138.3 C, 131.1 CH, 121.2 CH, 114.72 CH, 114.68 CH, 55.9 CH_3 , 55.1 CH_2 , 45.7 CH_2 , 44.4 CH_2 , 21.5 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 246.1.

4-(4-methoxybenzyl)-4,5,6,7-tetrahydropyrimidino[1,5-a]pyrimidine (2.210g)



The compound was synthesized following general procedure **VII** by using **2.208g**.

Yield from **2.208g** and physical aspect: 171 mg, 93%; white solid

1H NMR (300 MHz, CD_3OD , 313K) δ (ppm) 7.26 (dd, 2H, $J = 2.08$ Hz, 6.64 Hz), 6.91 (dd, 2H, $J = 2.11$ Hz, 6.62 Hz), 4.60 (s, 2H), 4.31 (t, 2H, $J = 6.08$ Hz), 3.77 (s, 3H), 3.39-3.31 (m, 2H), 2.17 (quint, 2H, $J = 5.88$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3OD , 313K, DEPT-135) δ (ppm) 161.2 C, 152.8 C, 130.6 CH (2C), 128.0 C, 115.5 CH (2C), 55.9 CH_3 , 54.8 CH_2 , 45.4 CH_2 , 44.6 CH_2 , 21.2 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 246.1.

2.3 Computational Details

See Figure 2.1 (Chapter 2)

2.17a				2.17b					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311+G** Number of shells: 86 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311+G** Number of shells: 110 Number of basis functions: 334 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
--	-----	-----	-----	-----	--	-----	-----	-----	-----
Total Vibrations	352.7719	14.0744	82.9906	112.3253	Total Vibrations	389.7882	22.9284	134.9927	176.9862
Ideal Gas		2.4789			Ideal Gas		2.4789		
Translation		3.7184	168.8699	12.4716	Translation		3.7184	174.3203	12.4716
Rotation		3.7184	122.9193	12.4716	Rotation		3.7184	137.2466	12.4716
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Totals	376.7621	374.7799	137.2685		Totals	422.6324	446.5596	201.9295	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 376.7621 Entropy Correction (HV-Tsv) 265.0215				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 422.6324 Entropy Correction (HV-Tsv) 289.4906					
H1	-1.292542637	0.899244134	0.877986548		H1	0.727384727	0.441275426	0.889400520	
C2	-1.250437016	0.246957530	-0.000000000		C2	0.883543830	-0.181355103	0.003575626	
H3	-1.292542637	0.899244134	-0.877986548		H3	0.742420069	0.464806886	-0.867924534	
C4	-2.489548300	-0.670254637	0.000000000		C4	-0.184682651	-1.297302021	-0.020437317	
H5	-2.480887711	-1.323285186	0.878851660		H5	-0.083544497	-1.950358360	0.852132199	
H6	-2.480887711	-1.323285186	-0.878851660		H6	-0.070614589	-1.925582765	-0.909278785	
C7	0.049917960	-0.560333112	0.000000000		C7	2.296496334	-0.771088569	0.008136067	
H8	0.090220760	-1.212707371	-0.878693364		H8	2.435442254	-1.414488891	0.883096425	
H9	0.090220760	-1.212707371	0.878693364		C9	3.368566357	0.314254444	0.023664744	
C10	1.284105256	0.333765901	-0.000000000		H10	3.275060110	0.955025689	-0.861684276	
H11	1.290466145	0.980005051	-0.886693491		H11	3.256723285	0.947704966	0.912157924	
H12	1.290466145	0.980005051	0.886693491		C12	-1.538612758	-0.764531103	-0.021873302	
N13	2.487107188	-0.531223205	0.000000000		N13	-2.593455639	-0.318983321	-0.019923350	
N14	3.569712484	0.051050936	0.000000000		B14	-4.236313995	0.379691261	0.002559448	
N15	4.623566716	0.472324947	-0.000000000		F15	-5.009122925	-0.707466223	-0.258938468	
C16	-3.744396260	0.078369020	0.000000000		F16	-4.312666789	0.871651492	1.268343311	
N17	-4.725009666	0.685341397	-0.000000000		F17	-4.163627085	1.308406288	-0.988289372	
					H18	2.447348309	-1.400356339	-0.874937497	
					N19	4.690736566	-0.348774828	0.036646124	
					N20	5.669019716	0.396481803	-0.003696526	
					N21	6.643447189	0.975608800	-0.039339586	
G°= -414.291840 a.u.				G°= -738.957413 a.u.					

See Figure 2.1 (Chapter 2)

2.17c			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program			
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311+G** Number of shells: 90 Number of basis functions: 252 Charge : +1 Multiplicity: 1			
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K
-----	-----	-----	-----
Total Vibrations	380.3515	15.0420	87.4952
Ideal Gas		2.4789	122.3853
Translation		3.7184	168.9708
Rotation		3.7184	123.0096
-----	-----	-----	-----
Totals	405.3093	379.4756	147.3285
Vibrational(v) Corrections:			
Temp. Correction	Hv	405.3093	
Entropy Correction	(Hv-TSv)	292.1687	
H1	-1.228017654	0.915049757	0.883275300
C2	-1.167942241	0.273813575	0.000000000
H3	-1.228017654	0.915049757	-0.883275300
C4	-2.383566578	-0.703216876	-0.000000000
H5	-2.375965298	-1.353077369	0.884484267
H6	-2.375965298	-1.353077369	-0.884484267
C7	0.135522184	-0.530956487	-0.000000000
H8	0.179639670	-1.180265324	-0.879969325
H9	0.179639670	-1.180265324	0.879969325
C10	1.368762629	0.371768923	0.000000000
H11	1.371205833	1.017764230	-0.887551632
H12	1.371205833	1.017764230	0.887551632
N13	2.542301686	-0.517233209	-0.000000000
N14	3.641535357	0.047805428	0.000000000
N15	4.701920410	0.441300888	0.000000000
C16	-3.645334845	-0.013453762	0.000000000
N17	-4.632347015	0.564289394	0.000000000
H18	-5.512245060	1.060187656	0.000000000
G°= -414.592838 a.u.			

See Table 2.6 (Chapter 2)

2.44A (cis)				2.155aA (cis)				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
Total Vibrations	606.7054	23.2695	129.8978	195.1913				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	176.6805	12.4716				
Rotation		3.7184	137.3716	12.4716				

Totals	639.8907	443.9499	220.1346					
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 639.8907 Entropy Correction (Hv-Tsv) 507.5270				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 635.0304 Entropy Correction (Hv-Tsv) 498.6782				
H1	0.155338723	-0.128367760	1.930107521		H1	0.002925558	0.172616385	-1.928638757
C2	0.149892678	-0.045840130	0.831630948		C2	-0.064012485	-0.035800073	-0.847077556
C3	-2.032242303	0.992024914	0.687206527		C3	-2.410267875	-0.506014649	-0.617112030
C4	-2.627452712	-0.057603862	-0.261557136		C4	-2.557274120	0.543990247	0.481128494
C5	-0.514967368	-1.280651659	0.276086023		H5	-2.551235926	0.049527438	1.460265823
H6	-2.637628251	0.330025884	-1.284062499		H6	-2.622173108	-0.051809248	-1.599884480
H7	-2.215664081	0.697354300	1.733356758		H7	-3.522730956	1.057369152	0.389505458
H8	-3.644133766	-0.335964588	0.028709612		N8	-1.508026018	1.559279456	0.448011542
N9	-1.779586610	-1.238670424	-0.185035118		C9	1.267235163	-0.588706409	-0.372766011
N10	-2.134192731	-2.483133328	-0.578564710		C10	3.728409233	-1.583866101	0.521767395
N11	-1.105518699	-3.236809080	-0.342885983		C11	2.399657878	-0.507874779	-1.187052820
N12	-0.076030114	-2.522515369	0.192119776		C12	1.373975482	-1.173661017	0.895034296
C13	1.569694876	0.149228934	0.344394249		C13	2.598188989	-1.670471105	1.338823699
C14	4.193516419	0.515784521	-0.557472328		C14	3.627047039	-1.001018168	-0.741655963
C15	1.820057528	0.416479656	-1.007043422		H15	2.321956682	-0.055217953	-2.172385364
C16	2.638966677	0.068930258	1.238583470		H16	0.492860488	-1.243958966	1.526028315
C17	3.948825313	0.247980393	0.788982619		H17	2.671043033	-2.125610314	2.322960843
C18	3.125676531	0.602106338	-1.455219292		H18	4.500803353	-0.934007867	-1.384126058
H19	0.989697516	0.482012886	-1.704418311		H19	4.682575916	-1.971282279	0.868666361
H20	2.450050647	-0.137625793	2.289242215		C20	-3.301544346	-1.730834080	-0.424061581
H21	4.774318435	0.181064653	1.492137612		H21	-4.349993636	-1.421576893	-0.358915313
H22	3.311739297	0.809856706	-2.505442484		H22	-3.192720977	-2.387032204	-1.301214172
H23	5.212143683	0.655959877	-0.908825027		O23	-3.000746373	-2.420300014	0.777099589
C24	-2.600082588	2.389063788	0.435265166		H24	-2.054302509	-2.634717202	0.728724448
H25	-3.690116150	2.376241397	0.539746059		O25	-1.067772427	-1.011758183	-0.603637761
H26	-2.192036847	3.071210366	1.195713599		C26	-0.426995220	1.280407126	-0.158195998
O27	-2.317560226	2.838697242	-0.876369392		N27	0.613899029	2.234126188	-0.303190466
H28	-1.349942810	2.822978914	-0.964698599		N28	0.396250603	3.351529731	0.200088374
O29	-0.623412226	1.106069214	0.455601246		N29	0.321108392	4.404387423	0.616280081
G°= -795.582139 a.u.				G°= -795.56266 a.u.				

See Table 2.6 (Chapter 2)

2.44B (cis)				2.155aB (cis)			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 162 Number of basis functions: 458 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Reading previous wavefunction Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 162 Number of basis functions: 458 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K		
	-----	-----	-----	-----	-----		
	Total Vibrations	602.4130	23.4707	131.0441	196.9091		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	176.6805	12.4716		
	Rotation		3.7184	137.4175	12.4716		
	-----	-----	-----	-----	-----		
	Totals	635.7995	445.1420	221.8524			
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction	Hv	635.7995				
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		503.0804				
H1	0.159964139	-0.102902973	1.913702731				
C2	0.155611825	-0.040100930	0.816410415				
C3	-2.022548108	1.005853856	0.665094593				
C4	-2.632724002	-0.060217370	-0.253251688				
C5	-0.516498954	-1.279227197	0.285267881				
H6	-2.663570634	0.296909370	-1.284138139				
H7	-2.195579429	0.731405578	1.716527789				
H8	-3.640614896	-0.331488690	0.065395305				
N9	-1.782911038	-1.241328589	-0.166438027				
N10	-2.140156725	-2.489895770	-0.535442546				
N11	-1.115608885	-3.240700173	-0.296538288				
N12	-0.082993467	-2.521111275	0.217511327				
C13	1.576273546	0.143179518	0.332646873				
C14	4.203730662	0.508237930	-0.550249566				
C15	1.845129780	0.311612956	-1.029004045				
C16	2.629971332	0.158976050	1.245545421				
C17	3.941560293	0.337509068	0.806169161				
C18	3.152000351	0.496153056	-1.467653428				
H19	1.032325382	0.298059516	-1.746420654				
H20	2.429467419	0.026399986	2.303595934				
H21	4.754125613	0.344027080	1.523789762				
H22	3.351954373	0.625774956	-2.525302484				
H23	5.222515827	0.647316759	-0.893990298				
C24	-2.599372584	2.396281095	0.412973452				
H25	-3.684618549	2.375412446	0.540199547				
H26	-2.180822757	3.084928954	1.156416274				
O27	-2.352262320	2.851435740	-0.905899443				
H28	-1.396019335	2.896828504	-1.021357804				
O29	-0.614767828	1.109693131	0.422679488				
	G°= -795.804050 a.u.						
H1	-0.193886139	-0.105549603	-1.729956713				
C2	-0.124522075	-0.121362432	-0.631271719				
C3	-2.445121205	-0.433906078	-0.152988964				
C4	-2.495551775	0.809233014	0.725381787				
H5	-2.464974715	0.529507388	1.785433364				
H6	-2.674963640	-0.168637331	-1.195788218				
H7	-3.432435457	1.352816116	0.567896125				
N8	-1.397050040	1.736772235	0.462679227				
C9	1.235798005	-0.659364363	-0.238877472				
C10	3.745419403	-1.663201357	0.484139551				
C11	2.189002081	-0.946634039	-1.215482084				
C12	1.545926447	-0.881748395	1.106205293				
C13	2.793843522	-1.381354812	1.465288429				
C14	3.441102049	-1.444837893	-0.856917650				
H15	1.953883662	-0.779678861	-2.261405586				
H16	0.806050314	-0.669857149	1.869678136				
H17	3.025789620	-1.551574742	2.510735906				
H18	4.173397301	-1.666017147	-1.625146455				
H19	4.717318403	-2.052587491	0.765721150				
C20	-3.383224795	-1.545413792	0.292251707				
H21	-3.134157382	-1.831677289	1.323343158				
H22	-4.415168285	-1.186991205	0.275152131				
O23	-3.328734964	-2.666963811	-0.574452701				
H24	-2.408635694	-2.953578589	-0.610951306				
O25	-1.121375188	-0.986496511	-0.098870647				
C26	-0.373128013	1.307990013	-0.148715252				
N27	0.694368077	2.168094451	-0.505581304				
N28	0.560022262	3.359783042	-0.187796843				
N29	0.552859897	4.460365884	0.050383682				
	G°= -795.790099 a.u.						

See Table 2.6 (Chapter 2)

2.44C (cis)				2.155aC (cis)				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				
Solvation: nitromethane [SM8]				Solvation: nitromethane [SM8]				
Free Energy of Solvation : -59.4352945 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -27.6190800 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Modifying values for 9 low frequency terms								
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
Total Vibrations	606.9591	23.3946	130.9905	196.0966				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	176.6805	12.4716				
Rotation		3.7184	137.4288	12.4716				
Totals		640.2695	445.0999	221.0398				
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 640.2695 Entropy Correction (HV-TSv) 507.5629				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 636.4455 Entropy Correction (HV-TSv) 499.8077				
H1	0.145206815	-0.137510830	1.900758711		H1	-0.194381008	-0.039101734	-1.736958849
C2	0.146751041	-0.030389020	0.805083707		C2	-0.138477870	-0.107208222	-0.637536489
C3	-2.059920762	0.930869109	0.721310435		C3	-2.474805492	-0.330902693	-0.183751900
C4	-2.661038478	-0.131906800	-0.207539202		C4	-2.477457967	0.873191267	0.750361801
C5	-0.477689981	-1.283669269	0.227977440		H5	-2.457480554	0.545682970	1.797969404
H6	-2.739349942	0.250445269	-1.227314326		H6	-2.685141931	-0.009391330	-1.215410680
H7	-2.189147754	0.630667643	1.770168091		H7	-3.393441134	1.459527893	0.619011551
H8	-3.642663912	-0.462544664	0.136572866		N8	-1.337775757	1.772866788	0.530739535
N9	-1.751909227	-1.285999265	-0.198471295		C9	1.203530664	-0.710492937	-0.256508030
N10	-2.059582805	-2.522583417	-0.639056443		C10	3.693893875	-1.788822552	0.444881739
N11	-0.991252324	-3.244014870	-0.467717341		C11	2.290158438	-0.610315682	-1.131303720
N12	0.016472122	-2.507210996	0.070624185		C12	1.371744447	-1.359043854	0.972238285
C13	1.571965794	0.197102816	0.338995556		C13	2.610624699	-1.897298677	1.318964035
C14	4.210089672	0.600696475	-0.506280762		C14	3.530638933	-1.143383906	-0.781492515
C15	1.832493576	0.728902303	-0.928863037		H15	2.166285571	-0.110603754	-2.087959652
C16	2.639009470	-0.130096819	1.178834456		H16	0.525989292	-1.454474510	1.644970934
C17	3.954434525	0.067145131	0.756572386		H17	2.728198396	-2.404386800	2.272365652
C18	3.145787889	0.932872827	-1.347511849		H18	4.365868039	-1.060332519	-1.470559871
H19	1.006998695	0.993054440	-1.581930465		H19	4.657468696	-2.209756910	0.716474126
H20	2.444379833	-0.539325102	2.166316639		C20	-3.455329912	-1.429500754	0.203562221
H21	4.776260910	-0.189773000	1.418022461		H21	-3.253681568	-1.746262576	1.238545127
H22	3.338482376	1.351402907	-2.330998204		H22	-4.479210164	-1.046754535	0.159418923
H23	5.232942944	0.761364893	-0.833737285		O23	-3.382813914	-2.531535190	-0.693971525
C24	-2.687785646	2.305786336	0.506212984		H24	-2.438295444	-2.755338275	-0.742930762
H25	-3.770569399	2.245342689	0.647787075		O25	-1.172896685	-0.944204511	-0.147043779
H26	-2.283826152	2.994012613	1.260205462		C26	-0.328716566	1.314623201	-0.097628010
O27	-2.468104475	2.796433709	-0.812833306		N27	0.778678264	2.144141866	-0.414818379
H28	-1.503748023	2.833398673	-0.920594401		N28	0.686746490	3.332430624	-0.058174754
O29	-0.656350943	1.086597014	0.433875424		N29	0.722163448	4.432280515	0.216891031
G°= -795.604011 a.u.				G°= -795.572198 a.u.				

See Table 2.6 (Chapter 2)

2.44D (cis)				2.155aD (cis)				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				
Solvation: hexane [SM8]				Solvation: hexane [SM8]				
Free Energy of Solvation : -32.9728563 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -17.5253646 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
---	---	---	---	---	---	---	---	
Total Vibrations	606.5382	23.3742	130.7853	196.1171				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	176.6805	12.4716				
Rotation		3.7184	137.6901	12.4716				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Totals	639.8281	445.1559	221.0603					
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 639.8281 Entropy Correction (HV-Tsv) 507.1049				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 635.1205 Entropy Correction (HV-Tsv) 498.5330				
H1	-0.002269162	0.140025806	1.766464348		H1	-0.188834006	-0.029697980	-1.743697401
C2	0.075830829	0.061846505	0.670642765		C2	-0.135846955	-0.101668954	-0.643964056
C3	-2.148090257	0.889905177	0.250572724		C3	-2.472616563	-0.327250131	-0.179059567
C4	-2.621176952	-0.325081549	-0.557005753		C4	-2.462980369	0.868691691	0.766551652
C5	-0.465402891	-1.292533537	0.268543810		H5	-2.426686236	0.529831962	1.810749632
H6	-2.599982248	-0.119841082	-1.631644584		H6	-2.695506946	0.004756662	-1.205358430
H7	-2.356522913	0.733777343	1.319287684		H7	-3.382618869	1.454770577	0.655115033
H8	-3.628516517	-0.635827884	-0.271197620		N8	-1.331404267	1.768346863	0.537018072
N9	-1.695226525	-1.415787973	-0.262463182		C9	1.203055193	-0.710458607	-0.260590844
N10	-1.935453366	-2.724738835	-0.495422890		C10	3.687405613	-1.798090681	0.447914471
N11	-0.874955915	-3.358395130	-0.099645321		C11	2.299651137	-0.590564881	-1.120507070
N12	0.063442489	-2.499427402	0.384330795		C12	1.358330347	-1.382832091	0.956912218
C13	1.523489457	0.269411612	0.265013761		C13	2.594401035	-1.925692684	1.306940814
C14	4.203662252	0.596641737	-0.470396559		C14	3.537020934	-1.128194779	-0.767025129
C15	2.545167591	-0.113360422	1.138830089		H15	2.186313856	-0.070895520	-2.068035784
C16	1.849031956	0.816553235	-0.980175158		H16	0.505030894	-1.492183357	1.617791084
C17	3.185250278	0.982810390	-1.343281348		H17	2.702219120	-2.451028798	2.251797653
C18	3.880837739	0.046485691	0.770786229		H18	4.380377862	-1.029102281	-1.444361156
H19	2.297948614	-0.542582398	2.106034771		H19	4.649060480	-2.222376426	0.722036752
H20	1.056349706	1.122953528	-1.654183112		C20	-3.447930627	-1.432402195	0.205171730
H21	3.429769865	1.414486154	-2.309680748		H21	-3.231029095	-1.762072576	1.233999639
H22	4.667428561	-0.254661564	1.456360647		H22	-4.473228307	-1.049975633	0.181676088
H23	5.243858845	0.726437030	-0.754865422		O23	-3.389936811	-2.516394326	-0.707671702
C24	-2.794290690	2.197488964	-0.197067706		H24	-2.450009778	-2.756258489	-0.766879361
H25	-2.589990391	2.352298850	-1.268271743		O25	-1.173286602	-0.941262805	-0.161872436
H26	-3.879028678	2.140705328	-0.063592939		C26	-0.326157816	1.317885187	-0.097956991
O27	-2.337180836	3.286552191	0.582645102		N27	0.774998805	2.149770805	-0.422489679
H28	-1.367478261	3.266859314	0.522787034		N28	0.683275381	3.334988670	-0.054297114
O29	-0.735577924	1.071298826	0.066870989		N29	0.719516761	4.432459041	0.229082433
G°= -795.593806 a.u.				G°= -795.568938 a.u.				

See Table 2.6 (Chapter 2)

2.44E (cis)				2.155aE (cis)					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RMP2 (FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RMP2 (FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Total Vibrations	611.2284	23.4920	130.6360	196.5130	Total Vibrations	604.6822	25.5162	143.4952	209.3056
Ideal Gas		2.4789			Ideal Gas		2.4789		
Translation		3.7184	176.6805	12.4716	Translation		3.7184	176.6805	12.4716
Rotation		3.7184	137.2055	12.4716	Rotation		3.7184	137.9861	12.4716
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Totals	644.6362	444.5219	221.4562		Totals	640.1141	458.1618	234.2488	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 644.6362 Entropy Correction (Hv-Tsv) 512.1020				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 640.1141 Entropy Correction (Hv-Tsv) 503.5132					
H1	0.136772534	-0.042441198	1.965582546		H1	-0.028512991	0.136495634	-1.964099167	
C2	0.145123405	-0.015114202	0.863529606		C2	-0.078271301	-0.053066023	-0.877344496	
C3	-2.029379410	0.992348212	0.661676554		C3	-2.417148177	-0.430720273	-0.601110113	
C4	-2.604535310	-0.057543732	-0.281855275		C4	-2.506679651	0.585075931	0.520784520	
C5	-0.502739932	-1.257678366	0.332543314		H5	-2.471304292	0.062877035	1.482934973	
H6	-2.580816133	0.313070235	-1.309265618		H6	-2.604553424	0.057777891	-1.572258271	
H7	-2.206439843	0.699570308	1.709517962		H7	-3.460248650	1.124064809	0.473853418	
H8	-3.627243962	-0.335809242	-0.012987141		N8	-1.434128568	1.582598908	0.474660196	
N9	-1.758331132	-1.235286803	-0.161115297		C9	1.231058740	-0.617662361	-0.394306870	
N10	-2.107628048	-2.474532096	-0.552640918		C10	3.658387802	-1.626693848	0.556524844	
N11	-1.054979721	-3.240930272	-0.276358830		C11	2.364700437	-0.598947525	-1.210467864	
N12	-0.049055935	-2.507251734	0.273242911		C12	1.312932453	-1.140832532	0.902287683	
C13	1.549621589	0.156752640	0.362902825		C13	2.523665658	-1.646297013	1.373239879	
C14	4.149275793	0.500508167	-0.596282895		C14	3.577253181	-1.102074701	-0.734735943	
C15	1.777717453	0.270351384	-1.014202558		H15	2.298832268	-0.192238976	-2.217826177	
C16	2.620874722	0.219439688	1.256319487		H16	0.426320002	-1.155010683	1.532160461	
C17	3.921708645	0.385433739	0.775787530		H17	2.584361880	-2.054287759	2.379411872	
C18	3.075264191	0.443788042	-1.490523265		H18	4.456710763	-1.087811123	-1.373957913	
H19	0.939648829	0.218860959	-1.706304931		H19	4.601822988	-2.021157604	0.925878051	
H20	2.440168737	0.131326287	2.326044193		C20	-3.348760750	-1.616862092	-0.422590013	
H21	4.754874865	0.427744426	1.472861799		H21	-4.384820799	-1.277959490	-0.331166252	
H22	3.252227067	0.529185114	-2.559858876		H22	-3.271933719	-2.264845462	-1.306870299	
H23	5.161699677	0.629977491	-0.970718189		O23	-3.042096644	-2.329320377	0.768869191	
C24	-2.597635961	2.375712142	0.391565047		H24	-2.098825495	-2.562637922	0.689986630	
H25	-3.688138089	2.366841313	0.478051925		O25	-1.099249249	-1.006930074	-0.595970991	
H26	-2.194524626	3.070609134	1.140253897		C26	-0.382412469	1.258856888	-0.180695983	
O27	-2.293543019	2.795096617	-0.930337328		N27	0.694917667	2.168530047	-0.346847157	
H28	-1.320984109	2.766789819	-0.996259360		N28	0.501072400	3.291720479	0.169187990	
O29	-0.620088507	1.123190310	0.419390390		N29	0.448790367	4.365733216	0.604320858	
G°= -793.202348 a.u.				G°= -793.181745 a.u.					

See Table 2.6 (Chapter 2)

2.44F (cis)				2.155aF (cis)					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RHF Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RHF Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
Total Vibrations	656.0615	21.3122	119.4985	176.9351	Total Vibrations	647.3285	23.2152	130.9806	190.0024
Ideal Gas		2.4789			Ideal Gas		2.4789		
Translation		3.7184	176.6805	12.4716	Translation		3.7184	176.6805	12.4716
Rotation		3.7184	137.1822	12.4716	Rotation		3.7184	137.9811	12.4716
Totals		687.2895	433.3611	201.8784	Totals		680.4595	445.6421	214.9456
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 687.2895 Entropy Correction (Hv-Tsv) 558.0829				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 680.4595 Entropy Correction (Hv-Tsv) 547.5913					
H1	0.146266365	-0.146924141	1.905263107		H1	0.006878208	0.187709126	-1.909781310	
C2	0.143192766	-0.046983019	0.823372949		C2	-0.051329436	-0.021206989	-0.843368897	
C3	-2.032106591	0.939966491	0.682212323		C3	-2.342887318	-0.610418673	-0.595662681	
C4	-2.606880083	-0.093481094	-0.283265512		C4	-2.526183204	0.403526739	0.519092470	
C5	-0.498277837	-1.284278866	0.251447477		H5	-2.452673209	-0.088489621	1.481830164	
H6	-2.620593095	0.292530419	-1.292237550		H6	-2.590723103	-0.149626838	-1.552239842	
H7	-2.213794757	0.618149709	1.706633139		H7	-3.512346335	0.850767305	0.460916372	
H8	-3.606848740	-0.389561718	0.001080570		N8	-1.548438532	1.473542202	0.447680787	
N9	-1.740848608	-1.252643702	-0.210558878		C9	1.301560334	-0.511999121	-0.363661516	
N10	-2.057380895	-2.475214749	-0.614644581		C10	3.779349246	-1.410780091	0.528020584	
N11	-1.055123491	-3.197944181	-0.391923684		C11	2.417014299	-0.416549539	-1.179006462	
N12	-0.054877106	-2.495637283	0.151638197		C12	1.433887632	-1.063754456	0.905612257	
C13	1.560349618	0.172816648	0.342698950		C13	2.665145802	-1.510346257	1.348927421	
C14	4.168206750	0.555954184	-0.536616542		C14	3.653207728	-0.862914624	-0.735800392	
C15	1.806485072	0.573417986	-0.965794039		H15	2.326278335	0.008854943	-2.162721486	
C16	2.625020429	-0.033773683	1.202602013		H16	0.572508974	-1.147445344	1.542993553	
C17	3.928060763	0.154453597	0.764189307		H17	2.756875760	-1.936112637	2.332163897	
C18	3.103196074	0.766154266	-1.402058165		H18	4.511283835	-0.784344662	-1.379039203	
H19	0.984814159	0.735807910	-1.639347118		H19	4.736270551	-1.759774829	0.872790668	
H20	2.445008522	-0.345380797	2.216403885		C20	-3.169405720	-1.874283057	-0.428156704	
H21	4.747772789	-0.010988546	1.439729449		H21	-4.219126865	-1.620478150	-0.348695089	
H22	3.285823342	1.076384932	-2.415147722		H22	-3.039272258	-2.496988685	-1.309492615	
H23	5.176801032	0.704285988	-0.878303444		O23	-2.827710123	-2.573687136	0.731584678	
C24	-2.624078418	2.325272214	0.479680238		H24	-1.906335314	-2.793945051	0.679998534	
H25	-3.700252794	2.287021512	0.593138119		O25	-0.995287135	-1.025407733	-0.608696187	
H26	-2.227064601	2.984939137	1.245437904		C26	-0.477338930	1.271902065	-0.162886004	
O27	-2.364000661	2.818788141	-0.798629774		N27	0.487312880	2.277845449	-0.341823346	
H28	-1.424782917	2.904762459	-0.902193149		N28	0.156208451	3.359932118	0.184995326	
O29	-0.645318072	1.063954384	0.464523703		N29	-0.052763242	4.340619863	0.616219801	
G°= -790.771769 a.u.				G°= -790.748628 a.u.					

See Table 2.6 (Chapter 2)

2.45A (trans)					2.155bA (trans)				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1					Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
Total Vibrations	608.1533	23.0465	128.4346	194.3949	Total Vibrations	599.6850	24.8589	140.1837	205.7922
Ideal Gas		2.4789			Ideal Gas		2.4789		
Translation		3.7184	176.6805	12.4716	Translation		3.7184	176.6805	12.4716
Rotation		3.7184	137.1098	12.4716	Rotation		3.7184	137.5890	12.4716
-----					-----				
Totals		641.1156	442.2248	219.3381	Totals		634.4597	454.4532	230.7355
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 641.1156 Entropy Correction (Hv-Tsv) 509.2662					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 634.4597 Entropy Correction (Hv-Tsv) 498.9645				
C1	-0.091656254	-0.106948676	1.000734156		N1	1.767837837	1.053050079	0.462177407	
C2	1.247904905	1.205479648	-0.527953139		C2	0.797395752	1.210694193	-0.344941520	
C3	2.288513990	0.107022673	-0.785240998		N3	0.444650051	2.502998927	-0.794604450	
C4	0.660079428	-1.303251131	0.482908473		N4	1.288554589	3.288978780	-0.195948357	
H5	3.202558963	0.318221798	-0.223456144		N5	2.187886789	3.222120775	0.534127778	
H6	0.433242492	1.135364016	-1.263011641		C6	-0.019628685	0.071929099	-0.938301963	
H7	2.529925561	0.025394629	-1.848502855		H7	-0.062714803	0.236508473	-2.021375720	
N8	1.717635925	-1.154344438	-0.335129149		O8	0.711558503	-1.143037780	-0.781879691	
N9	2.207767919	-2.379828436	-0.631321796		C9	2.216207979	-0.256199018	0.895298539	
N10	1.449713213	-3.227312809	-0.010824240		H10	2.394284310	-0.231474167	1.976777858	
N11	0.473072896	-2.593120861	0.697899762		H11	3.173118300	-0.475029234	0.407735454	
C12	1.868915270	2.600707246	-0.573592928		C12	1.200059276	-1.354743987	0.551246776	
H13	2.331385038	2.772053897	-1.551292167		C13	-1.449691401	-0.051395850	-0.392853274	
H14	1.066567470	3.342069044	-0.442782167		C14	-4.091808939	-0.378232131	0.506017300	
O15	2.889217600	2.756787170	0.395070264		C15	-2.168390094	1.040801201	0.108013724	
H16	2.481416761	2.559928256	1.254793006		C16	-2.072278192	-1.306636186	-0.448043376	
O17	0.717036011	1.062632812	0.798247981		C17	-3.382432898	-1.469471193	0.000651629	
H18	-0.164784750	-0.197405992	2.090767299		C18	-3.481160085	0.874956874	0.554283436	
C19	-1.500906827	0.055512984	0.419156417		H19	-1.709331010	2.022965165	0.137211695	
C20	-4.111928028	0.414650510	-0.539946713		H20	-1.521761593	-2.154737173	-0.842438391	
C21	-2.248780196	-1.042887102	-0.020360217		H21	-3.849157389	-2.450109221	-0.047593146	
C22	-2.075222924	1.333216999	0.386703581		H22	-4.024923072	1.731785801	0.943081292	
C23	-3.371590180	1.511538562	-0.095103274		H23	-5.112907849	-0.503848142	0.855936379	
C24	-3.548691861	-0.860850708	-0.496398643		H24	0.358596945	-1.325218859	1.258633963	
H25	-1.820436988	-2.039523988	0.018777563		C25	1.819171675	-2.751105488	0.543593617	
H26	-1.501520673	2.185005812	0.738246576		H26	1.022096227	-3.488252985	0.361037548	
H27	-3.803919721	2.508461071	-0.120323795		H27	2.261065956	-2.967520706	1.522029580	
H28	-4.118960255	-1.721161663	-0.835602243		O28	2.859244572	-2.865443352	-0.410962201	
H29	-5.122656393	0.553333047	-0.913971717		H29	2.478038176	-2.580844904	-1.258357350	
G°= -795.582836 a.u.					G°= -795.561193 a.u.				

See Table 2.6 (Chapter 2)

2.45B (trans)				2.155bB (trans)					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 162 Number of basis functions: 458 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 162 Number of basis functions: 458 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
Total Vibrations	603.9618	23.3065	129.8815	196.2306	Total Vibrations	595.3316	25.0471	141.4747	207.3561
Ideal Gas		2.4789			Ideal Gas		2.4789		
Translation		3.7184	176.6805	12.4716	Translation		3.7184	176.6805	12.4716
Rotation		3.7184	137.1228	12.4716	Rotation		3.7184	137.5779	12.4716
Totals		637.1841	443.6848	221.1738	Totals		630.2944	455.7331	232.2993
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 637.1841 Entropy Correction (Hv-TSv) 504.8994				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 630.2944 Entropy Correction (Hv-TSv) 494.4176					
C1	-0.093770573	-0.112303742	1.004306617		N1	1.752563961	1.064234117	0.446996534	
C2	1.244357031	1.204910028	-0.520512925		C2	0.786321123	1.217631832	-0.362223946	
C3	2.277335436	0.104996624	-0.795041183		N3	0.443669534	2.504737781	-0.812979107	
C4	0.661428233	-1.304949305	0.490687673		N4	1.292274019	3.289912979	-0.215922067	
H5	3.203015681	0.302601857	-0.251762711		N5	2.181644908	3.182964343	0.516034718	
H6	0.425806632	1.139204669	-1.249533996		C6	-0.026772847	0.073407397	-0.942795047	
H7	2.494778065	0.026150167	-1.861529330		H7	-0.079355579	0.231653124	-2.023673058	
N8	1.709624754	-1.156404474	-0.336777570		O8	0.7111787333	-1.137789292	-0.783610664	
N9	2.205412699	-2.380068202	-0.619731768		C9	2.214151396	-0.236607237	0.891959737	
N10	1.462455583	-3.224594204	0.014255659		H10	2.378789084	-0.203629235	1.972815216	
N11	0.487844747	-2.591195003	0.721426668		H11	3.176848008	-0.442839221	0.416211171	
C12	1.855961561	2.600770645	-0.586167113		C12	1.207087534	-1.342011843	0.547438237	
H13	2.300145998	2.761580568	-1.571555589		C13	-1.452359044	-0.051744731	-0.390304407	
H14	1.055325098	3.337351522	-0.449787898		C14	-4.088712500	-0.380741983	0.511770727	
O15	2.894436719	2.787302499	0.361004051		C15	-2.145559830	1.020635773	0.176730875	
H16	2.517409347	2.655910403	1.238534707		C16	-2.097579073	-1.288703938	-0.510302456	
O17	0.715275980	1.058340275	0.805857264		C17	-3.404906868	-1.452620578	-0.060517017	
H18	-0.173458816	-0.205962679	2.090945501		C18	-3.455582045	0.853959218	0.625966704	
C19	-1.500574667	0.050051038	0.417979172		H19	-1.673771317	1.991595061	0.253021624	
C20	-4.107716476	0.408839144	-0.544106747		H20	-1.567238930	-2.123344252	-0.952846152	
C21	-2.228410751	-1.037977149	-0.070565054		H21	-3.889849061	-2.417520201	-0.159986075	
C22	-2.094203612	1.317296780	0.433449294		H22	-3.979440485	1.695167166	1.066263227	
C23	-3.388081800	1.495864246	-0.049247174		H23	-5.107006153	-0.507276337	0.861807902	
C24	-3.526062370	-0.856222741	-0.548947833		H24	0.366308813	-1.314648719	1.253628212	
H25	-1.790393470	-2.028663413	-0.067369662		C25	1.821825230	-2.737660772	0.564819122	
H26	-1.538499939	2.161988601	0.822588999		H26	1.029140560	-3.473200347	0.379858896	
H27	-3.835610644	2.483580978	-0.034962167		H27	2.247157071	-2.939223286	1.550969020	
H28	-4.079462009	-1.708351381	-0.927139380		O28	2.879941583	-2.882995680	-0.370026422	
H29	-5.115694098	0.547646291	-0.918538290		H29	2.526041243	-2.676657343	-1.243139011	
G°= -795.804021 a.u.				G°= -795.788893 a.u.					

See Table 2.6 (Chapter 2)

2.45C (trans)				2.155bC (trans)				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				
Solvation: nitromethane [SM8]				Solvation: nitromethane [SM8]				
Free Energy of Solvation : -54.0437257 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -31.3788420 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
--- Total Vibrations	607.4284	23.2492	129.8656	195.7060				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	176.6805	12.4716				
Rotation		3.7184	137.1757	12.4716				
----- Totals		640.5934	443.7218	220.6493				
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 640.5934 Entropy Correction (HV-Tsv) 508.2978				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 635.0127 Entropy Correction (HV-Tsv) 499.0375				
C1	-0.094944409	-0.105194388	0.981366313		N1	2.175208605	0.511088097	0.397851470
C2	1.283060122	1.200410869	-0.526613696		C2	1.219932787	0.975999236	-0.296124923
C3	2.312044441	0.092942479	-0.781609102		N3	1.157845100	2.374869822	-0.575243504
C4	0.645846406	-1.310925557	0.455898929		N4	2.184323787	2.872145441	0.022385515
H5	3.222129852	0.273228969	-0.205649711		N5	3.099517415	2.567137249	0.664305807
H6	0.483269413	1.155450146	-1.275901070		C6	0.114498691	0.141218228	-0.946094895
H7	2.560061254	0.010260821	-1.841269899		H7	0.102832727	0.420988138	-2.006367699
N8	1.717128874	-1.174723791	-0.341990120		O8	0.509415744	-1.219202012	-0.922213144
N9	2.192789788	-2.399948391	-0.643650708		C9	2.321585812	-0.916168452	0.658809920
N10	1.414733705	-3.249714415	-0.043034021		H10	2.602134610	-1.056830408	1.707013303
N11	0.439137875	-2.609713377	0.654434053		H11	3.151353522	-1.284825490	0.044156861
C12	1.924934905	2.585433248	-0.545647550		C12	1.027379819	-1.670333560	0.344179874
H13	2.423736468	2.749174930	-1.505080263		C13	-1.293313482	0.376546952	-0.370222147
H14	1.132507523	3.338997094	-0.443380891		C14	-3.915514790	0.766118908	0.565643011
O15	2.914564378	2.734236121	0.468020168		C15	-1.830410426	1.668512999	-0.273046954
H16	2.463306643	2.538530281	1.305858861		C16	-2.090059445	-0.716377625	-0.008066928
O17	0.724435081	1.046265293	0.795388429		C17	-3.390213007	-0.520804147	0.461479498
H18	-0.175237261	-0.216840223	2.068895709		C18	-3.130780301	1.858757098	0.193210446
C19	-1.508933904	0.069351842	0.405729805		H19	-1.229532842	2.524424863	-0.560767166
C20	-4.126937284	0.458929867	-0.523475846		H20	-1.698186633	-1.723401119	-0.090567968
C21	-2.310193223	-1.028278590	0.069438378		H21	-3.991536845	-1.380715397	0.742767134
C22	-2.034270613	1.361899751	0.286199786		H22	-3.530639293	2.866510338	0.262994614
C23	-3.334326347	1.554926454	-0.180919140		H23	-4.927788756	0.917574590	0.928927015
C24	-3.612340068	-0.831218106	-0.392326895		H24	0.286651999	-1.474828231	1.129687296
H25	-1.920410688	-2.036464429	0.173290826		C25	1.223106162	-3.174800294	0.196586700
H26	-1.421794374	2.213466091	0.561796098		H26	1.559720708	-3.597767989	1.147236244
H27	-3.727985192	2.562836560	-0.275185461		H27	1.997120106	-3.371427093	-0.559236849
H28	-4.222332957	-1.691568149	-0.652175505		O28	0.003866945	-3.833122484	-0.139543894
H29	-5.139418200	0.607949217	-0.887027779		H29	-0.283926066	-3.429806547	-0.975003115
G°= -795.603296 a.u.				G°= -795.569890 a.u.				

See Table 2.6 (Chapter 2)

2.45D (trans)				2.155bD (trans)				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				
Solvation: hexane [SM8]				Solvation: hexane [SM8]				
Free Energy of solvation : -29.5401895 kJ/mol				Free Energy of solvation : -18.8726051 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
Total Vibrations	608.2661	23.0985	128.7947	194.7731				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	176.6805	12.4716				
Rotation		3.7184	137.1553	12.4716				
Totals	641.2804	442.6304	219.7163					
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 641.2804 Entropy Correction (HV-Tsv) 509.3101				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 634.6213 Entropy Correction (HV-Tsv) 499.0325				
C1	-0.095752482	-0.100587497	0.986854954		N1	1.769481279	1.071833599	0.455256301
C2	1.282537698	1.194431687	-0.531225987		C2	0.785822501	1.213813760	-0.334599348
C3	2.315233600	0.084780391	-0.768243740		N3	0.401410632	2.508064279	-0.773385425
C4	0.645769281	-1.306929083	0.471358871		N4	1.235304467	3.305277569	-0.187332174
H5	3.220824944	0.279754483	-0.188511511		N5	2.147308814	3.276173317	0.527747682
H6	0.483530611	1.135967781	-1.282587495		C6	-0.023185104	0.065782054	-0.924995195
H7	2.574030102	-0.005349109	-1.825583114		H7	-0.068880320	0.233160577	-2.007626494
N8	1.719183585	-1.172391366	-0.326105874		O8	0.720702997	-1.139095606	-0.770949883
N9	2.189446279	-2.401714647	-0.628400211		C9	2.242579526	-0.233498954	0.881556048
N10	1.405547083	-3.243751296	-0.030030555		H10	2.439671462	-0.203402819	1.958667007
N11	0.430745454	-2.599231794	0.666969778		H11	3.193399852	-0.436301756	0.376559613
C12	1.921066417	2.581583166	-0.565820152		C12	1.235642663	-1.344586984	0.555420497
H13	2.409297636	2.742866113	-1.532027702		C13	-1.455484829	-0.069148911	-0.384526400
H14	1.126924870	3.334381689	-0.459529984		C14	-4.099985834	-0.422106014	0.497808182
O15	2.919878068	2.734446876	0.430168052		C15	-2.200210453	1.022106478	0.080507283
H16	2.484991020	2.550852332	1.279354521		C16	-2.054974571	-1.336351737	-0.413891690
O17	0.723151931	1.057493894	0.787020890		C17	-3.366338421	-1.511753234	0.026084262
H18	-0.171524973	-0.192880779	2.076432719		C18	-3.513196215	0.843014921	0.519575700
C19	-1.508003870	0.070647275	0.410105126		H19	-1.760699944	2.013531565	0.087899852
C20	-4.123119439	0.450650381	-0.530322575		H20	-1.487118888	-2.183886817	-0.783235453
C21	-2.285847185	-1.027051418	0.023035974		H21	-3.814336540	-2.501358238	-0.001807371
C22	-2.055555704	1.357973217	0.336359218		H22	-4.075829042	1.699176239	0.881784043
C23	-3.353882135	1.546539917	-0.136564958		H23	-5.121492320	-0.557506762	0.841575774
C24	-3.587032857	-0.834233319	-0.444070151		H24	0.407318428	-1.327891620	1.277376453
H25	-1.879030440	-2.031129927	0.093907520		C25	1.872511417	-2.732481064	0.539596650
H26	-1.461161048	2.209192805	0.651373720		H26	1.084442295	-3.481975862	0.373884933
H27	-3.764730121	2.550648994	-0.194634166		H27	2.333530304	-2.940274903	1.510457660
H28	-4.179574976	-1.693978799	-0.743567893		O28	2.899388636	-2.840461359	-0.435100160
H29	-5.134754360	0.596943673	-0.897969604		H29	2.495641220	-2.574997120	-1.278356286
G°= -795.593962 a.u.				G°= -795.566527 a.u.				

See Table 2.6 (Chapter 2)

2.45E (trans)				2.155bE (trans)				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Total Vibrations	612.9936	23.1971	128.6081	195.2644				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	176.6805	12.4716				
Rotation		3.7184	136.8893	12.4716				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Totals	646.1064	442.1779	220.2076					
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 646.1064 Entropy Correction (Hv-Tsv) 514.2710				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 640.9612 Entropy Correction (Hv-Tsv) 504.6161				
C1	-0.072337478	0.129713871	-1.053947353		C1	0.066401958	0.007283450	0.948520474
C2	1.171109047	-1.203503733	0.502013261		C2	1.342787565	1.316670039	-0.564143174
C3	2.248131951	-0.163598833	0.784639048		C3	2.291012845	0.166333515	-0.852837243
C4	0.687427307	1.298073729	-0.507756670		C4	0.775623245	-1.170635614	0.329306815
H5	3.155655264	-0.399997465	0.224352912		H5	3.227088345	0.325061677	-0.306688217
H6	0.321841629	-1.073617389	1.188842305		H6	0.490893233	1.301907150	-1.261618494
H7	2.479442262	-0.093983877	1.851017603		H7	2.535975365	0.135327410	-1.921161089
N8	1.719718908	1.118115025	0.341293694		N8	1.766236012	-1.151877791	-0.482110848
N9	2.226440290	2.314760730	0.690496411		N9	0.186933165	-2.392778762	0.752072841
N10	1.484199280	3.214620573	0.052415217		C10	2.018109559	2.675703506	-0.603404375
N11	0.524598058	2.605977186	-0.697986902		H11	2.477115118	2.845438481	-1.581884052
C12	1.710982551	-2.620242555	0.585636800		H12	1.256893250	3.450874893	-0.437382286
H13	2.131643415	-2.810485825	1.577404382		O13	3.061273462	2.760218262	0.359339486
H14	0.880363322	-3.320310967	0.422236002		H14	2.647654025	2.508435998	1.205336394
O15	2.760558879	-2.823207032	-0.349185830		O15	0.860995556	1.188787782	0.786498129
H16	2.380282040	-2.615954533	-1.222399507		H16	0.014397012	-0.155911073	2.032228282
O17	0.727091524	-1.052591087	-0.858008000		C17	-1.329854034	0.200167023	0.398454892
H18	-0.151475565	0.230643948	-2.143025565		C18	-3.891818627	0.737829845	-0.603346747
C19	-1.459315960	-0.024663343	-0.446664718		C19	-1.719282840	-0.301784573	-0.849939424
C20	-4.046822701	-0.367822739	0.567499496		C20	-2.229677908	0.981255658	1.135183101
C21	-2.191745582	1.084015435	-0.005439772		C21	-3.505957647	1.245491857	0.640512159
C22	-2.031596140	-1.302338031	-0.393166373		C22	-2.998808867	-0.038333593	-1.344205722
C23	-3.318725629	-1.471709336	0.117868178		H23	-1.033406299	-0.915938456	-1.429918732
C24	-3.481589499	0.906965976	0.499720585		H24	-1.925559917	1.378752656	2.102048501
H25	-1.761220705	2.080375923	-0.064265721		H25	-4.199539262	1.847409045	1.222734854
H26	-1.465810006	-2.157931646	-0.752169704		H26	-3.296178322	-0.437064466	-2.311180121
H27	-3.754812517	-2.467038202	0.161386231		H27	-4.888315537	0.938977097	-0.988862743
H28	-4.044916394	1.771278001	0.843103519		N28	0.712016158	-3.413912264	0.253505195
H29	-5.049998918	-0.500250275	0.965124352		N29	1.106760286	-4.432174820	-0.137032582
G°= -793.204653 a.u.				G°= -793.180889 a.u.				

See Table 2.6 (Chapter 2)

2.45F (trans)					2.155bF (trans)				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RHF Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1					Job type: Geometry optimization. Method: RHF Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Total Vibrations	657.4662	21.1158	117.7637	176.2380	Total Vibrations	648.0909	23.1225	130.7225	189.8048
Ideal Gas		2.4789			Ideal Gas		2.4789		
Translation		3.7184	176.6805	12.4716	Translation		3.7184	176.6805	12.4716
Rotation		3.7184	136.9468	12.4716	Rotation		3.7184	138.0090	12.4716
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Totals		688.4977	431.3910	201.1812	Totals		681.1292	445.4120	214.7480
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 688.4977 Entropy Correction (Hv-TSv) 559.8785					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 681.1292 Entropy Correction (Hv-TSv) 548.3296				
C1	-0.089604250	-0.122921240	0.983509184		C1	0.047385238	-0.006546375	-0.882721395	
C2	1.227223194	1.199536043	-0.520591830		C2	1.326132316	-1.360561718	0.577059515	
C3	2.298328339	0.138888522	-0.760989540		C3	2.312566848	-0.233676659	0.843349073	
C4	0.690009129	-1.299633518	0.464091365		C4	0.821003740	1.155114516	-0.293040626	
H5	3.189391787	0.355770499	-0.190253962		H5	3.233402227	-0.413550138	0.301677422	
H6	0.437960529	1.094911893	-1.259353457		H6	0.524974001	-1.336366626	1.312181562	
H7	2.552108732	0.064845999	-1.809188344		H7	2.563109967	-0.199827744	1.898204563	
N8	1.740074487	-1.125178415	-0.324846329		N8	1.813830971	1.074742764	0.459493514	
N9	2.251215166	-2.318438535	-0.595312124		N9	0.299535169	2.387187418	-0.728218509	
N10	1.533697364	-3.161139994	-0.004234699		C10	1.958327990	-2.741702773	0.592005266	
N11	0.544729920	-2.568981827	0.675221842		H11	2.436937678	-2.917952709	1.547414654	
C12	1.786219635	2.611329983	-0.577708261		H12	1.174348758	-3.483886487	0.465859675	
H13	2.243741588	2.786951664	-1.543201423		O13	2.942092136	-2.882824740	-0.389958089	
H14	0.965152595	3.312982475	-0.462747818		H14	2.549321180	-2.682375104	-1.229933719	
O15	2.772530528	2.822937746	0.385766004		O15	0.782214814	-1.189582775	-0.715022193	
H16	2.390900339	2.688321716	1.243896645		H16	-0.000062151	0.157121031	-1.951548487	
O17	0.690915264	1.032872202	0.775586023		C17	-1.375411694	-0.150328025	-0.355814303	
H18	-0.161208724	-0.225631261	2.058111074		C18	-3.982395402	-0.566016356	0.544094660	
C19	-1.497865069	0.021679806	0.406646076		C19	-1.810350812	0.417864395	0.832625703	
C20	-4.102854416	0.359514148	-0.524701141		C20	-2.263736380	-0.931866434	-1.088394923	
C21	-2.229301697	-1.068960710	-0.044543208		C21	-3.556250167	-1.140000527	-0.645084133	
C22	-2.088321893	1.281782740	0.399102276		C22	-3.107771370	0.211818823	1.280236480	
C23	-3.379966607	1.450248280	-0.066804626		H23	-1.147148892	1.030447803	1.415797332	
C24	-3.525394185	-0.897313748	-0.508060742		H24	-1.936834429	-1.382127175	-2.009347844	
H25	-1.800360043	-2.052543962	-0.029782204		H25	-4.230622110	-1.744644388	-1.224654607	
H26	-1.536412673	2.129653070	0.758985568		H26	-3.430068557	0.661748800	2.202165804	
H27	-3.821759808	2.430684183	-0.069655598		H27	-4.988399711	-0.723272650	0.889776214	
H28	-4.079068605	-1.750598676	-0.856189474		N28	0.928738975	3.364234324	-0.271181796	
H29	-5.106863697	0.489442377	-0.886935367		N29	1.420692684	4.272314394	0.082243618	
G°= -790.771857 a.u.					G°= -790.746850 a.u.				

See Table 2.6 (Chapter 2)

T.S. 2.44A (<i>cis</i>)-2.155aA (<i>cis</i>)				T.S. 2.45A (<i>cis</i>)-2.155bA (<i>cis</i>)					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
Total Vibrations	597.9075	24.9901	141.3740	206.5650	Total Vibrations	599.6850	24.8589	140.1837	205.7922
Ideal Gas		2.4789			Ideal Gas		2.4789		
Translation		3.7184	176.6805	12.4716	Translation		3.7184	176.6805	12.4716
Rotation		3.7184	137.6752	12.4716	Rotation		3.7184	137.5890	12.4716
Totals		632.8134	455.7297	231.5082	Totals		634.4597	454.4532	230.7355
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 632.8134 Entropy Correction (Hv-TSv) 496.9376				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 634.4597 Entropy Correction (Hv-TSv) 498.9645					
N1	1.724711389	1.285060313	-0.318120633		N1	1.767837837	1.053050079	0.462177407	
C2	0.569275192	1.248418960	0.218515570		C2	0.797395752	1.210694193	-0.344941520	
N3	-0.209895389	2.414396518	0.316593421		N3	0.444650051	2.502998927	-0.794604450	
N4	0.529369219	3.333024417	-0.232332007		N4	1.288554589	3.288978780	-0.195948357	
N5	1.573541537	3.422193801	-0.736177197		N5	2.187886789	3.222120775	0.534127778	
C6	-0.054606213	0.005042074	0.847732211		C6	-0.019628685	0.071929099	-0.938301963	
H7	-0.083696870	0.185412288	1.934525273		H7	-0.062714803	0.236508473	-2.021375720	
O8	0.751414454	-1.136251078	0.569986116		O8	0.711558503	-1.143037780	-0.781879691	
C9	2.590533433	0.121796101	-0.366751691		C9	2.216207979	-0.256199018	0.895298539	
H10	3.622361049	0.442793019	-0.181807821		H10	2.394284310	-0.231474167	1.976777858	
C11	-1.460119292	-0.270782386	0.353334468		H11	3.173118300	-0.475029234	0.407735454	
C12	-4.057550122	-0.781257990	-0.560618909		C12	1.200059276	-1.354743987	0.551246776	
C13	-2.555543343	-0.078226207	1.197988715		C13	-1.449691401	-0.051395850	-0.392853274	
C14	-1.671900441	-0.722670479	-0.954784302		C14	-4.091808939	-0.378232131	0.506017300	
C15	-2.964325220	-0.977910109	-1.408597201		C15	-2.168390094	1.040801201	0.108013724	
C16	-3.850831948	-0.330119606	0.742994355		C16	-2.072278192	-1.306636186	-0.448043376	
H17	-2.396100217	0.270872190	2.215283737		C17	-3.382432898	-1.469471193	0.000651629	
H18	-0.822088025	-0.879352349	-1.613041725		C18	-3.481160085	0.874956874	0.554283436	
H19	-3.119430321	-1.328992306	-2.425207610		H19	-1.709331010	2.022965165	0.137211695	
H20	-4.695534834	-0.177105238	1.409132947		H20	-1.521761593	-2.154737173	-0.842438391	
H21	-5.065044043	-0.980903182	-0.915407524		H21	-3.849157389	-2.450109221	-0.047593146	
H22	2.557574715	-0.321939912	-1.368356210		H22	-4.024923072	1.731785801	0.943081292	
C23	2.162346163	-0.921725855	0.671582625		H23	-5.112907849	-0.503848142	0.855936379	
H24	2.411993158	-0.562996076	1.683836603		H24	0.358596945	-1.325218859	1.258633963	
C25	2.796677782	-2.293313401	0.440367533		C25	1.819171675	-2.751105488	0.543593617	
H26	2.513858319	-2.957741582	1.271438503		H26	1.022096227	-3.488252985	0.361037548	
H27	3.888162698	-2.202845434	0.435127196		H27	2.261065956	-2.967520706	1.522029580	
O28	2.422323476	-2.841159641	-0.811020870		O28	2.859244572	-2.865443352	-0.410962201	
H29	1.450217674	-2.846147643	-0.817570669		H29	2.478038176	-2.580844904	-1.258357350	
G°= -795.541723 a.u.				G°= -795.540785 a.u.					

See Table 2.6 (Chapter 2)

T.S. 2.44B (<i>cis</i>)-2.155aB (<i>cis</i>)					T.S. 2.45B (<i>cis</i>)-2.155bB (<i>cis</i>)						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 162 Number of basis functions: 458 Multiplicity: 1					Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 162 Number of basis functions: 458 Multiplicity: 1						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	593.7132	25.1572	142.1202	208.1897		Total Vibrations	595.3316	25.0471	141.4747	207.3561
	Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789		
	Translation		3.7184	176.6805	12.4716		Translation		3.7184	176.6805	12.4716
	Rotation		3.7184	138.0212	12.4716		Rotation		3.7184	137.5779	12.4716
	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		628.7861	456.8219	233.1329		Totals		630.2944	455.7331	232.2993
	Vibrational(v) corrections:						Vibrational(v) corrections:				
	Temp. Correction	Hv	628.7861				Temp. Correction	Hv	630.2944		
	Entropy Correction	(Hv-Tsv)	492.5847				Entropy Correction	(Hv-Tsv)	494.4176		
N1	1.589364653	1.494029697	-0.371055263			N1	1.752563961	1.064234117	0.446996534		
C2	0.480134553	1.277192952	0.215512047			C2	0.786321123	1.217631832	-0.362223946		
N3	-0.358435846	2.347359223	0.540496626			N3	0.443669534	2.504737781	-0.812979107		
N4	0.279374734	3.397231419	0.106708867			N4	1.292274019	3.289912979	-0.215922067		
N5	1.282903540	3.608362408	-0.433269052			N5	2.181644908	3.182964343	0.516034718		
C6	0.000632690	-0.102928556	0.662629734			C6	-0.026772847	0.073407397	-0.942795047		
H7	0.070792883	-0.113066686	1.760123409			H7	-0.079355579	0.231653124	-2.023673058		
O8	0.855157463	-1.102054300	0.116120809			O8	0.711787333	-1.137789292	-0.783610664		
C9	2.542038758	0.439292624	-0.662345693			C9	2.214151396	-0.236607237	0.891959737		
H10	3.550951882	0.813237139	-0.467142726			H10	2.378789084	-0.203629235	1.972815216		
C11	-1.427381266	-0.401417975	0.255584030			H11	3.176848008	-0.442839221	0.416211171		
C12	-4.072407629	-0.917132709	-0.493105429			C12	1.207087534	-1.342011843	0.547438237		
C13	-2.465017111	-0.233354545	1.173257345			C13	-1.452359044	-0.051744731	-0.390304407		
C14	-1.720659911	-0.831967428	-1.041096703			C14	-4.088712500	-0.380741983	0.511770727		
C15	-3.037609500	-1.090353596	-1.411987025			C15	-2.145559830	1.020635773	0.176730875		
C16	-3.783181052	-0.487967992	0.800541707			C16	-2.097579073	-1.288703938	-0.510302456		
H17	-2.244958040	0.103271241	2.180642636			C17	-3.404906868	-1.452620578	-0.060517017		
H18	-0.916434334	-0.977481132	-1.752285311			C18	-3.455582045	0.853959218	0.625966704		
H19	-3.256324886	-1.427195927	-2.419383511			H19	-1.673771317	1.991595061	0.253021624		
H20	-4.581836663	-0.353364130	1.521432469			H20	-1.567238930	-2.123344252	-0.952846152		
H21	-5.097389367	-1.118995876	-0.783227123			H21	-3.889849061	-2.417520201	-0.159986075		
H22	2.482724643	0.186975379	-1.727107861			H22	-3.979440485	1.695167166	1.066263227		
C23	2.249643329	-0.791801929	0.199893887			H23	-5.107006153	-0.507276337	0.861807902		
H24	2.507546224	-0.580180665	1.247921337			H24	0.366308813	-1.314648719	1.253628212		
C25	2.992487602	-2.040362586	-0.252435854			C25	1.821825230	-2.737660772	0.564819122		
H26	4.069214057	-1.857489411	-0.225251422			H26	1.029140560	-3.473200347	0.379858896		
H27	2.708520523	-2.271995601	-1.288214327			H27	2.247157071	-2.939223286	1.550969020		
O28	2.746196229	-3.143673217	0.602440329			O28	2.879941583	-2.882995680	-0.370026422		
H29	1.791831198	-3.281962981	0.625146793			H29	2.526041243	-2.676657343	-1.243139011		
	G° = -795.766714 a.u.						G° = -795.765099 a.u.				

See Table 2.6 (Chapter 2)

T.S. 2.44C (<i>cis</i>)-2.155aC (<i>cis</i>)				T.S. 2.45C (<i>cis</i>)-2.155bC (<i>cis</i>)				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program:				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				
Solvation: nitromethane [SM8]				Solvation: nitromethane [SM8]				
Free Energy of Solvation : -34.3268522 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -31.3788420 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
---	---	---	---	---	---	---	---	
Total Vibrations	598.0739	25.2847	142.9500	208.3958				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	176.6805	12.4716				
Rotation		3.7184	138.0852	12.4716				
Totals	633.2744	457.7156	233.3390					
Vibrational(v) Corrections:				Vibrational(v) Corrections:				
Temp. Correction	HV	633.2744			635.0127			
Entropy Correction (HV-Tsv)		496.8065			499.0375			
N1	1.604259822	1.509678831	-0.385101315		N1	2.175208605	0.511088097	0.397851470
C2	0.493753881	1.277834652	0.185397602		C2	1.219932787	0.975999236	-0.296124923
N3	-0.394873655	2.348615641	0.486872690		N3	1.157845100	2.374869822	-0.575243504
N4	0.211909327	3.400128105	0.054782765		N4	2.184323787	2.872145441	0.022385515
N5	1.192214479	3.727899961	-0.472323311		N5	3.099517415	2.567137249	0.664305807
C6	0.018278711	-0.102133359	0.656601204		C6	0.114498691	0.141218228	-0.946094895
H7	0.088333639	-0.088811637	1.756308224		H7	0.102832727	0.420988138	-2.006367699
O8	0.875137790	-1.095083727	0.121280685		O8	0.509415744	-1.219202012	-0.922213144
C9	2.573755823	0.447895520	-0.641488226		C9	2.321585812	-0.916168452	0.658809920
H10	3.575912215	0.832576986	-0.430143223		H10	2.602134610	-1.056830408	1.707013303
C11	-1.412463513	-0.413789506	0.256462106		H11	3.151353522	-1.284825490	0.044156861
C12	-4.058626659	-0.970378334	-0.471918750		C12	1.027379819	-1.670333560	0.344179874
C13	-2.463112193	-0.109350973	1.127323998		C13	-1.293313482	0.376546952	-0.370222147
C14	-1.694286711	-0.999665724	-0.982447403		C14	-3.915514790	0.766118908	0.565643011
C15	-3.012201301	-1.278140289	-1.343063716		C15	-1.830410426	1.668512999	-0.273046954
C16	-3.781039280	-0.384479288	0.764129453		C16	-2.090059445	-0.716377625	-0.008066928
H17	-2.250036048	0.347832922	2.089416500		C17	-3.390213007	-0.520804147	0.461479498
H18	-0.878266538	-1.250588053	-1.651537114		C18	-3.130780301	1.858757098	0.193210446
H19	-3.221020825	-1.738385856	-2.304596078		H19	-1.229532842	2.524424863	-0.560767166
H20	-4.588953956	-0.145894826	1.449453815		H20	-1.698186633	-1.723401119	-0.090567968
H21	-5.084320030	-1.190386622	-0.753104737		H21	-3.991536845	-1.380715397	0.742767134
H22	2.535100625	0.193120270	-1.707116165		H22	-3.530639293	2.866510338	0.262994614
C23	2.273296602	-0.779445196	0.223499965		H23	-4.927788756	0.917574590	0.928927015
H24	2.515146919	-0.566007969	1.275071310		H24	0.286651999	-1.474828231	1.129687296
C25	3.016426223	-2.034167297	-0.217141628		C25	1.223106162	-3.174800294	0.196586700
H26	4.095154730	-1.868065350	-0.146380137		H26	1.559720708	-3.597767989	1.147236244
H27	2.772469917	-2.249440358	-1.268624294		H27	1.997120106	-3.371427093	-0.559236849
O28	2.710242421	-3.143197349	0.620072707		O28	0.003866945	-3.833122484	-0.139543894
H29	1.740178357	-3.199039899	0.626681335		H29	-0.283926066	-3.429806547	-0.975003115
G°= -795.554668 a.u.				G°= -795.552148 a.u.				

See Table 2.6 (Chapter 2)

T.S. 2.44D (<i>cis</i>)-2.155aD (<i>cis</i>)				T.S. 2.45D (<i>cis</i>)-2.155bD (<i>cis</i>)				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				
Solvation: hexane [SM8]				Solvation: hexane [SM8]				
Free Energy of Solvation : -21.3878590 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -18.8726051 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Total Vibrations	597.9680	25.1407	142.0263	207.5771				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	176.6805	12.4716				
Rotation		3.7184	138.0461	12.4716				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Totals	633.0245	456.7530	232.5203					
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 633.0245 Entropy Correction (Hv-TSv) 496.8436				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 634.6213 Entropy Correction (Hv-TSv) 499.0325				
N1	1.600772307	1.500781623	-0.397613599		N1	1.769481279	1.071833599	0.455256301
C2	0.491700101	1.282237130	0.186620388		C2	0.785822501	1.213813760	-0.334599348
N3	-0.374177797	2.352723423	0.497383689		N3	0.401410632	2.508064279	-0.773385425
N4	0.244631898	3.401004999	0.053726976		N4	1.235304467	3.305277569	-0.187332174
N5	1.233542894	3.681681801	-0.486101628		N5	2.147308814	3.276173317	0.527747682
C6	0.013607378	-0.092740433	0.663048447		C6	-0.023185104	0.065782054	-0.924995195
H7	0.080938916	-0.076676084	1.763080158		H7	-0.068880320	0.233160577	-2.007626494
O8	0.870187907	-1.096144482	0.138222997		O8	0.720702997	-1.139095606	-0.770949883
C9	2.554485620	0.436051792	-0.666259609		C9	2.242579526	-0.233498954	0.881556048
H10	3.565070870	0.815797133	-0.482421110		H10	2.439671462	-0.203402819	1.958667007
C11	-1.416165352	-0.405473088	0.259764234		H11	3.193399852	-0.436301756	0.376559613
C12	-4.060759180	-0.958513241	-0.476046480		C12	1.235642663	-1.344586984	0.555420497
C13	-2.470997778	-0.071316211	1.114769744		C13	-1.455484829	-0.069148911	-0.384526400
C14	-1.692704193	-1.017887256	-0.967326590		C14	-4.099985834	-0.422106014	0.497808182
C15	-3.010233976	-1.294686831	-1.331349841		C15	-2.200210453	1.022106478	0.080507283
C16	-3.788075361	-0.344838106	0.747717327		C16	-2.054974571	-1.336351737	-0.413891690
H17	-2.261529374	0.410153234	2.065969245		C17	-3.366338421	-1.511753234	0.026084262
H18	-0.873479541	-1.289172902	-1.624470999		C18	-3.513196215	0.843014921	0.519575700
H19	-3.215338527	-1.775221597	-2.283999714		H19	-1.760699944	2.013531565	0.087899852
H20	-4.599668372	-0.082247574	1.420186641		H20	-1.487118888	-2.183886817	-0.783235453
H21	-5.086310894	-1.176693772	-0.760125686		H21	-3.814336540	-2.501358238	-0.001807371
H22	2.491941879	0.166258393	-1.728161793		H22	-4.075829042	1.699176239	0.881784043
C23	2.266192540	-0.781445668	0.217407012		H23	-5.121492320	-0.557506762	0.841575774
H24	2.525693151	-0.554782090	1.263036049		H24	0.407318428	-1.327891620	1.277376453
C25	2.998616691	-2.046820667	-0.213627508		C25	1.872511417	-2.732481064	0.539596650
H26	4.079823809	-1.885503541	-0.161264904		H26	1.084442295	-3.481975862	0.373884933
H27	2.738761742	-2.273977922	-1.259997707		H27	2.333530304	-2.940274903	1.510457660
O28	2.701626439	-3.136253153	0.642533380		O28	2.899388636	-2.840461359	-0.435100160
H29	1.732197522	-3.199499651	0.662047987		H29	2.495641220	-2.574997120	-1.278356286
G°= -795.549690 a.u.				G°= -795.547938 a.u.				

See Table 2.6 (Chapter 2)

T.S. 2.44E (cis)-2.155aE (cis)				T.S. 2.45E (cis)-2.155bE (cis)					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Transition state search. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
Total Vibrations	604.0385	25.2365	142.1338	207.7380	Total Vibrations	605.8392	25.0485	140.6055	206.7482
Ideal Gas		2.4789			Ideal Gas		2.4789		
Translation		3.7184	176.6805	12.4716	Translation		3.7184	176.6805	12.4716
Rotation		3.7184	137.4254	12.4716	Rotation		3.7184	137.2967	12.4716
Totals		639.1907	456.2397	232.6813	Totals		640.8034	454.5827	231.6915
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 639.1907 Entropy Correction (Hv-TSv) 503.1628				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 640.8034 Entropy Correction (Hv-TSv) 505.2696					
N1	1.661525711	1.320668115	-0.336411019		N1	-1.760057488	-1.033829718	0.467419556	
C2	0.515882874	1.249112150	0.245974698		C2	-0.811640702	-1.213711867	-0.380503579	
N3	-0.298860138	2.381465276	0.370952863		N3	-0.485777241	-2.506692348	-0.830742287	
N4	0.441056117	3.298490518	-0.226064846		N4	-1.351114221	-3.242703243	-0.159040506	
N5	1.481397388	3.338173552	-0.755510253		N5	-2.215638305	-3.069030562	0.604322801	
C6	-0.051272359	-0.005441369	0.878190399		C6	0.005214133	-0.097296262	-0.990300339	
H7	-0.067021296	0.147727534	1.969936985		H7	0.052528802	-0.261450313	-2.073270255	
O8	0.776699053	-1.127698491	0.560878347		O8	-0.717506750	1.130181111	-0.832776520	
C9	2.551106286	0.171451698	-0.412771748		C9	-2.174562898	0.293972725	0.893584581	
H10	3.581137555	0.519773660	-0.278525692		H10	-2.343300561	0.278189974	1.975825222	
C11	-1.437078885	-0.300060552	0.375424787		H11	-3.121726796	0.536559878	0.401959265	
C12	-4.003571023	-0.829593007	-0.594066172		C12	-1.126400866	1.339123938	0.529502590	
C13	-2.546558795	-0.136878891	1.208131761		C13	1.413422553	0.015624435	-0.418184790	
C14	-1.611452739	-0.728632544	-0.946350037		C14	4.033303290	0.327589694	0.535003009	
C15	-2.892446384	-0.993769745	-1.427346227		C15	2.109500575	-1.083496978	0.100209970	
C16	-3.829126899	-0.399348643	0.722449960		C16	2.041820990	1.267980696	-0.467797812	
H17	-2.408573371	0.199074865	2.234016488		C17	3.343631172	1.422172333	0.009084177	
H18	-0.743583561	-0.854758004	-1.590223222		C18	3.412837311	-0.922109968	0.575536566	
H19	-3.026395836	-1.326891147	-2.453847626		H19	1.642437429	-2.063253939	0.119031669	
H20	-4.690496171	-0.271626633	1.373775724		H20	1.504284449	2.117947028	-0.879111668	
H21	-5.002032476	-1.036316417	-0.971428666		H21	3.820487474	2.398792259	-0.032760031	
H22	2.470843739	-0.290708191	-1.401511487		H22	3.944442480	-1.780598959	0.979257758	
C23	2.179710518	-0.847628153	0.656401422		H23	5.047789967	0.447268000	0.907244652	
H24	2.415647847	-0.446153424	1.656015698		H24	-0.253763469	1.252453526	1.193629508	
C25	2.855957524	-2.193561200	0.453425469		C25	-1.675438059	2.754820381	0.561568163	
H26	2.597838202	-2.849685333	1.296039508		H26	-0.855878609	3.455940375	0.349905963	
H27	3.943079056	-2.073674008	0.429425258		H27	-2.076215848	2.984240911	1.553356775	
O28	2.478484000	-2.769835063	-0.789253163		O28	-2.746256021	2.913004754	-0.359000347	
H29	1.505357623	-2.821975156	-0.764227525		H29	-2.392997361	2.626200684	-1.220786077	
G°= -793.151071 a.u.				G°= -793.151518 a.u.					

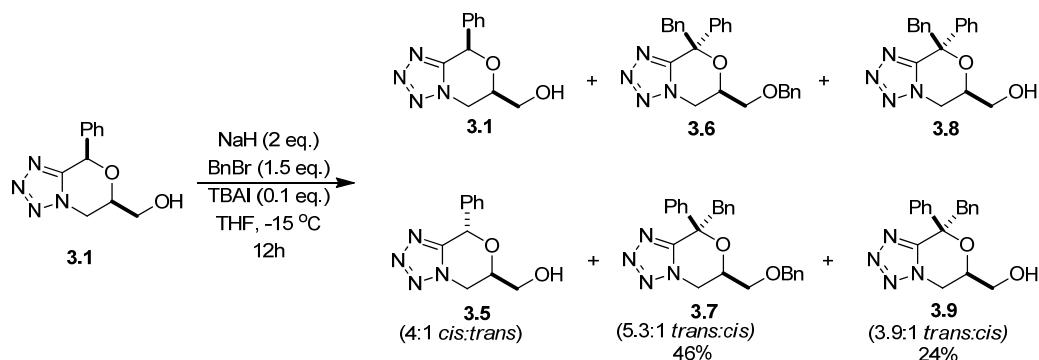
See Table 2.6 (Chapter 2)

T.S. 2.44F (cis)-2.155aF (cis)				T.S. 2.45F (cis)-2.155bF (cis)					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Transition state search. Method: RHF Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RHF Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 92 Number of basis functions: 279 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
Total Vibrations	644.3310	22.9819	129.9207	188.3881	Total Vibrations	645.7598	22.8351	128.8704	187.8834
Ideal Gas		2.4789			Ideal Gas		2.4789		
Translation		3.7184	176.6805	12.4716	Translation		3.7184	176.6805	12.4716
Rotation		3.7184	137.4202	12.4716	Rotation		3.7184	137.3629	12.4716
Totals		677.2286	444.0214	213.3314	Totals		678.5107	442.9137	212.8267
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 677.2286 Entropy Correction (Hv-Tsv) 544.8436				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 678.5107 Entropy Correction (Hv-Tsv) 546.4560					
N1	1.675466674	1.284534478	-0.360201184		N1	1.786898648	1.047829457	0.418782138	
C2	0.554192056	1.256900815	0.211248803		C2	0.808145007	1.212704502	-0.352241685	
N3	-0.165431172	2.430273231	0.316471807		N3	0.494065769	2.499296038	-0.757829187	
N4	0.580067502	3.314662657	-0.263906311		N4	1.374695481	3.245413543	-0.171743906	
N5	1.601298774	3.259551131	-0.771581806		N5	2.250626229	3.022346937	0.522420143	
C6	-0.054343254	0.027434600	0.857913172		C6	-0.023818192	0.086263478	-0.930323527	
H7	-0.087279313	0.223525699	1.926738337		H7	-0.069566861	0.248296598	-1.999717400	
O8	0.751278649	-1.090479884	0.606205917		O8	0.683662248	-1.113240718	-0.759884987	
C9	2.524800074	0.114517091	-0.441241406		C9	2.239973384	-0.260628151	0.841085591	
H10	3.555112916	0.428770549	-0.325103470		H10	2.452431034	-0.229699978	1.903202116	
C11	-1.456775556	-0.261106835	0.360790472		H11	3.162937392	-0.489701838	0.324286871	
C12	-4.028883437	-0.782000158	-0.558674696		C12	1.189799388	-1.324896439	0.542151019	
C13	-2.555702778	0.033918911	1.150909935		C13	-1.451301681	-0.020148350	-0.385427244	
C14	-1.652256274	-0.819412766	-0.897174006		C14	-4.081630224	-0.326906363	0.498973913	
C15	-2.931342570	-1.078810396	-1.354157945		C15	-2.155151913	1.063781094	0.122921475	
C16	-3.839041526	-0.224373244	0.693226126		C16	-2.085469081	-1.257896898	-0.455579870	
H17	-2.415362796	0.469897824	2.124193868		C17	-3.387982990	-1.411099252	-0.015567431	
H18	-0.804674374	-1.054911105	-1.514846379		C18	-3.461808083	0.907649252	0.563077328	
H19	-3.072924351	-1.511776891	-2.328421596		H19	-1.698991664	2.032995267	0.166625878	
H20	-4.684624858	0.007846249	1.315828275		H20	-1.555678598	-2.102158980	-0.854218584	
H21	-5.023132184	-0.985549493	-0.914126314		H21	-3.860162708	-2.375548610	-0.075722852	
H22	2.424755041	-0.343465439	-1.417108754		H22	-3.991133564	1.757320478	0.955879171	
C23	2.143946806	-0.880209028	0.647403434		H23	-5.093848472	-0.444436348	0.842401669	
H24	2.424084631	-0.476692857	1.620249480		H24	0.378255358	-1.252209801	1.261246360	
C25	2.782119493	-2.248830241	0.473868150		C25	1.745141676	-2.739138179	0.561884127	
H26	2.529667501	-2.863569116	1.333592444		H26	0.925754202	-3.437972260	0.414242918	
H27	3.859879688	-2.150644504	0.436535214		H27	2.189608212	-2.945704948	1.527560102	
O28	2.385247093	-2.863204178	-0.715365295		O28	2.743598090	-2.927571023	-0.395771396	
H29	1.442201519	-2.965281394	-0.694405854		H29	2.382926310	-2.716995640	-1.247661688	
G° = -790.711730 a.u.				G° = -790.710147 a.u.					

3. Experimental Data for Chapter 3

3.1 Experimental Procedures and Characterization Data of Compounds

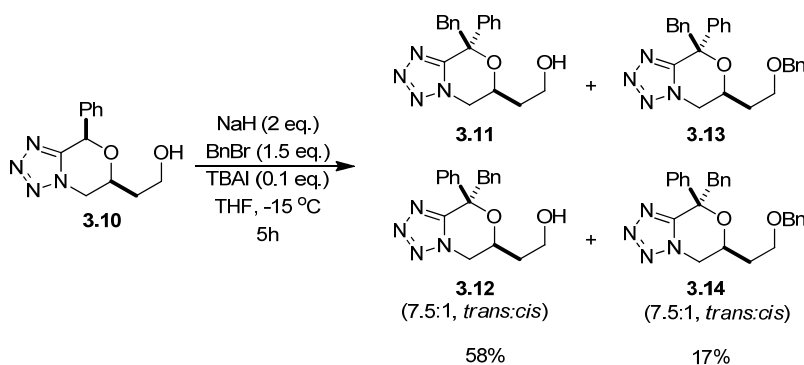
trans- and *cis*- 8-benzyl-6-benzyloxymethyl-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (3.6 and 3.7) and *trans* - and *cis* -(8-benzyl-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl)-methanol (3.8 and 3.9).



Benzyl bromide (38 μ L, 0.32 mmol, 1.5 equiv.) and TBAI (8 mg, 0.02 mmol, 0.1 equiv.), followed by 60% NaH in mineral oil (17 mg, 0.41 mmol, 2.0 equiv.) were added to a stirred solution of tetrazole 3.1 (50.0 mg, 0.215 mmol) in THF (1.44 mL (0.150 M)) at -15 °C. The mixture was stirred for 12 h, then quenched with few drops of aqueous NaHCO_3 . Silica and MeOH were added and the mixture was evaporated under reduced pressure to afford a dry solid that was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 20:80 to 90:10). For 3.6 and 3.7 *C*- and *O*-benzylated are products obtained as a colorless gum (40.5 mg, 46%) and as a mixture of racemic diastereomers (5.3:1): $R_f = 0.92$ (EtOAc:hexanes, 60:40), ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.84-7.81 (m, 8/25H), 7.69-7.67 (m, 42/25H), 7.44-7.30 (m, 8H), 7.19-7.10 (m, 3H), 7.08-7.06 (m, 42/25H), 6.99-6.97 (m, 8/25), 4.66 (d, 21/25H, $J = 12.1$ Hz), 4.64 (d, 21/25H, $J = 12.2$ Hz), 4.61 (d, 4/25H, $J = 12.0$ Hz), 4.56 (d, 4/25H, $J = 12.1$ Hz), 4.73 (dd, 4/25H, $J = 2.98$ Hz, 12.9 Hz), 4.37 (dd, 21/25, $J = 3.16$ Hz, 12.6 Hz), 4.18-4.11 (m, 1H), 3.97-3.91 (m, 1H), 3.88 (dd, 21/25H, $J = 5.23$ Hz, 10.4 Hz), 3.81-3.74 (m, 1H), 3.69 (dd, 4/25H, $J = 5.96$ Hz, 10.1 Hz), 3.56-3.41 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) (for 3.6) 152.8, 138.7, 137.1, 134.0, 130.7, 128.4, 128.2, 128.1, 127.6, 127.3, 127.2, 126.5, 125.5, 80.6, 73.3, 69.2, 67.9, 49.5, 47.1; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 413.2, $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 435.1; HRMS (ESI) for $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_2$: calcd. $[\text{M}+1]^+$ 413.1972; found 413.19776; for $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{NaO}_2$: calcd. $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 435.17915; found 435.17983. For 3.8 and 3.9 *C*-benzylated products obtained as a colorless gum (16.5 mg, 24%) and as a mixture of

diastereomeres (3.9:1): $R_f = 0.56$ (EtOAc:hexanes, 60:40), $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.81-7.80 (m, 4/10H), 7.66-7.61 (m, 16/10H), 7.42-7.30 (m, 32/10H), 7.22-7.13 (m, 28/10H), 7.06-7.03 (m, 16/10H), 6.97-6.95 (m, 4/10H), 4.48 (dd, 2/10H, $J = 2.74$ Hz, 12.9 Hz), 4.32 (d, 8/10H, $J = 9.44$ Hz), 4.23 (dd, 2/10H, $J = 9.44$ Hz, 12.9 Hz), 4.08-3.99 (m, 24/10H), 3.95 (dd, 2/10H, $J = 5.74$ Hz, 10.5 Hz), 3.88-3.84 (m, 12/10H), 3.79 (d, 2/10H, $J = 14.1$ Hz), 3.59 (d, 8/10H, $J = 14.0$ Hz), 3.54-3.45 (m, 1H), 2.10 (brs, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) (for **3.8**) 152.6, 138.6, 134.0, 130.5, 128.4, 128.3, 127.4, 126.7, 125.4, 80.4, 68.6, 62.2, 49.5, 46.0; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 323.1, $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 345.1; HRMS (ESI) for $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_2$: calcd. $[\text{M}+1]^+$ 323.15025; found 323.15178; for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{NaO}_2$: calcd. $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 345.1322; found 345.13361.

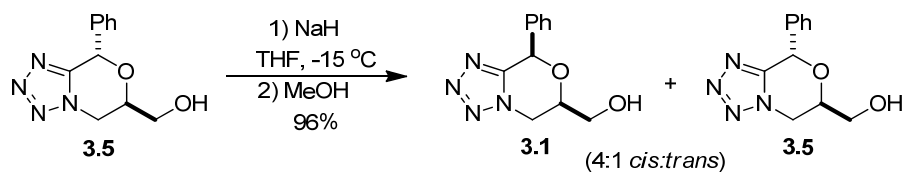
trans- and *cis*-8-benzyl-6-(2-benzyloxy-ethyl)-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (**3.13** and **3.14**) and *trans*- and *cis*-2-(8-benzyl-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl)-ethanol (**3.11** and **3.12**).



Benzyl bromide (36 μL , 0.31 mmol, 1.5 equiv.) and TBAI (7.5 mg, 0.020 mmol, 0.10 equiv.), followed by 60% NaH in mineral oil (16.0 mg, 0.406 mmol, 2.0 equiv.) were added to a stirred solution of tetrazole **3.10** (50.0 mg, 0.203 mmol) in THF (1.40 mL (0.150 M)) at $-15\text{ }^\circ\text{C}$. The mixture was stirred for 12 h, then quenched with few drops of aqueous NaHCO_3 . Silica and MeOH were added and the mixture was evaporated under reduced pressure to afford a dry solid that was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 20:80 to 90:10). For **3.11** and **3.12** C-benzylated products obtained as a colorless gum (39.9 mg, 58%) and as a mixture of diastereomeres (7.5:1): $R_f = 0.62$ (EtOAc:hexanes, 70:30), major *trans*- isomer **3.11**: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.61-7.57 (m, 2H), 7.43-7.32 (m, 3H), 7.21-7.12 (m, 3H), 7.06-7.02 (m, 2H), 4.37 (dd, 1H, $J = 3.10$ Hz, 12.6 Hz), 4.14-4.05 (m, 1H), 3.96-3.92 (m, 2H), 3.89-3.84 (m, 1H), 3.55 (d, 1H, $J = 13.9$ Hz), 3.47 (d, 1H, $J = 13.9$ Hz), 2.11-1.93 (m, 2H), 1.81 (brs, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 153.5, 139.5, 134.7, 131.4, 130.8, 129.2, 129.1, 128.8,

128.7, 128.2, 127.5, 126.3, 126.2, 81.3, 67.7, 59.2, 50.17, 50.13, 35.4; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 337.2. For **3.13** and **3.14** *C*- and *O*-benzylated are products obtained as colorless gums (14.4 mg, 17%) and as a mixture of racemic diastereomers (7.5:1): $R_f = 0.43$ (EtOAc:hexanes, 30:70), major *trans*- isomer **3.13**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.64-7.61 (m, 2H), 7.37-7.22 (m, 8H), 7.16-7.10 (m, 3H), 7.07-7.04 (m, 2H), 4.51 (d, 1H, $J = 11.7$ Hz), 4.46 (d, 1H, $J = 11.7$ Hz), 4.29 (dd, 1H, $J = 3.16$ Hz, 12.7 Hz), 4.09-4.03 (m, 1H), 3.80 (dd, 1H, $J = 10.8$ Hz, 12.7 Hz), 3.75-3.71 (m, 2H), 3.53 (d, 1H, $J = 13.9$ Hz), 3.45-3.42 (d, 1H, $J = 13.9$ Hz), 2.13-1.98 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 153.0, 139.3, 137.6, 134.4, 131.0, 128.5, 128.3, 127.7, 127.5, 127.5 126.7, 125.7, 80.5, 73.1, 66.6, 65.4, 49.8, 49.6, 32.9; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3063, 3031, 2925, 2863, 1719, 1495, 1453, 1445, 1366, 1273, 1153, 1132, 1092, 1075, 1028, 768, 748, 699; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 427.3; HRMS (ESI) for $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$: calcd. $[M+1]^+$ 427.21285; found 427.21314; minor *cis*- isomer **3.14**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.80-7.77 (m, 2H), 7.39-7.26 (m, 8H), 7.17-7.07 (m, 3H), 6.92-7.90 (m, 2H), 4.58-4.47 (m, 3H); 4.03 (dd, 1H, $J = 10.2$ Hz, 12.7 Hz), 3.95-3.90 (m, 1H), 3.73 (d, 1H, $J = 14.1$ Hz), 3.68-3.62 (m, 2H), 3.46 (d, 1H, $J = 14.1$ Hz), 2.14-1.99 (m, 2H), ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 154.2, 140.4, 137.6, 134.5, 130.3, 128.4, 128.0, 127.8, 127.7, 127.5, 126.9, 125.7, 78.7, 73.1, 68.2, 65.4, 49.9, 47.5, 32.8; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3063, 3031, 2925, 2864, 1719, 1496, 1454, 1446, 1365, 1274, 1241, 1146, 1093, 1069, 1030, 750, 700; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 427.3; HRMS (ESI) for $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$: calcd. $[M+1]^+$ 427.21285; found 427.21314.

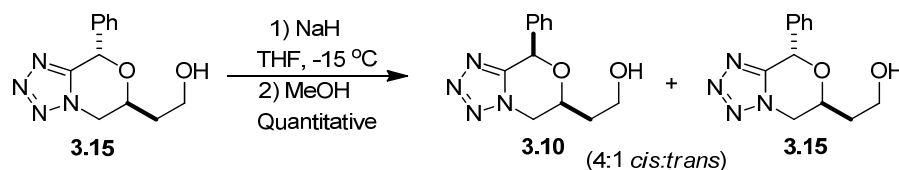
Epimerization of *trans*-[8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl]methanol (3.5**) to *cis*-[8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl]methanol (**3.1**)**



NaH 60% dispersion in mineral oil (12 mg, 0.30 mmol, 3.0 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.5** (23.6 mg, 0.102 mmol) in dry THF (0.70 mL, 0.15 M) at room temperature and under an argon atmosphere. The reaction mixture was stirred for 12 h and then quenched dropwise with MeOH. Evaporation under reduced pressure afforded a crude gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 80:20) to afford **3.1** and **3.5** as a colorless gum (22.6 mg, 96%) and as a mixture of

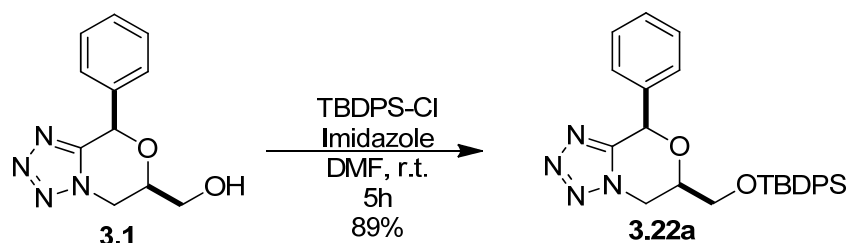
racemic diastereomers (4:1). For **3.1** $R_f = 0.24$ (EtOAc:hexanes, 80:20); for **3.5** $R_f = 0.37$ (EtOAc:hexanes, 80:20) and *vide supra* for characterization.

Epimerization of *trans*-2-(8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl)-ethanol (3.15**) and *cis*-2-(8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl)-ethanol (**3.10**)**



NaH 60% dispersion in mineral oil (12 mg, 0.32 mmol, 3.0 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.15** (25.0 mg, 0.107 mmol) in dry THF (0.70 mL, 0.15 M) at room temperature and under an argon atmosphere. The reaction mixture was then stirred for 12 h and then quenched dropwise with MeOH. Evaporation under reduced pressure afforded a crude gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 80:20) to afford **3.10** and **3.15** as a colorless gum (25.0 mg, quantitative yield) and as a mixture of racemic diastereomers (4:1). For **3.10** $R_f = 0.32$ (EtOAc:hexanes, 80:20); for **3.15** $R_f = 0.46$ (EtOAc:hexanes, 80:20) and *vide supra* for characterization.

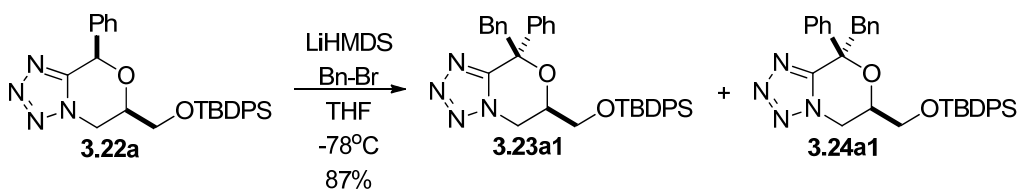
***cis*-6-(*tert*-butyl-diphenyl-silyloxymethyl)-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (**3.22a**).**



Imidazole (813 mg, 12.9 mmol, 3.0 equiv.) then, TBDPS-Cl (1.65 mL, 6.46 mmol, 1.5 equiv.) were added to a stirred solution of tetrazole **3.1** (1.00 g, 4.13 mmol) in DMF (14.4 mL (0.300 M)) at room temperature. The mixture was stirred for 5 h, then quenched with water. The solution was extracted with ether 5 times and extracts were dried on Na_2SO_4 and then were filtered. Evaporation under reduced pressure yielded an oil which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 25:75 to 35:65) to afford **3.22a** as a white solid and racemic mixture (1.80 g, 89%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm)

7.69 (d, 4H, $J = 7.54$ Hz), 7.50-7.37 (m, 11H), 5.96 (s, 1H), 4.78 (dd, 1H, $J = 2.64$ Hz, 12.8 Hz), 4.45 (t, 1H, $J = 11.6$ Hz), 4.32-4.25 (m, 1H), 4.09 (dd, 1H, $J = 4.67$ Hz, 10.9 Hz), 3.96 (dd, 1H, $J = 5.99$ Hz, 10.9 Hz), 1.11 (s, 9H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 152.6 C, 136.1 CH (2C), 136.0 CH (2C), 135.7 C, 133.1 C, 133.0 C, 130.5 CH (2C), 129.9 CH, 129.2 CH (2C), 128.4 CH (2C), 128.3 CH (2C), 128.1 CH (2C), 75.6 CH, 74.4 CH, 64.3 CH_2 , 48.3 CH_2 , 27.3 CH_3 (3C), 19.7 C; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3070, 2931, 2857, 1472, 1428, 1391, 1362, 1133, 1113, 1056, 991, 823, 804, 741, 701; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 471.3; HRMS (ESI) for $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}$: calcd. $[\text{M}+1]^+$ 471.22108; found 471.22025.

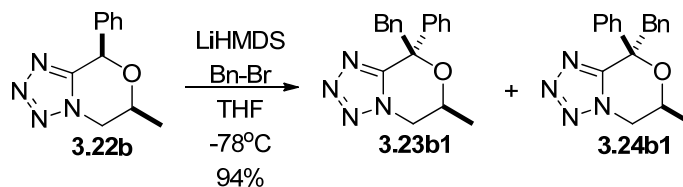
***trans*-8-benzyl-6-(*tert*-butyl-diphenyl-silanyloxymethyl)-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (3.23a1).**



Benzyl bromide (0.028 mL, 0.23 mmol, 1.1 equiv.), followed by LiHMDS 1 M in THF (0.256 mL, 0.255 mmol, 1.2 equiv.) were added dropwise to a stirred solution of tetrazole **3.22a** (100 mg, 0.212 mmol) in THF (1.4 mL (0.15 M)) at -78°C . The mixture was stirred for 4 h, then quenched with aqueous NaHCO_3 . The solution was extracted with ether and extracts were dried on Na_2SO_4 . Evaporation under reduced pressure yielded an oil which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 15:85 to 30:70) to afford **3.23a1** and **3.24a1** as a colorless gum (103 mg, 87%) and as a mixture of racemic diastereomers (96:4). Major *trans*- isomer **3.23a1**: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.79-7.72 (m, 6H), 7.57-7.45 (m, 6H), 7.43-7.35 (m, 3H), 7.19-7.09 (m, 5H), 4.36 (dd, 1H, $J = 2.99$ Hz, 12.4 Hz), 4.16-4.08 (m, 1H), 4.04-3.89 (m, 3H), 3.57 (d, 1H, $J = 14.0$ Hz), 3.48 (d, 1H, $J = 14.0$ Hz), 1.15 (s, 9H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 154.2 C, 140.0 C, 136.5 CH (2C), 136.4 CH (2C), 135.3 C, 133.4 C (2C), 131.9 CH (2C), 131.0 CH (2C), 129.6 CH (2C), 129.3 CH, 128.8 CH (4C), 128.5 CH (2C), 127.7 CH, 126.8 CH (2C), 81.8 C, 70.7 CH, 64.7 CH_2 , 50.8 CH_2 , 48.1 CH_2 , 27.6 CH_3 (3C), 20.1 C; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3068, 3032, 2958, 2930, 2893, 2858, 1495, 1471, 1454, 1445, 1428, 1129, 1113, 1087,

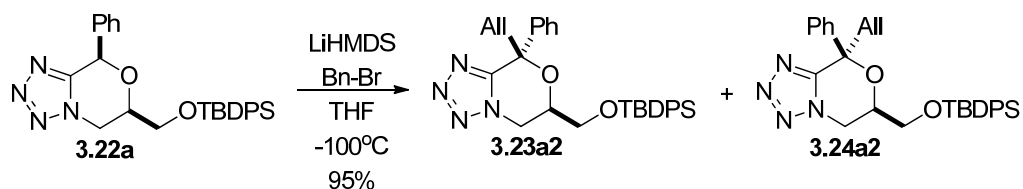
1065, 1021, 824, 771, 743, 701; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 561.3; HRMS (ESI) for $C_{34}H_{36}N_4O_2Si$: calcd. $[M+1]^+$ 561.26803; found 561.26858.

***trans*-8-benzyl-6-methyl-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (3.23b1).**



Benzyl bromide (65 μ L, 5.5 mmol, 1.1 equiv.), followed by LiHMDS 1 M in THF (0.60 mL, 0.60 mmol, 1.2 equiv.) were added dropwise to a stirred solution of tetrazole **3.22b** (108 mg, 0.499 mmol) in THF (3.33 mL (0.150 M)) at -78 °C. The mixture was stirred for 4 h, then quenched with aqueous $NaHCO_3$. The solution was extracted with ether and extracts were dried on Na_2SO_4 . Evaporation under reduced pressure yielded an oil which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 15:85 to 30:70) to afford **3.23b1** and **3.24b1** as a colorless gum (144 mg, 94%) and as a mixture of racemic diastereomers (95:5). Major *trans*- isomer **3.23b1**: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.70-7.63 (m, 2H), 7.44-7.33 (m, 3H), 7.19-7.07 (m, 5H), 4.29 (dd, 1H, $J = 3.04$ Hz, 12.5 Hz), 4.06-3.96 (m, 1H), 3.72 (dd, 1H, $J = 10.7$ Hz, 12.5 Hz), 3.52 (d, 1H, $J = 13.9$ Hz), 3.43 (d, 1H, $J = 13.9$ Hz), 1.50 (d, 3H, $J = 6.20$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, DEPT-135) δ (ppm) 154.0 C, 140.0 C, 135.4 C, 131.9 CH (2C), 129.6 CH (2C), 129.3 CH, 128.5 CH (2C), 127.7 CH, 126.6 CH (2C), 81.6 C, 66.2 CH, 51.7 CH_2 , 50.8 CH_2 , 18.8 CH_3 ; FTIR (thin film) ($CHCl_3$, cm^{-1}) 3036, 3032, 2980, 2930, 1495, 1442, 1388, 1373, 1150, 1076, 1018, 959, 771, 748, 700; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 307.1; HRMS (ESI) for $C_{18}H_{18}N_4O$: calcd. $[M+1]^+$ 307.15534; found 307.15655.

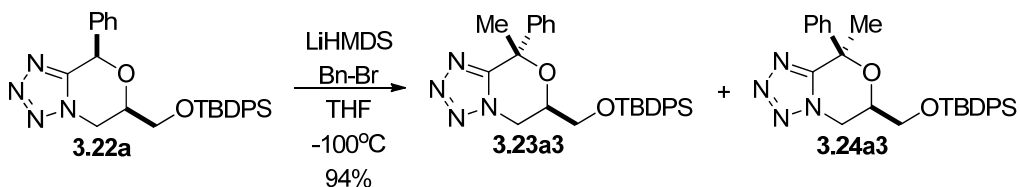
trans- and *cis*-8-allyl-6-(*tert*-butyl-diphenyl-silanyloxymethyl)-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (**3.23a2** and **3.24a2**).



Allyl iodide (10.7 μ L, 0.117 mmol, 1.1 equiv.), followed by LiHMDS 1 M in THF (138 μ L, 0.138 mmol, 1.2 equiv.) were added dropwise to a stirred solution of tetrazole **3.22a** (50.0 mg, 0.106 mmol) in THF (1.1 mL (0.10 M)) at -100 °C. The mixture was stirred for 4 h, then quenched with aqueous NaHCO_3 . The solution was extracted with ether and extracts were dried on Na_2SO_4 . Evaporation under reduced pressure yielded an oil which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 15:85 to 30:70) to afford **3.23a2** and **3.24a2** as colorless gums (51.5 mg, 95%) and as a mixture of racemic diastereomers (63:37). Major *trans*- isomer **3.23a2**: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.78-7.73 (m, 4H), 7.67-7.64 (m, 2H), 7.55-7.35 (m, 9H), 5.67 (ddt, 1H, $J = 7.08$ Hz, 10.2 Hz, 17.2 Hz), 5.07 (dd, 1H, $J = 1.57$ Hz, 17.4 Hz), 5.03 (d, 1H, $J = 9.05$ Hz), 4.50 (dd, 1H, $J = 3.25$ Hz, 12.5 Hz), 4.30 (dd, 1H, $J = 10.8$ Hz, 12.5 Hz), 4.17-4.09 (m, 1H), 4.04 (dd, 1H, $J = 5.18$ Hz, 10.9 Hz), 3.95 (dd, 1H, $J = 4.72$ Hz, 10.9 Hz), 3.04 (dd, 1H, $J = 7.64$ Hz, 14.3 Hz), 2.95 (dd, 1H, $J = 6.57$ Hz, 14.3 Hz), 1.14 (s, 9H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 154.4 C, 139.9 C, 136.5 CH (2C), 136.4 CH (2C), 133.5 C, 133.4 C, 131.7 CH, 130.99 CH, 130.91 CH, 129.6 CH (2C), 129.3 CH, 128.8 CH (4C), 126.6 CH (2C), 121.0 CH_2 , 81.4 C, 70.3 CH, 64.7 CH_2 , 49.0 CH_2 , 48.2 CH_2 , 27.6 CH_3 (3C), 20.1 C; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3071, 2999, 2957, 2931, 2894, 2858, 1642, 1589, 1493, 1472, 1441, 1428, 1159, 1113, 1069, 998, 923, 824, 743, 702; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 511.3; HRMS (ESI) for $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}$: calcd. $[\text{M}+1]^+$ 511.25238; found 511.25319. Minor *cis*- isomer **3.24a2**: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.87-7.84 (m, 2H), 7.77-7.73 (m, 4H), 7.55-7.31 (m, 9H), 5.63-5.49 (m, 1H), 5.04-4.98 (m, 2H), 4.76 (dd, 1H, $J = 2.20$ Hz, 12.1 Hz), 4.41-4.34 (m, 1H), 4.29 (dd, 1H, $J = 10.3$ Hz, 12.0 Hz), 4.09 (dd, 1H, $J = 4.36$ Hz, 10.8 Hz), 4.01 (dd, 1H, $J = 5.75$ Hz, 10.8 Hz), 3.12 (dd, 1H, $J = 6.69$ Hz, 14.6 Hz), 3.05 (dd, 1H, $J = 7.02$ Hz, 14.7 Hz), 1.15 (s, 9H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 155.5 C, 140.4 C, 136.44 CH (2C), 136.41 CH (2C), 133.5 C, 133.4 C, 131.5 CH, 131.0 CH (2C), 129.1 CH (2C), 129.0 CH, 128.8 CH (4C), 126.8 CH (2C), 120.8 CH_2 , 79.1 C, 70.6 CH, 64.7 CH_2 , 48.9 CH_2 , 45.2 CH_2 , 27.6 CH_3 (3C), 20.1 C; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3071, 2956, 2930, 2892, 2857, 1641, 1598, 1494, 1471, 1446, 1428, 1155, 1112,

1073, 1064, 993, 921, 823, 808, 741, 702; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 511.3; HRMS (ESI) for $C_{30}H_{34}N_4O_2Si$: calcd. $[M+1]^+$ 511.25238; found 511.25367.

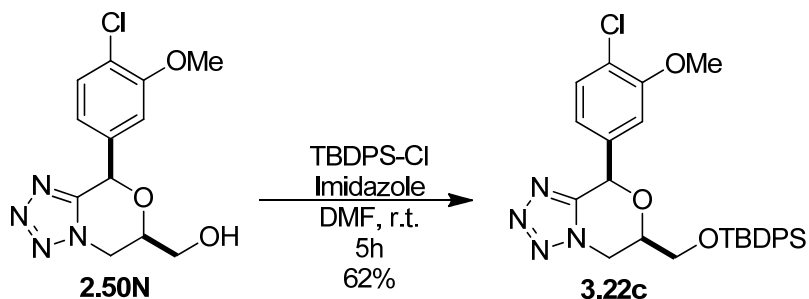
trans- and *cis*-6-(*tert*-butyl-diphenyl-silanyloxymethyl)-8-methyl-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (**3.23a3** and **3.24a3**).



Methyl iodide (51 μ L, 0.82 mmol, 1.1 equiv.), followed by LiHMDS 1 M in THF (0.892 mL, 0.892 mmol, 1.2 equiv.) were added dropwise to a stirred solution of tetrazole **3.22a** (350 mg, 0.744 mmol) in THF (7.4 mL (0.10 M)) at -100 °C. The mixture was stirred for 4 h, then quenched with aqueous $NaHCO_3$. The solution was extracted with ether and extracts were dried on Na_2SO_4 . Evaporation under reduced pressure yielded an oil which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 15:85 to 30:70) to afford **3.23a3** and **3.24a3** as colorless gums (338 mg, 94%) and as a mixture of racemic diastereomers (75:25). Major *trans*- isomer **3.23a3**: 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.73-7.69 (m, 4H), 7.54-7.39 (m, 8H), 7.38-7.35 (m, 3H), 4.50 (dd, 1H, $J = 3.42$ Hz, 12.7 Hz), 4.28 (dd, 1H, $J = 10.8$ Hz, 12.6 Hz), 4.09-4.05 (m, 1H), 4.02 (dd, 1H, $J = 5.33$ Hz, 10.7 Hz), 3.89 (dd, 1H, $J = 5.02$ Hz, 10.8 Hz), 1.94 (s, 3H), 1.12 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, DEPT-135) δ (ppm) 154.2 C, 140.0 C, 135.3 CH (2C), 135.1 CH (2C), 132.3 C, 132.2 C, 129.71 CH, 129.66 CH, 128.5 CH (2C), 128.0 CH, 127.5 CH (4C), 125.0 CH (2C), 77.8 C, 68.9 CH, 63.6 CH_2 , 47.2 CH_2 , 30.7 CH_3 , 26.4 CH_3 (3C), 18.9 C; FTIR (thin film) ($CHCl_3$, cm^{-1}) 3071, 2932, 2859, 1494, 1472, 1447, 1428, 1371, 1221, 1166, 1114, 1049, 997, 967, 911, 824, 808, 770, 738, 702; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 485.3; HRMS (ESI) for $C_{28}H_{32}N_4O_2Si$: calcd. $[M+1]^+$ 485.2367; found 485.23625. Minor *cis*- isomer **3.24a3**: 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.78-7.71 (m, 6H), 7.51-7.31 (m, 9H), 4.75 (d, 1H), 4.33-4.25 (m, 2H), 4.10 (dd, 1H, $J = 4.14$ Hz, 10.7 Hz), 3.99 (dd, 1H, $J = 5.52$ Hz, 10.7 Hz), 1.96 (s, 3H), 1.13 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, DEPT-135) δ (ppm) 154.9 C, 141.1 C, 135.2 CH (4C), 132.3 C, 132.2 C, 129.7 CH (2C), 128.0 CH (2C), 127.9 CH, 127.6 CH (4C), 125.1 CH (2C), 76.3 C, 69.0 CH, 63.7 CH_2 , 47.8 CH_2 , 26.9 CH_3 , 26.4 CH_3 (3C), 18.9 C; FTIR (thin film) ($CHCl_3$, cm^{-1}) 3072, 2932, 2859, 1496, 1472, 1446, 1428, 1377,

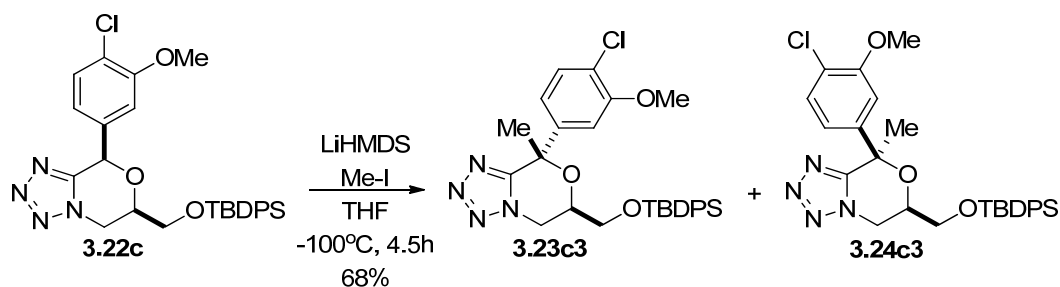
1232, 1114, 1068, 944, 910, 824, 767, 741, 701; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 485.5; HRMS (ESI) for $C_{28}H_{32}N_4O_2Si$: calcd. $[M+1]^+$ 485.2367; found 485.23619.

***cis*-6-(((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)methyl)-8-(4-chloro-3-methoxyphenyl)-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (**3.22c**)**



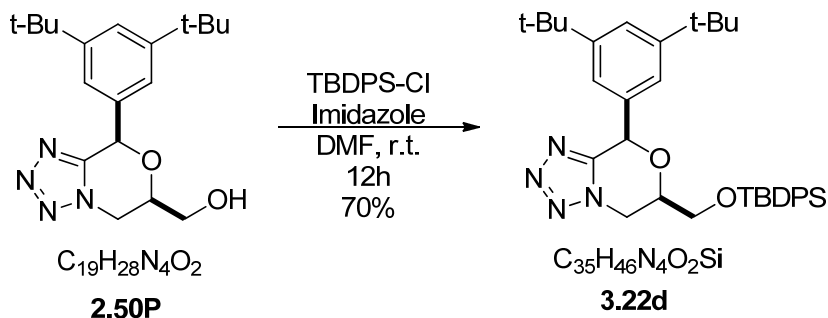
Imidazole (165 mg, 2.43 mmol, 3.0 equiv.) and then TBDPS-Cl (0.31 mL, 1.2 mmol, 1.5 equiv.) were added to a stirred solution of tetrazole **2.50N** (240 mg, 0.809 mmol) in DMF (4.0 mL, 0.20 M) at room temperature. The mixture was stirred for 24 h and then quenched with water. The solution was extracted with EtOAc 5 times and extracts were dried on Na_2SO_4 and were filtered. Evaporation under reduced pressure yielded an oil which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 10:90 to 30:70) rendering the protected tetrazole **3.22c** as a white solid (270 mg, 62%). R_f = 0.54 (EtOAc:hexanes, 80:20); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.66-7.63 (m, 4H), 7.44-7.32 (m, 7H), 7.10-7.00 (m, 2H), 5.89 (s, 1H), 4.72 (dd, 1H, J = 3.32 Hz, 12.6 Hz), 4.43 (dd, 1H, J = 10.8 Hz, 12.6 Hz), 4.25-4.20 (m, 1H), 4.05 (dd, 1H, J = 4.52 Hz, 10.0 Hz), 3.96 (dd, 1H, J = 5.60 Hz, 10.9 Hz), 3.83 (s, 3H), 1.06 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 155.4, 151.9, 135.8, 135.7, 135.1, 132.8, 132.6, 130.6, 130.3, 128.13, 128.11, 120.5, 111.2, 74.8, 74.3, 63.9, 56.4, 48.0, 27.0, 19.5; FTIR (thin film) ($CHCl_3$, cm^{-1}) 3071, 3051, 3013, 2931, 2858, 1588, 1487, 1471, 1463, 1428, 1416, 1392, 1293, 1259, 1134, 1112, 1066, 1031, 996, 977, 893, 823, 803, 782; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 535.3, $[M+2+1]^+$: 537.3.

trans- and *cis*-6-(((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)methyl)-8-(4-chloro-3-methoxyphenyl)-8-methyl-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (**3.23c3** and **3.24c3**)



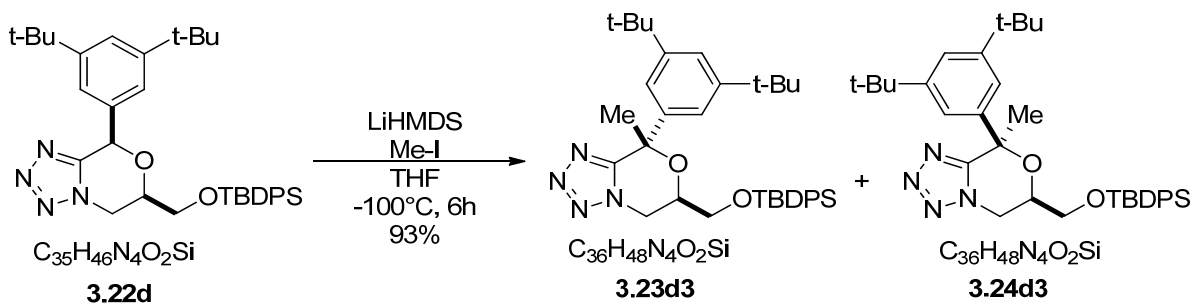
Methyl iodide (23 μ L, 0.37 mmol, 1.5 equiv.), followed by LiHMDS 1 M in THF (0.32 mL, 0.32 mmol, 1.3 equiv.) were added dropwise to a stirred solution of tetrazole **3.22c** (350 mg, 0.744 mmol) in THF (3.0 mL (0.080 M)) at -100 °C. The mixture was stirred for 4.5 h, then quenched with aqueous NH_4Cl and warmed to room temperature. The resulting slurry was filtered on a silica gel pad. Evaporation under reduced pressure gave a crude gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 30:70) to afford **3.24c3** and **3.24c3** as colorless gums (90 mg, 68%) and as a mixture of racemic diastereomers (3.5:1). Major *trans*- isomer **3.23c3**: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.65-7.57 (m, 4H), 7.42-7.31 (m, 6H), 7.22 (d, 1H, $J = 8.16$ Hz), 6.97-6.92 (m, 2H), 4.25 (dd, 1H, $J = 3.15$ Hz, 12.6 Hz), 4.12 (dd, 1H, $J = 10.8$ Hz, 12.6 Hz), 3.75-3.90 (m, 3H), 3.69 (s, 3H), 1.02 (s, 9H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 155.5, 154.5, 140.7, 135.8, 135.6, 132.8, 132.6, 130.7, 130.3, 128.1, 122.8, 117.9, 109.4, 78.1, 69.5, 64.1, 56.3, 48.0, 31.2, 27.0, 19.4; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3072, 3050, 2957, 2932, 2858, 1595, 1582, 1488, 1463, 1428, 1403, 1377, 1287, 1258, 1207, 1114, 1059, 1030, 995, 909, 864, 823, 788, 739, 703; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 549.3, $[\text{M}+2+1]^+$: 551.3. Minor *cis*- isomer **3.24c3**: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.69-7.65 (m, 4H), 7.46-7.41 (m, 7H), 7.39-7.29 (m, 2H), 4.67 (m, 1H), 4.28-4.24 (m, 2H), 4.10-3.92 (m, 2H), 3.84 (s, 3H), 1.08 (s, 9H); ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 549.3, $[\text{M}+2+1]^+$: 551.3.

cis- 6-(((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)methyl)-8-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (**3.22d**)



Imidazole (58 mg, 0.86 mmol, 3.0 equiv.) and then TBDPS-Cl (0.11 mL, 0.43 mmol, 1.5 equiv.) were added to a stirred solution of tetrazole **2.50P** (98 mg, 0.29 mmol) in DMF (1.9 mL, 0.15 M) at room temperature. The mixture was stirred for 12 h and then quenched with water. The solution was extracted with EtOAc 5 times, and extracts were dried on Na₂SO₄ and then were filtered. Evaporation under reduced pressure yielded an oil which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 10:90 to 30:70) rendering the protected tetrazole **3.22d** as a white solid (115 mg, 70%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.69-7.67 (m, 4H), 7.49-7.29 (m, 7H), 7.26-7.24 (m, 2H), 5.93 (s, 1H), 4.77 (dd, 1H, *J* = 2.60 Hz, 12.8 Hz), 4.50 (t, 1H, *J* = 11.4 Hz), 4.22-4.17 (m, 1H), 4.07 (dd, 1H, *J* = 4.47 Hz, 10.9 Hz), 3.97 (dd, 1H, *J* = 6.00 Hz, 10.9 Hz), 1.32 (s, 18H), 1.10 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 152.2, 151.1, 135.5, 135.4, 134.1, 132.5, 132.3, 129.91, 129.88, 127.8, 127.7, 123.7, 121.9, 76.1, 73.9, 63.7, 47.8, 34.8, 31.3, 26.7, 19.1; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3072, 2962, 2860, 1602, 1472, 1428, 1393, 1363, 1248, 1195, 1133, 996, 910, 823, 805, 737, 703; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 583.4.

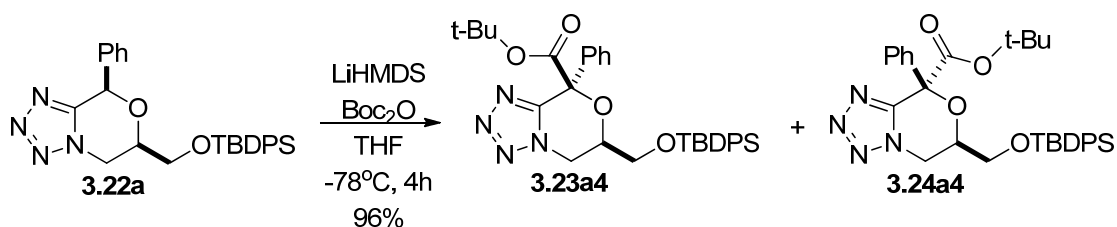
trans- and *cis*-6-(((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)methyl)-8-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-8-methyl-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (**3.23d3** and **3.24d3**)



Methyl iodide (27 μL, 0.19 mmol, 1.1 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.22d** (100 mg, 0.172 mmol) in THF (1.7 mL, 0.10 M) at -100 °C and followed by dropwise addition of LiHMDS 1 M

in THF (0.22 mL, 0.22 mmol, 1.3 equiv.). The mixture was stirred for 6 h, then quenched with aqueous NaHCO₃. The solution was extracted with ether and the extracts were dried on Na₂SO₄. Evaporation under reduced pressure yielded an oil which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 10:90) rendering **3.23d3** and **3.24d3** as colorless gums (95 mg, 93%) and as a mixture of racemic diastereomers (3.5:1). Major *trans*- isomer **3.23d3**: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.68-7.65 (m, 4H), 7.58 (d, 2H, *J* = 1.80 Hz), 7.41-7.35 (m, 7H), 4.67 (d, 1H, *J* = 9.76 Hz), 4.26-4.22 (m, 2H), 4.01 (dd, 1H, *J* = 3.98 Hz, 11.0 Hz), 3.47-3.43 (m, 1H), 1.91 (s, 3H), 1.28 (s, 9H), 1.08 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 155.0, 150.6, 140.5, 135.4, 132.5, 129.99, 129.95, 127.84, 127.81, 122.2, 119.5, 77.1, 69.3, 63.8, 48.1, 34.9, 31.3, 27.6, 26.7, 19.1; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 597.5; Minor *cis*- isomer **3.24d3**: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.73-7.71 (m, 2H), 7.65-7.63 (m, 2H), 7.46-7.37 (m, 7H), 7.31 (d, 2H, *J* = 1.36 Hz), 4.62 (dd, 1H, *J* = 3.45 Hz, 12.7 Hz), 4.41 (dd, 1H, *J* = 10.7 Hz, 12.6 Hz), 4.13-4.09 (m, 1H), 4.06 (dd, 1H, *J* = 4.06 Hz, 10.5 Hz), 3.91 (dd, 1H, *J* = 6.64 Hz, 10.5 Hz), 1.91 (s, 3H), 1.264 (s, 9H), 1.263 (s, 9H), 1.07 (s, 9H); ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 597.5.

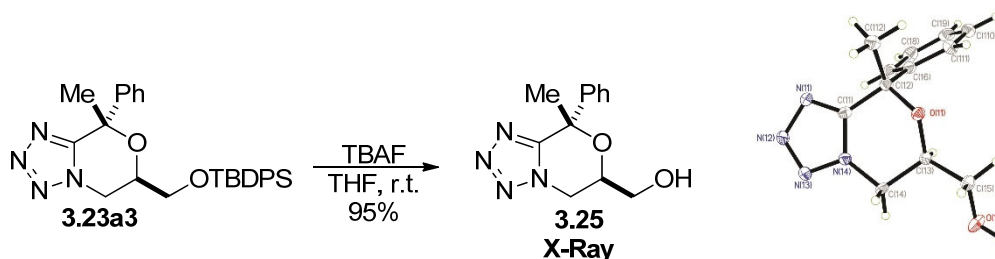
***trans*- and *cis*-*tert*-butyl 6-(((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)methyl)-8-phenyl-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine-8-carboxylate (3.23a4 and 3.24a4)**



Boc₂O (100 mg, 0.424 mmol, 2.0 equiv.), followed by LiHMDS 1 M in THF (0.26 mL, 0.26 mmol, 1.2 equiv.) were added dropwise to a stirred solution of tetrazole **3.22a** (100 mg, 0.212 mmol) in THF (1.4 mL, 0.15 M) at -78 °C. The mixture was stirred for 4 h, then quenched with aqueous NH₄Cl and warmed to room temperature. The resulting slurry was filtered on a silica gel pad. Evaporation under reduced pressure gave a crude gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 25:75) to afford **3.23a4** and **3.24a4** as colorless gums (116 mg, 96%) and as a mixture of racemic diastereomers (1.2:1). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.92-7.89 (dd, 20/25H, *J* = 1.71 Hz, 7.85 Hz), 7.73-7.66 (m, 130/25H), 7.54-7.37 (m, 225/25H), 4.78 (d, 10/25H, *J* = 9.56 Hz), 4.57 (dd, 15/25H, *J* = 2.83 Hz, 12.8 Hz), 4.40-4.31 (m, 35/25H), 4.20 (dd, 10/25H, *J* = 3.57 Hz, 10.8 Hz), 4.11-4.04 (m, 40/25H), 3.95 (dd, 15/25H, *J* = 7.64 Hz, 13.0 Hz), 1.40-1.39 (m, 9H), 1.12-1.11 (m, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃)

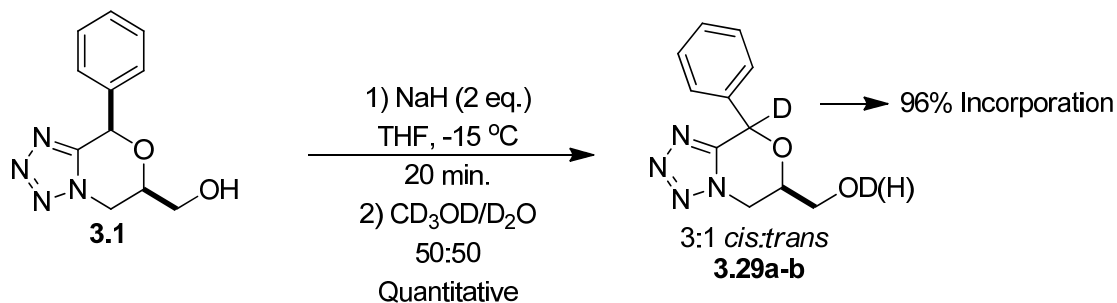
δ (ppm) 165.8, 164.4, 150.6, 150.0, 135.3, 135.24, 135.17, 135.1, 135.0, 132.2, 132.14, 132.11, 132.0, 129.8, 129.7, 128.9, 128.8, 128.4, 128.0, 127.6, 126.3, 125.7, 84.3, 84.0, 80.8, 80.4, 71.1, 69.6, 63.4, 47.5, 47.3, 27.3, 27.2, 26.5, 26.4, 18.9, 18.8; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 571.2, $[M+2-C_4H_9]^+$: 515.2.

***trans*-[8-methyl-8-phenyl-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl]methanol (**3.25**)**



TBAF 1.0 M in THF (0.54 mL, 1.9 mmol, 3.0 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.23a3** (300 mg, 0.618 mmol) in THF (2.1 mL, 0.30 M) at room temperature. The reaction mixture was stirred for 6 h and then quenched with water. The solution was extracted with ether and extracts were washed with brine and dried on Na_2SO_4 . Evaporation under reduced pressure yielded a gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 50:50) to afford **3.25** (145 mg, 95%) as a white solid and a racemic mixture. R_f = 0.30 (EtOAc:hexanes, 50:50); ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.52-7.50 (m, 2H), 7.41-7.32 (m, 3H), 4.55 (dd, 1H, J = 3.57 Hz, 12.7 Hz), 4.31 (dd, 1H, J = 11.0 Hz, 12.6 Hz), 4.00-3.96 (m, 1H), 3.83 (d, 2H, J = 4.86 Hz), 1.90 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD , DEPT-135) δ (ppm) 155.9 C, 142.0 C, 129.9 CH (2C), 129.5 CH, 126.5 CH (2C), 79.1 C, 71.1 CH, 63.0 CH_2 , 48.1 CH_2 , 31.2 CH_3 ; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 247.1.

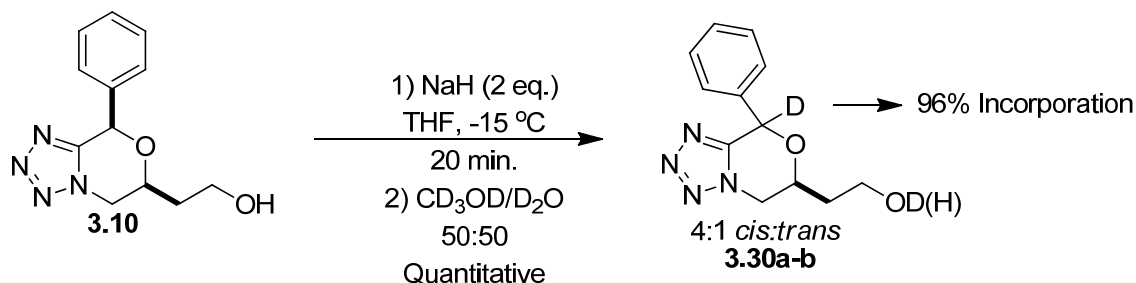
Deuteration experiment (3.29a-b)



NaH 60% dispersion in mineral oil (17.6 mg, 0.439 mmol, 2.0 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.1** (51.0 mg, 0.220 mmol) in dry THF (1.46 mL, 0.150 M) at room temperature and under an

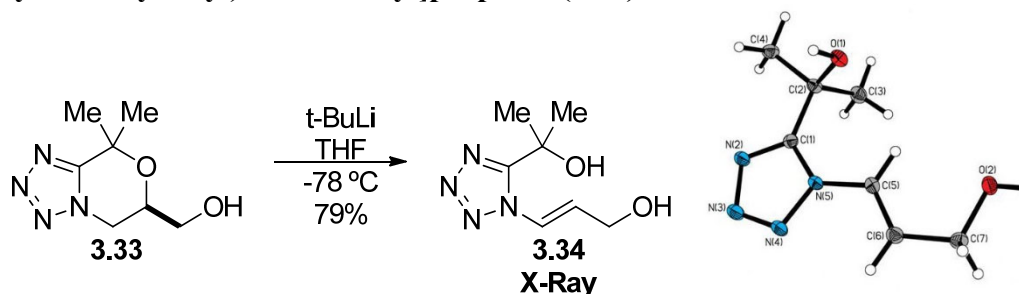
argon atmosphere. The reaction mixture was then stirred for 20 min. and then quenched dropwise with CD₃OD/D₂O. Evaporation under reduced pressure afforded a crude gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 80:20) to afford **3.29a-b** as a colorless gum (51.0 mg, quantitative yield) and as a mixture of racemic diastereomers (3:1).

Deuteration experiment (3.30a-b)



NaH 60% dispersion in mineral oil (15.6 mg, 0.390 mmol, 2.0 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.10** (48.0 mg, 0.195 mmol) in dry THF (1.30 mL, 0.150 M) at room temperature and under an argon atmosphere. The reaction mixture was then stirred for 20 min. and then quenched dropwise with CD₃OD/D₂O. Evaporation under reduced pressure afforded a crude gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 80:20) to afford **3.30a-b** as a colorless gum (48.0 mg, quantitative yield) and as a mixture of racemic diastereomers (4:1).

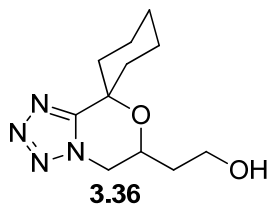
3-[5-(1-hydroxy-1-methylethyl)-tetrazol-1-yl]propenol (**3.34**).



t-BuLi 1.7 M in pentane (1.17 mL, 2.00 mmol, 2.5 equiv.) was added dropwise to a stirred solution of **3.33** (147 mg, 0.800 mmol) in THF (8.0 mL (0.10 M)) at -78 °C. The reaction mixture was stirred for 30 min., then quenched slowly with few drops of aqueous NH₄Cl. Silica and MeOH were added and the mixture was evaporated under reduced pressure to a dry solid that was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes1:1) to afford **3.34** as a white solid (116 mg, 79%). ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 7.81 (dt, 1H, *J* = 2.01 Hz, 14.0 Hz), 6.75 (dt, 1H, *J* = 4.85 Hz, 14.0 Hz), 4.33 (dd, 2H, *J* = 1.99

Hz, 4.85 Hz), 1.70 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 157.8, 125.8, 121.3, 67.4, 58.7, 27.9; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3306, 2991, 2901, 1675, 1459, 1414, 1372, 1260, 1183, 1148, 1105, 1007, 968, 944, 923, 865; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 185.1

2-(5',6'-dihydrospiro[cyclohexane-1,8'-tetrazolo[5,1-c][1,4]oxazine]-6'-yl)ethanol (3.36).

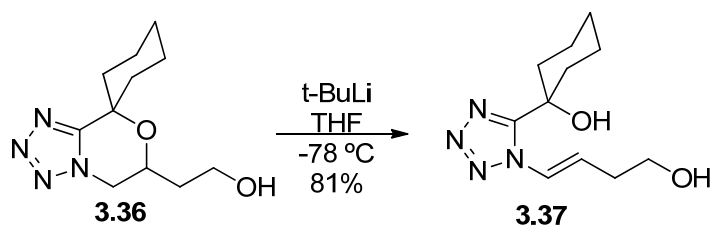


This compound was obtained according to the general procedure **IV** for tetrazoles.

Yield from 2-(azidomethyl)-1,5-dioxaspiro[5.5]undecane and physical aspect: 67 mg, 40%; colorless gum.

^1H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 4.62, (dd, 1H, $J = 3.05$ Hz, 12.6 Hz), 4.34-4.28 (m, 1H), 4.11 (dd, 1H, $J = 10.6$ Hz, 12.6 Hz), 3.86-3.83 (m, 2H), 2.21-2.19 (m, 1H), 2.11-2.03 (m, 1H), 1.99-1.94 (m, 2H), 1.87-1.67 (m, 7H), 1.49-1.46 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 156.8, 74.2, 65.1, 58.9, 50.3, 36.8, 35.4, 32.5, 25.0, 21.0, 20.8; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 239.2

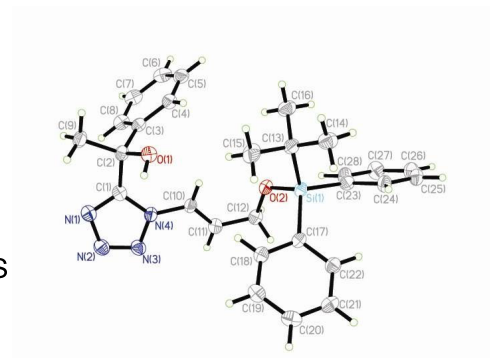
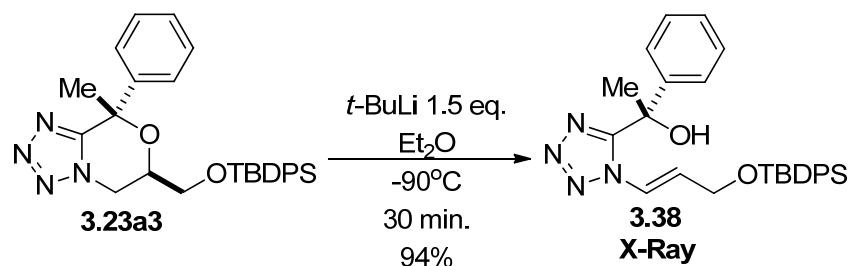
1-[1-(4-hydroxy-but-1-enyl)-1H-tetrazol-5-yl]-cyclohexanol (3.37).



t-BuLi 1.7 M in pentane (0.247 mL, 0.420 mmol, 2.5 equiv.) was added dropwise to a stirred solution of **3.36** (40.0 mg, 0.168 mmol) in THF (1.7 mL (0.10 M)) at -78 °C. The reaction mixture was stirred for 30 min., then quenched slowly with few drops of aqueous NH_4Cl . Silica and MeOH were added and the mixture is evaporated under reduced pressure to a dry solid that was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes 1:1) to afford **3.37** as a colorless gum (32.2 mg, 81%). ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.65 (d, 1H, $J = 12.0$ Hz), 6.61 (dt, 1H, $J = 6.2$ Hz, 12.0 Hz), 3.74 (t, 2H, $J = 6.2$ Hz), 2.51-2.43 (m, 2H), 2.03-1.92 (m, 4H), 1.87-1.72 (m, 2H), 1.55-1.72 (m, 3H), 1.45-1.22 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 159.5, 125.6, 124.4, 70.4, 61.8, 37.7, 34.1, 26.2, 22.2; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3339, 3108, 2935, 2858, 1721, 1669, 1448, 1419, 1350, 1261, 1251, 1160, 1140, 1041, 984, 953,

909, 850, 755; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 239.1; HRMS (ESI) for $C_{11}H_{12}N_4O_2$: calcd. $[M]^+$ 239.1502; found 239.14972.

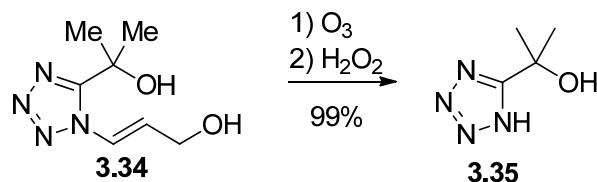
1-{1-[3-(*tert*-butyl-diphenyl-silanyloxy)-propenyl]-1H-tetrazol-5-yl}-1-phenyl-ethanol (3.38**).**



t-BuLi 1.7 M in pentane (0.446 mL 0.758 mmol, 1.5 equiv.) was added dropwise to a stirred solution of **3.23a3** (245 mg, 5.06 mmol) in ether (10.1 mL (0.0500 M)) at -90°C . The reaction mixture was stirred 30 min., then quenched slowly with aqueous NH_4Cl . The mixture was extracted with ether, then dried on Na_2SO_4 . After evaporation under reduced pressure, the crude residue was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes 15:85 to 30:70) to afford **3.38** as a white solid (230 mg, 94%). $R_f = 0.61$ (EtOAc:hexanes, 35:65), ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.64-7.62 (m, 2H), 7.60-7.57 (m, 2H), 7.48-7.43 (m, 2H), 7.40-7.27 (m, 10H), 6.55 (dt, 1H, $J = 3.53$ Hz, 13.7 Hz), 4.30 (ddd, 1H, $J = 2.43$ Hz, 3.49 Hz, 16.4 Hz), 4.22 (ddd, 1H, $J = 2.42$ Hz, 3.52 Hz, 16.4 Hz), 3.64 (brs, 1H), 2.18 (s, 3H), 1.08 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 156.4 C, 142.2 C, 135.1 CH (2C), 135.0 CH (2C), 132.5 C, 132.4 C, 129.53 CH, 129.48 CH, 128.4 CH (2C), 127.6 CH, 127.5 CH (2C), 127.4 CH (2C), 124.9 CH, 124.1 CH (2C), 120.2 CH, 71.6 C, 60.8 CH_2 , 31.5 CH_3 , 26.4 CH_3 (3C), 18.8 C; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3325, 3071, 2959, 2932, 2857, 1472, 1448, 1428, 1377, 1134, 1113, 1073, 966,

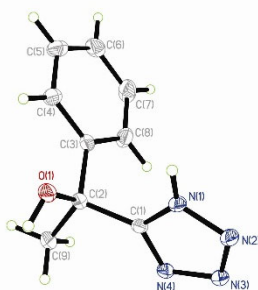
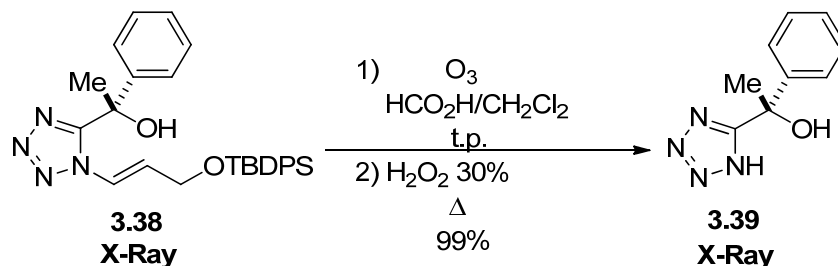
939, 823, 768, 741, 701; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 485.3; HRMS (ESI) for $C_{28}H_{33}N_4O_2Si$: calcd. $[M+1]^+$ 485.23673; found 485.23626; for $C_{28}H_{32}N_4NaO_2Si$: calcd. $[M+Na]^+$ 507.21867; found 507.21818.

2-(1H-tetrazol-5-yl)propan-2-ol (3.35).



Ozone was bubbled into a stirred solution of **3.34** (116 mg, 0.630 mmol) in MeOH (2.0 mL (0.30 M)) for 30 min. H_2O_2 30% (289 μ L, 2.83 mmol, 4.5 equiv.) was then added and the solution was stirred for 30 min. After evaporation under reduced pressure, the crude residue was dissolved in water and washed 3 times with DCM. The water solution was lyophilized to afford **3.35** as a white solid (79 mg, 99%). 1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 1.65 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 164.7, 68.7, 30.1; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 129.1.

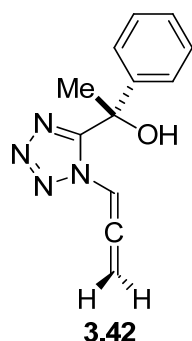
1-phenyl-1-(1H-tetrazol-5-yl)-ethanol (3.39).



Ozone was bubbled into a stirred solution of **3.38** (36.4 mg, 0.0751 mmol) in formic acid:DCM (4:1) (2.5 mL (0.030 M)) for 30 min. H_2O_2 30% (460 μ L, 4.50 mmol, 60 equiv.) was then added and the solution was refluxed for 30 min. H_2O_2 30% (510 μ L, 60 equiv.) was again added and the solution was

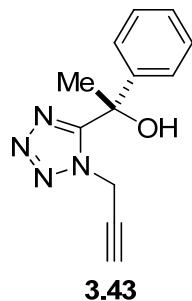
refluxed for an extra 30 min. After evaporation under reduced pressure, the crude solid was purified by flash chromatography (MeOH:EtOAc 10:90 to 30:70). Remaining silica in the final product was precipitated in EtOAc:DCM (1:1) solution and filtered on a cotton pad to afford **3.39** as a white solid (14.1 mg, 99%). $R_f = 0.45$ (MeOH:EtOAc, 5:95), $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.52 (d, 2H, $J = 7.32$ Hz), 7.35 (t, 2H, $J = 7.52$ Hz), 7.29-7.26 (m, 1H), 2.03 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_3OD , DEPT-135) δ (ppm) 163.2 C, 145.0 C, 128.4 CH (2C), 127.7 CH, 125.0 CH (2C), 71.2 C, 29.1 CH_3 ; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3350, 2986, 2929, 2855, 1548, 1494, 1447, 1373, 1216, 1146, 1073, 1029, 914, 746, 697, 666; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 191.1, $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 213.1; HRMS (ESI) for $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}$: calcd. $[\text{M}+1]^+$ 191.09274; found 191.09309; for $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{NaO}$: calcd. $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 213.07468; found 213.07411.

1-phenyl-1-(1-(propa-1,2-dien-1-yl)-1H-tetrazol-5-yl)ethanol (**3.42**)



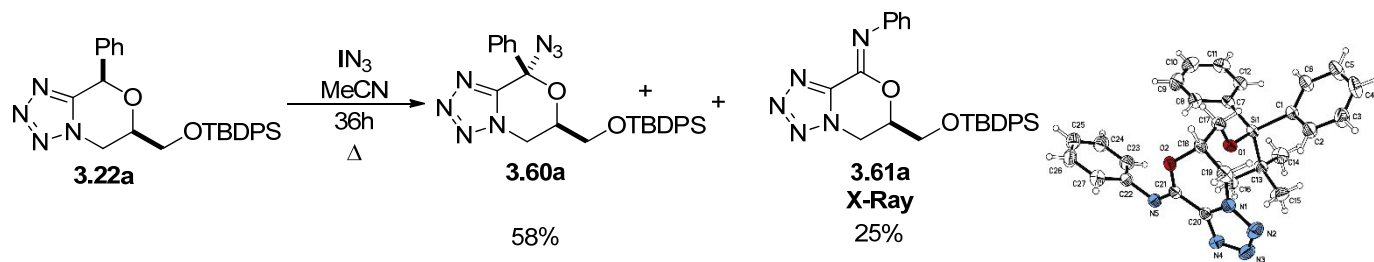
The compound was obtained as an elimination side product following the procedure for **3.38** but with the temperature above -85 °C and with an excess of *t*-BuLi (>1.0 equiv.). An example with 2.5 equiv. of *t*-BuLi afforded **3.42** as a white solid (18.1 mg, 15%). $R_f = 0.42$ (EtOAc:Hexanes, 35:65), $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.41-7.30 (m, 5H), 7.13 (t, 1H, $J = 6.49$ Hz), 5.56 (dd, 1H, $J = 6.49$ Hz, 12.7 Hz), 5.48 (dd, 1H, $J = 6.49$ Hz, 12.7 Hz), 3.72 (brs, 1H), 2.17 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 203.0 C, 156.9 C, 142.1 C, 128.4 CH (2C), 127.8 CH, 124.2 CH (2C), 94.5 CH, 87.4 CH_2 , 71.6 C, 31.2 CH_3 ; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3325, 3077, 2989, 2929, 2853, 1995, 1601, 1493, 1447, 1373, 1202, 1147, 1111, 1074, 1028, 932, 883, 832, 771, 743, 701; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 229.2.

1-phenyl-1-(1-(prop-2-yn-1-yl)-1H-tetrazol-5-yl)ethanol (**3.43**)



The compound was obtained as an elimination side product following the procedure for **3.38** but with the temperature above $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and with an excess of *t*-BuLi (>1.0 equiv.). An example with 2.5 equiv. of *t*-BuLi afforded **3.42** as a white solid (29.1 mg, 25%). $R_f = 0.30$ (EtOAc:Hexanes, 35:65), $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.37-7.33 (m, 4H), 7.31-7.26 (m, 1H), 5.15 (d, 2H, $J = 2.59$ Hz), 2.67 (t, 1H, $J = 2.58$ Hz), 2.04 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_3OD , DEPT-135) δ (ppm) 156.9 C, 141.5 C, 126.4 CH (2C), 125.6 CH, 122.4 CH (2C), 72.8 C, 72.4 CH, 69.0 C, 35.7 CH_2 , 28.1 CH_3 ; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3339, 3254, 2994, 2918, 2850, 2133, 1494, 1449, 1441, 1379, 1342, 1305, 1254, 1216, 1162, 1143, 1124, 1108, 1074, 1029, 949, 939, 917, 829, 753, 721, 703; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 229.1. (Note: special known effect is observed in DEPT-135 spectrum for alkyne moiety)

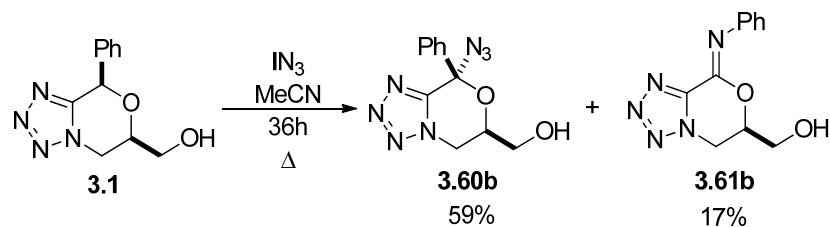
cis-8-azido-6-(*tert*-butyl-diphenyl-silanyloxymethyl)-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (**3.60a**) and [6-(*tert*-butyl-diphenyl-silanyloxymethyl)-5,6-dihydro-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-8-ylidene]-phenyl-amine (**3.61a**).



A solution of NaN_3 (1.30 g, 20.0 mmol, 4.7 equiv.), in MeCN (8.50 mL (0.500 M)) was added to a stirred solution of ICl (1.38 g, 8.50 mmol, 2.0 equiv.), in MeCN (14.2 mL (0.300 M)) at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. After 15 minutes, the cooling bath was removed and the tetrazole **3.22a** (2.17 g, 4.25 mmol) was added. The mixture was heated to reflux for 24 h and a pre-mixed solution of ICl (1.0 equiv., 0.30 M) and NaN_3 (2.4 equiv., 0.50 M) in MeCN, obtained as previously described, was added. The mixture was heated for an additional 12 h, and the solution was cooled down to room temperature prior to the addition of a 5% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

solution. The aqueous phase was extracted with EtOAc (3 times), the combined organic phases were dried with Na₂SO₄, and evaporated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 10:90 to 20:80). For **3.60a**, a colorless gum (1.26 g, 58%): ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) 8.00-7.98 (m, 2H), 7.80-7.78 (m, 4H), 7.54-7.47 (m, 9H), 4.87-4.80 (m, 1H), 4.78 (dd, 1H, *J* = 3.23 Hz, 15.6 Hz), 4.51 (dd, 1H, *J* = 11.1 Hz, 12.8 Hz), 4.17 (d, 2H, *J* = 4.36 Hz), 1.16 (s, 9H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 151.6 C, 136.1 CH (4C), 135.9 C, 132.9 C, 130.71 CH, 130.66 CH, 130.63 CH, 129.3 CH (2C), 128.48 CH (2C), 128.95 CH (2C), 127.0 CH (2C), 90.8 C, 70.6 CH, 63.9 CH₂, 47.7 CH₂, 27.3 CH₃ (3C), 19.7 C; FTIR (thin film) (DCM, cm⁻¹) 3071, 2931, 2858, 2113, 1449, 1211, 1134, 1113, 1051; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 512.2; HRMS (ESI) for C₂₇H₂₉N₇O₂Si: calcd. [M+1]⁺ 512.22248; found 512.22291. For **3.61a**, a white solid (0.512 g, 25%): ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) 7.70-7.61 (m, 4H), 7.57-7.36 (m, 10H), 7.29-7.23 (m, 1H), 5.00-4.92 (m, 1H), 4.86-4.78 (m, 2H), 4.05 (dd, 1H, *J* = 3.54 Hz, 11.7 Hz), 3.99 (dd, 1H, *J* = 3.36 Hz, 11.7 Hz), 1.06 (s, 9H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, DEPT-135) δ (ppm) 146.9 C, 144.4 C, 140.8 C, 136.4 CH (2C), 136.3 CH (2C), 132.9 C, 132.7 C, 131.0 CH, 130.9 CH, 129.6 CH (2C), 128.81 CH (2C), 128.79 CH (2C), 126.8 CH, 124.8 CH (2C), 77.1 CH, 64.1 CH₂, 47.0 CH₂, 27.2 CH₃ (3C), 19.8 C; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3071, 3052, 2957, 2931, 2892, 2858, 1682, 1590, 1531, 1485, 1472, 1428, 1268, 1220, 1166, 1114, 1047, 1025, 978, 823, 770, 740, 702; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 484.2; HRMS (ESI) for C₂₇H₂₉N₅O₂Si: calcd. [M+1]⁺ 484.2163; found 484.21492.

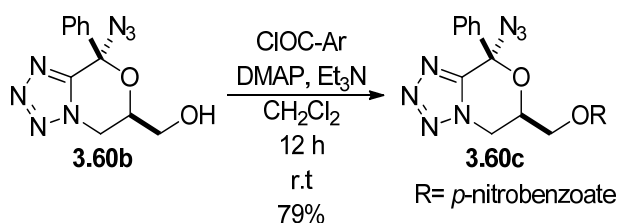
cis-(8-azido-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl)-methanol (3.60b) and (8-phenylimino-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl)-methanol (3.61b).



A solution of NaN₃ (4.95 g, 76.2 mmol, 5.9 equiv.) in MeCN (26 mL, (0.50 M)) was added to a stirred solution of ICl (5.24 g, 32.2 mmol, 2.5 equiv.), in MeCN (43 mL (0.30 M)) at -10 °C. After 15 minutes, the cooling bath was removed and the tetrazole **3.1** (3.00 g, 12.9 mmol) was added. The mixture was heated to reflux for 36 h, and the solution was cooled down to room temperature, prior to the addition of a 5% Na₂S₂O₃ solution. The aqueous phase was then extracted with EtOAc (5 times), the combined organic phases were dried with Na₂SO₄ and evaporated under reduced pressure. The residue was purified

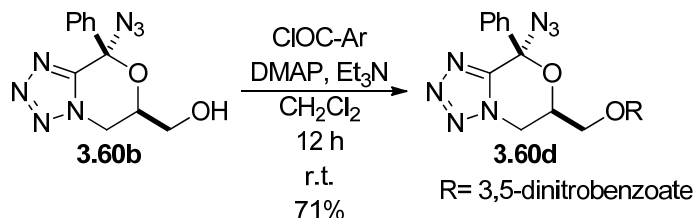
by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 50:50 to 75:25). For **3.60b**, a colorless gum (2.10 g, 59%): ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 7.97-7.94 (m, 2H), 7.54-7.49 (m, 3H), 4.82-4.69 (m, 2H), 4.50 (dd, 1H, $J = 11.1$ Hz, 13.0 Hz), 4.15 (dd, 1H, $J = 3.87$ Hz, 12.3 Hz), 4.07 (dd, 1H, $J = 4.49$ Hz, 12.3 Hz), 2.63 (brs, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , DEPT-135) δ (ppm) 151.4 C, 135.9 C, 130.7 CH, 129.2 CH (2C), 126.9 CH (2C), 90.7 C, 70.8 CH, 62.3 CH_2 , 47.1 CH_2 ; FTIR (thin film) (DCM, cm^{-1}) 3401, 2929, 2115, 1449, 1213, 1153, 1056, 1030; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 274.0; HRMS (ESI) for $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_2$: calculated $[\text{M}+1]^+$ 274.10470, found 274.10497. For **3.61b**, a white solid (0.526 g, 17%): ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 246.1 HRMS (ESI) for $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_2$: calcd. $[\text{M}+1]^+$ 246.0986; found 246.09839.

***cis*-(8-azido-8-phenyl-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl)methyl 4-nitrobenzoate (3.60c)**



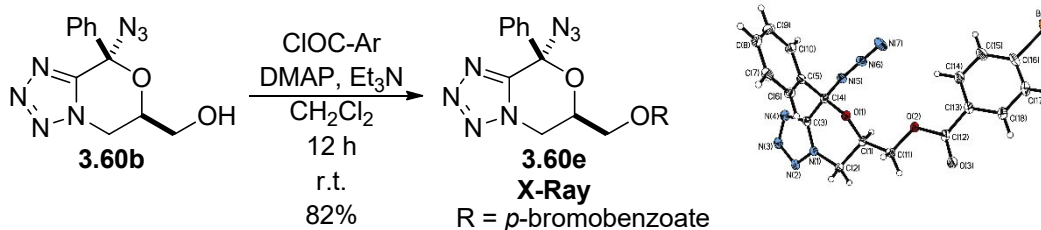
4-nitrobenzoyl chloride (14 mg, 0.077 mmol, 1.1 equiv.) was added in small portions to a stirred solution of tetrazole **3.60b** (19 mg, 0.070 mmol), Et_3N (0.13 mL, 1.9 M related to DCM) and DMAP (1.0 mg, 0.0082 mmol, 0.22 equiv.) in DMF (0.50 mL, 0.14 M) at 0 °C. The mixture was stirred for 12 h at room temperature. Ether was added to the reaction mixture and the ethereal layer was washed sequentially with aqueous KH_2PO_4 (5%), saturated aqueous NaHCO_3 , water, and brine. The final organic layer was dried on Na_2SO_4 and was filtered. Evaporation under reduced pressure yielded a gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:DCM:hexanes, 35:5:60) rendering the protected tetrazole **3.60c** as a white gum (23 mg, 79%). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 8.36-8.26 (m, 4H), 8.03-7.97 (m, 2H), 7.58-7.48 (m, 3H), 5.17-5.10 (m, 1H), 4.96-4.82 (m, 3H), 4.53 (dd, 1H, $J = 11.3$ Hz, 13.1 Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , DEPT-135) δ (ppm) 165.0 C, 151.73 C, 151.71 C, 135.9 C, 135.3 C, 131.7 CH (2C), 131.3 CH, 129.7 CH (2C), 127.3 CH (2C), 124.5 CH (2C), 91.2 C, 68.8 CH, 64.6 CH_2 , 47.7 CH_2 ; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 2957, 2924, 2853, 2112, 1729, 1527, 1464, 1450, 1271, 1211, 1104, 1051, 943, 908, 741, 719, 697; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 423.0

***cis*-(8-azido-8-phenyl-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl)methyl 3,5-dinitrobenzoate**



3,5-dinitrobenzoyl chloride (9.3 mg, 0.040 mmol, 1.1 equiv.) was added in small portions to a stirred solution of tetrazole **3.60b** (10 mg, 0.037 mmol), Et₃N (0.13 mL, 1.9 M related to DCM) and DMAP (1.0 mg, 0.0082 mmol, 0.12 equiv.) in DCM (0.50 mL, 0.14 M) at 0 °C. The mixture was stirred for 12 h at room temperature. Ether was added to the reaction mixture and the ethereal layer was washed sequentially with aqueous KH₂PO₄ (5%), saturated aqueous NaHCO₃, water, and brine. The final organic layer was dried on Na₂SO₄ and was filtered. Evaporation under reduced pressure yielded a gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:DCM:hexanes, 35:5:60) rendering the protected tetrazole **3.60d** as a white gum (12 mg, 71%). R_f = 0.31 (EtOAc:hexanes, 40:60); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 9.31 (t, 1H, *J* = 2.12 Hz), 9.26 (d, 2H, *J* = 2.12 Hz), 8.02-7.96 (m, 2H), 7.59-7.49 (m, 3H), 5.22-5.14 (m, 1H), 5.05-4.94 (m, 2H), 4.89 (dd, 1H, *J* = 3.31 Hz, 13.0 Hz), 4.51 (dd 1H, *J* = 11.4 Hz, 13.0 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 163.0 C, 151.7 C, 149.7 C (2C), 135.4 C, 133.4 C, 131.5 CH, 130.4 CH (2C), 129.9 CH (2C), 127.2 CH (2C), 124.0 CH, 91.3 C, 68.5 CH, 65.4 CH₂, 47.6 CH₂; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3102, 2920, 2115, 1738, 1629, 1545, 1462, 1449, 1346, 1276, 1211, 1170, 1154, 1077, 1051, 951, 911, 730, 720, 696; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 468.1

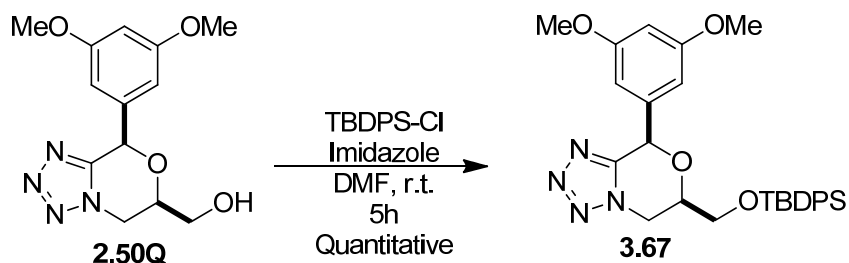
***cis*-(8-azido-8-phenyl-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl)methyl 4-bromobenzoate**



4-bromobenzoyl chloride (15 mg, 0.068 mmol, 1.1 equiv.) was added in small portions to a stirred solution of tetrazole **3.60b** (17 mg, 0.062 mmol), Et₃N (0.13 mL, 1.9 M related to DCM) and DMAP (1.0 mg, 0.0082 mmol, 0.14 equiv.) in DCM (0.50 mL, 0.14 M) at 0 °C. The mixture was stirred for 12

h at room temperature. Ether was added to the reaction mixture and the ethereal layer was washed sequentially with aqueous KH_2PO_4 (5%), saturated aqueous NaHCO_3 , water, and brine. The final organic layer was dried on Na_2SO_4 and was filtered. Evaporation under reduced pressure yielded a gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:DCM:hexanes, 35:5:60) rendering the protected tetrazole **3.60e** as a white gum (23 mg, 82%). $R_f = 0.55$ (EtOAc:hexanes, 40:60); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 8.05-7.97 (m, 4H), 7.71-7.65 (m, 2H), 7.58-7.46 (m, 3H), 5.14-5.06 (m, 1H), 4.89-4.79 (m, 3H), 4.47 (dd, 1H, $J = 11.4$ Hz, 13.0 Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 166.2 C, 151.9 C, 135.6 C, 132.9 CH (2C), 132.1 CH (2C), 131.4 CH, 129.9 C, 129.8 CH (2C), 128.6 C, 127.3 CH (2C), 91.2 C, 68.7 CH, 64.1 CH_2 , 47.9 CH_2 ; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3065, 2957, 2411, 2251, 2114, 1724, 1590, 1485, 1449, 1398, 1271, 1212, 1117, 1104, 1069, 1052, 1012, 944, 909, 755, 739, 682; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 456.0, $[\text{M}+2+1]^+$: 458.0.

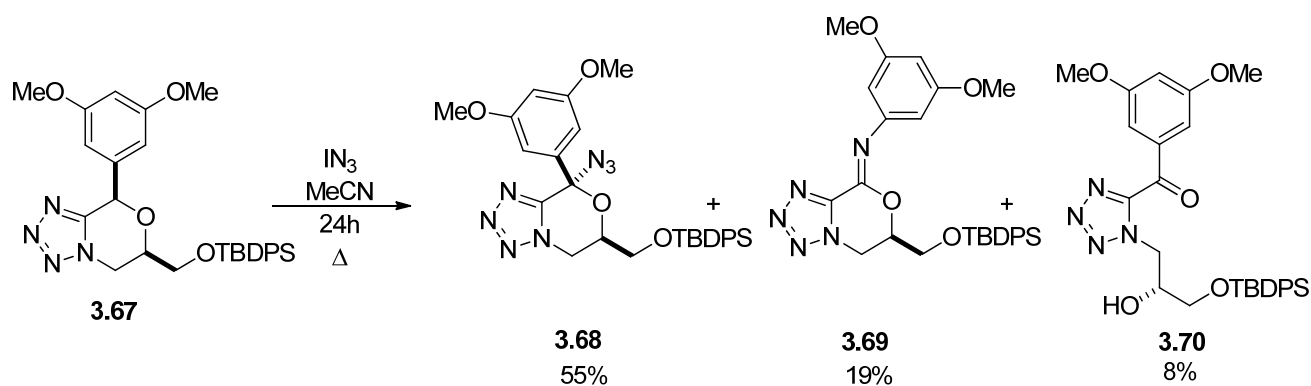
***cis*-6-(*tert*-butyl-diphenyl-silanyloxymethyl)-8-(3,5-dimethoxy-phenyl)-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (3.67).**



Imidazole (78 mg, 1.2 mmol, 3.0 equiv.) and then TBDPS-Cl (0.16 mL, 0.62 mmol, 1.5 equiv.) were added to a stirred solution of tetrazole **2.50Q** (120 mg, 0.411 mmol) in DMF (1.37 mL, 0.300 M) at room temperature. The mixture was stirred for 5 h and then quenched with water. The solution was extracted with ether 5 times, and extracts were dried on Na_2SO_4 and were filtered. Evaporation under reduced pressure yielded a gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 20:80 to 35:65) rendering the protected tetrazole **3.67** as a colorless gum and a racemic mixture (218 mg, quantitative). $R_f = 0.42$ (EtOAc:hexanes, 40:60) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.71-7.68 (m, 4H), 7.50-7.45 (m, 2H), 7.44-7.38 (m, 4H), 6.63 (d, $J = 2.20$ Hz), 6.50 (t, $J = 4.52$ Hz), 5.89 (s, 1H), 4.77 (dd, 1H, $J = 2.50$ Hz, 12.8 Hz), 4.45 (dd, $J = 10.8$ Hz, 11.9 Hz), 4.29-4.23 (m, 1H), 4.09 (dd, 1H, $J = 4.60$ Hz, 10.9 Hz), 3.97 (dd, 1H, $J = 6.00$ Hz, 10.9 Hz), 3.78 (s, 6H), 1.11 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 160.6 C (2C), 151.6 C, 136.8 C, 135.24 CH (2C), 135.15 CH (2C), 132.2 C, 132.0 C, 129.7 CH (2C), 127.6 CH (2C), 127.5 CH (2C), 105.1 CH (2C), 101.1 CH, 74.8 CH, 73.6 CH, 63.5 CH_2 , 55.1

CH₃ (2C), 47.5 CH₂, 26.4 CH₃ (3C), 18.9 C; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3071, 3049, 3000, 2932, 2890, 2857, 1599, 1462, 1428, 1359, 1295, 1205, 1157, 1134, 1113, 1062, 911, 823, 806, 737, 703; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 531.3, [M+Na]⁺: 553.2; HRMS (ESI) for C₂₉H₃₅N₄O₄Si: calcd. [M+1]⁺ 531.24221; found 531.24315; for C₂₉H₃₄N₄NaO₄Si: calcd. [M+Na]⁺ 553.22415; found 553.22449.

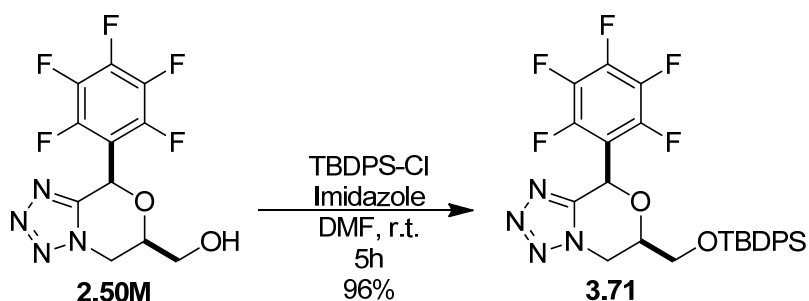
cis-8-azido-6-(*tert*-butyl-diphenyl-silanyloxymethyl)-8-(3,5-dimethoxy-phenyl)-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (3.68), [6-(*tert*-Butyl-diphenyl-silanyloxymethyl)-5,6-dihydro-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-8-ylidene]-(3,5-dimethoxy-phenyl)-amine (3.69) and {1-[3-(*tert*-Butyl-diphenyl-silanyloxy)-2-hydroxy-propyl]-1H-tetrazol-5-yl}-(3,5-dimethoxy-phenyl)-methanone (3.70).



A solution of NaN₃ (171 mg, 2.62 mmol, 7.1 equiv.) in MeCN (0.74 mL (0.50 M)) was added to a stirred solution of ICl (180 mg, 1.11 mmol, 3.0 equiv.) in MeCN (1.23 mL (0.30 M)) at -10 °C. After 15 minutes, the cooling bath was removed and the tetrazole **3.67** (196 mg, 0.369 mmol) was added. The mixture was heated to reflux for 24 h, and the solution was cooled down to room temperature prior to the addition of a 5% Na₂S₂O₃ solution. The aqueous phase was then extracted with EtOAc (3 times), the combined organic phases were dried with Na₂SO₄ and evaporated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 10:90 to 20:80). For **3.68**, a colorless gum (116 mg, 55%): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.76-7.72 (m, 4H), 7.53-7.42 (m, 6H), 7.15 (d, 2H, *J* = 2.28 Hz), 6.55 (t, 1H, *J* = 2.26 Hz), 4.77-4.71 (m, 2H), 4.43 (dd, 1H, *J* = 11.6 Hz, 13.5 Hz), 4.16-4.07 (m, 2H), 3.84 (s, 6H), 1.14 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 160.7 C (2C), 150.7 C, 137.0 C, 135.2 CH (2C), 132.0 C (2C), 129.9 CH (2C), 129.8 CH (2C), 127.69 CH (2C), 127.67 CH (2C), 104.3 CH (2C), 101.8 CH, 89.9 C, 69.8 CH, 63.0 CH₂, 55.2 CH₃ (2C), 47.0 CH₂, 26.4 CH₃ (3C), 18.9 C; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3072, 3001, 2933, 2858, 2116, 1598, 1462, 1427, 1350, 1327, 1298, 1206, 1158, 1134, 1112, 1064, 1043, 1007, 936, 842, 824, 740, 703; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 572.3, [M+Na]⁺: 594.3, [M-N₃]⁺: 529.3; HRMS (ESI) for C₂₉H₃₄N₇O₄Si: calcd. [M+1]⁺ 572.24361; found

572.24374; for C₂₉H₃₃N₇NaO₄Si: calcd. [M+Na]⁺ 594.22555; found 594.22586. For **3.69**, a colorless gum (39 mg, 19%): ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) 7.65-7.59 (m, 4H), 7.52-7.35 (m, 6H), 6.49 (d, 2H, *J* = 2.28 Hz), 6.38 (t, 1H, *J* = 2.26 Hz), 4.94 (dd, 1H, *J* = 3.26 Hz, 12.9 Hz), 4.86-4.74 (m, 2H), 4.02 (dd, 1H, *J* = 4.20 Hz, 12.8 Hz), 3.96 (dd, 1H, *J* = 3.40 Hz, 11.6 Hz), 3.77 (s, 6H), 1.03 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) 160.5, 145.0, 139.8, 137.3, 135.11, 135.06, 131.7, 131.4, 129.7, 129.6, 127.5, 127.4, 101.2, 97.6, 75.8, 62.8, 55.0, 45.8, 26.0, 18.5; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 544.3, [M+Na]⁺: 566.3; HRMS (ESI) for C₂₉H₃₄N₅O₄Si: calcd. [M+1]⁺ 544.23746; found 544.23764; for C₂₉H₃₃N₅NaO₄Si: calcd. [M+Na]⁺ 566.2194; found 566.21934. For **3.70**, a colorless gum (16 mg, 8%): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.69-6.65 (m, 4H), 7.55 (d, 2H, 2.32 Hz), 7.49-7.34 (m, 6H), 6.82 (t, 1H, *J* = 2.30 Hz), 4.98 (dd, 1H, *J* = 8.64 Hz, 13.8 Hz), 4.84 (dd, 1H, *J* = 3.54 Hz, 13.8 Hz), 4.17-4.07 (m, 1H), 3.89 (s, 6H), 3.81 (dd, 1H, *J* = 4.60 Hz, 6.04 Hz), 3.71 (dd, 1H, *J* = 4.80 Hz, 10.6 Hz), 1.11 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 181.8, 160.8, 150.5, 136.4, 135.4, 134.6, 134.2, 132.3, 132.3, 130.0, 127.80, 127.73, 108.5, 180.1, 70.4, 64.6, 55.6, 51.4, 26.7, 19.1; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 547.3, [M+Na]⁺: 569.3; HRMS (ESI) for C₂₉H₃₅N₄O₅Si: calcd. [M+1]⁺ 547.23712; found 547.23661; for C₂₉H₃₄N₄NaO₅Si: calcd. [M+Na]⁺ 569.21907; found 569.21894.

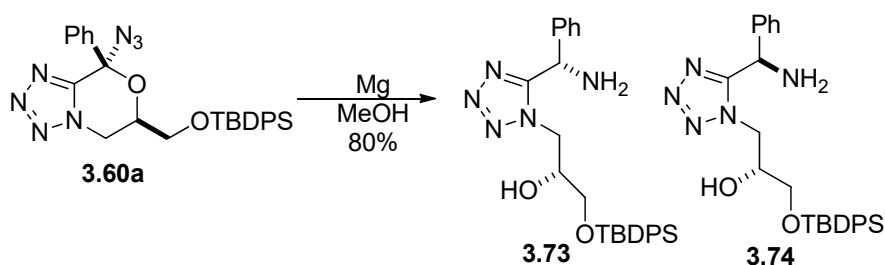
***cis*-6-(*tert*-butyl-diphenyl-silanyloxymethyl)-8-pentafluorophenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (**3.71**).**



Imidazole (64 mg, 1.0 mmol, 3.0 equiv.) and then TBDPSCl (0.13 mL, 0.51 mmol, 1.5 equiv.) were added to a stirred solution of tetrazole **2.50M** (110 mg, 0.342 mmol) in DMF (1.14 mL, 0.300 M) at room temperature. The mixture was stirred for 24 h and then quenched with water. The solution was extracted with ether 5 times, and extracts were dried on Na₂SO₄ and were filtered. Evaporation under reduced pressure yielded a gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 10:90 to 30:70) rendering the protected tetrazole **3.71** as a white solid and a racemic mixture (184 mg, 96%). R_f = 0.70 (EtOAc:hexanes, 40:60) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.67-7.65 (m, 4H), 7.51-7.45 (m, 2H),

7.44-7.37 (m, 4H), 6.31 (s, 1H), 4.78 (dd, 1H, $J = 2.32$ Hz, 12.9 Hz), 4.46 (ddd, 1H, $J = 0.78$ Hz, 11.5 Hz, 12.9 Hz), 4.30-4.25 (m, 1H), 4.06 (dd, 1H, $J = 4.58$ Hz, 11.1 Hz), 3.94 (dd, 1H, $J = 5.8$ Hz, 11.1 Hz), 1.10 (s, 9H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 149.7, 135.2, 135.1, 132.1, 132.0, 129.8, 127.6, 127.5, 74.2, 64.6, 63.1, 47.3, 26.4, 18.9, (Carbons bearing fluorides have not been observed, see 233 MHz carbon NMR for the starting material **2.50M** to see them) FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3073, 2933, 2860, 1657, 1524, 1512, 1473, 1428, 1362, 1307, 1134, 1113, 1061, 1005, 990, 972, 823, 740, 702; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 561.2, $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 583.2; HRMS (ESI) for $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{F}_5\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}$: calcd. $[\text{M}+1]^+$ 561.17397; found 561.17473; for $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{F}_5\text{N}_4\text{NaO}_2\text{Si}$: calcd. $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 583.15591; found 583.15671.

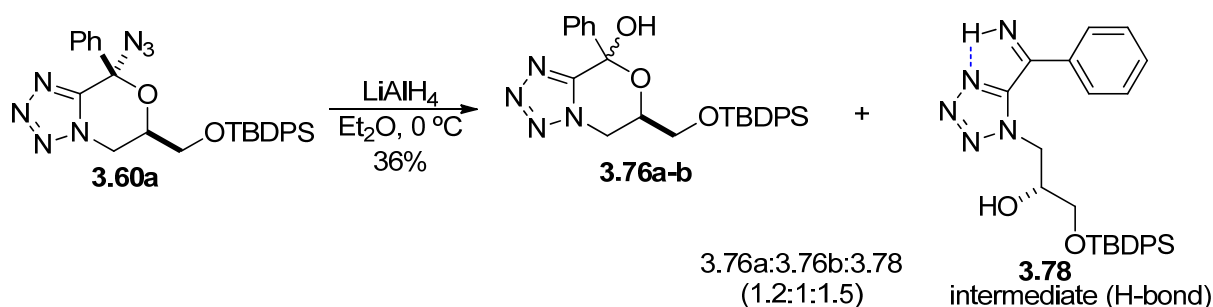
1-[5-(amino-phenyl-methyl)-tetrazol-1-yl]-3-(tert-butyl-diphenyl-silanyloxy)-propan-2-ol (**3.73** and **3.74**).



Mg powder (171 mg, 7.04 mmol, 5.0 equiv.) was added to a stirred solution of **3.60a** (720 mg, 1.41 mmol) at 0 °C in MeOH (9.4 mL (0.50 M)). The mixture was stirred for 12 h, then filtered on a Celite pad. Evaporation under reduced pressure gave an oil which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes: NH_3 7 M in MeOH, 55:40:5) to afford **3.73** and **3.74** as colorless gums (547 mg, 80%) and as a mixture of racemic diastereomers (2.2:1). Major isomer **3.73**: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.66-7.60 (m, 4H), 7.44-7.33 (m, 7H), 7.30-7.18 (m, 5H), 5.54 (s, 1H), 4.42 (d, 1H, $J = 11.6$ Hz), 4.08-3.98 (m, 2H), 3.71-3.68 (m, 1H), 3.65 (dd, 1H, $J = 5.26$ Hz, 10.5 Hz), 3.35 (brs, 3H), 1.06 (s, 9H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 157.9 C, 139.3 C, 135.5 CH (2C), 135.4 CH (2C), 132.7 C, 132.6 C, 129.9 CH (2C), 129.1 CH (2C), 128.5 CH, 127.8 CH (4C), 126.8 CH (2C), 70.6 CH, 65.4 CH_2 , 50.9 CH_2 , 51.6 CH, 26.8 CH_3 (3C), 19.1 C; FTIR (thin film) (DCM, cm^{-1}) 3355, 3296, 3071, 2958, 2931, 2892, 2858, 1589, 1472, 1457, 1428, 1113, 824, 742, 702; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 488.2; HRMS (ESI) for $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_2\text{Si}$: calcd. $[\text{M}+1]^+$ 488.24763; found 488.24821. Minor isomer **3.74**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.68-7.64 (m, 4H), 7.48-7.39 (m, 6H), 7.34-7.28 (m, 5H), 5.69 (s, 1H),

4.38-4.30 (m, 2H) 4.14-4.08 (m, 1H), 4.72 (d, 2H, $J = 5.42$ Hz), 3.24 (brs, 3H), 1.10 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 157.3 C, 138.6 C, 135.4 CH (2C), 135.4 CH (2C), 132.7 C, 132.6 C, 129.9 CH (2C), 129.1 CH (2C), 128.5 CH, 127.7 CH (4C), 126.6 CH (2C), 70.0 CH, 64.9 CH_2 , 50.4 CH_2 , 50.2 CH, 26.7 CH_3 , 19.1 C; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3352, 3293, 3071, 2957, 2931, 2858, 1589, 1494, 1471, 1456, 1428, 1113, 824, 741, 702; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 488.2; HRMS (ESI) for $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_2\text{Si}$: calcd. $[\text{M}+1]^+$ 488.24763; found 488.24801.

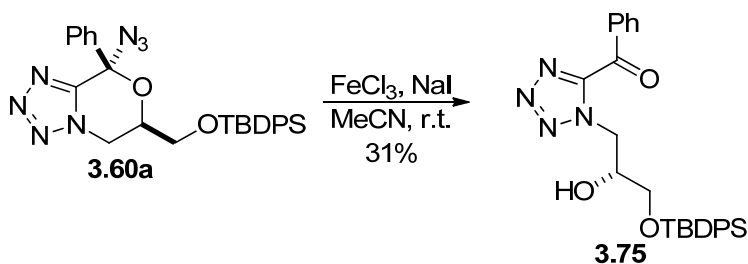
6-(((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)methyl)-8-phenyl-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-8-ol (3.76a-b) and 1-(((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)-3-(5-(imino(phenyl)methyl)-1H-tetrazol-1-yl)propan-2-ol (3.78).



A solution of **3.60a** (47 mg, 0.092 mmol), in Et_2O (0.50 mL, 0.18 M) was added to a stirred solution made of LiAlH_4 (8.0 mg, 0.20 mmol, 2.2 equiv.), in Et_2O (0.50 mL, 0.18 M) at -15 °C. The reaction mixture was then stirred 16 h at 0 °C. LiAlH_4 (8.0 mg, 0.20 mmol, 2.2 equiv.) was added again to the mixture which was stirred an extra 2 h. A few drops of MeOH were added to quench the reaction, and the resulting slurry was filtered on a silica gel pad. Evaporation under reduced pressure gave a crude gum which was purified by flash chromatography (EtOAc :hexanes, 10:90 to 20:80) to afford diastereomers **3.76a-b** and imine intermediate **3.78** (1.2:1:1.5) as a not separable colorless gum (16 mg, 36%) and as a racemic mixture. For **3.76a-b** and **3.78** mixture: $R_f = 0.29$ (EtOAc :hexanes, 30:70); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 10.6 (s, 10/25H), 7.89-7.87 (m, 10/25H), 7.74-7.67 (m, 116/25H), 7.63-7.60 (m, 32/25H), 7.55-7.36 (m, 217/25H), 5.12-5.09 (m, 10/25H), 5.00-4.96 (m, 10/25H), 4.77-4.73 (m, 7/25H), 4.59 (d, 10/25H, $J = 6.01$ Hz), 4.49 (dd, 8/25H, $J = 3.51$ Hz, 12.7 Hz), 4.33 (dd, 7/25H, $J = 10.4$ Hz, 12.4 Hz), 4.29-4.23 (m, 16/25H), 4.12-4.00 (m, 29/25H), 3.88 (dd, 8/25H, $J = 5.28$ Hz, 10.7 Hz), 3.83 (d, 20/25H, $J = 4.58$ Hz), 2.65 (s, 15/25H), 2.58 (s, 10/25H), 1.13 (s, 90/25H), 1.11 (s, 135/25H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 167.0, 155.07, 154.99, 153.0, 142.1, 139.7, 136.5, 136.39, 136.37, 133.2, 130.97, 130.94, 130.9, 130.8, 130.2, 129.9, 129.3, 128.8, 128.75, 128.7, 128.6, 127.0, 126.7, 88.4, 86.1, 72.3, 71.2, 67.9, 66.1, 64.9, 64.8, 52.5, 49.1, 48.5, 27.7, 27.6, 20.2, 20.12, 20.08; FTIR (thin film) (CHCl_3 ,

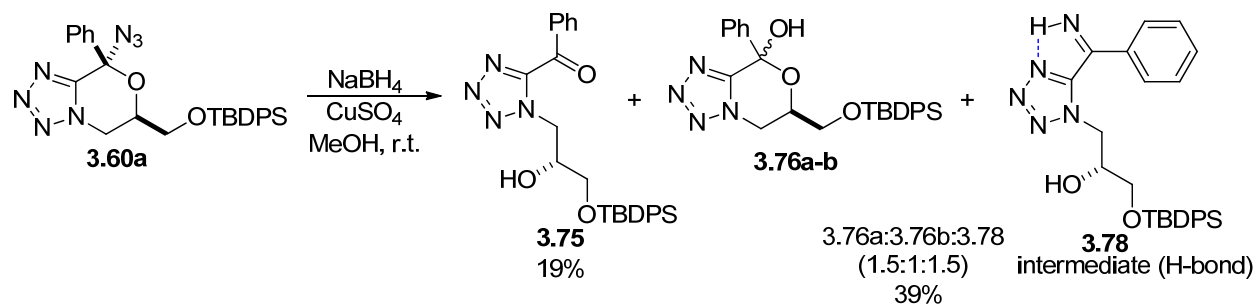
cm⁻¹) 3584, 3393, 3324, 3071, 3052, 3014, 2957, 2930, 2891, 2857, 1963, 1897, 1827, 1720, 1667, 1614, 1589, 1576, 1488, 1471, 1463, 1447, 1428, 1361, 1292, 1217, 1187, 1113, 997, 898, 823, 742, 701; ESI/MS (*m/z*) (**3.76a-b**) [M-OH]⁺: 469.2, [M+1]⁺: 487.2, (imine **3.78**) [M+1]⁺: 486.2.

(1-(3-((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)-2-hydroxypropyl)-1H-tetrazol-5-yl)(phenyl)methanone (3.75)



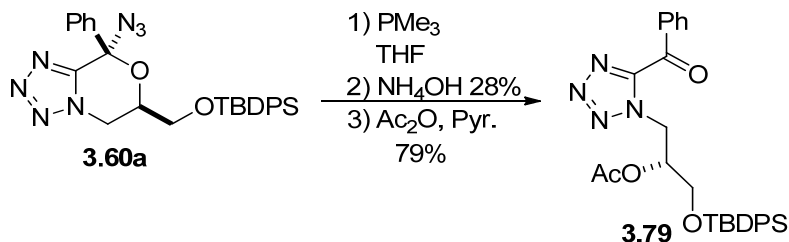
NaI (108 mg, 0.721 mmol, 9.0 equiv.) and FeCl₃ (39 mg, 0.24 mmol, 3.0 equiv.) were added to a stirred solution of azidotetrazole **3.60a** (41 mg, 0.080 mmol) in MeCN (1.0 mL, 0.080 M) at room temperature, then the mixture was stirred for 48 h. The resulting solution was filtered on a silica gel pad. Evaporation under reduced pressure gave a crude gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 10:90 to 20:80) to afford **3.75** as a colorless gum (12 mg, 31%) and as a racemic mixture. R_f 0.31 (EtOAc:hexanes, 20:80); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.38 (dd, 2H, *J* = 1.22 Hz, 8.42 Hz), 7.74 (t, 1H, *J* = 7.46 Hz), 7.68-7.65 (m, 4H), 7.59 (dd, 2H, *J* = 7.50 Hz, 8.25 Hz), 7.48-7.40 (m, 6H), 5.01 (dd, 1H, *J* = 8.58 Hz, 13.9 Hz), 4.86 (dd, 1H, *J* = 3.58 Hz, 13.9 Hz), 4.05-4.10 (m, 1H), 3.82 (dd, 1H, *J* = 4.51 Hz, 10.6 Hz), 3.72 (dd, 1H, *J* = 4.73 Hz, 10.6 Hz), 2.58 (d, 1H, *J* = 6.69 Hz), 1.11 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 183.2 C, 151.4 C, 136.4 CH (2C), 136.0 CH, 135.8 C, 133.31 C, 133.27 C, 132.0 CH (2C), 131.0 CH, 129.7 CH (2C), 128.8 CH (2C), 71.4 CH, 65.6 CH₂, 52.4 CH₂, 27.7 CH₃ (3C), 20.1 C; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 487.2.

6-(((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)methyl)-8-phenyl-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-8-ol (**3.76a-b**) and (1-(3-(((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)-2-hydroxypropyl)-1H-tetrazol-5-yl)(phenyl)methanone (**3.75**) and 1-(((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)-3-(5-(imino(phenyl)methyl)-1H-tetrazol-1-yl)propan-2-ol (**3.78**).



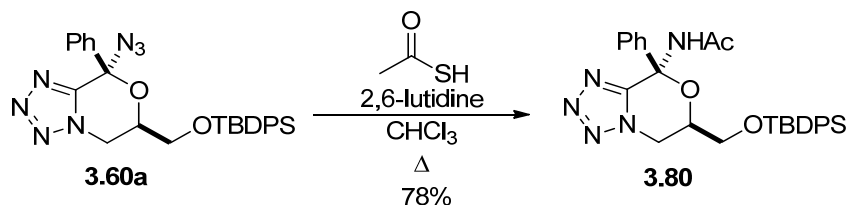
A solution of **3.60a** (47 mg, 0.092 mmol), in MeOH (0.50 mL, 0.18 M) was added to a stirred solution made of a catalytic amount of CuSO_4 (0.040 equiv.) and NaBH_4 (3.5 mg, 0.092 mmol, 1.0 equiv.), in MeOH (0.50 mL, 0.18 M) at room temperature. Again, NaBH_4 (7.0 mg, 0.18 mmol, 2.0 equiv.) was added in four portions over 1 h. The mixture was then stirred an extra 28 h. The resulting solution was filtered on a silica gel pad. Evaporation under reduced pressure gave a crude gum which was purified by flash chromatography (EtOAc :hexanes, 10:90 to 20:80) to afford **3.75** (8.6 mg, 19%) and diastereomers **3.76a-b** and imine intermediate **3.78** (1.5:1:1.5) (17.6 mg, 39%) as colorless gums and as a racemic mixture. For **3.75** $R_f = 0.29$ (EtOAc :hexanes, 30:70) and for **3.76a-b** and **3.78** $R_f = 0.58$ (EtOAc :hexanes, 30:70) and found as a not separable mixture of compounds. *Vide supra* for compounds characterization.

Acetic acid 2-(5-benzoyl-tetrazol-1-yl)-1-(*tert*-butyl-diphenyl-silyloxyethyl)-ethyl ester (3.79).



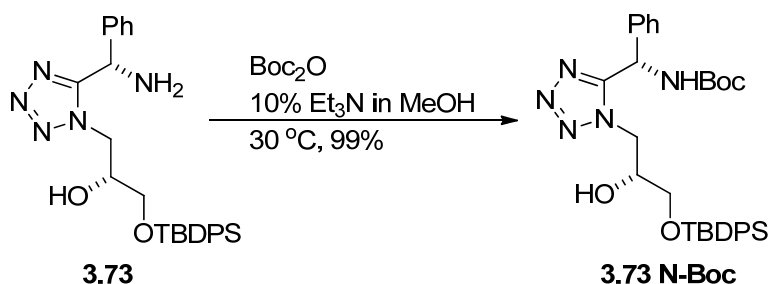
PMe_3 (1 M in THF) (193 μL , 0.193 mmol, 1.1 equiv.) was added to a stirred solution of **3.60a** (90.0 mg, 0.176 mmol) in THF (0.88 mL (0.20 M)). The mixture was then heated at 50 °C for 30 minutes. The solution was cooled down to room temperature, prior to the addition of a 28% aqueous NH_4OH . The mixture was heated and stirred at 35 °C for 2 h, then extracted with ether and extracts were dried on Na_2SO_4 . Evaporation under reduced pressure gave an oil which was dissolved in pyridine (0.50 mL (0.50 M)). The solution was cooled at 0 °C and acetic anhydride (33 μL , 2.0 equiv.) was added. After 8 h at room temperature, a solution of HCl 10% was added, and the mixture was extracted with EtOAc. The extracts were washed with a solution of aqueous NaHCO_3 and with brine. Processing the organic layer gave an oil which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 15:85) to afford **3.79** as a colorless gum (72.3 mg, 79%). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 8.42 (d, 2H, $J = 7.72$ Hz), 7.79 (t, 1H, $J = 7.44$ Hz), 7.74-7.70 (m, 4H), 7.63 (t, 2H, $J = 7.79$ Hz), 7.51-7.43 (m, 6H), 5.40-5.35 (m, 1H), 5.21 (dd, 1H, $J = 3.35$ Hz, 14.25 Hz), 5.14 (dd, 1H, $J = 7.96$ Hz, 14.25 Hz), 3.90 (dd, 1H, $J = 4.58$ Hz, 11.19 Hz), 3.84 (dd, 1H, $J = 5.07$ Hz, 11.17 Hz), 1.75 (s, 3H), 1.14 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , DEPT-135) δ (ppm) 182.3 C, 170.1 C, 150.5 C, 136.0 CH (2C), 135.9 CH (2C), 135.6 CH, 135.4 C, 133.2 C, 133.1 C, 131.4 CH (2C), 130.3 CH (2C), 129.3 CH (2C), 128.22 CH (2C), 128.20 CH (2C), 72.0 CH, 63.2 CH_2 , 50.2 CH_2 , 26.9 CH_3 (3C), 20.6 CH_3 , 19.5 C; FTIR (thin film) (DCM, cm^{-1}) 3072, 2959, 2932, 2859, 1747, 1668, 1598, 1428, 1276, 1229, 1114, 921; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 528.2; HRMS (ESI) for $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}$: calcd. $[\text{M}+1]^+$ 529.2265; found 529.22714.

cis-N-[6-(*tert*-butyl-diphenyl-silanyloxymethyl)-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-8-yl]-acetamide (**3.80**).



2,6-lutidine (102 μ L, 0.879 mmol, 18 equiv.), then thioacetic acid (65 μ L, 0.91 mmol, 19 equiv.) were added to a stirred solution of **3.60a** (25.0 mg, 0.0489 mmol) in chloroform (325 μ L (0.150 M)). The solution was refluxed for 36 h, and the solvent removed under reduced pressure to afford an oil which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 45:55). A second flash may be required to remove all the sulfur derivatives. Compound **3.80** was obtained as a colorless gum (20.1 mg, 78%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.97-7.95 (m, 2H), 7.75-7.69 (m, 4H), 7.51-7.41 (m, 9H), 6.57 (s, 1H), 5.01-4.99 (m, 1H), 4.74 (dd, 1H, $J = 3.36$ Hz, 12.9 Hz), 4.42 (dd, 1H, $J = 10.8$ Hz, 12.9 Hz), 4.08-4.00 (m, 2H), 2.03 (s, 3H), 1.12 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , DEPT-135) δ (ppm) 170.2 C, 151.7 C, 138.7 C, 135.2 CH (4C), 135.1 CH, 132.4 C, 129.61 C, 129.58 CH, 129.2 CH, 128.2 CH (2C), 127.5 CH (4C), 126.2 CH, 126.0 CH (2C), 81.0 C, 70.9 CH, 63.5 CH_2 , 46.6 CH_2 , 26.2 CH_3 , 23.2 CH_3 (3C), 18.7 C; FTIR (thin film) (DCM, cm^{-1}) 3279, 3071, 3050, 2959, 2932, 2858, 1694, 1673, 1538, 1512, 1491, 1472, 1448, 1428, 1282, 1113, 1042, 1029, 741, 702; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 528.3; HRMS (ESI) for $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_3\text{Si}$: calcd. $[\text{M}+1]^+$ 528.2425; found 528.24287.

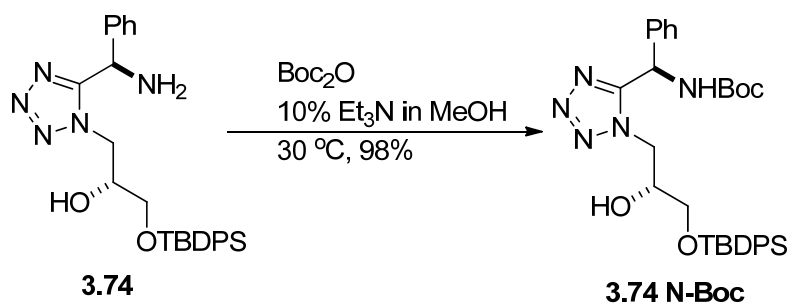
({1-[3-(*tert*-butyl-diphenyl-silanyloxy)-2-hydroxy-propyl]-1H-tetrazol-5-yl}-phenyl-methyl)-carbamic acid *tert*-butyl ester (**3.73** NH-Boc).



Boc_2O (618 mg, 2.83 mmol, 2.0 equiv.) was added to a mixture of **3.73** (921 mg, 1.89 mmol) in a stirred solution of 10:90 $\text{Et}_3\text{N}:\text{MeOH}$ (19 mL (0.10 M)). The reaction mixture was stirred at 30 $^\circ\text{C}$ for 2 h, then evaporated under reduced pressure. The crude residue was purified by flash chromatography

(EtOAc:hexanes 30:70) to afford the title compound **3.73 N-Boc** as a colorless gum (1.10 g, 99%) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.67-7.64 (m, 4H), 7.49-7.36 (m, 11H), 6.39 (d, 1H, *J* = 7.88 Hz), 5.81 (d, 1H, *J* = 7.76 Hz), 5.58 (d, 1H, *J* = 12.2 Hz), 4.18-4.09 (m, 2H), 3.75 (dd, 1H, *J* = 4.88 Hz, 10.6 Hz), 3.70 (dd, 1H, *J* = 4.39 Hz, 10.8 Hz), 3.63 (brs, 1H), 1.43 (s, 9H), 1.09 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 157.1 C, 156.1 C, 137.0 C, 136.42 CH (2C), 136.38 CH (2C), 133.6 C, 133.5 C, 130.9 CH (2C), 130.2 CH (2C), 129.9 CH, 128.8 CH (2C), 128.7 CH (2C), 128.4 CH (2C), 81.8 C, 72.0 CH, 66.0 CH₂, 51.9 CH₂, 50.6 CH, 29.1 CH₃ (3C), 27.7 CH₃ (3C), 20.1 C; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3306, 3072, 2961, 2932, 2859, 1694, 1496, 1472, 1457, 1428, 1393, 1368, 1249, 1167, 1113, 1050, 739, 702; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺ : 588.2; HRMS (ESI) for C₃₂H₄₁N₅O₄Si: calcd. [M+1]⁺ 588.30006; found 588.30004.

{{1-[3-(*tert*-butyl-diphenyl-silanyloxy)-2-hydroxy-propyl]-1H-tetrazol-5-yl}-phenyl-methyl)-carbamic acid *tert*-butyl ester (3.74 NH-Boc**).**



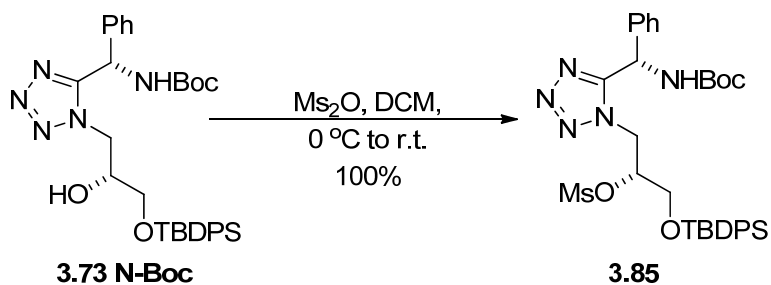
The compound was synthesized following procedure for **3.73 N-Boc**

Yield from **3.74** and physical aspect: 108 mg, 98%; colorless gum

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.67-7.65 (m, 4H), 7.50-7.34 (m, 11H), 6.38 (d, 1H, *J* = 8.20 Hz), 5.96 (d, 1H, *J* = 8.09 Hz), 4.48-4.36 (m, 2H), 4.12 (brs, 1H), 3.72 (dd, 1H, *J* = 5.12 Hz, 10.5 Hz), 3.69-3.66 (m, 1H), 2.48 (brs, 1H), 1.43 (s, 9H), 1.09 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm), 156.9 C, 155.9 C, 137.7 C, 136.40 CH (2C), 136.37 CH (2C), 133.4 C (2C), 130.9 CH (2C), 130.0 CH (2C), 129.7 CH, 128.8 CH (4C), 128.4 CH (2C), 81.6 C, 71.3 CH, 65.7 CH₂, 50.9 CH₂, 50.0 CH, 29.1 CH₃ (3C), 27.7 CH₃ (3C), 20.1 C; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3307, 3071, 3051, 2961, 2932, 2893,

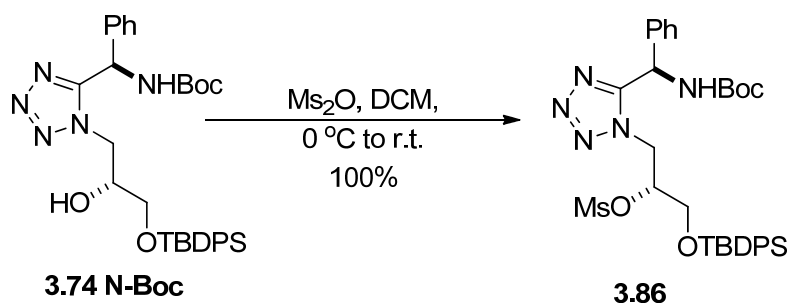
2859, 1713, 1699, 1496, 1472, 1456, 1428, 1368, 1249, 1166, 1113, 1049, 824, 739, 702; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 588.3; HRMS (ESI) for $C_{32}H_{41}N_5O_4Si$: calcd. $[M+1]^+$ 588.30006; found 588.30083.

Methanesulfonic acid 2-[5-(*tert*-butoxycarbonylamino-phenyl-methyl)-tetrazol-1-yl]-1-(*tert*-butyl-diphenyl-silanyloxymethyl)-ethyl ester (3.85**).**



Et₃N (0.766 mL, 5.50 mmol, 3.0 equiv.) was added to a stirred solution of the preceding product **3.73 N-Boc** (1.08 g, 1.83 mmol) in DCM (18.3 mL (0.100 M)) and the mixture was cooled to 0 °C in an ice bath. Ms₂O (511 mg, 2.93 mmol, 1.6 equiv.) was added and the reaction mixture was stirred at r.t. for 24 h. The solution was evaporated under reduced pressure. The crude residue was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes 25:75) to afford **3.85** as a colorless gum (1.22 g, 100%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.68-7.63 (m, 1H), 7.50-7.32 (m, 11H), 6.26 (d, 1H, $J = 7.58$ Hz), 5.86 (d, 1H, $J = 7.54$ Hz), 5.00 (m, 1H), 4.57 (dd, 1H, $J = 4.89$ Hz, 15.4 Hz), 4.52 (dd, 1H, $J = 7.97$ Hz, 15.0 Hz), 3.93 (dd, 1H, $J = 4.13$ Hz, 11.8 Hz), 3.85 (dd, 1H, $J = 4.22$ Hz, 11.8 Hz), 2.83 (s, 3H), 1.44 (s, 9H), 1.09 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 155.9 C, 154.5 C, 135.5 C, 135.2 CH (2C), 135.1 CH (2C), 131.9 C, 131.5 C, 129.8 CH (2C), 129.2 CH (2C), 129.0 CH, 127.7 CH (4C), 127.5 CH (2C), 80.5 C, 78.0 CH, 63.1 CH₂, 49.5 CH, 47.2 CH₂, 37.2 CH₃, 27.9 CH₃ (3C), 26.4 CH₃ (3C), 18.9 C; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3307, 2931, 2859, 1709, 1467, 1472, 1458, 1428, 1367, 1248, 1178, 1114, 926, 702; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 666.3; HRMS (ESI) for $C_{32}H_{43}N_5O_6SSi$: calcd. $[M+1]^+$ 666.27761; found 666.27728.

Methanesulfonic acid 2-[5-(*tert*-butoxycarbonylamino-phenyl-methyl)-tetrazol-1-yl]-1-(*tert*-butyl-diphenyl-silanyloxymethyl)-ethyl ester (3.86).

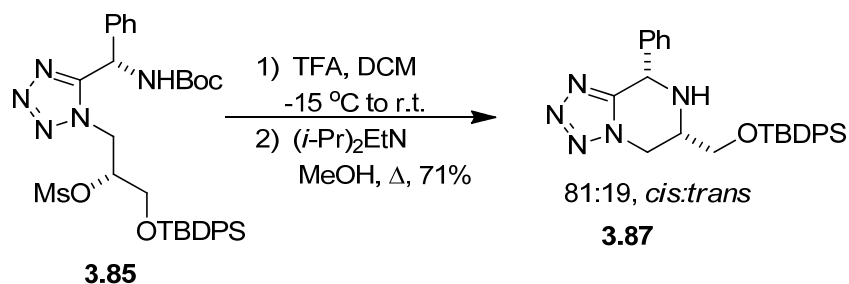


The compound was synthesized following procedure for **3.85**

Yield from **3.74 N-Boc** and physical aspect: 1.20 g, 100%; colorless gum

See procedure for **3.85** ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.70-7.63 (m, 4H), 7.50-7.33 (m, 11H), 6.17 (d, 1H, $J = 7.72$ Hz), 5.73 (d, 1H, $J = 7.72$ Hz), 4.84 (dd, 1H, $J = 7.75$ Hz, 14.8 Hz), 4.60 (dd, 1H, $J = 2.97$ Hz, 14.9 Hz), 3.95 (dd, 1H, $J = 3.85$ Hz, 11.2 Hz), 3.90 (dd, 1H, $J = 5.50$ Hz, 11.3 Hz), 2.53 (s, 3H), 1.43(s, 9H), 1.12(s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 156.5 C, 155.2 C, 136.3 C, 136.0 CH (2C), 135.9 CH (2C), 132.7 C, 132.3 C, 130.6 CH (2C), 130.0 CH (2C), 130.8 CH, 128.4 CH (4C), 128.2 CH (2C), 81.3 C, 78.8 CH, 63.8 CH_2 , 50.3 CH, 47.9 CH_2 , 38.0 CH_3 , 28.3 CH_3 (3C), 27.2 CH_3 (3C), 19.6 C; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3306, 2931, 2858, 1705, 1496, 1472, 1457, 1428, 1367, 1247, 1178, 1114, 924, 739, 702, ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 666.3; HRMS (ESI) for $\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_6\text{SSi}$: calcd. $[\text{M}+1]^+$ 666.27761; found 666.27736.

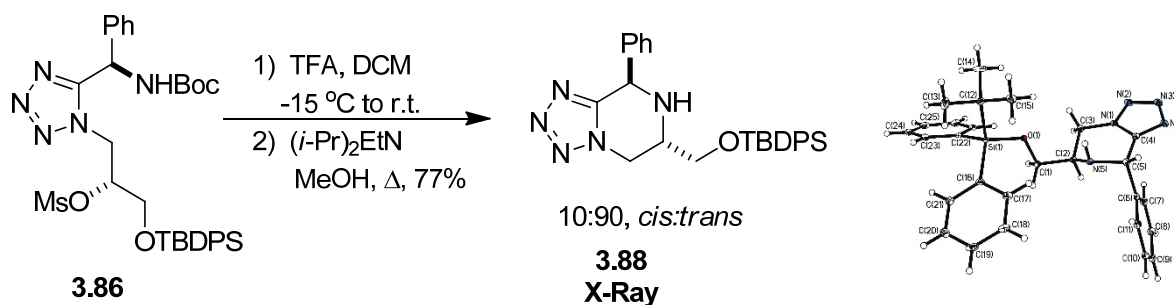
***cis*-6-(*tert*-butyl-diphenyl-silanyloxymethyl)-8-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-tetrazolo[1,5-*a*]pyrazine (3.87).**



TFA (2.33 mL, 30.2 mmol, 20 equiv.) was added to a stirred solution of **3.85** (1.00 g, 1.51 mmol) in DCM (30 mL (0.050 M)) at -15 $^\circ\text{C}$. The reaction mixture was stirred 3 h at room temperature, then

quenched with a minimum of saturated NaHCO₃. When effervescence stopped, a few drops of (*i*-Pr)₂EtN were added, and the mixture was dried with Na₂SO₄ and filtered on Celite. After evaporation, methanol (150 mL (0.01 M)) and (*i*-Pr)₂EtN (0.526 mL, 3.02 mmol, 2.0 equiv.) were added and the reaction mixture was refluxed for 60 h, then evaporated under reduced pressure. The crude residue was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes 20:80 to 30:70) to afford **3.87** as a colorless gum (0.501 g, 71%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.67 (d, 4H, *J* = 7.35 Hz), 7.50-7.40 (m, 1H), 5.33 (s, 1H), 4.59 (dd, 1H, *J* = 3.81 Hz, 12.4 Hz), 4.14 (t, 1H, *J* = 11.6 Hz), 3.93-3.87 (m, 2H), 3.58-3.54 (m, 1H), 2.40 (brs, 1H), 1.10 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm), 153.0 C, 137.1 C, 135.18 CH (2C), 135.17 CH (2C), 132.2 C, 132.1 C, 129.8 CH (2C), 128.62 CH, 128.59 CH (2C), 127.7 CH (2C), 127.6 CH (4C), 64.2 CH₂, 56.5 CH, 54.1 CH, 48.1 CH₂, 26.5 CH₃ (3C), 18.9 C; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3306, 3070, 2930, 2857, 1496, 1471, 1427, 1391, 1362, 1113, 823, 739, 701; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 470.3; HRMS (ESI) for C₂₇H₃₁N₅OSi: calcd. [M+1]⁺ 470.23706; found 470.23741.

***trans*-6-(*tert*-butyl-diphenyl-silanyloxymethyl)-8-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-tetrazolo[1,5-*a*]pyrazine (3.88).**



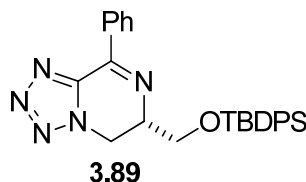
The compound was synthesized following procedure for **3.87**

Yield from **3.86** and physical aspect: 0.545 g, 77%; colorless gum

See procedure for **3.86** ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.67-7.63 (m, 4H), 7.51-7.32 (m, 11H), 5.73 (s, 1H), 4.46 (dd, 1H, *J* = 4.46 Hz, 12.3 Hz), 4.21 (dd, 1H, *J* = 10.0 Hz, 12.6 Hz), 3.89 (dd, 1H, *J* = 4.53 Hz, 10.4 Hz), 3.80 (dd, 1H, *J* = 5.64 Hz, 10.4 Hz), 4.43-3.39 (m, 1H), 2.68 (brs, 1H), 1.09 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 151.9 C, 137.2 C, 135.2 CH (2C), 135.1 CH (2C), 132.1 C, 132.0 C, 129.8 CH, 129.77 CH, 128.5 CH (2C), 127.9 CH, 127.63 CH (2C), 127.59 CH (2C), 126.7 CH (2C), 63.6 CH₂, 52.3 CH, 48.7 CH, 47.5 CH₂, 26.4 CH₃ (3C), 18.9 C; FTIR (thin film) (CHCl₃,

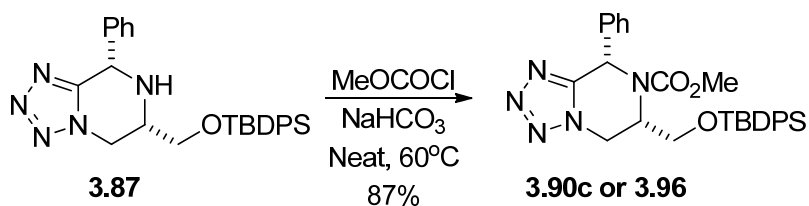
cm⁻¹) 3324, 3070, 2931, 2893, 2858, 1494, 1471, 1449, 1428, 1113, 1090, 823, 736, 701; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 470.3; HRMS (ESI) for C₂₇H₃₁N₅OSi: calcd. [M+1]⁺ 470.23706; found 470.23645.

6-(*tert*-butyl-diphenyl-silanyloxymethyl)-8-phenyl-5,6-dihydro-tetrazolo[1,5-*a*]pyrazine (3.89).



The compound was obtained as an oxidation side product (white solid) following procedure for **3.87** or **3.88**. R_f = 0.69 (EtOAc:hexanes, 30:70); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.42-8.38 (m, 2H), 7.68-7.60 (m, 4H), 7.59-7.34 (m, 9H), 4.90 (dd, 1H, *J* = 6.45 Hz, 13.4 Hz), 4.60 (dd, 1H, *J* = 9.24 Hz, 13.4 Hz), 4.49-4.40 (m, 1H), 4.20 (dd, 1H, *J* = 4.23 Hz, 10.5 Hz), 3.98 (dd, 1H, *J* = 7.37 Hz, 10.5 Hz), 1.02 (s, 9H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 154.4 C, 145.3 C, 136.41 CH (2C), 136.37 CH (2C), 134.5 C, 133.5 C, 133.2 C, 132.8 CH, 130.93 CH, 130.89 CH, 129.5 CH (4C), 128.8 CH (2C), 128.7 CH (2C), 65.7 CH₂, 60.1 CH, 45.6 CH₂, 27.6 CH₃ (3C), 20.0 C; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3070, 2955, 2930, 2857, 1599, 1571, 1471, 1461, 1437, 1428, 1330, 1151, 1113, 1024, 974, 956, 823, 786, 743, 702, 691; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 468.2; HRMS (ESI) for C₂₇H₃₀N₅OSi: calcd. [M+1]⁺ 468.22141; found 468.22279, for C₂₇H₂₉N₅NaOSi: calcd. [M+Na]⁺ 490.20336; found 490.20441.

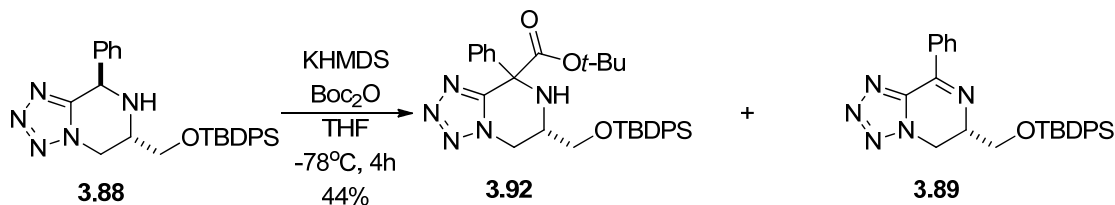
cis-6-(*tert*-butyl-diphenyl-silanyloxymethyl)-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[1,5-*a*]pyrazine-7-carboxylic acid methyl ester (3.90c or 3.96).



NaHCO₃ (59 mg, 0.70 mmol, 5.0 equiv.) was added to a stirred solution of **3.87** (66 mg, 0.14 mmol) in methyl chloroformate (2.81 mL (0.050 M)). The solution is stirred at 60 °C and monitored by TLC. Additional reagent was added to complete the reaction. After 24 h, the mixture was filtered and evaporated under reduced pressure. The crude residue was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes 20:80) to afford **3.90c** as a colorless gum (64 mg, 87%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)

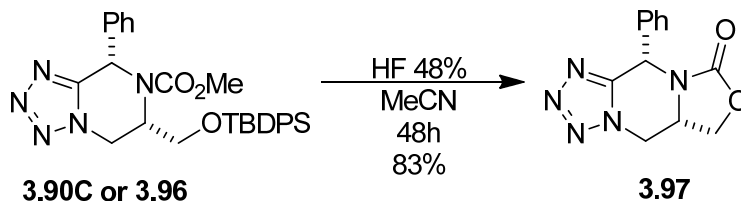
δ (ppm) 7.46-7.39 (m, 4H), 7.36-7.28 (m, 6H), 7.26-7.17 (m, 5H), 6.82 (brs, 1H), 5.11 (brs, 1H), 4.96 (dd, 1H, $J = 0.98$ Hz, 13.3 Hz), 4.41 (dd, 1H, $J = 5.62$ Hz, 13.3 Hz), 3.84 (s, 3H), 3.35 (dd, 1H, $J = 5.62$ Hz, 10.4 Hz), 3.15 (t, 1H, $J = 10.2$ Hz), 1.01 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 155.5 C, 149.4 C, 137.0 C, 134.9 CH (2C), 134.85 CH (2C), 131.9 C, 131.6 C, 129.7 CH, 129.6 CH, 128.2 CH (2C), 128.0 CH, 127.49 CH (2C), 127.47 CH (2C), 126.1 CH (2C), 61.1 CH_2 , 53.6 CH_3 , 51.9 CH, 44.5 CH_2 , 26.3 CH_3 (3C), 18.6 C; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3070, 2955, 2930, 2857, 1711, 1445, 1428, 1391, 1341, 1307, 1262, 1112, 1076, 739, 701; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 528.3; HRMS (ESI) for $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_3\text{Si}$: calcd. $[\text{M}+1]^+$ 528.24254; found 528.24289, for $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{NaO}_3\text{Si}$: calcd. $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 550.22449; found 550.22499.

***tert*-butyl 6-(((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)methyl)-8-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-1,5-*a*]pyrazine-8-carboxylate (3.92) et 6-(((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)methyl)-8-phenyl-5,6-dihydro-1,5-*a*]pyrazine (3.89)**



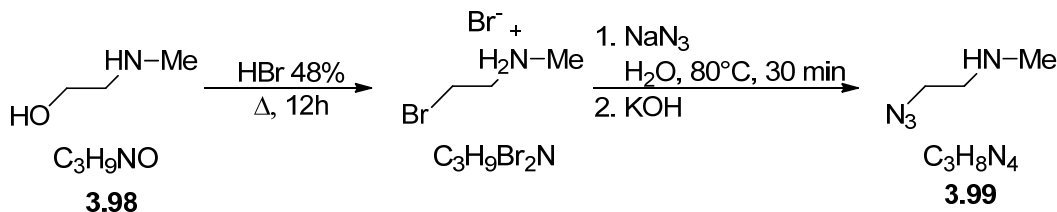
A solution of Boc_2O (21.1 mg, 0.0967 mmol, 2.0 equiv.), in dry THF (0.50 mL, 0.20 M), followed by KHMDS 0.5 M in THF (0.106 mL, 0.0532 mmol, 1.1 equiv.) were added dropwise to a stirred solution of tetrazole **3.88** (22.7 mg, 0.0483 mmol) in THF (1.0 mL, 0.050 M) at -78°C . The mixture was stirred for 4 h, then quenched with saturated aqueous NaHCO_3 . The solution was extracted with ether and extracts were dried on Na_2SO_4 . Evaporation under reduced pressure yielded an oil which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 10:90 to 20:80) to afford **3.92** (12 mg, 44%) and traces of **3.89** as colorless gums. Both are racemic mixture. For **3.92** ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.74-7.66 (m, 6H), 7.52-7.41 (m, 6H), 7.38-7.31 (m, 3H), 4.43 (dd, 1H, $J = 4.45$ Hz, 12.7 Hz), 4.28 (dd, 1H, $J = 11.0$ Hz, 12.6 Hz), 3.95 (dd, 1H, $J = 4.64$ Hz, 10.4 Hz), 3.86 (dd, 1H, $J = 4.12$ Hz, 10.4 Hz), 3.33 (d, 1H, $J = 10.9$ Hz), 3.27-3.19 (m, 1H), 1.42 (s, 9H), 1.13 (s, 9H), ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 571.3.

(5*S*,10*S*)-10-phenyl-5*a*,6-dihydro-5*H*-oxazolo[3,4-*a*]tetrazolo[1,5-*d*]pyrazin-8(10*H*)-one (3.97)



A solution of 48% HF (3.0 mL, 84 mmol, 850 equiv.) was added dropwise to a stirred solution of tetrazole **3.90C** or **3.96** (52 mg, 0.099 mmol) in MeCN (2.0 mL, 0.050 M) at room temperature. The mixture was stirred for 48 h, then quenched with solid NaHCO₃. The resulting slurry was filtered with MeOH. Evaporation under reduced pressure gave a crude gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 60:40) to afford **3.97** as a white solid (21 mg, 83%) and as a racemic mixture. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.73-7.37 (m, 3H), 7.37-7.33 (m, 2H), 6.54 (s, 1H), 4.90 (dd, 1H, *J* = 4.19 Hz, 12.2 Hz), 4.68 (dd, 1H, *J* = 7.65 Hz, 9.28 Hz), 4.48-4.41 (m, 1H), 4.40-4.33 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 155.4 C, 149.8 C, 134.6 C, 129.0 CH, 128.9 CH (2C), 126.5 CH (2C), 64.9 CH, 51.4 CH₂, 48.2 CH, 47.4 CH₂; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 258.1.

2-azido-N-methylethanamine (3.99)

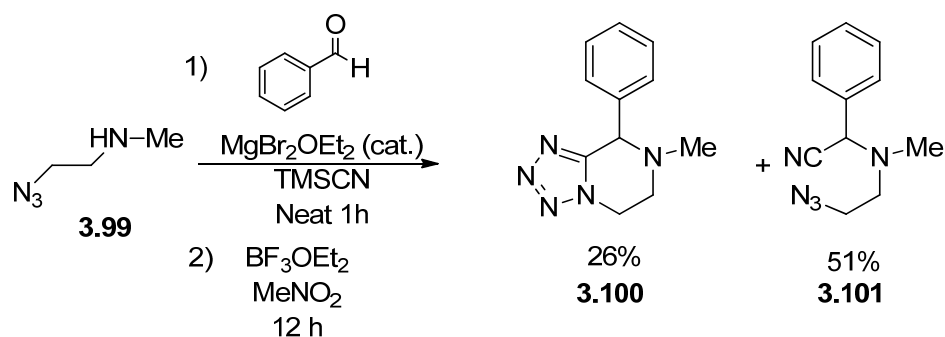


2-bromo-N-methylethanamine hydrobromide salt **3.98** was prepared following the Schutte et al. procedure (see reference below). ESI/MS (*m/z*) [M-Br: C₃H₉BrN]⁺: 138.0, [M+2-Br: C₃H₉BrN]⁺: 140.0. NaN₃ (4.45 g, 0.0685 mol, 3.0 equiv.) was added to a stirred solution of the resulting bromide (5.00 g, 0.0228 mol) in H₂O (22.8 mL, 1.00 M) at room temperature. The mixture was then stirred at 80 °C for 30 min. The reaction mixture was then partially concentrated under vacuum and then cooled in an ice bath. Ether and a slight excess of KOH pellets were added, keeping the temperature below 10 °C. The resulting mixture was extracted 3 times with ether. The combined organic layers were washed with brine, then dried over Na₂SO₄ and slowly concentrated under vacuum without any heat source until a colorless oil **3.99** was obtained (2.00 g, 70%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 3.37 (t, 2H, *J* = 5.71 Hz), 2.69

(t, 2H, $J = 5.72$ Hz), 2.37 (s, 3H), 1.69 (brs, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 51.8, 51.0, 35.9; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 101.2

See reference: Schutte, E.; Weakley, T. J. R.; Tyler, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (34), 10319-10326.

7-methyl-8-phenyl-5,6,7,8-tetrahydrotriazolo[1,5-*a*]pyrazine and 2-((2-azidoethyl)(methyl)amino)-2-phenylacetonitrile (**3.100** and **3.101**)



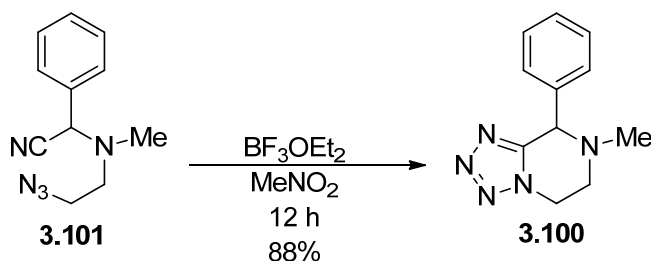
Note: This reaction is not yet optimized.

The first part of this procedure was inspired by a Mojtahedi one-pot and solvent-free synthesis of α -aminonitriles (see reference below). A mixture of benzaldehyde (241 mg, 2.27 mmol), amine **3.99** (250 mg, 2.50 mmol, 1.1 equiv.), and $\text{MgBr}_2\text{OEt}_2$ (29 mg, 0.114 mmol, 0.050 equiv.) was stirred at room temperature for 5 min. TMSCN (0.363 mL, 2.72 mmol, 1.2 equiv.) was added to this mixture and stirred for 1 h. Then the reaction mixture was diluted with dry nitromethane (5.0 mL, 0.50 M), and cooled in an ice bath, and BF_3OEt_2 (1.25 mL, 10.0 mmol, 4.4 equiv.) was added dropwise. The mixture was stirred at room temperature for 16 h, quenched by adding MeOH and concentrated under reduced pressure. Silica gel and MeOH were added, and the mixture was evaporated under reduced pressure to make a dry solid that was purified by flash chromatography (Gradient elution from EtOAc:hexanes, 10:90 to MeOH:EtOAc, 30:70). To remove the remaining traces of BF_3 complexed to the tetrazole and the free amine, the solution was filtered on an aluminum oxide (activated, basic, Brockmann I) pad with an ethyl acetate/MeOH mixture, or it was recrystallized from ether. Tetrazole **3.100** (125 mg, 26%): ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.44-7.36 (m, 5H), 4.67-4.55 (m, 2H), 4.66 (s, 1H), 3.41 (ddd, 1H, $J = 2.46$ Hz, 4.59 Hz, 12.8 Hz), 3.04 (ddd, 1H, $J = 4.57$ Hz, 10.2 Hz, 12.8 Hz), 2.35 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD , DEPT-135) δ (ppm) 153.6 C, 136.8 C, 128.3 CH (2C), 128.2 CH (2C), 128.1 CH, 64.1 CH, 49.7 CH_2 , 44.6 CH_2 , 40.1 CH_3 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 216.1. α -Aminonitrile **3.101** (248 mg, 51%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.61-7.58 (m, 2H), 7.47-7.39 (m, 3H), 5.03 (s, 1H), 3.37 (t, 2H, $J =$

5.73 Hz), 2.85-2.74 (m, 2H), 2.37 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 132.7, 128.7, 128.5, 127.4, 114.9, 51.9, 53.3, 48.2, 38.0; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 216.2.

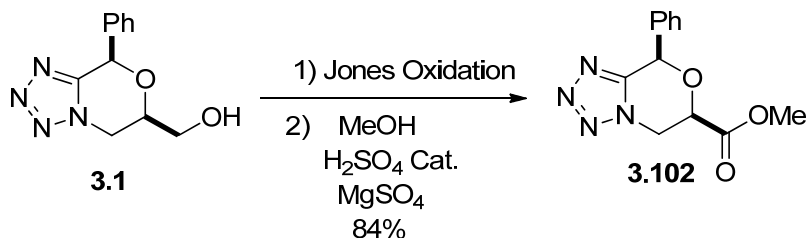
See reference: Mojtahedi, M. M.; Abaee, M. S.; Abbasi, H. *Can. J. Chem.* **2006**, *84* (3), 429-432.

7-methyl-8-phenyl-5,6,7,8-tetrahyrotetrazolo[1,5-*a*]pyrazine (3.100)



BF₃OEt₂ (0.30 mL, 2.4 mmol, 3.1 equiv.) was added to a stirred solution of **3.101** (165 mg, 0.770 mmol) in dry nitromethane (6.4 mL, 0.12 M) at 0 °C. The mixture was stirred at room temperature for 24 h, quenched by adding MeOH, and concentrated under reduced pressure. Silica gel and MeOH were added and the mixture was evaporated under reduced pressure to make a dry solid that was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes 80:20 to MeOH:EtOAc, 30:70). To remove the remaining traces of BF₃ complexed to the tetrazole and the free amine, the solution was filtered on an aluminum oxide (activated, basic, Brockmann I) pad with an ethyl acetate/MeOH mixture, or it was recrystallized from ether to rendering **3.100** (146 mg, 88%). For characterization data, see previous procedure.

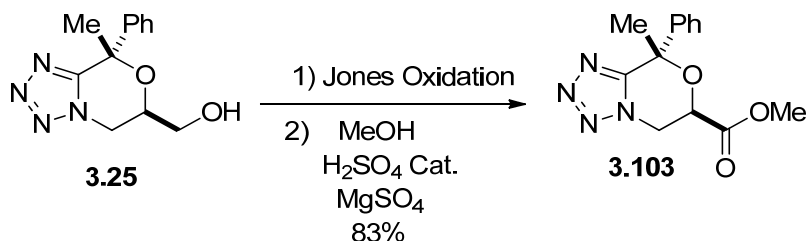
cis-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine-6-carboxylic acid methyl ester (3.102).



An excess of Jones reagent was added to a stirred solution of **3.1** (200 mg, 0.861 mmol) in acetone (1.7 mL (0.50 M)) and the resulting mixture was stirred for 30 min. An additional amount of Jones reagent was added, and the mixture was stirred again for 30 min. The reaction was quenched with a minimum amount of isopropyl alcohol, then filtered on Florisil and eluted with 1:1 MeOH:acetone eluant. The resulting solution was evaporated under reduced pressure and co-evaporated with dry MeOH. The crude residue was diluted with dry MeOH (29 mL (0.030 M)) and a catalytic amount of conc. H₂SO₄ was added

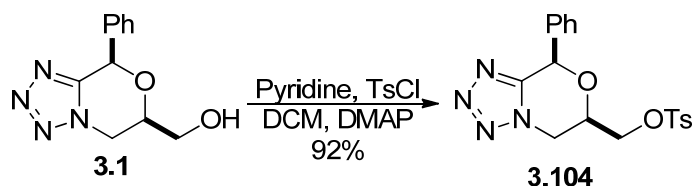
with an excess of Na₂SO₄ as a drying agent. The mixture was refluxed for 12 h, then evaporated under reduced pressure. The crude residue was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes 30:70) to afford **3.102** as a colorless gum (189 mg, 84%). ¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 7.47-7.39 (m, 5H), 6.13 (s, 1H), 4.97 (dd, 1H, *J* = 3.81 Hz, 11.0 Hz), 4.89 (dd, 1H, *J* = 3.11 Hz, 12.9 Hz), 4.62 (t, 1H, *J* = 11.9 Hz), 3.78 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₃OD, DEPT-135) δ (ppm) 167.7 C, 152.6 C, 135.7 C, 129.8 CH, 128.9 CH (2C), 128.5 CH (2C), 75.7 CH, 72.0 CH, 52.5 CH₃, 47.1 CH₂; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 261.1; HRMS (ESI) for C₁₂H₁₂N₄O₃: calcd. [M+1]⁺ 261.09822; found 261.09735.

***trans*-methyl 8-methyl-8-phenyl-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine-6-carboxylate (3.103)**



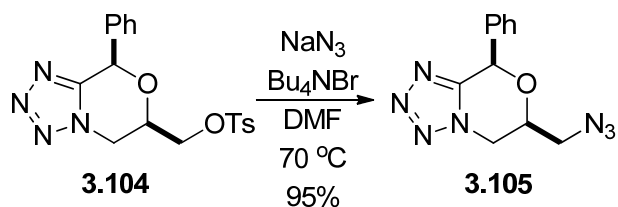
An excess of Jones reagent was added to a stirred solution of **3.25** (115 mg, 0.467 mmol) in acetone (0.93 mL (0.50 M)) and the resulting mixture was stirred for 30 min. An additional amount of Jones reagent was added, and the mixture was stirred again for 30 min. The reaction was quenched with a minimum amount of isopropyl alcohol, then filtered on Florisil and eluted with 1:1 MeOH:acetone eluant. The resulting solution was evaporated under reduced pressure and co-evaporated with dry MeOH. The crude residue was diluted with dry MeOH (20 mL (0.023 M)) and a catalytic amount of conc. H₂SO₄ was added with an excess of Na₂SO₄ as a drying agent. The mixture was refluxed for 15 h, then the resulting mixture was filtered on a Celite[®]. Evaporation under reduced pressure rendered a crude residue which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 20:80 50:50) to afford **3.103** as a colorless gum (106 mg, 83%). R_f = 0.52 (EtOAc:hexanes, 50:50); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.52-7.49 (m, 2H), 7.40-7.30 (m, 3H), 4.72 (dd, 1H, *J* = 10.2 Hz, 18.9 Hz), 4.54-4.44 (m, 2H), 3.88 (s, 3H), 1.98 (m, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 157.0 C, 145.1 C, 131.6 C, 122.5 CH (2C), 122.3 CH, 119.0 CH (2C), 77.4 C, 66.5 CH, 53.6 CH₃, 47.8 CH₂, 33.1 CH₃; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3062, 2992, 2956, 1762, 1743, 1493, 1471, 1439, 1375, 1350, 1253, 1220, 1157, 1139, 1114, 1076, 1012, 916, 878, 771, 753, 701; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 275.0.

cis-toluene-4-sulfonic acid 8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-ylmethyl ester (3.104).



A catalytic amount of DMAP (42 mg, 0.34 mmol, 0.080 equiv.) and TsCl (1.50 g, 6.46 mmol, 1.5 equiv.) were added to a stirred solution of **3.1** (1.00 g, 4.31 mmol) in DCM (5.7 mL (0.75 M)) and pyridine (0.90 mL (4.8 M)). The solution was stirred 12 h, DCM was added, the organic phase was extracted 3 times with 1 N HCl, washed once with saturated NaHCO₃ and once with brine. The organic phase was dried on Na₂SO₄ and evaporated under reduced pressure. The crude residue was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes 20:80 to 70:30) to afford **3.104** as a white solid (1.54 g, 92%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.80 (d, 2H, *J* = 8.21 Hz), 7.45-7.40 (m, 5H), 7.32 (dd, 2H, *J* = 0.51 Hz, 8.58 Hz), 5.95 (s, 1H), 4.67 (d, 1H, *J* = 12.3 Hz), 4.48-4.29 (m, 4H), 2.45 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 152.6 C, 146.6 C, 135.5 C, 132.8 C, 130.9 CH (2C), 130.5 CH, 129.7 CH (2C), 128.9 CH (2C), 128.5 CH (2C), 76.2 CH, 71.9 CH, 68.8 CH₂, 47.7 CH₂, 22.6 CH₃; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3066, 3036, 2956, 2924, 1598, 1496, 1473, 1455, 1400, 1360, 945, 907, 816, 755, 698, 666; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 387.1; HRMS (ESI) for C₁₈H₁₈N₄O₄S: calcd. [M+1]⁺ 387.11215; found 387.11407.

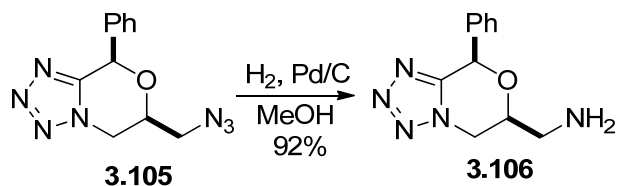
cis-6-azidomethyl-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (3.105).



NaN₃ (254 mg, 3.91 mmol, 3.2 equiv.) and a catalytic amount of *n*-Bu₄NBr (38 mg, 0.12 mmol, 0.10 equiv.) to a stirred solution of **3.104** (472 mg, 1.22 mmol) in DMF (12 mL (0.10 M)). The reaction

mixture was then stirred 5 h at 70 °C. After, standing at room temperature, the solution was filtered on a small pad of silica, evaporated under reduced pressure, and the crude residue was dissolved in EtOAc and filtered again. After evaporation, the crude residue was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes 30:70) to afford **3.105** as a colorless gum (298 mg, 95%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.53-7.50 (m, 2H), 7.47-7.41 (m, 3H), 6.04 (s, 1H), 4.62 (d, 1H, *J* = 10.2 Hz), 4.45-4.34 (m, 2H), 3.73 (dd, 1H, *J* = 3.50 Hz, 13.1 Hz), 3.65 (dd, 1H, *J* = 4.39 Hz, 13.2 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 151.5 C, 134.5 C, 129.2 CH, 128.5 CH (2C), 127.1 CH (2C), 74.8 CH, 72.3 CH, 51.2 CH₂, 46.9 CH₂; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3036, 2925, 2105, 1498, 1473, 1443, 1285, 1246, 1149, 1082, 1058, 1027, 980, 908, 889, 752, 698; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 258.1; HRMS (ESI) for C₁₁H₁₁N₇O: calcd. [M+1]⁺ 258.1097; found 258.10917.

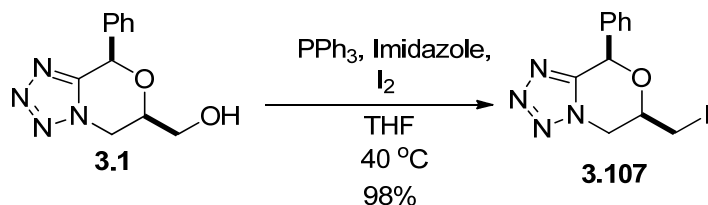
***cis*-(8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl)-methylamine (3.106).**



(79 mg, (30 mol%)) of 5% Pd/C was added to a stirred solution of **3.105** (262 mg, 1.02 mmol) in ethanol (14.5 mL (0.0700 M)) and hydrogenated under 1 atm of H₂. The suspension was then stirred 3 h at room temperature, filtered on Celite and, the resulting solution was evaporated under reduce pressure. The crude residue was filtered on silica by eluting first with EtOAc and then with 30:70 EtOAc:MeOH to afford **3.106** as a slightly yellow gum (218 mg, 92%). ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 7.50-7.47 (m, 2H), 7.44-7.42, (m, 3H), 6.10 (s, 1H), 4.72 (dd, 1H, *J* = 2.26 Hz, 12.4 Hz), 4.40-4.35 (m, 1H), 3.11-2.99 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD, DEPT-135) δ (ppm) 152.4 C, 135.7 C, 128.7 CH, 128.0 CH (2C), 127.5 CH (2C), 74.7 CH, 74.3 CH, 47.2 CH₂, 42.2 CH₂; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3584, 3378, 3308, 3065, 3035, 3010, 2924, 2876, 1601, 1524, 1498, 1471, 1455, 1444, 1376, 1352, 1287, 1245,

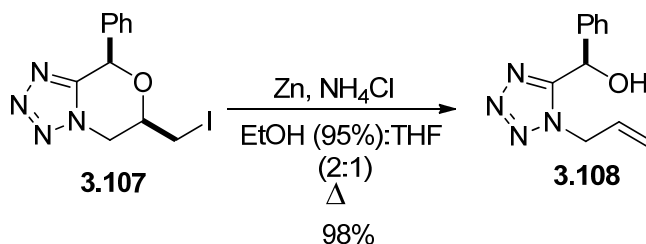
1201, 1148, 1061, 1029, 928, 905, 753, 699; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 273.1; HRMS (ESI) for $C_{11}H_{13}N_5O$: calcd. $[M+1]^+$ 232.1192; found 232.11963.

***cis*-6-iodomethyl-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (3.107).**



PPh_3 (1.86 g, 7.10 mmol, 2.2 equiv.), imidazole (703 mg, 1.03 mmol, 3.2 equiv.) and I_2 (2.05 g, 8.07 mmol, 2.5 equiv.) were added to a stirred solution of **3.1** (750 mg, 3.23 mmol) in THF (65 mL (0.050 M)). The reaction mixture was stirred 12 h at $35\text{ }^\circ\text{C}$, EtOAc was added, and a saturated sodium thiosulfate solution was added to quench the excess of I_2 . The resulting organic phase was extracted two more times with saturated sodium thiosulfate solution, then successively washed with 10% HCl, saturated $NaHCO_3$, and finally with brine. The organic phase was then dried on Na_2SO_4 and evaporated under reduced pressure. The crude residue was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes 40:60 to 60:40) to afford **3.107** as a colorless gum (1.09 g, 98%). 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.55-7.48 (m, 2H), 7.47-7.40 (m, 3H), 6.03 (s, 1H), 4.86 (ddd, 1H, $J = 0.93$ Hz, 2.64 Hz, 12.1 Hz), 4.32-4.24 (m, 1H), 4.23-4.15 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 152.6 C, 135.8 C, 130.5 CH, 129.8 CH (2C), 128.5 CH (2C), 76.0 CH, 73.5 CH, 51.2 CH_2 , 2.7 CH_2 ; FTIR (thin film) ($CHCl_3$, cm^{-1}) 3034, 2958, 2877, 1497, 1472, 1455, 1440, 1368, 1287, 1246, 1201, 1146, 1094, 1074, 1050, 1028, 1005, 903, 749, 698; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 342.9; HRMS (ESI) for $C_{11}H_{11}IN_4O$: calcd. $[M+1]^+$ 343.0050; found 343.00581.

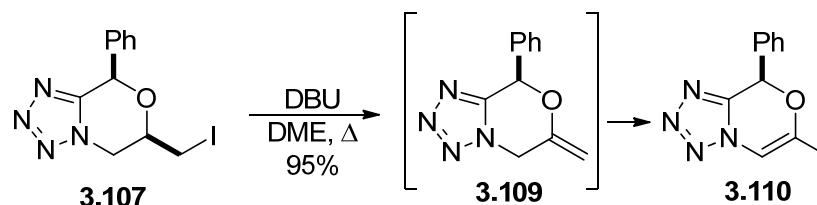
(1-allyl-1H-tetrazol-5-yl)-phenyl-methanol (3.108).



Zn (2.33 g, 35.7 mmol, 8.4 equiv.) and NH_4Cl (0.568 g, 10.6 mmol, 2.5 equiv.) was added to a stirred solution of **3.107** (1.45 g, 4.25 mmol) in EtOH:THF (2:1) (159 mL, 0.0270 M). The reaction mixture was

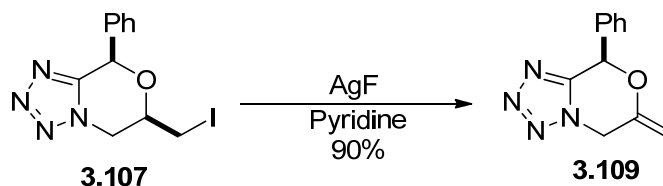
refluxed 1 h, then filtered on Florisil, and the resulting solution was evaporated under reduced pressure. The crude residue was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes 35:70) to afford **3.108** as a colorless oil (0.90 g, 98%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.42-7.37 (m, 5H), 6.37 (s, 1H), (ddt, 1H, *J* = 6.20 Hz, 10.3 Hz, 17.0 Hz), 5.19 (dd, 1H, *J* = 0.74 Hz, 10.2 Hz), 5.06 (dd, 1H, *J* = 0.70 Hz, 17.0 Hz), 4.88 (m, 2H), ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 156.8 C, 138.7 C, 130.6 CH, 129.8 CH (2C), 129.6 CH, 126.9 CH (2C), 121.1 CH₂, 67.3 CH, 51.2 CH₂; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3307, 3091, 3066, 3033, 2921, 1647, 1495, 1452, 1419, 1251, 1093, 1053, 1028, 989, 938, 725, 699; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 217.0; HRMS (ESI) for C₁₁H₁₂N₄O: calcd. [M+1]⁺ 217.10839; found 217.10906.

6-methyl-8-phenyl-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (**3.110**).



DBU (21.0 mg, 0.134 mmol, 2.0 equiv.) was added to a stirred solution of **3.107** (23.0 mg, 0.0672 mmol) in DME (0.84 mL (0.080 M)). The reaction mixture was refluxed 1 h, then evaporated under reduced pressure. The crude residue was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes 30:70) to afford **3.110** as a colorless gum (13.7 mg, 95%). *R_f* = 0.40 (EtOAc:hexanes, 30:70); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.48-7.45 (m, 1H), 6.98 (q, 1H, *J* = 1.22 Hz), 6.73 (s, 1H), 2.08 (d, 3H, *J* = 1.23 Hz); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 147.6 C, 146.3 C, 135.4 C, 130.7 CH, 129.9 CH (2C), 127.6 CH (2C), 101.2 CH, 75.6 CH, 18.2 CH₃; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3132, 3065, 3036, 2960, 2923, 1672, 1496, 1474, 1456, 1429, 1384, 1342, 1261, 1199, 1110, 1073, 1029, 992, 967, 756, 724, 697; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 215.1; HRMS (ESI) for C₁₁H₁₀N₄O: calcd. [M+1]⁺ 215.09274; found 215.09269.

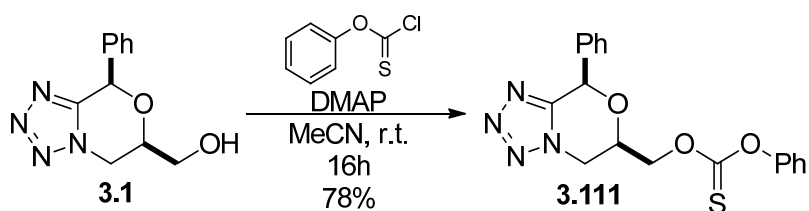
6-methylene-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (**3.109**).



AgF (86.0 mg, 0.678 mmol, 2.0 equiv.) was added to a stirred solution of **3.107** (116 mg, 0.339 mmol) in dry pyridine (3.4 mL (0.10 M)). The solution was stirred in the dark (covered with aluminum foil) for

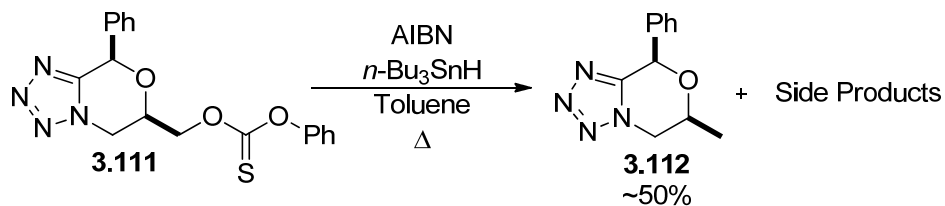
24 h. The reaction mixture was then filtered on silica with ether and then evaporated under reduced pressure. The crude residue was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes 15:85 to 25:75) to afford **3.109** as a colorless gum (65.7 mg, 90%). $R_f = 0.33$ (EtOAc:hexanes, 30:70); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.48-7.37 (m, 5H), 6.36 (s, 1H), 5.18 (dd, 1H, $J = 0.68$ Hz, 15.0 Hz), 5.11 (d, 1H, $J = 15.0$ Hz), 5.03 (s, 1H), 4.88 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 151.9 C, 147.6 C, 135.6 C, 130.6 CH, 129.8 CH (2C), 128.2 CH (2C), 102.2 CH_2 , 76.2 CH, 48.1 CH_2 ; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3066, 3035, 3012, 2924, 1667, 1496, 1473, 1455, 1332, 1249, 1079, 1026, 898, 742, 697; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 215.0; HRMS (ESI) for $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$: calcd. $[\text{M}+1]^+$ 215.09274; found 215.09309.

O-phenyl **O-((*trans*-8-phenyl-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-6-yl)methyl) carbonothioate (**3.111**)**



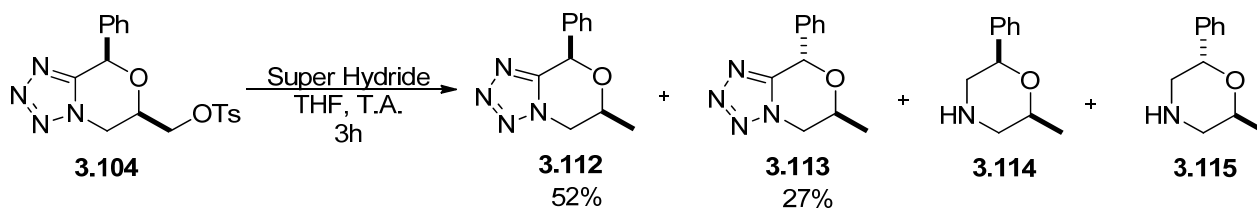
Phenyl chlorothionoformate (0.506 mL, 3.66 mmol, 1.7 equiv.), DMAP (631 mg, 5.17 mmol, 2.4 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.1** (500 mg, 2.15 mmol) in MeCN (36 mL, 0.060 M) at room temperature. The reaction mixture was then stirred for 16 h. Evaporation under reduced pressure gave a crude slurry which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes:DCM, 15:35:50) to afford **3.111** as a white slightly brown solid (620 mg, 78%) and as a racemic mixture. $R_f = 0.76$ (EtOAc:hexanes, 70:30); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.55-7.44 (m, 7H), 7.38-7.32 (m, 1H), 7.18-7.13 (m, 2H), 6.09 (s, 1H), 4.86 (d, 2H, $J = 4.72$ Hz), 4.76 (dd, 1H, $J = 3.19$ Hz, 12.4 Hz), 4.69-4.61 (m, 1H), 4.48 (dd, 1H, $J = 11.2$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 195.4 C, 154.2 C, 152.7 C, 135.7 C, 130.7 CH, 130.6 CH (2C), 129.8 CH (2C), 128.7 CH (2C), 127.8 CH, 122.6 CH (2C), 76.3 CH, 72.7 CH_2 , 72.0 CH, 47.9 CH_2 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 369.1

***cis*-6-methyl-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (3.112).**



n-Bu₃SnH (0.774 mL, 2.88 mmol, 2.0 equiv.), AIBN (47 mg, 0.29 mmol, 0.20 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.111** (530 mg, 1.44 mmol) in toluene (50 mL, 0.030 M) at room temperature. The reaction mixture was then stirred at 75 °C for 2 h. Two extra amounts of AIBN (47 mg, 0.29 mmol, 0.20 equiv.) were added at each 2 h. The mixture was then reflux for 5 h after the last addition of AIBN (94 mg, 0.58 mmol, 0.40 equiv.). Evaporation under reduced pressure rendered a crude oil which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 40:60) to afford **3.112** as a white solid (140 mg, 45%) and as a racemic mixture. *R*_f = 0.45 (EtOAc:hexanes, 50:50), *Vide infra* for characterization.

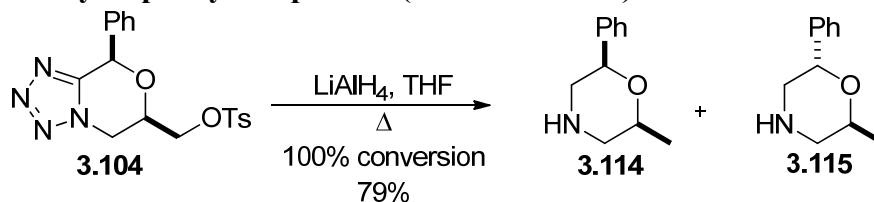
(*cis*- and *trans*-)-6-methyl-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (3.112 and 3.113) and (*cis*- and *trans*-)-2-methyl-6-phenylmorpholine (3.114 and 3.115)



Super-Hydride[®] 1.0 M in THF (0.698 mL, 0.518 mmol, 2.0 equiv.) was added dropwise to a stirred solution of tetrazole **3.104** (100 mg, 0.259 mmol) in dry THF (0.518 mL, 0.500 M) at room temperature. The reaction mixture was then stirred at room temperature for 3 h. The resulting mixture was filtered on a silica gel pad with MeOH. Evaporation under reduced pressure gave a crude gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 20:80 to 60:40, then MeOH: EtOAc, 20:80) to afford **3.112** (29 mg, 52%) as a white solid and **3.113** (15 mg, 27%) as a colorless gum. All compounds are racemic mixture. For **3.112** *R*_f = 0.40 (EtOAc:hexanes, 50:50); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.41-7.26 (m, 5H), 5.87 (s, 1H), 4.45 (ddd, 1H, *J* = 0.98 Hz, 2.94 Hz, 12.5 Hz), 4.25-4.12 (m, 1H), 4.03 (ddd, 1H, *J* = 1.08 Hz, 10.7 Hz, 12.4 Hz), 1.42 (d, 3H, *J* = 6.10 Hz); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 152.0, 135.5, 129.3, 128.7, 127.6, 74.9, 70.0, 66.5, 18.2; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3066, 3036, 2984, 2937, 2880, 1497, 1471, 1455, 1445, 1372, 1229, 1154, 1088, 1067, 1045, 1028, 934, 916, 754, 698; ESI/MS (*m/z*) [*M*+1]⁺: 217.1; HRMS (ESI) for C₁₁H₁₂N₄O: calcd. [*M*+1]⁺ 217.1083; found 217.10884.

For **3.113** $R_f = 0.48$ (EtOAc:hexanes, 50:50); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.48-7.37 (m, 5H), 7.31 (s, 1H), 4.54 (dd, 1H, $J = 8.92$ Hz, 9.43 Hz), 4.22-4.09 (m, 2H), 1.50 (d, 3H, $J = 5.90$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 151.7, 136.3, 129.84, 129.78, 127.6, 72.9, 65.1, 51.9, 18.9; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 217.4. For **3.114** and **3.115** are an unresolved base line spot (EtOAc:hexanes, 50:50). ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 178.4.

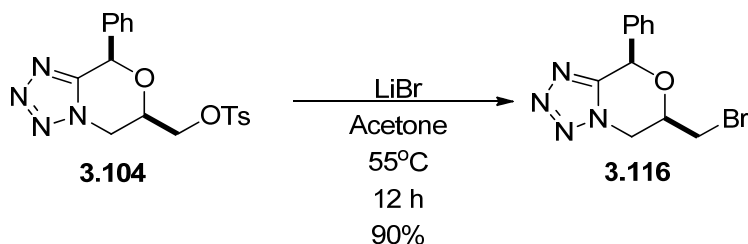
***cis*- and *trans*- 2-methyl-6-phenylmorpholine (3.114 and 3.115)**



This test reaction was performed to find if a complete conversion of the starting material **3.104** and intermediates **3.112** and **3.113** was possible for further investigation.

LiAlH_4 (310 mg, 8.28 mmol, 16 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.104** (200 mg, 0.518 mmol) in THF (2.0 mL, 0.26 M) at room temperature. The reaction mixture was stirred and refluxed for 12 h. The mixture was then quenched with EtOAc and a few drops of saturated aqueous NaHCO_3 were added. The resulting mixture was filtered on a silica gel pad eluted with EtOAc:MeOH 80:20. Evaporation under reduced pressure afforded a crude gum which was dissolved in a small amount of THF and filtered on Celite[®]. Evaporation under reduced pressure gave a crude gum (73 mg, 79%). ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 178.4.

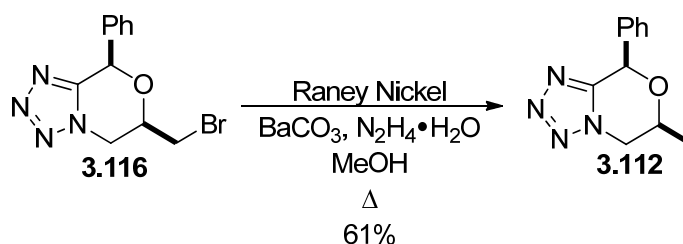
***cis*-6-(bromomethyl)-8-phenyl-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-c][1,4]oxazine (3.116)**



LiBr (182 mg, 2.10 mmol, 2.7 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.104** (300 mg, 0.776 mmol) in acetone (4.2 mL, 0.19 M) at room temperature. The reaction mixture was then stirred and heated at 55°C for 12 h. The resulting mixture was filtered on a silica gel pad. Evaporation under reduced pressure gave a crude gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 40:60 to 60:40) to afford **3.116** as a white solid (207 mg, 90%) and as a racemic mixture. $R_f = 0.26$ (EtOAc:hexanes,

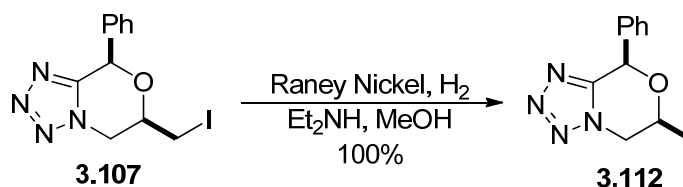
50:50); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.70-7.42 (m, 5H), 6.02 (s, 1H), 4.82 (d, 1H, $J = 10.5$ Hz), 4.44-4.30 (m, 2H), 3.70 (dd, 1H, $J = 4.58$ Hz, 11.0 Hz), 3.64 (dd, 1H, $J = 6.00$ Hz, 11.0 Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 152.6 C, 135.8 C, 130.6 CH, 129.8 CH (2C), 128.5 CH (2C), 76.2 CH, 73.4 CH, 49.9 CH_2 , 30.8 CH_2 ; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3035, 2964, 2874, 1523, 1496, 1472, 1455, 1442, 1371, 1321, 1288, 1262, 1246, 1230, 1201, 1147, 1095, 1076, 1055, 1028, 1004, 905, 752, 698; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 295.0, $[\text{M}+2+1]^+$: 297.0.

***cis*-6-methyl-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (3.112).**



BaCO_3 (1.07 g, 5.42 mmol, 33 equiv.), Raney Nickel (160 mg) and hydrazine hydrate (1.06 mL, 21.9 mmol, 133 equiv.) were added to a stirred solution of tetrazole **3.116** (48.5 mg, 0.164 mmol) in MeOH (164 mL, 0.00100 M) at room temperature. The reaction mixture was then stirred and refluxed for 1.5 h. The resulting mixture was filtered on Celite[®]. Evaporation under reduced pressure afforded a crude gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 30:70 to 40:60) to afford **3.112** as a white solid (22 mg, 61%) and as a racemic mixture. (See next procedure for the characterization)

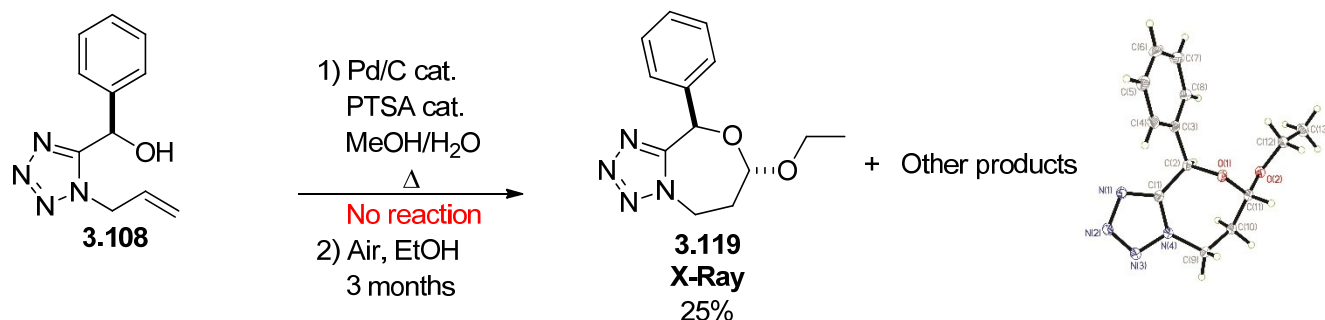
***cis*-6-methyl-8-phenyl-5,6-dihydro-8H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (3.112).**



Et_2NH (359 mg, 4.85 mmol, 2.0 equiv.) and Raney nickel (208 mg, (25% W/W)) were added to a stirred solution of **3.107** (830 mg, 2.43 mmol) in MeOH (24.3 mL (0.100 M)). The reaction mixture was stirred 2 h under H_2 (1 atm), filtered on Celite and evaporated under reduced pressure. The crude residue was filtered on silica and eluted with EtOAc:hexanes 1:1 to afford **3.112** as a colorless gum (524 mg, 100%). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.41-7.26 (m, 5H), 5.87 (s, 1H), 4.45 (ddd, 1H, $J = 0.98$ Hz, 2.94 Hz, 12.5 Hz), 4.25-4.12 (m, 1H), 4.03 (ddd, 1H, $J = 1.08$ Hz, 10.7 Hz, 12.4 Hz), 1.42 (d, 3H, $J = 6.10$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 152.0 C, 135.5 C, 129.3 CH, 128.7 CH (2C), 127.6

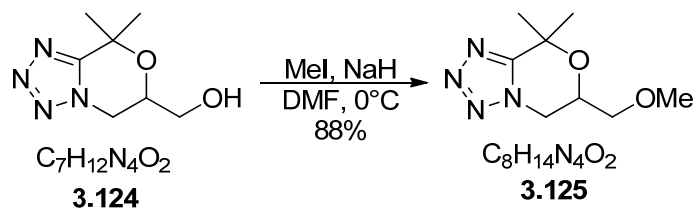
CH (2C), 74.9 CH, 70.0 CH, 66.5 CH₂, 18.2 CH₃; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3066, 3036, 2984, 2937, 2880, 1497, 1471, 1455, 1445, 1372, 1229, 1154, 1088, 1067, 1045, 1028, 934, 916, 754, 698; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 217.1; HRMS (ESI) for C₁₁H₁₂N₄O: calcd. [M+1]⁺ 217.1083; found 217.10884.

***trans*-7-ethoxy-9-phenyl-5,6,7,9-tetrahydrotetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazepane (3.119)**



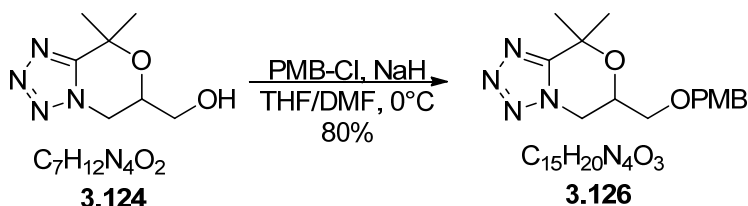
20% Pd/C (22 mg, 0.041 mmol, 0.10 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.108** (88 mg, 0.41 mmol) in MeOH:H₂O (3.5:1, 4.5 mL, 0.090 M) at room temperature. The reaction mixture was then stirred for 24 h. A catalytic amount of palladium black was added, and the mixture was then stirred again for 24 h. The reaction mixture was stirred and refluxed for 24 h. No reaction occurred and the mixture was left to dry. EtOH (5.0 mL, 0.080 M) was then added to dissolve the solid residue. The reaction mixture was stirred 3 months at room temperature with a septum cap perforated with a large needle. The resulting mixture was filtered on a silica gel pad. Evaporation under reduced pressure rendered a crude gum which was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 20:80 to 30:70) to afford **3.119** as a white solid (26 mg, 25%) and as a racemic mixture. Other products are also present. *R*_f = 0.58 (EtOAc:hexanes, 50:50); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.48-7.44 (m, 5H), 6.15 (s, 1H), 5.25 (dd, 1H, *J* = 4.40 Hz, 7.30 Hz), 4.83 (ddd, 1H, *J* = 1.93 Hz, 7.71 Hz, 14.2 Hz), 4.57 (dddd, 1H, *J* = 0.67 Hz, 1.82 Hz, 10.4 Hz, 14.2 Hz), 3.78 (ddd, 1H, *J* = 7.12 Hz, 9.80 Hz, 14.2 Hz), 3.57 (ddd, 1H, *J* = 7.07 Hz, 9.80 Hz, 14.1 Hz), 2.53-2.46 (m, 1H), 2.37-2.28 (m, 1H), 1.25 (t, 3H, *J* = 7.09 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 156.4 C, 135.7 C, 128.8 CH, 128.4 CH (2C), 127.6 CH (2C), 98.9 CH, 64.8 CH, 63.7 CH₂, 43.3 CH₂, 32.2 CH₂, 14.5 CH₃; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3034, 2976, 2930, 1511, 1496, 1456, 1443, 1376, 1249, 1205, 1121, 1069, 1023, 933, 844, 752, 698; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 261.07, [2M+1]⁺: 521.22

6-(methoxymethyl)-8,8-dimethyl-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-c][1,4]oxazine (3.125)



MeI (0.136 mL, 2.18 mmol, 2.0 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.124** (200 mg, 1.09 mmol) in DMF (11 mL, 0.1 M), followed by 60% NaH in mineral oil (87 mg, 2.2 mmol, 2.0 equiv.). The reaction mixture was stirred at 0 °C for 2.5 h then quenched with few drops of aqueous ammonium chloride. The mixture was concentrated under high vacuum. Flash chromatography (EtOAc:hexanes 40:60) rendered the corresponding methyl ether **3.125** as a colorless gum (190 mg, 88%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 4.47 (dd, 1H, *J* = 2.17 Hz, 11.9 Hz), 4.18-4.10 (m, 2H), 3.65 (dd, 1H, *J* = 4.55 Hz, 10.3 Hz), 3.56 (dd, 1H, *J* = 4.83 Hz, 10.3 Hz), 3.38 (s, 3H), 1.65 (s, 3H), 1.58 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 156.0, 73.4, 72.1, 67.0, 59.5, 47.5, 28.3, 25.4; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 2987, 2935, 2820, 1478, 1442, 1384, 1369, 1197, 1181, 1167, 1132, 1058, 993, 978, 952, 849; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 199.1.

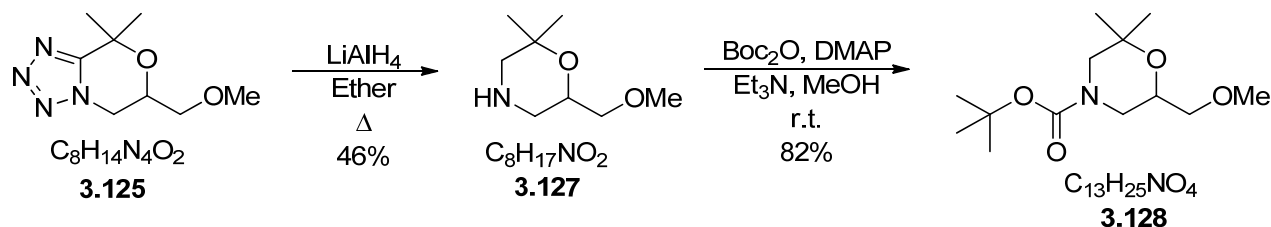
6-(((4-methoxybenzyl)oxy)methyl)-8,8-dimethyl-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-c][1,4]oxazine (3.126)



4-methoxybenzyl bromide (0.162 mL, 1.19 mmol, 2.0 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.124** (110 mg, 0.597 mmol) in 5:1 THF:DMF solution (6.0 mL, 0.10 M), followed by 60% NaH in mineral oil (36 mg, 0.90 mmol, 1.5 equiv.). The reaction mixture was stirred at 0 °C for 12 h, then quenched with few drops of aqueous ammonium chloride. The mixture was concentrated under high vacuum. Flash chromatography (EtOAc:hexanes, 40:60) rendered the corresponding ether **3.126** as a colorless gum (145 mg, 80%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.26 (dd, 2H, *J* = 1.90 Hz, 6.48 Hz), 6.89 (dd, 2H, *J* = 2.04 Hz, 6.60 Hz), 4.55 (dd, 1H, *J* = 2.90 Hz, 12.5 Hz), 4.54 (s, 2H), 4.20-4.16 (m, 1H), 4.12 (dd, 1H, *J* = 10.7 Hz, 12.5 Hz), 3.80 (s, 3H), 3.75 (dd, 1H, *J* = 4.67 Hz, 10.1 Hz), 3.62 (dd, 1H, *J* = 5.78 Hz, 10.1 Hz), 1.71 (s, 3H), 1.63 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 159.3, 156.0, 129.3,

129.2, 113.8, 77.1, 73.4, 73.3, 69.2, 67.1, 55.1, 47.9, 28.3, 25.4; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 305.1, $[M+Na]^+$: 327.1.

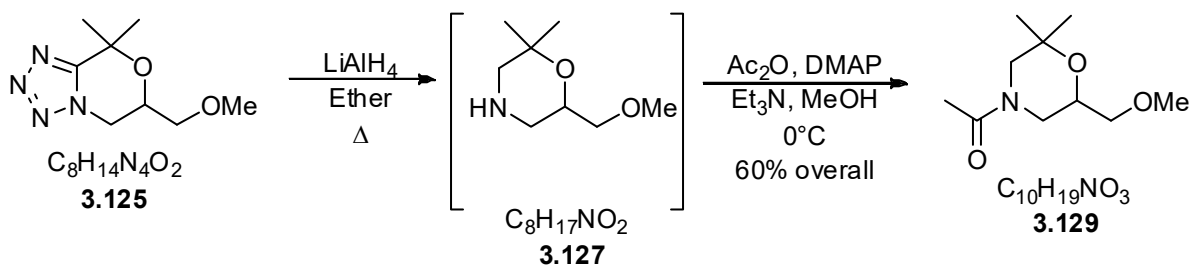
***tert*-butyl 6-(methoxymethyl)-2,2-dimethylmorpholine-4-carboxylate (3.128)**



Note: not optimized and a lot of product loss in the flash chromatography for the unprotected morpholine. See procedure used for **3.129** to obtain a better result.

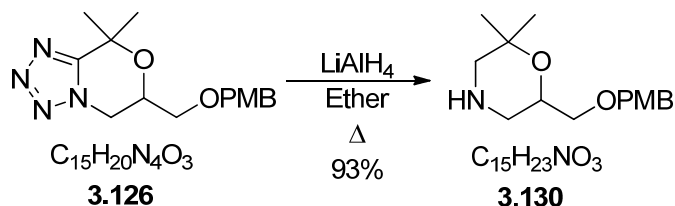
Fresh LiAlH₄ (431 mg, 11.4 mmol, 15 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.125** (150 mg, 0.757 mmol) in ether (15.1 mL, 0.0500 M) at room temperature, then the mixture was stirred and refluxed for 12 h. When the reaction was completed, it was quenched with methanol, then filtered over a small silica gel pad (1-2 cm) and eluted with 9:1 EtOAc:MeOH solvent mixture. Evaporation under reduced pressure rendered a colorless gum which was purified by flash chromatography on a small column (EtOAc, 100% to MeOH:EtOAc, 10:90). The remaining silica gel in the final product was precipitated with DCM and filtered off onto a small cotton pad to render **3.125** as colorless gum (56 mg, 46%). Triethylamine (0.132 mL, 0.940 mmol, 5.0 equiv.), DMAP (2.3 mg, 0.019 mmol, 0.10 equiv.) and Boc₂O (205 mg, 0.940 mmol, 5.0 equiv.) were added to a mixture of morpholine **3.127** (30 mg, 0.19 mmol) in MeOH (1.9 mL, 0.10 M). The reaction mixture was stirred at room temperature for 12 h, then evaporated under reduced pressure. The crude residue was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes 40:60) to render the title compound **3.128** as a colorless gum (28 mg, 82%). Mixture of racemic rotamers (1:1): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 4.02 (brs, 1/2H), 3.88-3.78 (brs, 2H), 3.66 (brs, 1/2H), 3.42-3.31 (m, 2H), 3.36 (s, 3H), 2.58 (brs, 2H), 1.46 (s, 9H), 1.21 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 154.8, 79.7, 73.9, 71.3, 67.8, 59.3, (53.1, 51.7), (46.1, 44.6), 28.2, 27.3, 20.9; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 2977, 2929, 2897, 1704, 1694, 1455, 1423, 1367, 1284, 1246, 1160, 1108, 1066, 988, 878, 764; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 260.2, $[M+2-C_4H_9]^+$: 204.1.

1-(6-(methoxymethyl)-2,2-dimethylmorpholino)ethanone (3.129)



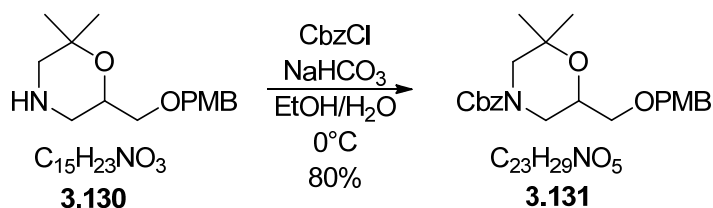
Fresh LiAlH_4 (201 mg, 5.25 mmol, 15 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.125** (70.0 mg, 0.350 mmol) in ether (7.0 mL, 0.050 M) at room temperature, then the mixture was stirred and refluxed for 12 h. When the reaction was completed, it was quenched with methanol, then filtered over a small silica gel pad (1-2 cm) and eluted with 9:1 EtOAc:MeOH solvent mixture. Evaporation under reduced pressure gave a residue which was directly conducted to an acetylation reaction. The crude material was dissolved in pyridine (1.0 mL, 0.35 M), and then Ac_2O (1.0 mL, 0.35 M), followed by DMAP (70.0 mg, 10.6 mmol, 30 equiv.) were added to the mixture. The reaction mixture was stirred at room temperature for 14 h. When the reaction was completed, ethyl acetate was added to the reaction flask and was transferred to a separatory funnel. The mixture was washed successively with 2 N HCl, water, saturated NaHCO_3 and brine, then was dried over Na_2SO_4 and concentrated. Flash chromatography (EtOAc:hexanes, 60:40 to MeOH:EtOAc, 10:90) rendered 39 mg (60% overall) of the acetylated morpholine **3.129**. Mixture of racemic rotamers (1:1): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 4.47 (dt, 1/2H, $J = 2.26$ Hz, 13.1 Hz), 4.24 (dd, 1/2H, $J = 1.71$ Hz, 13.1 Hz), 3.84-3.78 (m, 1H), 3.68 (dt, 1/2H, $J = 2.30$ Hz, 13.1 Hz), 3.42-3.27 (m, 11/2H), 2.96 (d, 1/2H, $J = 13.2$ Hz), 2.86 (dd, 1/2H, $J = 11.1$ Hz, 13.1 Hz), 2.46-2.36 (m, 1H), 2.09 (s, 3/2H), 2.02 (s, 3/2H), 1.22-1.14 (m, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 169.1 C, 73.8 CH_2 , (71.9 C, 71.2 C), (68.0 CH, 67.9 CH), 59.3 CH_3 , (55.2 CH_2 , 50.0 CH_2), (48.7, 43.0), 27.3-27.2 CH_3 , 21.1-20.8 CH_3 (2C); FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 2977, 2897, 1644, 1454, 1385, 1367, 1280, 1200, 1168, 1137, 1098, 1045, 1010, 988, 896, 862, 802, 773; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 202.2.

6-(((4-methoxybenzyl)oxy)methyl)-2,2-dimethylmorpholine (3.130)



Fresh LiAlH_4 (247 mg, 6.66 mmol, 15 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.126** (135 mg, 0.444 mmol) in ether (17.7 mL, 0.0250 M) at room temperature. Then the mixture was stirred and refluxed for 12 h. When the reaction was completed, it was quenched with methanol, then filtered over a small silica gel pad (1-2 cm) and eluted with 9:1 EtOAc:MeOH solvent mixture. Evaporation under reduced pressure rendered a colorless gum which was purified by flash chromatography on a small column (MeOH:EtOAc:TEA, 10:85:5). Remaining silica gel in the final product was precipitated with DCM and filtered off onto a small cotton pad to yield the morpholine **3.130** as colorless gum (110 mg, 93%). Mixture of racemic rotamers (4:1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.25 (dd, 2H, $J = 1.86$ Hz, 6.70 Hz), 6.87 (dd, 2H, $J = 2.03$ Hz, 6.62 Hz), 4.49 (d, 1H, $J = 11.8$ Hz), 4.45 (d, 1H, $J = 11.8$ Hz), 3.90-3.87 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.42 (dd, 1H, $J = 5.06$ Hz, 9.84 Hz), 3.30 (dd, 1H, $J = 5.81$ Hz, 9.84 Hz), 2.98 (dd, 4/5H, $J = 2.20$ Hz, 12.5 Hz), 2.66 (d, 1H, $J = 12.5$ Hz), 2.61 (d, 1H, $J = 12.5$ Hz), 2.46 (dd, 1H, $J = 10.9$ Hz, 12.4 Hz), 2.49-2.42 (brs, 6/5H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 159.0 C, 130.1 C, 129.2 CH (2C), 113.6 CH (2C), 72.9 CH_2 , 71.6 CH_2 , 70.7 C, 68.9 CH, 55.1 CH_3 , 54.9 CH_2 , 48.3 CH_2 , 29.6 CH_2 , 28.2 CH_3 , 20.9 CH_3 ; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3336, 2970, 2917, 2850, 1612, 1514, 1463, 1377, 1364, 1301, 1247, 1173, 1087, 1035, 990, 820, 734.

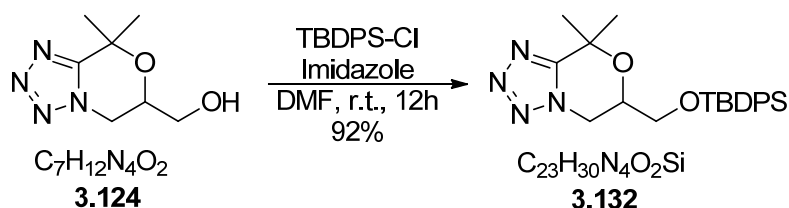
benzyl 6-(((4-methoxybenzyl)oxy)methyl)-2,2-dimethylmorpholine-4-carboxylate (3.131)



Sodium hydrogen carbonate (45 mg, 0.53 mmol, 4.0 equiv.) was added to a stirred solution of morpholine **3.130** (35 mg, 0.13 mmol) in 10:1 EtOH:H₂O solution (3.0 mL, 0.044 M) at 0 °C and was followed by adding benzyl chloroformate (29 μL , 0.20 mmol, 1.5 equiv.). The reaction mixture was stirred at 0 °C for 4 h and then was concentrated under high vacuum. Flash chromatography (EtOAc:hexanes, 20:80)

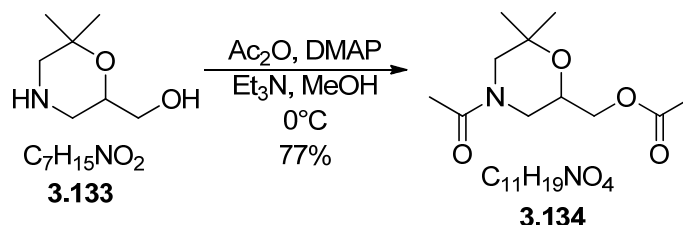
rendered the corresponding protected morpholine **3.131** as a colorless gum (145 mg, 80%). Mixture of racemic rotamers: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.36-7.26 (m, 5H), 7.22 (d, 2H, $J = 8.58$ Hz), 6.84 (d, 2H, $J = 8.61$ Hz), 5.13-5.07 (m, 2H), 4.68 (s, 1H), 4.45 (s, 1H), 4.10-4.02 (brs, 1H), 3.87-3.75 (brs, 2H), 3.78 (s, 3H), 3.43 (dd, 1H, $J = 4.91$ Hz, 10.0 Hz), 3.40-3.35 (brs, 1H), 2.56-2.49 (brs, 2H), 1.19 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 159.1, 156.0, 140.8, 136.5, 130.0, 129.2, 128.4, 128.43, 128.38, 127.9, 127.8, 127.5, 126.8, 113.6, 73.0, 70.8, 68.0, 67.9, 67.1, 65.2, 55.1, 53.0, 46.0, 27.3, 21.0; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3479, 3032, 2974, 2916, 2858, 1704, 1698, 1613, 1586, 1514, 1463, 1455, 1434, 1383, 1368, 1302, 1247, 1212, 1169, 1102, 1066, 1034, 985, 821, 756, 737; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 422.2.

6-(((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)methyl)-8,8-dimethyl-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazine (3.132)



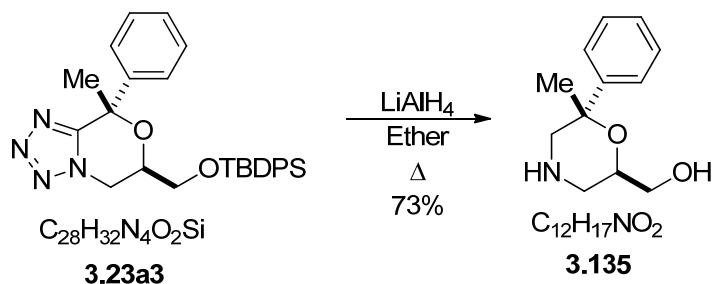
Imidazole (96 mg, 1.4 mmol, 3.0 equiv.) and then TBDPS-Cl (0.18 mL, 0.71 mmol, 1.5 equiv.) were added to a stirred solution of tetrazole **3.124** (87 mg, 0.47 mmol) in DMF (2.4 mL, 0.20 M) at room temperature. The mixture was stirred for 24 h and then was concentrated under high vacuum. The resulting oil was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes, 20:80 to 40:60) rendering **3.132** as a colorless gum (184 mg, 92%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.67-7.64 (m, 4H), 7.44-7.37 (m, 6H), 5.11 (d, 1H, $J = 9.57$ Hz), 4.15-4.10 (m, 2H), 3.97-3.93 (m, 1H), 3.82-3.78 (m, 1H), 1.66 (s, 3H), 1.56 (s, 3H), 1.06 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 156.0, 135.45, 135.39, 134.6, 132.6, 132.5, 129.9, 129.5, 127.7, 127.5, 73.3, 68.2, 64.0, 48.0, 28.2, 26.6, 25.3, 19.1; FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 3072, 3050, 2932, 2858, 1962, 1899, 1827, 1777, 1589, 1531, 1471, 1428, 1384, 1366, 1318, 1284, 1229, 1180, 1113, 1058, 1000, 972, 859, 823, 799, 741, 702; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 423.2, $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 445.2.

(4-acetyl-6,6-dimethylmorpholin-2-yl)methyl acetate (3.134)



Ac_2O (0.112 mL, 1.24 mmol, 3.0 equiv.), triethylamine (0.172 mL, 1.24 mmol, 3.0 equiv.) and DMAP (10 mg, 0.082 mmol, 0.20 equiv.) were added to a stirred solution of morpholine **3.133** (60 mg, 0.41 mmol) in DCM (6.0 mL, 0.070 M). The reaction mixture was stirred at 0 °C for 3 h, then EtOAc was added to the reaction flask and was transferred to a separatory funnel. The mixture was washed successively with 2 N HCl, water, saturated NaHCO_3 and brine, then was dried over Na_2SO_4 and was concentrated. Flash chromatography (EtOAc:hexanes, 60:40 to MeOH:EtOAc, 10:90) rendered 73 mg (77%) of the diacetylated compound **3.134** as a colorless gum. Mixture of racemic rotamers (1.3:1): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 4.53 (d, 11/20H, $J = 12.1$ Hz), 4.28 (d, 9/20H, $J = 13.1$ Hz), 4.07-4.00 (m, 2H), 3.95-3.90 (m, 1H), 3.56-3.52 (m, 9/20H), 3.40 (dd, 11/20H, $J = 1.75$ Hz, 13.2 Hz), 3.00-2.91 (m, 1H), 2.48-2.38 (m, 1H), 2.11-2.04 (m, 6H), 1.23-1.16 (m, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 170.6 C, 169.2 C, 72.1 C (min), 71.4 C (maj), 67.1 CH (min), 66.8 CH (maj), 64.9 CH_2 , 55.1 CH_2 (maj), 49.9 CH_2 (min), 48.0 CH_2 (min), 43.0 CH_2 (maj), 29.5 CH_2 (min), 27.3-27.2 CH_3 (min + maj) (2C), 21.1-20.7 CH_2 (min + maj) (2C); FTIR (thin film) (CHCl_3 , cm^{-1}) 2976, 2918, 2851, 1739, 1645, 1434, 1383, 1367, 1242, 1169, 1113, 1097, 1047, 1009, 987, 895, 860, 801, 770; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 230.1, $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 252.1.«

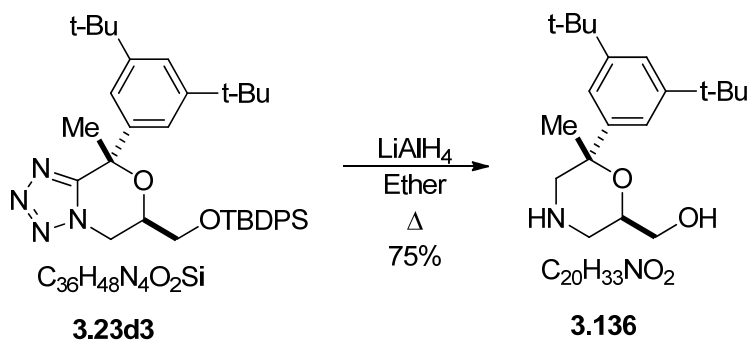
(6-methyl-6-phenylmorpholin-2-yl)methanol (3.135)



LiAlH_4 (27 mg, 0.72 mmol, 5.0 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole³ **3.23a3** (70 mg, 0.15 mmol) in ether (5.0 mL, 0.020 M) at room temperature. Then the mixture was stirred and refluxed for

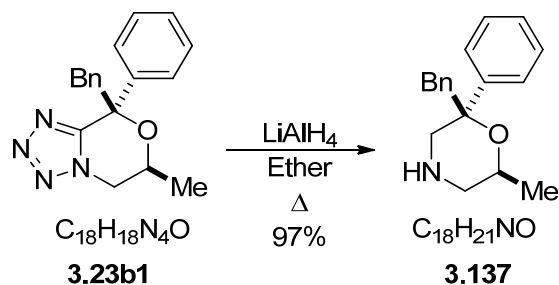
12 h. When the reaction was completed, it was quenched with methanol, then filtered over a small silica gel pad (1-2 cm) and eluted with a 9:1 EtOAc:MeOH solvent mixture. Evaporation under reduced pressure resulted in a colorless gum which was purified by flash chromatography on a small column (EtOAc, 100% to MeOH:EtOAc, 10:90). The remaining silica gel in the final product was precipitated with DCM and filtered off onto a small cotton pad yielding morpholine **3.135** as colorless gum (22 mg, 73%). ¹H NMR (700 MHz, 45 °C, CDCl₃) δ (ppm) 7.44-7.43 (m, 4H), 7.31-7.29 (m, 1H), 3.72-3.54 (m, 4H), 2.92 (d, 1H, *J* = 12.8 Hz), 2.91 (brs, 1H), 2.82 (brs, 1H), 2.45 (brs, 2H), 1.37 (s, 3H); ¹³C NMR (233 MHz, 45 °C, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 143.3 C, 129.3 CH (2C), 127.5 CH, 126.4 CH (2C), 76.7 C, 70.2 CH, 64.4 CH₂, 52.4 CH₂, 46.1 CH₂, 31.4 CH₃; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3306, 3061, 2924, 1634, 1494, 1446, 1372, 1306, 1264, 1184, 1101, 1062, 958, 917, 867, 765, 734, 703; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 208.2.

(6-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-6-methylmorpholin-2-yl)methanol (3.136)



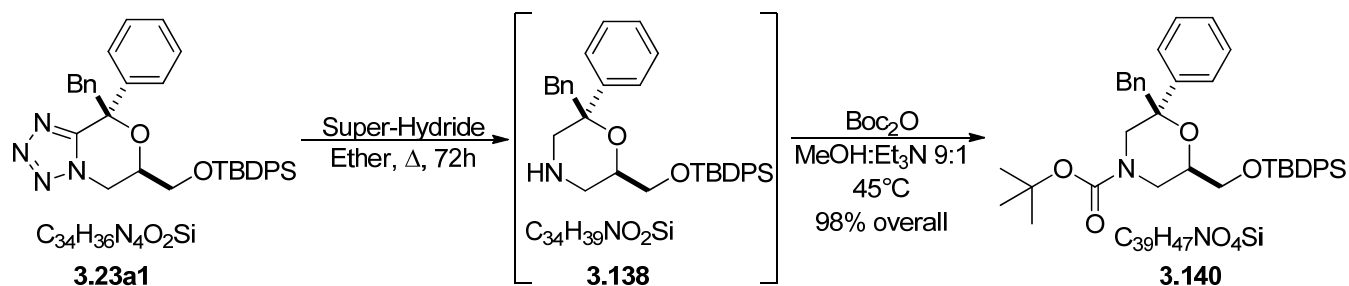
LiAlH₄ (19 mg, 0.50 mmol, 5.0 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.23d3** (60 mg, 0.10 mmol) in ether (5.0 mL, 0.02 M) at room temperature. Then, the mixture was stirred and refluxed for 12 h. When the reaction was completed, it was quenched with methanol, then filtered over a small silica gel pad (1-2 cm) and eluted with a 9:1 EtOAc:MeOH solvent mixture. Evaporation under reduced pressure rendered a colorless gum which was purified by flash chromatography on a small column (EtOAc, 100% to MeOH:EtOAc, 10:90). The remaining silica gel in the final product was precipitated with DCM and filtered off onto small cotton pad to afford morpholine **3.136** as colorless gum (24 mg, 75%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.31 (t, 1H, *J* = 1.72 Hz), 7.21 (d, 2H, *J* = 1.76 Hz), 3.66-3.49 (m, 4H), 2.86 (d, 1H, *J* = 14.0 Hz), 2.66-2.64 (m, 2H), 2.31 (brs, 2H), 1.31 (s, 21H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 151.2 C (2C), 141.9 C, 120.8 CH, 119.9 CH (2C), 78.0 C, 71.0 CH, 64.0 CH₂, 56.0 CH₂, 46.0 CH₂, 34.8 C, 31.4 CH₃ (3C), 31.1 CH₃; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3309, 2926, 1735, 1598, 1455, 1362, 1247, 1201, 1108, 872, 825, 717; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 320.4.

2-benzyl-6-methyl-2-phenylmorpholine (3.137)



Fresh LiAlH_4 (74 mg, 2.0 mmol, 20 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole³ **3.23b1** (40 mg, 0.13 mmol) in ether (5.3 mL, 0.010 M) at room temperature, then the mixture was stirred and refluxed for 12 h. When the reaction was completed, it was quenched with methanol, then filtered over a small silica gel pad (1-2 cm) and eluted with 9:1 EtOAc:MeOH solvent mixture. Evaporation under reduced pressure gave a colorless gum which was purified by flash chromatography on a small column (EtOAc:hexanes, 50:50 to MeOH:EtOAc, 10:90). Remaining silica gel in the final product was precipitated with DCM and filtered off onto a cotton pad to afford **3.137** as colorless gum (34 mg, 97%). Mixture of racemic rotamers ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.35-7.22 (m, 3H), 7.20-7.10 (m, 5H), 6.76 (dd, 2H, $J = 1.44$ Hz, 7.69 Hz), 3.62-3.53 (m, 2H), 3.99-3.91 (m, 3H), 2.78 (d, 1H, $J = 11.5$ Hz), 2.68 (brs, H), 2.52 (t, 1H, $J = 11.4$ Hz), 1.15 (d, 3H, $J = 6.21$ Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ (ppm) 140.8 C, 135.4 C, 130.3 CH (2C), 128.1 CH (2C), 127.1 CH (2C), 126.8 CH (2C), 126.7 CH, 125.9 CH, 78.9 C, 67.0 CH, 52.0 CH_2 , 50.0 CH_2 , 41.5 CH_2 , 18.5 CH_3 ; ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 268.2.

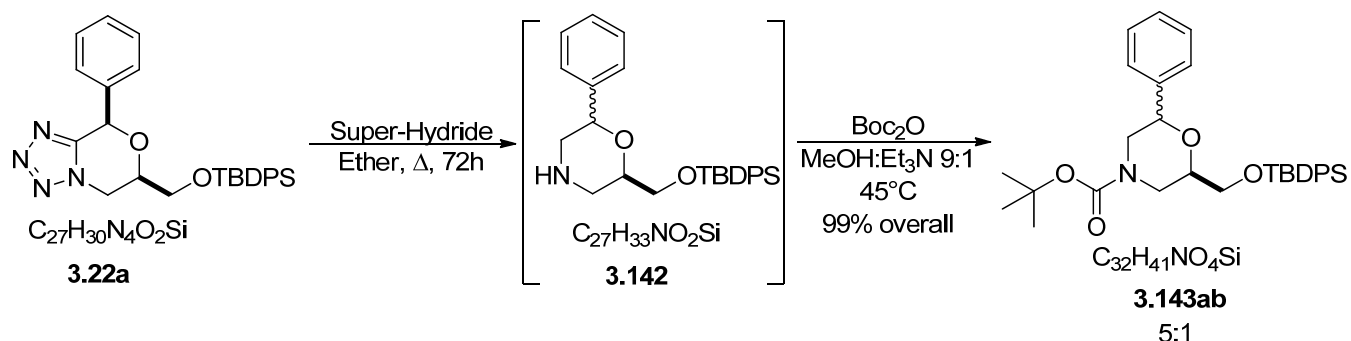
tert-butyl-2-benzyl-6-(((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)methyl)-2-phenylmorpholine-4-carboxylate (3.140)



Super-Hydride[®] solution at 1.0 M in THF (0.571 mL, 0.535 mmol, 16 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.23a1** (20.0 mg, 0.0360 mmol) in ether (3.6 mL, 0.010 M) at room temperature, then the mixture was stirred and refluxed for 72 h. ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 522.5 (for the unprotected

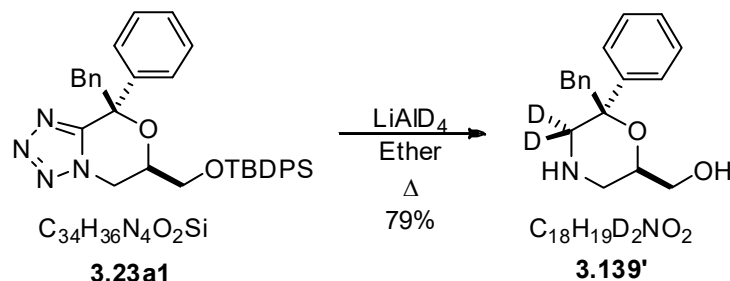
morpholine). When the reaction was completed, it was quenched with methanol, evaporated, and then the residue was diluted with a solution made of 10:90 Et₃N:MeOH (3.6 mL, 0.01 M). Boc₂O (31.0 mg, 0.143 mmol, 4.0 equiv.) was added to the mixture which was stirred at 45 °C for 12 h, and finally, evaporated under reduced pressure. The crude residue was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes 2:98 to 4:96) yielding the protected morpholine **3.140** as a colorless gum (21.8 mg, 98% overall). ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 644.20.

***tert*-butyl 2-(((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)methyl)-6-phenylmorpholine-4-carboxylate (**3.143ab**)**



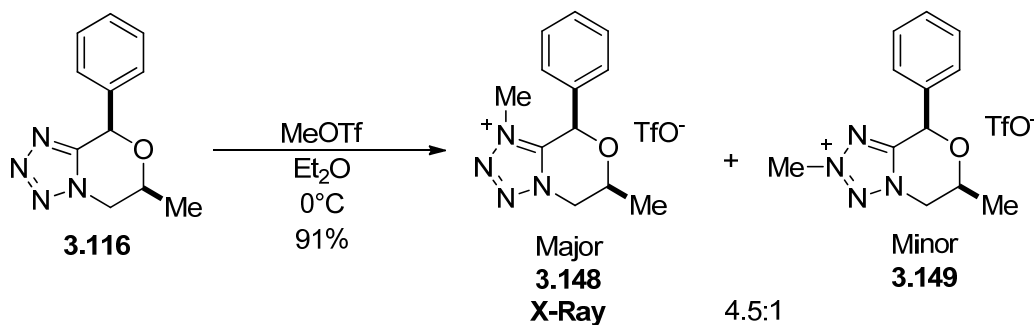
Super-Hydride[®] solution at 1.0 M in THF (0.127 mL, 0.127 mmol, 3.0 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole³ **3.22a** (20.0 mg, 0.0430 mmol) in ether (4.2 mL, 0.010 M) at 0 °C, then the mixture was stirred at 15 °C for 24 h. When the reaction was completed, it was quenched with methanol, evaporated and then, the residue was diluted with a solution made of 10:90 Et₃N:MeOH (3.5 mL (0.012 M)). Boc₂O (37.0 mg, 0.170 mmol, 4.0 equiv.) was added to the mixture, which was, then stirred at 45 °C for 12 h, and finally, evaporated under reduced pressure. The crude residue was purified by flash chromatography (EtOAc:hexanes 4:96 to 5:95) rendering the protected morpholine **3.143ab** as a colorless gum (22.4 mg, 99% overall) and as a mixture of racemic diastereoisomers (5:1). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.70-7.76 (m, 4H), 7.45-7.35 (m, 1H), 4.78 (brs, 1H), 3.91-3.75 (brs, 4H), 3.72-3.45 (brs, 3H), 1.53-1.49 (m, 9H), 1.10-1.08 (m, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm); Some signals are not seen because of the rotamers. Measurements need to be done at a different temperature. ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 532.5, [M+2-C₅H₉O₂]⁺: 432.4.

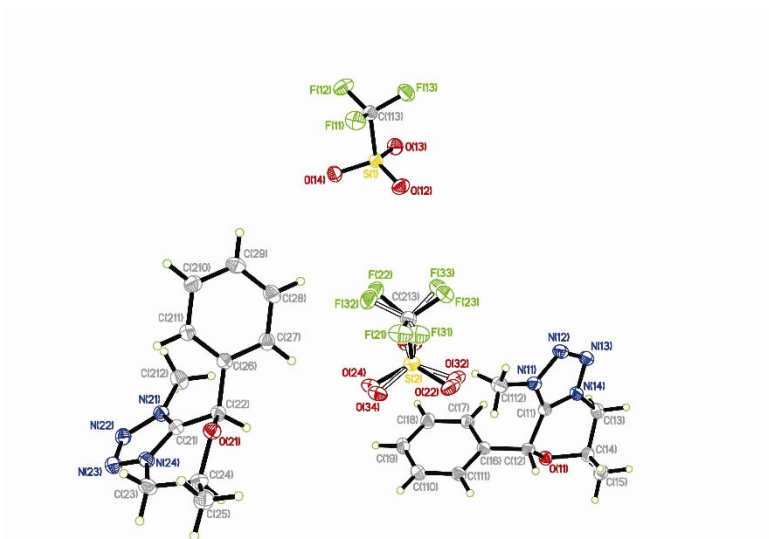
2-benzyl-6-methyl-2-phenylmorpholine (3.139')



LiAlD₄ (111 mg, 2.91 mmol, 15 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.23a1** (25 mg, 0.045 mmol) in ether (4.0 mL, 0.050 M) at room temperature, then the mixture was stirred and refluxed for 12 h. When the reaction was completed, it was quenched with methanol, then filtered over a small silica gel pad (1-2 cm) and eluted with 9:1 EtOAc:MeOH solvent mixture. Evaporation under reduced pressure yielded a colorless gum which was purified by flash chromatography on a small column (EtOAc, 100% to MeOH:EtOAc, 10:90). Remaining silica gel in the final product was precipitated with DCM and filtered off onto a cotton pad, rendering the deuterated morpholine **3.139'** as colorless gum (10 mg, 79%). ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 286.2.

cis-1,6-dimethyl-8-phenyl-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-1-ium trifluoromethanesulfonate (3.148) and *cis*-2,6-dimethyl-8-phenyl-6,8-dihydro-5H-tetrazolo[5,1-*c*][1,4]oxazin-2-ium trifluoromethanesulfonate (3.149)

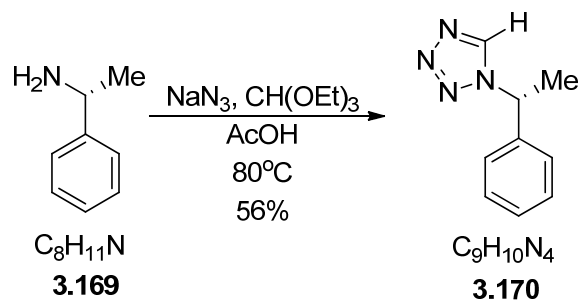




MeOTf (0.075 mL, 0.684 mmol, 1.06 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.116** (140 mg, 0.647 mmol) in ether (2.0 mL (0.32 M)) at room temperature with formation of white crystals. The mixture was stirred for 30 min and then 2.0 mL of hexanes was added to the reaction mixture and let stand for optimal precipitation. The liquid was removed by suction and the crystals were washed two times with 5.0 mL portions of 1:1 ether:hexanes mixture. Evaporation under reduced pressure yielded a white solid (223 mg, 91% for the mixture of regioimers **3.148** and **3.149**) which was purified by flash chromatography (EtOAc:acetone, 50:50) to afford **3.148** as a white solid (160 mg, only major regioimer was well isolated). Mixture of racemic regioimers (4.5:1): ^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm) 7.74 (dd, 18/11H, $J = 1.39$ Hz, $J = 6.81$ Hz), 7.63-7.50 (m, 37/11H), 6.64 (s, 9/11H), 6.40 (s, 2/11), 5.16-5.13 (m, 1H), 4.95-4.91 (m, 2/11H), 4.78-4.69 (m, 25/11H), 4.26-4.23 (m, 2/11H) 3.82 (s, 26/11H), 1.57 (d, 3H, $J = 5.79$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm) 149.5 (maj+min), 134.1 (min), 131.0 (maj), 130.8 (maj), 129.6 (min), 129.4 (maj), 129.1 (maj+min), 128.8 (min), 128.4 (maj), 74.5 (maj), 73.9 (min), 70.1 (maj), 69.6 (min), 52.6 (min), 52.3 (maj), 42.9 (min), 36.8 (maj), 16.9 (min), 16.7 9 (maj); ESI/MS (m/z) $[\text{M} (\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O})]^+$: 231.2 Major isomer only: ^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm) 7.73 (dd, 2H, $J = 1.65$ Hz, $J = 6.71$ Hz), 7.64-7.51 (m, 3H), 6.64 (s, 1H), 5.14 (dd, 1H, $J = 1.14$ Hz, $J = 10.0$ Hz), 4.78-4.68 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 1.56 (d, 3H, $J = 5.86$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm) 149.5, 131.0, 130.7, 129.4, 129.1, 74.5, 70.1, 52.3, 36.8, 16.7.

See X-Ray analysis where the major tetrazolium and its triflate counterion are seen.

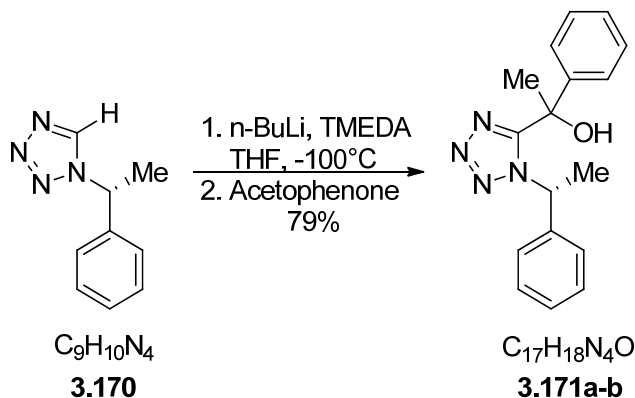
(R)-1-(1-phenylethyl)-1H-tetrazole (3.170)



(R)-1-phenylethylamine **3.169** (2.50 g, 20.6 mmol), triethyl orthoformate (5.49 mL, 33.0 mmol, 1.6 equiv.), and sodium azide (2.01 g, 30.9 mmol, 1.5 equiv.), were put into glacial acetic acid (20.6 mL, 1.00 M) and heated at 80 °C for 12 h. The mixture was cooled, and the volatile materials were removed by evaporation. The residue was diluted with water and extracted 3 times with ethyl acetate. The combined organic layers were washed successively with 1 N HCl, water, saturated NaHCO_3 , and brine, then were dried over Na_2SO_4 , and concentrated. Flash chromatography (EtOAc:hexanes, 25:75) rendered 1.65 g (46%) of tetrazole **3.170** as a white solid. ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 175.1.

See reference: (a) Rapp, R. *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 2139-2142. (b) Satoh, Y.; Marcopulos, N. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (11), 1759-1762. (c) Satoh, Y.; Moliterni, J. *Synlett* **1998**, *5*, 528-530.

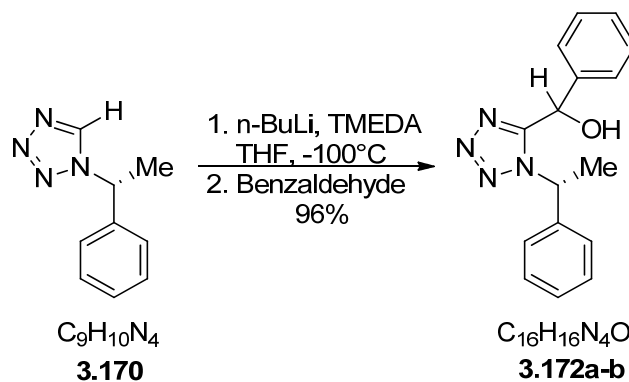
1-phenyl-1-(1-((R)-1-phenylethyl)-1H-tetrazol-5-yl)ethanol (3.171a-b)



n-Butyllithium 1.6 M in hexane (1.08 mL, 1.72 mmol) was added dropwise to a stirred solution of **3.170** (300 mg, 1.72 mmol) in TMEDA/THF 1:10 (8.60 mL, 0.200 M) at -100 °C (liquid N_2 /methanol:ether). After 5 min, acetophenone (0.201 mL, 1.72 mmol) was added, and the mixture was stirred for 30 min. The mixture was slowly allowed to reach room temperature, quenched by adding aqueous ammonium chloride, and extracted 3 times with ethyl acetate. The organic layers were combined, dried, and evaporated. Flash chromatography (EtOAc:hexanes, 25:75) yielded 400 mg (79%) of the diastereomers

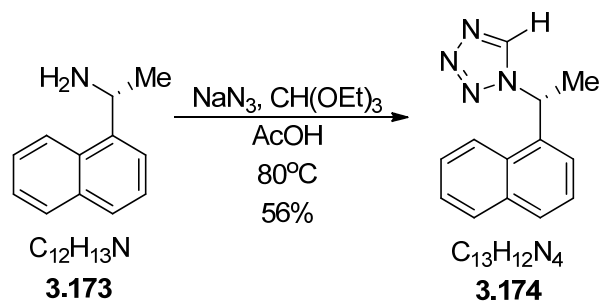
mixture of alcohol **3.171a-b** as a white solid. Mixture of racemic diastereomers (2:1): ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.40-7.00 (m, 9H), 6.64-6.61 (m, 1H), 5.73 (quartet, 2/3H, $J = 7.03$ Hz), 5.58 (quartet, 1/3H, $J = 7.04$ Hz), 2.10 (s, 3H), 2.01 (d, 1/3H, $J = 7.07$ Hz), 1.83 (d, 2/3H, $J = 7.01$ Hz); ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 295.0.

phenyl(1-((R)-1-phenylethyl)-1H-tetrazol-5-yl)methanol (3.172a-b)



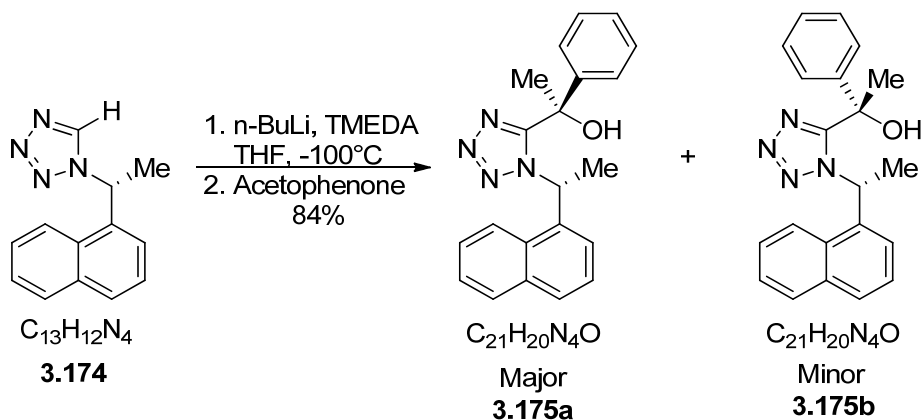
n-Butyllithium 1.6 M in hexane (0.736 mL, 1.18 mmol) was added to a stirred solution of **3.170** (205 mg, 1.18 mmol) in TMEDA/THF 1:10 (5.90 mL, 0.200 M) at -100 °C (liquid N_2 /methanol:ether). After 5 min., benzaldehyde (120 mg, 1.18 mmol) was added, and the mixture was stirred for 30 min. The mixture was slowly allowed to reach room temperature, quenched by adding aqueous ammonium chloride, and extracted 3 times with ethyl acetate. The organic layers were combined, dried, and evaporated. Flash chromatography (EtOAc:hexanes, 25:75) rendered 316 mg (96%) of the diastereomers mixture of alcohol **3.172a-b** as a white solid. Mixture of racemic diastereomers (1:1): ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.28-7.12 (m, 9H), 6.83-6.79 (m, 1H), 6.23 (s, 1/2H), 6.19 (s, 1/2H), 5.72 (quartet, 1/2H, $J = 7.07$ Hz), 5.57 (quartet, 1/2H, $J = 6.99$ Hz), 1.84 (d, 3/2H, $J = 7.02$ Hz), 1.66 (d, 3/2H, $J = 7.08$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 156.1, 156.0, 138.6, 138.2, 137.8, 137.5, 128.73, 128.71, 128.7 (2 isomers), 128.52, 128.46, 128.4, 128.2, 126.7, 126.5, 125.9 (2 isomers), 66.45, 66.38, 58.5, 58.4, 22.0, 21.4. ESI/MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 295.0.

(R)-1-(1-(naphthalen-1-yl)ethyl)-1H-tetrazole (3.174)



(R)-1-(naphthalen-1-yl)ethanamine **3.173** (500 mg, 2.92 mmol), triethyl orthoformate (0.777 mL, 4.67 mmol, 1.6 equiv.), and sodium azide (456 mg, 7.00 mmol, 2.4 equiv.), were put into glacial acetic acid (3.0 mL, 1.0 M) and heated at 80 °C for 12 h. The mixture was cooled, and the volatile materials were removed by evaporation. The residue was diluted with water and extracted 3 times with ethyl acetate. The combined organic layers were washed successively with 1 N HCl, water, saturated NaHCO₃, and brine, then were dried over Na₂SO₄ and concentrated. Flash chromatography (EtOAc:hexanes, 25:75) yielded 365 mg (56%) of the tetrazole **3.174** as a white solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.24 (s, 1H), 7.91-7.88 (m, 2H), 7.85-7.78 (m, 1H), 7.52-7.48 (m, 4H), 6.66 (quartet, 1H, *J* = 6.96 Hz), 2.14 (d, 1H, *J* = 6.98 Hz), ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 141.6, 133.9, 132.7, 130.2, 129.2, 127.4, 126.3, 125.2, 124.1, 121.7, 55.1, 20.9; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: [M-69: C₁₀H₇CHCH₃]⁺: 155.2, [M+C₁₀H₇CHCH₃]⁺: 379.0.

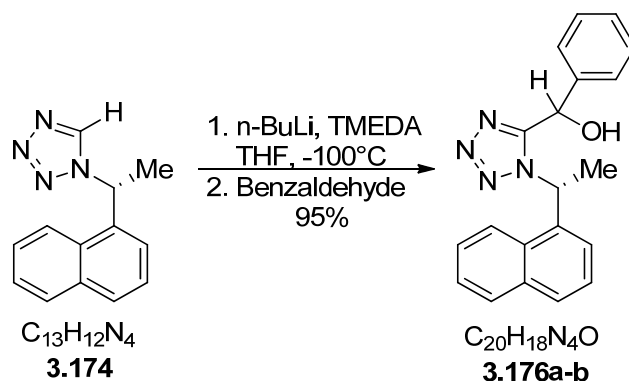
(R)-1-(1-((R)-1-(naphthalen-1-yl)ethyl)-1H-tetrazol-5-yl)-1-phenylethanol and (S)-1-(1-((R)-1-(naphthalen-1-yl)ethyl)-1H-tetrazol-5-yl)-1-phenylethanol (3.175a and 3.175b)



n-Butyllithium 1.6 M in hexane (0.418 mL, 0.669 mmol) was added dropwise to a stirred solution of **3.174** (150 mg, 0.669 mmol) in TMEDA/THF 1:10 (3.34 mL, 0.200 M) at -100 °C (liquid

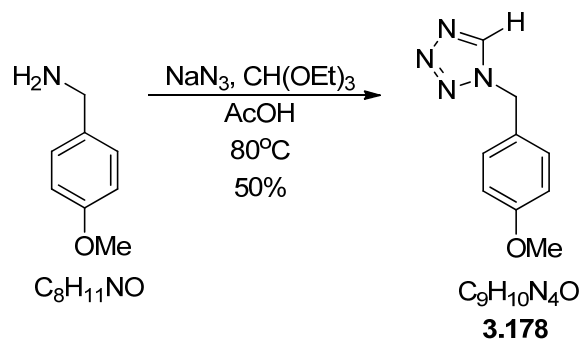
N₂/methanol:ether). After 5 min., acetophenone (78 μL, 0.67 mmol) was added, and the mixture was stirred for 30 min. The mixture was slowly allowed to reach room temperature, quenched by adding aqueous ammonium chloride, and extracted 3 times with ethyl acetate. The organic layers were combined, dried, and evaporated. Flash chromatography (EtOAc:hexanes, 25:75) rendered 230 mg (56%) of the diastereomers mixture of alcohols **3.175a** and **3.175b** as a white solid. Mixture of racemic diastereomers (2:1): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.89-8.81 (m, 2/3H), 8.79-8.75 (m, 1/3H), 8.72-8.68 (m, 2/3H), 7.60-7.45 (m, 2H), 7.43-7.28 (m, 11/3H), 7.15-7.08 (m, 2/3H), 6.85-6.81 (m, 2H), 6.65 (quartet, 2/3H, *J* = 7 Hz), 5.55-5.49 (m, 2H), 5.35 (quartet, 1/3H, *J* = 7 Hz), 2.06 (s, 2H), 1.99 (d, 2H, *J* = 7 Hz), 1.60 (d, 1H, *J* = 7 Hz), 1.56 (s, 1H), ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 345.2. See X-Ray for compound **3.190** where the relative stereochemistry of the major product is determined.

(1-((R)-1-(naphthalen-1-yl)ethyl)-1H-tetrazol-5-yl)(phenyl)methanol (3.176a-b)



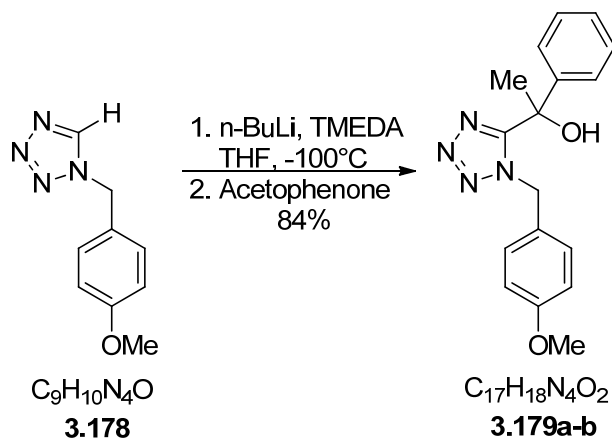
n-Butyllithium 1.6 M in hexane (0.418 mL, 0.669 mmol) was added dropwise to a stirred solution of **3.174** (150 mg, 0.669 mmol) in TMEDA/THF 1:10 (3.34 mL, 0.20 M) at -100 °C (liquid N₂/methanol:ether). After 5 min., benzaldehyde (68 μL, 0.67 mmol) was added, and the mixture was stirred for 30 min. The mixture was slowly allowed to reach room temperature, quenched by adding aqueous ammonium chloride, and extracted 3 times with ethyl acetate. The organic layers were combined, dried, and evaporated. Flash chromatography (EtOAc:hexanes, 25:75) rendered 210 mg (95%) of the diastereomers mixture of alcohol **3.176a-b** as a white solid. Mixture of racemic diastereomers (2:1): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.00-7.90 (m, 2/3H), 7.81-7.73 (m, 1H), 7.74-6.68 (m, 2/3H), 6.67-6.60 (m, 1/3H), 7.51-7.30 (m, 8/3H), 7.30-7.11 (m, 1H), 7.10-6.91 (m, 11/3H), 6.90-6.70 (m, 2H), 6.61-6.55 (quartet, 2/3H, *J* = 7 Hz), 6.54-6.45 (quartet, 1/3H, *J* = 7 Hz), 6.10 (s, 1/3H), 6.05 (s, 2/3H), 1.99 (d, 1H, *J* = 6.96 Hz), 1.85 (d, 2H, *J* = 6.96 Hz), ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 331.2.

1-(4-methoxybenzyl)-1H-tetrazole (3.178)



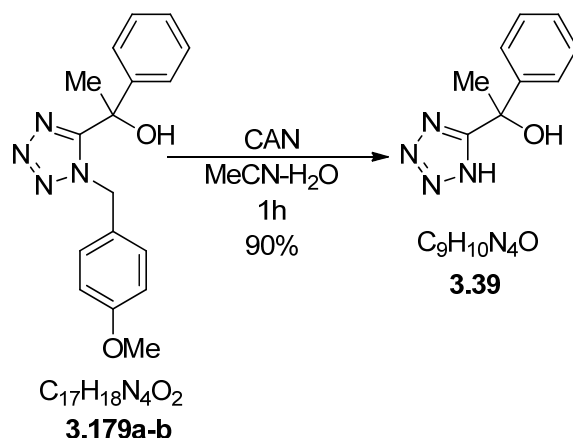
4-Methoxybenzylamine (5.00 g, 36.4 mmol), triethyl orthoformate (9.70 mL, 58.3 mmol, 1.6 equiv.), and sodium azide (3.55 g, 54.7 mmol, 1.5 equiv.), were put into in glacial acetic acid (36 mL, 1.0 M) and heated at $80^\circ C$ for 12 h. The mixture was cooled, and the volatile materials were removed by evaporation. The residue was diluted with water and extracted 3 times with ethyl acetate. The combined organic layers were washed successively with 1 N HCl, water, saturated $NaHCO_3$ and brine, then were dried over Na_2SO_4 , and concentrated. Flash chromatography (EtOAc:DCM:hexanes, 30:5:65 to 50:5:45) rendered 3.46 g (50%) of the tetrazole **3.178** as a white solid. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 8.47 (s, 1H), 7.28 (dd, 2H, $J = 2.06$ Hz, 6.65), 6.95 (dd, 2H, $J = 2.09$ Hz, 6.64 Hz), 5.55 (s, 2H), 3.84 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, DEPT-135) δ (ppm) 160.0 C, 141.8 CH, 129.6 CH, 124.2 C, 114.4 CH, 55.0 CH_3 , 51.5 CH_2 ; FTIR (thin film) ($CHCl_3$, cm^{-1}) 3131, 2959, 2838, 1612, 1586, 1515, 1252, 1178, 1100, 1028, 823, 768; ESI/MS (m/z) [$M-69: MeOC_6H_4-CH_2$] $^+$: 121.1, [$2M+Na$] $^+$: 403.2.

1-(1-(4-methoxybenzyl)-1H-tetrazol-5-yl)-1-phenylethanol (**3.179a-b**)



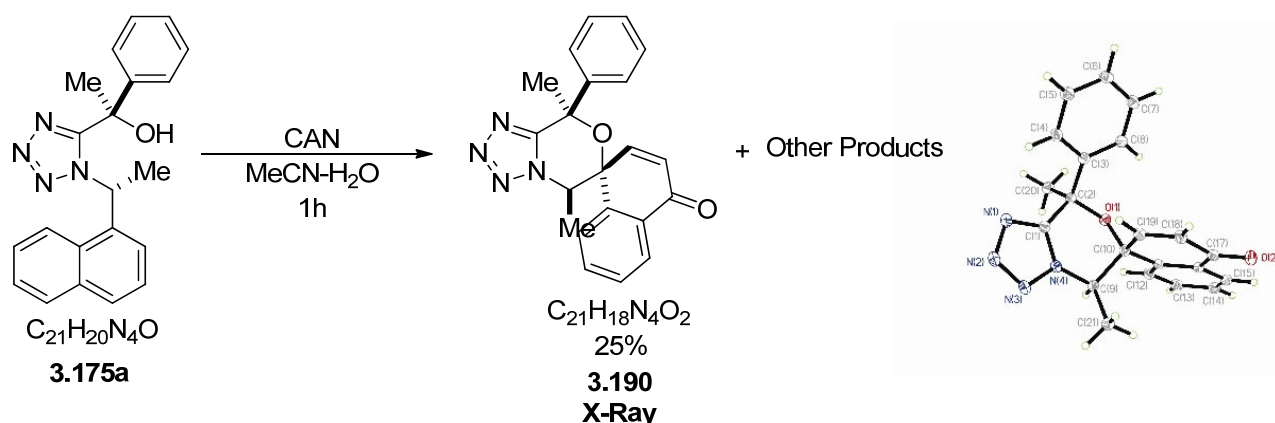
n-Butyllithium 1.6 M in hexane (0.986 mL, 1.58 mmol) was added dropwise to a stirred solution of **3.178** (300 mg, 1.58 mmol) in TMEDA/THF 1:10 (7.90 mL, 0.200 M) at -100 °C (liquid N₂/methanol:ether). After 5 min, acetophenone (190 mg, 1.58 mmol) was added, and the mixture was stirred for 30 min. The mixture was slowly allowed to reach room temperature, quenched by adding aqueous ammonium chloride, and extracted 3 times with ethyl acetate. The organic layers were combined, dried, and evaporated. Flash chromatography (EtOAc:hexanes, 25:75) rendered 413 mg (84%) of the alcohol **3.179a-b** as a white solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.35-7.28 (m, 5H), 6.92 (d, 2H, *J* = 8.66 Hz), 6.71 (d, 2H, *J* = 8.69 Hz), 5.31 (d, 1H, *J* = 14.7 Hz), 5.23 (d, 1H, *J* = 14.7 Hz), 3.76 (s, 3H), 3.30-3.24 (brs, 1H), 2.14 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ (ppm) 159.9 C, 158.5 C, 143.3 C, 130.3 CH, 129.2 CH, 128.4 CH, 126.2 C, 125.0 CH, 114.3 CH, 72.5 C, 55.7 CH₃, 51.8 CH₂, 32.5 CH₃; FTIR (thin film) (CHCl₃, cm⁻¹) 3307, 2997, 2938, 2837, 1614, 1515, 1448, 1372, 1305, 1253, 1178, 1143, 1109, 1073, 1031, 933, 826, 767, 742, 702; ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 311.0, [M+Na]⁺: 333.2, [M-189: MeOC₆H₄-CH₂]⁺: 121.1.

1-phenyl-1-(1H-tetrazol-5-yl)ethanol (**3.39**)



CAN (353 mg, 0.644 mmol, 2.0 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.179a-b** (100 mg, 0.322 mmol) in CH_3CN/H_2O 9:1 (1.60 mL, 0.200 M) at 0 °C. The mixture was slowly allowed to reach room temperature for 60 min. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the crude solid was then purified by flash chromatography on a small column (MeOH:EtOAc, 10:90 to 30:70). Remaining silica gel in the final product was precipitated in EtOAc/DCM 1:1 solution and filtered off onto a cotton pad rendering **3.39** as white solid (55 mg, 90%). 1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.52 (d, 2H, $J = 7.32$ Hz), 7.35 (t, 2H, $J = 7.52$ Hz), 7.29-7.26 (m, 1H), 2.03 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 163.2, 145.0, 128.4, 127.7, 125.0, 71.2, 29.1; FTIR (thin film) ($CHCl_3$, cm^{-1}) 3350, 2986, 2929, 2855, 1548, 1494, 1447, 1373, 1216, 1146, 1073, 1029, 914, 746, 697, 666; ESI/MS (m/z) $[M+1]^+$: 191.1, $[M+Na]^+$: 213.1; HRMS (ESI) for $C_9H_{11}N_4O$: calcd. $[M+1]^+$ 191.09274; found 191.09309; for $C_9H_{10}N_4NaO$: calcd. $[M+Na]^+$ 213.07468; found 213.07411.

(1R,5'R,8'R)-5',8'-dimethyl-8'-phenyl-5',8'-dihydro-4H-spiro[naphthalene-1,6'-tetrazolo[5,1-c][1,4]oxazin]-4-one (**3.190**)



Note: This reaction is not yet optimized.

CAN (167 mg, 0.305 mmol, 5.0 equiv.) was added to a stirred solution of tetrazole **3.175a** (21.0 mg, 0.0647 mmol) in CH₃CN/H₂O 9:1 (0.610 mL, 0.100 M) at 0 °C. The mixture was slowly allowed to reach room temperature for 2 h. The reaction mixture was diluted with dichloromethane (5 mL). The organic phase was washed successively with saturated NaHCO₃ and brine, then was dried over Na₂SO₄ and concentrated. Flash chromatography (EtOA:hexanes, 15:75 to 25:75) rendered 5.5 mg (25%) of **3.190** as colorless crystals. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.24 (dd, 1H, *J* = 1.01 Hz, *J* = 7.82 Hz), 7.92 (d, 1H, *J* = 7.59 Hz), 7.83 (ddd, 1H, *J* = 1.37 Hz, *J* = 7.63 Hz, *J* = 7.63 Hz), 7.78 (dd, 2H, *J* = 1.67 Hz, *J* = 7.97 Hz), 7.67 (ddd, 1H, *J* = 1.11 Hz, *J* = 7.89 Hz, *J* = 7.89 Hz), 7.38-7.30 (m, 3H), 6.19 (d, 1H, *J* = 10.8 Hz), 6.14 (d, 1H, *J* = 10.8 Hz), 4.94 (quartet, 1H, *J* = 6.75 Hz), 2.04 (s, 3H), 1.39 (d, 3H, *J* = 3.37 Hz). ESI/MS (*m/z*) [M+1]⁺: 359.2. See X-Ray analysis for the stereochemistry confirmation.

3.2 Computational Details

See Figure 3.2 and Figure 3.3 (Chapter 3)

3.26 (Anion-Oxabicyclic)				Benzyl Bromide				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 151 Number of basis functions: 429 Charge : -1 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 96 Number of basis functions: 251 Multiplicity: 1				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
Total Vibrations	548.7455	22.2441	124.5869	186.4238				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	175.7316	12.4716				
Rotation		3.7184	135.6639	12.4716				
Totals		580.9054	435.9824	211.3671				
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 580.9054 Entropy Correction (Hv-Tsv) 450.9172				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 330.9753 Entropy Correction (Hv-Tsv) 227.2902				
C1	-0.036699278	0.117366007	0.143717686		H1	-0.792251599	-0.483729656	2.146124153
C2	1.726424548	1.641735051	-0.378432025		C2	-1.296654436	-0.289836385	1.205129923
C3	2.824565102	0.678481572	0.112934683		C3	-2.593038222	0.217315350	-1.205993777
C4	0.902808658	-0.915799067	0.094239665		C4	-0.633995046	-0.550057558	0.000000000
H5	3.177256113	0.992360409	1.104746073		C5	-2.593038222	0.217315350	1.205993777
H6	1.543753252	1.434380057	-1.444855284		C6	-3.244523795	0.472811470	0.000000000
H7	3.678519671	0.676901255	-0.573761674		C7	-1.296654436	-0.289836385	-1.205129923
N8	2.248387332	-0.640254546	0.160215446		H8	-3.095567937	0.410709480	2.147038920
N9	2.956007777	-1.810746009	0.007785069		H9	-4.254568513	0.866791690	0.000000000
N10	2.066131518	-2.737201589	-0.101126066		H10	-0.792251599	-0.483729656	-2.146124153
N11	0.802826585	-2.267109395	-0.053606729		H11	-3.095567937	0.410709480	-2.147038920
C12	-1.452794080	0.049488656	0.070733795		C12	0.747482943	-1.113633293	0.000000000
C13	-4.308596085	-0.057608052	-0.083085075		H13	0.960430649	-1.698390369	-0.890501884
C14	-2.151500768	-1.189151249	-0.056392098		H14	0.960430649	-1.698390369	0.890501884
C15	-2.255152803	1.226166381	0.128920805		Br15	2.159196388	0.305473088	0.000000000
C16	-3.640619010	1.163742856	0.051042878					
C17	-3.534632768	-1.226475504	-0.133289780					
H18	-1.577583852	-2.106416096	-0.098959036					
H19	-1.762055354	2.184327312	0.234884537					
H20	-4.212191148	2.088038262	0.097710824					
H21	-4.025760978	-2.191358372	-0.234632166					
H22	-5.391082812	-0.100410117	-0.143688892					
C23	2.120057524	3.098029082	-0.185532093					
H24	2.251258360	3.314768645	0.878533578					
H25	3.056436541	3.320866922	-0.706948915					
O26	0.530690884	1.412783024	0.347394927					
H27	1.339284410	3.755603909	-0.574213141					
G°= -720.023987 a.u.				G°= -2845.094460 a.u.				

See Table 3.2 (Chapter 3)

3.23b1A				3.24b1A					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 128 Number of basis functions: 381 Multiplicity: 1				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 128 Number of basis functions: 381 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
Total Vibrations	880.2879	33.7385	188.8089	283.4207	Total Vibrations	880.5934	33.7727	188.7356	283.5457
Ideal Gas		2.4789			Ideal Gas		2.4789		
Translation		3.7184	180.1341	12.4716	Translation		3.7184	180.1341	12.4716
Rotation		3.7184	143.4594	12.4716	Rotation		3.7184	143.4141	12.4716
Totals		923.9422	512.4024	308.3639	Totals		924.2819	512.2838	308.4890
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 923.9422 Entropy Correction (Hv-Tsv) 771.1694				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 924.2819 Entropy Correction (Hv-Tsv) 771.5445					
C1	-0.481064739	0.222958774	0.145383525		C1	-0.551788875	-0.215875854	0.083154656	
C2	-0.544914230	0.005861707	-2.278000840		C2	0.769387169	0.033946357	-2.012494214	
C3	0.326594921	-1.257146690	-2.328390882		C3	0.276759792	1.472295481	-2.220119459	
C4	-0.052816011	-1.226697168	0.137692146		C4	-0.280671919	1.265586351	0.185144121	
H5	1.362041542	-1.005011614	-2.581089786		H5	-0.646050866	1.488849904	-2.810327786	
H6	-1.598552712	-0.293598069	-2.177965765		H6	1.733497088	0.072038613	-1.490322868	
H7	-0.051715166	-1.984596249	-3.051517257		H7	1.028962510	2.097015576	-2.707745274	
N8	0.288952443	-1.853065839	-1.002483472		N8	0.029923460	2.005912105	-0.892267569	
N9	0.633140869	-3.128430732	-0.711440925		N9	0.214307317	3.288618702	-0.502024899	
N10	0.489482306	-3.252659543	0.569633582		N10	0.005293416	3.303312151	0.776339207	
N11	0.064076090	-2.088078310	1.134230692		N11	-0.298931097	2.060652125	1.242760545	
C12	-0.362928243	0.878484819	-3.509581327		C12	0.914507530	-0.721968188	-3.324068867	
H13	-0.618109849	0.322768659	-4.418438453		H13	1.646184465	-0.227961680	-3.972438208	
H14	-1.012211343	1.756275401	-3.447390301		H14	1.256760612	-1.742190089	-3.130383782	
O15	-0.165767572	0.788335794	-1.139932292		O15	-0.179711599	-0.695058657	-1.224976416	
C16	-1.980449927	0.387116832	0.459777173		H16	-0.045664958	-0.771932958	-3.848336879	
C17	-4.682743891	0.824086412	1.091218445		C17	-2.058116279	-0.496887066	0.253945294	
C18	-2.645955851	-0.461011050	1.354055680		C18	-4.771193692	-1.104838436	0.641299360	
C19	-2.679648473	1.461479594	-0.106299924		C19	-2.770391683	0.080279538	1.313851422	
C20	-4.022756319	1.675431661	0.203864738		C20	-2.715290168	-1.382024384	-0.608250916	
C21	-3.988496315	-0.240523792	1.666783277		C21	-4.064753340	-1.682406245	-0.413682275	
H22	-2.115091863	-1.292878710	1.806206258		C22	-4.118718257	-0.222140164	1.503458846	
H23	-2.165735068	2.127122582	-0.792264162		H23	-2.275536927	0.782321415	1.978033963	
H24	-4.552443400	2.509885444	-0.248532403		H24	-2.169392548	-1.827151573	-1.431264842	
H25	-4.491228767	-0.908382442	2.361178115		H25	-4.563224320	-2.369631328	-1.092497279	
H26	-5.729062079	0.990229042	1.332996951		H26	-4.659724826	0.239620395	2.325107200	
H27	0.674367233	1.220816834	-3.585280549		H27	-5.822303150	-1.337730721	0.789381578	
C28	0.351675566	1.036387998	1.180260863		C28	0.229239550	-1.007859569	1.180043634	
H29	0.090659704	0.652301329	2.171254765		H29	-0.126062982	-2.041211848	1.114026084	
H30	-0.017412282	2.066181171	1.122501464		H30	-0.089973132	-0.615382740	2.151069735	
C31	1.852437866	1.002466370	0.980321873		C31	1.737450054	-0.974086995	1.062091189	
C32	4.642747211	0.947632048	0.625905327		C32	4.539114925	-0.921421180	0.798953547	
C33	2.478666708	1.889588968	0.093384869		C33	2.491957286	0.051737275	1.650355099	
C34	2.646102964	0.089612310	1.688006800		C34	2.411067887	-1.978874598	0.351972670	
C35	4.030476969	0.060209892	1.511515115		C35	3.799820551	-1.954137135	0.218784874	
C36	3.861991974	1.863555329	-0.083151919		C36	3.881228838	0.078981415	1.517340231	
H37	1.873955462	2.602506777	-0.460481927		H37	1.985243913	0.832281920	2.211357203	
H38	2.172120683	-0.607052746	2.373923094		H38	1.837606213	-2.785568806	-0.098157800	
H39	4.628918743	-0.655397783	2.069134178		H39	4.304561736	-2.744043982	-0.331719179	
H40	4.331518063	2.561805822	-0.771605434		H40	4.449811915	0.881266985	1.980187782	
H41	5.721038645	0.929015089	0.490780768		H41	5.621190175	-0.901425014	0.699515422	
$G^\circ = -990.645827$ a.u.				$G^\circ = -990.641919$ a.u.					

See Table 3.2 (Chapter 3)

E.T. 1A					E.T. 2A				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 136 Number of basis functions: 416 Charge : -1 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 136 Number of basis functions: 416 Charge : -1 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
Total Vibrations	868.3248	39.2698	225.8665	321.0730	Total Vibrations	867.4505	39.5181	227.2719	322.4198
Ideal Gas		2.4789			Ideal Gas		2.4789		
Translation		3.7184	182.9944	12.4716	Translation		3.7184	182.9944	12.4716
Rotation		3.7184	148.3905	12.4716	Rotation		3.7184	148.3044	12.4716
-----					-----				
Totals		917.5103	557.2515	346.0162	Totals		916.8844	558.5707	347.3630
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 917.5103 Entropy Correction (Hv-Tsv) 751.3658					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 916.8844 Entropy Correction (Hv-Tsv) 750.3465				
C1	-1.254452704	0.392182660	-0.027183815		C1	1.130231148	-1.035841604	0.261861975	
C2	-2.523184564	-0.196240759	-1.986217705		C2	2.883142201	0.486257712	0.955750685	
C3	-2.919310478	-1.573259859	-1.420399374		C3	3.768483254	0.102126801	-0.245443404	
C4	-2.069317994	-0.536460026	0.682182466		C4	1.666766979	-0.968053950	-1.049669942	
H5	-2.269231530	-2.353319863	-1.838758629		H5	4.498815729	-0.662291959	0.055693766	
H6	-3.292282644	0.535481408	-1.689150923		H6	2.295288049	1.372598606	0.676674602	
H7	-3.959537708	-1.820642967	-1.660025972		H7	4.312669222	0.970881154	-0.632016918	
N8	-2.769687671	-1.500008636	0.015086310		N8	2.891802584	-0.403087037	-1.271764189	
N9	-3.477559341	-2.246531126	0.917437115		N9	3.154717267	-0.403479986	-2.615170116	
N10	-3.186951558	-1.753274604	2.076411304		N10	2.122183540	-0.953136904	-3.166368166	
N11	-2.327892075	-0.706455985	1.994369013		N11	1.179542064	-1.318787925	-2.262428445	
C12	-2.372281286	-0.217140045	-3.499738096		C12	3.704119695	0.789965580	2.200436153	
H13	-3.308562557	-0.518855543	-3.984687557		H13	4.394931881	1.620980645	2.016843050	
H14	-2.095826832	0.777396400	-3.863261894		H14	3.040825057	1.065738473	3.025506050	
O15	-1.265849343	0.189298871	-1.436020231		O15	2.015258979	-0.589502779	1.283210684	
C16	-0.955438388	1.734258590	0.419405827		C16	4.282062261	-0.091094750	2.502581224	
C17	-0.351205915	4.382987158	1.261421168		C17	0.125313253	-1.956153358	0.726342546	
C18	-0.565939708	2.733355393	-0.505568219		C18	-1.830776604	-3.784270292	1.690577312	
C19	-1.018464353	2.104846652	1.788415038		C19	-0.105060692	-2.130871379	2.115417967	
C20	-0.724424357	3.403499113	2.189032976		C20	-0.665777568	-2.727542797	-0.165518726	
C21	-0.273654029	4.028131475	-0.087890716		C21	-1.618289447	-3.616908876	0.316668129	
H22	-0.498756279	2.472232445	-1.555471147		C22	-1.063315061	-3.027249176	2.579722258	
H23	-1.321256711	1.362051428	2.519161182		H23	0.491206914	-1.560575281	2.819361809	
H24	-0.791892041	3.656101358	3.246180776		H24	-0.510669461	-2.617923303	-1.233359507	
H25	0.019334939	4.770341531	-0.829001137		H25	-2.206244470	-4.193379866	-0.395714840	
H26	-0.121718884	5.395894481	1.584718336		H26	-1.208083426	-3.137932682	3.653689495	
H27	-1.583345581	-0.919101927	-3.791580379		H27	-2.578893148	-4.483716205	2.056684274	
C28	0.917282252	-1.026232015	0.284681159		C28	-0.384633685	1.276483982	0.139852954	
H29	0.323848225	-1.568712503	-0.431408110		H29	0.418693886	1.520059616	-0.536193705	
H30	0.620241472	-1.075058096	1.320703193		H30	-0.124140818	1.066734056	1.164907638	
Br31	2.396116289	-2.989221172	0.547867117		Br31	-0.768884142	3.617295526	0.646208447	
C32	1.808279738	0.022930017	-0.173329352		C32	-1.611542712	0.738892888	-0.411975837	
C33	3.554809978	2.045213315	-1.067566977		C33	-4.005627749	-0.275203307	-1.488154142	
C34	2.458273415	0.873248156	0.741771891		C34	-1.798746278	0.661355686	-1.806106169	
C35	2.048086685	0.215132077	-1.548179076		C35	-2.646869546	0.287404054	0.430434717	
C36	2.910354662	1.213728327	-1.988674120		C36	-3.830011594	-0.211743001	-0.102591678	
C37	3.318604386	1.872973431	0.298712613		C37	-2.982154443	0.156574146	-2.336282038	
H38	2.281306606	0.737274603	1.804907862		H38	-1.000994100	0.987637687	-2.466535382	
H39	1.546260386	-0.430163759	-2.262720483		H39	-2.512854512	0.341062336	1.506835378	
H40	3.084115673	1.345005802	-3.054627196		H40	-4.616658438	-0.558831071	0.563030480	
H41	3.806487920	2.522339265	1.021758769		H41	-3.105094209	0.095919159	-3.414874768	
H42	4.230070650	2.825056479	-1.412304278		H42	-4.931212378	-0.667083472	-1.903913920	
G°= -1002.071350 a.u.					G°= -1002.072110 a.u.				

See Table 3.2 (Chapter 3)

3.23b1B	3.24b1B																																																												
<p>SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program</p> <p>Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 228 Number of basis functions: 632 Multiplicity: 1</p> <p>Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>874.6126</td> <td>33.7987</td> <td>189.5502</td> <td>284.4726</td> </tr> <tr> <td> Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td> Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>180.1341</td> <td>12.4716</td> </tr> <tr> <td> Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>143.4850</td> <td>12.4716</td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td>918.3270</td> <td>513.1693</td> <td>309.4158</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 918.3270 Entropy Correction (Hv-Tsv) 765.3256</p>	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Total Vibrations	874.6126	33.7987	189.5502	284.4726	Ideal Gas		2.4789			Translation		3.7184	180.1341	12.4716	Rotation		3.7184	143.4850	12.4716	Totals	918.3270	513.1693	309.4158		<p>SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program</p> <p>Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 228 Number of basis functions: 632 Multiplicity: 1</p> <p>Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>874.1824</td> <td>33.8900</td> <td>189.3578</td> <td>284.9912</td> </tr> <tr> <td> Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td> Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>180.1341</td> <td>12.4716</td> </tr> <tr> <td> Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>143.4137</td> <td>12.4716</td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td>917.9881</td> <td>512.9056</td> <td>309.9344</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 917.9881 Entropy Correction (Hv-Tsv) 765.0653</p>	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Total Vibrations	874.1824	33.8900	189.3578	284.9912	Ideal Gas		2.4789			Translation		3.7184	180.1341	12.4716	Rotation		3.7184	143.4137	12.4716	Totals	917.9881	512.9056	309.9344	
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K																																																									
Total Vibrations	874.6126	33.7987	189.5502	284.4726																																																									
Ideal Gas		2.4789																																																											
Translation		3.7184	180.1341	12.4716																																																									
Rotation		3.7184	143.4850	12.4716																																																									
Totals	918.3270	513.1693	309.4158																																																										
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K																																																									
Total Vibrations	874.1824	33.8900	189.3578	284.9912																																																									
Ideal Gas		2.4789																																																											
Translation		3.7184	180.1341	12.4716																																																									
Rotation		3.7184	143.4137	12.4716																																																									
Totals	917.9881	512.9056	309.9344																																																										
<p>C1 -0.470659741 0.240046133 0.110115778 C2 -0.579438413 -0.332821584 -2.254130534 C3 0.263013367 -1.607864413 -2.130968878 C4 -0.056550688 -1.198127672 0.310756572 H5 1.293483211 -1.427703332 -2.447940973 H6 -1.634594458 -0.589672248 -2.092519381 H7 -0.156041784 -2.425327419 -2.720070229 N8 0.253986319 -1.992474909 -0.727478832 N9 0.588931655 -3.210583587 -0.252081710 N10 0.471979398 -3.139312137 1.031780918 N11 0.072621971 -1.899695848 1.421026717 C12 -0.408491102 0.338387523 -3.605261173 H13 -0.687255480 -0.345619193 -4.411349396 H14 -1.044748594 1.222481243 -3.669874882 O15 -0.166496148 0.603350265 -1.249251591 C16 -1.966466684 0.462389481 0.409002968 C17 -4.656813799 1.011468885 0.988065009 C18 -2.640136143 -0.259872736 1.398794541 C19 -2.651982604 1.468905946 -0.280303759 C20 -3.988868588 1.738159795 0.003912518 C21 -3.976932194 0.015654979 1.685075654 H22 -2.122541945 -1.036488280 1.948426521 H23 -2.134498842 2.036791402 -1.043660304 H24 -4.507729449 2.517896079 -0.543009730 H25 -4.485701323 -0.554498758 2.454362099 H26 -5.697334028 1.220798819 1.209677767 H27 0.629467562 0.647523623 -3.750119060 C28 0.373251909 1.189991028 1.009228233 H29 0.119034755 0.954898104 2.044995587 H30 0.010195251 2.200749395 0.806801000 C31 1.872768294 1.125650121 0.813071204 C32 4.660621733 1.024401300 0.470433178 C33 2.499681137 1.888525538 -0.179323674 C34 2.665804154 0.316725809 1.635014451 C35 4.048453828 0.263589488 1.464151010 C36 3.881301132 1.839083358 -0.350793350 H37 1.898450448 2.523204568 -0.820844696 H38 2.195269901 -0.279501056 2.408863032 H39 4.645631792 -0.370419193 2.110221809 H40 4.350493600 2.439664282 -1.122699338 H41 5.736419565 0.987127336 0.338984762</p>	<p>C1 -0.561721697 -0.206934237 0.069071324 C2 0.799459681 0.074657420 -1.998053618 C3 0.347931227 1.527503983 -2.178703662 C4 -0.292679380 1.271770456 0.203831461 H5 -0.548707980 1.584651601 -2.801649016 H6 1.747989534 0.071599347 -1.450821582 H7 1.133407523 2.145053671 -2.615845010 N8 0.060565695 2.029915912 -0.845657627 N9 0.236219202 3.300154695 -0.421936941 N10 -0.015445013 3.291550434 0.844866455 N11 -0.341265175 2.044748985 1.273844082 C12 0.960580117 -0.644648976 -3.325776517 H13 1.716153546 -0.146320393 -3.938856775 H14 1.278449994 -1.674671013 -3.157980580 O15 -0.189457345 -0.650152366 -1.251860173 H16 0.014900146 -0.657523952 -3.873280572 C17 -2.066839254 -0.497906780 0.229653616 C18 -4.774721124 -1.128852744 0.597114484 C19 -2.789144002 0.064845104 1.287616364 C20 -2.711482041 -1.382510096 -0.639659561 C21 -4.058100265 -1.694310050 -0.454760256 C22 -4.134817624 -0.247872424 1.466762330 H23 -2.306501340 0.763009740 1.960785827 H24 -2.159515701 -1.819083367 -1.460625549 H25 -4.546087727 -2.380619321 -1.138221851 H26 -4.683200847 0.203792216 2.286011322 H27 -5.822620789 -1.369812621 0.737056079 C28 0.214632681 -1.019889984 1.154206615 H29 -0.142936255 -2.048754703 1.073466739 H30 -0.104554441 -0.639170120 2.127306042 C31 1.722869797 -0.994143894 1.045891229 C32 4.523762180 -0.961573256 0.800418755 C33 2.479343292 0.033146927 1.624568082 C34 2.395165924 -2.012808155 0.359223856 C35 3.783154258 -1.998886844 0.235410132 C36 3.867705460 0.051622095 1.498401054 H37 1.977988944 0.820897683 2.175928441 H38 1.822601634 -2.822534100 -0.080909691 H39 4.286158776 -2.799884145 -0.295631260 H40 4.436982765 0.855569593 1.951853191 H41 5.604032625 -0.948822645 0.707189704</p>																																																												
$G^{\circ} = -990.900086$ a.u.	$G^{\circ} = -990.896569$ a.u.																																																												

See Table 3.2 and Figure 3.4 (Chapter 3)

E.T. 1B					E.T. 2B				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 247 Number of basis functions: 680 Charge: -1 Multiplicity: 1					Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 247 Number of basis functions: 680 Charge: -1 Multiplicity: 1				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE	Enthalpy	Entropy	Cv	Term	ZPE	Enthalpy	Entropy	Cv
	kJ/mol	kJ/mol	J/mol.K	J/mol.K		kJ/mol	kJ/mol	J/mol.K	J/mol.K
Total Vibrations	861.2554	39.4399	226.8848	323.0963	Total Vibrations	860.9372	39.6530	227.9225	324.1493
Ideal Gas		2.4789			Ideal Gas		2.4789		
Translation		3.7184	182.9944	12.4716	Translation		3.7184	182.9944	12.4716
Rotation		3.7184	148.4120	12.4716	Rotation		3.7184	148.3360	12.4716
Totals		910.6111	558.2913	348.0396	Totals		910.5060	559.2529	349.0926
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 910.6111 Entropy Correction (Hv-Tsv) 744.1566					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 910.5060 Entropy Correction (Hv-Tsv) 743.7648				
C1	-1.236153397	0.462278392	-0.042246132		C1	1.162911430	-0.997345336	0.256189648	
C2	-2.575671691	-0.109729131	-1.966637837		C2	2.866328880	0.609012583	0.889976861	
C3	-3.003393550	-1.458975900	-1.368162052		C3	3.724297121	0.277383792	-0.342017596	
C4	-2.080264605	-0.415284813	0.698764395		C4	1.660393911	-0.921249712	-1.070179814	
H5	-2.384189317	-2.266122901	-1.774658610		H5	4.514768871	-0.434012780	-0.073299574	
H6	-3.309984985	0.652836222	-1.667326740		H6	2.218463800	1.457708033	0.640951010	
H7	-4.052851273	-1.676950168	-1.583752285		H7	4.187311393	1.179262452	-0.751745135	
N8	-2.830598609	-1.359202043	0.063998277		N8	2.844211564	-0.293432965	-1.332599756	
N9	-3.552522880	-2.052214868	0.991602869		N9	3.070725366	-0.306903855	-2.678402151	
N10	-3.224855869	-1.551502483	2.133111779		N10	2.060917859	-0.921735134	-3.194114684	
N11	-2.325229581	-0.546835028	2.015898306		N11	1.165555265	-1.320792181	-2.261930073	
C12	-2.458242510	-0.162743143	-3.480465507		C12	3.716328249	0.956429378	2.101087430	
H13	-3.411278865	-0.451079250	-3.934663529		H13	4.365447333	1.808921570	1.880528268	
H14	-2.170368192	0.815948500	-3.869922798		H14	3.075778429	1.220869545	2.944512454	
O15	-1.294491708	0.248739057	-1.446686012		O15	2.062981525	-0.513099507	1.244126841	
C16	-0.870560232	1.795683937	0.378718370		H16	4.336715617	0.103247107	2.389417375	
C17	-0.128974722	4.422181989	1.168412486		C17	0.219887679	-1.963237923	0.752874580	
C18	-0.431898272	2.754671567	-0.564542687		C18	-1.621854752	-3.873842557	1.774014372	
C19	-0.913457321	2.195377141	1.738227880		C19	0.044289368	-2.150190473	2.146992078	
C20	-0.551922815	3.482953134	2.113607484		C20	-0.566788719	-2.765209752	-0.112691684	
C21	-0.072633442	4.039182273	-0.172530347		C21	-1.461771740	-3.696098225	0.395729580	
H22	-0.375592039	2.472493503	-1.607664280		C22	-0.859347574	-3.086270294	2.638448931	
H23	-1.251345364	1.487347464	2.484363028		H23	0.634107298	-1.557106585	2.833878500	
H24	-0.604594508	3.758988247	3.163022058		H24	-0.457334874	-2.644565954	-1.182712281	
H25	0.261758246	4.747999837	-0.924846331		H25	-2.047322406	-4.292688351	-0.297690786	
H26	0.154419149	5.424765928	1.471564441		H26	-0.965939467	-3.203576836	3.713583675	
H27	-1.694884502	-0.887331411	-3.776695574		H27	-2.325804268	-4.602279906	2.162699355	
C28	0.836345457	-1.023304233	0.254718803		C28	-0.439489858	1.214271131	0.158397585	
H29	0.258090066	-1.548635224	-0.481788671		H29	0.356894759	1.512820420	-0.498334633	
H30	0.540742355	-1.098794958	1.287201178		H30	-0.201199414	1.018505520	1.188667064	
Br31	2.205895892	-3.128639244	0.513732763		Br31	-0.870379223	3.575187670	0.719090326	
C32	1.815553642	-0.044669989	-0.162873637		C32	-1.651667760	0.679034590	-0.417562909	
C33	3.738394971	1.841350303	-0.976667553		C33	-4.014522080	-0.343900736	-1.544716930	
C34	2.492301682	0.748965590	0.780760564		C34	-1.820594022	0.628973594	-1.813759349	
C35	2.118237736	0.135708602	-1.525093307		C35	-2.689700946	0.194121242	0.400413130	
C36	3.067558004	1.067155860	-1.926191242		C36	-3.857696001	-0.307624936	-0.157527734	
C37	3.442158490	1.679403546	0.377722822		C37	-2.988147170	0.120425963	-2.369425345	
H38	2.270160403	0.619343413	1.833886639		H38	-1.021449745	0.977279446	-2.457502700	
H39	1.603285984	-0.472234521	-2.259941420		H39	-2.570369064	0.223668944	1.477472243	
H40	3.290936951	1.189121578	-2.981562201		H40	-4.645734914	-0.680482104	0.488257811	
H41	3.952244789	2.283947133	1.120495333		H41	-3.095983548	0.078813025	-3.448181040	
H42	4.481212581	2.567867880	-1.290282474		H42	-4.925935672	-0.741200962	-1.979808126	
G° = -7910.474480 a.u.					G° = -7910.476910 a.u.				

See Table 3.2 (Chapter 3)

3.23b3C				3.24b3C				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 96 Number of basis functions: 283 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 96 Number of basis functions: 283 Multiplicity: 1				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
-----	-----	-----	-----	-----				
Total Vibrations	665.5888	25.2567	141.3758	207.9570				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	176.5737	12.4716				
Rotation		3.7184	135.8884	12.4716				
-----	-----	-----	-----	-----				
Totals		700.7613	453.8379	232.9003				
Vibrational(v) Corrections:				Vibrational(v) Corrections:				
Temp. Correction	Hv	700.7613			700.9825			
Entropy Correction (Hv-Tsv)		565.4496			565.7375			
C1	0.076798256	-0.022016149	-0.920410594		C1	0.024862067	-0.186684266	0.704426029
C2	0.992715097	-1.785713364	0.473788309		C2	2.030967883	-1.493185552	0.163526839
C3	2.311154245	-1.061954874	0.784643742		C3	2.527733522	-0.511018716	-0.906156941
C4	1.129370488	0.860442009	-0.287113373		C4	0.836656188	0.972740598	0.163525642
H5	3.124557918	-1.452095409	0.163079565		H5	2.197519389	-0.825408006	-1.902500075
H6	0.244729926	-1.498696451	1.227238458		H6	2.472414601	-1.203207063	1.129126828
H7	2.590350209	-1.158622000	1.837319642		H7	3.616138612	-0.410303714	-0.903260153
N8	2.109171962	0.346072365	0.479246194		N8	1.945031569	0.778697340	-0.575227905
N9	2.914382813	1.353856200	0.887388987		N9	2.484923422	1.984006292	-0.873083495
N10	2.415226852	2.436292042	0.380348197		N10	1.711553879	2.865084668	-0.322408307
N11	1.303274135	2.168863770	-0.360489329		N11	0.679479622	2.273654503	0.339567942
C12	1.161159342	-3.296791870	0.454666130		C12	2.391137387	-2.935963751	-0.154405808
H13	1.538872171	-3.656478833	1.418079968		H13	3.477536045	-3.055165583	-0.225465349
H14	0.200088653	-3.779802043	0.257846978		H14	2.019295598	-3.596158931	0.633883261
O15	0.537322992	-1.385952232	-0.823649941		O15	0.607530837	-1.419601160	0.234239208
C16	-1.305356598	0.139708125	-0.260682844		H16	1.940133644	-3.245146901	-1.102829305
C17	-3.888368170	0.396659522	0.812846985		C17	-1.421614664	-0.153311007	0.185453933
C18	-1.730483187	1.360016752	0.278040075		C18	-4.095997664	-0.108105593	-0.666328397
C19	-2.190044671	-0.947460160	-0.264542111		C19	-2.187454470	1.013661931	0.314271563
C20	-3.471402593	-0.820653003	0.271635530		C20	-2.006552765	-1.295771374	-0.371489469
C21	-3.015611678	1.485044705	0.809843578		C21	-3.336948948	-1.270611256	-0.795078700
H22	-1.060502129	2.214150431	0.276516043		C22	-3.515189389	1.033637232	-0.111144270
H23	-1.867328532	-1.893160822	-0.688447091		H23	-1.737393819	1.913737321	0.721097977
H24	-4.143637579	-1.674791594	0.265430230		H24	-1.418694180	-2.199695747	-0.475448093
H25	-3.331052472	2.438282715	1.225564246		H25	-3.777150862	-2.164451148	-1.228917411
H26	-4.885933470	0.495810035	1.232214955		H26	-4.093841486	1.948278957	-0.012900675
H27	1.863179196	-3.594191416	-0.331520925		H27	-5.130757079	-0.089563546	-0.998135531
C28	-0.012746203	0.273309657	-2.425254237		C28	0.037955093	-0.159452555	2.246780084
H29	0.959717860	0.111119803	-2.899667526		H29	1.060934097	-0.230202133	2.632044599
H30	-0.319213193	1.310196762	-2.583252985		H30	-0.546244897	-1.003576301	2.622969402
H31	-0.749908791	-0.393242065	-2.881427521		H31	-0.400381247	0.771958308	2.614200190
G° = -759.674301 a.u.				G° = -759.670789 a.u.				

See Table 3.2 (Chapter 3)

E.T. 1C				E.T. 2C					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G* & LANL2DZ>Kr Number of shells: 101 Number of basis functions: 297 Charge: -1 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G* & LANL2DZ>Kr Number of shells: 101 Number of basis functions: 297 Charge: -1 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm:				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm:					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Total Vibrations	653.6777	30.8281	180.5879	245.6311	Total Vibrations	652.4282	31.0100	182.1057	246.9381
Ideal Gas		2.4789			Ideal Gas		2.4789		
Translation		3.7184	182.0513	12.4716	Translation		3.7184	182.0513	12.4716
Rotation		3.7184	147.1110	12.4716	Rotation		3.7184	146.8924	12.4716
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Totals		694.4216	509.7502	270.5744	Totals		693.3540	511.0494	271.8813
Vibrational(v) Corrections:				Vibrational(v) Corrections:					
Temp. Correction	Hv	694.4216			Temp. Correction	Hv	693.3540		
Entropy correction (Hv-TSv)		542.4396			Entropy correction (Hv-TSv)		540.9846		
C1	1.240409305	0.018781148	-0.080741825		C1	1.420758592	-0.023423088	0.172316492	
C2	2.164438266	1.600447666	-1.649890580		C2	1.223719921	1.882941883	1.627858356	
C3	1.822595428	2.811000513	-0.762529672		C3	2.071137708	2.782259444	0.707080264	
C4	1.497023757	1.002335601	0.922297247		C4	1.767687389	0.879983338	-0.878860942	
H5	0.893550543	3.279044234	-1.113984362		H5	3.103614425	2.837298470	1.080198001	
H6	3.173453185	1.246359945	-1.382380986		H6	0.169825106	1.992768058	1.330987726	
H7	2.619764785	3.562902500	-0.776381788		H7	1.665781788	3.799240928	0.656574805	
N8	1.667816704	2.314011844	0.585441189		N8	2.033809455	2.191286365	-0.607588648	
N9	1.891791673	3.045102455	1.720925950		N9	2.259091804	2.859885205	-1.780280107	
N10	1.836183844	2.195603342	2.693725015		N10	2.131339795	1.971683458	-2.711116982	
N11	1.595351739	0.930603915	2.264857435		N11	1.828241016	0.743832399	-2.219406222	
C12	2.095859968	1.936335508	-3.132414416		C12	1.393249950	2.245652208	3.096300342	
H13	2.788533614	2.747937078	-3.385450490		H13	1.102036243	3.286830853	3.277547438	
H14	2.353982350	1.056335987	-3.729516106		H14	0.768820066	1.595773896	3.716797777	
O15	1.214758971	0.568593466	-1.401813474		O15	1.620978113	0.532381112	1.476032798	
C16	1.666172628	-1.367875294	0.007603336		H16	2.437029284	2.112506581	3.402859450	
C17	2.437227799	-4.103799989	0.137038404		C17	1.632552399	-1.456759959	0.126032856	
C18	1.798297930	-2.155749161	-1.161488949		C18	1.994834695	-4.277577092	0.069874400	
C19	1.928529660	-2.000744232	1.249291900		C19	1.722037105	-2.213801564	1.319237980	
C20	2.306445969	-3.338044224	1.301547135		C20	1.732737577	-2.162208139	-1.100783341	
C21	2.176730143	-3.494036442	-1.092570571		C21	1.908183432	-3.541289620	-1.117562803	
H22	1.598149176	-1.694856970	-2.122993419		C22	1.900089573	-3.594206658	1.284732864	
H23	1.839666462	-1.420986451	2.162222024		H23	1.654382828	-1.699002724	2.271148378	
H24	2.506025071	-3.790899816	2.271606567		H24	1.680444153	-1.606475258	-2.031307587	
H25	2.269812124	-4.066536612	-2.014550732		H25	1.982005825	-4.050407792	-2.077246409	
H26	2.729710230	-5.150074167	0.189216425		H26	1.967171762	-4.143019232	2.223199257	
H27	1.079354842	2.244457940	-3.401472392		H27	2.130586399	-5.356384627	0.047008351	
C28	-1.201857205	-0.129428946	0.088392103		C28	-1.093144012	-0.019408689	-0.060233916	
H29	-1.078027086	0.637125261	-0.655975214		H29	-0.983447164	0.946961051	-0.522106325	
H30	-1.129138268	0.123104638	1.134562253		H30	-0.998734215	-0.111678860	1.009926953	
H31	-1.077842388	-1.159519657	-0.205356166		H31	-0.935227031	-0.897032176	-0.666510779	
I32	-3.751213510	-0.117655196	-0.029601691		I32	-3.632501035	-0.006532310	-0.108953792	
G°= -771.094624 a.u.				G°= -771.094015 a.u.					

See Table 3.2 (Chapter 3)

3.23b3D					3.24b3D						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 172 Number of basis functions: 472 Multiplicity: 1					Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 172 Number of basis functions: 472 Multiplicity: 1						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	660.5962	25.3442	141.9931	209.0830		Total Vibrations	660.3732	25.3720	141.2246	209.2453
	Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789		
	Translation		3.7184	176.5737	12.4716		Translation		3.7184	176.5737	12.4716
	Rotation		3.7184	135.8482	12.4716		Rotation		3.7184	136.2119	12.4716
	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		695.8562	454.4150	234.0262		Totals		695.6610	454.0101	234.1886
	Vibrational(v) Corrections:						Vibrational(v) Corrections:				
	Temp. Correction		Hv	695.8562			Temp. Correction		Hv	695.6610	
	Entropy Correction		(Hv-Tsv)	560.3724			Entropy Correction		(Hv-Tsv)	560.2979	
C1	0.078205531	-0.023937962		-0.931292642		C1	0.023275277	-0.188481315		0.698882099	
C2	0.945541231	-1.791735978		0.492388745		C2	2.037627386	-1.489816470		0.165832976	
C3	2.263362654	-1.083212124		0.829064622		C3	2.548198905	-0.500517036		-0.887139034	
C4	1.145953346	0.843211893		-0.306738078		C4	0.832307866	0.973600384		0.161139782	
H5	3.089221309	-1.498380732		0.245250790		H5	2.243860356	-0.811281402		-1.890192294	
H6	0.184489041	-1.489048243		1.223463087		H6	2.461425428	-1.207959463		1.139291623	
H7	2.501471099	-1.161316003		1.891174714		H7	3.633211275	-0.392041154		-0.855303498	
N8	2.098546744	0.322571427		0.486773326		N8	1.948094178	0.784813832		-0.565150417	
N9	2.926479520	1.317031536		0.872108495		N9	2.476649454	1.991736961		-0.864005728	
N10	2.469249981	2.395466767		0.329056781		N10	1.694319457	2.867320546		-0.326904763	
N11	1.360613700	2.140100647		-0.415768883		N11	0.663835636	2.271752389		0.327694141	
C12	1.095551945	-3.302636922		0.493693410		C12	2.407255106	-2.927090881		-0.156381581	
H13	1.469034859	-3.650350405		1.460743400		H13	3.492858452	-3.037211540		-0.223028154	
H14	0.131750165	-3.777946299		0.305863367		H14	2.039114837	-3.592741611		0.625858281	
O15	0.519400527	-1.395270428		-0.817631587		O15	0.611168446	-1.416445579		0.218950323	
C16	-1.298037042	0.159295324		-0.266053099		H16	1.964222502	-3.234621193		-1.106595321	
C17	-3.866982327	0.448440042		0.824935907		C17	-1.423184834	-0.156374867		0.180579245	
C18	-1.669341917	1.349228101		0.364960436		C18	-4.097944260	-0.116263389		-0.660224976	
C19	-2.230348499	-0.881361873		-0.353753942		C19	-2.192797611	1.004296871		0.319936203	
C20	-3.504016508	-0.739115572		0.190338740		C20	-2.004913574	-1.295259797		-0.381706514	
C21	-2.947479024	1.490560991		0.906539341		C21	-3.335710188	-1.272759464		-0.799435591	
H22	-0.968372305	2.172652008		0.425172685		C22	-3.520358501	1.021897991		-0.099641505	
H23	-1.950929173	-1.805233289		-0.845761964		H23	-1.749100747	1.902350611		0.731622197	
H24	-4.214224789	-1.555304551		0.116668757		H24	-1.415792346	-2.194873710		-0.493397849	
H25	-3.219867862	2.419774569		1.394431614		H25	-3.773258128	-2.163768000		-1.236457489	
H26	-4.858024250	0.559321974		1.250284456		H26	-4.101613135	1.931106063		0.007145239	
H27	1.793739705	-3.617688616		-0.285783575		H27	-5.131652319	-0.099363586		-0.987423393	
C28	-0.011306617	0.258590504		-2.436013327		C28	0.036280528	-0.167909827		2.240111594	
H29	0.957816586	0.087416381		-2.908577122		H29	1.057268929	-0.231845327		2.624684138	
H30	-0.310611782	1.294047050		-2.601397945		H30	-0.542547896	-1.015202266		2.610697877	
H31	-0.751543082	-0.405931618		-2.884088295		H31	-0.407852460	0.757717909		2.608347248	
G°= -759.873104 a.u.					G°= -759.869760 a.u.						

See Table 3.2 and Figure 3.4 (Chapter 3)

E.T. 1D				E.T. 2D				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 196 Number of basis functions: 534 Charge : -1 Multiplicity: 1				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 196 Number of basis functions: 534 Charge : -1 Multiplicity: 1				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K			

	Total Vibrations	645.9812	31.0769	182.1657	248.5011			
	Ideal Gas		2.4789					
	Translation		3.7184	182.0513	12.4716			
	Rotation		3.7184	147.0416	12.4716			

	Totals	686.9738	511.2587	273.4443				
	Vibrational(v) Corrections:							
	Temp. Correction		Hv	686.9738				
	Entropy Correction		(Hv-TSv)	534.5421				
	Vibrational(v) Corrections:							
	Temp. Correction		Hv	688.5882				
	Entropy Correction		(Hv-TSv)	535.9490				
C1	1.279865562	-0.085064743	-0.087987238					
C2	2.480652077	1.329328161	-1.630369828					
C3	2.336401263	2.570479110	-0.735228542					
C4	1.683444194	0.828969077	0.926072810					
H5	1.510018471	3.194598290	-1.092953411					
H6	3.409257259	0.807680708	-1.355122166					
H7	3.251749725	3.168798910	-0.727500704					
N8	2.076080030	2.095362022	0.605636790					
N9	2.412047741	2.760931992	1.751161075					
N10	2.206056527	1.926297256	2.711018439					
N11	1.759630160	0.728091468	2.267783846					
C12	2.490882604	1.685505370	-3.107654554					
H13	3.307525947	2.376901377	-3.337147524					
H14	2.617538086	0.784737306	-3.711481532					
O15	1.371269430	0.462203032	-1.402984675					
C16	1.398356664	-1.526277261	0.002148375					
C17	1.502111043	-4.364206107	0.140095748					
C18	1.388346443	-2.324836796	-1.166213514					
C19	1.464619206	-2.201080734	1.246712880					
C20	1.515033897	-3.587785009	1.303125484					
C21	1.440018077	-3.713054746	-1.092380465					
H22	1.332687894	-1.835360457	-2.130393275					
H23	1.478518635	-1.619089959	2.159514047					
H24	1.564206528	-4.072640049	2.273936051					
H25	1.427254125	-4.292778367	-2.011128953					
H26	1.533176035	-5.447098916	0.195558944					
H27	1.544004687	2.154613634	-3.388207653					
C28	-1.152327500	0.128879098	0.055207144					
H29	-0.979942596	1.160755172	-0.194247453					
H30	-1.094968692	-0.180190112	1.084891067					
H31	-1.082375205	-0.610240806	-0.720864453					
I32	-3.715659033	0.296071270	-0.043232952					
	G° = -7679.441510 a.u.			G° = -7679.441880 a.u.				

See Figure 3.8 (Chapter 3)

Isomère majoritaire <i>cis</i> (3.60 methyl analogue)				Isomère minoritaire <i>trans</i> (3.60 methyl and <i>trans</i> analogue)			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 169 Number of basis functions: 495 Multiplicity: 1				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 169 Number of basis functions: 495 Multiplicity: 1			
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K		
	-----	-----	-----	-----	-----		
	Total Vibrations	594.5064	27.1881	153.6052	223.1161		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	177.9566	12.4716		
	Rotation		3.7184	138.4812	12.4716		
	-----	-----	-----	-----	-----		
	Totals		631.6103	470.0430	248.0594		
Vibrational(v) Corrections:				Vibrational(v) Corrections:			
		Temp. Correction	Hv			Temp. Correction	Hv
		Entropy Correction (Hv-Tsv)	491.4670			Entropy Correction (Hv-Tsv)	491.5814
C1	0.078324310	-0.196432970		0.294286907		C1	0.031492311
C2	2.066456213	-1.432721185		-0.339728068		C2	0.641020314
C3	2.836244151	-0.210350982		-0.847250421		C3	1.898195582
C4	0.969675349	1.027485301		0.259673574		C4	1.014680574
H5	2.785084137	-0.139424184		-1.937151305		H5	2.800378313
H6	2.257171135	-1.556632525		0.732163324		H6	-0.224821587
H7	3.881937680	-0.239292414		-0.538170720		H7	1.962566238
N8	2.208148812	0.963760967		-0.259180702		N8	1.813522339
N9	2.772488608	2.183911237		-0.161035497		N9	2.584201696
N10	1.893081406	2.941065768		0.409586636		N10	2.245286636
N11	0.756723710	2.253068875		0.688104632		N11	1.268633845
C12	-1.333710725	0.085237725		-0.217731750		C12	0.765497445
C13	-3.942458239	0.591233957		-1.081939383		H13	1.580121240
C14	-2.132228299	1.013032140		0.461225653		H14	0.964576294
C15	-1.845099247	-0.584869816		-1.330402029		O15	0.432560768
C16	-3.148376961	-0.330502728		-1.758044051		H16	-0.161091060
C17	-3.430180458	1.262642237		0.028020694		C17	-1.426916091
H18	-1.732748611	1.549013987		1.312861768		C18	-4.126072665
H19	-1.228892390	-1.301642517		-1.855062531		C19	-1.844286769
H20	-3.540019112	-0.857404606		-2.620855064		C20	-2.367855407
H21	-4.040701297	1.985047373		0.557458671		C21	-3.710457996
H22	-4.955094357	0.786769558		-1.416314533		C22	-3.192991798
C23	2.424758124	-2.700141478		-1.092328443		H23	-1.131103784
H24	2.185494458	-2.600335903		-2.153862732		H24	-2.041371214
H25	3.492715101	-2.911174301		-0.993138412		H25	-4.434474179
O26	0.654952052	-1.203504713		-0.525546775		H26	-3.509712343
H27	1.867575443	-3.547213718		-0.689701389		H27	-5.173477934
N28	0.079902306	-0.631686506		1.727105539		N28	0.099837085
N29	-0.748190272	-1.507297803		2.005279587		N29	1.218499877
N30	-1.458235130	-2.301014861		2.383204240		N30	2.172031503
$G^\circ = -884.196238$ a.u.				$G^\circ = -884.192856$ a.u.			

See Table 3.5 and Figure 3.11 (Chapter 3)

3.93A (Anion-Azabicyclic)				3.93B (Anion-Azabicyclic)					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 88 Number of basis functions: 264 Charge: -1 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 156 Number of basis functions: 436 Charge: -1 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
Total Vibrations	587.5458	22.3652	125.0340	187.9813	Total Vibrations	582.4159	22.6093	125.9245	190.3332
Ideal Gas		2.4789			Ideal Gas		2.4789		
Translation		3.7184	175.6745	12.4716	Translation		3.7184	175.6745	12.4716
Rotation		3.7184	135.8481	12.4716	Rotation		3.7184	135.8243	12.4716
Totals		619.8267	436.5565	212.9245	Totals		614.9410	437.4233	215.2765
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 619.8267 Entropy Correction (Hv-Tsv) 489.6674				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 614.9410 Entropy Correction (Hv-Tsv) 484.5233					
C1	0.044161675	-0.172721214	0.083335619		C1	0.045039212	-0.172171207	0.092176622	
C2	-1.915967538	-1.585899399	-0.410233191		C2	-1.905210271	-1.593419727	-0.400610036	
C3	-2.855734866	-0.548151901	0.225102230		C3	-2.871332902	-0.544052328	0.167929226	
C4	-0.839417268	0.917650735	0.059541312		C4	-0.837803564	0.918281641	0.065779116	
H5	-3.081693040	-0.839895740	1.262262636		H5	-3.173678752	-0.828026672	1.184423757	
H6	-1.867870895	-1.347277029	-1.492589327		H6	-1.805202065	-1.387543867	-1.483418690	
H7	-3.800935752	-0.486627723	-0.328534768		H7	-3.770485755	-0.468523922	-0.453153428	
N8	-2.197704438	0.727897599	0.172379872		N8	-2.195667101	0.727641158	0.167985488	
N9	-2.842671252	1.941444039	0.088535547		N9	-2.833506005	1.939526208	0.070188647	
N10	-1.898626643	2.816602264	-0.039770768		N10	-1.892546974	2.814173730	-0.047411464	
N11	-0.664248820	2.265757860	-0.061117706		N11	-0.661884134	2.264652093	-0.052525555	
C12	1.467422092	-0.111781536	0.059135338		C12	1.465680436	-0.116317164	0.057826076	
C13	4.342305501	-0.026592648	-0.068029560		C13	4.339183690	-0.024584950	-0.075057990	
C14	2.184015916	1.108820207	-0.163014197		C14	2.181763159	1.109820357	-0.130738074	
C15	2.278911980	-1.274838496	0.251483594		C15	2.279597530	-1.283118212	0.210971115	
C16	3.668676900	-1.224317285	0.181705359		C16	3.668079719	-1.229063320	0.137753070	
C17	3.567288708	1.136101233	-0.227182415		C17	3.562689678	1.140729180	-0.198282887	
H18	1.612397021	2.022139513	-0.288599850		H18	1.613876732	2.025768567	-0.228423898	
H19	1.814957296	-2.221585192	0.517234373		H19	1.827628742	-2.245876766	0.424238175	
H20	4.235266245	-2.143002781	0.340726030		H20	4.234910540	-2.149078725	0.262689042	
H21	4.062199084	2.090891516	-0.408128071		H21	4.054640453	2.098411942	-0.351312899	
H22	5.428272475	0.008201024	-0.124112684		H22	5.421932104	0.012887651	-0.131271503	
C23	-2.464336507	-3.002414412	-0.237709856		C23	-2.457715380	-3.003992101	-0.210110115	
H24	-2.530803140	-3.256906419	0.826209490		H24	-2.562240289	-3.229510135	0.855189478	
H25	-3.459747616	-3.101143833	-0.689179867		H25	-3.434990660	-3.112198120	-0.691411546	
H26	-1.806283916	-3.737270938	-0.718736651		H26	-1.786004298	-3.748283611	-0.649722091	
N27	-0.606309767	-1.481438263	0.237232833		N27	-0.620977302	-1.457663474	0.288267042	
H28	-0.002790885	-2.174498585	-0.202175166		H28	-0.008143972	-2.199007364	-0.029172239	
G°= -699.936116 a.u.				G°= -700.136682 a.u.					

See Table 3.5 and Figure 3.11 (Chapter 3)

3.93C (Anion-Azabicyclic)				3.93D (Anion-Azabicyclic)																																																																									
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 88 Number of basis functions: 264 Charge : -1 Multiplicity: 1 Solvation: thf [SM8] Free Energy of Solvation : -225.7593673 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm <table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>589.1499</td> <td>22.3023</td> <td>124.7624</td> <td>187.7035</td> </tr> <tr> <td> Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td> Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6745</td> <td>12.4716</td> </tr> <tr> <td> Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>135.8630</td> <td>12.4716</td> </tr> <tr> <td>-----</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td>621.3680</td> <td>436.2999</td> <td>212.6468</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 621.3680 Entropy Correction (Hv-Tsv) 491.2852				Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Total Vibrations	589.1499	22.3023	124.7624	187.7035	Ideal Gas		2.4789			Translation		3.7184	175.6745	12.4716	Rotation		3.7184	135.8630	12.4716	-----					Totals	621.3680	436.2999	212.6468		SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RHF Basis set: 6-311+G** Number of shells: 144 Number of basis functions: 424 Charge : -1 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm <table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>626.4647</td> <td>20.6897</td> <td>115.3378</td> <td>172.2946</td> </tr> <tr> <td> Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td> Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6745</td> <td>12.4716</td> </tr> <tr> <td> Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>135.8630</td> <td>12.4716</td> </tr> <tr> <td>-----</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td>657.0702</td> <td>426.6727</td> <td>197.2379</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 657.0702 Entropy Correction (Hv-Tsv) 529.8577				Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Total Vibrations	626.4647	20.6897	115.3378	172.2946	Ideal Gas		2.4789			Translation		3.7184	175.6745	12.4716	Rotation		3.7184	135.8630	12.4716	-----					Totals	657.0702	426.6727	197.2379	
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K																																																																									
Total Vibrations	589.1499	22.3023	124.7624	187.7035																																																																									
Ideal Gas		2.4789																																																																											
Translation		3.7184	175.6745	12.4716																																																																									
Rotation		3.7184	135.8630	12.4716																																																																									

Totals	621.3680	436.2999	212.6468																																																																										
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K																																																																									
Total Vibrations	626.4647	20.6897	115.3378	172.2946																																																																									
Ideal Gas		2.4789																																																																											
Translation		3.7184	175.6745	12.4716																																																																									
Rotation		3.7184	135.8630	12.4716																																																																									

Totals	657.0702	426.6727	197.2379																																																																										
C1	0.039400955	-0.177914570	0.042545567		C1	0.040103368	-0.177765846	0.007035705																																																																					
C2	-1.945764644	-1.586820734	-0.416693652		C2	-1.934715118	-1.565909761	-0.399163226																																																																					
C3	-2.870913890	-0.541147267	0.222728376		C3	-2.848686800	-0.509822282	0.216689064																																																																					
C4	-0.831477858	0.912387540	0.039035458		C4	-0.827357087	0.919839015	0.027301433																																																																					
H5	-3.087399981	-0.811895229	1.264312891		H5	-3.082756528	-0.770813562	1.246668457																																																																					
H6	-1.915682304	-1.360453147	-1.499702729		H6	-1.879816157	-1.354936363	-1.472829229																																																																					
H7	-3.816095777	-0.466505763	-0.323071309		H7	-3.777492936	-0.429171360	-0.338983540																																																																					
N8	-2.192458337	0.739037199	0.160537926		N8	-2.160264997	0.744689645	0.153732286																																																																					
N9	-2.818699238	1.958959963	0.116206649		N9	-2.767592261	1.947872432	0.124400101																																																																					
N10	-1.872918801	2.832722694	-0.003714777		N10	-1.856568697	2.789712736	0.003302288																																																																					
N11	-0.643838923	2.271899962	-0.052703826		N11	-0.645801202	2.243820254	-0.059342763																																																																					
C12	1.470956813	-0.113246522	0.032211873		C12	1.459337071	-0.125077836	0.016612215																																																																					
C13	4.341836641	-0.046584049	-0.037050155		C13	4.321289223	-0.050670514	-0.022355051																																																																					
C14	2.195660813	1.095159738	-0.200955724		C14	2.184728419	1.083164194	-0.198915329																																																																					
C15	2.267575121	-1.275631016	0.257644297		C15	2.254742364	-1.278962073	0.235902735																																																																					
C16	3.658284417	-1.236706081	0.218521084		C16	3.638905102	-1.231152011	0.209486480																																																																					
C17	3.582420970	1.115475957	-0.236154859		C17	3.557134195	1.103501361	-0.217903296																																																																					
H18	1.635562327	2.011296150	-0.356945691		H18	1.639144374	1.992392833	-0.350489156																																																																					
H19	1.785842508	-2.211435338	0.523758325		H19	1.792632389	-2.220940663	0.466725171																																																																					
H20	4.213912255	-2.154005327	0.403680358		H20	4.189685220	-2.142074598	0.386036458																																																																					
H21	4.082532848	2.063499906	-0.426314649		H21	4.053672827	2.045355659	-0.390782301																																																																					
H22	5.426975536	-0.017674942	-0.070743608		H22	5.396682888	-0.019015921	-0.040977786																																																																					
C23	-2.486647175	-2.996998723	-0.207891337		C23	-2.504766343	-2.964921250	-0.200386536																																																																					
H24	-2.525839096	-3.240500932	0.859418223		H24	-2.577545647	-3.200647839	0.857231498																																																																					
H25	-3.491572789	-3.095854933	-0.632536595		H25	-3.493417883	-3.050043293	-0.646559618																																																																					
H26	-1.844365571	-3.735381245	-0.701807385		H26	-1.865876775	-3.710584443	-0.667551421																																																																					
N27	-0.609539703	-1.471742336	0.197435559		N27	-0.624866285	-1.465029138	0.218491403																																																																					
H28	-0.029677897	-2.185077206	-0.248024123		H28	-0.053544046	-2.180319924	-0.178396898																																																																					
G°= -700.020740 a.u.				G°= -695.672480 a.u.																																																																									

See Table 3.5 (Chapter 3)

3.94A (<i>cis</i>)				3.95A (<i>trans</i>)			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program			
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 88 Number of basis functions: 264 Charge : -1 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 88 Number of basis functions: 264 Charge : -1 Multiplicity: 1			
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K		

	Total Vibrations	582.7620	21.7830	121.1197	183.7681		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.6745	12.4716		
	Rotation		3.7184	135.5827	12.4716		

	Totals	614.4608	432.3769	208.7113			
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction		Hv	614.4608			
	Entropy Correction		(Hv-Tsv)	485.5476			

C1	-2.006648224	-1.522986625	-0.435359731				
C2	-2.735469759	-0.490618408	0.488266653				
C3	-0.806552782	0.953008287	-0.182589139				
H4	-2.658878455	-0.814720156	1.532987450				
H5	-2.334177429	-1.245787640	-1.480196939				
H6	-3.791892468	-0.319900650	0.239513564				
N7	-2.041075996	0.783181255	0.330062881				
N8	-2.584281913	1.993431936	0.597034263				
N9	-1.690317549	2.870355764	0.242507438				
N10	-0.579336350	2.262362831	-0.255846435				
C11	1.455596668	-0.193616362	-0.283954723				
C12	4.190640154	-0.148834720	0.383409994				
C13	2.041436182	-1.270035215	0.389787503				
C14	2.254556687	0.906458526	-0.622333825				
C15	3.610900275	0.930538568	-0.288711339				
C16	3.398664011	-1.248690639	0.720817149				
H17	1.384234805	-2.100544443	0.627898795				
H18	1.804028212	1.757330544	-1.125678687				
H19	4.215474961	1.796967198	-0.552566792				
H20	3.841151622	-2.095082099	1.245206047				
H21	5.248521830	-0.130777848	0.641643711				
C22	-2.561643508	-2.922923084	-0.147237742				
H23	-2.289744411	-3.223310210	0.873111675				
H24	-3.654871625	-2.979876941	-0.256012869				
H25	-2.099430619	-3.640290148	-0.833858397				
N26	-0.604419742	-1.502791601	-0.235065625				
C27	-0.027889398	-0.279378084	-0.667562683				
H28	-0.049937418	-0.127322365	-1.790087913				
	G°= -699.916267 a.u.						

	G°= -699.913661 a.u.						

C1	-1.189501502	-1.750932746	-0.243814108				
C2	-2.453697893	-0.885703813	-0.549519272				
C3	-1.039453434	0.921548155	0.437674417				
H4	-3.277654434	-1.173658181	0.115402491				
H5	-0.515308782	-1.584021436	-1.128984677				
H6	-2.794315495	-0.944246713	-1.592029616				
N7	-2.105041941	0.504221100	-0.272114834				
N8	-2.838289375	1.575323302	-0.649419461				
N9	-2.216614344	2.616906763	-0.180371756				
N10	-1.096763338	2.250321153	0.503797001				
C11	-1.598518700	-3.228573912	-0.267815605				
H12	-2.256443436	-3.434893171	0.586135392				
H13	-2.115991419	-3.512637451	-1.196447463				
H14	-0.707333615	-3.855727388	-0.155335906				
N15	-0.620015353	-1.429262205	1.025841178				
C16	-0.082234877	-0.103780566	1.034994896				
H17	0.052641075	0.214250679	2.085819921				
C18	1.349861265	0.067291255	0.405171615				
C19	3.992720143	0.213121390	-0.567468810				
C20	1.924420670	1.303564230	0.078073804				
C21	2.118311335	-1.089295207	0.241068908				
C22	3.426277697	-1.022170444	-0.240725835				
C23	3.234580046	1.375097554	-0.404048748				
H24	1.338798868	2.211713325	0.198339243				
H25	1.632050356	-2.023513040	0.517287688				
H26	4.007690806	-1.935631555	-0.363938092				
H27	3.663812984	2.344069186	-0.656771292				
H28	5.012535059	0.270729581	-0.945150155				

See Table 3.5 (Chapter 3)

3.94B (<i>cis</i>)				3.95B (<i>trans</i>)					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 156 Number of basis functions: 436 Charge : -1 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 156 Number of basis functions: 436 Charge : -1 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
Total Vibrations	578.8329	21.8365	121.4620	184.6716	Total Vibrations	579.8271	21.8077	120.9251	184.9624
Ideal Gas		2.4789			Ideal Gas		2.4789		
Translation		3.7184	175.6745	12.4716	Translation		3.7184	175.6745	12.4716
Rotation		3.7184	135.5844	12.4716	Rotation		3.7184	135.1131	12.4716
Totals		610.5851	432.7209	209.6148	Totals		611.5505	431.7127	209.9057
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 610.5851 Entropy Correction (Hv-Tsv) 481.5694				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 611.5505 Entropy Correction (Hv-Tsv) 482.8354					
C1	2.022146102	-1.519263912	0.438551368		C1	-1.181248171	-1.759388408	-0.225136943	
C2	2.788837964	-0.454135229	-0.403523142		C2	-2.416713970	-0.885186068	-0.596798871	
C3	0.796428736	0.948390128	0.165303094		C3	-1.038334818	0.923642370	0.436409267	
H4	2.805583969	-0.755131367	-1.455593186		H4	-3.275551355	-1.163488660	0.022902395	
H5	2.275454691	-1.275618977	1.509308713		H5	-0.469573223	-1.621512487	-1.082178041	
H6	3.812824252	-0.274994247	-0.056425392		H6	-2.690412707	-0.953191783	-1.655547710	
N7	2.056671691	0.803665561	-0.283278584		N7	-2.077973712	0.505906675	-0.306809734	
N8	2.567452526	2.020311741	-0.565849032		N8	-2.816461800	1.573772117	-0.672944204	
N9	1.633746468	2.875225226	-0.284628214		N9	-2.224997097	2.610752282	-0.168336118	
N10	0.522268396	2.247912171	0.178197936		N10	-1.116443493	2.247195008	0.528780815	
C11	-1.457626506	-0.211710444	0.265564069		C11	-1.611580102	-3.229341068	-0.233645657	
C12	-4.202243388	-0.163412466	-0.350596668		H12	-2.294317941	-3.409414914	0.603627763	
C13	-2.044901348	-1.260387567	-0.446111477		H13	-2.107627789	-3.514293904	-1.170682395	
C14	-2.260825790	0.861938061	0.666724921		H14	-0.736594753	-3.868762350	-0.091418856	
C15	-3.621243199	0.888314699	0.359643165		N15	-0.634392759	-1.413140214	1.048494409	
C16	-3.406968848	-1.236503720	-0.751696977		C16	-0.082998556	-0.089154974	1.043696799	
H17	-1.395504306	-2.077960342	-0.734818698		H17	0.051198484	0.232784336	2.087439525	
H18	-1.812877378	1.692018202	1.200542177		C18	1.344604723	0.062105166	0.408583645	
H19	-4.226942830	1.733684991	0.672493630		C19	3.981497682	0.214102814	-0.573501344	
H20	-3.849271039	-2.060771968	-1.304589034		C20	1.920654652	1.298552913	0.091608987	
H21	-5.261901239	-0.144657512	-0.588249994		C21	2.109032235	-1.092626929	0.227247135	
C22	2.611499631	-2.900243564	0.136598227		C22	3.413699279	-1.021564813	-0.259705051	
H23	2.387831026	-3.174251955	-0.900195092		C23	3.227321160	1.373988608	-0.393687243	
H24	3.698184885	-2.933863710	0.287922812		H24	1.340683504	2.205782908	0.223643718	
H25	2.142061381	-3.643945247	0.785067696		H25	1.635169281	-2.033345096	0.492091380	
N26	0.626926737	-1.501437893	0.179914419		H26	3.990221835	-1.932747952	-0.395963990	
C27	0.027446190	-0.290029329	0.629847664		H27	3.655796912	2.342767432	-0.635477528	
H28	0.059798599	-0.181985463	1.752215217		H28	4.997285092	0.273243733	-0.953156775	
G°= -700.116188 a.u.				G°= -700.112471 a.u.					

See Table 3.5 (Chapter 3)

3.94C (cis)				3.95C (trans)					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 88 Number of basis functions: 264 Charge : -1 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 88 Number of basis functions: 264 Charge : -1 Multiplicity: 1					
Solvation: thf [SM8]				Solvation: thf [SM8]					
Free Energy of Solvation : -213.5028563 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -209.9068265 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
Total Vibrations	584.1093	21.7914	121.2217	183.5991	Total Vibrations	586.0412	21.6610	119.4933	183.2061
Ideal Gas		2.4789			Ideal Gas		2.4789		
Translation		3.7184	175.6745	12.4716	Translation		3.7184	175.6745	12.4716
Rotation		3.7184	135.5660	12.4716	Rotation		3.7184	135.1700	12.4716
Totals	615.8164	432.4621	208.5424		Totals	617.6179	430.3378	208.1494	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 615.8164 Entropy Correction (HV-Tsv) 486.8779				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 617.6179 Entropy Correction (HV-Tsv) 489.3127					
C1	2.074453144	-1.480872595	0.456883262		C1	-1.226685691	-1.750165399	-0.226985751	
C2	2.816224006	-0.390334338	-0.376883109		C2	-2.456469274	-0.859844671	-0.575448188	
C3	0.764822041	0.945787287	0.172536475		C3	-1.023217351	0.930473502	0.435023808	
H4	2.858938559	-0.683411153	-1.431357486		H4	-3.310248411	-1.119562275	0.060162908	
H5	2.317549820	-1.231378825	1.531441358		H5	-0.523853417	-1.616078953	-1.095948621	
H6	3.827618386	-0.166592378	-0.022085968		H6	-2.758777980	-0.912758169	-1.626456200	
N7	2.029916096	0.842542399	-0.272357657		N7	-2.084262112	0.527218792	-0.286631214	
N8	2.488722953	2.069460512	-0.597543157		N8	-2.801157965	1.605279994	-0.665602593	
N9	1.517591395	2.895694025	-0.342661322		N9	-2.177591454	2.640257950	-0.186589864	
N10	0.432519243	2.233599186	0.142633002		N10	-1.068370802	2.259775930	0.503316744	
C11	-1.450279533	-0.261701776	0.288554298		C11	-1.675127228	-3.212530679	-0.239049753	
C12	-4.183396994	-0.199271213	-0.374887974		H12	-2.357186648	-3.396180821	0.601176246	
C13	-1.990374784	-1.204515813	-0.590062084		H13	-2.181289324	-3.486508100	-1.173015791	
C14	-2.296339102	0.711672746	0.835476850		H14	-0.808517323	-3.870070125	-0.107160616	
C15	-3.651784536	0.745556242	0.505911069		N15	-0.654677602	-1.416304295	1.051026259	
C16	-3.347170746	-1.174351297	-0.920358204		C16	-0.076077663	-0.100137669	1.038302655	
H17	-1.312167032	-1.953720858	-0.986828687		H17	0.059096579	0.228052368	2.086623245	
H18	-1.882170136	1.453512061	1.513217784		C18	1.354943669	0.043903079	0.407436906	
H19	-4.289962836	1.510489560	0.939906727		C19	3.994298328	0.181134587	-0.575914613	
H20	-3.748354793	-1.917950696	-1.604562176		C20	1.947094055	1.280408121	0.113086577	
H21	-5.239218796	-0.176356875	-0.631013887		C21	2.108446917	-1.116745543	0.209389310	
C22	2.705542366	-2.840403452	0.153354526		C22	3.414247236	-1.053685516	-0.279763217	
H23	2.503655951	-3.119744874	-0.888860652		C23	3.254685228	1.347922300	-0.373649281	
H24	3.790183292	-2.845402222	0.316931269		H24	1.377213743	2.193698885	0.265492974	
H25	2.251946876	-3.606457186	0.791729661		H25	1.629098496	-2.058913316	0.467196749	
N26	0.669977863	-1.507794050	0.193405835		H26	3.977113474	-1.972275647	-0.427900211	
C27	0.037466457	-0.319391566	0.653928130		H27	3.692565653	2.317947965	-0.596050396	
H28	0.075913936	-0.190546415	1.780425714		H28	5.010375359	0.234656919	-0.957326327	
G°= -699.996234 a.u.				G°= -699.992398 a.u.					

See Table 3.5 (Chapter 3)

3.94D (<i>cis</i>)				3.95D (<i>trans</i>)				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RHF Basis set: 6-311+G** Number of shells: 144 Number of basis functions: 424 Charge : -1 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RHF Basis set: 6-311+G** Number of shells: 144 Number of basis functions: 424 Charge : -1 Multiplicity: 1				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
---	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Total Vibrations	624.0529	19.9694	110.6545	166.8358				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	175.6745	12.4716				
Rotation		3.7184	135.3970	12.4716				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Totals	653.9380	421.7259	191.7791					
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 653.9380 Entropy Correction (Hv-Tsv) 528.2005				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 655.3122 Entropy Correction (Hv-Tsv) 530.0881				
C1	2.045124471	-1.480000918	0.447899876		C1	-1.162453443	-1.744368366	-0.234365406
C2	2.798083459	-0.403835327	-0.367676170		C2	-2.392832371	-0.886485291	-0.606026894
C3	0.781158613	0.945760172	0.158690709		C3	-1.051060144	0.917101809	0.438785580
H4	2.846372827	-0.689488100	-1.413518537		H4	-3.248452678	-1.168288456	-0.000585831
H5	2.264318977	-1.245927419	1.513059433		H5	-0.446033437	-1.595993072	-1.066710499
H6	3.801559839	-0.206523891	-0.001807314		H6	-2.659045349	-0.949409574	-1.657009096
N7	2.034923283	0.828382887	-0.256724552		N7	-2.061098823	0.497076010	-0.308075671
N8	2.491991047	2.031914826	-0.563936436		N8	-2.789973720	1.544074499	-0.660051512
N9	1.560834276	2.841559317	-0.334445032		N9	-2.238924056	2.554056865	-0.158937830
N10	0.475113315	2.214597696	0.121659232		N10	-1.151885495	2.216081454	0.536864474
C11	-1.446741761	-0.237417218	0.271341927		C11	-1.565185112	-3.216002662	-0.252853436
C12	-4.176399030	-0.185320561	-0.350492050		H12	-2.253583148	-3.417961280	0.563807174
C13	-2.005180238	-1.208442644	-0.549246082		H13	-2.038517947	-3.504167060	-1.193667346
C14	-2.276729784	0.757385226	0.779877706		H14	-0.686944671	-3.836543287	-0.105446834
C15	-3.627285260	0.786244380	0.472840572		N15	-0.635225990	-1.397833958	1.045208701
C16	-3.358241268	-1.180948608	-0.858417778		C16	-0.081578767	-0.081968194	1.046992447
H17	-1.355629183	-1.976398237	-0.920606162		H17	0.041499279	0.235747655	2.081211553
H18	-1.860247815	1.524606010	1.407280825		C18	1.334251013	0.067146249	0.415618802
H19	-4.249034699	1.569264679	0.873565039		C19	3.955608574	0.235664772	-0.577239344
H20	-3.773524563	-1.943370874	-1.496684084		C20	2.118292694	-1.071635810	0.263875733
H21	-5.226262571	-0.165094421	-0.590983621		C21	1.892672125	1.295016797	0.067579129
C22	2.656611027	-2.846536662	0.154036410		C22	3.187680731	1.378402099	-0.424506848
H23	2.452914721	-3.127276140	-0.876363131		C23	3.411833413	-0.990991471	-0.227837689
H24	3.736433336	-2.859477202	0.314507082		H24	1.683236328	-2.012753169	0.542942038
H25	2.201496555	-3.592584824	0.797212169		H25	1.313672083	2.192986447	0.180205900
N26	0.655953581	-1.484551242	0.160474903		H26	3.593990984	2.340400233	-0.689491294
C27	0.035419006	-0.298055696	0.635286077		H27	3.996756838	-1.889185057	-0.339023338
H28	0.074978651	-0.204046836	1.740294321		H28	4.959806048	0.299702952	-0.961422008
G° = -695.662865 a.u.				G° = -695.659762 a.u.				

See Table 3.6 and Figure 3.12 (Chapter 3)

3.109A (Exo)					3.110A (Endo)				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 84 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 84 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
Total Vibrations	529.6098	20.3177	112.7340	174.8061	Total Vibrations	529.2011	20.8397	115.0600	177.2949
Ideal Gas		2.4789			Ideal Gas		2.4789		
Translation		3.7184	175.6731	12.4716	Translation		3.7184	175.6731	12.4716
Rotation		3.7184	135.0613	12.4716	Rotation		3.7184	134.6519	12.4716
Totals		559.8432	423.4683	199.7493	Totals		559.9565	425.3850	202.2381
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 559.8432 Entropy Correction (Hv-Tsv) 433.5861					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 559.9565 Entropy Correction (Hv-Tsv) 433.1279				
H1	-0.132721383	-0.499794337	-1.751973263		H1	-0.051500305	0.127205337	-2.178353697	
C2	-0.057280765	-0.379583718	-0.661539643		C2	-0.123695332	-0.055758246	-1.101913781	
C3	-2.008733177	-1.649158638	-0.064420843		C3	-1.239981921	-1.849622061	0.110848920	
C4	-2.732524452	-0.526698938	0.646981405		C4	-1.948187330	-0.996163940	0.869594427	
C5	-0.855268275	0.838506186	-0.270536628		C5	-1.184386577	0.832497927	-0.522356358	
H6	-2.677629423	-0.654310651	1.735486703		H6	-2.517226842	-1.256388206	1.748854156	
H7	-3.782683713	-0.472813482	0.353487495		N7	-1.968918521	0.346405455	0.456200268	
N8	-2.071254321	0.721468103	0.291727009		N8	-2.820051708	1.323561581	0.850509784	
N9	-2.567997009	1.960643191	0.508577623		N9	-2.526066004	2.359550159	0.126428094	
N10	-1.668517449	2.783085376	0.065987798		N10	-1.511494943	2.090069240	-0.746620514	
N11	-0.585489792	2.120649324	-0.428545345		C11	1.250565837	0.133917689	-0.453961390	
C12	1.403313952	-0.283746386	-0.270444352		C12	3.809766531	0.494979003	0.630819959	
C13	4.095634070	-0.022742622	0.438976557		C13	1.670143262	1.404788793	-0.043200391	
C14	2.329557309	0.208420829	-1.193872994		C14	2.124680919	-0.951829317	-0.329966935	
C15	1.828970051	-0.647829947	1.011126589		C15	3.396367911	-0.771464682	0.215025273	
C16	3.172667729	-0.521092477	1.361046217		C16	2.945186842	1.582004228	0.495493111	
C17	3.671947046	0.343085266	-0.839219982		H17	1.002832695	2.255410166	-0.146040807	
H18	1.999476828	0.493433104	-2.189801481		H18	1.808354184	-1.935705197	-0.660540849	
H19	1.111783809	-1.042512672	1.723548899		H19	4.064501088	-1.623022648	0.312953612	
H20	3.499252143	-0.811072953	2.356115831		H20	3.258755963	2.572450151	0.813764663	
H21	4.384864483	0.728368108	-1.562765221		H21	4.800079585	0.633856291	1.055849108	
H22	5.141690502	0.076925539	0.715687671		C22	-1.148674240	-3.323362556	0.330742213	
C23	-2.604560022	-2.719986563	-0.584609737		H23	-1.787376524	-3.635089900	1.160952643	
H24	-3.681769937	-2.837238542	-0.538323348		H24	-1.462076323	-3.856731251	-0.574343915	
O25	-0.631546880	-1.550363803	-0.038937283		O25	-0.565706423	-1.437263635	-1.011525309	
H26	-2.019419062	-3.514033616	-1.035114165		H26	-0.115689314	-3.620901731	0.546733843	
G°= -719.167610 a.u.					G°= -719.179776 a.u.				

See Table 3.6 and Figure 3.12 (Chapter 3)

3.109B (Exo)					3.110B (Endo)				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 146 Number of basis functions: 422 Multiplicity: 1					Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 146 Number of basis functions: 422 Multiplicity: 1				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
Total Vibrations	526.0141	20.3893	112.9495	175.6615	Total Vibrations	524.2774	21.1141	117.3316	179.2737
Ideal Gas		2.4789			Ideal Gas		2.4789		
Translation		3.7184	175.6731	12.4716	Translation		3.7184	175.6731	12.4716
Rotation		3.7184	135.0468	12.4716	Rotation		3.7184	134.8241	12.4716
Totals		556.3192	423.6693	200.6047	Totals		555.3073	427.8287	204.2169
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 556.3192 Entropy Correction (Hv-Tsv) 430.0022					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 555.3073 Entropy Correction (Hv-Tsv) 427.7502				
H1	-0.123821103	-0.539326030	-1.732507088		H1	0.020440709	0.279688719	-2.109514187	
C2	-0.052910868	-0.390782166	-0.648014923		C2	-0.079192690	0.003952623	-1.058403595	
C3	-2.002529655	-1.656298092	-0.026800692		C3	-1.673440336	-1.640697237	-0.144990372	
C4	-2.733434788	-0.519952923	0.651158056		C4	-2.285188278	-0.740842245	0.638728229	
C5	-0.858108649	0.830258461	-0.291532107		C5	-0.958396241	1.013501968	-0.378995689	
H6	-2.682331155	-0.625122245	1.739793877		H6	-3.045419057	-0.959981880	1.369200936	
H7	-3.778436304	-0.476823097	0.347321775		N7	-1.927913024	0.606738148	0.455359654	
N8	-2.073074170	0.722477012	0.270784385		N8	-2.549504938	1.702255991	0.951232063	
N9	-2.573523403	1.962871321	0.450827800		N9	-1.947811573	2.718507747	0.424826281	
N10	-1.680604386	2.776160749	-0.009901604		N10	-0.949865205	2.327922319	-0.416083058	
N11	-0.596233911	2.106875791	-0.482350325		C11	1.308764018	-0.067918100	-0.436481004	
C12	1.404886374	-0.282247603	-0.258124195		C12	3.861865102	-0.085226080	0.706249372	
C13	4.093967547	-0.002026359	0.443847970		C13	2.288515778	0.822113176	-0.883576926	
C14	2.349734039	0.069948461	-1.221564498		C14	1.616126416	-0.969746385	0.584012612	
C15	1.811575920	-0.499932905	1.060321638		C15	2.889258609	-0.978463291	1.150917790	
C16	3.152494440	-0.363100477	1.407291542		C16	3.558455856	0.815635109	-0.313168408	
C17	3.690924276	0.214732415	-0.871377588		H17	2.056072596	1.528882969	-1.672951133	
H18	2.038131255	0.239461058	-2.246877351		H18	0.870170338	-1.672950230	0.933306876	
H19	1.083668716	-0.788625815	1.808932458		H19	3.119896343	-1.684227501	1.940887064	
H20	3.463326342	-0.537338446	2.431265623		H20	4.310630882	1.510904132	-0.668022883	
H21	4.417767051	0.492797897	-1.625983355		H21	4.851375441	-0.093344840	1.148918438	
H22	5.137132234	0.107077362	0.718246585		C22	-1.964104840	-3.103444343	-0.157100944	
C23	-2.591328435	-2.741238918	-0.518548899		H23	-2.745768222	-3.350089447	0.561595001	
H24	-3.666338903	-2.856876976	-0.473258707		H24	-2.291842180	-3.408936718	-1.154995548	
O25	-0.626910708	-1.550844651	0.001253521		O25	-0.729000499	-1.296784073	-1.072626891	
H26	-2.001382568	-3.543319974	-0.942421599		H26	-1.063870058	-3.676833211	0.082099594	
G°= -719.355600 a.u.					G°= -719.365433 a.u.				

See Table 3.6 and Figure 3.12 (Chapter 3)

3.109C (Exo)				3.110C (Endo)				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 84 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 84 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				
Solvation: diethylether [SMS]				Solvation: diethylether [SMS]				
Free Energy of Solvation : -41.7960164 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -42.0589701 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Modifying values for 7 low frequency terms								
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
Total Vibrations	530.2348	20.3218	112.6975	174.8820				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	175.6731	12.4716				
Rotation		3.7184	135.0973	12.4716				
Totals		560.4724	423.4678	199.8252				
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 560.4724 Entropy Correction (Hv-Tsv) 434.2154				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 559.8064 Entropy Correction (Hv-Tsv) 432.6079				
H1	-0.144429615	-0.511593795	-1.720449328		H1	0.062861757	0.241719828	-2.130148984
C2	-0.059390353	-0.383137236	-0.632229291		C2	-0.054205609	0.015977451	-1.068195354
C3	-2.009482110	-1.656428000	-0.076065628		C3	-1.353900625	-1.803429200	-0.040201149
C4	-2.773707588	-0.541605885	0.599942515		C4	-2.111250836	-0.962369094	0.689111284
C5	-0.864856394	0.837198252	-0.248932350		C5	-1.118164988	0.910740067	-0.497368341
H6	-2.773462304	-0.661549862	1.688673760		H6	-2.796040285	-1.242421772	1.474079450
H7	-3.804739078	-0.485320791	0.249076534		N7	-2.017870822	0.406252750	0.365712516
N8	-2.092289359	0.718001247	0.281119700		N8	-2.848564439	1.398759280	0.754084730
N9	-2.588899475	1.950811755	0.510661748		N9	-2.438461282	2.469028964	0.134465056
N10	-1.676726214	2.784121825	0.109259568		N10	-1.366455108	2.202990022	-0.656788301
N11	-0.586524093	2.128118060	-0.370209253		C11	1.299929072	0.131757458	-0.391052694
C12	1.406957725	-0.273652119	-0.259925196		C12	3.836781984	0.267431738	0.789259753
C13	4.112544806	-0.020757821	0.404115225		C13	2.446536416	0.237050369	-1.185412915
C14	2.305877960	0.285535435	-1.172382108		C14	1.433754474	0.098986952	1.004169086
C15	1.867437250	-0.707474611	0.987028222		C15	2.696730621	0.162020499	1.589287395
C16	3.217445766	-0.584496350	1.314512830		C16	3.710341012	0.306949393	-0.599220492
C17	3.653983630	0.415436009	-0.839525940		H17	2.348719259	0.266249101	-2.267508714
H18	1.952341714	0.623347642	-2.142691406		H18	0.554018836	0.024207300	1.636452372
H19	1.171921331	-1.155250875	1.688777262		H19	2.790796989	0.134919616	2.670909018
H20	3.569658009	-0.931071856	2.281783162		H20	4.592462378	0.392893949	-1.226563891
H21	4.345216707	0.851429466	-1.554599027		H21	4.819289722	0.321731435	1.248856552
H22	5.163455104	0.074630730	0.661229312		C22	-1.352256390	-3.286933754	0.103378885
C23	-2.567203284	-2.732273428	-0.622571440		H23	-2.079886125	-3.607068478	0.852341472
H24	-3.644426463	-2.857537398	-0.631848529		H24	-1.601765576	-3.758556464	-0.853849975
O25	-0.625781418	-1.540144412	0.010396550		O25	-0.529873234	-1.367458989	-1.043144544
H26	-1.955854515	-3.523363650	-1.042747519		H26	-0.357780307	-3.642310976	0.395738298
G°= -719.182998 a.u.				G°= -719.194729 a.u.				

See Table 3.6 and Figure 3.12 (Chapter 3)

3.109D (Exo)				3.110D (Endo)				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 84 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 84 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				
Solvation: thf [SM8]				Solvation: thf [SM8]				
Free Energy of Solvation : -44.7363321 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -45.1601938 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
---	---	---	---	---	---	---	---	
Total Vibrations	530.2998	20.3229	112.6823	174.8933				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	175.6731	12.4716				
Rotation		3.7184	135.0990	12.4716				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Totals	560.5385	423.4543	199.8366					
Vibrational(v) Corrections:				Vibrational(v) Corrections:				
Temp. Correction	HV	560.5385			559.8096			
Entropy Correction (HV-TSv)		434.2856			432.6158			
H1	-0.146852301	-0.523291893	-1.713242958		H1	0.064784266	0.250324189	-2.128090801
C2	-0.059880467	-0.387840893	-0.626074355		C2	-0.053364838	0.018952613	-1.067474917
C3	-2.010062542	-1.657499067	-0.071346986		C3	-1.360793024	-1.800511118	-0.048475386
C4	-2.780931842	-0.540517071	0.592606116		C4	-2.115582876	-0.960209672	0.685002739
C5	-0.865448617	0.835320764	-0.249674085		C5	-1.115041808	0.914862770	-0.492688261
H6	-2.791029922	-0.654281335	1.681691630		H6	-2.802806851	-1.241842250	1.467254698
H7	-3.808209591	-0.485234005	0.231035074		N7	-2.017164820	0.409872266	0.367453697
N8	-2.095083477	0.719263325	0.275197177		N8	-2.843977357	1.402954484	0.760675811
N9	-2.590264799	1.952609699	0.501742115		N9	-2.430222863	2.476020853	0.146329798
N10	-1.675014548	2.785003694	0.104014574		N10	-1.359477880	2.209811464	-0.645410935
N11	-0.584046339	2.126760641	-0.370012621		C11	1.301055668	0.128421377	-0.389604944
C12	1.406990045	-0.274435005	-0.257196151		C12	3.839122107	0.256705115	0.788743948
C13	4.113571726	-0.017663428	0.400555240		C13	2.445544154	0.255752384	-1.183732626
C14	2.305800758	0.270247100	-1.178290315		C14	1.437446134	0.069449723	1.004557101
C15	1.868230990	-0.692084879	0.995115318		C15	2.701088062	0.128866815	1.588488689
C16	3.218626440	-0.567201737	1.319674507		C16	3.709989682	0.321964067	-0.598389716
C17	3.654401429	0.402170810	-0.848577775		H17	2.345657134	0.304749147	-2.264836867
H18	1.952116947	0.594239216	-2.153175523		H18	0.559611380	-0.024255630	1.636982820
H19	1.172407846	-1.128671472	1.703557604		H19	2.797261663	0.080972917	2.669149131
H20	3.571330984	-0.901373363	2.291035108		H20	4.590377783	0.424692413	-1.225503805
H21	4.345738427	0.826579434	-1.570391680		H21	4.822003621	0.307815729	1.247724151
H22	5.164933547	0.079182815	0.655023678		C22	-1.366373690	-3.284120175	0.087392529
C23	-2.561542216	-2.736096524	-0.617984630		H23	-2.096327294	-3.603840126	0.834065918
H24	-3.638621930	-2.861370968	-0.637220506		H24	-1.617284830	-3.749618520	-0.872365708
O25	-0.625422369	-1.538572956	0.026346524		O25	-0.534005012	-1.361911680	-1.048714436
H26	-1.946105145	-3.529056727	-1.028514639		H26	-0.373873780	-3.645121289	0.379082410
G°= -719.183988 a.u.				G°= -719.195826 a.u.				

See Table 3.6 and Figure 3.12 (Chapter 3)

3.109E (Exo)					3.110E (Endo)				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 84 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 84 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
Total Vibrations	532.7206	20.6233	113.7911	176.7683	Total Vibrations	532.2397	21.1883	116.5309	179.4606
Ideal Gas		2.4789			Ideal Gas		2.4789		
Translation		3.7184	175.6731	12.4716	Translation		3.7184	175.6731	12.4716
Rotation		3.7184	134.9289	12.4716	Rotation		3.7184	134.2074	12.4716
Totals	563.2597	424.3931	201.7116		Totals	563.3438	426.4114	204.4039	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 563.2597 Entropy Correction (Hv-Tsv) 436.7269					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 563.3438 Entropy Correction (Hv-Tsv) 436.2092				
H1	-0.171562012	-0.500291589	-1.754793185		H1	-0.120694951	0.101250342	-2.273229220	
C2	-0.071001496	-0.390222167	-0.663456779		C2	-0.176984963	-0.073115172	-1.194271550	
C3	-2.025425748	-1.613603534	-0.110336747		C3	-0.899228044	-1.908061686	0.166959758	
C4	-2.702966502	-0.549919801	0.707997843		C4	-1.597248972	-1.099830299	0.992014417	
C5	-0.841698889	0.820553393	-0.224261279		C5	-1.305932962	0.695433912	-0.601517324	
H6	-2.575251516	-0.736381155	1.779901693		H6	-1.969664056	-1.361832348	1.972111897	
H7	-3.766723779	-0.463860158	0.477177204		N7	-1.887142718	0.183864526	0.502556021	
N8	-2.044907734	0.706444321	0.372122912		N8	-2.827901696	1.038600419	0.951814913	
N9	-2.536436111	1.929840311	0.637057498		N9	-2.784954747	2.073810201	0.113443362	
N10	-1.623448275	2.781143657	0.174018283		N10	-1.848513216	1.881387748	-0.859838862	
N11	-0.566744930	2.114602290	-0.365769952		C11	1.146179577	0.241496734	-0.517256579	
C12	1.387160480	-0.293759761	-0.288933635		C12	3.621493672	0.818026498	0.652570764	
C13	4.086213093	-0.038198665	0.384140713		C13	1.383482136	1.506880310	0.032171985	
C14	2.194370475	0.623163325	-0.972638702		C14	2.155648973	-0.728554135	-0.495943831	
C15	1.925772958	-1.079118557	0.733623647		C15	3.387043873	-0.440316367	0.092931202	
C16	3.277208599	-0.950929965	1.062542538		C16	2.619758332	1.789852038	0.616229245	
C17	3.541302220	0.748458793	-0.633980194		H17	0.609671695	2.270626013	0.000388456	
H18	1.768145555	1.246163473	-1.755699915		H18	1.974850423	-1.703175326	-0.941300863	
H19	1.295282283	-1.790782387	1.256767086		H19	4.166111136	-1.198821222	0.112204894	
H20	3.697035623	-1.565494084	1.855386648		H20	2.797830695	2.772803723	1.045401531	
H21	4.165044921	1.463631052	-1.164520439		H21	4.581207222	1.040653607	1.112291232	
H22	5.137284107	0.058442227	0.644665462		C22	-0.554916791	-3.329191737	0.444251606	
C23	-2.644358388	-2.594837264	-0.772069899		H23	-1.010155334	-3.663123632	1.379122120	
H24	-3.725329398	-2.669952756	-0.770853517		H24	-0.916907935	-3.959685823	-0.373219302	
O25	-0.639046191	-1.563449370	-0.040868175		O25	-0.484861505	-1.491016839	-1.078429262	
H26	-2.070257714	-3.347608509	-1.298851869		H26	0.530460786	-3.449921449	0.508997156	
G°= -716.998398 a.u.					G°= -717.011986 a.u.				

See Table 3.6 and Figure 3.12 (Chapter 3)

3.109F (Exo)	3.110F (Endo)
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010
Zero-point correction = 0.203664 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.203741 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy = 0.215711	Thermal correction to Energy = 0.215810
Thermal correction to Enthalpy = 0.216655	Thermal correction to Enthalpy = 0.216754
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.163371	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.164137
Sum of electronic and zero-point Energies= -719.153464	Sum of electronic and zero-point Energies = -719.164768
Sum of electronic and thermal Energies= -719.141418	Sum of electronic and thermal Energies = -719.152699
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -719.140474	Sum of electronic and thermal Enthalpies = -719.151755
Sum of electronic and thermal Free Energies= -719.193757	Sum of electronic and thermal Free Energies = -719.204372
1 H -0.1391100 -0.5243060 -1.7519740	1 H -0.0935750 -0.1229640 2.2171060
2 C -0.0651710 -0.3999120 -0.6654690	2 C -0.1554280 0.0633170 1.1452850
3 C -2.0101430 -1.6228740 -0.0521790	3 C -1.0090590 1.8800730 -0.1559100
4 C -2.7080890 -0.4940730 0.6599570	4 C -1.7270620 1.0752620 -0.9396320
5 C -0.8408570 0.8259030 -0.2854650	5 C -1.2652800 -0.7443640 0.5615410
6 H -2.6428560 -0.6299100 1.7421370	6 H -2.1742060 1.3494620 -1.8789420
7 H -3.7550240 -0.4278700 0.3732260	7 N -1.9294130 -0.2304130 -0.4734220
8 N -2.0341380 0.7329590 0.2990300	8 N -2.8515730 -1.1147140 -0.8670840
9 N -2.5036690 1.9670160 0.5054670	9 N -2.7241320 -2.1276200 -0.0892830
10 N -1.6145020 2.7666680 0.0431300	10 N -1.7448630 -1.9326280 0.8226040
11 N -0.5603110 2.0926150 -0.4600340	11 C 1.1910880 -0.2169500 0.4907590
12 C 1.3870270 -0.3022250 -0.2736840	12 C 3.6850700 -0.7127850 -0.6398320
13 C 4.0541850 -0.0284470 0.4471340	13 C 1.4712630 -1.4564080 -0.0690950
14 C 2.3142740 0.1594810 -1.1955840	14 C 2.1705050 0.7697000 0.4913210
15 C 1.7967660 -0.6268620 1.0125580	15 C 3.4103620 0.5237480 -0.0747030
16 C 3.1283160 -0.4935750 1.3692060	16 C 2.7150520 -1.7014080 -0.6316450
17 C 3.6452710 0.2992280 -0.8357460	17 H 0.7205500 -2.2366740 -0.0651370
18 H 1.9950610 0.4187060 -2.1979910	18 H 1.9598610 1.7338060 0.9355070
19 H 1.0745910 -0.9937840 1.7300110	19 H 4.1649580 1.2999430 -0.0730860
20 H 3.4436370 -0.7508990 2.3723830	20 H 2.9207910 -2.6695380 -1.0697810
21 H 4.3632490 0.6616140 -1.5599920	21 H 4.6530370 -0.9035530 -1.0851910
22 H 5.0941750 0.0780800 0.7281200	22 C -0.7278310 3.3114820 -0.4300910
23 C -2.6245480 -2.6745520 -0.5645070	23 H -1.2405390 3.6419070 -1.3314010
24 H -3.7000780 -2.7652410 -0.5098640	24 H -1.0606550 3.9217290 0.4115270
25 O -0.6437870 -1.5448110 -0.0398490	25 O -0.4997700 1.4507840 1.0318090
26 H -2.0571920 -3.4752560 -1.0177320	26 H 0.3457260 3.4672370 -0.5527680
$G^\circ = -719.193757$ a.u.	$G^\circ = -719.204372$ a.u.

See Table 3.6 and Figure 3.12 (Chapter 3)

3.109G (Exo)	3.110G (Endo)
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010
Zero-point correction = 0.203736 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.203831 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy = 0.215798	Thermal correction to Energy = 0.215870
Thermal correction to Enthalpy = 0.216742	Thermal correction to Enthalpy = 0.216814
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.163452	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.164421
Sum of electronic and zero-point Energies= -719.165549	Sum of electronic and zero-point Energies= -719.174519
Sum of electronic and thermal Energies= -719.153488	Sum of electronic and thermal Energies= -719.162480
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -719.152544	Sum of electronic and thermal Enthalpies= -719.161535
Sum of electronic and thermal Free Energies= -719.205833	Sum of electronic and thermal Free Energies= -719.213929
1 H -0.1304390 -0.7272100 -1.6527400	1 H -0.0971930 -0.1221430 2.2216900
2 C -0.0522850 -0.4553750 -0.5947270	2 C -0.1578280 0.0618170 1.1498780
3 C -1.9559480 -1.6695780 0.1392500	3 C -0.9705070 1.8829480 -0.1678460
4 C -2.7379160 -0.4859300 0.6455730	4 C -1.6871200 1.0827640 -0.9589230
5 C -0.8697590 0.7809960 -0.3739440	5 C -1.2793920 -0.7307050 0.5669510
6 H -2.7413690 -0.4679270 1.7370690	6 H -2.1136500 1.3557010 -1.9080140
7 H -3.7629650 -0.5057400 0.2843960	7 N -1.9237410 -0.2144150 -0.4781870
8 N -2.0831820 0.7157630 0.1674670	8 N -2.8659520 -1.0749030 -0.8650740
9 N -2.5886840 1.9473710 0.2306550	9 N -2.7726960 -2.0824670 -0.0719540
10 N -1.6997010 2.7242050 -0.2731580	10 N -1.7964850 -1.9027680 0.8417440
11 N -0.6105010 2.0341920 -0.6616570	11 C 1.1844490 -0.2330390 0.4929660
12 C 1.3956190 -0.2702140 -0.2289100	12 C 3.6762770 -0.7464370 -0.6365300
13 C 4.0672680 0.0776740 0.4454060	13 C 1.4422370 -1.4594650 -0.1050640
14 C 2.3797170 -0.3917650 -1.1977220	14 C 2.1841810 0.7331700 0.5301940
15 C 1.7515250 0.0264360 1.0826960	15 C 3.4227650 0.4786410 -0.0355560
16 C 3.0831050 0.1962280 1.4189580	16 C 2.6853440 -1.7143730 -0.6668260
17 C 3.7152660 -0.2143390 -0.8623720	17 H 0.6768170 -2.2245710 -0.1351930
18 H 2.1056540 -0.6224520 -2.2201650	18 H 1.9913280 1.6890490 0.9992750
19 H 0.9842860 0.1219850 1.8415820	19 H 4.1921570 1.2394720 -0.0064000
20 H 3.3547560 0.4243760 2.4415860	20 H 2.8738370 -2.6725670 -1.1335810
21 H 4.4785330 -0.3072230 -1.6240580	21 H 4.6433750 -0.9435970 -1.0809720
22 H 5.1084080 0.2156070 0.7079100	22 C -0.6655930 3.3075940 -0.4467080
23 C -2.4988360 -2.8148440 -0.2327290	23 H -1.1543040 3.6365050 -1.3613050
24 H -3.5710700 -2.9482870 -0.2105860	24 H -1.0096220 3.9274340 0.3832240
25 O -0.5927470 -1.5206200 0.1924890	25 O -0.4889890 1.4513890 1.0306470
26 H -1.8758940 -3.6446300 -0.5369300	26 H 0.4124050 3.4479910 -0.5448230
$G^\circ = -719.205833$ a.u.	$G^\circ = -719.213929$ a.u.

See Table 3.6 and Figure 3.12 (Chapter 3)

3.109H (Exo)	3.110H (Endo)
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010
Zero-point correction = 0.203769 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.203835 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy = 0.215819	Thermal correction to Energy = 0.215870
Thermal correction to Enthalpy = 0.216763	Thermal correction to Enthalpy = 0.216814
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.163560	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.164456
Sum of electronic and zero-point Energies= -719.167436	Sum of electronic and zero-point Energies= -719.176038
Sum of electronic and thermal Energies= -719.155386	Sum of electronic and thermal Energies= -719.164003
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -719.154441	Sum of electronic and thermal Enthalpies= -719.163058
Sum of electronic and thermal Free Energies= -719.207644	Sum of electronic and thermal Free Energies= -719.215416
1 H -0.1322360 -0.7300510 -1.6501200	1 H -0.0976210 -0.1220890 2.2222200
2 C -0.0528600 -0.4567120 -0.5926690	2 C -0.1581390 0.0615950 1.1504120
3 C -1.9569540 -1.6693930 0.1405510	3 C -0.9655430 1.8832030 -0.1693430
4 C -2.7409800 -0.4851780 0.6421830	4 C -1.6818440 1.0835890 -0.9615380
5 C -0.8696050 0.7804770 -0.3733900	5 C -1.2811720 -0.7289910 0.5675410
6 H -2.7486220 -0.4648660 1.7334760	6 H -2.1055920 1.3563310 -1.9119140
7 H -3.7643080 -0.5054720 0.2764830	7 N -1.9230720 -0.2124080 -0.4788270
8 N -2.0840530 0.7165330 0.1651350	8 N -2.8678260 -1.0697000 -0.8648180
9 N -2.5882890 1.9481550 0.2278480	9 N -2.7789670 -2.0766070 -0.0697690
10 N -1.6974180 2.7247250 -0.2734590	10 N -1.8031610 -1.8989270 0.8440810
11 N -0.6082060 2.0339360 -0.6597630	11 C 1.1835840 -0.2351140 0.4931840
12 C 1.3953620 -0.2707720 -0.2281750	12 C 3.6752570 -0.7505740 -0.6359550
13 C 4.0677450 0.0778070 0.4436590	13 C 1.4387310 -1.4597790 -0.1095950
14 C 2.3788030 -0.3948640 -1.1975530	14 C 2.1857090 0.7285260 0.5350270
15 C 1.7521890 0.0286660 1.0827350	15 C 3.4241870 0.4729800 -0.0305930
16 C 3.0842110 0.1987850 1.4177390	16 C 2.6818190 -1.7158890 -0.6711540
17 C 3.7147250 -0.2170250 -0.8633610	17 H 0.6715210 -2.2228990 -0.1442240
18 H 2.1039990 -0.6283540 -2.2191450	18 H 1.9949120 1.6833390 1.0070640
19 H 0.9855250 0.1259150 1.8420450	19 H 4.1952830 1.2319220 0.0019630
20 H 3.3566660 0.4286720 2.4397720	20 H 2.8683150 -2.6727200 -1.1415060
21 H 4.4774940 -0.3122330 -1.6252700	21 H 4.6422900 -0.9484470 -1.0802210
22 H 5.1091380 0.2156920 0.7051940	22 C -0.6576260 3.3069380 -0.4485990
23 C -2.4978980 -2.8155740 -0.2309630	23 H -1.1430290 3.6357170 -1.3649190
24 H -3.5701460 -2.9492830 -0.2121660	24 H -1.0032410 3.9278520 0.3798530
25 O -0.5933200 -1.5194020 0.1973640	25 O -0.4877930 1.4512800 1.0304880
26 H -1.8736200 -3.6455440 -0.5320360	26 H 0.4209120 3.4453430 -0.5432100
$G^\circ = -719.207644$ a.u.	$G^\circ = -719.215416$ a.u.

See Figure 3.13 (Chapter 3)

3.144					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311++G** Number of shells: 84 Number of basis functions: 240 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	305.1010	8.8713	47.1274	79.1738
	Ideal Gas		2.4789		
	Translation		3.7184	169.0673	12.4716
	Rotation		3.7184	118.0686	12.4716
	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals	323.8881	334.2633	334.2633	104.1171
Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	323.8881		
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		224.2275		
	H1	1.043922696	1.870784195	-1.055443281	
	C2	0.872723757	1.473306429	-0.045154599	
	C3	0.782156810	-1.475822304	0.123251444	
	C4	-0.413482215	0.707335586	-0.014235892	
	H5	0.902967542	-1.812193835	1.155491543	
	N6	-0.405894157	-0.636422783	0.030735582	
	N7	-1.686440215	-1.068747616	0.033423708	
	N8	-2.421020625	-0.009122238	-0.023081220	
	N9	-1.661962237	1.121599837	-0.054462964	
	O10	1.958828298	0.642047686	0.355376963	
	H11	0.837609642	2.310597598	0.651527794	
	H12	0.655784086	-2.345191139	-0.524427244	
	C13	1.969060524	-0.613199643	-0.317015460	
	H14	2.907213854	-1.100150187	-0.052353839	
	H15	1.946343180	-0.461098936	-1.405189388	
G° = -450.234605 a.u.					

4. Experimental Data for Chapter 4

4.1 Computational Details

See Figure 4.3 and Table 4.9 (Chapter 4) - DMSO

4.9				T.S. 1				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 69 Number of basis functions: 234 Multiplicity: 1 Solvation: dms0 [SM8] Free Energy of Solvation : -18.4498463 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 69 Number of basis functions: 234 Multiplicity: 1 Solvation: dms0 [SM8] Free Energy of Solvation : -18.9982752 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K			
	--- Total Vibrations	306.5089	17.1567	95.6509	142.6936			
	Ideal Gas		2.4789					
	Translation		3.7184	175.1332	12.4716			
	Rotation		3.7184	134.1677	12.4716			
	--- Totals		333.5814	404.9518	167.6369			
	Vibrational(v) Corrections:							
	Temp. Correction	Hv	333.5814					
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		212.8450					
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K			
	--- Total Vibrations	304.4773	17.0233	94.6802	141.6881			
	Ideal Gas		2.4789					
	Translation		3.7184	175.1332	12.4716			
	Rotation		3.7184	133.4117	12.4716			
	--- Totals		331.4163	403.2250	166.6314			
	Vibrational(v) Corrections:							
	Temp. Correction	Hv	331.4163					
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		211.1948					
C1	2.126462508	-2.410591735	0.000000000					
C2	0.856327759	-3.023103775	0.000000000					
C3	-0.291955161	-2.256583475	0.000000000					
C4	-0.186207464	-0.850382603	0.000000000					
C5	1.093971062	-0.228879186	0.000000000					
C6	2.251780330	-1.034897901	0.000000000					
C7	-1.310453468	0.035626192	0.000000000					
N8	-1.230207452	1.352535491	0.000000000					
N9	-0.001790462	1.945527446	-0.000000000					
C10	1.069312206	1.202793489	-0.000000000					
C11	2.587075177	2.094040228	0.000000000					
N12	-2.581088970	-0.556420120	0.000000000					
N13	-3.558997797	0.217646466	0.000000000					
N14	-4.540194929	0.783834845	0.000000000					
H15	3.019290280	-3.027563592	0.000000000					
H16	0.781533287	-4.105708658	0.000000000					
H17	-1.277555966	-2.707238765	0.000000000					
H18	3.226985021	-0.563927790	0.000000000					
	G° = -1041.057380 a.u.			G° = -1041.032190 a.u.				

See Figure 4.3 and Table 4.9 (Chapter 4) - DMSO

4.10				4.11																																																																									
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 69 Number of basis functions: 234 Multiplicity: 1 Solvation: dms0 [SM8] Free Energy of Solvation : -37.1430410 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: dms0 [SM8] Free Energy of Solvation : -4.0837089 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm																																																																									
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>313.2151</td> <td>15.2208</td> <td>82.2410</td> <td>130.1265</td> </tr> <tr> <td> Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td> Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.1332</td> <td>12.4716</td> </tr> <tr> <td> Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>132.7919</td> <td>12.4716</td> </tr> <tr> <td>-----</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td>338.3517</td> <td>390.1660</td> <td>155.0698</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Total Vibrations	313.2151	15.2208	82.2410	130.1265	Ideal Gas		2.4789			Translation		3.7184	175.1332	12.4716	Rotation		3.7184	132.7919	12.4716	-----					Totals	338.3517	390.1660	155.0698		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>340.1196</td> <td>19.9015</td> <td>112.0910</td> <td>164.2575</td> </tr> <tr> <td> Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td> Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.5543</td> <td>12.4716</td> </tr> <tr> <td> Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>130.5410</td> <td>12.4716</td> </tr> <tr> <td>-----</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td>369.9369</td> <td>418.1862</td> <td>189.2007</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Total Vibrations	340.1196	19.9015	112.0910	164.2575	Ideal Gas		2.4789			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	Rotation		3.7184	130.5410	12.4716	-----					Totals	369.9369	418.1862	189.2007	
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K																																																																									
Total Vibrations	313.2151	15.2208	82.2410	130.1265																																																																									
Ideal Gas		2.4789																																																																											
Translation		3.7184	175.1332	12.4716																																																																									
Rotation		3.7184	132.7919	12.4716																																																																									

Totals	338.3517	390.1660	155.0698																																																																										
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K																																																																									
Total Vibrations	340.1196	19.9015	112.0910	164.2575																																																																									
Ideal Gas		2.4789																																																																											
Translation		3.7184	175.5543	12.4716																																																																									
Rotation		3.7184	130.5410	12.4716																																																																									

Totals	369.9369	418.1862	189.2007																																																																										
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 338.3517 Entropy Correction (Hv-Tsv) 222.0237				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 369.9369 Entropy Correction (Hv-Tsv) 245.2546																																																																									
C1	2.746206680	1.678893522	0.000000000		C1	0.705183948	0.000000000	3.305602882																																																																					
C2	1.798475775	2.715516648	0.000000000		C2	-0.705183948	0.000000000	3.305602882																																																																					
C3	0.442082102	2.430341823	0.000000000		C3	-1.411733316	0.000000000	2.118135441																																																																					
C4	0.024086728	1.093115917	0.000000000		C4	-0.709315150	0.000000000	0.895780857																																																																					
C5	0.977526102	0.032159596	0.000000000		C5	0.709315150	0.000000000	0.895780857																																																																					
C6	2.348204322	0.351949394	0.000000000		C6	1.411733316	0.000000000	2.118135441																																																																					
C7	-1.353069688	0.701882983	0.000000000		C7	-1.331238501	0.000000000	-0.395466318																																																																					
N8	-1.649459314	-0.627909339	0.000000000		N8	-0.680058817	0.000000000	-1.541603865																																																																					
N9	-0.794282263	-1.675291314	0.000000000		N9	0.680058817	0.000000000	-1.541603865																																																																					
C10	0.459610966	-1.321733570	0.000000000		C10	1.331238501	0.000000000	-0.395466318																																																																					
C11	1.566428687	-2.670560986	0.000000000		N11	2.735610704	0.000000000	-0.420026405																																																																					
N12	-2.509700804	1.365655301	0.000000000		N12	-2.735610704	0.000000000	-0.420026405																																																																					
N13	-3.479722451	0.420257949	0.000000000		N13	3.277403373	0.000000000	-1.541538746																																																																					
N14	-2.994586912	-0.786628581	0.000000000		N14	3.910878694	0.000000000	-2.481930871																																																																					
H15	3.804498933	1.917623490	0.000000000		N15	-3.277403373	-0.000000000	-1.541538746																																																																					
H16	2.128417410	3.749100878	0.000000000		N16	-3.910878694	-0.000000000	-2.481930871																																																																					
H17	-0.308525672	3.211904531	0.000000000		H17	1.241640204	0.000000000	4.249007689																																																																					
H18	3.081845923	-0.444438118	0.000000000		H18	-1.241640204	0.000000000	4.249007689																																																																					
					H19	-2.495373332	-0.000000000	2.102374349																																																																					
					H20	2.495373332	0.000000000	2.102374349																																																																					
G° = -1041.074790 a.u.				G° = -745.040275 a.u.																																																																									

See Figure 4.3 and Table 4.9 (Chapter 4) - DMSO

T.S. 2				4.1				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				
Solvation: dms0 [SM8]				Solvation: dms0 [SM8]				
Free Energy of Solvation : -5.4040279 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -25.3843914 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
---	---	---	---	---	---	---	---	
Total Vibrations	338.2041	19.7228	110.7054	163.2188				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	175.5543	12.4716				
Rotation		3.7184	135.5212	12.4716				
-----	-----	-----	-----	-----				
Totals	367.8427	421.7809	188.1620					
Vibrational(v) Corrections:				Vibrational(v) Corrections:				
Temp. Correction	Hv	367.8427			374.5634			
Entropy Correction	(Hv-Tsv)	242.0887			252.6117			
C1	1.667225841	-3.007504964	0.000000000		C1	-1.744490875	-2.904429325	0.000000000
C2	0.306230386	-3.371625363	0.000000000		C2	-2.842765137	-2.028783641	0.000000000
C3	-0.685071876	-2.407648708	0.000000000		C3	-2.653783371	-0.654796783	0.000000000
C4	-0.325359756	-1.045400352	0.000000000		C4	-1.348997790	-0.144784321	0.000000000
C5	1.047333872	-0.682426437	0.000000000		C5	-0.232566556	-1.024718948	0.000000000
C6	2.042949617	-1.676150153	0.000000000		C6	-0.448241028	-2.414194108	0.000000000
C7	-1.276346907	0.032847506	0.000000000		C7	-1.042325917	1.255896754	0.000000000
N8	-0.953007857	1.312363641	0.000000000		N8	0.265209692	1.635767888	0.000000000
N9	0.356035441	1.619737472	0.000000000		N9	1.366172974	0.850397263	0.000000000
C10	1.317527427	0.728225025	0.000000000		C10	1.095006305	-0.437421571	0.000000000
N11	2.648884738	1.187339272	0.000000000		N11	2.161197350	-1.334896108	0.000000000
N12	2.559263202	2.479426644	0.000000000		N12	3.310189009	-0.843617198	0.000000000
N13	1.746807124	3.311511567	0.000000000		N13	4.402621396	-0.550403063	0.000000000
N14	-2.631224225	-0.320400818	0.000000000		N14	-1.778782120	2.369454463	0.000000000
H15	2.429893778	-3.779556911	0.000000000		N15	-0.899531820	3.396793778	0.000000000
H16	0.032148459	-4.421690245	0.000000000		N16	0.337705141	2.986157176	0.000000000
H17	-1.735159576	-2.676241825	0.000000000		H17	-1.911562725	-3.976330709	0.000000000
H18	3.083569222	-1.374848930	0.000000000		H18	-3.851605769	-2.428089497	0.000000000
N19	-3.457656685	0.612752959	0.000000000		H19	-3.486973311	0.037750096	0.000000000
N20	-4.323013667	1.344474777	0.000000000		H20	0.405656659	-3.081517624	0.000000000
G°= -745.016021 a.u.				G°= -745.060109 a.u.				

See Figure 4.3 and Table 4.9 (Chapter 4) - DMSO

T.S. 3				4.13				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				
Solvation: dms0 [SMS]				Solvation: dms0 [SMS]				
Free Energy of Solvation : -22.5195778 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -30.7363823 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Total Vibrations	343.7031	17.7833	98.1377	150.6366				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	175.5543	12.4716				
Rotation		3.7184	133.7959	12.4716				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Totals	371.4022	407.4879	175.5798					
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 371.4022 Entropy Correction (HV-TSv) 249.9096				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 376.1113 Entropy Correction (HV-TSv) 258.9361				
C1	3.298297369	-1.039918189	0.000000000		C1	0.000001874	-0.701047849	3.434432953
C2	3.482469142	0.351576749	0.000000000		C2	-0.000001874	0.701047849	3.434432953
C3	2.394116882	1.213171614	0.000000000		C3	-0.000001037	1.411397137	2.240924668
C4	1.099680556	0.678621599	0.000000000		C4	-0.000004857	0.712674759	1.027405997
C5	0.910199047	-0.732333143	0.000000000		C5	0.000004857	-0.712674759	1.027405997
C6	2.023073233	-1.586464803	0.000000000		C6	0.000001037	-1.411397137	2.240924668
C7	-0.087754952	1.490508506	0.000000000		C7	0.000001968	1.388306512	-0.249776724
N8	-1.307302398	0.881233051	0.000000000		N8	-0.000027312	0.677251091	-1.412697645
N9	-1.511371999	-0.449119704	0.000000000		N9	0.000027312	-0.677251091	-1.412697645
C10	-0.450757299	-1.235563198	0.000000000		C10	-0.000001968	-1.388306512	-0.249776724
N11	-0.726412362	-2.588606280	0.000000000		N11	0.000069054	2.672012919	-0.612321537
N12	-2.041199828	-2.668249097	0.000000000		N12	-0.000011859	2.693863150	-1.963380278
N13	-2.865421547	-1.820323950	0.000000000		N13	-0.000085622	1.501048910	-2.485378403
N14	-0.319257324	2.804393624	0.000000000		N14	0.000085622	-1.501048910	-2.485378403
N15	-1.662098903	2.954062941	0.000000000		N15	0.000011859	-2.693863150	-1.963380278
N16	-2.287622939	1.810324373	0.000000000		N16	-0.000069054	-2.672012919	-0.612321537
H17	4.161171269	-1.697267317	0.000000000		H17	0.000004222	-1.240753282	4.375188443
H18	4.486680156	0.762125861	0.000000000		H18	-0.000004222	1.240753282	4.375188443
H19	2.517635600	2.289636484	0.000000000		H19	-0.000005032	2.494922571	2.223335245
H20	1.863380218	-2.658094551	0.000000000		H20	0.000005032	-2.494922571	2.223335245
G°= -745.023734 a.u.				G°= -745.046965 a.u.				

See Figure 4.4 and Table 4.9 (Chapter 4) - DMSO

4.15				T.S. 4				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1				
Solvation: dmsol [SMS]				Solvation: dmsol [SMS]				
Free Energy of Solvation : 1.2632006 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -0.0244379 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
---	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Total Vibrations	308.2252	19.6630	111.3043	160.6886				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	175.6127	12.4716				
Rotation		3.7184	136.3075	12.4716				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Totals	337.8040	423.2245	185.6318					
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 337.8040 Entropy Correction (HV-Tsv) 211.6196				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 335.5920 Entropy Correction (HV-Tsv) 210.0780				
N1	0.751774848	-3.296651429	0.000000000		C1	1.041023681	0.704997873	0.000000000
C2	-0.605603264	-3.288844550	0.000000000		C2	-0.331905130	1.038493270	0.000000000
C3	-1.375125578	-2.140299334	0.000000000		C3	-0.682843177	2.408137628	0.000000000
C4	-0.709180585	-0.901659478	0.000000000		C4	1.342387105	-0.703154365	0.000000000
C5	0.702391025	-0.892409045	0.000000000		N5	0.389501876	-1.603460380	0.000000000
C6	1.381884892	-2.133319045	0.000000000		N6	-0.924092531	-1.320158920	0.000000000
C7	-1.343030592	0.388379454	0.000000000		C7	-1.274568388	-0.047256788	0.000000000
N8	-0.686731112	1.529971757	0.000000000		N8	2.675503153	-1.135281378	0.000000000
N9	0.672836684	1.536914501	0.000000000		N9	2.604718421	-2.432630446	0.000000000
C10	1.332438384	0.394637609	0.000000000		N10	1.794307307	-3.266633786	0.000000000
N11	2.731570832	0.416467135	0.000000000		N11	-2.629483700	0.287099117	0.000000000
N12	3.273666465	1.540465448	0.000000000		H12	-1.731329865	2.694293717	0.000000000
N13	3.909989349	2.477565055	0.000000000		N13	0.216323388	3.380481005	0.000000000
H14	-1.077662497	-4.267401532	0.000000000		C14	1.528383289	3.040312207	0.000000000
H15	-2.458377653	-2.182835858	0.000000000		H15	2.227859345	3.871638142	0.000000000
H16	2.468536434	-2.149280295	0.000000000		C16	1.992350017	1.736126735	0.000000000
N17	-2.742785651	0.400341763	0.000000000		H17	3.051007744	1.504818292	0.000000000
N18	-3.294199122	1.519160200	0.000000000		N18	-3.440221272	-0.662958527	0.000000000
N19	-3.935428291	2.452994715	0.000000000		N19	-4.291771157	-1.408840902	0.000000000
G° = -761.080514 a.u.				G° = -761.055259 a.u.				

See Figure 4.4 and Table 4.9 (Chapter 4) - DMSO

T.S. 5				4.16			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Solvation: dms0 [SM8] Free Energy of Solvation : 0.1196199 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Solvation: dms0 [SM8] Free Energy of Solvation : -18.4192401 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K		
	--	-----	-----	-----	-----		
	Total Vibrations	306.2166	19.4679	109.8648	159.6347		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716		
	Rotation		3.7184	135.5169	12.4716		

	Totals	335.6003	420.9944	184.5780			
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction Hv		335.6003				
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		210.0808				
C1	0.333952452	-3.336776915	0.000000000				
C2	-0.690072451	-2.405849365	0.000000000				
C3	-0.341816481	-1.044764104	0.000000000				
C4	1.028542395	-0.701723497	0.000000000				
C5	-1.283397801	0.048351743	0.000000000				
N6	-0.928848538	1.317452327	0.000000000				
N7	0.383745653	1.605948407	0.000000000				
C8	1.335449173	0.701117127	0.000000000				
N9	-2.637288068	-0.290170100	0.000000000				
N10	2.669043985	1.133293143	0.000000000				
N11	2.598760955	2.431571073	-0.000000000				
N12	1.793156293	3.268881613	0.000000000				
H13	0.109664129	-4.399905087	0.000000000				
H14	-1.731080637	-2.709056829	0.000000000				
C15	1.986346915	-1.738529618	0.000000000				
H16	3.043546223	-1.489291227	-0.000000000				
N17	1.652296290	-3.020374867	0.000000000				
N18	-3.454193434	0.653901558	0.000000000				
N19	-4.310409554	1.394825548	0.000000000				
	G°= -761.055008 a.u.						
N1	-1.566743063	-3.001845891	0.000000000				
C2	-2.657073555	-2.204922291	0.000000000				
C3	-2.609001291	-0.817644181	0.000000000				
C4	-1.349013373	-0.211587230	0.000000000				
C5	-0.192317854	-1.027265291	0.000000000				
C6	-0.370222062	-2.425934060	0.000000000				
C7	-1.114419107	1.206058871	0.000000000				
N8	0.175605334	1.643228425	0.000000000				
N9	1.315385319	0.913097468	0.000000000				
C10	1.111208374	-0.386451812	0.000000000				
N11	-1.901842707	2.280724969	0.000000000				
N12	-1.071817634	3.347181657	0.000000000				
N13	0.184062843	2.992361096	0.000000000				
N14	2.210735421	-1.236368281	0.000000000				
N15	3.338939912	-0.694202801	0.000000000				
N16	4.417252643	-0.356024019	0.000000000				
H17	-3.614993790	-2.717433956	0.000000000				
H18	-3.508772750	-0.213811789	0.000000000				
H19	0.497753272	-3.079346647	0.000000000				
	G°= -761.098838 a.u.						

See Figure 4.4 and Table 4.9 (Chapter 4) - DMSO

4.17				T.S. 6																																																															
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Solvation: dmsol [SM8] Free Energy of Solvation : -19.6474829 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Solvation: dmsol [SM8] Free Energy of Solvation : -15.6321777 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm																																																															
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>314.6345</td> <td>17.6803</td> <td>97.8210</td> <td>148.3166</td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>134.8909</td> <td>12.4716</td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>342.2306</td> <td>408.3246</td> <td>173.2598</td> </tr> </tbody> </table>				Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Total Vibrations	314.6345	17.6803	97.8210	148.3166	Ideal Gas		2.4789			Translation		3.7184	175.6127	12.4716	Rotation		3.7184	134.8909	12.4716	Totals		342.2306	408.3246	173.2598	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>311.7330</td> <td>17.5122</td> <td>97.2212</td> <td>146.9388</td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>133.7748</td> <td>12.4716</td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>339.1610</td> <td>406.6086</td> <td>171.8821</td> </tr> </tbody> </table>				Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Total Vibrations	311.7330	17.5122	97.2212	146.9388	Ideal Gas		2.4789			Translation		3.7184	175.6127	12.4716	Rotation		3.7184	133.7748	12.4716	Totals		339.1610	406.6086	171.8821
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K																																																															
Total Vibrations	314.6345	17.6803	97.8210	148.3166																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																	
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																															
Rotation		3.7184	134.8909	12.4716																																																															
Totals		342.2306	408.3246	173.2598																																																															
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K																																																															
Total Vibrations	311.7330	17.5122	97.2212	146.9388																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																	
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																															
Rotation		3.7184	133.7748	12.4716																																																															
Totals		339.1610	406.6086	171.8821																																																															
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 342.2306 Entropy Correction (HV-Tsv) 220.4886				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 339.1610 Entropy Correction (HV-Tsv) 217.9306																																																															
C1	-1.657733167	-2.921720597	0.000000000		C1	3.454467322	0.273353921	0.000000000																																																											
N2	-2.762953642	-2.144983864	0.000000000		C2	2.408454073	1.188596243	0.000000000																																																											
C3	-2.602851679	-0.827229218	0.000000000		C3	1.105454224	0.684702068	0.000000000																																																											
C4	-1.335830451	-0.217474871	0.000000000		C4	0.916232835	-0.719998933	0.000000000																																																											
C5	-0.184454535	-1.039198782	0.000000000		C5	-0.085233100	1.498340825	0.000000000																																																											
C6	-0.359774635	-2.429030557	0.000000000		N6	-1.300443895	0.879650695	0.000000000																																																											
C7	-1.111118550	1.198797499	0.000000000		N7	-1.500621764	-0.452918630	0.000000000																																																											
N8	0.178392276	1.639671618	0.000000000		C8	-0.439128582	-1.239414556	0.000000000																																																											
N9	1.317071330	0.909910001	0.000000000		N9	-0.320966505	2.808346002	0.000000000																																																											
C10	1.121764074	-0.388580340	0.000000000		N10	-1.663838773	2.951094422	0.000000000																																																											
N11	-1.899879279	2.272929135	0.000000000		N11	-2.282400559	1.801624733	0.000000000																																																											
N12	-1.068865096	3.342073457	0.000000000		N12	-0.707440615	-2.588654102	0.000000000																																																											
N13	0.185490483	2.991187647	0.000000000		N13	-2.026580223	-2.670571249	0.000000000																																																											
N14	2.220215988	-1.237696161	0.000000000		N14	-2.844662326	-1.816619690	0.000000000																																																											
N15	3.348982451	-0.696243191	0.000000000		H15	4.483073255	0.623006974	0.000000000																																																											
N16	4.426736086	-0.356584682	0.000000000		H16	2.585646627	2.257826937	0.000000000																																																											
H17	-1.837566495	-3.993000332	0.000000000		C17	2.053447922	-1.547730449	0.000000000																																																											
H18	-3.494409569	-0.206920138	0.000000000		H18	1.930981261	-2.626909446	0.000000000																																																											
H19	0.495635544	-3.095306049	0.000000000		N19	3.292401902	-1.066383493	0.000000000																																																											
G°= -761.097798 a.u.				G°= -761.061630 a.u.																																																															

See Figure 4.4 and Table 4.9 (Chapter 4) - DMSO

T.S. 7				4.18					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program:				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1					
Solvation: dms0 [SM8]				Solvation: dms0 [SM8]					
Free Energy of Solvation : -16.5074980 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -23.9910694 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Total Vibrations	311.6667	17.5156	97.1663	146.9942	Total Vibrations	317.6185	16.3388	88.8806	139.0713
Ideal Gas		2.4789			Ideal Gas		2.4789		
Translation		3.7184	175.6127	12.4716	Translation		3.7184	175.6127	12.4716
Rotation		3.7184	133.7829	12.4716	Rotation		3.7184	133.3407	12.4716
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Totals	339.0981	406.5618	171.9374		Totals	343.8731	397.8340	164.0145	
Vibrational(v) Corrections:				Vibrational(v) Corrections:					
Temp. Correction Hv 339.0981				Temp. Correction Hv 343.8731					
Entropy Correction (Hv-Tsv) 217.8817				Entropy Correction (Hv-Tsv) 225.2588					
C1	0.912030136	-0.743947368	0.000000000		N1	3.433411544	-0.723230794	0.000000000	
C2	1.106967633	0.659231130	0.000000000		C2	3.416870420	0.624484741	0.000000000	
C3	2.422984492	1.152695930	0.000000000		C3	2.256226574	1.391910938	0.000000000	
C4	-0.457452205	-1.243849153	0.000000000		C4	1.032608930	0.719986071	0.000000000	
N5	-1.505346883	-0.442676368	0.000000000		C5	1.033140758	-0.699193487	0.000000000	
N6	-1.291317089	0.887054372	0.000000000		C6	2.269420829	-1.366263404	0.000000000	
C7	-0.067454341	1.490265944	0.000000000		C7	-0.249226139	1.396845966	0.000000000	
N8	-0.739634162	-2.588380656	0.000000000		N8	-1.406081942	0.676446075	0.000000000	
N9	-2.059489678	-2.655654941	0.000000000		C9	-0.236526441	-1.389496966	0.000000000	
N10	-2.867054795	-1.792050887	0.000000000		N10	-0.614980215	2.675844561	0.000000000	
N11	-0.288438459	2.803621467	0.000000000		N11	-1.966328085	2.690532852	0.000000000	
N12	-1.631757151	2.961542443	0.000000000		N12	-2.479844854	1.492547832	0.000000000	
N13	-2.264218262	1.822406141	0.000000000		N13	-0.593202920	-2.672452346	0.000000000	
H14	2.592723360	2.225498734	0.000000000		N14	-1.945789420	-2.697094549	0.000000000	
N15	3.486929757	0.356761348	0.000000000		H15	4.389328278	1.108217958	0.000000000	
C16	3.287214913	-0.977555659	0.000000000		H16	2.290359460	2.475391180	0.000000000	
H17	4.185638815	-1.588047400	0.000000000		H17	2.292433576	-2.452240491	0.000000000	
C18	2.033342836	-1.578430834	0.000000000		N18	-1.400920216	-0.679597678	0.000000000	
H19	1.918124098	-2.656271704	0.000000000		N19	-2.470151163	-1.505997638	0.000000000	
G°= -761.060867 a.u.				G°= -761.084647 a.u.					

See Figure 4.5 and Table 4.9 (Chapter 4) - DMSO

4.20				T.S. 8				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1				
Solvation: dms0 [SM8]				Solvation: dms0 [SM8]				
Free Energy of Solvation : -5.3324959 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -5.3156854 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
--- Total Vibrations	308.1875	19.6379	110.7812	160.6531				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	175.6127	12.4716				
Rotation		3.7184	136.1851	12.4716				
----- Totals		337.7412	422.5790	185.5963				
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 337.7412 Entropy Correction (Hv-Tsv) 211.7493				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 335.5921 Entropy Correction (Hv-Tsv) 210.3058				
C1	0.789960534	-3.185093326	0.000000000		C1	-0.136859654	-3.282876775	-0.000124167
C2	-0.619091002	-3.296829825	0.000000000		C2	-1.529966251	-3.050700258	0.000081024
C3	-1.380848138	-2.149529898	0.000000000		C3	-1.038435171	-0.714524252	0.000078355
C4	-0.707552783	-0.907808693	0.000000000		C4	0.334426827	-1.051289922	-0.000052750
C5	0.705165408	-0.906830818	0.000000000		N5	0.782490443	-2.322974328	-0.000166159
N6	1.449641987	-2.032404021	0.000000000		C6	-1.346713058	0.687085088	0.000057300
C7	-1.341247290	0.377121123	0.000000000		N7	-0.400049167	1.596152137	-0.000017308
N8	-0.689104884	1.523073357	0.000000000		N8	0.913672507	1.316231829	-0.000032463
N9	0.668477383	1.526662910	0.000000000		C9	1.274224447	0.047330209	-0.000052541
C10	1.333846159	0.388286790	0.000000000		N10	-2.682866097	1.114055296	0.000059716
N11	-2.742246489	0.389259907	0.000000000		N11	-2.619153532	2.411019957	-0.000047581
N12	2.733426703	0.415337634	0.000000000		N12	-1.811766219	3.248767545	-0.000138974
N13	3.262958245	1.544826164	0.000000000		N13	2.631364796	-0.279012347	-0.000051832
N14	3.895139494	2.485946619	0.000000000		H14	0.245792154	-4.301004850	-0.000257016
H15	1.407112312	-4.080878100	0.000000000		H15	-2.216193402	-3.891271957	0.000148298
H16	-1.080676707	-4.278906016	0.000000000		C16	-1.992636326	-1.751895614	0.000181529
H17	-2.465317345	-2.171350065	0.000000000		H17	-3.048549153	-1.505527207	0.000332224
N18	-3.293405511	1.507408996	0.000000000		N18	3.429319799	0.681512410	0.000057401
N19	-3.933817725	2.442065871	0.000000000		N19	4.276231117	1.434109381	0.000160628
G° = -761.082733 a.u.				G° = -761.057112 a.u.				

See Figure 4.5 and Table 4.9 (Chapter 4) - DMSO

T.S. 9				4.21				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1				
Solvation: dms0 [SM8]				Solvation: dms0 [SM8]				
Free Energy of Solvation : -9.0843833 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -22.5656758 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
Total Vibrations	306.0487	19.4424	109.2765	159.5792				
Ideal Gas	2.4789							
Translation	3.7184	175.6127	12.4716					
Rotation	3.7184	135.3929	12.4716					
Totals	335.4069	420.2821	184.5224					
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 335.4069				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 342.1956				
Entropy Correction (Hv-TSv) 210.0998				Entropy Correction (Hv-TSv) 220.6656				
C1	1.680050148	-2.895890735	0.000000000		C1	-1.445639336	-2.947067545	0.000000000
C2	0.342966206	-3.347418904	0.000000000		C2	-2.654625197	-2.223894805	0.000000000
C3	-0.676992849	-2.420218763	0.000000000		C3	-2.612680484	-0.843046728	0.000000000
C4	-0.329445459	-1.052172737	0.000000000		C4	-1.349899706	-0.226072297	0.000000000
C5	1.043013298	-0.708469379	0.000000000		C5	-0.193404211	-1.040540850	0.000000000
N6	2.038091049	-1.614740299	0.000000000		N6	-0.240191245	-2.382517687	0.000000000
C7	-1.277408335	0.028379008	0.000000000		C7	-1.128511191	1.190273370	0.000000000
N8	-0.937737996	1.303409108	0.000000000		N8	0.157284416	1.639760885	0.000000000
N9	0.371617001	1.596454829	0.000000000		N9	1.301009406	0.918548687	0.000000000
C10	1.335435170	0.705778340	0.000000000		C10	1.113381938	-0.382473997	0.000000000
N11	-2.630503481	-0.318706535	0.000000000		N11	-1.925852423	2.258709121	0.000000000
N12	2.664114093	1.158831901	0.000000000		N12	-1.104160872	3.332952985	0.000000000
N13	2.566608773	2.455200480	0.000000000		N13	0.153757899	2.991653938	0.000000000
N14	1.743641257	3.277468741	0.000000000		N14	2.218142147	-1.223950231	0.000000000
H15	2.498466408	-3.612158640	0.000000000		N15	3.338272757	-0.664829777	0.000000000
H16	0.134951418	-4.412448033	0.000000000		N16	4.415167857	-0.319551785	0.000000000
H17	-1.722744733	-2.708858045	0.000000000		H17	-1.457878150	-4.034054127	0.000000000
N18	-3.451424457	0.621168098	0.000000000		H18	-3.600935195	-2.754446737	0.000000000
N19	-4.309603691	1.359991354	0.000000000		H19	-3.506927131	-0.229994981	0.000000000
G°= -761.056773 a.u.				G°= -761.099983 a.u.				

See Figure 4.5 and Table 4.9 (Chapter 4) - DMSO

4.22				T.S. 10				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1				
Solvation: dms0 [SM8]				Solvation: dms0 [SM8]				
Free Energy of Solvation : -27.7641052 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -22.4635920 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Total Vibrations	314.5665	17.6685	97.3661	148.3104				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	175.6127	12.4716				
Rotation		3.7184	134.7744	12.4716				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Totals	342.1508	407.7532	173.2537					
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 342.1508 Entropy Correction (HV-Tsv) 220.5792				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 339.0158 Entropy Correction (HV-Tsv) 217.9890				
C1	-1.643873419	-2.939488309	0.000058831		C1	3.185130403	-1.080047686	0.000000000
C2	-2.724449842	-2.039607262	0.000011290		C2	3.463789917	0.299382602	0.000000000
N3	-2.596476262	-0.710749415	-0.000059934		C3	2.413999560	1.199164306	0.000000000
C4	-1.345134074	-0.229013043	-0.000080512		C4	1.107798335	0.682702035	0.000000000
C5	-0.185854453	-1.042229195	-0.000022346		C5	0.934295860	-0.724112921	0.000000000
C6	-0.355459168	-2.440060488	0.000033147		N6	1.954417362	-1.592604925	0.000000000
C7	-1.116161231	1.195215054	-0.000056519		C7	-0.079854712	1.493567128	0.000000000
N8	0.175107440	1.631695000	-0.000000936		N8	-1.294857021	0.876091929	0.000000000
N9	1.314353710	0.904849358	0.000001733		N9	-1.490789555	-0.455120545	0.000000000
C10	1.114355770	-0.394561091	0.000004208		C10	-0.433821153	-1.245960148	0.000000000
N11	-1.902774773	2.271866792	-0.000046938		N11	-0.315684771	2.804914485	0.000000000
N12	-1.068895777	3.336207326	0.000198092		N12	-1.659393511	2.947053331	0.000000000
N13	0.185943590	2.981857888	-0.000075319		N13	-2.279180639	1.800044024	0.000000000
N14	2.216201282	-1.242119845	-0.000002955		N14	-0.704620289	-2.595222545	0.000000000
N15	3.343039630	-0.698295582	-0.000004630		N15	-2.025393294	-2.667404719	0.000000000
N16	4.419774827	-0.354813368	0.000001389		N16	-2.841855277	-1.811984468	0.000000000
H17	-1.831968883	-4.007922919	0.000119813		H17	3.995644257	-1.804099400	0.000000000
H18	-3.746920877	-2.408959559	0.000029322		H18	4.492994294	0.642562099	0.000000000
H19	0.514432589	-3.088138590	0.000088756		H19	2.564831153	2.272999445	0.000000000
G°= -761.10026 a.u.				G°= -761.062167 a.u.				

See Figure 4.5 and Table 4.9 (Chapter 4) - DMSO

T.S. 11				4.23				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1				
Solvation: dmsol [SMS]				Solvation: dmsol [SMS]				
Free Energy of Solvation : -23.3506417 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -30.0596057 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
-----	-----	-----	-----	-----				
Total Vibrations	311.6148	17.4913	96.6459	146.9844				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	175.6127	12.4716				
Rotation		3.7184	133.6680	12.4716				
-----	-----	-----	-----	-----				
Totals	339.0219	405.9266	171.9277					
Vibrational(v) Corrections:				Vibrational(v) Corrections:				
Temp. Correction	Hv	339.0219			343.6491			
Entropy Correction (Hv-Tsv)		217.9949			225.1696			
C1	3.385747060	-0.394474368	0.000000000		C1	3.421112851	-0.655364669	0.000000000
C2	3.287308193	1.007665467	0.000000000		C2	3.329497003	0.746559642	0.000000000
C3	0.912672148	0.747269658	0.000000000		N3	2.176862199	1.421563568	0.000000000
C4	1.123715373	-0.654774521	0.000000000		C4	1.051443793	0.696919437	0.000000000
N5	2.337270599	-1.222079620	0.000000000		C5	1.033242088	-0.722156589	0.000000000
C6	-0.451722649	1.241387303	0.000000000		C6	2.258921916	-1.406774035	0.000000000
N7	-1.500725668	0.439695170	0.000000000		C7	-0.228066973	1.393954568	0.000000000
N8	-1.281629948	-0.888347323	0.000000000		N8	-1.391186268	0.683024204	0.000000000
C9	-0.058785517	-1.491896220	0.000000000		C9	-0.246458161	-1.393133934	0.000000000
N10	-0.740554754	2.586494605	0.000000000		N10	-0.584060602	2.677235431	0.000000000
N11	-2.059420310	2.649574733	0.000000000		N11	-1.935657050	2.699820290	0.000000000
N12	-2.864158581	1.782004629	0.000000000		N12	-2.459769730	1.506919769	0.000000000
N13	-0.278889230	-2.805914780	0.000000000		N13	-0.615561197	-2.672953778	0.000000000
N14	-1.620862464	-2.962312519	0.000000000		N14	-1.967045356	-2.684106319	0.000000000
N15	-2.254120667	-1.821839117	0.000000000		H15	4.394696196	-1.133254621	0.000000000
H16	4.359786675	-0.876722088	0.000000000		H16	4.228369486	1.356967313	0.000000000
H17	4.188088208	1.612053695	0.000000000		H17	2.266847980	-2.491373953	0.000000000
C18	2.034357128	1.593892587	0.000000000		N18	-2.479922879	-1.487341805	0.000000000
H19	1.894011867	2.669318513	0.000000000		N19	-1.401954656	-0.671642111	0.000000000
G°= -761.063053 a.u.				G°= -761.08599 a.u.				

See Figure 4.6 and Table 4.9 (Chapter 4) - DMSO

4.25				T.S. 12				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				
Solvation: dms0 [SM8]				Solvation: dms0 [SM8]				
Free Energy of Solvation : 6.0827472 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -0.1121619 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Total Vibrations	340.0290	19.8949	109.8419	164.3788				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	175.5543	12.4716				
Rotation		3.7184	130.5643	12.4716				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Totals	369.8396	415.9605	189.3220					
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 369.8396 Entropy Correction (Hv-Tsv) 245.8210				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 367.4905 Entropy Correction (Hv-Tsv) 241.9671				
C1	-0.707571225	0.000000000	3.721988500		C1	3.645284401	0.504064681	0.000000000
C2	0.707571225	0.000000000	3.721988500		C2	3.172670884	1.835351189	0.000000000
C3	1.412008376	0.000000000	2.536909042		C3	1.819152783	2.105639439	0.000000000
C4	0.714862519	0.000000000	1.307641378		C4	0.891428828	1.041729586	0.000000000
C5	-0.714862519	0.000000000	1.307641378		C5	1.381015039	-0.304022699	0.000000000
C6	-1.412008376	0.000000000	2.536909042		C6	2.765066799	-0.559976181	0.000000000
N7	1.406559450	0.000000000	0.127500184		N7	-0.454262535	1.297874635	0.000000000
C8	0.720735371	0.000000000	-0.986893913		C8	-1.289712961	0.294910858	0.000000000
C9	-0.720735371	0.000000000	-0.986893913		N9	-2.677297417	0.479762350	0.000000000
N10	-1.406559450	0.000000000	0.127500184		H10	4.713872405	0.315490850	0.000000000
N11	-1.355206667	0.000000000	-2.237881920		H11	3.884010135	2.654762046	0.000000000
N12	-2.602033811	0.000000000	-2.213296892		H12	1.432693264	3.118659237	0.000000000
N13	-3.728333244	0.000000000	-2.340994925		H13	3.101657942	-1.590616151	0.000000000
N14	1.355206667	0.000000000	-2.237881920		N14	0.458892218	-1.313038246	0.000000000
N15	2.602033811	0.000000000	-2.213296892		C15	-0.822149884	-1.071297387	0.000000000
N16	3.728333244	0.000000000	-2.340994925		N16	-1.725959655	-2.147796373	0.000000000
H17	-1.242577975	0.000000000	4.666304199		N17	-0.960230227	-3.198957289	0.000000000
H18	1.242577975	0.000000000	4.666304199		N18	0.189243293	-3.412936900	0.000000000
H19	2.496154718	0.000000000	2.508540633		N19	-3.062358308	1.667678086	0.000000000
H20	-2.496154718	0.000000000	2.508540633		N20	-3.554994381	2.687886179	0.000000000
G°= -745.065551 a.u.				G°= -745.040995 a.u.				

See Figure 4.6 and Table 4.9 (Chapter 4) - DMSO

4.26				T.S. 13				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				
Solvation: dmsol [SMS]				Solvation: dmsol [SMS]				
Free Energy of Solvation : -15.9261907 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -22.2025452 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Total Vibrations	345.8270	18.1918	99.6076	152.6722				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	175.5543	12.4716				
Rotation		3.7184	134.8776	12.4716				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Totals	373.9345	410.0395	177.6154					
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 373.9345 Entropy Correction (Hv-Tsv) 251.6813				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 372.1009 Entropy Correction (Hv-Tsv) 250.6367				
C1	2.881391946	-2.129598936	0.000000000		C1	3.119373233	-1.522194910	0.000000000
C2	3.518246879	-0.874926340	0.000000000		C2	3.494138902	-0.167171626	0.000000000
C3	2.777858558	0.297505566	0.000000000		C3	2.537390324	0.837594303	0.000000000
C4	1.385181546	0.195261642	0.000000000		C4	1.192330671	0.465515808	0.000000000
C5	0.712435064	-1.056124578	0.000000000		C5	0.792396468	-0.896751188	0.000000000
C6	1.500873872	-2.223285305	0.000000000		C6	1.784263572	-1.890614743	0.000000000
N7	0.536428916	1.305022362	0.000000000		N7	0.137774896	1.388025476	0.000000000
C8	-0.819061284	1.221774716	0.000000000		C8	-1.180958396	1.054589073	0.000000000
C9	-1.403997379	-0.097287676	0.000000000		N9	0.229615195	2.734140996	0.000000000
N10	-0.666551778	-1.167472850	0.000000000		N10	-0.999865091	3.178104845	0.000000000
N11	0.881033455	2.611549516	0.000000000		N11	-1.899799458	2.176825996	0.000000000
N12	-0.244321934	3.276524874	0.000000000		H12	3.884974920	-2.290406624	0.000000000
N13	-1.314831882	2.461689587	0.000000000		H13	4.544491286	0.102916371	0.000000000
N14	-2.798889310	-0.136571238	0.000000000		H14	2.799644850	1.888474711	0.000000000
N15	-3.301905811	-1.282667357	0.000000000		H15	1.470934320	-2.928117262	0.000000000
N16	-3.894905270	-2.246088972	0.000000000		N16	-0.550273815	-1.225663309	0.000000000
H17	3.480080486	-3.034200251	0.000000000		C17	-1.506610039	-0.346541409	0.000000000
H18	4.601496819	-0.818358081	0.000000000		N18	-2.842678985	-0.760581818	0.000000000
H19	3.240201604	1.277016161	0.000000000		N19	-2.757291690	-2.061961351	0.000000000
H20	0.988251158	-3.178273817	0.000000000		N20	-1.902337307	-2.854522126	0.000000000
G°= -745.078525 a.u.				G°= -745.052265 a.u.				

See Figure 4.6 and Table 4.9 (Chapter 4) - DMSO

4.27			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: dms0 [SM8] Free Energy of Solvation : -39.8014919 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol
		Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K
	Total Vibrations	351.4238	16.2937
	Ideal Gas		2.4789
	Translation	3.7184	175.5543
	Rotation	3.7184	127.5358
	Totals	377.6333	390.5097
	Entropy	127.5358	12.4716
	Totals	377.6333	166.0733
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 377.6333 Entropy Correction (Hv-Tsv) 261.2029			
C1	-0.701128820	0.000000000	3.341898083
C2	0.701128820	0.000000000	3.341898083
C3	1.415554639	0.000000000	2.150918722
C4	0.705235902	0.000000000	0.950074803
C5	-0.705235902	0.000000000	0.950074803
C6	-1.415554639	0.000000000	2.150918722
N7	1.340567056	0.000000000	-0.309367091
C8	0.717404564	0.000000000	-1.517222303
C9	-0.717404564	0.000000000	-1.517222303
N10	-1.340567056	0.000000000	-0.309367091
N11	2.673530456	0.000000000	-0.530961610
N12	2.825465616	0.000000000	-1.823741358
N13	1.640709652	0.000000000	-2.473172439
N14	-1.640709652	0.000000000	-2.473172439
N15	-2.825465616	0.000000000	-1.823741358
N16	-2.673530456	0.000000000	-0.530961610
H17	-1.241587624	0.000000000	4.281767832
H18	1.241587624	0.000000000	4.281767832
H19	2.498022089	0.000000000	2.124913817
H20	-2.498022089	0.000000000	2.124913817
G°= -745.089658 a.u.			

See Figure 4.7 and Table 4.9 (Chapter 4) - DMSO

4.28				T.S. 14				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				
Solvation: dms0 [SM8]				Solvation: dms0 [SM8]				
Free Energy of Solvation : -14.1195082 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -31.1077989 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Total Vibrations	341.4642	19.8019	110.2925	162.7295				
Ideal Gas	2.4789							
Translation	3.7184	175.5543	12.4716					
Rotation	3.7184	136.3480	12.4716					
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Totals	371.1818	422.1948	187.6727					
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 371.1818 Entropy Correction (HV-Tsv) 245.3044				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 368.3349 Entropy Correction (HV-Tsv) 243.3308				
C1	3.028722624	1.883960957	0.000000000		C1	3.433008028	-1.155504956	-0.000818059
C2	2.085432394	2.937771509	0.000000000		C2	3.811139208	0.210145273	0.000522611
C3	0.729969665	2.681824747	0.000000000		C3	2.868228679	1.213739719	0.001142386
C4	0.266952332	1.347347877	0.000000000		C4	1.489420263	0.893142897	0.000470812
C5	1.222036208	0.287217381	0.000000000		C5	1.115299689	-0.491989962	-0.000531597
C6	2.607105418	0.572125378	0.000000000		C6	2.104116997	-1.507662985	-0.001256017
N7	-1.081645169	1.095879290	0.000000000		H7	4.198668093	-1.923977263	-0.001457806
C8	-1.440515192	-0.167392885	0.000000000		H8	4.865074046	0.470758560	0.001055493
N9	-0.641678339	-1.258853297	0.000000000		H9	3.138639194	2.262977538	0.002123991
C10	0.660330529	-1.023892118	0.000000000		H10	1.791291920	-2.546070844	-0.002199732
N11	-2.810428478	-0.503023773	0.000000000		N11	-1.135650332	0.265067478	-0.000214334
N12	-3.600157778	0.462970957	0.000000000		C12	-0.692140151	1.540276048	0.000208647
N13	-4.430760099	1.233738638	0.000000000		N13	-1.710046562	2.514674611	-0.000091873
N14	1.551461940	-2.099081643	0.000000000		N14	-2.825124231	1.847150371	-0.000833294
N15	1.038675102	-3.238819506	0.000000000		N15	-3.062651367	0.685705845	-0.001193228
N16	0.718860913	-4.323914739	0.000000000		N16	0.571565895	1.910209587	0.000822393
H17	4.089339005	2.113006668	0.000000000		C17	-0.280088275	-0.754333411	-0.000477660
H18	2.434797366	3.965856174	0.000000000		N18	-0.718373606	-2.066056955	-0.000501582
H19	-0.008198575	3.475795903	0.000000000		N19	-1.956241902	-2.260216739	0.000757148
H20	3.313561681	-0.250707310	0.000000000		N20	-3.033132164	-2.603757588	0.001956387
G°= -745.084246 a.u.				G°= -745.047184 a.u.				

See Figure 4.7 and Table 4.9 (Chapter 4) - DMSO

T.S. 15				T.S. 16				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				
Solvation: dmsol [SM8]				Solvation: dmsol [SM8]				
Free Energy of Solvation : -23.8130565 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -15.1911875 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Total Vibrations	339.1279	19.5494	109.3345	161.7314				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	175.5543	12.4716				
Rotation		3.7184	135.4124	12.4716				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Totals	368.5930	420.3011	186.6747					
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 368.5930 Entropy Correction (Hv-TSv) 243.2802				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 368.4713 Entropy Correction (Hv-TSv) 242.9237				
C1	2.285367351	-2.650681478	0.000000000		C1	3.542909165	0.784653274	0.000000000
C2	1.025997224	-3.288697821	0.000000000		C2	2.961141260	2.071184205	0.000000000
C3	-0.135186809	-2.543295171	0.000000000		C3	1.589837815	2.236880373	0.000000000
C4	-0.056766823	-1.133545752	0.000000000		C4	0.746471749	1.105983019	0.000000000
C5	1.217883216	-0.495397073	0.000000000		C5	1.342709746	-0.192511615	0.000000000
C6	2.390344092	-1.272626878	0.000000000		C6	2.744990430	-0.341223590	0.000000000
H7	3.188677235	-3.252532985	0.000000000		N7	-0.886378666	-1.071215144	0.000000000
H8	0.973274483	-4.372151692	0.000000000		C8	0.416187287	-1.280944802	0.000000000
H9	-1.111578556	-3.014814589	0.000000000		N9	0.858903936	-2.605478860	0.000000000
H10	3.347634284	-0.764671103	0.000000000		N10	-0.231792343	-3.322816434	-0.000000000
N11	1.266137898	0.874931282	0.000000000		N11	-1.378961112	-3.097463425	0.000000000
C12	0.156381300	1.570860355	0.000000000		H12	4.622927867	0.682283782	0.000000000
N13	0.262570851	2.979359410	0.000000000		H13	3.603391746	2.946470816	0.000000000
N14	1.536278693	3.209367021	0.000000000		H14	1.128921826	3.217890873	0.000000000
N15	2.519370763	2.576706251	0.000000000		H15	3.164316759	-1.340682320	0.000000000
C16	-1.187095197	-0.253589415	0.000000000		C16	-1.361091230	0.201648641	0.000000000
N17	-1.101895347	1.068677749	0.000000000		N17	-0.618124116	1.276938635	0.000000000
N18	-2.444445097	-0.853888538	0.000000000		N18	-2.759257113	0.271935088	0.000000000
N19	-3.427853850	-0.081019767	0.000000000		N19	-3.235340060	1.427642927	0.000000000
N20	-4.407242993	0.483867987	0.000000000		N20	-3.808835602	2.403317186	0.000000000
G°= -745.055808 a.u.				G°= -745.057295 a.u.				

See Figure 4.7 and Table 4.9 (Chapter 4) - DMSO

4.29				4.30				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				
Solvation: dmsol [SM8]				Solvation: dmsol [SM8]				
Free Energy of Solvation : -50.2129906 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -32.0868990 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Total Vibrations	347.1998	17.8385	98.0661	151.2858				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	175.5543	12.4716				
Rotation		3.7184	134.8047	12.4716				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Totals	374.9540	408.4251	176.2291					
Vibrational(v) Corrections:				Vibrational(v) Corrections:				
Temp. Correction	Hv	374.9540			374.1290			
Entropy Correction	(Hv-Tsv)	253.1821			251.8740			
C1	-1.413625943	-3.045297849	0.000000000		C1	3.629563089	0.632123407	0.000000000
C2	-2.585919306	-2.269862289	0.000000000		C2	3.074426677	1.925453823	0.000000000
C3	-2.530168375	-0.882718006	0.000000000		C3	1.702289100	2.112297243	0.000000000
C4	-1.273678206	-0.276807304	0.000000000		C4	0.844714859	0.998089588	0.000000000
C5	-0.076623256	-1.033023416	0.000000000		C5	1.414691831	-0.308537297	0.000000000
C6	-0.169626289	-2.438981965	0.000000000		C6	2.809163073	-0.482258890	0.000000000
N7	-1.094095449	1.107687308	0.000000000		N7	-0.527197616	1.210477106	0.000000000
C8	0.134968031	1.706021599	0.000000000		C8	-1.339422669	0.210069922	0.000000000
N9	1.286772570	1.008507501	0.000000000		N9	-0.860457172	-1.098252591	0.000000000
C10	1.175887946	-0.306507847	0.000000000		C10	0.476222766	-1.386848105	0.000000000
N11	-2.049543757	2.069346130	0.000000000		N11	-1.564988704	-2.270960805	0.000000000
N12	-1.404349410	3.201215746	0.000000000		N12	-0.666876277	-3.204095294	0.000000000
N13	-0.067743647	3.030829688	0.000000000		N13	0.596234882	-2.715785084	0.000000000
N14	2.324020866	-1.090694111	0.000000000		N14	-2.723117355	0.294547527	0.000000000
N15	3.415009243	-0.478339417	0.000000000		N15	-3.176671739	1.463489758	0.000000000
N16	4.468367316	-0.069047925	0.000000000		N16	-3.730732169	2.447668498	0.000000000
H17	-1.485141083	-4.127390390	0.000000000		H17	4.707038771	0.506602520	0.000000000
H18	-3.555126534	-2.757601623	0.000000000		H18	3.731070398	2.789570681	0.000000000
H19	-3.419219253	-0.265038759	0.000000000		H19	1.257782982	3.100963867	0.000000000
H20	0.743135135	-3.023441208	0.000000000		H20	3.210858541	-1.489099014	0.000000000
G°= -745.095335 a.u.				G°= -745.087645 a.u.				

See Figure 4.7 and Table 4.9 (Chapter 4) - DMSO

4.31				T.S. 17				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				
Solvation: dmsol [SMS]				Solvation: dmsol [SMS]				
Free Energy of Solvation : -50.9665097 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -46.0965680 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
---	---	---	---	---	---	---	---	
Total Vibrations	345.0199	18.2131	99.5458	153.2945				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	175.5543	12.4716				
Rotation		3.7184	134.1014	12.4716				
-----	-----	-----	-----	-----				
Totals	373.1487	409.2015	178.2377					
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 373.1487 Entropy Correction (Hv-Tsv) 251.1453				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 372.5468 Entropy Correction (Hv-Tsv) 251.2655				
C1	3.266023845	-1.376087564	0.000532170		C1	3.108877674	-1.427714024	0.000000000
C2	3.775531290	-0.047822672	0.002569165		C2	3.445176922	-0.064036709	0.000000000
C3	2.935288056	1.036965537	0.002512738		C3	2.465040615	0.920582201	0.000000000
C4	1.527096968	0.855375987	0.000629953		C4	1.130669657	0.517809438	0.000000000
C5	1.015537029	-0.499487116	-0.001989264		C5	0.766750623	-0.851947674	0.000000000
C6	1.915764688	-1.603515857	-0.002259029		C6	1.782070914	-1.825009824	0.000000000
N7	0.731346795	1.957718869	0.001097428		N7	-1.586661318	-0.245581773	0.000000000
C8	-0.564277832	1.743017993	0.000047727		C8	-0.644663055	-1.170898450	0.000000000
N9	-1.123423635	0.465013982	-0.002529910		N9	-1.059620825	-2.494396162	0.000000000
C10	-0.380340615	-0.675539728	-0.003679112		N10	-2.367865457	-2.435549843	0.000000000
N11	-0.921298059	-1.932661274	-0.006720170		N11	-3.142498579	-1.557045029	0.000000000
N12	-2.158227927	-2.130586612	0.000792425		H12	3.893651623	-2.176007937	0.000000000
N13	-3.213190100	-2.536874773	0.009937541		H13	4.488468940	0.233882849	0.000000000
N14	-1.614014928	2.603814360	0.001650974		H14	2.703970403	1.976590712	0.000000000
N15	-2.719682408	1.862237303	0.000019172		H15	1.498764982	-2.870771310	0.000000000
N16	-2.490017997	0.576689842	-0.003647360		N16	0.064128445	1.426577566	0.000000000
H17	3.956673338	-2.212424978	0.000872012		C17	-1.250591423	1.061415710	0.000000000
H18	4.849575284	0.109133281	0.004453011		N18	-1.989488912	2.170719955	0.000000000
H19	3.300873103	2.056680835	0.004352747		N19	-1.104238093	3.193369028	0.000000000
H20	1.508695506	-2.608290475	-0.004064547		N20	0.128409378	2.781206498	0.000000000
G°= -745.071596 a.u.				G°= -745.065512 a.u.				

See Figure 4.7 and Table 4.9 (Chapter 4) - DMSO

T.S. 18				4.32				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				
Solvation: dms0 [SM8]				Solvation: dms0 [SM8]				
Free Energy of Solvation : -36.1927701 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -52.6845913 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
---	---	---	---	---	---	---	---	
Total Vibrations	343.8129	17.9280	98.3747	151.2037				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	175.5543	12.4716				
Rotation		3.7184	133.8704	12.4716				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Totals	371.6567	407.7994	176.1469					
Vibrational(v) Corrections:				Vibrational(v) Corrections:				
Temp. Correction	Hv	371.6567			377.3464			
Entropy Correction	(Hv-Tsv)	250.0713			259.0181			
C1	3.291206950	-1.214037063	0.000000000		C1	3.357677110	-0.870029037	0.000000000
C2	3.546463636	0.168901306	0.000000000		C2	3.411333630	0.531399130	0.000000000
C3	2.501100619	1.077052813	0.000000000		C3	2.249691650	1.296162615	0.000000000
C4	1.178596567	0.604101394	0.000000000		C4	1.026997066	0.630470394	0.000000000
C5	0.923203766	-0.798780531	0.000000000		C5	0.948480483	-0.783776178	0.000000000
C6	1.994042988	-1.702728871	0.000000000		C6	2.137667675	-1.529451381	0.000000000
H7	4.121961872	-1.911959231	0.000000000		N7	-0.203859103	1.324919017	0.000000000
H8	4.569468474	0.528906456	0.000000000		C8	-1.434164886	0.762742228	0.000000000
H9	2.672104133	2.147312795	0.000000000		N9	-1.488275130	-0.610529998	0.000000000
H10	1.779342839	-2.765052569	0.000000000		C10	-0.359274758	-1.390054908	0.000000000
N11	-0.385338056	-1.257731736	0.000000000		N11	-0.384059283	2.671984510	0.000000000
C12	-1.417251021	-0.476700342	0.000000000		N12	-1.664957394	2.867299528	0.000000000
N13	-2.708007946	-0.983618990	0.000000000		N13	-2.363639951	1.700224242	0.000000000
N14	-2.516360269	-2.276884331	0.000000000		N14	-2.589717803	-1.420957442	0.000000000
N15	-1.579451056	-2.974217900	0.000000000		N15	-2.117800363	-2.624493574	0.000000000
N16	-0.140692908	2.775223788	0.000000000		N16	-0.762250456	-2.657168405	0.000000000
N17	-1.480474461	2.986498483	0.000000000		H17	4.276409654	-1.445741380	0.000000000
N18	-2.162876413	1.888228286	0.000000000		H18	4.372326135	1.034281566	0.000000000
C19	0.024932947	1.453611946	0.000000000		H19	2.270955815	2.378762545	0.000000000
N20	-1.226321182	0.889969347	0.000000000		H20	2.071776959	-2.611025056	0.000000000
G°= -745.058311 a.u.				G°= -745.092943 a.u.				

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G*)

4.9				T.S. 1			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program: Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 65 Number of basis functions: 222 Multiplicity: 1 Parallel Job: 4 threads Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 65 Number of basis functions: 222 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	
	--- Total Vibrations	306.6608	17.1734	95.7437	142.7702		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.1332	12.4716		
	Rotation		3.7184	134.1630	12.4716		
	--- Totals		333.7501	405.0399	167.7134		
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction Hv		333.7501				
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		212.9874				
C1	2.132215104	-2.405326369	0.000116950				
C2	0.861675675	-3.021534549	0.000014788				
C3	-0.287026384	-2.256014823	-0.000123890				
C4	-0.186140882	-0.847724971	-0.000115119				
C5	1.090307742	-0.224934545	-0.000028144				
C6	2.251551035	-1.029582933	0.000111927				
C7	-1.313247786	0.036804094	-0.000291640				
N8	-1.229635458	1.349917531	-0.000531571				
N9	-0.006716732	1.943269082	-0.000346046				
C10	1.067162538	1.207924314	-0.000050751				
Cl11	2.587454513	2.091230804	0.000206949				
N12	-2.584022368	-0.562520340	-0.000050098				
N13	-3.560543379	0.214476757	0.000170853				
N14	-4.541886917	0.782069333	0.000534163				
H15	3.026269058	-3.022151382	0.000157594				
H16	0.790317244	-4.105314903	0.000016420				
H17	-1.269862659	-2.714120052	-0.000163346				
H18	3.227201380	-0.557485188	0.000225352				
G° = -1041.044100 a.u.				G° = -1041.018660 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G*)

4.10					4.11								
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 65 Number of basis functions: 222 Multiplicity: 1 Parallel Job: 4 threads Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm								
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	312.9986	15.2512	82.3814	130.4177			Total Vibrations	340.3996	19.9411	112.3357	164.5016	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.1332	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	132.7902	12.4716			Rotation		3.7184	136.3083	12.4716	
	Totals		338.1656	390.3048	155.3609			Totals		370.2565	424.1983	189.4448	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction			Hv	338.1656			Temp. Correction			Hv	370.2565	
	Entropy Correction			(Hv-TSv)	221.7962			Entropy Correction			(Hv-TSv)	243.7818	
C1	2.732927403	1.697127446	0.000000000				C1	0.706145661	-3.306793704	0.000123562			
C2	1.776537082	2.727952628	0.000000000				C2	-0.706245918	-3.306764338	-0.000339659			
C3	0.423264456	2.429716544	0.000000000				C3	-1.410150839	-2.118278450	-0.000389302			
C4	0.013572011	1.087748184	0.000000000				C4	-0.708298879	-0.893154682	-0.000102984			
C5	0.972128423	0.037503789	0.000000000				C5	0.708300008	-0.893186685	0.000334184			
C6	2.341130208	0.367769582	0.000000000				C6	1.410103028	-2.118338345	0.000390186			
C7	-1.363986886	0.691971059	0.000000000				C7	-1.332086143	0.398086110	0.000026948			
N8	-1.649348273	-0.642747674	0.000000000				N8	-0.677003312	1.538633241	0.000056314			
N9	-0.783824109	-1.680419414	0.000000000				N9	0.677088093	1.538601101	-0.000014656			
C10	0.462711735	-1.325964901	0.000000000				C10	1.332133437	0.398032706	0.000176678			
Cl11	1.595722038	-2.656797456	0.000000000				N11	2.739170341	0.418164965	0.000140217			
N12	-2.509766606	1.353722319	0.000000000				N12	-2.739116045	0.418226294	0.000110574			
N13	-3.480010040	0.400097881	0.000000000				N13	3.277755838	1.542182225	-0.000144006			
N14	-2.994065555	-0.803746500	0.000000000				N14	3.910616301	2.483814433	-0.000374791			
H15	3.790431111	1.943523717	0.000000000				N15	-3.277743962	1.542221458	0.000069558			
H16	2.100866617	3.764379510	0.000000000				N16	-3.910656375	2.483819726	0.000036255			
H17	-0.331351684	3.209236086	0.000000000				H17	1.242019801	-4.251649410	0.000189608			
H18	3.082174814	-0.422874851	0.000000000				H18	-1.242149401	-4.251602794	-0.000648897			
							H19	-2.494521020	-2.106956552	-0.000661977			
							H20	2.494472327	-2.107051004	0.000647332			
G° = -1041.054710 a.u.					G° = -745.033105 a.u.								

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G*)

T.S. 2				4.1			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	
	Total Vibrations	338.6727	19.6949	110.4325	163.0005		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716		
	Rotation		3.7184	135.4937	12.4716		
	Totals	368.2834	421.4805	187.9438			
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction Hv	368.2834					
	Entropy Correction (Hv-Tsv)	242.6190					
C1	1.742894426	-2.967181332	0.000000000				C1
C2	0.389568642	-3.364093416	0.000000000				C2
C3	-0.623341266	-2.422404049	0.000000000				C3
C4	-0.298516965	-1.049848759	0.000000000				C4
C5	1.062311909	-0.655316682	0.000000000				C5
C6	2.082319661	-1.626244915	0.000000000				C6
C7	-1.276472256	0.007160582	0.000000000				C7
N8	-0.977970674	1.287308070	0.000000000				N8
N9	0.318559579	1.625837978	0.000000000				N9
C10	1.307616533	0.761983488	0.000000000				C10
N11	2.619001106	1.242496819	0.000000000				N11
N12	2.495013340	2.541671958	0.000000000				N12
N13	1.640698136	3.331306160	0.000000000				N13
N14	-2.626715333	-0.382488353	0.000000000				N14
H15	2.523803211	-3.722232838	0.000000000				N15
H16	0.140655326	-4.421459273	0.000000000				N16
H17	-1.665767195	-2.721497926	0.000000000				H17
H18	3.116807938	-1.301201536	0.000000000				H18
N19	-3.469626905	0.535968005	0.000000000				H19
N20	-4.346642587	1.255336802	0.000000000				H20
G° = -745.007563 a.u.				G° = -745.044564 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G*)

T.S. 3					4.13								
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm								
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	343.7318	17.7739	98.0534	150.6601			Total Vibrations	349.3933	16.6259	89.9345	142.9576	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	133.7831	12.4716			Rotation		3.7184	127.5851	12.4716	
	Totals		371.4215	407.3907	175.6033			Totals		375.9349	393.0738	167.9008	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	371.4215					Temp. Correction	Hv	375.9349			
	Entropy Correction	(Hv-Tsv)	249.9579					Entropy Correction	(Hv-Tsv)	258.7399			
C1	3.298064650	-1.039694762	0.000000000				C1	-0.001121902	-0.701849387	3.432681111			
C2	3.481101863	0.353423129	0.000000000				C2	0.001121902	0.701849387	3.432681111			
C3	2.389812586	1.211419874	0.000000000				C3	0.002045306	1.409069893	2.236863927			
C4	1.093948519	0.675638444	0.000000000				C4	0.000939715	0.710108624	1.021982355			
C5	0.906537834	-0.730933640	0.000000000				C5	-0.000939715	-0.710108624	1.021982355			
C6	2.021327843	-1.584060812	0.000000000				C6	-0.002045306	-1.409069893	2.236863927			
C7	-0.092879747	1.492378823	0.000000000				C7	0.000746093	1.389803891	-0.256663519			
N8	-1.312343816	0.881354720	0.000000000				N8	0.000183647	0.678798320	-1.418195357			
N9	-1.512559459	-0.451761532	0.000000000				N9	-0.000183647	-0.678798320	-1.418195357			
C10	-0.457276144	-1.239802192	0.000000000				C10	-0.000746093	-1.389803891	-0.256663519			
N11	-0.720800867	-2.588729825	-0.000000000				N11	-0.000203403	2.669820591	-0.600585730			
N12	-2.041345814	-2.671952548	0.000000000				N12	-0.001399853	2.699957427	-1.955578717			
N13	-2.856906934	-1.814489013	0.000000000				N13	-0.001344023	1.510708003	-2.483673177			
N14	-0.309531317	2.799640851	0.000000000				N14	0.001344023	-1.510708003	-2.483673177			
N15	-1.655834282	2.954769377	0.000000000				N15	0.001399853	-2.699957427	-1.955578717			
N16	-2.286895064	1.815562720	0.000000000				N16	0.000203403	-2.669820591	-0.600585730			
H17	4.162457710	-1.696824027	0.000000000				H17	-0.002060614	-1.241577006	4.374750254			
H18	4.486524186	0.763966303	0.000000000				H18	0.002060614	1.241577006	4.374750254			
H19	2.515532419	2.289021009	0.000000000				H19	0.003527956	2.493930957	2.222297370			
H20	1.865184143	-2.657139721	0.000000000				H20	-0.003527956	-2.493930957	2.222297370			
	G°= -745.009106 a.u.							G°= -745.029367 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G*)

4.15				T.S. 4			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Total Vibrations	308.9197	19.6765	111.4181	160.6676		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716		
	Rotation		3.7184	136.3066	12.4716		
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Totals	338.5120	423.3373	185.6109			
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction	Hv	338.5120				
	Entropy Correction	(Hv-TSv)	212.2940				
N1	0.756995308	-3.297642247	0.000000000				
C2	-0.599544680	-3.290601851	0.000000000				
C3	-1.370351535	-2.144038444	0.000000000				
C4	-0.708769679	-0.900471757	0.000000000				
C5	0.702736824	-0.890386340	0.000000000				
C6	1.381541887	-2.132902294	0.000000000				
C7	-1.343208102	0.386858023	0.000000000				
N8	-0.686601797	1.526357812	0.000000000				
N9	0.667674677	1.534967578	0.000000000				
C10	1.330438131	0.396836297	0.000000000				
N11	2.733367226	0.417864523	0.000000000				
N12	3.270109797	1.544748590	0.000000000				
N13	3.903110827	2.485329199	-0.000000000				
H14	-1.071522441	-4.270333552	0.000000000				
H15	-2.453455612	-2.190444424	0.000000000				
H16	2.468700491	-2.151186724	0.000000000				
N17	-2.747599062	0.395765089	0.000000000				
N18	-3.294008199	1.517468051	0.000000000				
N19	-3.931731564	2.455170388	0.000000000				
	G°= -761.076367 a.u.						
C1	1.050499850	0.688872993	0.000000000				
C2	-0.317379047	1.038723028	0.000000000				
C3	-0.649848216	2.413360420	0.000000000				
C4	1.341410478	-0.720978256	0.000000000				
N5	0.372680971	-1.608206338	0.000000000				
N6	-0.933689123	-1.309019383	0.000000000				
C7	-1.271684053	-0.037340930	0.000000000				
N8	2.662405953	-1.160988686	0.000000000				
N9	2.573397934	-2.465977339	0.000000000				
N10	1.734281495	-3.271743516	0.000000000				
N11	-2.627573504	0.318139194	0.000000000				
H12	-1.694515154	2.714822314	0.000000000				
N13	0.256669754	3.377473792	0.000000000				
C14	1.563269749	3.021783218	0.000000000				
H15	2.272830668	3.845913761	0.000000000				
C16	2.012069414	1.712719289	0.000000000				
H17	3.068726234	1.470948482	0.000000000				
N18	-3.447931130	-0.622541332	0.000000000				
N19	-4.306966749	-1.362068266	0.000000000				
	G°= -761.050532 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G*)

T.S. 5				4.16			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	
	Total Vibrations	307.0214	19.4264	109.5355	159.2565		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716		
	Rotation		3.7184	135.4892	12.4716		
	Totals		336.3636	420.6374	184.1998		
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction Hv		336.3636				
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		210.9506				
C1	0.409456969	-3.328069528	0.000000000				N1
C2	-0.634033464	-2.419438239	0.000000000				C2
C3	-0.318442378	-1.048351892	0.000000000				C3
C4	1.043828408	-0.678105963	0.000000000				C4
C5	-1.281392711	0.024285794	0.000000000				C5
N6	-0.951178560	1.296217455	0.000000000				C6
N7	0.350199130	1.612412500	0.000000000				C7
C8	1.327029603	0.730284232	0.000000000				N8
N9	-2.634186345	-0.345798056	0.000000000				N9
N10	2.642683799	1.183546961	0.000000000				C10
N11	2.541446102	2.488792037	0.000000000				N11
N12	1.696652075	3.287764430	0.000000000				N12
H13	0.205301102	-4.396375710	0.000000000				N13
H14	-1.667507395	-2.746977911	0.000000000				N14
C15	2.022072926	-1.696686695	0.000000000				N15
H16	3.075363459	-1.428271955	0.000000000				N16
N17	1.719276767	-2.985680854	0.000000000				H17
N18	-3.465380599	0.584774283	0.000000000				H18
N19	-4.331551409	1.316274004	-0.000000000				H19
G° = -761.050332 a.u.				G° = -761.087533 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G*)

4.17				T.S. 6			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program: Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Total Vibrations	314.8159	17.7187	98.0213	148.6049		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716		
	Rotation		3.7184	134.8972	12.4716		
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Totals	342.4503	408.5312	173.5482			
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction	Hv	342.4503				
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		220.6467				
C1	-1.640430437	-2.930096721	0.000338973				
N2	-2.749632798	-2.162271401	-0.000072804				
C3	-2.594774680	-0.844444367	-0.000384237				
C4	-1.331449140	-0.223296859	-0.000249446				
C5	-0.175593588	-1.035963774	0.000011269				
C6	-0.346334303	-2.428670477	0.000294277				
C7	-1.120682471	1.194768152	-0.000217279				
N8	0.169706156	1.644492369	0.000025425				
N9	1.309169113	0.918083223	0.000027033				
C10	1.124781934	-0.374802215	0.000013016				
N11	-1.920214682	2.249144701	-0.000115580				
N12	-1.096220512	3.330149932	0.000309855				
N13	0.160101807	2.996871091	0.000254808				
N14	2.234478617	-1.227555566	-0.000061946				
N15	3.358059170	-0.679650639	-0.000089867				
N16	4.434459554	-0.328850421	-0.000168990				
H17	-1.810361440	-4.004117705	0.000693096				
H18	-3.493998987	-0.233113748	-0.000755052				
H19	0.511911565	-3.090624002	0.000466977				
	G°= -761.086081 a.u.			G°= -761.051204 a.u.			
C1	3.451100851	0.275663826	0.000000000				
C2	2.403153782	1.187935694	0.000000000				
C3	1.098145022	0.683563205	0.000000000				
C4	0.913439250	-0.719585982	0.000000000				
C5	-0.090189730	1.498199038	0.000000000				
N6	-1.306342479	0.878482658	0.000000000				
N7	-1.501586280	-0.456683247	0.000000000				
C8	-0.442695872	-1.243382414	0.000000000				
N9	-0.313372543	2.803515221	0.000000000				
N10	-1.658892898	2.951017322	0.000000000				
N11	-2.283118344	1.805658450	0.000000000				
N12	-0.700700469	-2.589063489	0.000000000				
N13	-2.024684026	-2.675147924	0.000000000				
N14	-2.835208054	-1.812042019	0.000000000				
H15	4.479973238	0.628181998	0.000000000				
H16	2.579088808	2.257985262	0.000000000				
C17	2.053827642	-1.542890344	0.000000000				
H18	1.937329611	-2.623481078	0.000000000				
N19	3.292894045	-1.062837588	0.000000000				

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G*)

T.S. 7					4.18								
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm								
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	312.0195	17.4994	97.0392	146.8686			Total Vibrations	317.7867	16.3437	88.9266	139.1015	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716			Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
	Rotation		3.7184	133.7650	12.4716			Rotation		3.7184	133.3354	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		339.4346	406.4199	171.8119			Totals		344.0462	397.8747	164.0447	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	339.4346					Temp. Correction	Hv	344.0462			
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		218.2606					Entropy Correction (Hv-Tsv)		225.4199			
C1	0.907396200	-0.742235426	0.000000000				N1	3.430647605	-0.723650081	0.000000000			
C2	1.100815946	0.658493710	0.000000000				C2	3.413910774	0.622321687	0.000000000			
C3	2.418102711	1.151345313	0.000000000				C3	2.253043343	1.388367249	0.000000000			
C4	-0.460629191	-1.246532325	0.000000000				C4	1.026177938	0.717848019	0.000000000			
N5	-1.506801404	-0.446309690	0.000000000				C5	1.027612324	-0.698557756	0.000000000			
N6	-1.298069343	0.886221887	0.000000000				C6	2.265259100	-1.363581516	0.000000000			
C7	-0.073115437	1.491080540	0.000000000				C7	-0.253559879	1.396615595	0.000000000			
N8	-0.731136018	-2.589332308	0.000000000				N8	-1.411084640	0.678212477	0.000000000			
N9	-2.055520788	-2.661403668	0.000000000				C9	-0.242691099	-1.390330839	0.000000000			
N10	-2.856942381	-1.789883498	0.000000000				N10	-0.601990949	2.673989480	0.000000000			
N11	-0.280925576	2.798413797	0.000000000				N11	-1.956172094	2.697866444	0.000000000			
N12	-1.627157972	2.961774367	0.000000000				N12	-2.477609832	1.503844919	0.000000000			
N13	-2.265654102	1.827475733	0.000000000				N13	-0.583138946	-2.669962248	0.000000000			
H14	2.591424889	2.224746493	-0.000000000				N14	-1.939085784	-2.702517058	0.000000000			
N15	3.484549279	0.359458657	0.000000000				H15	4.387051249	1.107336625	0.000000000			
C16	3.286017139	-0.973237190	0.000000000				H16	2.287475822	2.472265245	0.000000000			
H17	4.185064215	-1.584765272	0.000000000				H17	2.292670716	-2.450563757	0.000000000			
C18	2.032800761	-1.574337374	0.000000000				N18	-1.406745820	-0.680426174	0.000000000			
H19	1.918790263	-2.652351647	0.000000000				N19	-2.469921370	-1.515233865	0.000000000			
	G° = -761.050148 a.u.							G° = -761.071214 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G*)

4.20				T.S. 8			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program			
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1			
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		
-----	-----	-----	-----	-----	-----		
Total Vibrations	308.6040	19.6635	110.9215	160.7732			
Ideal Gas		2.4789					
Translation		3.7184	175.6127	12.4716			
Rotation		3.7184	136.1913	12.4716			
-----	-----	-----	-----	-----	-----		
Totals	338.1833	422.7255	185.7165				
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 338.1833				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 336.1448			
Entropy Correction (Hv-Tsv) 212.1477				Entropy Correction (Hv-Tsv) 210.9414			
C1	0.792692329	-3.185108643	-0.000686598			C1	-0.155681853 -3.279567227 0.002878663
C2	-0.617981543	-3.296584863	-0.000584366			C2	-1.548127431 -3.039617397 -0.004282939
C3	-1.377532504	-2.147085777	-0.000015789			C3	-1.042666821 -0.703935537 -0.001432659
C4	-0.706353207	-0.904725505	0.000436562			C4	0.327336923 -1.050492790 0.003152676
C5	0.707152877	-0.906062069	0.000384303			N5	0.765232743 -2.328094163 0.005847988
N6	1.448888407	-2.037009100	-0.000237893			C6	-1.350146514 0.698572836 -0.000661801
C7	-1.341455060	0.378819022	0.000796058			N7	-0.393128450 1.597971754 0.001761413
N8	-0.687471262	1.519681811	0.001255692			N8	0.915211224 1.310071245 0.002756665
N9	0.665097208	1.523280794	0.001449267			C9	1.274726922 0.043321395 0.003646852
C10	1.336538444	0.388840232	0.000865606			N10	-2.678530301 1.123117468 -0.001682783
N11	-2.747818401	0.385787147	0.000816155			N11	-2.606050210 2.427949451 0.000470973
N12	2.735755984	0.417276976	0.000306609			N12	-1.778613299 3.246014075 0.002790561
N13	3.262317714	1.547801766	-0.000508375			N13	2.631557026 -0.292728807 0.003577378
N14	3.894598913	2.489881026	-0.001432251			H14	0.216135713 -4.302858817 0.005966926
H15	1.404621412	-4.085818793	-0.001095209			H15	-2.240276821 -3.875927592 -0.008006780
H16	-1.082198294	-4.277849389	-0.000943883			C16	-2.001130338 -1.736316625 -0.006305577
H17	-2.462071212	-2.173546416	0.000075497			H17	-3.057049667 -1.487987804 -0.011669651
N18	-3.296188841	1.505841365	-0.000533503			N18	3.435233342 0.660783475 -0.002592808
N19	-3.934996853	2.442981102	-0.001860139			N19	4.288420132 1.408484970 -0.008395357
G°= -761.076133 a.u.				G°= -761.050418 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G*)

T.S. 9						4.21																																																																													
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm																																																																													
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>CV J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>306.5116</td> <td>19.4230</td> <td>109.0222</td> <td>159.3787</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>135.3702</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td>335.8504</td> <td>420.0050</td> <td></td> <td>184.3220</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	306.5116	19.4230	109.0222	159.3787		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Rotation		3.7184	135.3702	12.4716		Totals	335.8504	420.0050		184.3220		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>CV J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>314.7303</td> <td>17.6719</td> <td>97.4123</td> <td>148.5612</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>134.7631</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td>342.3180</td> <td>407.7880</td> <td></td> <td>173.5045</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	314.7303	17.6719	97.4123	148.5612		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Rotation		3.7184	134.7631	12.4716		Totals	342.3180	407.7880		173.5045	
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	306.5116	19.4230	109.0222	159.3787																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	135.3702	12.4716																																																																															
Totals	335.8504	420.0050		184.3220																																																																															
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	314.7303	17.6719	97.4123	148.5612																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	134.7631	12.4716																																																																															
Totals	342.3180	407.7880		173.5045																																																																															
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 335.8504 Entropy Correction (Hv-Tsv) 210.6259						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 342.3180 Entropy Correction (Hv-Tsv) 220.7360																																																																													
C1	1.732425813	-2.867310340	0.000000000			C1	-1.413179421	-2.961438894	0.000220271																																																																										
C2	0.401361998	-3.339608237	0.000000000			C2	-2.629903099	-2.250151672	0.000063236																																																																										
C3	-0.631090515	-2.425014313	0.000000000			C3	-2.598805537	-0.867795932	-0.000153872																																																																										
C4	-0.307373273	-1.052150559	0.000000000			C4	-1.343559615	-0.237098153	-0.000194884																																																																										
C5	1.060790571	-0.689103787	0.000000000			C5	-0.180552463	-1.041180404	-0.000095034																																																																										
N6	2.066943502	-1.585936153	0.000000000			N6	-0.217236108	-2.385465345	0.000106398																																																																										
C7	-1.274242481	0.012621881	0.000000000			C7	-1.143503179	1.182132671	-0.000184894																																																																										
N8	-0.952583768	1.286212917	0.000000000			N8	0.139473116	1.644704386	-0.000086180																																																																										
N9	0.347899769	1.600815988	0.000000000			N9	1.287916055	0.931558565	-0.000094827																																																																										
C10	1.336988643	0.730437288	0.000000000			C10	1.120627615	-0.366063185	-0.000107652																																																																										
N11	-2.627189229	-0.364940297	0.000000000			N11	-1.957568340	2.226555864	-0.000045420																																																																										
N12	2.644292420	1.203364655	0.000000000			N12	-1.147367259	3.316129704	0.000442392																																																																										
N13	2.516469702	2.506276271	0.000000000			N13	0.113820078	2.996160212	-0.000017125																																																																										
N14	1.653503093	3.287773221	0.000000000			N14	2.237863380	-1.201122208	-0.000103576																																																																										
H15	2.558420238	-3.576568020	0.000000000			N15	3.350480468	-0.632785396	0.000028149																																																																										
H16	0.205711899	-4.407353656	0.000000000			N16	4.424991105	-0.273621012	0.000111406																																																																										
H17	-1.671103590	-2.733799370	0.000000000			H17	-1.418822699	-4.049584483	0.000462670																																																																										
N18	-3.462181819	0.561519765	0.000000000			H18	-3.572187087	-2.788801938	0.000134568																																																																										
N19	-4.330895541	1.290412124	0.000000000			H19	-3.502343500	-0.266843563	-0.000268787																																																																										
G° = -761.048680 a.u.						G° = -761.087071 a.u.																																																																													

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G*)

4.22						T.S. 10					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1						Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	314.5399	17.7173	97.5617	148.7026		Total Vibrations	311.7388	17.4728	96.5614	146.9475	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
Rotation		3.7184	134.7860	12.4716		Rotation		3.7184	133.6491	12.4716	
Totals		342.1730	407.9605	173.6459		Totals		339.1274	405.8232	171.8907	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 342.1730 Entropy Correction (Hv-Tsv) 220.5396						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 339.1274 Entropy Correction (Hv-Tsv) 218.1312					
C1	-1.614113589	-2.953911719	0.000369300			C1	3.186065506	-1.076351604	0.000000000		
C2	-2.705421875	-2.064778669	-0.000051196			C2	3.461092220	0.304006117	0.000000000		
N3	-2.590089865	-0.741163262	-0.000304226			C3	2.404927344	1.198388344	0.000000000		
C4	-1.344817038	-0.237523448	-0.000228554			C4	1.100535941	0.679655725	0.000000000		
C5	-0.174423131	-1.038264354	-0.000093731			C5	0.933063244	-0.726645065	0.000000000		
C6	-0.331593023	-2.435849732	0.000281162			N6	1.959864949	-1.588994573	0.000000000		
C7	-1.134315268	1.188592868	-0.000203007			C7	-0.085664657	1.493663514	0.000000000		
N8	0.159366627	1.636322656	0.000000855			N8	-1.299698758	0.874628263	0.000000000		
N9	1.303576055	0.916680920	-0.000111217			N9	-1.490200682	-0.459495494	0.000000000		
C10	1.119993285	-0.375909504	-0.000146414			C10	-0.436200609	-1.254257130	0.000000000		
N11	-1.930336499	2.246809133	-0.000014583			N11	-0.307294072	2.799784127	0.000000000		
N12	-1.104695400	3.322368963	0.000145797			N12	-1.654431151	2.946687281	0.000000000		
N13	0.153190001	2.985649454	0.000395993			N13	-2.278803256	1.803099464	0.000000000		
N14	2.234652436	-1.226046163	-0.000223007			N14	-0.702201164	-2.597208676	0.000000000		
N15	3.355186285	-0.673211327	-0.000041189			N15	-2.027083965	-2.668906087	0.000000000		
N16	4.429660916	-0.315781085	0.000062658			N16	-2.833056160	-1.801141294	0.000000000		
H17	-1.785329690	-4.025487562	0.000744608			H17	4.002292027	-1.795688968	0.000000000		
H18	-3.722577663	-2.452003103	-0.000150408			H18	4.488844473	0.652774839	0.000000000		
H19	0.542477285	-3.078047010	0.000462866			H19	2.556279385	2.272983640	0.000000000		
G°= -761.085504 a.u.						G°= -761.049187 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G*)

T.S. 11					4.23								
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm								
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	--- Total Vibrations	311.7852	17.4857	96.5455	146.9727			--- Total Vibrations	317.3320	16.3385	88.5790	139.3569	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716			Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
	Rotation		3.7184	133.6607	12.4716			Rotation		3.7184	133.2278	12.4716	
	----- Totals		339.1867	405.8189	171.9159			----- Totals		343.5863	397.4195	164.3001	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	HV	339.1867					Temp. Correction	HV	343.5863			
	Entropy Correction	(HV-TSv)	218.1918					Entropy Correction	(HV-TSv)	225.0957			
C1	3.384222877	-0.388611148	0.000000000				C1	3.417236245	-0.657621975	0.000000000			
C2	3.282691264	1.014021496	0.000000000				C2	3.327257613	0.745042882	0.000000000			
C3	0.905953309	0.745823741	0.000000000				N3	2.178773692	1.417624061	0.000000000			
C4	1.121613280	-0.655786874	0.000000000				C4	1.047933207	0.699248101	0.000000000			
N5	2.341298009	-1.214389724	0.000000000				C5	1.026310412	-0.719398240	0.000000000			
C6	-0.459797257	1.242441586	0.000000000				C6	2.250081389	-1.404087868	0.000000000			
N7	-1.502372574	0.439065135	0.000000000				C7	-0.231037764	1.398731996	0.000000000			
N8	-1.283359979	-0.891482513	0.000000000				N8	-1.394795382	0.684751607	0.000000000			
C9	-0.057282506	-1.497670674	0.000000000				C9	-0.252671885	-1.393841770	0.000000000			
N10	-0.737962827	2.586224166	0.000000000				N10	-0.575702999	2.677520811	0.000000000			
N11	-2.061262194	2.651917941	0.000000000				N11	-1.929519979	2.704907825	0.000000000			
N12	-2.860640209	1.778521606	0.000000000				N12	-2.458155293	1.514098660	0.000000000			
N13	-0.267926086	-2.805232234	0.000000000				N13	-0.603922655	-2.671350077	0.000000000			
N14	-1.611740869	-2.965738827	0.000000000				N14	-1.959268864	-2.690512416	0.000000000			
N15	-2.250499300	-1.828914272	0.000000000				H15	4.388877016	-1.140604534	0.000000000			
H16	4.363237159	-0.863539090	0.000000000				H16	4.230682894	1.350931348	0.000000000			
H17	4.180003227	1.624222170	0.000000000				H17	2.259345442	-2.489271462	0.000000000			
C18	2.024877953	1.593225711	0.000000000				N18	-2.477890565	-1.496792837	0.000000000			
H19	1.884348311	2.668854936	0.000000000				N19	-1.406598049	-0.673032507	0.000000000			
G°= -761.049755 a.u.					G°= -761.070259 a.u.								

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G*)

4.25					T.S. 12								
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm								
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	340.8287	19.8585	109.6760	164.0683			Total Vibrations	338.5347	19.6482	109.4797	162.5286	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	136.3295	12.4716			Rotation		3.7184	135.3800	12.4716	
	Totals		370.6029	421.5598	189.0116			Totals		368.0987	420.4140	187.4719	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	370.6029					Temp. Correction	Hv	368.0987			
	Entropy Correction	(Hv-Tsv)	244.9149					Entropy Correction	(Hv-Tsv)	242.7522			
C1	3.722706745	-0.709440050	-0.001040851				C1	3.638996677	0.535336475	0.000000000			
C2	3.723332117	0.706136650	0.000434010				C2	3.154713199	1.861425933	0.000000000			
C3	2.536540384	1.409835185	0.001256569				C3	1.795845641	2.114327576	0.000000000			
C4	1.305514082	0.713493070	0.000754905				C4	0.877353567	1.042220816	0.000000000			
C5	1.304847354	-0.714870515	-0.000339514				C5	1.377824148	-0.296244359	0.000000000			
C6	2.535334880	-1.412200387	-0.001388905				C6	2.765137257	-0.536498726	0.000000000			
N7	0.129581689	1.409146102	0.001081692				N7	-0.470154053	1.292465804	0.000000000			
C8	-0.983688545	0.721620705	0.000782680				C8	-1.295134604	0.281272178	0.000000000			
C9	-0.984408550	-0.720918596	0.000453056				N9	-2.684048466	0.455308662	0.000000000			
N10	0.128262140	-1.409481380	-0.000269848				H10	4.710085034	0.355410256	0.000000000			
N11	-2.237352753	-1.354650962	0.000879070				H11	3.858164887	2.688878708	-0.000000000			
N12	-2.215528830	-2.600252132	0.000204417				H12	1.401255739	3.125370169	-0.000000000			
N13	-2.346885421	-3.727280281	-0.000329484				H13	3.118094836	-1.562782842	0.000000000			
N14	-2.235989562	1.356808339	0.000481682				N14	0.468292786	-1.316186074	0.000000000			
N15	-2.212154116	2.602406009	-0.000705685				C15	-0.820801619	-1.086734816	0.000000000			
N16	-2.341366094	3.729673900	-0.001958181				N16	-1.701415496	-2.162864957	0.000000000			
H17	4.667952422	-1.244674078	-0.001842766				N17	-0.914668178	-3.209760724	0.000000000			
H18	4.669067384	1.240495121	0.000823547				N18	0.248123929	-3.362835633	0.000000000			
H19	2.512005038	2.495032852	0.002220873				N19	-3.081544894	1.637122763	0.000000000			
H20	2.509934975	-2.497377439	-0.002358994				N20	-3.586186499	2.652820623	0.000000000			
	G° = -745.061988 a.u.							G° = -745.034284 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G*)

4.26						T.S. 13							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	346.0029	18.1858	99.6795	152.6830			Total Vibrations	343.8727	17.8777	98.0405	151.1505	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	134.8737	12.4716			Rotation		3.7184	133.8616	12.4716	
	Totals		374.1045	410.1075	177.6263			Totals		371.6662	407.4563	176.0937	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	374.1045					Temp. Correction	Hv	371.6662			
	Entropy Correction (Hv-TSv)		251.8309					Entropy Correction (Hv-TSv)		250.1831			
C1	2.883197527	-2.130513019	0.000080974				C1	3.136887914	-1.483087311	0.000000000			
C2	3.519773745	-0.876096270	-0.000433102				C2	3.493556833	-0.124047825	0.000000000			
C3	2.774426342	0.294644361	-0.000483593				C3	2.517539367	0.864097621	0.000000000			
C4	1.380424573	0.195716804	-0.000026034				C4	1.175570408	0.477340807	0.000000000			
C5	0.709659122	-1.054634870	0.000366488				C5	0.795326166	-0.887692614	0.000000000			
C6	1.500686198	-2.220780349	0.000458051				C6	1.803646395	-1.865880347	0.000000000			
N7	0.539606158	1.306609570	0.000020341				N7	0.117099517	1.389754542	0.000000000			
C8	-0.820114434	1.224807490	0.000347918				C8	-1.203627737	1.043361802	0.000000000			
C9	-1.401305418	-0.095194670	0.000494121				N9	0.195785565	2.736922743	0.000000000			
N10	-0.668387039	-1.171324049	0.000544269				N10	-1.037209803	3.164490707	0.000000000			
N11	0.883995552	2.612880975	-0.000301303				N11	-1.929566381	2.151656465	0.000000000			
N12	-0.241872067	3.273815968	-0.000143714				H12	3.912161301	-2.243149005	0.000000000			
N13	-1.314947961	2.457206270	0.000242842				H13	4.540911725	0.161246579	0.000000000			
N14	-2.796985820	-0.137762634	0.000353790				H14	2.768737661	1.918849989	0.000000000			
N15	-3.302012774	-1.279837824	-0.000309059				H15	1.510039631	-2.910257933	0.000000000			
N16	-3.899088003	-2.242614281	-0.001001143				N16	-0.541209145	-1.237496560	0.000000000			
H17	3.481764165	-3.036462377	0.000152522				C17	-1.514487230	-0.363535350	0.000000000			
H18	4.603950595	-0.818985779	-0.000787577				N18	-2.828844208	-0.798987925	0.000000000			
H19	3.240431822	1.273592074	-0.000841059				N19	-2.719857216	-2.106327651	0.000000000			
H20	0.991211167	-3.178658741	0.000805012				N20	-1.821673045	-2.855730939	0.000000000			
	G° = -745.066257 a.u.							G° = -745.037741 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G*)

4.27					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	350.7931	16.3351	87.8540	141.7817	
Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	127.5328	12.4716	
Totals		377.0440	390.9411	166.7250	
Vibrational(v) Corrections:					
Temp. Correction	Hv	377.0440			
Entropy Correction (Hv-Tsv)		260.4849			
C1	-0.001178724	-0.701078976	3.343314151		
C2	0.001178724	0.701078976	3.343314151		
C3	0.002127310	1.411498498	2.148333355		
C4	0.000899751	0.704314083	0.943924011		
C5	-0.000899751	-0.704314083	0.943924011		
C6	-0.002127310	-1.411498498	2.148333355		
N7	0.000925654	1.341462740	-0.307578725		
C8	-0.000080207	0.717871445	-1.523320323		
C9	0.000080207	-0.717871445	-1.523320323		
N10	-0.000925654	-1.341462740	-0.307578725		
N11	0.000015271	2.678492747	-0.528484040		
N12	-0.001431608	2.825918672	-1.818149683		
N13	-0.001656993	1.637633678	-2.471883054		
N14	0.001656993	-1.637633678	-2.471883054		
N15	0.001431608	-2.825918672	-1.818149683		
N16	-0.000015271	-2.678492747	-0.528484040		
H17	-0.002196701	-1.242706733	4.283787707		
H18	0.002196701	1.242706733	4.283787707		
H19	0.003677103	2.495055508	2.125373639		
H20	-0.003677103	-2.495055508	2.125373639		
G° = -745.068782 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G*)

4.28				T.S. 14			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Total Vibrations	342.2676	19.7944	110.4878	162.6433		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716		
	Rotation		3.7184	136.3517	12.4716		
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Totals		371.9777	422.3938	187.5866		
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction	Hv	371.9777				
	Entropy Correction (Hv-TSv)		246.0410				
C1	3.023585761	1.891516844	-0.000065030				
C2	2.077769412	2.945024945	0.000013379				
C3	0.723695389	2.685154743	0.000139381				
C4	0.259830160	1.346771596	0.000091506				
C5	1.217471621	0.289889542	-0.000046304				
C6	2.601516382	0.578936983	-0.000074913				
N7	-1.082502964	1.099124444	0.000092709				
C8	-1.439396388	-0.168093380	-0.000023876				
N9	-0.637191314	-1.261334952	-0.000077883				
C10	0.657680581	-1.024226222	-0.000064577				
N11	-2.806506777	-0.507952844	0.000010487				
N12	-3.599088032	0.453439058	-0.000018330				
N13	-4.436234608	1.219024297	-0.000074305				
N14	1.560486908	-2.098086662	-0.000064969				
N15	1.049924918	-3.237893206	0.000038461				
N16	0.730347122	-4.324419630	0.000124222				
H17	4.084833333	2.122016110	-0.000062628				
H18	2.428058888	3.973731070	0.000026081				
H19	-0.014006633	3.480915562	0.000127312				
H20	3.313550130	-0.239816590	-0.000120899				
	G°= -745.072474 a.u.						
C1	3.405688597	-1.194937771	0.000038968				
C2	3.806927039	0.168347304	-0.000454630				
C3	2.880692956	1.183448600	-0.000408758				
C4	1.488392410	0.888177637	-0.000029597				
C5	1.094223608	-0.494379789	0.000448077				
C6	2.071764602	-1.523675578	0.000547327				
H7	4.158993970	-1.976880877	-0.000059401				
H8	4.866707669	0.408420303	-0.000905382				
H9	3.171412182	2.228611246	-0.000805490				
H10	1.747804082	-2.559149711	0.000940988				
N11	-1.139433068	0.291653187	0.000142829				
C12	-0.676804267	1.574323761	-0.000033160				
N13	-1.676582145	2.535542336	-0.000079515				
N14	-2.800545796	1.864881807	0.000193671				
N15	-2.976632262	0.681256222	0.000434632				
N16	0.603287904	1.914615244	-0.000257362				
C17	-0.303014744	-0.737368440	0.000462132				
N18	-0.751049698	-2.053561088	0.000743791				
N19	-1.987789444	-2.248109114	-0.000228079				
N20	-3.064418221	-2.598366496	-0.001320378				
	G°= -745.045001 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G*)

T.S. 15						T.S. 16					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1						Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	339.7381	19.4869	108.8785	161.2821		Total Vibrations	339.6868	19.5522	109.8191	161.3791	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	135.3466	12.4716		Rotation		3.7184	135.3454	12.4716	
Totals		369.1408	419.7794	186.2254		Totals		369.1548	420.7187	186.3223	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 369.1408 Entropy Correction (Hv-Tsv) 243.9836						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 369.1548 Entropy Correction (Hv-Tsv) 243.7175					
C1	2.397080246	-2.544994714	0.000000000			C1	3.545673724	0.777393077	0.000000000		
C2	1.165133613	-3.235266056	0.000000000			C2	2.965853710	2.065174632	0.000000000		
C3	-0.025200933	-2.534246332	0.000000000			C3	1.593983971	2.230670402	0.000000000		
C4	-0.007020570	-1.123299985	0.000000000			C4	0.746213638	1.099894770	0.000000000		
C5	1.237107058	-0.431662670	0.000000000			C5	1.340660301	-0.196481788	0.000000000		
C6	2.442445700	-1.163682498	0.000000000			C6	2.742014279	-0.346526363	0.000000000		
H7	3.324828609	-3.110483495	0.000000000			N7	-0.887411854	-1.074697096	0.000000000		
H8	1.156494372	-4.320983254	0.000000000			C8	0.415267199	-1.291530594	0.000000000		
H9	-0.979690211	-3.050038672	0.000000000			N9	0.854636798	-2.605059846	0.000000000		
H10	3.382015117	-0.621304109	0.000000000			N10	-0.247272541	-3.322355297	0.000000000		
N11	1.230085855	0.932935772	0.000000000			N11	-1.388332619	-3.059053479	0.000000000		
C12	0.085926437	1.592200390	0.000000000			H12	4.626471446	0.673041296	0.000000000		
N13	0.141423292	2.983513911	0.000000000			H13	3.610498794	2.939910161	0.000000000		
N14	1.417703815	3.256385703	0.000000000			H14	1.137073909	3.214701753	0.000000000		
N15	2.393395431	2.601663220	0.000000000			H15	3.163406515	-1.346085665	0.000000000		
C16	-1.178134456	-0.288405536	0.000000000			C16	-1.357154935	0.200471554	0.000000000		
N17	-1.152680264	1.025257775	0.000000000			N17	-0.614886052	1.278253925	0.000000000		
N18	-2.409774606	-0.956223237	0.000000000			N18	-2.757324033	0.273563467	0.000000000		
N19	-3.423544112	-0.224008789	0.000000000			N19	-3.229456802	1.428256843	0.000000000		
N20	-4.423419475	0.306040491	0.000000000			N20	-3.800313181	2.407382669	0.000000000		
G°= -745.040179 a.u.						G°= -745.045001 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G*)

4.29				4.30			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program: Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Total Vibrations	346.9271	17.9344	98.6156	151.9679		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716		
	Rotation		3.7184	134.8111	12.4716		
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Totals	374.7773	408.9810	176.9111			
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction Hv		374.7773				
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		252.8396				
C1	-1.407440922	-3.047564402	0.000492127				
C2	-2.583641661	-2.276157307	-0.000460239				
C3	-2.528730153	-0.889990497	-0.000690112				
C4	-1.272537790	-0.273720562	-0.000297664				
C5	-0.075265250	-1.027185391	0.000218315				
C6	-0.166027975	-2.432462665	0.000883249				
N7	-1.106867820	1.102371211	-0.000337908				
C8	0.124094749	1.708084906	0.000190662				
N9	1.287657366	1.010053467	0.000027598				
C10	1.181339741	-0.292676581	0.000130608				
N11	-2.061746110	2.068267257	-0.000336794				
N12	-1.408442732	3.194511451	0.000324001				
N13	-0.068300579	3.022236289	0.000751180				
N14	2.332140164	-1.092145486	0.000147728				
N15	3.420689160	-0.477356878	-0.000388039				
N16	4.471979324	-0.058442053	-0.000632113				
H17	-1.473251470	-4.131092105	0.000844974				
H18	-3.550937456	-2.769835865	-0.000823978				
H19	-3.422765748	-0.277308144	-0.001147984				
H20	0.746448827	-3.018195701	0.001435738				
	G°= -745.070661 a.u.						
C1	3.628165175	0.632776132	-0.000727273				
C2	3.073623824	1.926672769	0.000272599				
C3	1.700245275	2.111194089	0.000868903				
C4	0.839902823	0.996781242	0.000374867				
C5	1.409307304	-0.307159709	-0.000216954				
C6	2.803251913	-0.480443028	-0.000808663				
N7	-0.530720938	1.213929593	0.000540974				
C8	-1.335586259	0.203976112	0.000161348				
N9	-0.864560962	-1.100915536	0.000189232				
C10	0.473505581	-1.392873761	0.000060002				
N11	-1.564728225	-2.278671456	0.000029337				
N12	-0.663663433	-3.204835980	0.000343901				
N13	0.603242969	-2.710246805	0.000070698				
N14	-2.723756372	0.297759568	-0.000007567				
N15	-3.171599764	1.463941681	-0.000184480				
N16	-3.721218281	2.453435619	-0.000892527				
H17	4.706642830	0.507061591	-0.001202357				
H18	3.730813854	2.791580809	0.000558343				
H19	1.258736258	3.102283940	0.001474310				
H20	3.208348280	-1.487246204	-0.001366249				
	G°= -745.069402 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G*)

4.31						T.S. 17					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1						Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Total Vibrations	344.4911	18.3038	100.0156	154.0156		Total Vibrations	344.7009	17.7075	97.6067	150.4670	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	134.1069	12.4716		Rotation		3.7184	133.8069	12.4716	
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Totals		372.7107	409.6768	178.9589		Totals		372.3242	406.9678	175.4102	
Vibrational(v) Corrections:						Vibrational(v) Corrections:					
Temp. Correction	Hv	372.7107				Temp. Correction	Hv	372.3242			
Entropy Correction (Hv-TSv)		250.5655				Entropy Correction (Hv-TSv)		250.9868			
C1	3.261231954	-1.386402349	0.000019741			C1	3.100528513	-1.444237893	0.000000000		
C2	3.778769159	-0.057928466	-0.000348252			C2	3.446347512	-0.082320299	0.000000000		
C3	2.941150112	1.025675196	-0.000361236			C3	2.470238302	0.905714305	0.000000000		
C4	1.523487053	0.852774643	-0.000081361			C4	1.128226468	0.515344397	0.000000000		
C5	1.007356102	-0.501769204	0.000481053			C5	0.758850938	-0.850185126	0.000000000		
C6	1.909587217	-1.606378414	0.000359298			C6	1.768015246	-1.828277017	0.000000000		
N7	0.745735273	1.951958417	-0.000399129			N7	-1.592863420	-0.239548394	0.000000000		
C8	-0.559499930	1.741067038	-0.000132754			C8	-0.660809320	-1.167636811	0.000000000		
N9	-1.129258564	0.460165201	0.000553614			N9	-1.064424899	-2.488507880	0.000000000		
C10	-0.389258692	-0.673157961	0.000568865			N10	-2.379402469	-2.429582472	0.000000000		
N11	-0.931845280	-1.938367884	0.000765088			N11	-3.144092543	-1.542732433	0.000000000		
N12	-2.171774587	-2.123647835	-0.000347977			H12	3.880230774	-2.199414826	0.000000000		
N13	-3.230617156	-2.524758245	-0.001375375			H13	4.492913678	0.207717823	0.000000000		
N14	-1.585918822	2.609842996	-0.000337536			H14	2.720245523	1.960409382	0.000000000		
N15	-2.700531650	1.881791351	0.000146152			H15	1.480493458	-2.873781373	0.000000000		
N16	-2.489789291	0.588963086	0.000693722			N16	0.078888025	1.429877111	0.000000000		
H17	3.947633047	-2.227666908	-0.000093283			C17	-1.242310607	1.071692532	0.000000000		
H18	4.854831968	0.091044061	-0.000755294			N18	-1.979045319	2.169772767	0.000000000		
H19	3.313869878	2.044412595	-0.000665731			N19	-1.089106145	3.194599523	0.000000000		
H20	1.504727789	-2.612702260	0.000592270			N20	0.143131663	2.789622417	0.000000000		
G°= -745.046714 a.u.						G°= -745.042225 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G*)

T.S. 18					4.32								
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm								
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	343.8393	17.9120	98.4000	151.1803			Total Vibrations	350.6003	16.4213	88.5355	142.1652	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	133.8347	12.4716			Rotation		3.7184	133.3055	12.4716	
	-----							-----					
	Totals		371.6670	407.7890	176.1236			Totals		376.9373	397.3952	167.1084	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	HV	371.6670					Temp. Correction	HV	376.9373			
	Entropy Correction	(HV-Tsv)	250.0847					Entropy Correction	(HV-Tsv)	258.4539			
C1	3.302612283	-1.180207228	0.000000000				C1	3.356021277	-0.877316227	-0.000065298			
C2	3.541556466	0.205562835	0.000000000				C2	3.413792886	0.524602041	-0.000024367			
C3	2.480358643	1.098062621	0.000000000				C3	2.251638551	1.288695528	0.000085563			
C4	1.164226875	0.609905229	0.000000000				C4	1.022102426	0.628695715	0.000073952			
C5	0.923671844	-0.791669936	0.000000000				C5	0.943291205	-0.782298652	0.000038855			
C6	2.009106154	-1.681630903	0.000000000				C6	2.130472531	-1.529991825	0.000022933			
H7	4.141733103	-1.869711608	0.000000000				N7	-0.198050244	1.327257954	0.000092187			
H8	4.561222704	0.578084729	0.000000000				C8	-1.436725092	0.767228050	-0.000009535			
H9	2.641233583	2.171296784	0.000000000				N9	-1.493584742	-0.608755064	-0.000014231			
H10	1.812546237	-2.748488424	0.000000000				C10	-0.369312890	-1.391322892	-0.000033865			
N11	-0.377352253	-1.267399046	0.000000000				N11	-0.376837991	2.679578153	0.000193118			
C12	-1.422323818	-0.488749037	0.000000000				N12	-1.654999769	2.870358556	-0.000316686			
N13	-2.695176256	-1.015210824	0.000000000				N13	-2.359154402	1.700865044	-0.000095380			
N14	-2.481959399	-2.309535740	0.000000000				N14	-2.591571649	-1.421281163	0.000321395			
N15	-1.512800240	-2.968983874	0.000000000				N15	-2.119834354	-2.623345676	0.000023987			
N16	-0.160850367	2.766163468	0.000000000				N16	-0.757754986	-2.652944348	-0.000278570			
N17	-1.509151260	2.972468086	0.000000000				H17	4.274015309	-1.456387077	-0.000145655			
N18	-2.184654351	1.874009268	0.000000000				H18	4.377117348	1.025250165	-0.000088934			
C19	0.001299019	1.455619932	0.000000000				H19	2.278771994	2.372162213	0.000167693			
N20	-1.243738791	0.878125440	0.000000000				H20	2.064926942	-2.612909924	0.000056738			
	G°= -745.038395 a.u.						G°= -745.067147 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G**)

4.9				T.S. 1			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program			
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 69 Number of basis functions: 234 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 69 Number of basis functions: 234 Multiplicity: 1			
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		
-----	-----	-----	-----	-----	-----		
Total Vibrations	306.3248	17.1824	95.7865	142.8603			
Ideal Gas		2.4789					
Translation		3.7184	175.1332	12.4716			
Rotation		3.7184	134.1618	12.4716			
-----	-----	-----	-----	-----	-----		
Totals	333.4229	405.0815	167.8036				
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 333.4229 Entropy Correction (Hv-Tsv) 212.6479				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 331.2598 Entropy Correction (Hv-Tsv) 211.1328			
C1	2.130510019	-2.405628100	0.000309314			C1	-1.264034580 -2.940121887 0.000000000
C2	0.859835277	-3.021109539	0.000020392			C2	-2.413302432 -2.123389853 0.000000000
C3	-0.288346182	-2.255351305	-0.000268964			C3	-2.304448442 -0.745288228 0.000000000
C4	-0.186648812	-0.847159797	-0.000289104			C4	-1.028262908 -0.142474809 0.000000000
C5	1.089942175	-0.225158101	-0.000038181			C5	0.125281007 -0.971471741 0.000000000
C6	2.250732378	-1.030318064	0.000260211			C6	-0.003295666 -2.373849912 0.000000000
C7	-1.313176339	0.038143752	-0.000300979			C7	-0.783154536 1.276132590 0.000000000
N8	-1.228531519	1.351247868	-0.000194485			N8	0.395277351 1.829673645 0.000000000
N9	-0.005232252	1.943828647	-0.000132636			N9	1.464998269 1.019409393 0.000000000
C10	1.068043888	1.207586728	-0.000063720			C10	1.391912978 -0.293397693 0.000000000
C11	2.589541508	2.088736561	0.000043974			N11	2.574653021 -1.030444306 0.000000000
N12	-2.584014505	-0.560679992	-0.000336230			N12	3.524762275 -0.131999467 0.000000000
N13	-3.561123916	0.215479757	0.000152946			N13	3.624515792 1.025638916 0.000000000
N14	-4.543105601	0.781933067	0.000626085			H14	-1.372103115 -4.020185839 0.000000000
H15	3.023775092	-3.022704867	0.000595243			H15	-3.397020579 -2.582484788 0.000000000
H16	0.788253306	-4.104353240	0.000066689			H16	-3.188955078 -0.119630845 0.000000000
H17	-1.271355208	-2.712026294	-0.000462016			H17	0.893910456 -2.981882758 0.000000000
H18	3.225821302	-0.558135998	0.000468945			C18	-2.138203009 2.388318010 0.000000000
G° = -1041.050530 a.u.				G° = -1041.025080 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G**)

4.10					4.11						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 69 Number of basis functions: 234 Multiplicity: 1					Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	312.6522	15.2586	82.4458	130.4940		Total Vibrations	340.0712	19.9486	112.3694	164.5791	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.1332	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	132.7886	12.4716		Rotation		3.7184	136.3071	12.4716	
Totals		337.8266	390.3676	155.4372		Totals		369.9356	424.2307	189.5223	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 337.8266 Entropy Correction (Hv-Tsv) 221.4385					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 369.9356 Entropy Correction (Hv-Tsv) 243.4512						
C1	2.732184014	1.697273463	-0.000035077			C1	0.706049200	-3.306327076	0.000241323		
C2	1.775861903	2.727827922	0.000011481			C2	-0.706084401	-3.306313073	-0.000424473		
C3	0.422777566	2.429974536	0.000039704			C3	-1.410027832	-2.118213062	-0.000513654		
C4	0.013204026	1.088040824	0.000015972			C4	-0.708241590	-0.893160540	-0.000103764		
C5	0.971884150	0.038146232	-0.000014789			C5	0.708244625	-0.893174390	0.000313622		
C6	2.340690316	0.368178557	-0.000043578			C6	1.410008236	-2.118238630	0.000576068		
C7	-1.364177353	0.691602001	0.000018986			C7	-1.332058523	0.398138857	-0.000022761		
N8	-1.649039194	-0.643202933	-0.000021561			N8	-0.677068554	1.538708889	0.000041739		
N9	-0.783093801	-1.680422802	-0.000001833			N9	0.677113349	1.538693044	0.000000591		
C10	0.463332631	-1.325468739	-0.000017730			C10	1.332085493	0.398113290	0.000176721		
Cl11	1.596422091	-2.656302652	0.000031697			N11	2.739112971	0.417961484	0.000086165		
N12	-2.510096570	1.353128262	0.000020914			N12	-2.739083013	0.417990138	0.000045103		
N13	-3.480003679	0.399140704	0.000003745			N13	3.277811067	1.541910603	-0.000193848		
N14	-2.993881114	-0.804471823	-0.000049728			N14	3.910692743	2.483539087	-0.000416503		
H15	3.789168823	1.944023702	-0.000065005			N15	-3.277814395	1.541920753	0.000117732		
H16	2.100428165	3.763755339	0.000017945			N16	-3.910734389	2.483520486	0.000177525		
H17	-0.331686047	3.209117844	0.000068287			H17	1.241540494	-4.250812336	0.000466850		
H18	3.081170491	-0.422400434	-0.000070657			H18	-1.241580742	-4.250789349	-0.000964555		
						H19	-2.493957653	-2.106510474	-0.001114554		
						H20	2.493938204	-2.106551476	0.001144236		
G°= -1041.061130 a.u.					G°= -745.039515 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G**)

T.S. 2				4.1			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program			
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1			
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Total Vibrations	338.3378	19.7037	110.4738	163.0950		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716		
	Rotation		3.7184	135.4935	12.4716		
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Totals	367.9573	421.5215	188.0382			
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction	Hv	367.9573				
	Entropy Correction	(Hv-Tsv)	242.2807				
C1	1.734101540	-2.971287896	0.000000000				
C2	0.379840984	-3.364214916	0.000000000				
C3	-0.630205395	-2.419914539	0.000000000				
C4	-0.301191825	-1.048404017	0.000000000				
C5	1.060605993	-0.657942710	0.000000000				
C6	2.077753696	-1.631746027	0.000000000				
C7	-1.276145138	0.011450963	0.000000000				
N8	-0.974045155	1.290728643	0.000000000				
N9	0.323612621	1.625484479	0.000000000				
C10	1.310041001	0.758613550	0.000000000				
N11	2.622843447	1.235017632	0.000000000				
N12	2.502572000	2.534607700	0.000000000				
N13	1.650769646	3.326878044	0.000000000				
N14	-2.627097112	-0.375587967	0.000000000				
H15	2.512169483	-3.728390940	0.000000000				
H16	0.128379307	-4.420366396	0.000000000				
H17	-1.673266001	-2.715033573	0.000000000				
H18	3.112617625	-1.309506720	0.000000000				
N19	-3.468996830	0.543667873	0.000000000				
N20	-4.345187983	1.264056622	0.000000000				
	G°= -745.013968 a.u.						
C1	-1.716116371	-2.920737222	0.000063769				
C2	-2.824023064	-2.054722638	0.000192473				
C3	-2.645254891	-0.679923865	0.000118810				
C4	-1.343914698	-0.155515143	-0.000063630				
C5	-0.221721977	-1.022601692	-0.000184891				
C6	-0.425672907	-2.414908737	-0.000129533				
C7	-1.056551609	1.250599830	-0.000054194				
N8	0.250140285	1.641748399	-0.000079993				
N9	1.355457393	0.863442406	-0.000130322				
C10	1.103262746	-0.418900536	-0.000226752				
N11	2.179519062	-1.318489986	-0.000254117				
N12	3.323127943	-0.817329183	0.000093906				
N13	4.413315364	-0.509804664	0.000404433				
N14	-1.808742639	2.341068999	0.000051221				
N15	-0.938490271	3.383105424	0.000067293				
N16	0.302293797	2.992788496	0.000019806				
H17	-1.872209838	-3.994911162	0.000134102				
H18	-3.828678679	-2.466254347	0.000366659				
H19	-3.487866094	0.002854728	0.000216620				
H20	0.432364693	-3.077138437	-0.000219285				
	G°= -745.050960 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G**)

T.S. 3					4.13								
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm								
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	343.4009	17.7821	98.0997	150.7480			Total Vibrations	349.0553	16.6307	89.9629	143.0169	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	133.7820	12.4716			Rotation		3.7184	127.5841	12.4716	
	Totals		371.0987	407.4360	175.6912			Totals		375.6017	393.1013	167.9601	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	371.0987					Temp. Correction	Hv	375.6017			
	Entropy Correction	(Hv-Tsv)	249.6217					Entropy Correction	(Hv-Tsv)	258.3986			
C1	3.297698114	-1.039419768	0.000000000				C1	-0.000899634	-0.701712908	3.432442896			
C2	3.480650525	0.353471014	0.000000000				C2	0.000899634	0.701712908	3.432442896			
C3	2.389787627	1.211511607	0.000000000				C3	0.001620624	1.408910765	2.236902766			
C4	1.093957804	0.675805681	0.000000000				C4	0.000731997	0.710043558	1.022055299			
C5	0.906667506	-0.730691926	0.000000000				C5	-0.000731997	-0.710043558	1.022055299			
C6	2.021318839	-1.583826930	0.000000000				C6	-0.001620624	-1.408910765	2.236902766			
C7	-0.092920176	1.492499834	0.000000000				C7	0.000567905	1.389804091	-0.256601297			
N8	-1.312330234	0.881269213	0.000000000				N8	0.000131492	0.678775908	-1.418124750			
N9	-1.512419572	-0.451851024	0.000000000				N9	-0.000131492	-0.678775908	-1.418124750			
C10	-0.457058887	-1.239795033	0.000000000				C10	-0.000567905	-1.389804091	-0.256601297			
N11	-0.720272612	-2.588752597	0.000000000				N11	-0.000183888	2.669792233	-0.600570155			
N12	-2.040876824	-2.672186088	0.000000000				N12	-0.001089557	2.699878939	-1.955561010			
N13	-2.856586398	-1.814905004	0.000000000				N13	-0.001048467	1.510600326	-2.483622250			
N14	-0.309817103	2.799740911	0.000000000				N14	0.001048467	-1.510600326	-2.483622250			
N15	-1.656080795	2.954645572	0.000000000				N15	0.001089557	-2.699878939	-1.955561010			
N16	-2.286985620	1.815295062	0.000000000				N16	0.000183888	-2.669792233	-0.600570155			
H17	4.161796536	-1.695951058	0.000000000				H17	-0.001682129	-1.241127045	4.374229158			
H18	4.485634095	0.763545160	0.000000000				H18	0.001682129	1.241127045	4.374229158			
H19	2.515168899	2.288591378	0.000000000				H19	0.002831770	2.493403626	2.222120013			
H20	1.864376466	-2.656304665	0.000000000				H20	-0.002831770	-2.493403626	2.222120013			
G°= -745.015485 a.u.					G°= -745.035745 a.u.								

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G**)

4.15						T.S. 4							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	308.6151	19.6844	111.4578	160.7397			Total Vibrations	306.7392	19.4332	109.5591	159.2732	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716			Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
	Rotation		3.7184	136.3058	12.4716			Rotation		3.7184	135.4788	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		338.2153	423.3763	185.6829			Totals		336.0881	420.6505	184.2165	
	Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 338.2153 Entropy Correction (Hv-Tsv) 211.9856						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 336.0881 Entropy Correction (Hv-Tsv) 210.6712						
N1	0.755514680	-3.297281360	0.000000000				C1	1.050052960	0.689367863	0.000000000			
C2	-0.601092613	-3.289760088	0.000000000				C2	-0.317831630	1.038524389	0.000000000			
C3	-1.371020020	-2.142933590	0.000000000				C3	-0.651334454	2.412873879	0.000000000			
C4	-0.708710575	-0.899933969	0.000000000				C4	1.341785707	-0.720293222	0.000000000			
C5	0.702605838	-0.890442033	0.000000000				N5	0.373522349	-1.608064687	0.000000000			
C6	1.381109064	-2.132960855	0.000000000				N6	-0.932995195	-1.309524972	0.000000000			
C7	-1.342786954	0.387440618	0.000000000				C7	-1.271582756	-0.038011357	0.000000000			
N8	-0.685815650	1.526700369	0.000000000				N8	2.663002100	-1.159473454	0.000000000			
N9	0.668279683	1.534742119	0.000000000				N9	2.574743983	-2.464557418	-0.000000000			
C10	1.330725081	0.396432568	0.000000000				N10	1.735978675	-3.270707760	-0.000000000			
N11	2.733654150	0.417003110	0.000000000				N11	-2.627580851	0.317084238	0.000000000			
N12	3.271225248	1.543435222	0.000000000				H12	-1.696407185	2.711845547	0.000000000			
N13	3.904577820	2.483626470	-0.000000000				N13	0.255038610	3.377129382	0.000000000			
H14	-1.074196784	-4.268598289	0.000000000				C14	1.561978301	3.022152394	0.000000000			
H15	-2.453746998	-2.188458046	0.000000000				H15	2.271852208	3.845530555	0.000000000			
H16	2.468058755	-2.150593118	0.000000000				C16	2.011172076	1.713513060	0.000000000			
N17	-2.747106181	0.396374809	0.000000000				H17	3.067286640	1.471634460	0.000000000			
N18	-3.294228762	1.517659991	0.000000000				N18	-3.447749988	-0.623742891	0.000000000			
N19	-3.932542973	2.454966919	0.000000000				N19	-4.306555809	-1.363538525	0.000000000			
G° = -761.080938 a.u.						G° = -761.055098 a.u.							

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G**)

T.S. 5					4.16								
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program								
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1					Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1								
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm								
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	306.7089	19.4335	109.5726	159.3275			Total Vibrations	314.7105	17.7182	97.9969	148.4897	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716			Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
	Rotation		3.7184	135.4881	12.4716			Rotation		3.7184	134.8808	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals	336.0581	420.6734	184.2707				Totals	342.3444	408.4904	173.4330		
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction Hv	336.0581						Temp. Correction Hv	342.3444				
	Entropy Correction (Hv-Tsv)	210.6343						Entropy Correction (Hv-Tsv)	220.5530				
C1	0.406956469	-3.328071806	0.000000000				N1	-1.528866040	-3.019879103	0.000021383			
C2	-0.635633313	-2.418828316	0.000000000				C2	-2.627544835	-2.235670278	0.000116452			
C3	-0.319050157	-1.048045345	0.000000000				C3	-2.595809933	-0.848931080	0.000079283			
C4	1.043318432	-0.678811315	0.000000000				C4	-1.342733217	-0.224033413	-0.000037714			
C5	-1.281308393	0.025185922	0.000000000				C5	-0.177863165	-1.026211022	-0.000115419			
N6	-0.950281213	1.296922980	0.000000000				C6	-0.341939980	-2.426378501	-0.000087859			
N7	0.351329481	1.612192819	0.000000000				C7	-1.131371003	1.194821177	-0.000038116			
C8	1.327516299	0.729362451	0.000000000				N8	0.155905838	1.649684730	-0.000087663			
N9	-2.634262382	-0.344240090	0.000000000				N9	1.301989634	0.929491949	-0.000102229			
N10	2.643514042	1.181530109	0.000000000				C10	1.117222794	-0.365076222	-0.000138044			
N11	2.543300667	2.486884624	0.000000000				N11	-1.936775941	2.245660421	0.000056877			
N12	1.699001344	3.286405216	0.000000000				N12	-1.120516900	3.328670999	0.000074494			
H13	0.200917276	-4.395641958	0.000000000				N13	0.139699128	2.998736971	-0.000014488			
H14	-1.669000720	-2.745025910	0.000000000				N14	2.230832951	-1.212246216	-0.000077939			
C15	2.021156453	-1.697703950	0.000000000				N15	3.351904929	-0.659384771	0.000066477			
H16	3.073797344	-1.427934004	0.000000000				N16	4.427585296	-0.306641935	0.000221408			
N17	1.717116290	-2.986406782	0.000000000				H17	-3.579968509	-2.760391517	0.000232689			
N18	-3.465053947	0.586687349	0.000000000				H18	-3.504168852	-0.257109526	0.000150960			
N19	-4.330871228	1.318606064	0.000000000				H19	0.532061126	-3.072274233	-0.000163392			
	G°= -761.054901 a.u.							G°= -761.092088 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G**)

4.17				T.S. 6			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	
	Total Vibrations	314.5047	17.7236	98.0455	148.6552		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716		
	Rotation		3.7184	134.8965	12.4716		
	Totals		342.1441	408.5546	173.5985		
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction HV		342.1441				
	Entropy Correction (HV-Tsv)		220.3335				
C1	-1.638698397	-2.930889103	0.000326037				
N2	-2.748276732	-2.163426991	-0.000063757				
C3	-2.594476562	-0.845462123	-0.000366129				
C4	-1.331454144	-0.223920459	-0.000239618				
C5	-0.175240564	-1.036054980	0.000013309				
C6	-0.345126696	-2.428804695	0.000279764				
C7	-1.121297411	1.194257003	-0.000212577				
N8	0.168891440	1.644526756	0.000016505				
N9	1.308668568	0.918652077	0.000020347				
C10	1.124856078	-0.374309918	0.000012553				
N11	-1.921286296	2.248294834	-0.000113401				
N12	-1.097751152	3.329646806	0.000312879				
N13	0.158716087	2.996888061	0.000232642				
N14	2.234904552	-1.226596192	-0.000055114				
N15	3.358239161	-0.678221032	-0.000080975				
N16	4.434471249	-0.326920630	-0.000157432				
H17	-1.807463958	-4.004875443	0.000634072				
H18	-3.493384027	-0.234042670	-0.000701104				
H19	0.513436013	-3.089882059	0.000405132				
	G° = -761.090649 a.u.						
C1	3.450923221	0.275838922	0.000000000				
C2	2.403146985	1.187938836	0.000000000				
C3	1.098207367	0.683645213	0.000000000				
C4	0.913536338	-0.719350004	0.000000000				
C5	-0.090093149	1.498332945	0.000000000				
N6	-1.306235712	0.878462190	0.000000000				
N7	-1.501467959	-0.456732337	0.000000000				
C8	-0.442517659	-1.243282492	0.000000000				
N9	-0.313530119	2.803525845	0.000000000				
N10	-1.659203977	2.950831581	0.000000000				
N11	-2.283263932	1.805471077	0.000000000				
N12	-0.700256222	-2.588989131	0.000000000				
N13	-2.024219540	-2.675308337	0.000000000				
N14	-2.834840756	-1.812274988	0.000000000				
H15	4.479059352	0.629470188	0.000000000				
H16	2.578818321	2.257466166	0.000000000				
C17	2.053587572	-1.543059673	0.000000000				
H18	1.934806989	-2.623115413	0.000000000				
N19	3.292528402	-1.062729247	0.000000000				
	G° = -761.055754 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G**)

T.S. 7				4.18			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program			
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1			
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		
-----	-----	-----	-----	-----	-----		
Total Vibrations	311.7185	17.5076	97.1003	146.9457			
Ideal Gas		2.4789					
Translation		3.7184	175.6127	12.4716			
Rotation		3.7184	133.7686	12.4716			
-----	-----	-----	-----	-----	-----		
Totals	339.1419	406.4816	171.8890				
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 339.1419 Entropy Correction (Hv-TSv) 217.9494				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 343.7343 Entropy Correction (Hv-TSv) 225.0995			
C1	0.907057203	-0.742738252	0.000000000			N1	3.430539099 -0.723362199 0.000000000
C2	1.101717515	0.657754803	0.000000000			C2	3.413793042 0.622639265 0.000000000
C3	2.419264796	1.149868344	0.000000000			C3	2.252912796 1.388444827 0.000000000
C4	-0.461575063	-1.245962074	0.000000000			C4	1.026194936 0.717881683 0.000000000
N5	-1.506672600	-0.444746751	0.000000000			C5	1.027735293 -0.698390601 0.000000000
N6	-1.296582818	0.887180069	0.000000000			C6	2.265315867 -1.363530990 0.000000000
C7	-0.071402753	1.491550525	0.000000000			C7	-0.253664489 1.396658718 0.000000000
N8	-0.733636878	-2.588781803	0.000000000			N8	-1.411109283 0.678051262 0.000000000
N9	-2.057672838	-2.659705749	0.000000000			C9	-0.242504230 -1.390233643 0.000000000
N10	-2.859411892	-1.788877000	0.000000000			N10	-0.602302141 2.674007528 0.000000000
N11	-0.279112990	2.798919622	0.000000000			N11	-1.956542488 2.697600341 0.000000000
N12	-1.625361877	2.962572676	0.000000000			N12	-2.477747081 1.503484743 0.000000000
N13	-2.264088892	1.828405497	0.000000000			N13	-0.582736707 -2.669941895 0.000000000
H14	2.591302636	2.223122716	0.000000000			N14	-1.938664412 -2.702637470 0.000000000
N15	3.484760534	0.356877514	0.000000000			H15	4.386378722 1.108304004 0.000000000
C16	3.285351982	-0.975683365	0.000000000			H16	2.287100794 2.472014141 0.000000000
H17	4.183019945	-1.588670567	0.000000000			H17	2.291785862 -2.450337820 0.000000000
C18	2.031831672	-1.575531635	0.000000000			N18	-1.406626472 -0.680460376 0.000000000
H19	1.916667070	-2.652910762	0.000000000			N19	-2.469662612 -1.515427061 0.000000000
G°= -761.054702 a.u.				G°= -761.075766 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G**)

4.20				T.S. 8			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	
	Total Vibrations	308.3039	19.6676	110.9402	160.8189		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716		
	Rotation		3.7184	136.1912	12.4716		
	Totals	337.8873	422.7440	185.7622			
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction	Hv	337.8873				
	Entropy Correction	(Hv-TSv)	211.8462				
C1	0.792103386	-3.185169615	-0.000355450				
C2	-0.618556356	-3.296186573	-0.000291105				
C3	-1.377863380	-2.146654434	0.000003285				
C4	-0.706466535	-0.904490962	0.000233564				
C5	0.707056220	-0.906084033	0.000231761				
N6	1.448511053	-2.037203913	-0.000085479				
C7	-1.341422315	0.379123359	0.000354476				
N8	-0.687225046	1.519815250	0.000532963				
N9	0.665507505	1.523166257	0.000651068				
C10	1.336772321	0.388700773	0.000459962				
N11	-2.747749323	0.386162873	0.000289588				
N12	2.735974265	0.416864170	0.000183311				
N13	3.262705961	1.547304579	-0.000195509				
N14	3.895199224	2.489265381	-0.000743754				
H15	1.403418887	-4.086128730	-0.000567848				
H16	-1.082835524	-4.277175160	-0.000447640				
H17	-2.462230068	-2.172740676	0.000063543				
N18	-3.296145222	1.506028627	-0.000272535				
N19	-3.935077465	2.442970131	-0.000769225				
	G°= -761.080787 a.u.						
C1	-0.168861016	-3.279915301	0.000270417				
C2	-1.560180770	-3.033885563	-0.000383050				
C3	-1.044610169	-0.700808244	-0.000130465				
C4	0.324141419	-1.052691337	0.000277785				
N5	0.756422959	-2.332337300	0.000527459				
C6	-1.346976385	0.702931567	-0.000054706				
N7	-0.386726709	1.598815387	0.000162500				
N8	0.920352851	1.305741943	0.000244240				
C9	1.275419084	0.037846490	0.000317218				
N10	-2.673784115	1.132313559	-0.000143922				
N11	-2.596341235	2.436835509	0.000044877				
N12	-1.766375341	3.252168682	0.000247808				
N13	2.631456873	-0.301591962	0.000298000				
H14	0.197374762	-4.304924750	0.000562459				
H15	-2.255809722	-3.866528079	-0.000721122				
C16	-2.007369553	-1.728933043	-0.000573973				
H17	-3.061539355	-1.475068342	-0.001071351				
N18	3.436844244	0.650728434	-0.000230264				
N19	4.291093137	1.397219143	-0.000737749				
	G°= -761.055062 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G**)

T.S. 9				4.21			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program			
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1			
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		
-----	-----	-----	-----	-----	-----		
Total Vibrations	306.2264	19.4295	109.0537	159.4477			
Ideal Gas		2.4789					
Translation		3.7184	175.6127	12.4716			
Rotation		3.7184	135.3698	12.4716			
-----	-----	-----	-----	-----	-----		
Totals	335.5716	420.0362	184.3910				
Vibrational(v) Corrections:				Vibrational(v) Corrections:			
Temp. Correction	HV	335.5716		342.0175			
Entropy Correction (HV-Tsv)		210.3378		220.4306			
C1	1.730185937	-2.868642812	0.000000000			C1	-1.411233820 -2.962453488 0.000299012
C2	0.398855527	-3.339434197	0.000000000			C2	-2.628187719 -2.251732190 -0.000001488
C3	-0.632772208	-2.424285036	0.000000000			C3	-2.597871695 -0.869538523 -0.000224472
C4	-0.307961149	-1.051846215	0.000000000			C4	-1.342949268 -0.238354452 -0.000192410
C5	1.060411463	-0.689783463	0.000000000			C5	-0.179395976 -1.041482267 -0.000036040
N6	2.065771070	-1.587392389	0.000000000			N6	-0.215511430 -2.385861668 0.000223048
C7	-1.274139719	0.013569175	0.000000000			C7	-1.144414132 1.180903369 -0.000178659
N8	-0.951645525	1.286931503	0.000000000			N8	0.138141178 1.645091710 0.000021384
N9	0.349083850	1.600640548	0.000000000			N9	1.287219965 0.932829030 -0.000064027
C10	1.337607464	0.729613583	0.000000000			C10	1.121116612 -0.364983785 -0.000097537
N11	-2.627233482	-0.363366638	0.000000000			N11	-1.959802735 2.224374013 -0.000052123
N12	2.645203656	1.201647022	0.000000000			N12	-1.150938481 3.314899770 0.000093431
N13	2.518266412	2.504662864	0.000000000			N13	0.110726089 2.996560475 0.000355177
N14	1.655856966	3.286756551	0.000000000			N14	2.239129422 -1.198995073 -0.000208318
H15	2.554552855	-3.579265076	0.000000000			N15	3.351529608 -0.630028287 -0.000047986
H16	0.202642167	-4.406470285	0.000000000			N16	4.426081154 -0.270819137 0.000033829
H17	-1.672751274	-2.731497600	0.000000000			H17	-1.416925780 -4.050406140 0.000587544
N18	-3.461857658	0.563423723	0.000000000			H18	-3.569907315 -2.790747287 -0.000047908
N19	-4.330240666	1.292709210	0.000000000			H19	-3.501574318 -0.269354383 -0.000430974
G°= -761.053331 a.u.				G°= -761.091717 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G**)

4.22						T.S. 10					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1						Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	314.2502	17.7220	97.5821	148.7545		Total Vibrations	311.4513	17.4791	96.5936	147.0148	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
Rotation		3.7184	134.7856	12.4716		Rotation		3.7184	133.6491	12.4716	
Totals		341.8879	407.9804	173.6977		Totals		338.8461	405.8554	171.9580	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 341.8879 Entropy Correction (Hv-Tsv) 220.2486						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 338.8461 Entropy Correction (Hv-Tsv) 217.8403					
C1	-1.614005390	-2.953707399	0.000328470			C1	3.185761181	-1.077223461	0.000000000		
C2	-2.705337298	-2.064936282	-0.000012922			C2	3.460734081	0.302856166	0.000000000		
N3	-2.590011265	-0.741225204	-0.000235579			C3	2.405254458	1.197685183	0.000000000		
C4	-1.344849696	-0.237449685	-0.000191677			C4	1.100921199	0.679417786	0.000000000		
C5	-0.174568022	-1.038259120	-0.000092872			C5	0.932848129	-0.727009313	0.000000000		
C6	-0.331700899	-2.435740032	0.000235539			N6	1.959293223	-1.589621753	0.000000000		
C7	-1.134330213	1.188687904	-0.000191407			C7	-0.085061606	1.493698295	0.000000000		
N8	0.159390801	1.636285167	-0.000021248			N8	-1.299249149	0.875013750	0.000000000		
N9	1.303547915	0.916613030	-0.000141581			N9	-1.490424660	-0.458946348	0.000000000		
C10	1.119926287	-0.375966968	-0.000164474			C10	-0.436744878	-1.254171965	0.000000000		
N11	-1.930279653	2.246951021	-0.000007615			N11	-0.306241522	2.799898507	0.000000000		
N12	-1.104520913	3.322460434	0.000131523			N12	-1.653199698	2.947272891	0.000000000		
N13	0.153348973	2.985601989	0.000363106			N13	-2.278035458	1.803990099	0.000000000		
N14	2.234520075	-1.226181734	-0.000244483			N14	-0.703054772	-2.597015335	0.000000000		
N15	3.355066225	-0.673364064	-0.00016593			N15	-2.028022702	-2.668475733	0.000000000		
N16	4.429505638	-0.315812879	0.000127662			N16	-2.833787399	-1.800529511	0.000000000		
H17	-1.785168815	-4.024862152	0.000608483			H17	4.002465931	-1.795510736	0.000000000		
H18	-3.721982343	-2.452832443	-0.000088667			H18	4.488078310	0.651135407	0.000000000		
H19	0.542367976	-3.077370218	0.000329903			H19	2.556235340	2.271753213	0.000000000		
G° = -761.090166 a.u.						G° = -761.053828 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G**)

T.S. 11				4.23			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Total Vibrations	311.4956	17.4918	96.5755	147.0394		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716		
	Rotation		3.7184	133.6600	12.4716		
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Totals	338.9031	405.8482		171.9826		
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction	HV	338.9031				
	Entropy Correction (HV-Tsv)		217.8995				
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction	HV	343.3122				
	Entropy Correction (HV-Tsv)		224.8127				
C1	3.384226692	-0.388885398	0.000000000				C1
C2	3.282435970	1.013458451	0.000000000				C2
C3	0.906143957	0.745518835	0.000000000				N3
C4	1.121547222	-0.656097735	0.000000000				C4
N5	2.341147101	-1.214718190	0.000000000				C5
C6	-0.459506367	1.242486348	0.000000000				C6
N7	-1.502247750	0.439348495	0.000000000				C7
N8	-1.283498204	-0.891270774	0.000000000				N8
C9	-0.057543394	-1.497757832	0.000000000				C9
N10	-0.737271265	2.586295404	0.000000000				N10
N11	-2.060591224	2.652318693	0.000000000				N11
N12	-2.860094423	1.779007253	0.000000000				N12
N13	-0.268513469	-2.805253973	0.000000000				N13
N14	-1.612369638	-2.965448412	0.000000000				N14
N15	-2.250846512	-1.828463531	0.000000000				H15
H16	4.363469092	-0.862574072	0.000000000				H16
H17	4.179428204	1.623071591	0.000000000				H17
C18	2.024929916	1.592770582	0.000000000				N18
H19	1.883696414	2.667838222	0.000000000				N19
G° = -761.054402 a.u.				G° = -761.074902 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G**)

4.25				T.S. 12			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	
	Total Vibrations	340.5364	19.8664	109.7164	164.1473		Total Vibrations
	Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation
	Rotation		3.7184	136.3288	12.4716		Rotation
	Totals		370.3185	421.5995	189.0905		Totals
	Vibrational(v) Corrections:						Vibrational(v) Corrections:
	Temp. Correction Hv		370.3185				Temp. Correction Hv
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		244.6186				Entropy Correction (Hv-Tsv)
C1	3.722521328	-0.708153558	-0.000717596				C1
C2	3.722746099	0.707055610	0.000300707				C2
C3	2.536194545	1.410464628	0.000875763				C3
C4	1.305440288	0.713956070	0.000520426				C4
C5	1.305234243	-0.714288832	-0.000226020				C5
C6	2.535762729	-1.411174845	-0.000945957				C6
N7	0.129182105	1.409257585	0.000739134				N7
C8	-0.983942605	0.721407465	0.000511103				C8
C9	-0.984115915	-0.721159315	0.000283514				C9
N10	0.128846499	-1.409292120	-0.000193744				H10
N11	-2.236789636	-1.355471558	0.000544000				H11
N12	-2.214268144	-2.601093504	0.000147159				H12
N13	-2.344926313	-3.728174538	-0.000161256				H13
N14	-2.236454008	1.356106804	0.000304449				N14
N15	-2.213275590	2.601715873	-0.000475906				C15
N16	-2.343169971	3.728880153	-0.001304786				N16
H17	4.667369772	-1.242762645	-0.001300196				N17
H18	4.667790485	1.241321517	0.000572743				N18
H19	2.511274632	2.495046784	0.001565973				N19
H20	2.510506249	-2.495749871	-0.001643509				N20
	G° = -745.068369 a.u.			G° = -745.040680 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G**)

4.26						T.S. 13							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	345.6886	18.1919	99.7093	152.7533			Total Vibrations	343.5575	17.8845	98.0786	151.2290	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	134.8728	12.4716			Rotation		3.7184	133.8607	12.4716	
	Totals		373.7962	410.1364	177.6966			Totals		371.3577	407.4935	176.1723	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	373.7962					Temp. Correction	Hv	371.3577			
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		251.5141					Entropy Correction (Hv-Tsv)		249.8635			
C1	2.882315346	-2.130808347	0.000048710				C1	3.136158756	-1.483736838	0.000000000			
C2	3.519088544	-0.876767978	-0.000286841				C2	3.493164096	-0.125050106	0.000000000			
C3	2.774389593	0.293956980	-0.000308916				C3	2.517711873	0.863255331	0.000000000			
C4	1.380512910	0.195238191	-0.000009598				C4	1.175775183	0.476795974	0.000000000			
C5	0.709411534	-1.054887788	0.000240926				C5	0.795101305	-0.888053003	0.000000000			
C6	1.500136637	-2.221042114	0.000299545				C6	1.803158251	-1.866352977	0.000000000			
N7	0.540010962	1.306350724	0.000019780				N7	0.117667620	1.389610379	0.000000000			
C8	-0.819827756	1.225181686	0.000224257				C8	-1.203169967	1.043715004	0.000000000			
C9	-1.401442177	-0.094744184	0.000316144				N9	0.196912660	2.736729657	0.000000000			
N10	-0.668737684	-1.171096052	0.000350231				N10	-1.035908366	3.164782806	0.000000000			
N11	0.884944534	2.612433361	-0.000185986				N11	-1.928683451	2.152273713	0.000000000			
N12	-0.240739057	3.273918450	-0.000094713				H12	3.910923034	-2.243469048	0.000000000			
N13	-1.314198429	2.457801331	0.000148411				H13	4.540084930	0.159557166	0.000000000			
N14	-2.797198069	-0.137159672	0.000221099				H14	2.768253737	1.917635257	0.000000000			
N15	-3.302225196	-1.279300863	-0.000199668				H15	1.509325234	-2.910069555	0.000000000			
N16	-3.899161196	-2.242175212	-0.000642070				N16	-0.541560590	-1.237435534	0.000000000			
H17	3.480466398	-3.036338050	0.000089593				C17	-1.514528801	-0.363093162	0.000000000			
H18	4.602709898	-0.820155661	-0.000535705				N18	-2.829041304	-0.797970877	0.000000000			
H19	3.239851335	1.272593576	-0.000551377				N19	-2.720626299	-2.105384580	0.000000000			
H20	0.990593526	-3.178263014	0.000532535				N20	-1.822876142	-2.855253443	0.000000000			
	G°= -745.072670 a.u.						G°= -745.044165 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G**)

4.27						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	350.4317	16.3364	87.8570	141.8129	
	Ideal gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	127.5322	12.4716	
	Totals		376.6839	390.9434	166.7561	
Vibrational (v) Corrections: Temp. Correction HV 376.6839 Entropy Correction (HV-TSV) 260.1241						
C1	-0.000954995	-0.701025179	3.343139889			
C2	0.000954995	0.701025179	3.343139889			
C3	0.001714689	1.411450602	2.148300745			
C4	0.000718328	0.704293893	0.943943069			
C5	-0.000718328	-0.704293893	0.943943069			
C6	-0.001714689	-1.411450602	2.148300745			
N7	0.000728933	1.341443891	-0.307551963			
C8	-0.000067116	0.717864418	-1.523303133			
C9	0.000067116	-0.717864418	-1.523303133			
N10	-0.000728933	-1.341443891	-0.307551963			
N11	0.000006607	2.678465038	-0.528417506			
N12	-0.001154804	2.825909838	-1.818070168			
N13	-0.001315437	1.637636372	-2.471836924			
N14	0.001315437	-1.637636372	-2.471836924			
N15	0.001154804	-2.825909838	-1.818070168			
N16	-0.000006607	-2.678465038	-0.528417506			
H17	-0.001791512	-1.242507461	4.283489027			
H18	0.001791512	1.242507461	4.283489027			
H19	0.002983752	2.494851169	2.125163479			
H20	-0.002983752	-2.494851169	2.125163479			
G° = -745.075231 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G**)

4.28						T.S. 14					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	341.9390	19.7983	110.5070	162.6946		Total Vibrations	338.8943	19.4202	108.8250	160.9177	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	136.3506	12.4716		Rotation		3.7184	134.3742	12.4716	
Totals		371.6531	422.4118	187.6379		Totals		368.2303	418.7534	185.8609	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 371.6531 Entropy Correction (Hv-Tsv) 245.7110						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 368.2303 Entropy Correction (Hv-Tsv) 243.3789					
C1	3.022266276	1.893050639	-0.000359494			C1	3.405083334	-1.195321377	-0.000002458		
C2	2.075940076	2.945947179	0.000063156			C2	3.806532739	0.167554773	-0.000002037		
C3	0.722090601	2.685596631	0.000480966			C3	2.880886055	1.182725993	-0.000001216		
C4	0.258767263	1.347063378	0.000353108			C4	1.488477361	0.887801569	-0.000000138		
C5	1.216951744	0.290767196	-0.000036856			C5	1.094055026	-0.494291957	0.000002129		
C6	2.600818861	0.580469551	-0.000371389			C6	2.071295419	-1.523887877	-0.000000992		
N7	-1.083442584	1.098528107	0.000485416			H7	4.157908945	-1.976906201	-0.000004953		
C8	-1.439351716	-0.168973067	0.000073800			H8	4.865861493	0.406969495	-0.000003874		
N9	-0.636635188	-1.261812806	-0.000115182			H9	3.171731420	2.227269367	-0.000001712		
C10	0.657988086	-1.023790498	-0.000089508			H10	1.746792036	-2.558688273	-0.000002656		
N11	-2.806233284	-0.509927661	-0.000044385			N11	-1.139388354	0.292249961	0.000003905		
N12	-3.599467216	0.450913891	-0.000105143			C12	-0.676348752	1.574623053	-0.000000535		
N13	-4.436598174	1.216460433	-0.000458216			N13	-1.675700204	2.536291589	-0.000003168		
N14	1.561976916	-2.096618569	-0.000232726			N14	-2.799959684	1.866095810	-0.000000758		
N15	1.052711745	-3.237002301	0.000060394			N15	-2.976234489	0.682392876	0.000003685		
N16	0.733709186	-4.323647932	0.000368799			N16	0.603841486	1.914619959	-0.000001357		
H17	4.083024187	2.123966034	-0.000583088			C17	-0.303438605	-0.737128863	0.000006026		
H18	2.425405033	3.974551956	0.000067146			N18	-0.751742718	-2.052940964	0.000013404		
H19	-0.015860593	3.480666662	0.000722249			N19	-1.988412965	-2.247918139	-0.000000402		
H20	3.312454411	-0.238222846	-0.000601693			N20	-3.064052981	-2.600947702	-0.000014091		
G°= -745.078877 a.u.						G°= -745.035057 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G**)

T.S. 15					T.S. 16								
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm								
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	339.4111	19.4961	108.9260	161.3808			Total Vibrations	339.3766	19.5611	109.8721	161.4731	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	135.3489	12.4716			Rotation		3.7184	135.3463	12.4716	
	Totals		368.8230	419.8291	186.3240			Totals		368.8534	420.7727	186.4164	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	368.8230					Temp. Correction	Hv	368.8534			
	Entropy Correction	(Hv-Tsv)	243.6509					Entropy Correction	(Hv-Tsv)	243.4001			
C1	2.382287921		-2.558368493		0.000000000		C1	3.545263621		0.778271707		0.000000000	
C2	1.146428441		-3.241343824		0.000000000		C2	2.965273283		2.065729601		0.000000000	
C3	-0.039599284		-2.533376709		0.000000000		C3	1.593714600		2.231142924		0.000000000	
C4	-0.013247464		-1.122810451		0.000000000		C4	0.746035024		1.100428472		0.000000000	
C5	1.234853656		-0.438353411		0.000000000		C5	1.340775202		-0.195768572		0.000000000	
C6	2.435846384		-1.177707931		0.000000000		C6	2.742027994		-0.345620561		0.000000000	
H7	3.306281005		-3.128748269		0.000000000		N7	-0.886986700		-1.074661168		0.000000000	
H8	1.131157640		-4.326324864		0.000000000		C8	0.415682022		-1.291228036		0.000000000	
H9	-0.996969056		-3.042633718		0.000000000		N9	0.855758571		-2.604491622		0.000000000	
H10	3.377888937		-0.640895082		0.000000000		N10	-0.245718861		-3.322384650		-0.000000000	
N11	1.235761337		0.926140287		0.000000000		N11	-1.386905866		-3.060336032		-0.000000000	
C12	0.095365267		1.591910572		0.000000000		H12	4.625475259		0.674272037		0.000000000	
N13	0.158886237		2.983059193		0.000000000		H13	3.609482510		2.940047209		0.000000000	
N14	1.436520994		3.248489076		0.000000000		H14	1.136810150		3.214530116		0.000000000	
N15	2.408997235		2.589081354		0.000000000		H15	3.162568986		-1.344995204		0.000000000	
C16	-1.179715193		-0.281146147		0.000000000		C16	-1.356899364		0.200501829		0.000000000	
N17	-1.146702242		1.032257749		0.000000000		N17	-0.614930282		1.278538495		0.000000000	
N18	-2.414737013		-0.942392549		0.000000000		N18	-2.756793846		0.273224117		0.000000000	
N19	-3.425368067		-0.205896621		0.000000000		N19	-3.230312199		1.427325152		0.000000000	
N20	-4.423598036		0.327230125		0.000000000		N20	-3.803478133		2.404985946		0.000000000	
	G° = -745.046589 a.u.						G° = -745.051390 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G**)

4.29					4.30						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	346.6060	17.9423	98.6582	152.0470		Total Vibrations	345.8744	18.1785	99.8406	152.7686	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	134.8097	12.4716		Rotation		3.7184	134.8448	12.4716	
Totals		374.4641	409.0222	176.9902		Totals		373.9686	410.2397	177.7119	
Vibrational(v) Corrections:					Vibrational(v) Corrections:						
Temp. Correction	Hv	374.4641				Temp. Correction	Hv	373.9686			
Entropy Correction (Hv-Tsv)		252.5142				Entropy Correction (Hv-Tsv)		251.6557			
C1	-1.406427269	-3.047507157	0.000093292			C1	3.627856722	0.632813695	0.000305192		
C2	-2.582694370	-2.276635226	0.000049185			C2	3.073437228	1.926478553	0.000064068		
C3	-2.528499791	-0.890717648	-0.000087966			C3	1.700365035	2.111316928	-0.000287167		
C4	-1.272618173	-0.274070805	-0.000104175			C4	0.839948015	0.997032011	-0.000221296		
C5	-0.075108617	-1.027057962	-0.000021146			C5	1.409271939	-0.306805972	-0.000067018		
C6	-0.165412020	-2.432227428	0.000047172			C6	2.803141498	-0.480254675	0.000163683		
N7	-1.107196437	1.101987706	-0.000183310			N7	-0.530657545	1.214098380	-0.000265320		
C8	0.123569957	1.708008537	0.000195751			C8	-1.335417034	0.204053461	-0.000226696		
N9	1.287356399	1.010409638	0.000279244			N9	-0.864370872	-1.100837139	-0.000028532		
C10	1.181416913	-0.292317603	0.000091154			C10	0.473651372	-1.392672119	-0.000012662		
N11	-2.062309331	2.067476367	-0.000219004			N11	-1.564365934	-2.278596075	0.000204340		
N12	-1.409394838	3.193809590	-0.000151480			N12	-0.663251623	-3.204788043	0.000088951		
N13	-0.069241165	3.021989654	0.000351562			N13	0.603507416	-2.710007157	-0.000012816		
N14	2.332337903	-1.091530804	0.000072267			N14	-2.723572548	0.297546126	-0.000503326		
N15	3.420940922	-0.476717111	-0.000195298			N15	-3.171815116	1.463551244	-0.000071924		
N16	4.471930454	-0.057221548	-0.000202975			N16	-3.722081482	2.452586528	0.000777168		
H17	-1.471939055	-4.130473275	0.000186128			H17	4.705715135	0.507387129	0.000481304		
H18	-3.549341893	-2.770423026	0.000086156			H18	3.730353118	2.790805839	0.000160764		
H19	-3.422112013	-0.278259100	-0.000180974			H19	1.259051204	3.101855574	-0.000440949		
H20	0.747065827	-3.017117281	0.000072054			H20	3.207605820	-1.486696881	0.000170471		
G° = -745.077081 a.u.					G° = -745.075783 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G**)

4.31						T.S. 17							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program							
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1							
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	344.1985	18.3174	100.0879	154.1401			Total Vibrations	344.3654	17.7150	97.6449	150.5512	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	134.1057	12.4716			Rotation		3.7184	133.8055	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		372.4317	409.7479	179.0833			Totals		371.9962	407.0046	175.4944	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 372.4317 Entropy Correction (Hv-Tsv) 250.2653						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 371.9962 Entropy Correction (Hv-Tsv) 250.6478							
C1	3.260392388	-1.386435107	0.000328672				C1	3.099820802	-1.444674987	0.000000000			
C2	3.778078268	-0.058410105	-0.000655802				C2	3.445874094	-0.083050997	0.000000000			
C3	2.941216153	1.025246178	-0.000739783				C3	2.470384708	0.905178865	0.000000000			
C4	1.523581817	0.852815302	-0.000061502				C4	1.128374135	0.515057406	0.000000000			
C5	1.007242361	-0.501578449	0.000563127				C5	0.758731276	-0.850278941	0.000000000			
C6	1.909139861	-1.606284059	0.000907940				C6	1.767549435	-1.828539536	0.000000000			
N7	0.745939474	1.952094608	-0.000221210				N7	-1.592874249	-0.239263433	0.000000000			
C8	-0.559332296	1.741267696	-0.000007697				C8	-0.661003489	-1.167534478	0.000000000			
N9	-1.129235129	0.460367756	0.000247974				N9	-1.064739352	-2.488297395	0.000000000			
C10	-0.389367716	-0.672983262	0.000398281				N10	-2.379759471	-2.429174511	0.000000000			
N11	-0.931664664	-1.938226127	0.000371650				N11	-3.144180886	-1.542068269	0.000000000			
N12	-2.171501934	-2.123812382	-0.000478168				H12	3.879115729	-2.199405986	0.000000000			
N13	-3.229986399	-2.525565242	-0.001309502				H13	4.492032095	0.206337163	0.000000000			
N14	-1.585675384	2.610078501	-0.000070756				H14	2.719844047	1.959473804	0.000000000			
N15	-2.700129542	1.882009455	0.000281202				H15	1.479083893	-2.873305626	0.000000000			
N16	-2.489629362	0.589278445	0.000634542				N16	0.079260526	1.429802187	0.000000000			
H17	3.946137702	-2.227085136	0.000556255				C17	-1.242032805	1.071924277	0.000000000			
H18	4.853344815	0.090257936	-0.001336444				N18	-1.978487134	2.170174073	0.000000000			
H19	3.313815346	2.043173214	-0.001431117				N19	-1.088264246	3.194801430	0.000000000			
H20	1.504177702	-2.611750274	0.001621765				N20	0.143864141	2.789513203	0.000000000			
G°= -745.053109 a.u.						G°= -745.048639 a.u.							

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31G**)

T.S. 18				4.32			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program			
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1			
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		
Total Vibrations	343.5255	17.9195	98.4405	151.2609		Total Vibrations	350.2617
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas	2.4789
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation	3.7184
Rotation		3.7184	133.8348	12.4716		Rotation	3.7184
Totals		371.3607	407.8296	176.2041		Totals	376.6046
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 371.3607 Entropy Correction (Hv-Tsv) 249.7664				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 376.6046 Entropy Correction (Hv-Tsv) 258.1128			
C1	3.302372730	-1.180185808	0.000000000			C1	3.355500640
C2	3.541299187	0.205340863	0.000000000			C2	3.413456885
C3	2.480483514	1.097858267	0.000000000			C3	2.251744419
C4	1.164407099	0.610029573	0.000000000			C4	1.022264822
C5	0.923801940	-0.791539183	0.000000000			C5	0.943216839
C6	2.009179189	-1.681456293	0.000000000			C6	2.130206755
H7	4.141063119	-1.869296069	0.000000000			N7	-0.197754100
H8	4.560415873	0.577635240	0.000000000			C8	-1.436543806
H9	2.641057665	2.170596452	0.000000000			N9	-1.493618765
H10	1.812441498	-2.747704860	0.000000000			C10	-0.369456348
N11	-0.377057198	-1.267421259	0.000000000			N11	-0.376107986
C12	-1.421940997	-0.488760912	0.000000000			N12	-1.654474779
N13	-2.694892190	-1.015199842	0.000000000			N13	-2.358825403
N14	-2.481882170	-2.309404234	0.000000000			N14	-2.591773402
N15	-1.513331910	-2.969568004	0.000000000			N15	-2.120113153
N16	-0.160988373	2.766536522	0.000000000			N16	-0.758032710
N17	-1.509509139	2.972376011	0.000000000			H17	4.273065290
N18	-2.184823488	1.873838179	0.000000000			H18	4.376482427
C19	0.001523184	1.455997998	0.000000000			H19	2.278667088
N20	-1.243477422	0.878137229	0.000000000			H20	2.064346051
G°= -745.044791 a.u.				G°= -745.073558 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31+G*)

4.9							T.S. 1						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 79 Number of basis functions: 278 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 79 Number of basis functions: 278 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	306.0107	17.2232	95.9949	143.1225			Total Vibrations	303.9343	17.0491	94.6668	141.8510	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.1332	12.4716			Translation		3.7184	175.1332	12.4716	
	Rotation		3.7184	134.1744	12.4716			Rotation		3.7184	133.3953	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		333.1497	405.3025	168.0657			Totals		330.8992	403.1952	166.7942	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	HV	333.1497					Temp. Correction	HV	330.8992			
	Entropy Correction	(HV-Tsv)	212.3087					Entropy Correction	(HV-Tsv)	210.6866			
C1	2.138250139	-2.404258093	-0.000336224				C1	-1.280547796	-2.938469498	0.000000000			
C2	0.867790894	-3.023443849	0.000008863				C2	-2.426529696	-2.114990605	0.000000000			
C3	-0.283717519	-2.258660181	0.000300010				C3	-2.309156650	-0.735663257	0.000000000			
C4	-0.185342041	-0.849132048	0.000286869				C4	-1.028510328	-0.139155523	0.000000000			
C5	1.090478267	-0.223747299	0.000029767				C5	0.121292968	-0.974817210	0.000000000			
C6	2.254410443	-1.026441213	-0.000301461				C6	-0.015197552	-2.377567427	0.000000000			
C7	-1.314710589	0.034048075	0.000315956				C7	-0.778392051	1.279970908	0.000000000			
N8	-1.229731701	1.346888076	0.000237574				N8	0.404247630	1.826537381	0.000000000			
N9	-0.009227580	1.942489011	0.000188120				N9	1.469033291	1.010670669	0.000000000			
C10	1.067761089	1.210222582	0.000085431				C10	1.391428586	-0.301755095	0.000000000			
Cl11	2.583139563	2.096019951	-0.000058983				N11	2.575044587	-1.038295405	0.000000000			
N12	-2.585824837	-0.564974170	0.000321631				N12	3.527826580	-0.142059881	0.000000000			
N13	-3.563152098	0.211928291	-0.000174859				N13	3.621938264	1.016952927	0.000000000			
N14	-4.543485538	0.780327835	-0.000669149				H14	-1.393645389	-4.018974727	0.000000000			
H15	3.034341734	-3.018855539	-0.000633764				H15	-3.413938702	-2.568349740	0.000000000			
H16	0.797946158	-4.107707741	0.000005104				H16	-3.192457363	-0.106813794	0.000000000			
H17	-1.265396574	-2.720177001	0.000498813				H17	0.877723960	-2.993502632	0.000000000			
H18	3.230164300	-0.553740021	-0.000525922				Cl18	-2.124155285	2.399158077	0.000000000			
	G° = -1041.064470 a.u.							G° = -1041.038290 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31+G*)

4.10						4.11							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program							
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 79 Number of basis functions: 278 Multiplicity: 1						Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 88 Number of basis functions: 312 Multiplicity: 1							
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	312.1799	15.3427	82.8787	131.0283			Total Vibrations	339.5941	20.0063	112.6579	164.9243	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.1332	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	132.8000	12.4716			Rotation		3.7184	136.3214	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		337.4384	390.8119	155.9716			Totals		369.5161	424.5335	189.8676	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 337.4384 Entropy Correction (Hv-Tsv) 220.9178						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 369.5161 Entropy Correction (Hv-Tsv) 242.9414							
C1	2.738818022	1.692983712	-0.000032553				C1	0.706644232	-3.309867924	-0.000126542			
C2	1.783660291	2.726649922	0.000012676				C2	-0.706802382	-3.309826709	0.000178452			
C3	0.428269340	2.430849266	0.000043132				C3	-1.411198654	-2.119378277	0.000269288			
C4	0.015128192	1.088731355	0.000026926				C4	-0.708600652	-0.893625522	0.000087677			
C5	0.972211488	0.036267226	-0.000004146				C5	0.708578830	-0.893667724	-0.000049322			
C6	2.343226478	0.363222188	-0.000037866				C6	1.411105964	-2.119462050	-0.000228379			
C7	-1.363202742	0.693793274	0.000026877				C7	-1.333602217	0.398486380	0.000138158			
N8	-1.650567129	-0.640313754	0.000013660				N8	-0.676922709	1.537632040	-0.000045558			
N9	-0.786703819	-1.678649382	0.000020312				N9	0.677036157	1.537589183	-0.000185976			
C10	0.461809631	-1.327977600	-0.000004586				C10	1.333651237	0.398409706	-0.000204563			
Cl11	1.588891737	-2.661061747	0.000004496				N11	2.740849832	0.419230211	-0.000450056			
N12	-2.509837038	1.357400301	-0.000009056				N12	-2.740793339	0.419355044	0.000294431			
N13	-3.480478189	0.406053241	-0.000084140				N13	3.279395663	1.543872639	0.000040520			
N14	-2.995095001	-0.797997187	0.000026953				N14	3.910086978	2.486486780	0.000611805			
H15	3.797302224	1.936990568	-0.000062863				N15	-3.279346407	1.543973187	-0.000015747			
H16	2.110251480	3.762769077	0.000023740				N16	-3.910070343	2.486516928	-0.000322946			
H17	-0.323164390	3.214110271	0.000073387				H17	1.243333330	-4.254795365	-0.000266819			
H18	3.083695184	-0.428388819	-0.000067547				H18	-1.243548320	-4.254725230	0.000344093			
							H19	-2.496013854	-2.109663315	0.000492296			
							H20	2.495919878	-2.109815459	-0.000443502			
G° = -1041.075030 a.u.						G° = -745.058352 a.u.							

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31+G*)

T.S. 2				4.1			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 88 Number of basis functions: 312 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 88 Number of basis functions: 312 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Total Vibrations	337.8860	19.7437	110.6944	163.3552		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716		
	Rotation		3.7184	135.5030	12.4716		
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Totals		367.5454	421.7517	188.2985		
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction	Hv	367.5454				
	Entropy Correction	(Hv-Tsv)	241.8002				
C1	1.752915208		-2.965998095	0.000000000			
C2	0.399566204		-3.366364035	0.000000000			
C3	-0.616216609		-2.425231529	0.000000000			
C4	-0.293881560		-1.050942021	0.000000000			
C5	1.066645264		-0.653114209	0.000000000			
C6	2.089496225		-1.622522971	0.000000000			
C7	-1.276127155		0.003790298	0.000000000			
N8	-0.979847541		1.284334522	0.000000000			
N9	0.315793404		1.626252175	0.000000000			
C10	1.307714449		0.765859867	0.000000000			
N11	2.615545648		1.256635251	0.000000000			
N12	2.485337307		2.555862024	0.000000000			
N13	1.620200728		3.334967268	0.000000000			
N14	-2.625246298		-0.389818426	0.000000000			
H15	2.536217157		-3.719061690	0.000000000			
H16	0.152434087		-4.424509719	0.000000000			
H17	-1.658016459		-2.727873337	0.000000000			
H18	3.124465395		-1.297598020	0.000000000			
N19	-3.472078900		0.525739268	0.000000000			
N20	-4.350528969		1.242624909	0.000000000			
	G° = -745.031977 a.u.						
C1	-1.736403477		-2.913327601	0.000066125			
C2	-2.839886361		-2.039167202	0.000091106			
C3	-2.651289405		-0.663955572	0.000019956			
C4	-1.345368040		-0.147322973	-0.000068482			
C5	-0.228232101		-1.022357611	-0.000101221			
C6	-0.441152872		-2.414608911	-0.000034171			
C7	-1.047839752		1.257321053	-0.000066375			
N8	0.261044160		1.640269916	-0.000116043			
N9	1.360161497		0.854241233	-0.000122796			
C10	1.101676322		-0.427200960	-0.000132608			
N11	2.173603734		-1.331955144	-0.000113694			
N12	3.320005222		-0.835235157	0.000073165			
N13	4.410726422		-0.531286479	0.000248890			
N14	-1.793103975		2.354525637	0.000041538			
N15	-0.916774290		3.390067944	0.000319714			
N16	0.321110470		2.990231019	-0.000179809			
H17	-1.898952140		-3.987366078	0.000134092			
H18	-3.848094746		-2.443880097	0.000170995			
H19	-3.491802890		0.022688853	0.000037011			
H20	0.412411224		-3.083736803	-0.000044823			
	G° = -745.069439 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31+G*)

T.S. 3						4.13							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 88 Number of basis functions: 312 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 88 Number of basis functions: 312 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	342.6020	17.9089	98.8679	151.5297			Total Vibrations	347.7946	16.9140	91.7585	144.4795	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	133.7907	12.4716			Rotation		3.7184	127.5981	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		370.4266	408.2130	176.4730			Totals		374.6244	394.9108	169.4227	
	Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 370.4266 Entropy Correction (HV-Tsv) 248.7180						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 374.6244 Entropy Correction (HV-Tsv) 256.8817						
C1	3.302295072	-1.038299650	0.000000000				C1	-0.001508595	-0.702562427	3.435352071			
C2	3.483964535	0.356108191	0.000000000				C2	0.001508595	0.702562427	3.435352071			
C3	2.390574634	1.213493011	0.000000000				C3	0.002782240	1.410201124	2.238198425			
C4	1.094248003	0.675906240	0.000000000				C4	0.001303823	0.710490904	1.022143017			
C5	0.908253323	-0.731689881	0.000000000				C5	-0.001303823	-0.710490904	1.022143017			
C6	2.024872335	-1.584272152	0.000000000				C6	-0.002782240	-1.410201124	2.238198425			
C7	-0.094351885	1.491134521	0.000000000				C7	0.001062280	1.389498156	-0.257388241			
N8	-1.313533221	0.879671157	0.000000000				N8	0.000387151	0.678878201	-1.419630888			
N9	-1.511977990	-0.453582438	0.000000000				N9	-0.000387151	-0.678878201	-1.419630888			
C10	-0.455893990	-1.241499705	0.000000000				C10	-0.001062280	-1.389498156	-0.257388241			
N11	-0.724087300	-2.589814656	0.000000000				N11	-0.000338544	2.670553095	-0.602119911			
N12	-2.044794005	-2.672223130	0.000000000				N12	-0.001900286	2.701322277	-1.956013750			
N13	-2.856034481	-1.809121620	0.000000000				N13	-0.001839256	1.512227604	-2.484101752			
N14	-0.313218046	2.799437603	0.000000000				N14	0.001839256	-1.512227604	-2.484101752			
N15	-1.658415123	2.953543046	0.000000000				N15	0.001900286	-2.701322277	-1.956013750			
N16	-2.287851475	1.813282921	0.000000000				N16	0.000338544	-2.670553095	-0.602119911			
H17	4.167468061	-1.694920253	0.000000000				H17	-0.002793612	-1.242609277	4.377630484			
H18	4.489113291	0.768066300	0.000000000				H18	0.002793612	1.242609277	4.377630484			
H19	2.517265785	2.291335111	0.000000000				H19	0.004851011	2.495439086	2.225601987			
H20	1.871762194	-2.658114784	0.000000000				H20	-0.004851011	-2.495439086	2.225601987			
	G° = -745.033260 a.u.						G° = -745.053586 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31+G*)

4.15							T.S. 4						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 86 Number of basis functions: 310 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 86 Number of basis functions: 310 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	308.2321	19.7444	111.7539	161.1374			Total Vibrations	306.3780	19.4738	109.7744	159.5619	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716			Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
	Rotation		3.7184	136.3182	12.4716			Rotation		3.7184	135.4866	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		337.8922	423.6848	186.0806			Totals		335.7675	420.8737	184.5051	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	337.8922					Temp. Correction	Hv	335.7675			
	Entropy Correction	(Hv-Tsv)	211.5706					Entropy Correction	(Hv-Tsv)	210.2840			
N1	0.754674450	-3.299131838	0.000000000				C1	1.055546727	0.685840177	0.000000000			
C2	-0.602100275	-3.292879757	0.000000000				C2	-0.311457338	1.040930705	0.000000000			
C3	-1.372295338	-2.143856992	0.000000000				C3	-0.639872523	2.417557276	0.000000000			
C4	-0.709200139	-0.900347678	0.000000000				C4	1.340276533	-0.726331557	0.000000000			
C5	0.702467177	-0.891053178	0.000000000				N5	0.367287960	-1.608648890	0.000000000			
C6	1.381722636	-2.134302063	0.000000000				N6	-0.937782797	-1.304152568	0.000000000			
C7	-1.344143912	0.388050542	0.000000000				C7	-1.271852062	-0.031557619	0.000000000			
N8	-0.685351776	1.525753963	0.000000000				N8	2.657376441	-1.178415767	0.000000000			
N9	0.668599910	1.533487627	0.000000000				N9	2.560611710	-2.483513732	0.000000000			
C10	1.332433850	0.396534814	0.000000000				N10	1.709238154	-3.277732608	0.000000000			
N11	2.735428317	0.417746006	-0.000000000				N11	-2.626434371	0.328991129	0.000000000			
N12	3.273105349	1.544717989	-0.000000000				H12	-1.682275601	2.725447070	0.000000000			
N13	3.904918810	2.485425591	-0.000000000				N13	0.272059233	3.378246271	0.000000000			
H14	-1.073222077	-4.272739954	0.000000000				C14	1.578106637	3.018987245	0.000000000			
H15	-2.455760506	-2.191464266	0.000000000				H15	2.289587908	3.841135991	0.000000000			
H16	2.468406043	-2.155992635	0.000000000				C16	2.021595111	1.706421926	0.000000000			
N17	-2.748525281	0.398051059	0.000000000				H17	3.078348178	1.462795902	0.000000000			
N18	-3.295465288	1.519993958	0.000000000				N18	-3.450829091	-0.608967954	0.000000000			
N19	-3.932059842	2.457858891	0.000000000				N19	-4.311487096	-1.345872721	0.000000000			
	G° = -761.102082 a.u.							G° = -761.075429 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31+G*)

T.S 5						4.16																																																																													
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 86 Number of basis functions: 310 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 86 Number of basis functions: 310 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm																																																																													
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>306.2945</td> <td>19.4798</td> <td>109.8326</td> <td>159.6568</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>135.4946</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>335.6900</td> <td>420.9398</td> <td>184.6000</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	306.2945	19.4798	109.8326	159.6568		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Rotation		3.7184	135.4946	12.4716		Totals		335.6900	420.9398	184.6000		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>314.2308</td> <td>17.8007</td> <td>98.4162</td> <td>149.0576</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>134.8873</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>341.9473</td> <td>408.9162</td> <td>174.0009</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	314.2308	17.8007	98.4162	149.0576		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Rotation		3.7184	134.8873	12.4716		Totals		341.9473	408.9162	174.0009	
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	306.2945	19.4798	109.8326	159.6568																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	135.4946	12.4716																																																																															
Totals		335.6900	420.9398	184.6000																																																																															
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	314.2308	17.8007	98.4162	149.0576																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	134.8873	12.4716																																																																															
Totals		341.9473	408.9162	174.0009																																																																															
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 335.6900 Entropy Correction (Hv-Tsv) 210.1868						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 341.9473 Entropy Correction (Hv-Tsv) 220.0289																																																																													
C1	0.424933446	-3.330106670	0.000000000			N1	-1.557964273	-3.007892163	-0.000108544																																																																										
C2	-0.622747430	-2.423846134	0.000000000			C2	-2.650533507	-2.214158254	-0.000199612																																																																										
C3	-0.312157651	-1.050835775	0.000000000			C3	-2.605208204	-0.826214529	-0.000088920																																																																										
C4	1.048963005	-0.674781317	0.000000000			C4	-1.345863905	-0.212085986	0.000100724																																																																										
C5	-1.281257526	0.018045660	0.000000000			C5	-0.188151253	-1.025936055	0.000208708																																																																										
N6	-0.955528118	1.290906314	0.000000000			C6	-0.364389391	-2.425775963	0.000082444																																																																										
N7	0.344415015	1.612785244	0.000000000			C7	-1.119401649	1.205340124	0.000084503																																																																										
C8	1.325879228	0.735932346	0.000000000			N8	0.171906634	1.647412375	0.000083783																																																																										
N9	-2.632642708	-0.357371282	0.000000000			N9	1.309838989	0.915642205	0.000174332																																																																										
N10	2.637228694	1.201768761	0.000000000			C10	1.114738704	-0.377731359	0.000243660																																																																										
N11	2.527567908	2.507014227	0.000000000			N11	-1.914613735	2.265749881	-0.000061642																																																																										
N12	1.669585442	3.293399922	0.000000000			N12	-1.088219284	3.339706647	-0.000032369																																																																										
H13	0.226589837	-4.399243177	0.000000000			N13	0.168307101	2.995788782	-0.000139966																																																																										
H14	-1.654808308	-2.757351551	0.000000000			N14	2.222037358	-1.233421126	0.000266490																																																																										
C15	2.032590945	-1.689527991	0.000000000			N15	3.346754717	-0.686046722	-0.000094701																																																																										
H16	3.085260401	-1.419965056	0.000000000			N16	4.423062334	-0.336904805	-0.000395393																																																																										
N17	1.733280342	-2.980582030	0.000000000			H17	-3.606742672	-2.731744702	-0.000392201																																																																										
N18	-3.467725914	0.570621306	0.000000000			H18	-3.510036386	-0.227537383	-0.000182755																																																																										
N19	-4.335361523	1.299640263	0.000000000			H19	0.501865408	-3.081591304	0.000141982																																																																										
G° = -761.075203 a.u.						G° = -761.112868 a.u.																																																																													

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31+G*)

4.17							T.S. 6						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 86 Number of basis functions: 310 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 86 Number of basis functions: 310 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	313.9572	17.8163	98.5201	149.2893			Total Vibrations	311.1446	17.6233	97.8147	147.6073	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716			Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
	Rotation		3.7184	134.9041	12.4716			Rotation		3.7184	133.7651	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		341.6892	409.0368	174.2326			Totals		338.6837	407.1924	172.5506	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	341.6892					Temp. Correction	Hv	338.6837			
	Entropy Correction	(Hv-Tsv)	219.7349					Entropy Correction	(Hv-Tsv)	217.2792			
C1	-1.663577224		-2.921667472		0.001057416		C1	3.454415870		0.277344906		0.000000000	
N2	-2.766513884		-2.143645991		-0.000163386		C2	2.404249446		1.189066348		0.000000000	
C3	-2.603041655		-0.825660240		-0.001106369		C3	1.098912950		0.683176583		0.000000000	
C4	-1.333777904		-0.213974735		-0.000766867		C4	0.914974767		-0.720673374		0.000000000	
C5	-0.183768966		-1.036018404		-0.000074875		C5	-0.090949330		1.496788726		0.000000000	
C6	-0.364822012		-2.428516820		0.000872749		N6	-1.307122171		0.877250862		0.000000000	
C7	-1.110896475		1.203144856		-0.000641242		N7	-1.501144986		-0.458124447		0.000000000	
N8	0.182486909		1.642677421		0.000046810		C8	-0.441720449		-1.245117855		0.000000000	
N9	1.315271586		0.906918332		-0.000115872		N9	-0.315653356		2.803112943		0.000000000	
C10	1.122888276		-0.385010631		-0.000126122		N10	-1.660143157		2.950370706		0.000000000	
N11	-1.902153927		2.265632211		-0.000129848		N11	-2.283240129		1.804396647		0.000000000	
N12	-1.070546295		3.338990821		0.000350612		N12	-0.705316020		-2.590004111		0.000000000	
N13	0.182529594		2.994186378		0.001363491		N13	-2.029329393		-2.674657746		0.000000000	
N14	2.227501221		-1.244374643		-0.000260746		N14	-2.834747031		-1.804997826		0.000000000	
N15	3.354207856		-0.700725064		-0.000255218		H15	4.483300437		0.629153874		0.000000000	
N16	4.430915382		-0.352765979		-0.000375941		H16	2.581630838		2.259415316		0.000000000	
H17	-1.843065190		-3.993848457		0.002158372		C17	2.056567174		-1.544394184		0.000000000	
H18	-3.499018251		-0.210166906		-0.002147442		H18	1.944007669		-2.625136974		0.000000000	
H19	0.488170096		-3.098018365		0.001481602		N19	3.295604597		-1.061715474		0.000000000	
	G° = -761.111378 a.u.							G° = -761.075823 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31+G*)

T.S. 7					4.18								
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 86 Number of basis functions: 310 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 86 Number of basis functions: 310 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm								
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	310.9572	17.6425	97.8959	147.7849			Total Vibrations	316.2881	16.6352	90.7485	140.6339	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716			Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
	Rotation		3.7184	133.7762	12.4716			Rotation		3.7184	133.3466	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		338.5154	407.2848	172.7282			Totals		342.8392	399.7077	165.5771	
	Vibrational(v) Corrections:												
	Temp. Correction	HV	338.5154					Temp. Correction	HV	342.8392			
	Entropy Correction (HV-Tsv)		217.0834					Entropy Correction (HV-Tsv)		223.6663			
C1	0.908887591	-0.743688288	0.000000000				N1	3.431736751	-0.724261648	0.000000000			
C2	1.102003921	0.657756602	0.000000000				C2	3.416680470	0.622474173	0.000000000			
C3	2.419896734	1.152212085	0.000000000				C3	2.254447878	1.388809332	0.000000000			
C4	-0.460291649	-1.247680627	0.000000000				C4	1.026667537	0.717948012	0.000000000			
N5	-1.506175895	-0.446610941	0.000000000				C5	1.027668181	-0.698828190	0.000000000			
N6	-1.297843321	0.885576402	0.000000000				C6	2.265972290	-1.365364416	0.000000000			
C7	-0.072910910	1.490240687	0.000000000				C7	-0.253848941	1.396293879	0.000000000			
N8	-0.737195320	-2.589834529	0.000000000				N8	-1.412458621	0.678535278	0.000000000			
N9	-2.061296909	-2.659992377	0.000000000				C9	-0.243697464	-1.389871232	0.000000000			
N10	-2.858574218	-1.783512040	0.000000000				N10	-0.602567576	2.674703641	0.000000000			
N11	-0.282550297	2.798686010	0.000000000				N11	-1.955863471	2.699600365	0.000000000			
N12	-1.627639021	2.961544216	0.000000000				N12	-2.477660910	1.505876095	0.000000000			
N13	-2.264920099	1.826430711	0.000000000				N13	-0.584689397	-2.670508236	0.000000000			
H14	2.595419736	2.225019789	0.000000000				N14	-1.939624785	-2.703703662	0.000000000			
N15	3.486556622	0.359216622	0.000000000				H15	4.390517091	1.105678323	0.000000000			
C16	3.289890750	-0.974272758	0.000000000				H16	2.291420080	2.473178830	0.000000000			
H17	4.189946552	-1.584030764	0.000000000				H17	2.296219957	-2.452025551	0.000000000			
C18	2.035461339	-1.575734769	0.000000000				N18	-1.408494619	-0.680229980	0.000000000			
H19	1.924476254	-2.654515139	0.000000000				N19	-2.470591206	-1.516526275	0.000000000			
	G° = -761.074758 a.u.						G° = -761.095886 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31+G*)

4.20						T.S. 8							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 86 Number of basis functions: 310 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 86 Number of basis functions: 310 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	307.8117	19.7373	111.2815	161.2720			Total Vibrations	305.9807	19.4855	109.2949	159.7827	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716			Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
	Rotation		3.7184	136.2033	12.4716			Rotation		3.7184	135.3733	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		337.4648	423.0975	186.2152			Totals		335.3820	420.2809	184.7260	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction		HV	337.4648				Temp. Correction		HV	335.3820		
	Entropy Correction (HV-Tsv)			211.3183				Entropy Correction (HV-Tsv)			210.0752		
C1	0.791801430		-3.189162824		0.000002756		C1	-0.186268876		-3.283305942		-0.000003181	
C2	-0.619873787		-3.299102784		0.000009353		C2	-1.577426510		-3.029985612		0.000004146	
C3	-1.379102611		-2.147526597		0.000036100		C3	-1.050069445		-0.696981554		0.000001210	
C4	-0.706628966		-0.905040943		0.000040261		C4	0.317736918		-1.055428387		-0.000003163	
C5	0.707482015		-0.907049459		0.000028136		N5	0.742417118		-2.337970007		-0.000006301	
N6	1.447167910		-2.039610018		0.000035425		C6	-1.344839836		0.709370294		0.000001054	
C7	-1.342506142		0.379477529		-0.000008542		N7	-0.379661924		1.599573313		-0.000000091	
N8	-0.686591000		1.518610729		-0.000113911		N8	0.925715608		1.299910230		-0.000000264	
N9	0.665943409		1.521414214		-0.000105812		C9	1.276110843		0.030712448		-0.000002577	
C10	1.339015886		0.388375542		-0.000008164		N10	-2.667717652		1.152316248		0.000000623	
N11	-2.749052210		0.387751493		-0.000133369		N11	-2.581371962		2.456777826		-0.000001453	
N12	2.737678323		0.418044415		-0.000003804		N12	-1.738877627		3.260410966		-0.000003201	
N13	3.263772400		1.549031984		0.000008176		N13	2.630221112		-0.313867130		-0.000002435	
N14	3.894101754		2.491996319		0.000069631		H14	0.178450130		-4.309047542		-0.000006321	
H15	1.405125031		-4.088759750		-0.000052035		H15	-2.278184492		-3.859599309		0.000008248	
H16	-1.085134815		-4.280376913		-0.000026502		C16	-2.018323632		-1.721205130		0.000006095	
H17	-2.463972262		-2.174822460		0.000032418		H17	-3.072719952		-1.464711506		0.000011063	
N18	-3.296829910		1.508893700		0.000007498		N18	3.439952563		0.635148202		0.000002621	
N19	-3.932925662		2.447315214		0.000157127		N19	4.296599556		1.378314875		0.000005574	
	G° = -761.101921 a.u.							G° = -761.075426 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31+G*)

T.S. 9							4.21						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program							SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 86 Number of basis functions: 310 Multiplicity: 1							Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 86 Number of basis functions: 310 Multiplicity: 1						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	305.7821	19.4715	109.2732	159.7396			Total Vibrations	313.7521	17.7802	97.9374	149.3257	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716			Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
	Rotation		3.7184	135.3774	12.4716			Rotation		3.7184	134.7716	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		335.1694	420.2632	184.6829			Totals		341.4481	408.3217	174.2689	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 335.1694 Entropy Correction (HV-Tsv) 209.8679							Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 341.4481 Entropy Correction (HV-Tsv) 219.7070						
C1	1.747803368	-2.863368593	0.000000000				C1	-1.437493799	-2.954299310	0.000114357			
C2	0.417729887	-3.341037670	0.000000000				C2	-2.649033679	-2.232183189	0.000226348			
C3	-0.619338449	-2.429508806	0.000000000				C3	-2.606695651	-0.848922793	0.000073338			
C4	-0.301210333	-1.054554473	0.000000000				C4	-1.345729353	-0.227633050	-0.000158547			
C5	1.065998280	-0.685400692	0.000000000				C5	-0.188421014	-1.041132607	-0.000228974			
N6	2.075030905	-1.579177832	0.000000000				N6	-0.237248099	-2.385546673	-0.000115277			
C7	-1.274099814	0.006364347	0.000000000				C7	-1.133239742	1.190429772	-0.000134908			
N8	-0.957044785	1.280901206	0.000000000				N8	0.152651816	1.643439508	-0.000180506			
N9	0.342017119	1.601215019	0.000000000				N9	1.294400818	0.920778930	-0.000205150			
C10	1.335758979	0.736312242	0.000000000				C10	1.119329044	-0.376197516	-0.000261035			
N11	-2.625726361	-0.376611746	0.000000000				N11	-1.939686554	2.242708489	0.000102075			
N12	2.638201971	1.221991224	0.000000000				N12	-1.122104119	3.325151165	0.000300990			
N13	2.502276181	2.524152359	0.000000000				N13	0.136259345	2.994418797	-0.000052594			
N14	1.627697987	3.294160813	0.000000000				N14	2.231326159	-1.217191789	-0.000205331			
H15	2.578262339	-3.567242351	0.000000000				N15	3.347204525	-0.654148456	0.000115834			
H16	0.226076848	-4.409968879	0.000000000				N16	4.422956967	-0.299954137	0.000439829			
H17	-1.657928763	-2.744335911	0.000000000				H17	-1.449586797	-4.042287979	0.000228306			
N18	-3.464774050	0.547067701	0.000000000				H18	-3.596057527	-2.763304663	0.000437280			
N19	-4.335144958	1.273259686	0.000000000				H19	-3.506976503	-0.242366041	0.000151864			
G° = -761.073584 a.u.							G° = -761.112517 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31+G*)

4.22							T.S. 10						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 86 Number of basis functions: 310 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 86 Number of basis functions: 310 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	313.7111	17.8068	98.0211	149.3148			Total Vibrations	310.5964	17.6197	97.3426	147.8845	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716			Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
	Rotation		3.7184	134.7929	12.4716			Rotation		3.7184	133.6566	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		341.4338	408.4267	174.2580			Totals		338.1319	406.6119	172.8277	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction Hv							Temp. Correction Hv					
	Entropy Correction (Hv-Tsv)							Entropy Correction (Hv-Tsv)					
	341.4338							338.1319					
	219.6613							216.9006					
C1	-1.639157266		-2.944184703		0.001347123		C1	3.189997418		-1.076539100		0.000000000	
C2	-2.724303877		-2.045762914		0.000177333		C2	3.463836315		0.305237444		0.000000000	
N3	-2.595688353		-0.722597185		-0.000827206		C3	2.406284611		1.199749757		0.000000000	
C4	-1.346705758		-0.227284605		-0.000940599		C4	1.101383125		0.679890176		0.000000000	
C5	-0.182750738		-1.038554081		-0.000678546		C5	0.934404817		-0.727436580		0.000000000	
C6	-0.351208253		-2.435960652		0.000711386		N6	1.962876444		-1.588520312		0.000000000	
C7	-1.124294004		1.197529152		-0.000871022		C7	-0.086748650		1.492253042		0.000000000	
N8	0.172576840		1.634643766		-0.000523484		N8	-1.300636957		0.873240025		0.000000000	
N9	1.309881015		0.905087250		-0.000904914		N9	-1.489824451		-0.460916982		0.000000000	
C10	1.117952168		-0.386493007		-0.000950914		C10	-0.435229536		-1.256045440		0.000000000	
N11	-1.911443238		2.263864159		0.000188262		N11	-0.309976368		2.799563066		0.000000000	
N12	-1.078056070		3.331497656		0.001604098		N12	-1.655871314		2.946115121		0.000000000	
N13	0.176474059		2.982960544		0.000600521		N13	-2.279054189		1.801886816		0.000000000	
N14	2.227428263		-1.243631423		-0.000954051		N14	-0.706490834		-2.597790536		0.000000000	
N15	3.351263357		-0.695405519		0.000182924		N15	-2.031042560		-2.668877010		0.000000000	
N16	4.426123733		-0.341035368		0.001069052		N16	-2.832790461		-1.795493089		0.000000000	
H17	-1.819361499		-4.014761524		0.002734298		H17	4.005458086		-1.796722301		0.000000000	
H18	-3.745205481		-2.422616282		0.000170570		H18	4.491753825		0.655040154		0.000000000	
H19	0.517456105		-3.086044497		0.001280140		H19	2.558894320		2.274576645		0.000000000	
	G°= -761.110851 a.u.							G°= -761.073896 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31+G*)

T.S. 11							4.23						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program							SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 86 Number of basis functions: 310 Multiplicity: 1							Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 86 Number of basis functions: 310 Multiplicity: 1						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	310.7635	17.6161	97.2527	147.7979			Total Vibrations	315.8196	16.6307	90.4508	140.8663	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716			Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
	Rotation		3.7184	133.6671	12.4716			Rotation		3.7184	133.2382	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		338.2953	406.5324	172.7412			Totals		342.3661	399.3016	165.8096	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 338.2953 Entropy Correction (HV-Tsv) 217.0877							Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction HV 342.3661 Entropy Correction (HV-Tsv) 223.3143						
C1	3.387163036	-0.390793403	0.000000000				C1	3.419369579	-0.657616475	0.000000000			
C2	3.286356671	1.012904874	0.000000000				C2	3.329281295	0.746439094	0.000000000			
C3	0.907456258	0.747251732	0.000000000				N3	2.179017479	1.417293244	0.000000000			
C4	1.121749144	-0.655277885	0.000000000				C4	1.047619432	0.699176691	0.000000000			
N5	2.341652091	-1.214150126	0.000000000				C5	1.026750904	-0.719975204	0.000000000			
C6	-0.458980419	1.243976245	0.000000000				C6	2.251537643	-1.405029511	0.000000000			
N7	-1.501898609	0.440293830	0.000000000				C7	-0.231536784	1.398608803	0.000000000			
N8	-1.284086259	-0.890394726	0.000000000				N8	-1.396208392	0.685012203	0.000000000			
C9	-0.058004074	-1.496637957	0.000000000				C9	-0.253409541	-1.393253259	0.000000000			
N10	-0.742220502	2.587114992	0.000000000				N10	-0.576848678	2.678029941	0.000000000			
N11	-2.065586870	2.651534054	0.000000000				N11	-1.929406053	2.706500539	0.000000000			
N12	-2.860429468	1.772544821	0.000000000				N12	-2.458254100	1.515817735	0.000000000			
N13	-0.270236705	-2.804985244	0.000000000				N13	-0.604886512	-2.671871107	0.000000000			
N14	-1.612827395	-2.965159245	0.000000000				N14	-1.959166116	-2.692249896	0.000000000			
N15	-2.250562720	-1.827566328	0.000000000				H15	4.391769605	-1.140210065	0.000000000			
H16	4.364774920	-0.868386955	0.000000000				H16	4.231357183	1.354290387	0.000000000			
H17	4.184544590	1.622500443	0.000000000				H17	2.263211763	-2.490627753	0.000000000			
C18	2.028141161	1.593764815	0.000000000				N18	-2.478079787	-1.498793046	0.000000000			
H19	1.890764876	2.670131803	0.000000000				N19	-1.408169799	-0.673104385	0.000000000			
G° = -761.074444 a.u.							G° = -761.095095 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31+G*)

4.25							T.S. 12						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 88 Number of basis functions: 312 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 88 Number of basis functions: 312 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	339.8821	19.9292	110.0265	164.5836			Total Vibrations	337.6387	19.7171	109.8528	162.9881	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	136.3438	12.4716			Rotation		3.7184	135.3920	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		369.7271	421.9246	189.5269			Totals		367.2715	420.7991	187.9313	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	369.7271					Temp. Correction	Hv	367.2715			
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		243.9303					Entropy Correction (Hv-Tsv)		241.8103			
C1	3.726168867		-0.708468077		-0.000052108		C1	3.640422233		0.540755838		0.000000000	
C2	3.726137111		0.708593876		0.000036171		C2	3.153370959		1.867469713		0.000000000	
C3	2.537315671		1.412533632		0.000073266		C3	1.792563669		2.119029584		0.000000000	
C4	1.306340357		0.714351657		0.000038404		C4	0.875552308		1.044329071		0.000000000	
C5	1.306320623		-0.714374430		-0.000033234		C5	1.378275009		-0.293696096		0.000000000	
C6	2.537376327		-1.412469968		-0.000082456		C6	2.766583217		-0.533125692		0.000000000	
N7	0.127941341		1.406888101		0.000060173		N7	-0.473438823		1.289638331		0.000000000	
C8	-0.986310274		0.721968653		0.000037969		C8	-1.299008038		0.279191381		0.000000000	
C9	-0.986373169		-0.722020876		0.000015801		N9	-2.687553990		0.452226827		0.000000000	
N10	0.127845535		-1.406930866		-0.000031758		H10	4.712074144		0.362172118		0.000000000	
N11	-2.238320020		-1.357363914		0.000038116		H11	3.855643290		2.696434781		0.000000000	
N12	-2.214839595		-2.603343509		0.000017502		H12	1.398614643		3.130900105		0.000000000	
N13	-2.344144870		-3.730256259		0.000010206		H13	3.121686474		-1.559198095		0.000000000	
N14	-2.238239376		1.357335637		0.000005227		N14	0.468457809		-1.314502748		0.000000000	
N15	-2.214877296		2.603320050		-0.000037526		C15	-0.820701863		-1.088440298		0.000000000	
N16	-2.344395341		3.730221171		-0.000086260		N16	-1.695211635		-2.170202941		0.000000000	
H17	4.671765999		-1.243889998		-0.000088155		N17	-0.906274193		-3.214743793		0.000000000	
H18	4.671712326		1.244053309		0.000065463		N18	0.258511476		-3.359231203		0.000000000	
H19	2.513880645		2.498348442		0.000123027		N19	-3.086666130		1.633970834		0.000000000	
H20	2.513995300		-2.498291443		-0.000132977		N20	-3.593590730		2.648074705		0.000000000	
	G° = -745.087725 a.u.							G° = -745.059034 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31+G*)

4.26							T.S. 13						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 88 Number of basis functions: 312 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 88 Number of basis functions: 312 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	345.0381	18.2764	100.1837	153.3004			Total Vibrations	342.8171	17.9884	98.7309	151.8900	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	134.8869	12.4716			Rotation		3.7184	133.8712	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		373.2303	410.6248	178.2436			Totals		370.7212	408.1564	176.8332	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction		Hv	373.2303				Temp. Correction		Hv	370.7212		
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		250.8025					Entropy Correction (Hv-Tsv)		249.0294			
C1	2.887010139	-2.130259250	0.000025393				C1	3.141431895	-1.478055161	0.000000000			
C2	3.523441055	-0.874003980	-0.000211040				C2	3.495808562	-0.116837904	0.000000000			
C3	2.776000791	0.297210344	-0.000222907				C3	2.516757527	0.870290705	0.000000000			
C4	1.381032214	0.196942413	-0.000001745				C4	1.174526590	0.480653442	0.000000000			
C5	0.711643819	-1.054464585	0.000184446				C5	0.797362738	-0.885552013	0.000000000			
C6	1.502997364	-2.221560720	0.000212342				C6	1.807492889	-1.863223571	0.000000000			
N7	0.537973621	1.307501619	0.000020022				N7	0.112894435	1.390951047	0.000000000			
C8	-0.821619419	1.224985300	0.000191957				C8	-1.207194311	1.041903890	0.000000000			
C9	-1.403438197	-0.095230570	0.000265596				N9	0.187391307	2.738470230	0.000000000			
N10	-0.667206368	-1.169328674	0.000276898				N10	-1.046404378	3.163836614	0.000000000			
N11	0.880250512	2.614273653	-0.000168003				N11	-1.935604259	2.149713216	0.000000000			
N12	-0.245962275	3.275076827	-0.000093128				H12	3.918285362	-2.237082341	0.000000000			
N13	-1.317364298	2.458193030	0.000108361				H13	4.542882930	0.170963007	0.000000000			
N14	-2.798642581	-0.140756066	0.000193050				H14	2.768797310	1.925354952	0.000000000			
N15	-3.301899721	-1.284139455	-0.000151937				H15	1.516822528	-2.908914697	0.000000000			
N16	-3.898000437	-2.247174051	-0.000515780				N16	-0.539639665	-1.237048299	0.000000000			
H17	3.486263861	-3.036305579	0.000047602				C17	-1.515463367	-0.365752887	0.000000000			
H18	4.607962291	-0.815645649	-0.000382970				N18	-2.827180305	-0.809519084	0.000000000			
H19	3.243680021	1.275964324	-0.000386242				N19	-2.714602701	-2.116149101	0.000000000			
H20	0.995648056	-3.181254986	0.000370967				N20	-1.809872044	-2.858951756	0.000000000			
	G° = -745.091409 a.u.							G° = -745.061855 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31+G*)

4.27					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 88 Number of basis functions: 312 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 at					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
-----	-----	-----	-----	-----	-----
Total Vibrations	349.4869	16.5017	88.9656	142.9462	
Ideal gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	127.5437	12.4716	
-----	-----	-----	-----	-----	-----
Totals		375.9044	392.0636	167.8894	
Vibrational(v) Corrections:					
Temp. Correction Hv		375.9044			
Entropy Correction (Hv-TSv)		259.0106			
C1	-0.000461920	-0.701740412	3.346321751		
C2	0.000461920	0.701740412	3.346321751		
C3	0.000844483	1.412517216	2.149938857		
C4	0.000364525	0.704541526	0.944842991		
C5	-0.000364525	-0.704541526	0.944842991		
C6	-0.000844483	-1.412517216	2.149938857		
N7	0.000444607	1.341592020	-0.307934831		
C8	-0.000024172	0.717714857	-1.523522421		
C9	0.000024172	-0.717714857	-1.523522421		
N10	-0.000444607	-1.341592020	-0.307934831		
N11	0.000022025	2.678334199	-0.530547013		
N12	-0.000634418	2.825600985	-1.820408935		
N13	-0.000636134	1.638058519	-2.472815490		
N14	0.000636134	-1.638058519	-2.472815490		
N15	0.000634418	-2.825600985	-1.820408935		
N16	-0.000022025	-2.678334199	-0.530547013		
H17	-0.000849657	-1.243845328	4.287016348		
H18	0.000849657	1.243845328	4.287016348		
H19	0.001465374	2.496635531	2.129440466		
H20	-0.001465374	-2.496635531	2.129440466		
G° = -745.093222 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31+G*)

4.28						T.S. 14							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 88 Number of basis functions: 312 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 88 Number of basis functions: 312 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	341.3542	19.8641	110.8558	163.1334			Total Vibrations	338.3178	19.4745	109.2003	161.2969	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	136.3717	12.4716			Rotation		3.7184	134.3965	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		371.1341	422.7818	188.0766			Totals		367.7080	419.1511	186.2401	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	371.1341					Temp. Correction	Hv	367.7080			
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		245.0817					Entropy Correction (Hv-Tsv)		242.7381			
C1	3.042692592		1.870328641		-0.000636493		C1	3.407784728		-1.196640643		-0.000000337	
C2	2.103927318		2.932014176		0.000281136		C2	3.810143762		0.167395630		-0.000001662	
C3	0.745968332		2.681999187		0.000934360		C3	2.882928971		1.183884517		-0.000001525	
C4	0.272865239		1.346018888		0.000591320		C4	1.489963279		0.887745720		-0.000000210	
C5	1.221654299		0.280523475		-0.000195027		C5	1.093821711		-0.494266241		0.000001551	
C6	2.609245595		0.559424614		-0.000886614		C6	2.071761093		-1.524979395		0.000001365	
N7	-1.072072977		1.105868844		0.000819094		H7	4.160488430		-1.979770876		-0.000000835	
C8	-1.442414075		-0.156829806		0.000274028		H8	4.870296940		0.407331093		-0.000002917	
N9	-0.645925855		-1.254509857		-0.000056150		H9	3.176375314		2.228864905		-0.000002690	
C10	0.651231026		-1.030470740		-0.000208403		H10	1.748744663		-2.561153745		0.000002292	
N11	-2.812117925		-0.485584637		0.000206364		N11	-1.140214442		0.294708936		0.000001512	
N12	-3.599557186		0.480716682		0.000239496		C12	-0.676053954		1.576065069		-0.000000154	
N13	-4.433225306		1.249568184		-0.001497497		N13	-1.677885210		2.537402310		-0.000000862	
N14	1.543971014		-2.112286409		-0.000420950		N14	-2.801932922		1.870140317		0.000000359	
N15	1.022913069		-3.248435857		0.000032582		N15	-2.977664478		0.685342582		0.000001868	
N16	0.691799358		-4.330869798		0.000636594		N16	0.603807898		1.914649755		-0.000000985	
H17	4.106052311		2.092004715		-0.001011730		C17	-0.305021434		-0.736426436		0.000002554	
H18	2.461522808		3.958404878		0.000394221		N18	-0.753473976		-2.051691138		0.000004588	
H19	0.015167821		3.484748932		0.001382883		N19	-1.990314649		-2.250684410		-0.000000898	
H20	3.315745761		-0.264479193		-0.001407952		N20	-3.063447117		-2.610145596		-0.000006344	
	G° = -745.098038 a.u.							G° = -745.053081 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31+G*)

T.S. 15					T.S. 16						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 88 Number of basis functions: 312 Multiplicity: 1					Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 88 Number of basis functions: 312 Multiplicity: 1						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	338.8854	19.5524	109.2513	161.6915		Total Vibrations	338.7791	19.6142	110.1911	161.8502	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	135.3612	12.4716		Rotation		3.7184	135.3630	12.4716	
Totals		368.3535	420.1668	186.6347		Totals		368.3091	421.1084	186.7934	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 368.3535 Entropy Correction (Hv-Tsv) 243.0808					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 368.3091 Entropy Correction (Hv-Tsv) 242.7557						
C1	2.405018622	-2.541153850	0.000000000			C1	3.552211759	0.771232863	0.000000000		
C2	1.173683042	-3.235406992	0.000000000			C2	2.974074304	2.061227677	0.000000000		
C3	-0.019879465	-2.536220234	0.000000000			C3	1.600838444	2.228868371	0.000000000		
C4	-0.005775997	-1.124166715	0.000000000			C4	0.751684772	1.098106086	0.000000000		
C5	1.237383685	-0.429487158	0.000000000			C5	1.343167747	-0.200245333	0.000000000		
C6	2.445752655	-1.158158289	0.000000000			C6	2.745458256	-0.352643362	0.000000000		
H7	3.335011329	-3.103492452	0.000000000			N7	-0.888580333	-1.072692994	0.000000000		
H8	1.166907087	-4.321476064	0.000000000			C8	0.413540972	-1.293105684	0.000000000		
H9	-0.972560947	-3.056035470	0.000000000			N9	0.844754408	-2.609804985	0.000000000		
H10	3.384810702	-0.613969851	0.000000000			N10	-0.259199063	-3.323851265	0.000000000		
N11	1.226522772	0.936253760	0.000000000			N11	-1.398841981	-3.052161797	0.000000000		
C12	0.081945319	1.593282983	0.000000000			H12	4.633128025	0.664316245	0.000000000		
N13	0.139760149	2.985478203	0.000000000			H13	3.620082170	2.935377007	0.000000000		
N14	1.414414565	3.260471778	0.000000000			H14	1.146968284	3.214889088	0.000000000		
N15	2.389807412	2.603635505	0.000000000			H15	3.167206928	-1.352506162	0.000000000		
C16	-1.180034069	-0.291465608	0.000000000			C16	-1.357515091	0.203356913	0.000000000		
N17	-1.154632380	1.022408754	0.000000000			N17	-0.610245058	1.277357120	0.000000000		
N18	-2.411033643	-0.959888888	0.000000000			N18	-2.757036534	0.280716309	0.000000000		
N19	-3.426692512	-0.228760814	0.000000000			N19	-3.229337159	1.435700027	0.000000000		
N20	-4.427107924	0.299205848	0.000000000			N20	-3.802678907	2.412900246	0.000000000		
G° = -745.064916 a.u.					G° = -745.069797 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31+G*)

4.29							4.30						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program							SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 88 Number of basis functions: 312 Multiplicity: 1							Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 88 Number of basis functions: 312 Multiplicity: 1						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	346.0109	18.0278	99.1248	152.5740			Total Vibrations	345.1568	18.2714	100.3221	153.3903	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	134.8227	12.4716			Rotation		3.7184	134.8617	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		373.9544	409.5017	177.5172			Totals		373.3440	410.7381	178.3335	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction Hv		373.9544					Temp. Correction Hv		373.3440			
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		251.8615					Entropy Correction (Hv-Tsv)		250.8824			
C1	-1.426952437		-3.042834659		0.000049756		C1	3.631326797		0.633074325		0.000229889	
C2	-2.599298281		-2.263369944		0.000211585		C2	3.076168322		1.928331920		0.000035410	
C3	-2.535267839		-0.876098267		0.000150100		C3	1.701334575		2.112896151		-0.000215052	
C4	-1.274547803		-0.267340198		-0.000002087		C4	0.841444509		0.996785242		-0.000187351	
C5	-0.081148487		-1.028457367		-0.000125566		C5	1.410176254		-0.308068933		-0.000037756	
C6	-0.180573089		-2.434288046		-0.000132440		C6	2.805494866		-0.481377951		0.000159545	
N7	-1.100360751		1.108889112		-0.000042779		N7	-0.530179615		1.212209935		-0.000268264	
C8	0.133569772		1.706522247		-0.000002405		C8	-1.337450804		0.203916142		-0.000247429	
N9	1.292162014		1.001255495		-0.000014053		N9	-0.865723433		-1.101426295		-0.000060849	
C10	1.180830111		-0.301500604		-0.000178260		C10	0.472475097		-1.392832420		0.000016240	
N11	-2.048630265		2.081861227		-0.000041431		N11	-1.564828686		-2.280088536		0.000098872	
N12	-1.388515884		3.204037169		0.000010004		N12	-0.663723443		-3.206425317		0.000056750	
N13	-0.050941460		3.023044328		-0.000002433		N13	0.601849388		-2.711555538		0.000051078	
N14	2.328703881		-1.105001841		-0.000398614		N14	-2.724751982		0.299716458		-0.000370990	
N15	3.420025640		-0.493311998		-0.000063010		N15	-3.173566599		1.465958647		0.000049408	
N16	4.471749768		-0.076786999		0.000524475		N16	-3.725213107		2.453842448		0.000601703	
H17	-1.499066178		-4.126335352		0.000080682		H17	4.710070962		0.507082928		0.000405465	
H18	-3.570305450		-2.750516930		0.000315715		H18	3.733367010		2.793638093		0.000084837	
H19	-3.427581689		-0.260020225		0.000190337		H19	1.261076076		3.105079583		-0.000360610	
H20	0.727931036		-3.026831905		-0.000215947		H20	3.212630587		-1.487770067		0.000245382	
	G° = -745.095588 a.u.							G° = -745.094351 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31+G*)

4.31							T.S. 17						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program							SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 88 Number of basis functions: 312 Multiplicity: 1							Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 88 Number of basis functions: 312 Multiplicity: 1						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	343.4356	18.4148	100.6357	154.7622			Total Vibrations	343.6794	17.8091	98.1666	151.1498	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	134.1291	12.4716			Rotation		3.7184	133.8161	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		371.7662	410.3191	179.7054			Totals		371.4042	407.5370	176.0931	
Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction HV		371.7662					Temp. Correction HV		371.4042			
	Entropy Correction (HV-Tsv)		249.4295					Entropy Correction (HV-Tsv)		249.8971			
C1	3.263021035	-1.387567120	-0.000062641				C1	3.109106550	-1.435799783	0.000000000			
C2	3.781308130	-0.058256352	0.000163053				C2	3.450199352	-0.071405848	0.000000000			
C3	2.942573286	1.026643501	0.000228427				C3	2.469068179	0.913632748	0.000000000			
C4	1.524318473	0.852726898	0.000069653				C4	1.127777851	0.517787984	0.000000000			
C5	1.006794259	-0.501590090	-0.000108690				C5	0.762812992	-0.849915525	0.000000000			
C6	1.909496434	-1.607197940	-0.000198142				C6	1.776532755	-1.824939142	0.000000000			
N7	0.745028245	1.952172408	0.000200097				N7	-1.591031655	-0.245345600	0.000000000			
C8	-0.559759459	1.741881217	0.000053989				C8	-0.656577913	-1.171681788	0.000000000			
N9	-1.130137166	0.462239496	-0.000244609				N9	-1.062686184	-2.492088587	0.000000000			
C10	-0.391131244	-0.672223906	-0.000260187				N10	-2.377967225	-2.434647598	0.000000000			
N11	-0.932587874	-1.937529736	-0.000432256				N11	-3.139320536	-1.543865810	0.000000000			
N12	-2.172533516	-2.128335819	0.000194881				H12	3.891644661	-2.188625637	0.000000000			
N13	-3.228456198	-2.535744439	0.000701563				H13	4.495906367	0.223039610	0.000000000			
N14	-1.586730385	2.612522958	0.000095531				H14	2.717895563	1.969127066	0.000000000			
N15	-2.701299167	1.886738397	-0.000096759				H15	1.494769880	-2.872435278	0.000000000			
N16	-2.491808369	0.593837594	-0.000343169				N16	0.074340536	1.429727059	0.000000000			
H17	3.948883923	-2.229750584	-0.000185162				C17	-1.244847947	1.066713591	0.000000000			
H18	4.857633421	0.091234105	0.000301851				N18	-1.986134669	2.163111008	0.000000000			
H19	3.317504791	2.045127252	0.000451189				N19	-1.101589182	3.190709488	0.000000000			
H20	1.505923390	-2.614414038	-0.000407597				N20	0.132296432	2.789905873	0.000000000			
G° = -745.071118 a.u.							G° = -745.066402 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-31+G*)

T.S. 18						4.32							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 88 Number of basis functions: 312 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31+G* Number of shells: 88 Number of basis functions: 312 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	342.7315	18.0304	99.1502	151.9430			Total Vibrations	349.3333	16.5792	89.5190	143.2309	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	133.8469	12.4716			Rotation		3.7184	133.3187	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		370.6777	408.5514	176.8862			Totals		375.8283	398.3920	168.1742	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction HV		370.6777					Temp. Correction HV		375.8283			
	Entropy Correction (HV-Tsv)		248.8682					Entropy Correction (HV-Tsv)		257.0477			
C1	3.305888621	-1.176845417	0.000000000				C1	3.359647814	-0.876019916	0.000107549			
C2	3.543257036	0.210773596	0.000000000				C2	3.416474584	0.527340788	0.001154764			
C3	2.479963777	1.103043421	0.000000000				C3	2.252369471	1.290902935	0.000412948			
C4	1.163000313	0.613467214	0.000000000				C4	1.022635613	0.629138570	-0.000584615			
C5	0.924958006	-0.789252217	0.000000000				C5	0.944254789	-0.782799768	-0.000843929			
C6	2.011527470	-1.679412794	0.000000000				C6	2.133166044	-1.530073095	-0.001032292			
H7	4.145957764	-1.865802484	0.000000000				C6	2.133166044	-1.530073095	-0.001032292			
H8	4.562663419	0.585179188	0.000000000				N7	-0.199220177	1.327499276	-0.000751934			
H9	2.642416161	2.176492366	0.000000000				C8	-1.437636987	0.767085963	-0.000459428			
H10	1.816978851	-2.747139599	0.000000000				N9	-1.494202649	-0.609032060	-0.000312390			
N11	-0.376286589	-1.266690046	0.000000000				C10	-0.369300775	-1.391498980	-0.000401688			
C12	-1.423028005	-0.490656230	0.000000000				N11	-0.380356654	2.679271115	-0.000121320			
N13	-2.693089448	-1.024535454	0.000000000				N12	-1.658721978	2.869796065	0.000355796			
N14	-2.476977592	-2.317853624	0.000000000				N13	-2.361137258	1.701065966	0.000410555			
N15	-1.502901381	-2.971333126	0.000000000				N14	-2.591153845	-1.423296041	-0.000053012			
N16	-0.168013815	2.767831666	0.000000000				N15	-2.119351558	-2.625437487	0.000842834			
N17	-1.515352184	2.972254659	0.000000000				N16	-0.758447383	-2.654170734	0.000861915			
N18	-2.189168451	1.872693649	0.000000000				H17	4.278318300	-1.454770003	0.000144244			
C19	-0.002822489	1.456324366	0.000000000				H18	4.379623281	1.029131963	0.002002897			
N20	-1.247422620	0.877149262	0.000000000				H19	2.280562282	2.374825323	0.000786213			
							H20	2.069973329	-2.613518960	-0.001680325			
	G° = -745.062322 a.u.							G° = -745.091443 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (MP2/6-31G*)

4.9				T.S. 1				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 65 Number of basis functions: 222 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 65 Number of basis functions: 222 Multiplicity: 1				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground			
-----	-----	-----	-----	-----	-----			
Total Vibrations	301.8573	18.7389	105.9197	151.3446				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	175.1332	12.4716				
Rotation		3.7184	134.1180	12.4716				
-----	-----	-----	-----	-----	-----			
Totals	330.5120	415.1709	176.2878					
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 330.5120				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 328.8642				
Entropy Correction (Hv-Tsv) 206.7287				Entropy Correction (Hv-Tsv) 205.8512				
C1	2.162293162	-2.377736147	-0.000643819		C1	-1.304137812	-2.919210988	0.000000000
C2	0.898939779	-3.009791500	-0.000132044		C2	-2.439433611	-2.082935217	0.000000000
C3	-0.263598966	-2.262504849	0.000460190		C3	-2.305784549	-0.705527177	0.000000000
C4	-0.174930029	-0.853796258	0.000562508		C4	-1.017374819	-0.127972640	0.000000000
C5	1.092705341	-0.211734490	0.000155372		C5	0.120165694	-0.979215214	0.000000000
C6	2.265887237	-0.999550230	-0.000519501		C6	-0.029475785	-2.379077193	0.000000000
C7	-1.306626427	0.011122300	0.000790527		C7	-0.759812466	1.281809280	0.000000000
N8	-1.251353709	1.336087862	0.000671050		N8	0.436023615	1.840782646	0.000000000
N9	-0.034227482	1.954243046	0.000425380		N9	1.489324799	0.993262440	0.000000000
C10	1.058388459	1.213883335	0.000170042		C10	1.396446709	-0.330472171	0.000000000
Cl11	2.546573074	2.106164158	-0.000221995		N11	2.560392746	-1.089088618	0.000000000
N12	-2.570736366	-0.607718974	0.000974299		N12	3.500888537	-0.150858795	0.000000000
N13	-3.544538520	0.181716920	-0.000377939		N13	3.529882924	1.016738361	0.000000000
N14	-4.541140471	0.773875541	-0.001661137		H14	-1.432633859	-3.998760630	0.000000000
H15	3.064772219	-2.983881295	-0.001178684		H15	-3.432525783	-2.525080771	0.000000000
H16	0.842675603	-4.095522450	-0.000228399		H16	-3.182501148	-0.065839116	0.000000000
H17	-1.241152796	-2.735933767	0.000755568		H17	0.857076340	-3.006411479	-0.000000000
H18	3.237587207	-0.516236916	-0.000855789		Cl18	-2.081680238	2.398579275	0.000000000
G° = -1038.781770 a.u.				G° = -1038.745080 a.u.				

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (MP2/6-31G*)

4.10					4.11								
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program								
Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(PC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 65 Number of basis functions: 222 Multiplicity: 1					Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(PC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1								
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm								
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	308.2775	16.8041	92.4711	138.5108			Total Vibrations	335.2932	21.6591	122.6593	173.6528	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.1332	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	132.7587	12.4716			Rotation		3.7184	136.2787	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		334.9973	400.3630	163.4540			Totals		366.8680	434.4924	198.5961	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	HV	334.9973					Temp. Correction	HV	366.8680			
	Entropy Correction	(HV-TSv)	215.6291					Entropy Correction	(HV-TSv)	237.3241			
C1	2.739962201	1.679090763	-0.002636167				C1	0.706575547	-3.311088486	0.006246515			
C2	1.787566774	2.716251850	0.004088541				C2	-0.706577539	-3.311088288	-0.006271480			
C3	0.432365226	2.427075721	0.000219900				C3	-1.415249044	-2.123725557	-0.003183675			
C4	0.020238350	1.084135801	0.007483853				C4	-0.708804575	-0.901121178	-0.013269952			
C5	0.971731784	0.028792006	-0.008929719				C5	0.708802382	-0.901121156	0.013291880			
C6	2.344840044	0.350805368	0.000533014				C6	1.415246837	-2.123725488	0.003183435			
C7	-1.352670064	0.698087655	-0.005329206				C7	-1.328559097	0.382512218	0.003269310			
N8	-1.649602943	-0.638635464	0.002097789				N8	-0.680668429	1.541846463	0.001582003			
N9	-0.796147616	-1.691003120	0.002645036				N9	0.680666542	1.541846784	-0.001563626			
C10	0.465964076	-1.326343830	0.001723751				C10	1.328556679	0.382512284	-0.003245226			
Cl11	1.576668853	-2.648353903	-0.000045541				N11	2.736699192	0.401183844	-0.001862348			
N12	-2.503458502	1.371693775	-0.004219142				N12	-2.736702321	0.401183372	0.001889754			
N13	-3.483059021	0.427334980	0.000111372				N13	3.249354597	1.545440310	-0.001687633			
N14	-2.988558011	-0.807555048	0.001340778				N14	3.869534411	2.524705212	-0.001510006			
H15	3.799314842	1.921798925	0.001145953				N15	-3.249352142	1.545444354	0.001676185			
H16	2.118537818	3.751643658	0.002120797				N16	-3.869523668	2.524712434	0.001464881			
H17	-0.321188569	3.210195848	0.005769486				H17	1.241389005	-4.257715865	0.003415135			
H18	3.085757715	-0.441839931	-0.005016677				H18	-1.241390864	-4.257715709	-0.003464534			
							H19	-2.501458756	-2.114017416	-0.013441894			
							H20	2.501456210	-2.114016510	0.013441981			
	G°= -1038.791140 a.u.							G°= -742.932467 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (MP2/6-31G*)

T.S. 2				4.1							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	332.8880	21.4864	121.8966	173.3008		Total Vibrations	341.9990	19.4647	107.1182	160.3500	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	135.3797	12.4716		Rotation		3.7184	134.8770	12.4716	
Totals		364.2902	432.8306	198.2440		Totals		371.3794	417.5495	185.2933	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 364.2902 Entropy Correction (Hv-Tsv) 235.2417				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 371.3794 Entropy Correction (Hv-Tsv) 246.8871							
C1	1.976131089	-2.817039838	0.000000000			C1	-1.808355170	-2.865938396	0.005178912		
C2	0.657704606	-3.319254887	0.000000000			C2	-2.889238098	-1.962557519	-0.009016685		
C3	-0.428040167	-2.460291645	0.000000000			C3	-2.667340275	-0.594174569	-0.003389088		
C4	-0.204725948	-1.067383785	0.000000000			C4	-1.345866633	-0.116488937	-0.013994398		
C5	1.121522774	-0.566337076	0.000000000			C5	-0.254912132	-1.020178094	0.017845368		
C6	2.215677690	-1.452996643	0.000000000			C6	-0.500044688	-2.407655806	0.002633697		
C7	-1.259377868	-0.098299955	0.000000000			C7	-1.015337268	1.272549721	0.008076673		
N8	-1.083891172	1.217997194	0.000000000			N8	0.307888006	1.626900398	-0.002238752		
N9	0.193489576	1.652083173	0.000000000			N9	1.392467021	0.817135529	-0.002933410		
C10	1.260081294	0.859593262	0.000000000			C10	1.080306677	-0.465081187	-0.001285769		
N11	2.527426731	1.433190317	0.000000000			N11	2.127133899	-1.398962537	0.001277475		
N12	2.242990314	2.729799695	0.000000000			N12	3.281107655	-0.906265946	-0.001666459		
N13	1.275244275	3.384412517	0.000000000			N13	4.399524461	-0.603060301	-0.003967281		
N14	-2.572490891	-0.598657042	0.000000000			N14	-1.737315259	2.394960538	0.005392484		
H15	2.813369785	-3.510645217	0.000000000			N15	-0.837197973	3.413867935	0.002301899		
H16	0.493360962	-4.393941879	0.000000000			N16	0.418783797	2.972243446	-0.002211640		
H17	-1.445987025	-2.839596257	0.000000000			H17	-2.002627511	-3.935357859	-0.000255196		
H18	3.224614971	-1.050898422	0.000000000			H18	-3.907596785	-2.342953906	-0.007153165		
N19	-3.473370308	0.274188120	0.000000000			H19	-3.487882761	0.118443100	-0.015036655		
N20	-4.412141310	0.953721054	0.000000000			H20	0.336091330	-3.100716038	0.014472540		
G°= -742.896493 a.u.				G°= -742.942006 a.u.							

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (MP2/6-31G*)

T.S. 3					4.13									
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm									
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	
	Total Vibrations	337.7188	19.6354	110.0461	160.9702			Total Vibrations	347.5712	17.2423	93.4457	147.2546		
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716		
	Rotation		3.7184	133.7558	12.4716			Rotation		3.7184	127.5914	12.4716		
	Totals		367.2700	419.3563	185.9135			Totals		374.7294	396.5913	172.1979		
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction	Hv	367.2700					Temp. Correction	Hv	374.7294				
	Entropy Correction (Hv-TSv)		242.2389					Entropy Correction (Hv-TSv)		256.4856				
C1	3.309758860	-0.988968782	0.000000000				C1	0.013164580	-0.702833402	3.431010867				
C2	3.471037468	0.408797342	0.000000000				C2	-0.013164580	0.702833402	3.431010867				
C3	2.366297019	1.248440774	0.000000000				C3	-0.011165928	1.412017700	2.236703378				
C4	1.079192934	0.686530102	0.000000000				C4	-0.029302050	0.708342930	1.022567070				
C5	0.915237257	-0.721249211	0.000000000				C5	0.029302050	-0.708342930	1.022567070				
C6	2.043980460	-1.558707936	0.000000000				C6	0.011165928	-1.412017700	2.236703378				
C7	-0.111694431	1.485370009	0.000000000				C7	0.010621464	1.386554217	-0.249357910				
N8	-1.328762575	0.857107997	0.000000000				N8	-0.010518988	0.676638267	-1.417188122				
N9	-1.511996679	-0.477056708	0.000000000				N9	0.010518988	-0.676638267	-1.417188122				
C10	-0.433190746	-1.256943561	0.000000000				C10	-0.010621464	-1.386554217	-0.249357910				
N11	-0.661498876	-2.608638493	-0.000000000				N11	0.008918669	2.675103858	-0.599206864				
N12	-1.998928056	-2.686653333	0.000000000				N12	0.007856771	2.709853264	-1.955158101				
N13	-2.812733148	-1.828271143	0.000000000				N13	0.001118662	1.486090319	-2.491498782				
N14	-0.351183693	2.798328919	0.000000000				N14	-0.001118662	-1.486090319	-2.491498782				
N15	-1.702944394	2.938008246	0.000000000				N15	-0.007856771	-2.709853264	-1.955158101				
N16	-2.329128462	1.761718100	0.000000000				N16	-0.008918669	-2.675103858	-0.599206864				
H17	4.186775855	-1.631011160	0.000000000				H17	0.010745232	-1.241548959	4.374929885				
H18	4.470706819	0.835641332	0.000000000				H18	-0.010745232	1.241548959	4.374929885				
H19	2.471743271	2.330290066	0.000000000				H19	-0.031309239	2.498653870	2.220892769				
H20	1.907292302	-2.636337751	0.000000000				H20	0.031309239	-2.498653870	2.220892769				
	G°= -742.895484 a.u.							G°= -742.923578 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (MP2/6-31G*)

4.15					T.S. 4								
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm								
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	304.8138	21.1110	119.6890	168.1022			Total Vibrations	303.8117	20.9050	118.6505	166.8231	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716			Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
	Rotation		3.7184	136.2859	12.4716			Rotation		3.7184	135.3816	12.4716	
	Totals		335.8406	431.5876	193.0454			Totals		334.6325	429.6448	191.7663	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction		HV	335.8406				Temp. Correction		HV	334.6325		
	Entropy Correction		(HV-TSV)	207.1627				Entropy Correction		(HV-TSV)	206.5339		
N1	0.754005202	-3.308582307	0.000000000				C1	1.106973730	0.606550088	0.000000000			
C2	-0.609287259	-3.296259560	0.000000000				C2	-0.231794660	1.057206489	0.000000000			
C3	-1.377549601	-2.147152515	0.000000000				C3	-0.471507324	2.449464120	0.000000000			
C4	-0.710209038	-0.906025151	0.000000000				C4	1.301160762	-0.812211159	0.000000000			
C5	0.701960532	-0.899127097	0.000000000				N5	0.257884823	-1.640767431	0.000000000			
C6	1.384404711	-2.138591499	0.000000000				N6	-1.033192014	-1.248340106	0.000000000			
C7	-1.339940032	0.372749796	0.000000000				C7	-1.259486345	0.059418832	0.000000000			
N8	-0.690271359	1.533277114	0.000000000				N8	2.584207056	-1.335976124	0.000000000			
N9	0.671518342	1.535906745	0.000000000				N9	2.345655826	-2.645161334	0.000000000			
C10	1.327600971	0.381698977	0.000000000				N10	1.401153328	-3.331786277	0.000000000			
N11	2.732819704	0.399584310	0.000000000				N11	-2.584748651	0.518446928	0.000000000			
N12	3.246207124	1.544122850	0.000000000				H12	-1.491497155	2.828553851	0.000000000			
N13	3.867768407	2.522304217	0.000000000				N13	0.506945722	3.351727355	0.000000000			
H14	-1.080226913	-4.276690941	0.000000000				C14	1.789199306	2.896904844	0.000000000			
H15	-2.462571986	-2.191515101	0.000000000				H15	2.554767826	3.669566424	0.000000000			
H16	2.472392975	-2.162706854	0.000000000				C16	2.141441008	1.557828598	0.000000000			
N17	-2.743779509	0.381311353	0.000000000				H17	3.179591159	1.239936972	0.000000000			
N18	-3.263013662	1.524803174	0.000000000				N18	-3.458699197	-0.382312449	0.000000000			
N19	-3.888322217	2.499723287	0.000000000				N19	-4.376175564	-1.089977436	0.000000000			
G° = -758.962594 a.u.					G° = -758.926112 a.u.								

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (MP2/6-31G*)

T.S. 5						4.16																																																																													
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm																																																																													
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>303.7833</td> <td>20.8808</td> <td>118.6345</td> <td>166.7836</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>135.3769</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td>334.5798</td> <td>429.6242</td> <td>191.7268</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	303.7833	20.8808	118.6345	166.7836		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Rotation		3.7184	135.3769	12.4716		Totals	334.5798	429.6242	191.7268			<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>310.8461</td> <td>19.1645</td> <td>106.5094</td> <td>155.6787</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>134.8778</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td>339.9264</td> <td>416.9998</td> <td>180.6220</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	310.8461	19.1645	106.5094	155.6787		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Rotation		3.7184	134.8778	12.4716		Totals	339.9264	416.9998	180.6220		
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	303.7833	20.8808	118.6345	166.7836																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	135.3769	12.4716																																																																															
Totals	334.5798	429.6242	191.7268																																																																																
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	310.8461	19.1645	106.5094	155.6787																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	134.8778	12.4716																																																																															
Totals	339.9264	416.9998	180.6220																																																																																
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 334.5798 Entropy Correction (Hv-TSv) 206.4874						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 339.9264 Entropy Correction (Hv-TSv) 215.5979																																																																													
C1	0.662595344	-3.287639190	0.000000000			N1	-1.642739369	-2.968220298	-0.000099302																																																																										
C2	-0.444771032	-2.457103618	0.000000000			C2	-2.714999982	-2.135111961	-0.000457457																																																																										
C3	-0.228007909	-1.066368580	0.000000000			C3	-2.626279758	-0.752063110	-0.000378569																																																																										
C4	1.102485515	-0.594875851	0.000000000			C4	-1.346707490	-0.177523617	0.000001408																																																																										
C5	-1.266586322	-0.078867079	0.000000000			C5	-0.217319393	-1.024831501	0.000495455																																																																										
N6	-1.056797925	1.233508480	0.000000000			C6	-0.428346362	-2.419158361	0.000309207																																																																										
N7	0.230781030	1.637828793	0.000000000			C7	-1.085155545	1.225295461	0.000115391																																																																										
C8	1.283590387	0.826712950	0.000000000			N8	0.222784478	1.635706320	0.000171944																																																																										
N9	-2.583920503	-0.555731999	0.000000000			N9	1.344167808	0.877177945	0.000363942																																																																										
N10	2.559015932	1.370889780	0.000000000			C10	1.095987060	-0.417894269	0.000554303																																																																										
N11	2.300853311	2.676186849	0.000000000			N11	-1.856551395	2.313861242	-0.000154419																																																																										
N12	1.340494200	3.342048341	0.000000000			N12	-1.000489572	3.370967953	0.000031396																																																																										
H13	0.541647085	-4.368604524	0.000000000			N13	0.272659905	2.985831428	-0.000128813																																																																										
H14	-1.453110186	-2.860192333	0.000000000			N14	2.177446885	-1.306793456	0.000644697																																																																										
C15	2.156956607	-1.532543644	0.000000000			N15	3.311323078	-0.766925195	-0.000223191																																																																										
H16	3.189266112	-1.189426015	0.000000000			N16	4.416311619	-0.419231970	-0.001022490																																																																										
N17	1.949667334	-2.847820596	0.000000000			H17	-3.685580448	-2.625982356	-0.000818586																																																																										
N18	-3.469877373	0.335071245	0.000000000			H18	-3.510639808	-0.121199102	-0.000699665																																																																										
N19	-4.395270085	1.031209527	0.000000000			H19	0.418755030	-3.101712175	0.000593477																																																																										
G° = -758.925411 a.u.						G° = -758.972133 a.u.																																																																													

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (MP2/6-31G*)

4.17				T.S. 6			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Total Vibrations	310.6211	19.1436	106.3995	155.7192		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716		
	Rotation		3.7184	134.8841	12.4716		
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Totals		339.6804	416.8963	180.6624		
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction	Hv	339.6804				
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		215.3828				
C1	-1.738425127	-2.876696398	0.000425008				
N2	-2.828531190	-2.066945676	-0.000070057				
C3	-2.624229997	-0.750016211	-0.000413978				
C4	-1.336357746	-0.180656261	-0.000300752				
C5	-0.210783590	-1.033592239	-0.000014041				
C6	-0.428538005	-2.422302367	0.000443615				
C7	-1.076168586	1.222921223	-0.000535682				
N8	0.232904221	1.632170156	0.000210259				
N9	1.353695056	0.870411108	0.000101728				
C10	1.102251521	-0.425918046	0.000044326				
N11	-1.844026248	2.312714592	-0.000300804				
N12	-0.987417111	3.368066262	-0.000008833				
N13	0.286965919	2.978186877	0.000906746				
N14	2.180598183	-1.317131488	-0.000138947				
N15	3.316071064	-0.778938767	-0.000188896				
N16	4.421120990	-0.432422735	-0.000334953				
H17	-1.951288373	-3.943256900	0.000829602				
H18	-3.502346980	-0.106890902	-0.000738367				
H19	0.407478352	-3.115062704	0.000784089				
	G°= -758.971354 a.u.						
C1	3.444542085	0.337004863	0.000000000				
C2	2.378842999	1.225657185	0.000000000				
C3	1.081625579	0.694705275	0.000000000				
C4	0.923190465	-0.708404319	0.000000000				
C5	-0.110221485	1.491538108	0.000000000				
N6	-1.322650651	0.853519930	0.000000000				
N7	-1.499655801	-0.482405060	0.000000000				
C8	-0.419339369	-1.260598173	0.000000000				
N9	-0.356460873	2.802891691	0.000000000				
N10	-1.709613328	2.932814299	0.000000000				
N11	-2.328278154	1.753499275	0.000000000				
N12	-0.640068478	-2.609327029	0.000000000				
N13	-1.980235068	-2.692724701	0.000000000				
N14	-2.790940133	-1.830525649	0.000000000				
H15	4.468178944	0.704682398	0.000000000				
H16	2.531200996	2.301312490	0.000000000				
C17	2.074835271	-1.516111651	0.000000000				
H18	1.980571882	-2.599883716	0.000000000				
N19	3.310644616	-1.011865455	0.000000000				
	G°= -758.924318 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (MP2/6-31G*)

T.S. 7					4.18						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Transition state search. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1					Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	307.3205	19.0127	107.0964	155.1865		Total Vibrations	312.2990	17.7280	98.4088	147.0923	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
Rotation		3.7184	133.7540	12.4716		Rotation		3.7184	133.3537	12.4716	
Totals		336.2490	416.4631	180.1298		Totals		339.9428	407.3752	172.0356	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 336.2490 Entropy Correction (Hv-Tsv) 212.0805					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 339.9428 Entropy Correction (Hv-Tsv) 218.4839						
C1	0.912790027	-0.732479016	0.000000000			N1	3.435867013	-0.722650570	0.000000000		
C2	1.087530594	0.669812671	0.000000000			C2	3.413783109	0.631592039	0.000000000		
C3	2.395163469	1.188455283	0.000000000			C3	2.251760068	1.393198422	0.000000000		
C4	-0.437710658	-1.261676561	0.000000000			C4	1.024806500	0.717315469	0.000000000		
N5	-1.509882044	-0.468813100	0.000000000			C5	1.030173208	-0.696475540	0.000000000		
N6	-1.313852226	0.865149896	0.000000000			C6	2.265662618	-1.366018844	0.000000000		
C7	-0.090974476	1.485949656	0.000000000			C7	-0.248534792	1.393044711	0.000000000		
N8	-0.672992729	-2.608163579	0.000000000			N8	-1.410991256	0.674116485	0.000000000		
N9	-2.013894003	-2.676352314	0.000000000			C9	-0.234845480	-1.388406010	0.000000000		
N10	-2.818211341	-1.809554102	0.000000000			N10	-0.604402377	2.679677216	0.000000000		
N11	-0.320298102	2.799427745	0.000000000			N11	-1.960841956	2.705093305	0.000000000		
N12	-1.670352254	2.949224870	0.000000000			N12	-2.490008292	1.479159315	0.000000000		
N13	-2.305311908	1.775807702	0.000000000			N13	-0.579797084	-2.676670709	0.000000000		
H14	2.552196129	2.265578447	0.000000000			N14	-1.935358498	-2.715649389	0.000000000		
N15	3.480438474	0.412243061	0.000000000			H15	4.387927632	1.115086277	0.000000000		
C16	3.296210635	-0.931028702	0.000000000			H16	2.281169570	2.479228396	0.000000000		
H17	4.206379873	-1.526354087	0.000000000			H17	2.295206060	-2.454109946	0.000000000		
C18	2.053103668	-1.549256346	0.000000000			N18	-1.405332878	-0.680410566	0.000000000		
H19	1.955237374	-2.630677522	0.000000000			N19	-2.475011049	-1.492051688	0.000000000		
G°= -758.924436 a.u.					G°= -758.954841 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (MP2/6-31G*)

4.20						T.S. 8																																																																													
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm																																																																													
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>CV J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>305.0560</td> <td>20.9054</td> <td>117.9582</td> <td>167.6684</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>136.1679</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td>335.8772</td> <td>429.7388</td> <td>192.6116</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	305.0560	20.9054	117.9582	167.6684		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Rotation		3.7184	136.1679	12.4716		Totals	335.8772	429.7388	192.6116			<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>CV J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>304.1615</td> <td>20.7304</td> <td>116.1994</td> <td>166.2610</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>135.2579</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td>334.8076</td> <td>427.0699</td> <td>191.2042</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	304.1615	20.7304	116.1994	166.2610		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Rotation		3.7184	135.2579	12.4716		Totals	334.8076	427.0699	191.2042		
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	305.0560	20.9054	117.9582	167.6684																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	136.1679	12.4716																																																																															
Totals	335.8772	429.7388	192.6116																																																																																
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	304.1615	20.7304	116.1994	166.2610																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	135.2579	12.4716																																																																															
Totals	334.8076	427.0699	191.2042																																																																																
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 335.8772 Entropy Correction (Hv-Tsv) 207.7506						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 334.8076 Entropy Correction (Hv-Tsv) 207.4767																																																																													
C1	0.804429519	-3.189705181	-0.000228487			C1	-0.367378075	-3.261155747	0.001943487																																																																										
C2	-0.606237048	-3.301407048	-0.000283945			C2	-1.740732806	-2.930934075	-0.007275367																																																																										
C3	-1.377352563	-2.157006850	0.000020773			C3	-1.098127498	-0.633991055	-0.001348879																																																																										
C4	-0.706176610	-0.915739521	-0.000112756			C4	0.248204357	-1.062108559	0.006165284																																																																										
C5	0.708010001	-0.908941964	0.000585612			N5	0.620044890	-2.367504239	0.007916467																																																																										
N6	1.467364537	-2.036660689	0.000041111			C6	-1.320811816	0.780856544	0.000218910																																																																										
C7	-1.340746765	0.360538679	0.000409214			N7	-0.297045019	1.624889263	0.004170693																																																																										
N8	-0.695771643	1.519340350	0.000121986			N8	1.004460537	1.264661227	0.006576602																																																																										
N9	0.664812622	1.530546549	0.000105586			C9	1.261180222	-0.041491390	0.007408610																																																																										
C10	1.332036055	0.377206320	-0.000004552			N10	-2.617685689	1.279920857	-0.003144138																																																																										
N11	-2.748756183	0.361721028	-0.000105941			N11	-2.405262457	2.591214720	-0.000965750																																																																										
N12	2.731057764	0.406846167	0.000502022			N12	-1.470298987	3.292669201	0.002447804																																																																										
N13	3.228402888	1.558927148	-0.000090537			N13	2.589658245	-0.471474160	0.007934718																																																																										
N14	3.848714742	2.538591501	-0.000556620			H14	-0.058757776	-4.305328642	0.004053657																																																																										
H15	1.419318001	-4.088567524	-0.000602330			H15	-2.484058178	-3.723312624	-0.013246608																																																																										
H16	-1.067165716	-4.285356171	-0.000398048			C16	-2.120046386	-1.601918097	-0.008337376																																																																										
H17	-2.463324694	-2.191036118	-0.000009132			H17	-3.161154544	-1.291887018	-0.015070965																																																																										
N18	-3.274502078	1.500447147	0.000118519			N18	3.442014355	0.450146713	-0.004276952																																																																										
N19	-3.903123096	2.473854115	-0.000322648			N19	4.352720199	1.167616784	-0.016142886																																																																										
G° = -758.962160 a.u.						G° = -758.925367 a.u.																																																																													

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (MP2/6-31G*)

T.S. 9				4.21							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	303.8271	20.7314	116.2341	166.4454		Total Vibrations	310.9880	18.9220	104.3906	155.1711	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
Rotation		3.7184	135.2713	12.4716		Rotation		3.7184	134.7547	12.4716	
Totals		334.4743	427.1181	191.3886		Totals		339.8258	414.7581	180.1143	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 334.4743 Entropy Correction (Hv-Tsv) 207.1290				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 339.8258 Entropy Correction (Hv-Tsv) 216.1657							
C1	1.932980655	-2.739508757	0.000000000			C1	-1.488905478	-2.928133983	-0.000169887		
C2	0.636638548	-3.298605523	0.000000000			C2	-2.685251047	-2.180868118	0.000480392		
C3	-0.461101191	-2.459831154	0.000000000			C3	-2.622733202	-0.798434783	0.000560404		
C4	-0.226494241	-1.070241231	0.000000000			C4	-1.348999846	-0.205244126	0.000099062		
C5	1.112077294	-0.608489405	0.000000000			C5	-0.206836642	-1.037235368	-0.000416071		
N6	2.188358214	-1.431833867	0.000000000			N6	-0.268453918	-2.389579591	-0.000555247		
C7	-1.262105739	-0.080944445	0.000000000			C7	-1.112354339	1.201949332	0.000033922		
N8	-1.048059220	1.226953151	0.000000000			N8	0.186630621	1.636282290	-0.000183337		
N9	0.237974198	1.629822415	0.000000000			N9	1.323352139	0.898163144	-0.000257088		
C10	1.298177466	0.816980325	0.000000000			C10	1.101763826	-0.405623709	-0.000472123		
N11	-2.584020482	-0.557020169	0.000000000			N11	-1.904760389	2.274806311	0.000147106		
N12	2.568877160	1.366233554	0.000000000			N12	-1.071173607	3.347406795	-0.000089956		
N13	2.297975957	2.670583484	0.000000000			N13	0.211561193	2.983514706	-0.000132355		
N14	1.337712724	3.336091820	0.000000000			N14	2.195605980	-1.270405851	-0.000420926		
H15	2.806193383	-3.390011393	0.000000000			N15	3.316425669	-0.704608489	0.000254309		
H16	0.514413737	-4.378168614	0.000000000			N16	4.419218672	-0.346117248	0.000919578		
H17	-1.478333723	-2.841572771	0.000000000			H17	-1.524498708	-4.016023470	-0.000330261		
N18	-3.467921268	0.333472383	0.000000000			H18	-3.642312333	-2.694979017	0.000864963		
N19	-4.391370162	1.033353501	0.000000000			H19	-3.512133104	-0.173687443	0.000996512		
G° = -758.923580 a.u.				G° = -758.972234 a.u.							

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (MP2/6-31G*)

4.22						T.S. 10							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	310.7373	18.9953	104.6721	155.5016			Total Vibrations	307.5109	18.9866	105.9498	155.0782	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716			Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
	Rotation		3.7184	134.7789	12.4716			Rotation		3.7184	133.6326	12.4716	
	Totals		339.6484	415.0637	180.4448			Totals		336.4133	415.1951	180.0215	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	339.6484					Temp. Correction	Hv	336.4133			
	Entropy Correction	(Hv-Tsv)	215.8972					Entropy Correction	(Hv-Tsv)	212.6229			
C1	-1.703059460	-2.902971272	0.000567491				C1	3.201241629	-1.024676476	0.000000000			
C2	-2.770004282	-1.982621249	0.001479632				C2	3.449578897	0.361160081	0.000000000			
N3	-2.618147394	-0.657143270	0.001021751				C3	2.379379089	1.240410668	0.000000000			
C4	-1.346151964	-0.199430135	-0.000249327				C4	1.085841595	0.695294231	0.000000000			
C5	-0.206669811	-1.039684834	-0.001537844				C5	0.937782263	-0.712544040	0.000000000			
C6	-0.401835007	-2.432608009	-0.000797048				N6	1.981219658	-1.569126253	0.000000000			
C7	-1.096800356	1.211687196	-0.000616241				C7	-0.106638319	1.489648426	0.000000000			
N8	0.214404290	1.623522908	-0.000874992				N8	-1.317121763	0.851330343	0.000000000			
N9	1.339788237	0.872931262	-0.001544523				N9	-1.491864726	-0.484790762	0.000000000			
C10	1.101082968	-0.422157561	-0.001951267				C10	-0.409756024	-1.269398974	0.000000000			
N11	-1.866104022	2.302242430	0.000530054				N11	-0.352323625	2.800817585	0.000000000			
N12	-1.007314373	3.356980312	0.001148922				N12	-1.703945501	2.931079562	-0.000000000			
N13	0.265660518	2.973412475	-0.000215141				N13	-2.321561070	1.747987178	0.000000000			
N14	2.188703483	-1.306860613	-0.002122876				N14	-0.634827473	-2.616965630	-0.000000000			
N15	3.319005486	-0.760004288	0.000826977				N15	-1.977022206	-2.689013608	-0.000000000			
N16	4.420815832	-0.402322139	0.003544281				N16	-2.788090502	-1.828053535	0.000000000			
H17	-1.909550995	-3.969399824	0.001190991				H17	4.030162549	-1.729861926	0.000000000			
H18	-3.798852808	-2.338153861	0.002663237				H18	4.471905620	0.728360776	0.000000000			
H19	0.451346878	-3.105044676	-0.001427770				H19	2.512117508	2.319283492	0.000000000			
	G° = -758.969666 a.u.							G° = -758.923117 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (MP2/6-31G*)

T.S. 11				4.23			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 70 Number of basis functions: 246 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Total Vibrations	307.3237	19.0091	106.0434	155.1921		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716		
	Rotation		3.7184	133.6423	12.4716		
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Totals	336.2486	415.2983	180.1354			
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction	Hv	336.2486				
	Entropy Correction	(Hv-TSv)	212.4274				
C1	3.376942542	-0.440772792	0.000000000				
C2	3.292276065	0.963952883	0.000000000				
C3	0.915956412	0.736854859	0.000000000				
C4	1.104590007	-0.665667083	0.000000000				
N5	2.319077455	-1.256076549	0.000000000				
C6	-0.437054599	1.260416735	0.000000000				
N7	-1.500576502	0.463834309	0.000000000				
N8	-1.298525830	-0.868054837	0.000000000				
C9	-0.075700264	-1.491849548	0.000000000				
N10	-0.679488706	2.607534084	0.000000000				
N11	-2.018959763	2.667829700	0.000000000				
N12	-2.817750641	1.794861421	0.000000000				
N13	-0.308424782	-2.806159194	0.000000000				
N14	-1.659996118	-2.949300943	0.000000000				
N15	-2.294210001	-1.778722518	0.000000000				
H16	4.348245955	-0.931775795	0.000000000				
H17	4.200032170	1.560432941	0.000000000				
C18	2.046017569	1.569109072	0.000000000				
H19	1.925539715	2.648859799	0.000000000				
	G°= -758.922492 a.u.						
C1	3.414422326	-0.658476614	0.000000000				
C2	3.328964953	0.745596484	0.000000000				
N3	2.178510094	1.427060801	0.000000000				
C4	1.046194241	0.695489695	0.000000000				
C5	1.028539751	-0.720888508	0.000000000				
C6	2.249521910	-1.410240422	0.000000000				
C7	-0.223241491	1.395141700	0.000000000				
N8	-1.392860680	0.682689239	0.000000000				
C9	-0.246200227	-1.392859330	0.000000000				
N10	-0.573041062	2.684084700	0.000000000				
N11	-1.929100134	2.714715093	0.000000000				
N12	-2.467533266	1.492994221	0.000000000				
N13	-0.604412647	-2.678070540	-0.000000000				
N14	-1.959915586	-2.701014610	-0.000000000				
H15	4.387114502	-1.141746491	0.000000000				
H16	4.232997934	1.351142570	0.000000000				
H17	2.259459076	-2.497191423	0.000000000				
N18	-2.484636535	-1.470449219	0.000000000				
N19	-1.405407368	-0.671264355	0.000000000				
	G°= -758.953706 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (MP2/6-31G*)

4.25				T.S. 12			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Total Vibrations	336.8909	21.2426	117.1875	171.8287		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716		
	Rotation		3.7184	136.3042	12.4716		
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Totals	368.0493	429.0460	196.7719			
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction Hv	368.0493					
	Entropy Correction (Hv-Tsv)	240.1293					
C1	3.712356249	-0.707156555	-0.000599386				
C2	3.712362203	0.707536340	0.000391332				
C3	2.524257638	1.413467319	0.000866148				
C4	1.296993117	0.714400207	0.000496210				
C5	1.297049784	-0.714121924	-0.000338450				
C6	2.524269214	-1.413150044	-0.000907748				
N7	0.123721528	1.421448227	0.000558434				
C8	-0.992352245	0.715807066	0.000292264				
C9	-0.992241289	-0.715810189	0.000108695				
N10	0.123940441	-1.421297189	-0.000281489				
N11	-2.247553365	-1.344764359	0.000447959				
N12	-2.196159539	-2.597447951	0.000229951				
N13	-2.308551611	-3.751456666	0.000143267				
N14	-2.247775022	1.344496638	-0.000086244				
N15	-2.196634468	2.597062775	-0.000403842				
N16	-2.309361334	3.751027979	-0.000818279				
H17	4.658379438	-1.242932781	-0.001038659				
H18	4.658384066	1.243304450	0.000688739				
H19	2.497801465	2.500088702	0.001520133				
H20	2.497880597	-2.499779861	-0.001552899				
	G°= -742.959887 a.u.						
C1	1.976131089	-2.817039838	0.000000000				
C2	0.657704606	-3.319254887	0.000000000				
C3	-0.428040167	-2.460291645	0.000000000				
C4	-0.204725948	-1.067383785	0.000000000				
C5	1.121522774	-0.566337076	0.000000000				
C6	2.215677690	-1.452996643	0.000000000				
C7	-1.259377868	-0.098299955	0.000000000				
N8	-1.083891172	1.217997194	0.000000000				
N9	0.193489576	1.652083173	0.000000000				
C10	1.260081294	0.859593262	0.000000000				
N11	2.527426731	1.433190317	0.000000000				
N12	2.242990314	2.729799695	0.000000000				
N13	1.275244275	3.384412517	0.000000000				
N14	-2.572490891	-0.598657042	0.000000000				
H15	2.813369785	-3.510645217	0.000000000				
H16	0.493360962	-4.393941879	0.000000000				
H17	-1.445987025	-2.839596257	0.000000000				
H18	3.224614971	-1.050898422	0.000000000				
N19	-3.473370308	0.274188120	0.000000000				
N20	-4.412141310	0.953721054	0.000000000				
	G°= -742.921680 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (MP2/6-31G*)

4.26					T.S. 13						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1					Job type: Transition state search. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Total Vibrations	341.4506	19.6678	108.1253	160.8902		Total Vibrations	339.5382	19.6157	109.8618	160.5193	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	134.8677	12.4716		Rotation		3.7184	133.8070	12.4716	
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Totals		371.0342	418.5473	185.8334		Totals		369.0696	419.2231	185.4625	
Vibrational(v) Corrections:					Vibrational(v) Corrections:						
Temp. Correction HV		371.0342				Temp. Correction HV		369.0696			
Entropy Correction (HV-Tsv)		246.2443				Entropy Correction (HV-Tsv)		244.0783			
C1	2.862967116	-2.141742542	-0.000129500			C1	3.163960487	-1.411714179	0.000000000		
C2	3.507546700	-0.889828796	0.000458746			C2	3.486767721	-0.042807147	0.000000000		
C3	2.771783745	0.287297523	0.000563958			C3	2.489992845	0.925425385	0.000000000		
C4	1.376530462	0.188678007	-0.000009601			C4	1.159087506	0.498367661	0.000000000		
C5	0.697314270	-1.054885782	-0.000445416			C5	0.813816827	-0.872810752	0.000000000		
C6	1.479329017	-2.226838538	-0.000544114			C6	1.840412151	-1.830483860	0.000000000		
N7	0.545164941	1.304120578	0.000018883			N7	0.080456383	1.383135823	0.000000000		
C8	-0.819907111	1.229796077	-0.000451589			C8	-1.235810930	1.005457182	0.000000000		
C9	-1.404718294	-0.077873338	-0.000618323			N9	0.147095584	2.732474827	0.000000000		
N10	-0.682749797	-1.175725255	-0.000588013			N10	-1.120674702	3.144320940	0.000000000		
N11	0.914606663	2.601931153	0.000749749			N11	-1.991645321	2.107753861	0.000000000		
N12	-0.231468842	3.289443198	-0.000246731			H12	3.959545399	-2.151716548	0.000000000		
N13	-1.310627492	2.476250728	-0.000154763			H13	4.528457876	0.265832153	0.000000000		
N14	-2.801473671	-0.111765877	-0.000416133			H14	2.713626318	1.988001968	0.000000000		
N15	-3.284323009	-1.270705852	0.000363358			H15	1.570292924	-2.882995934	0.000000000		
N16	-3.874943635	-2.267696366	0.001187168			N16	-0.515860220	-1.259321951	0.000000000		
H17	3.457584192	-3.051371927	-0.000237774			C17	-1.519153998	-0.399353817	0.000000000		
H18	4.593070614	-0.840594638	0.000872709			N18	-2.825217005	-0.851848206	0.000000000		
H19	3.242768441	1.265771705	0.000970085			N19	-2.642129466	-2.170466389	0.000000000		
H20	0.962205215	-3.182386957	-0.000944613			N20	-1.698647847	-2.864849545	0.000000000		
G°= -742.964507 a.u.					G°= -742.927049 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (MP2/6-31G*)

4.27					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RMP2 (FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	344.4166	18.1424	99.9376	151.7814	
Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	127.5522	12.4716	
Totals		372.4748	403.0441	176.7246	
Vibrational (v) Corrections:					
Temp. Correction	Hv	372.4748			
Entropy Correction	(Hv-TSv)	252.3072			
C1	0.000093790	-0.702106820	3.338238675		
C2	-0.000093790	0.702106820	3.338238675		
C3	-0.000202904	1.416906904	2.145447034		
C4	-0.000103031	0.703264239	0.943789770		
C5	0.000103031	-0.703264239	0.943789770		
C6	0.000202904	-1.416906904	2.145447034		
N7	-0.000121750	1.339802703	-0.305980704		
C8	-0.000056229	0.714994318	-1.523316087		
C9	0.000056229	-0.714994318	-1.523316087		
N10	0.000121750	-1.339802703	-0.305980704		
N11	0.000117070	2.678000578	-0.506565947		
N12	0.000142104	2.834376996	-1.826453299		
N13	-0.000000665	1.644314312	-2.479165841		
N14	0.000000665	-1.644314312	-2.479165841		
N15	-0.000142104	-2.834376996	-1.826453299		
N16	-0.000117070	-2.678000578	-0.506565947		
H17	0.000187097	-1.241809019	4.280922212		
H18	-0.000187097	1.241809019	4.280922212		
H19	-0.000334175	2.502117495	2.121281968		
H20	0.000334175	-2.502117495	2.121281968		
G° = -742.968180 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (MP2/6-31G*)

4.28				T.S. 14			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	
	Total Vibrations	338.2478	21.1649	118.3053	170.5054		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716		
	Rotation		3.7184	136.3457	12.4716		
	Totals	369.3285	369.3285	430.2053	195.4486		
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction Hv		369.3285				
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		241.0628				
C1	3.014539255		1.895139394		0.000692906		
C2	2.071847153		2.948996137		-0.000443690		
C3	0.716573457		2.682350741		-0.000918453		
C4	0.263054889		1.343528012		-0.000620366		
C5	1.218886373		0.291513598		0.000307490		
C6	2.602056727		0.576180538		0.000946353		
N7	-1.085669559		1.098136395		-0.000799323		
C8	-1.435683302		-0.172582310		-0.000160975		
N9	-0.631037184		-1.271867139		-0.000053436		
C10	0.663584640		-1.021427566		0.000087670		
N11	-2.801700489		-0.522924350		0.000166938		
N12	-3.587491829		0.450552343		0.000334696		
N13	-4.437108718		1.241268105		0.000790921		
N14	1.576558302		-2.090332761		0.000599978		
N15	1.048382258		-3.227126703		-0.000316130		
N16	0.706987124		-4.335278673		-0.000721734		
H17	4.076559686		2.127068955		0.001046330		
H18	2.419759504		3.979158166		-0.000585238		
H19	-0.026977269		3.474793997		-0.001467297		
H20	3.319063590		-0.240202914		0.001647234		
	G°= -742.967412 a.u.				G°= -742.906928 a.u.		

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (MP2/6-31G*)

T.S. 15					T.S. 16								
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm								
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	336.5664	20.9819	117.6497	169.4195			Total Vibrations	336.8436	20.9991	117.8652	169.2800	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	135.2702	12.4716			Rotation		3.7184	135.2787	12.4716	
	Totals		367.4641	428.4742	194.3628			Totals		367.7584	428.6982	194.2233	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	367.4641					Temp. Correction	Hv	367.7584			
	Entropy Correction	(Hv-TSv)	239.7145					Entropy Correction	(Hv-TSv)	239.9421			
C1	2.585873467	2.352975631	0.000000000				C1	3.536146088	0.792752192	0.000000000			
C2	1.406726832	3.126551886	0.000000000				C2	2.955492921	2.077192900	0.000000000			
C3	0.160409218	2.522429902	0.000000000				C3	1.579131300	2.229102611	0.000000000			
C4	0.080261642	1.115716339	0.000000000				C4	0.746549128	1.091997016	0.000000000			
C5	1.266379951	0.341400519	0.000000000				C5	1.343785499	-0.197137341	0.000000000			
C6	2.524571903	0.969564445	0.000000000				C6	2.743127997	-0.343307633	0.000000000			
H7	3.553694582	2.848117060	0.000000000				N7	-0.876147052	-1.089657549	0.000000000			
H8	1.478198094	4.211053007	0.000000000				C8	0.429155828	-1.303997652	0.000000000			
H9	-0.752198789	3.111964082	0.000000000				N9	0.885567678	-2.608149389	0.000000000			
H10	3.419389129	0.352869942	0.000000000				N10	-0.251788879	-3.304930379	0.000000000			
N11	1.154934158	-1.027210472	0.000000000				N11	-1.381986449	-2.987006756	0.000000000			
C12	-0.034150749	-1.604708889	0.000000000				H12	4.618526114	0.692745230	0.000000000			
N13	-0.096162157	-2.992935233	0.000000000				H13	3.594773166	2.956619366	0.000000000			
N14	1.183614789	-3.327531712	0.000000000				H14	1.110429088	3.209390726	0.000000000			
N15	2.176848784	-2.695976506	0.000000000				H15	3.175565596	-1.339895276	0.000000000			
C16	-1.150248152	0.370447729	0.000000000				C16	-1.356669052	0.191638269	0.000000000			
N17	-1.236460819	-0.939965431	0.000000000				N17	-0.623042073	1.273873475	0.000000000			
N18	-2.324115869	1.141612397	0.000000000				N18	-2.759079209	0.238176664	0.000000000			
N19	-3.383887255	0.470313799	0.000000000				N19	-3.231177164	1.398391044	0.000000000			
N20	-4.437347016	-0.012631051	0.000000000				N20	-3.813720027	2.400974001	0.000000000			
G° = -742.921701 a.u.					G° = -742.927381 a.u.								

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (MP2/6-31G*)

4.29					4.30						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1					Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	342.4106	19.5248	107.8856	160.3964		Total Vibrations	341.8665	19.6965	108.2953	160.6893	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	134.8025	12.4716		Rotation		3.7184	134.8520	12.4716	
Totals		371.8512	418.2424	185.3396		Totals		371.4788	418.7016	185.6326	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 371.8512 Entropy Correction (Hv-Tsv) 247.1522					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 371.4788 Entropy Correction (Hv-Tsv) 246.6429						
C1	-1.458764044	-3.017384037	-0.000010453			C1	3.619995915	0.641978903	0.000045549		
C2	-2.625024020	-2.230371928	0.000276990			C2	3.066949867	1.935978046	-0.000339361		
C3	-2.545664368	-0.844943051	-0.000056373			C3	1.691329125	2.113957771	-0.000248793		
C4	-1.275343099	-0.259316126	-0.000132851			C4	0.840199705	0.994754160	-0.000259244		
C5	-0.093065457	-1.026615218	-0.000221085			C5	1.408874525	-0.305350946	0.000451135		
C6	-0.201989981	-2.429981640	-0.000232321			C6	2.801907042	-0.479111969	0.000319794		
N7	-1.086994680	1.119043162	-0.000342782			N7	-0.535172896	1.217175235	-0.000005822		
C8	0.155718602	1.703101976	0.000528325			C8	-1.337294830	0.201205145	0.000062566		
N9	1.315208369	0.984068891	0.000941485			N9	-0.862213645	-1.108090308	-0.000023178		
C10	1.174245177	-0.317150064	0.000435896			C10	0.478573059	-1.392446202	0.000541543		
N11	-2.030847990	2.072503732	-0.000431319			N11	-1.571218624	-2.259805081	-0.000741100		
N12	-1.350389438	3.229433925	-0.000661659			N12	-0.650188006	-3.221051551	-0.000542708		
N13	-0.016334983	3.026160295	0.000616844			N13	0.610469456	-2.718054830	0.000160699		
N14	2.307957839	-1.147436148	0.000377640			N14	-2.728673147	0.276964602	0.000810797		
N15	3.399907533	-0.530936740	-0.000354361			N15	-3.163942317	1.453368993	0.000274906		
N16	4.474492281	-0.096706262	-0.000660702			N16	-3.713402351	2.473156909	-0.000365672		
H17	-1.543651902	-4.100686273	0.000135667			H17	4.699832653	0.518170225	-0.000026974		
H18	-3.600315847	-2.709826295	0.000609813			H18	3.722931182	2.802682990	-0.000559894		
H19	-3.428158820	-0.212490138	-0.000177634			H19	1.241720772	3.103217454	-0.000559492		
H20	0.700457190	-3.033952761	-0.000492636			H20	3.212699659	-1.485507903	0.000731780		
G°= -742.965203 a.u.					G°= -742.963936 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (MP2/6-31G*)

4.31						T.S. 17																																																																													
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm																																																																													
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>340.3695</td> <td>19.7760</td> <td>108.0344</td> <td>162.1041</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.5543</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>134.1141</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>370.0613</td> <td>417.7028</td> <td>187.0473</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	340.3695	19.7760	108.0344	162.1041		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Rotation		3.7184	134.1141	12.4716		Totals		370.0613	417.7028	187.0473		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>340.9765</td> <td>19.3793</td> <td>108.2510</td> <td>159.1600</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.5543</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>133.7470</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>370.2716</td> <td>417.5522</td> <td>184.1032</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	340.9765	19.3793	108.2510	159.1600		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Rotation		3.7184	133.7470	12.4716		Totals		370.2716	417.5522	184.1032	
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	340.3695	19.7760	108.0344	162.1041																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.5543	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	134.1141	12.4716																																																																															
Totals		370.0613	417.7028	187.0473																																																																															
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	340.9765	19.3793	108.2510	159.1600																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.5543	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	133.7470	12.4716																																																																															
Totals		370.2716	417.5522	184.1032																																																																															
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 370.0613 Entropy Correction (Hv-Tsv) 245.5232						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 370.2716 Entropy Correction (Hv-Tsv) 245.7784																																																																													
C1	3.252116290	-1.395090807	0.000020970			C1	3.134607483	-1.350848424	0.000000000																																																																										
C2	3.783487738	-0.072334905	-0.000352483			C2	3.444867979	0.019641115	0.000000000																																																																										
C3	2.947632261	1.013903757	-0.000411054			C3	2.437086117	0.976115927	0.000000000																																																																										
C4	1.529459604	0.843041078	-0.000188288			C4	1.111087861	0.535197452	0.000000000																																																																										
C5	1.005234613	-0.505854473	0.000362660			C5	0.779359737	-0.834444669	0.000000000																																																																										
C6	1.898152915	-1.617899089	0.000317191			C6	1.814551119	-1.783392614	0.000000000																																																																										
N7	0.765876968	1.951530680	-0.000474495			N7	-1.589078973	-0.297766828	0.000000000																																																																										
C8	-0.548318687	1.746418594	-0.000200840			C8	-0.629374666	-1.200998561	0.000000000																																																																										
N9	-1.127058034	0.464348853	0.000540518			N9	-0.979909819	-2.534372681	0.000000000																																																																										
C10	-0.383129987	-0.675517831	0.000533468			N10	-2.312225148	-2.475550342	0.000000000																																																																										
N11	-0.941379921	-1.938824224	0.001233349			N11	-3.062974969	-1.572297895	0.000000000																																																																										
N12	-2.184883891	-2.103496424	-0.000424933			H12	3.937732160	-2.082776623	0.000000000																																																																										
N13	-3.278731917	-2.497714612	-0.001683906			H13	4.483506295	0.339334656	0.000000000																																																																										
N14	-1.574958628	2.617547194	-0.000289779			H14	2.649222033	2.040969636	0.000000000																																																																										
N15	-2.698575881	1.899790239	0.000293764			H15	1.562742354	-2.839742243	0.000000000																																																																										
N16	-2.462546518	0.570095304	0.000779121			N16	0.032479667	1.425984590	0.000000000																																																																										
H17	3.932961841	-2.242509232	0.000219788			C17	-1.277731259	1.033019505	0.000000000																																																																										
H18	4.861002680	0.071097586	-0.000530293			N18	-2.049341163	2.113824801	0.000000000																																																																										
H19	3.322149784	2.033902811	-0.000745663			N19	-1.195149624	3.166682724	0.000000000																																																																										
H20	1.491881964	-2.625428170	0.000750951			N20	0.081924449	2.770135087	0.000000000																																																																										
G° = -742.937482 a.u.						G° = -742.925138 a.u.																																																																													

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (MP2/6-31G*)

T.S. 18					4.32								
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RMP2(FC) Basis set: 6-31G(D) Number of shells: 72 Number of basis functions: 248 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm								
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	340.2755	19.5091	109.1905	159.6805			Total Vibrations	345.5512	18.0359	99.3992	150.8355	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	133.7756	12.4716			Rotation		3.7184	133.3184	12.4716	
	Totals		369.7004	418.5203	184.6237			Totals		373.5029	408.2719	175.7787	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	369.7004					Temp. Correction	Hv	373.5029			
	Entropy Correction	(Hv-Tsv)	244.9186					Entropy Correction	(Hv-Tsv)	251.7766			
C1	3.322357596	-1.120277439	0.000000000				C1	3.349646069	-0.877216266	-0.000215332			
C2	3.526596998	0.270706183	0.000000000				C2	3.413413867	0.525680613	0.000113188			
C3	2.449970159	1.148585466	0.000000000				C3	2.252266640	1.291270107	0.000096822			
C4	1.146546186	0.629840727	0.000000000				C4	1.025815304	0.624036371	-0.000003774			
C5	0.941854032	-0.771747903	0.000000000				C5	0.941287182	-0.782375856	0.000049369			
C6	2.037054093	-1.646318106	0.000000000				C6	2.125104708	-1.534856035	-0.000258033			
H7	4.176973932	-1.791642298	0.000000000				N7	-0.196730073	1.326262169	-0.000060214			
H8	4.539260965	0.665028520	0.000000000				C8	-1.437135336	0.769937929	-0.000490116			
H9	2.592082785	2.226259976	0.000000000				N9	-1.494506888	-0.612559978	-0.000289626			
H10	1.856167945	-2.717950272	0.000000000				C10	-0.368239166	-1.390150277	0.000139237			
N11	-0.355641332	-1.276933787	0.000000000				N11	-0.349769008	2.668129086	0.000374432			
C12	-1.425286473	-0.524360355	0.000000000				N12	-1.664177474	2.878989752	0.000149012			
N13	-2.691028871	-1.063201449	0.000000000				N13	-2.364778814	1.710770121	-0.000121354			
N14	-2.406073047	-2.361473734	-0.000000000				N14	-2.593657250	-1.396276614	-0.000323484			
N15	-1.394495610	-2.957546249	-0.000000000				N15	-2.118195161	-2.639562588	0.000244245			
N16	-0.222322816	2.766121947	0.000000000				N16	-0.760592545	-2.661672177	0.000587412			
N17	-1.569442642	2.953193880	0.000000000				H17	4.268464534	-1.457129128	-0.000458501			
N18	-2.231456752	1.800480342	0.000000000				H18	4.379187134	1.023508098	0.000107383			
C19	-0.032311127	1.450299314	0.000000000				H19	2.276794498	2.376690441	0.000185597			
N20	-1.267420987	0.853350013	0.000000000				H20	2.059448706	-2.619587340	-0.000345597			
G° = -742.921250 a.u.					G° = -742.962065 a.u.								

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-311G*)

4.9				T.S. 1			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program			
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 89 Number of basis functions: 272 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 89 Number of basis functions: 272 Multiplicity: 1			
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Total Vibrations	305.0747	17.2290	96.0238	143.3029		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.1332	12.4716		
	Rotation		3.7184	134.1227	12.4716		
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Totals	332.2195	405.2797	405.2797	168.2461		
	Vibrational(v) Corrections:			Vibrational(v) Corrections:			
	Temp. Correction Hv	332.2195			330.2224		
	Entropy Correction (Hv-Tsv)	211.3853			210.2125		
C1	2.128028433	-2.401818718	0.000000000				C1
C2	0.860142322	-3.017014149	0.000000000				C2
C3	-0.286137023	-2.252674470	0.000000000				C3
C4	-0.186439648	-0.846439933	0.000000000				C4
C5	1.087351454	-0.224785151	0.000000000				C5
C6	2.246651689	-1.028764000	0.000000000				C6
C7	-1.313574313	0.036673891	0.000000000				C7
N8	-1.227410685	1.344473676	0.000000000				N8
N9	-0.006160731	1.936781331	-0.000000000				N9
C10	1.062983243	1.206392142	-0.000000000				C10
C11	2.585821195	2.088709055	0.000000000				C11
N12	-2.584044234	-0.559480286	0.000000000				N12
N13	-3.557966889	0.213869037	0.000000000				N13
N14	-4.526986525	0.785892154	0.000000000				N14
H15	3.021115168	-3.017585821	0.000000000				H15
H16	0.788917860	-4.099390649	0.000000000				H16
H17	-1.267301673	-2.711044592	0.000000000				H17
H18	3.222254843	-0.560201940	0.000000000				C18
	G° = -1041.200120 a.u.			G° = -1041.172890 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-311G*)

4.10					4.11								
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 89 Number of basis functions: 272 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 92 Number of basis functions: 300 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm								
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	311.6583	15.2570	82.4373	130.6384			Total Vibrations	338.6383	19.9840	112.5575	165.0009	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.1332	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	132.7571	12.4716			Rotation		3.7184	130.4970	12.4716	
	-----							-----					
	Totals		336.8311	390.3276	155.5816			Totals		368.5381	418.6088	189.9442	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction Hv		336.8311					Temp. Correction Hv		368.5381			
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		220.4550					Entropy Correction (Hv-Tsv)		243.7299			
C1	2.727461063		1.696768186		0.000000000		C1	0.704901242		0.000000000		3.302193951	
C2	1.772518345		2.724900139		0.000000000		C2	-0.704901242		0.000000000		3.302193951	
C3	0.422037462		2.426139801		0.000000000		C3	-1.407157433		0.000000000		2.115890159	
C4	0.012668198		1.086269713		0.000000000		C4	-0.706894125		0.000000000		0.892187772	
C5	0.969958921		0.038573929		0.000000000		C5	0.706894125		0.000000000		0.892187772	
C6	2.336788898		0.369980861		0.000000000		C6	1.407157433		0.000000000		2.115890159	
C7	-1.363819337		0.691622419		0.000000000		C7	-1.330943938		0.000000000		-0.398159254	
N8	-1.646964387		-0.643026654		0.000000000		N8	-0.676321566		0.000000000		-1.532869703	
N9	-0.780379378		-1.675687595		0.000000000		N9	0.676321566		0.000000000		-1.532869703	
C10	0.460938053		-1.323672334		0.000000000		C10	1.330943938		0.000000000		-0.398159254	
C11	1.596150165		-2.654161659		0.000000000		N11	2.736992235		0.000000000		-0.420668128	
N12	-2.506773819		1.349663315		0.000000000		N12	-2.736992235		0.000000000		-0.420668128	
N13	-3.475323173		0.395183232		0.000000000		N13	3.274319395		0.000000000		-1.540167386	
N14	-2.989670521		-0.802539902		0.000000000		N14	3.893419797		0.000000000		-2.481146502	
H15	3.783448161		1.943552155		0.000000000		N15	-3.274319395		0.000000000		-1.540167386	
H16	2.096000221		3.760157633		0.000000000		N16	-3.893419797		0.000000000		-2.481146502	
H17	-0.331215930		3.205174420		0.000000000		H17	1.240055393		0.000000000		4.245878733	
H18	3.079684081		-0.416779066		0.000000000		H18	-1.240055393		0.000000000		4.245878733	
							H19	-2.490102353		0.000000000		2.105407534	
							H20	2.490102353		0.000000000		2.105407534	
G° = -1041.205680 a.u.					G° = -745.202758 a.u.								

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-311G*)

T.S. 2						4.1							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 92 Number of basis functions: 300 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 92 Number of basis functions: 300 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	337.2764	19.6471	110.0299	162.8842			Total Vibrations	345.1629	17.9725	98.8902	152.4652	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	135.4239	12.4716			Rotation		3.7184	134.8469	12.4716	
	Totals		366.8393	421.0081	187.8275			Totals		373.0511	409.2914	177.4084	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	366.8393					Temp. Correction	Hv	373.0511			
	Entropy Correction	(Hv-TSv)	241.3157					Entropy Correction	(Hv-TSv)	251.0209			
C1	1.786137082	-2.937411122	0.000000000				C1	-1.730623952	-2.907404200	0.000000000			
C2	0.441086963	-3.352409432	0.000000000				C2	-2.831594280	-2.036287925	0.000000000			
C3	-0.582727809	-2.426419251	0.000000000				C3	-2.644317303	-0.665241273	0.000000000			
C4	-0.277703255	-1.051329479	0.000000000				C4	-1.341986493	-0.148708941	0.000000000			
C5	1.074885612	-0.639188367	0.000000000				C5	-0.226789102	-1.020536936	0.000000000			
C6	2.106356038	-1.594409179	0.000000000				C6	-0.439715530	-2.409827748	0.000000000			
C7	-1.271475710	-0.008939932	0.000000000				C7	-1.049085982	1.254531375	0.000000000			
N8	-0.989498996	1.269827161	0.000000000				N8	0.259206351	1.637393852	0.000000000			
N9	0.299491547	1.623409151	0.000000000				N9	1.356647966	0.852056843	0.000000000			
C10	1.302185131	0.780162381	0.000000000				C10	1.101125235	-0.424901350	0.000000000			
N11	2.595430404	1.289280208	0.000000000				N11	2.173579872	-1.327109832	0.000000000			
N12	2.440005066	2.586997870	0.000000000				N12	3.315928364	-0.834271777	0.000000000			
N13	1.550832893	3.330175090	0.000000000				N13	4.396964482	-0.524494104	0.000000000			
N14	-2.614680373	-0.416931562	0.000000000				N14	-1.791999805	2.346595315	0.000000000			
H15	2.576441239	-3.680611051	0.000000000				N15	-0.916147932	3.382572443	0.000000000			
H16	0.207810045	-4.411882041	0.000000000				N16	0.317045186	2.985533208	0.000000000			
H17	-1.619425078	-2.739992887	0.000000000				H17	-1.892884623	-3.979696058	0.000000000			
H18	3.135118224	-1.256034280	0.000000000				H18	-3.837762278	-2.441532980	0.000000000			
N19	-3.471636161	0.481833353	0.000000000				H19	-3.482933478	0.020843086	0.000000000			
N20	-4.348859915	1.188006808	0.000000000				H20	0.412933423	-3.077283701	0.000000000			
$G^\circ = -745.176077$ a.u.						$G^\circ = -745.209888$ a.u.							

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-311G*)

T.S. 3					4.13								
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 92 Number of basis functions: 300 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 92 Number of basis functions: 300 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm								
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	342.3831	17.7191	97.6458	150.5369			Total Vibrations	347.8917	16.6250	89.9157	143.2536	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	133.7124	12.4716			Rotation		3.7184	127.5492	12.4716	
	Totals		370.0179	406.9125	175.4802			Totals		374.4325	393.0191	168.1968	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	370.0179					Temp. Correction	Hv	374.4325			
	Entropy Correction	(Hv-Tsv)	248.6970					Entropy Correction	(Hv-Tsv)	257.2539			
C1	3.305396903	-1.008494997	0.000000000				C1	0.000054581	-0.700588369	3.427462846			
C2	3.473128736	0.383920013	0.000000000				C2	-0.000054581	0.700588369	3.427462846			
C3	2.374831538	1.228571232	0.000000000				C3	-0.000102249	1.406051216	2.233950857			
C4	1.086269950	0.680508614	0.000000000				C4	-0.000048081	0.708807627	1.020206414			
C5	0.914880479	-0.725523822	0.000000000				C5	0.000048081	-0.708807627	1.020206414			
C6	2.037032348	-1.565204090	0.000000000				C6	0.000102249	-1.406051216	2.233950857			
C7	-0.107450258	1.485629600	0.000000000				C7	-0.000055704	1.389500742	-0.256399674			
N8	-1.320115113	0.863050251	0.000000000				N8	0.000002643	0.678084897	-1.416964933			
N9	-1.500780073	-0.471120446	0.000000000				N9	-0.000002643	-0.678084897	-1.416964933			
C10	-0.441053962	-1.251027145	0.000000000				C10	0.000055704	-1.389500742	-0.256399674			
N11	-0.706216911	-2.591890729	0.000000000				N11	-0.000074768	2.665612022	-0.599625018			
N12	-2.028614002	-2.674094935	0.000000000				N12	0.000137442	2.695484273	-1.953454425			
N13	-2.821186019	-1.797393500	0.000000000				N13	0.000105555	1.510833715	-2.478561470			
N14	-0.337467109	2.786763860	0.000000000				N14	-0.000105555	-1.510833715	-2.478561470			
N15	-1.683752194	2.928326619	0.000000000				N15	-0.000137442	-2.695484273	-1.953454425			
N16	-2.300304958	1.786883540	0.000000000				N16	0.000074768	-2.665612022	-0.599625018			
H17	4.175357409	-1.655771283	0.000000000				H17	0.000099514	-1.239401979	4.368429401			
H18	4.472896281	0.804378284	0.000000000				H18	-0.000099514	1.239401979	4.368429401			
H19	2.490165868	2.305902420	0.000000000				H19	-0.000177871	2.489474044	2.220488853			
H20	1.892420691	-2.638458479	0.000000000				H20	0.000177871	-2.489474044	2.220488853			
G°= -745.171525 a.u.					G°= -745.189467 a.u.								

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-311G*)

4.15				T.S. 4			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 89 Number of basis functions: 297 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 89 Number of basis functions: 297 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	
	Total Vibrations	307.4710	19.7005	111.5495	160.9928		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716		
	Rotation		3.7184	136.2588	12.4716		
	Totals		337.0873	423.4210	185.9360		
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction	Hv	337.0873				
	Entropy Correction	(Hv-Tsv)	210.8443				
N1	0.754000017	-3.291920623	0.000000000				
C2	-0.599970190	-3.285305177	0.000000000				
C3	-1.368048823	-2.140211959	0.000000000				
C4	-0.707205187	-0.898650144	0.000000000				
C5	0.701278597	-0.889546176	0.000000000				
C6	1.378363960	-2.130684893	0.000000000				
C7	-1.341525094	0.387664084	0.000000000				
N8	-0.684779408	1.521077151	0.000000000				
N9	0.667714317	1.528961709	0.000000000				
C10	1.329698028	0.396412872	0.000000000				
N11	2.731470386	0.419831436	0.000000000				
N12	3.267878676	1.541677994	0.000000000				
N13	3.888451172	2.480666456	0.000000000				
H14	-1.069860719	-4.264391495	0.000000000				
H15	-2.449735498	-2.187215293	0.000000000				
H16	2.463776627	-2.150565016	0.000000000				
N17	-2.744683510	0.399200054	0.000000000				
N18	-3.291257221	1.515560276	0.000000000				
N19	-3.917327022	2.451245570	0.000000000				
	G°= -761.251300 a.u.						
C1	1.063946588	0.672264268	0.000000000				
C2	-0.295721848	1.041543364	0.000000000				
C3	-0.606276450	2.419226260	0.000000000				
C4	1.335422178	-0.740531296	0.000000000				
N5	0.351330538	-1.606310162	0.000000000				
N6	-0.947593393	-1.290126245	0.000000000				
C7	-1.267292675	-0.018935483	0.000000000				
N8	2.638264754	-1.211652942	0.000000000				
N9	2.515880636	-2.515973628	0.000000000				
N10	1.639593593	-3.274463110	0.000000000				
N11	-2.616447751	0.355922381	0.000000000				
H12	-1.644172305	2.737565265	0.000000000				
N13	0.313578584	3.366387249	0.000000000				
C14	1.612330053	2.992890475	0.000000000				
H15	2.331911992	3.806285160	0.000000000				
C16	2.039373156	1.679389675	0.000000000				
H17	3.090881768	1.421731797	0.000000000				
N18	-3.451218421	-0.565692722	0.000000000				
N19	-4.310432464	-1.292471648	0.000000000				
	G°= -761.223608 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-311G*)

T.S. 5				4.16			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program			
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 89 Number of basis functions: 297 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 89 Number of basis functions: 297 Multiplicity: 1			
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		
-----	-----	-----	-----	-----	-----		
Total Vibrations	305.9364	19.3568	109.0125	158.9683			
Ideal Gas		2.4789					
Translation		3.7184	175.6127	12.4716			
Rotation		3.7184	135.4187	12.4716			
-----	-----	-----	-----	-----	-----		
Totals	335.2089	420.0439		183.9115			
Vibrational(v) Corrections:				Vibrational(v) Corrections:			
Temp. Correction	Hv	335.2089					
Entropy Correction	(Hv-Tsv)	209.9729					
C1	0.455478774	-3.317338518	0.000000000			N1	-1.552107544
C2	-0.596945837	-2.422993724	0.000000000			C2	-2.642325238
C3	-0.298900226	-1.050025676	0.000000000			C3	-2.598325902
C4	1.055928668	-0.664235648	0.000000000			C4	-1.342533631
C5	-1.276424244	0.009324786	0.000000000			C5	-0.186789506
N6	-0.960975983	1.279971873	0.000000000			C6	-0.363014424
N7	0.333287165	1.609393497	0.000000000			C7	-1.120767956
C8	1.323260931	0.746530914	0.000000000			N8	0.170040304
N9	-2.622967520	-0.376672945	0.000000000			N9	1.306250136
N10	2.621727484	1.227617998	0.000000000			C10	1.113769268
N11	2.490475900	2.532244131	0.000000000			N11	-1.913159392
N12	1.611097234	3.286205410	0.000000000			N12	-1.086942273
H13	0.267408877	-4.387038947	0.000000000			N13	0.164714915
H14	-1.624751187	-2.763427418	0.000000000			N14	2.221540286
C15	2.045108728	-1.668863633	0.000000000			N15	3.342539565
H16	3.093347516	-1.387559750	0.000000000			N16	4.409164224
N17	1.757934683	-2.958287220	0.000000000			H17	-3.596842156
N18	-3.466698203	0.536164455	0.000000000			H18	-3.501420790
N19	-4.332601614	1.255310674	0.000000000			H19	0.503905729
G°= -761.223431 a.u.				G°= -761.257490 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-311G*)

4.17						T.S. 6							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 89 Number of basis functions: 297 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 89 Number of basis functions: 297 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	313.6990	17.7002	97.9029	148.6240			Total Vibrations	311.1188	17.4118	96.5342	146.4436	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716			Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
	Rotation		3.7184	134.8500	12.4716			Rotation		3.7184	133.6880	12.4716	
	Totals		341.3150	408.3655	173.5672			Totals		338.4464	405.8348	171.3869	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	341.3150					Temp. Correction	Hv	338.4464			
	Entropy Correction	(Hv-Tsv)	219.5608					Entropy Correction	(Hv-Tsv)	217.4467			
C1	-1.657747552	-2.915533312	0.000000000				C1	3.444500784	0.305154334	0.000000000			
N2	-2.758846530	-2.140648016	0.000000000				C2	2.388526450	1.204098029	0.000000000			
C3	-2.596320920	-0.827187803	0.000000000				C3	1.090662371	0.687360426	0.000000000			
C4	-1.331065870	-0.214693885	0.000000000				C4	0.921637084	-0.715055560	0.000000000			
C5	-0.182821202	-1.033670954	0.000000000				C5	-0.103745849	1.491362853	0.000000000			
C6	-0.363384041	-2.423213462	0.000000000				N6	-1.313448271	0.860925667	0.000000000			
C7	-1.112093104	1.200825623	0.000000000				N7	-1.489854795	-0.475169757	0.000000000			
N8	0.181004456	1.639636613	0.000000000				C8	-0.426964523	-1.254387729	0.000000000			
N9	1.311771676	0.904440654	0.000000000				N9	-0.339486532	2.790424071	0.000000000			
C10	1.121855560	-0.382837000	0.000000000				N10	-1.685138935	2.925092879	0.000000000			
N11	-1.900367433	2.258506527	0.000000000				N11	-2.295514737	1.778050150	0.000000000			
N12	-1.068264172	3.332132030	0.000000000				N12	-0.688154833	-2.591863706	0.000000000			
N13	0.179845039	2.989209837	0.000000000				N13	-2.013845515	-2.675831871	0.000000000			
N14	2.226784131	-1.239726617	0.000000000				N14	-2.801207191	-1.793469552	0.000000000			
N15	3.349670680	-0.700752609	0.000000000				H15	4.468880952	0.666085450	0.000000000			
N16	4.416661833	-0.347606875	0.000000000				H16	2.554246002	2.274373205	0.000000000			
H17	-1.836894905	-3.986534661	0.000000000				C17	2.069022645	-1.524891528	0.000000000			
H18	-3.490756321	-0.211778128	0.000000000				H18	1.964296948	-2.605013542	0.000000000			
H19	0.489296247	-3.090163255	0.000000000				N19	3.299613998	-1.032056463	0.000000000			
G° = -761.256065 a.u.						G° = -761.218221 a.u.							

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-311G*)

T.S. 7				4.18			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 89 Number of basis functions: 297 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 89 Number of basis functions: 297 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	
	Total Vibrations	310.9558	17.4273	96.5739	146.5977		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716		
	Rotation		3.7184	133.6990	12.4716		
	Totals	338.2988	405.8856	171.5410			
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction Hv	338.2988					
	Entropy Correction (Hv-Tsv)	217.2840					
C1	0.915540833	-0.737246586	0.000000000				N1
C2	1.094283827	0.662889415	0.000000000				C2
C3	2.404904094	1.167677657	0.000000000				C3
C4	-0.445287641	-1.257106492	0.000000000				C4
N5	-1.494991187	-0.464076505	0.000000000				C5
N6	-1.304446323	0.869008014	0.000000000				C6
C7	-0.086070065	1.484996130	0.000000000				C7
N8	-0.719307904	-2.592040240	0.000000000				N8
N9	-2.044847096	-2.661954381	0.000000000				C9
N10	-2.824248688	-1.773165653	0.000000000				N10
N11	-0.307300222	2.786238880	0.000000000				N11
N12	-1.653762797	2.936169827	0.000000000				N12
N13	-2.277904338	1.799664233	0.000000000				N13
H14	2.568226771	2.240985586	0.000000000				N14
N15	3.476065877	0.387709471	0.000000000				H15
C16	3.292781443	-0.944344085	0.000000000				H16
H17	4.197893935	-1.544136325	0.000000000				H17
C18	2.047797235	-1.556163377	0.000000000				N18
H19	1.945379670	-2.633940751	0.000000000				N19
G° = -761.217204 a.u.				G° = -761.235990 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-311G*)

4.20				T.S. 8			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 89 Number of basis functions: 297 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 89 Number of basis functions: 297 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Total Vibrations	307.1261	19.6773	111.0434	161.0554		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716		
	Rotation		3.7184	136.1433	12.4716		
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Totals		336.7192	422.7994	185.9987		
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction Hv		336.7192				
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		210.6616				
C1	0.790383544	-3.181474125	0.000000000				
C2	-0.618008410	-3.291296101	0.000000000				
C3	-1.374880155	-2.143339469	0.000000000				
C4	-0.704385087	-0.903078157	0.000000000				
C5	0.706477424	-0.905862896	0.000000000				
N6	1.444429833	-2.036015493	0.000000000				
C7	-1.339942564	0.379373362	0.000000000				
N8	-0.686265511	1.514208135	0.000000000				
N9	0.664919860	1.517403280	0.000000000				
C10	1.335947318	0.388649565	0.000000000				
N11	-2.745249696	0.388684208	0.000000000				
N12	2.733512290	0.419785079	0.000000000				
N13	3.259020566	1.545505956	0.000000000				
N14	3.878300898	2.486556571	0.000000000				
H15	1.403024786	-4.079982461	0.000000000				
H16	-1.082144235	-4.271158414	0.000000000				
H17	-2.457973278	-2.170054181	0.000000000				
N18	-3.292607193	1.504094643	0.000000000				
N19	-3.918412432	2.440257904	0.000000000				
	G°= -761.250852 a.u.						
C1	-0.215165671	-3.272233856	0.000440507				
C2	-1.600920021	-3.009382658	0.000136056				
C3	-1.056031731	-0.686653615	-0.000460438				
C4	0.305243983	-1.054669774	-0.000180993				
N5	0.718631147	-2.337506074	0.000157629				
C6	-1.343005135	0.719524479	-0.000297121				
N7	-0.369841573	1.596661784	0.000098884				
N8	0.930571878	1.290545253	0.000222859				
C9	1.271042321	0.023644196	0.000017327				
N10	-2.653543850	1.176214882	-0.000396461				
N11	-2.546882051	2.480399273	0.000178627				
N12	-1.682318893	3.252290475	0.000580640				
N13	2.620661399	-0.332175559	0.000104502				
H14	0.141554966	-4.299471910	0.001040972				
H15	-2.306763620	-3.832409233	0.000492014				
C16	-2.029953254	-1.700919719	-0.000442081				
H17	-3.079955125	-1.434068053	-0.000735821				
N18	3.439628417	0.602069254	-0.000077218				
N19	4.294222215	1.335799981	-0.000308992				
	G°= -761.223340 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-311G*)

T.S. 9						4.21							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 89 Number of basis functions: 297 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 89 Number of basis functions: 297 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	305.3482	19.3585	108.5457	159.1396			Total Vibrations	313.5040	17.6550	97.2965	148.6306	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716			Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
	Rotation		3.7184	135.3006	12.4716			Rotation		3.7184	134.7191	12.4716	
	----- Totals		334.6225	419.4589	184.0828			----- Totals		341.0748	407.6283	173.5739	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	334.6225					Temp. Correction	Hv	341.0748			
	Entropy Correction	(Hv-Tsv)	209.5608					Entropy Correction	(Hv-Tsv)	219.5404			
C1	1.772849830	-2.840135801	0.000000000				C1	-1.423879925	-2.951611467	0.000000000			
C2	0.450451412	-3.328270988	0.000000000				C2	-2.635134396	-2.236121341	0.000000000			
C3	-0.591434186	-2.428479949	0.000000000				C3	-2.597685909	-0.856765235	0.000000000			
C4	-0.286670230	-1.053592289	0.000000000				C4	-1.342062712	-0.231660887	0.000000000			
C5	1.074330314	-0.674348592	0.000000000				C5	-0.184721463	-1.039640907	0.000000000			
N6	2.088498129	-1.557091909	0.000000000				N6	-0.229010884	-2.380780060	0.000000000			
C7	-1.269338533	-0.003567729	0.000000000				C7	-1.137924993	1.185534110	0.000000000			
N8	-0.964247444	1.268726712	0.000000000				N8	0.146439163	1.641187666	0.000000000			
N9	0.329107979	1.598336223	0.000000000				N9	1.288430718	0.922362976	0.000000000			
C10	1.332245731	0.748345900	0.000000000				C10	1.119188582	-0.370324336	0.000000000			
N11	-2.615866976	-0.398728760	0.000000000				N11	-1.944014945	2.231013553	0.000000000			
N12	2.621365518	1.250039937	0.000000000				N12	-1.129004394	3.315796590	0.000000000			
N13	2.462475171	2.551482949	0.000000000				N13	0.125141942	2.989928329	0.000000000			
N14	1.566390734	3.287641850	0.000000000				N14	2.233177258	-1.206617291	0.000000000			
H15	2.608655265	-3.535614320	0.000000000				N15	3.344682227	-0.646418323	0.000000000			
H16	0.269030186	-4.397156623	0.000000000				N16	4.410102312	-0.285671824	0.000000000			
H17	-1.625684407	-2.751379739	0.000000000				H17	-1.431671433	-4.038316677	0.000000000			
N18	-3.463504348	0.509794343	0.000000000				H18	-3.578529512	-2.770065779	0.000000000			
N19	-4.330876917	1.227576850	0.000000000				H19	-3.498077939	-0.253688477	0.000000000			
	G° = -761.221506 a.u.							G° = -761.256887 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-311G*)

4.22				T.S. 10							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 89 Number of basis functions: 297 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 89 Number of basis functions: 297 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	313.3953	17.6872	97.3851	148.6835		Total Vibrations	310.6123	17.3974	96.1131	146.6679	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
Rotation		3.7184	134.7403	12.4716		Rotation		3.7184	133.5822	12.4716	
Totals		340.9983	407.7380	173.6267		Totals		337.9254	405.3079	171.6111	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 340.9983 Entropy Correction (Hv-Tsv) 219.4312				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 337.9254 Entropy Correction (Hv-Tsv) 217.0829							
C1	-1.630471763	-2.939725390	-0.000008662			C1	3.193034766	-1.050275918	0.000000000		
C2	-2.714422285	-2.045746127	0.000053196			C2	3.454114139	0.330142662	0.000000000		
N3	-2.589465799	-0.726224158	0.000060431			C3	2.391449239	1.212556811	0.000000000		
C4	-1.344792266	-0.229230967	0.000009629			C4	1.093744050	0.682973530	0.000000000		
C5	-0.181247312	-1.035703841	-0.000047852			C5	0.940510873	-0.722767502	0.000000000		
C6	-0.347598145	-2.430147342	-0.000057830			N6	1.974058943	-1.572082867	0.000000000		
C7	-1.126824483	1.194656502	0.000012611			C7	-0.097750671	1.487273326	0.000000000		
N8	0.169781654	1.631787791	-0.000015970			N8	-1.305808929	0.858694923	0.000000000		
N9	1.305776609	0.903726796	-0.000030945			N9	-1.479431131	-0.475837301	0.000000000		
C10	1.117237240	-0.383189343	-0.000062951			C10	-0.422289353	-1.264470193	0.000000000		
N11	-1.911547268	2.256158121	0.000049443			N11	-0.330630625	2.787572706	0.000000000		
N12	-1.077912571	3.324322536	-0.000041243			N12	-1.677612162	2.922919928	0.000000000		
N13	0.171900923	2.978028901	-0.000013937			N13	-2.289271466	1.778318875	0.000000000		
N14	2.227377678	-1.237256298	-0.000064510			N14	-0.691613527	-2.599350448	0.000000000		
N15	3.347253821	-0.693329612	0.000022769			N15	-2.018076232	-2.668917303	0.000000000		
N16	4.412417284	-0.333763539	0.000123939			N16	-2.801770896	-1.783452604	0.000000000		
H17	-1.808351750	-4.008879774	-0.000013137			H17	4.013503465	-1.762573519	0.000000000		
H18	-3.733461850	-2.424034592	0.000098312			H18	4.477334944	0.687959671	0.000000000		
H19	0.521451382	-3.076720362	-0.000103847			H19	2.533375520	2.286956181	0.000000000		
G° = -761.255421 a.u.				G° = -761.216042 a.u.							

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-311G*)

T.S. 11				4.23			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 89 Number of basis functions: 297 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 89 Number of basis functions: 297 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	
	Total Vibrations	310.7233	17.3959	96.0107	146.6252		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716		
	Rotation		3.7184	133.5898	12.4716		
	Totals		338.0350	405.2132	171.5684		
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction	Hv	338.0350				
	Entropy Correction	(Hv-Tsv)	217.2207				
C1	3.376353877	-0.420645598	0.000000000				C1
C2	3.290645474	0.980372736	0.000000000				C2
C3	0.914836647	0.739232532	0.000000000				N3
C4	1.114050790	-0.662303633	0.000000000				C4
N5	2.325498152	-1.231371188	0.000000000				C5
C6	-0.442626347	1.253853107	0.000000000				C6
N7	-1.490370033	0.459588740	0.000000000				C7
N8	-1.291814745	-0.872473075	0.000000000				N8
C9	-0.072930980	-1.491948990	0.000000000				C9
N10	-0.721353179	2.589840230	0.000000000				N10
N11	-2.046231406	2.655651683	0.000000000				N11
N12	-2.823401942	1.764313642	0.000000000				N12
N13	-0.298809820	-2.792923051	0.000000000				N13
N14	-1.643014003	-2.937970430	0.000000000				N14
N15	-2.265777648	-1.797906248	0.000000000				H15
H16	4.347427826	-0.908386770	0.000000000				H16
H17	4.193749741	1.579454278	0.000000000				H17
C18	2.041713076	1.572084865	0.000000000				N18
H19	1.913489587	2.647810250	0.000000000				N19
G° = -761.216762 a.u.				G° = -761.234968 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-311G*)

4.25					T.S. 12								
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program								
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 92 Number of basis functions: 300 Multiplicity: 1					Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 92 Number of basis functions: 300 Multiplicity: 1								
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm								
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Total Vibrations	339.1756	19.8785	109.7791	164.3643			Total Vibrations	337.0535	19.6061	109.1700	162.3610	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	130.5174	12.4716			Rotation		3.7184	135.3019	12.4716	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Totals		368.9699	415.8507	189.3075			Totals		366.5754	420.0262	187.3043	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 368.9699 Entropy Correction (Hv-Tsv) 244.9840					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 366.5754 Entropy Correction (Hv-Tsv) 241.3446								
C1	-0.706541634	0.000000000	3.716461745				C1	3.625311312	0.563291217	0.000000000			
C2	0.706541634	0.000000000	3.716461745				C2	3.129636339	1.882002312	0.000000000			
C3	1.407620166	0.000000000	2.531320526				C3	1.770821991	2.121067175	0.000000000			
C4	0.712431035	0.000000000	1.302320577				C4	0.863034540	1.043306140	0.000000000			
C5	-0.712431035	0.000000000	1.302320577				C5	1.375677009	-0.287063021	0.000000000			
C6	-1.407620166	0.000000000	2.531320526				C6	2.762319862	-0.514367956	0.000000000			
N7	1.404281660	0.000000000	0.126195768				N7	-0.486134215	1.279988359	0.000000000			
C8	0.721127368	0.000000000	-0.984204817				C8	-1.302812014	0.268435777	0.000000000			
C9	-0.721127368	0.000000000	-0.984204817				N9	-2.690491286	0.434154447	0.000000000			
N10	-1.404281660	0.000000000	0.126195768				H10	4.696576525	0.393450643	0.000000000			
N11	-1.358037664	0.000000000	-2.233634137				H11	3.824031097	2.715252876	0.000000000			
N12	-2.599137627	0.000000000	-2.211604936				H12	1.366935283	3.126966404	0.000000000			
N13	-3.719036926	-0.000000000	-2.332597122				H13	3.125080837	-1.535828455	0.000000000			
N14	1.358037664	0.000000000	-2.233634137				N14	0.470691582	-1.310452205	0.000000000			
N15	2.599137627	0.000000000	-2.211604936				C15	-0.818912749	-1.096075041	0.000000000			
N16	3.719036926	0.000000000	-2.332597122				N16	-1.672326008	-2.183155525	0.000000000			
H17	-1.240970044	0.000000000	4.660559205				N17	-0.863779709	-3.217059025	0.000000000			
H18	1.240970044	0.000000000	4.660559205				N18	0.302636859	-3.311583198	0.000000000			
H19	2.491470409	0.000000000	2.505535602				N19	-3.096550246	1.608579205	0.000000000			
H20	-2.491470409	0.000000000	2.505535602				N20	-3.598772904	2.616182074	0.000000000			
G°= -745.232452 a.u.					G°= -745.202646 a.u.								

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-311G*)

4.26					T.S. 13								
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 92 Number of basis functions: 300 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 92 Number of basis functions: 300 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm								
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	344.4647	18.1998	99.7712	152.9314			Total Vibrations	342.3601	17.8298	97.7182	151.1030	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	134.8300	12.4716			Rotation		3.7184	133.7876	12.4716	
	Totals		372.5803	410.1555	177.8747			Totals		370.1057	407.0601	176.0462	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction HV		372.5803					Temp. Correction HV		370.1057			
	Entropy Correction (HV-Tsv)		250.2924					Entropy Correction (HV-Tsv)		248.7407			
C1	2.879038616	-2.125847467	0.000000000				C1	3.148636079	-1.437336345	0.000000000			
C2	3.514449318	-0.873729135	0.000000000				C2	3.485522297	-0.076217415	0.000000000			
C3	2.769809738	0.294311880	0.000000000				C3	2.496725474	0.895396997	0.000000000			
C4	1.378207480	0.196376864	0.000000000				C4	1.162527220	0.491528282	0.000000000			
C5	0.709175547	-1.051540624	0.000000000				C5	0.803238784	-0.876132256	0.000000000			
C6	1.499222797	-2.215449164	0.000000000				C6	1.823344594	-1.838102700	0.000000000			
N7	0.536567103	1.306521959	0.000000000				N7	0.091020384	1.389547322	0.000000000			
C8	-0.822042408	1.224734532	0.000000000				C8	-1.224139791	1.027305553	0.000000000			
C9	-1.401077730	-0.095454057	0.000000000				N9	0.150412996	2.735118194	0.000000000			
N10	-0.667562291	-1.165762673	0.000000000				N10	-1.082269883	3.146221006	0.000000000			
N11	0.877974368	2.610698874	0.000000000				N11	-1.961048027	2.122885729	0.000000000			
N12	-0.243033302	3.269455942	0.000000000				H12	3.933468185	-2.185535274	0.000000000			
N13	-1.314839182	2.453379885	0.000000000				H13	4.527270481	0.223796353	0.000000000			
N14	-2.794815190	-0.143379733	0.000000000				H14	2.732229429	1.952249718	0.000000000			
N15	-3.295895978	-1.282496743	0.000000000				H15	1.546557949	-2.885616027	0.000000000			
N16	-3.878346310	-2.244581835	0.000000000				N16	-0.529164490	-1.238455929	0.000000000			
H17	3.476590415	-3.030801944	0.000000000				C17	-1.516274293	-0.382520460	0.000000000			
H18	4.597187697	-0.816570856	0.000000000				N18	-2.811025475	-0.849265222	0.000000000			
H19	3.235451570	1.271851196	0.000000000				N19	-2.669373043	-2.156338336	0.000000000			
H20	0.989725646	-3.171745104	0.000000000				N20	-1.733839351	-2.853773437	0.000000000			
	G°= -745.231481 a.u.						G°= -745.200284 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-311G*)

4.27					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 92 Number of basis functions: 300 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	349.2549	16.3537	87.9950	142.1163	
Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	127.4971	12.4716	
Totals		375.5243	391.0464	167.0595	
Vibrational(v) Corrections:					
Temp. Correction		Hv	375.5243		
Entropy Correction (Hv-TSv)			258.9338		
C1	-0.699676095	0.000000000		3.339330764	
C2	0.699676095	0.000000000		3.339330764	
C3	1.408118950	0.000000000		2.146412770	
C4	0.702966711	0.000000000		0.943755702	
C5	-0.702966711	0.000000000		0.943755702	
C6	-1.408118950	0.000000000		2.146412770	
N7	1.339762192	0.000000000		-0.307878199	
C8	0.717107818	0.000000000		-1.522940315	
C9	-0.717107818	0.000000000		-1.522940315	
N10	-1.339762192	0.000000000		-0.307878199	
N11	2.674105527	0.000000000		-0.530427301	
N12	2.821878974	0.000000000		-1.814339460	
N13	1.634267582	0.000000000		-2.467567406	
N14	-1.634267582	0.000000000		-2.467567406	
N15	-2.821878974	0.000000000		-1.814339460	
N16	-2.674105527	0.000000000		-0.530427301	
H17	-1.240649683	0.000000000		4.278523716	
H18	1.240649683	0.000000000		4.278523716	
H19	2.490195282	0.000000000		2.123609327	
H20	-2.490195282	0.000000000		2.123609327	
G° = -745.228096 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-311G*)

4.28				T.S. 14			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program			
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 92 Number of basis functions: 300 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 92 Number of basis functions: 300 Multiplicity: 1			
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		
-----	-----	-----	-----	-----	-----		
Total Vibrations	340.9468	19.7735	110.3413	162.6293			
Ideal Gas		2.4789					
Translation		3.7184	175.5543	12.4716			
Rotation		3.7184	136.3034	12.4716			
-----	-----	-----	-----	-----	-----		
Totals	370.6361	422.1990	187.5725				
Vibrational(v) Corrections:				Vibrational(v) Corrections:			
Temp. Correction	Hv	370.6361					
Entropy Correction (Hv-Tsv)		244.7575					
C1	3.028800397	1.873723566	0.000000000			C1	3.391175275 -1.207533187 0.000680332
C2	2.089611400	2.929995445	0.000000000			C2	3.799577050 0.151746719 -0.000401753
C3	0.737300706	2.676657790	0.000000000			C3	2.881329702 1.169310853 -0.000965147
C4	0.266772423	1.342974993	0.000000000			C4	1.488056885 0.884351320 -0.000386217
C5	1.217112876	0.283310100	0.000000000			C5	1.086475498 -0.494205885 0.000453313
C6	2.600575994	0.566206682	0.000000000			C6	2.058497139 -1.527368361 0.001042422
N7	-1.074624776	1.100175433	0.000000000			H7	4.139164964 -1.992748999 0.001144711
C8	-1.438310411	-0.160434336	0.000000000			H8	4.859360105 0.385537769 -0.000777648
N9	-0.640941981	-1.254543959	0.000000000			H9	3.177428648 2.211546377 -0.001856812
C10	0.651739854	-1.027399641	0.000000000			H10	1.730509470 -2.560191756 0.001865916
N11	-2.806060140	-0.490600126	0.000000000			N11	-1.133423820 0.305522719 0.000622649
N12	-3.592350270	0.470168732	0.000000000			C12	-0.667127045 1.585890891 0.000012855
N13	-4.415668004	1.238831555	0.000000000			N13	-1.669417030 2.535286950 -0.000087676
N14	1.545082835	-2.106746370	0.000000000			N14	-2.790117747 1.859511782 0.000523241
N15	1.031141750	-3.240260745	0.000000000			N15	-2.935860359 0.672575430 0.001019976
N16	0.700905353	-4.314899795	0.000000000			N16	0.612374552 1.914681913 -0.000751134
H17	4.089795255	2.098556058	0.000000000			C17	-0.309708593 -0.732039893 0.000448261
H18	2.443703982	3.955944886	0.000000000			N18	-0.767933300 -2.040471811 -0.000041150
H19	0.004123457	3.474815697	0.000000000			N19	-2.000763673 -2.235943525 -0.000634370
H20	3.308364495	-0.254397307	0.000000000			N20	-3.068589861 -2.586171762 -0.001463046
G°= -745.243968 a.u.				G°= -745.196330 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-311G*)

T.S. 15						T.S. 16					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 92 Number of basis functions: 300 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 92 Number of basis functions: 300 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	338.2062	19.4421	108.5690	161.2434		Total Vibrations	338.3292	19.4952	109.3256	161.1369	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	135.2741	12.4716		Rotation		3.7184	135.2673	12.4716	
Totals		367.5640	419.3974	186.1866		Totals		367.7402	420.1472	186.0801	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 367.5640 Entropy Correction (Hv-Tsv) 242.5207						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 367.7402 Entropy Correction (Hv-Tsv) 242.4733					
C1	2.403093426	-2.527016078	0.000000000			C1	3.549386669	0.755709363	0.000000000		
C2	1.176134402	-3.220528328	0.000000000			C2	2.976222470	2.043507040	0.000000000		
C3	-0.014206474	-2.524249333	0.000000000			C3	1.607536600	2.214370334	0.000000000		
C4	-0.002441641	-1.115600119	0.000000000			C4	0.755453732	1.089863698	0.000000000		
C5	1.237112547	-0.421536594	0.000000000			C5	1.343015379	-0.206149886	0.000000000		
C6	2.442893528	-1.148083949	0.000000000			C6	2.741392155	-0.362003155	0.000000000		
H7	3.332294938	-3.087343582	0.000000000			N7	-0.884859330	-1.069343697	0.000000000		
H8	1.170817919	-4.304791247	0.000000000			C8	0.414630519	-1.297830775	0.000000000		
H9	-0.964821730	-3.044083065	0.000000000			N9	0.828815407	-2.610246469	0.000000000		
H10	3.379834419	-0.603876548	0.000000000			N10	-0.287460680	-3.311614649	0.000000000		
N11	1.218798922	0.941806001	0.000000000			N11	-1.412103600	-2.994384694	0.000000000		
C12	0.075240142	1.598423422	0.000000000			H12	4.628322861	0.646596805	0.000000000		
N13	0.140023387	2.981743576	0.000000000			H13	3.623371036	2.914645555	0.000000000		
N14	1.419506792	3.247594724	0.000000000			H14	1.156254131	3.199555749	0.000000000		
N15	2.371528024	2.563320839	0.000000000			H15	3.157685436	-1.362177636	0.000000000		
C16	-1.177862952	-0.286246687	0.000000000			C16	-1.352894322	0.205843656	0.000000000		
N17	-1.157258997	1.023173410	0.000000000			N17	-0.604593006	1.273126305	0.000000000		
N18	-2.404683812	-0.958395907	0.000000000			N18	-2.749940113	0.285089200	0.000000000		
N19	-3.422045714	-0.238378255	0.000000000			N19	-3.219835495	1.436142045	0.000000000		
N20	-4.416997661	0.283295675	0.000000000			N20	-3.780607852	2.411448797	0.000000000		
G° = -745.208954 a.u.						G° = -745.213976 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-311G*)

4.29						4.30					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 92 Number of basis functions: 300 Multiplicity: 1						Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 92 Number of basis functions: 300 Multiplicity: 1					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	345.4605	17.9378	98.6134	152.1608		Total Vibrations	344.7753	18.1642	99.7442	152.7837	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	134.7699	12.4716		Rotation		3.7184	134.8055	12.4716	
Totals		373.3141	408.9376	177.1040		Totals		372.8553	410.1040	177.7269	
Vibrational(v) Corrections:						Vibrational(v) Corrections:					
Temp. Correction Hv						Temp. Correction Hv					
Entropy Correction (Hv-Tsv)						Entropy Correction (Hv-Tsv)					
		373.3141						372.8553			
		251.3893						250.5828			
C1	-1.412522049	-3.040726957	0.000000000			C1	3.623241710	0.630847482	0.000000000		
C2	-2.584699607	-2.267784315	0.000000000			C2	3.069513400	1.922485953	0.000000000		
C3	-2.526094290	-0.884433026	0.000000000			C3	1.698918691	2.106371760	0.000000000		
C4	-1.271153328	-0.270993797	0.000000000			C4	0.839242500	0.994231491	0.000000000		
C5	-0.077965048	-1.026219744	0.000000000			C5	1.407270646	-0.307019128	0.000000000		
C6	-0.172312971	-2.429284379	0.000000000			C6	2.799367978	-0.479627240	0.000000000		
N7	-1.102404091	1.104087008	0.000000000			N7	-0.530560960	1.210383973	0.000000000		
C8	0.128664605	1.706235468	0.000000000			C8	-1.334914725	0.205815865	0.000000000		
N9	1.286715856	1.003787669	0.000000000			N9	-0.863935172	-1.099309966	0.000000000		
C10	1.179822906	-0.295070009	0.000000000			C10	0.472722650	-1.392087016	0.000000000		
N11	-2.052045986	2.072029837	0.000000000			N11	-1.561869927	-2.276307368	0.000000000		
N12	-1.399208572	3.192236520	0.000000000			N12	-0.665347119	-3.199169212	0.000000000		
N13	-0.060608118	3.016633553	0.000000000			N13	0.600887970	-2.705429513	0.000000000		
N14	2.329145346	-1.093721924	0.000000000			N14	-2.720277240	0.302197452	0.000000000		
N15	3.416171856	-0.484966792	0.000000000			N15	-3.168662472	1.463709070	0.000000000		
N16	4.458071710	-0.064665548	0.000000000			N16	-3.710351920	2.448269015	0.000000000		
H17	-1.480923889	-4.122688871	0.000000000			H17	4.700336336	0.505588615	0.000000000		
H18	-3.552089345	-2.758203113	0.000000000			H18	3.725647984	2.786472810	0.000000000		
H19	-3.417705629	-0.270787850	0.000000000			H19	1.257966229	3.096262834	0.000000000		
H20	0.737411550	-3.016601866	0.000000000			H20	3.204690226	-1.484843426	0.000000000		
G°= -745.236188 a.u.						G°= -745.235283 a.u.					

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-311G*)

4.31				T.S. 17			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 92 Number of basis functions: 300 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 92 Number of basis functions: 300 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	
	Total Vibrations	343.1209	18.2773	99.8466	154.0435		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716		
	Rotation		3.7184	134.0652	12.4716		
	Totals		371.3140	409.4661	178.9867		
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction Hv		371.3140				
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		249.2317				
C1	3.256650594	-1.383956193	0.000069484				
C2	3.772567116	-0.056742738	-0.000012234				
C3	2.936296847	1.023591437	-0.000101055				
C4	1.519938862	0.851753560	-0.000086492				
C5	1.005537093	-0.501254528	-0.000052943				
C6	1.908416747	-1.603698916	0.000044648				
N7	0.743677706	1.948621384	0.000022732				
C8	-0.558373248	1.740614176	0.000021398				
N9	-1.126330644	0.459784346	-0.000007736				
C10	-0.389025651	-0.673469031	0.000001940				
N11	-0.934073813	-1.934529856	0.000103026				
N12	-2.169717252	-2.123289019	0.000009868				
N13	-3.221752633	-2.518551570	-0.000152599				
N14	-1.583813794	2.604524701	0.000007641				
N15	-2.696370540	1.876483236	0.000084390				
N16	-2.485334688	0.589500052	0.000009259				
H17	3.942718273	-2.223713609	0.000175853				
H18	4.847124396	0.093233152	0.000008457				
H19	3.307901726	2.041303047	-0.000153614				
H20	1.506215059	-2.609652118	0.000124763				
	G°= -745.212119 a.u.						
C1	3.127389692	-1.382355860	0.000000000				
C2	3.443214809	-0.015902881	0.000000000				
C3	2.447669717	0.948898764	0.000000000				
C4	1.116346893	0.531745113	0.000000000				
C5	0.777684541	-0.839137808	0.000000000				
C6	1.805884785	-1.793752611	0.000000000				
N7	-1.581094732	-0.277440268	0.000000000				
C8	-0.633080385	-1.188082904	0.000000000				
N9	-1.023142404	-2.504131987	0.000000000				
N10	-2.341805984	-2.458472873	0.000000000				
N11	-3.086213653	-1.557575134	0.000000000				
H12	3.922046958	-2.119748999	0.000000000				
H13	4.481983705	0.296096290	0.000000000				
H14	2.675339211	2.007130101	0.000000000				
H15	1.541207643	-2.843822144	0.000000000				
N16	0.047647549	1.424585875	0.000000000				
C17	-1.264683662	1.041062890	0.000000000				
N18	-2.021297477	2.119149144	0.000000000				
N19	-1.152822160	3.162310438	0.000000000				
N20	0.081138026	2.783788595	0.000000000				
	G°= -745.205237 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum (B3LYP/6-311G*)

T.S. 18				4.32			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 92 Number of basis functions: 300 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-311G* Number of shells: 92 Number of basis functions: 300 Multiplicity: 1 Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	Total Vibrations	342.3562	17.8628	98.0674	151.1195		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716		
	Rotation		3.7184	133.7644	12.4716		

	Totals	370.1348	407.3860	176.0627			
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction	HV	370.1348				
	Entropy Correction	(HV-TSv)	248.6727				
C1	3.306353191	-1.141020741	0.000000000				
C2	3.529124445	0.244724705	0.000000000				
C3	2.459409163	1.122734040	0.000000000				
C4	1.150696970	0.620890704	0.000000000				
C5	0.927392619	-0.780577280	0.000000000				
C6	2.021165016	-1.656276305	0.000000000				
H7	4.152146139	-1.820109920	0.000000000				
H8	4.543170686	0.628337687	0.000000000				
H9	2.608323309	2.196263261	0.000000000				
H10	1.838992128	-2.724315601	0.000000000				
N11	-0.369008894	-1.266755475	0.000000000				
C12	-1.423860631	-0.503942276	0.000000000				
N13	-2.676106531	-1.057321765	0.000000000				
N14	-2.433338091	-2.348869390	0.000000000				
N15	-1.435012248	-2.957800948	0.000000000				
N16	-0.195608206	2.758426295	0.000000000				
N17	-1.545813609	2.951106134	0.000000000				
N18	-2.206796297	1.850956439	0.000000000				
C19	-0.020344647	1.454169808	0.000000000				
N20	-1.258637413	0.863917086	0.000000000				
	G° = -745.201400 a.u.						
C1	3.352203860	-0.873678691	0.000000000				
C2	3.408549985	0.525723396	0.000000000				
C3	2.247812451	1.286937557	0.000000000				
C4	1.020341880	0.628109814	0.000000000				
C5	0.943245101	-0.780350758	0.000000000				
C6	2.129517713	-1.525692783	0.000000000				
N7	-0.199929142	1.326293821	0.000000000				
C8	-1.437058419	0.766208008	0.000000000				
N9	-1.491627002	-0.609220436	0.000000000				
C10	-0.367498627	-1.390318176	0.000000000				
N11	-0.380985258	2.676280399	0.000000000				
N12	-1.653576915	2.865842760	0.000000000				
N13	-2.356001924	1.695918229	0.000000000				
N14	-2.586018505	-1.423779703	0.000000000				
N15	-2.115294663	-2.620206190	0.000000000				
N16	-0.754091218	-2.648125262	0.000000000				
H17	4.269672102	-1.450861849	0.000000000				
H18	4.370165000	1.026535301	0.000000000				
H19	2.274552654	2.368909284	0.000000000				
H20	2.065598976	-2.607238260	0.000000000				
	G° = -745.226934 a.u.						

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum wB97XD/def2-TZVP

4.9				T.S. 1			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.118328 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.117551 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.128721				Thermal correction to Energy = 0.127027			
Thermal correction to Enthalpy = 0.129665				Thermal correction to Enthalpy = 0.127971			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.081103				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.081679			
Sum of electronic and zero-point Energies = -1041.024679				Sum of electronic and zero-point Energies = -1040.994523			
Sum of electronic and thermal Energies = -1041.014286				Sum of electronic and thermal Energies = -1040.985047			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -1041.013342				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -1040.984102			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -1041.061904				Sum of electronic and thermal Free Energies = -1041.030394			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	80.773	39.414	102.208	Total	79.711	37.064	97.429
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.858	Translational	0.889	2.981	41.858
Rotational	0.889	2.981	32.014	Rotational	0.889	2.981	31.822
Vibrational	78.996	33.452	28.336	Vibrational	77.933	31.103	23.748
1 C	-1.5678300	2.7836690	0.0000000	1 C	-1.6187560	2.7393320	0.0000000
2 C	-2.6322260	1.8784970	0.0000000	2 C	-2.6458970	1.7855100	0.0000000
3 C	-2.3945740	0.5238470	0.0000000	3 C	-2.3609400	0.4434410	0.0000000
4 C	-1.0785370	0.0623130	0.0000000	4 C	-1.0238300	0.0173860	0.0000000
5 C	0.0000000	0.9642360	0.0000000	5 C	0.0000000	0.9781260	0.0000000
6 C	-0.2662660	2.3380310	0.0000000	6 C	-0.3049660	2.3450530	0.0000000
7 C	-0.7388580	-1.3274620	0.0000000	7 C	-0.6028660	-1.3573580	0.0000000
8 N	0.5676760	-1.6633670	0.0000000	8 N	0.6242470	-1.7464520	0.0000000
9 N	1.6323340	-0.8465110	0.0000000	9 N	1.5750570	-0.8083360	0.0000000
10 C	1.3412660	0.4022890	0.0000000	10 C	1.3383840	0.4701310	0.0000000
11 Cl	2.6967740	1.4668400	0.0000000	11 N	2.4195060	1.3338410	0.0000000
12 N	-1.4417530	-2.4358180	0.0000000	12 N	3.4534430	0.5475740	0.0000000
13 N	-0.5365420	-3.4332640	0.0000000	13 N	3.6394940	-0.5844700	0.0000000
14 N	0.6704080	-2.9969760	0.0000000	14 H	-1.8656760	3.7930340	0.0000000
15 H	-1.7674760	3.8470920	0.0000000	15 H	-3.6776830	2.1126350	0.0000000
16 H	-3.6497470	2.2471110	0.0000000	16 H	-3.1554350	-0.2889550	0.0000000
17 H	-3.2025640	-0.1952080	0.0000000	17 H	0.5030290	3.0634300	0.0000000
18 H	0.5519150	3.0437700	0.0000000	18 Cl	-1.7925440	-2.6120570	0.0000000
G° = -1041.061904 a.u.				G° = -1041.030394 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum wB97XD/def2-TZVP

4.10				4.11			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.120948 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.131307 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.130146				Thermal correction to Energy = 0.143167			
Thermal correction to Enthalpy = 0.131090				Thermal correction to Enthalpy = 0.144111			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.085510				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.092100			
Sum of electronic and zero-point Energies = -1041.039535				Sum of electronic and zero-point Energies = -745.001207			
Sum of electronic and thermal Energies = -1041.030337				Sum of electronic and thermal Energies = -744.989348			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -1041.029392				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.988403			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -1041.074972				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.040414			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	81.668	36.420	95.930	Total	89.838	44.548	109.465
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.858	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	31.691	Rotational	0.889	2.981	32.522
Vibrational	79.890	30.458	22.381	Vibrational	88.061	38.587	34.984
1 C	-1.5678300	2.7836690	0.0000000	1 C	-0.7023340	3.2876700	0.0000560
2 C	-2.6322260	1.8784970	0.0000000	2 C	0.7023330	3.2876700	-0.0000490
3 C	-2.3945740	0.5238470	0.0000000	3 C	1.4007980	2.1087540	-0.0000830
4 C	-1.0785370	0.0623130	0.0000000	4 C	0.7001680	0.8918990	-0.0000130
5 C	0.0000000	0.9642360	0.0000000	5 C	-0.7001680	0.8918990	0.0000790
6 C	-0.2662660	2.3380310	0.0000000	6 C	-1.4007990	2.1087540	0.0001210
7 C	-0.7388580	-1.3274620	0.0000000	7 C	1.3232850	-0.3954800	-0.0000240
8 N	0.5676760	-1.6633670	0.0000000	8 N	0.6740550	-1.5183260	0.0000520
9 N	1.6323340	-0.8465110	0.0000000	9 N	-0.6740550	-1.5183260	0.0001400
10 C	1.3412660	0.4022890	0.0000000	10 C	-1.3232850	-0.3954800	0.0001230
11 Cl	2.6967740	1.4668400	0.0000000	11 N	-2.7255910	-0.4128240	0.0002510
12 N	-1.4417530	-2.4358180	0.0000000	12 N	2.7255910	-0.4128230	-0.0001600
13 N	-0.5365420	-3.4332640	0.0000000	13 N	-3.2414840	-1.5362670	0.0002420
14 N	0.6704080	-2.9969760	0.0000000	14 N	-3.8211340	-2.4874130	-0.0003240
15 H	-1.7674760	3.8470920	0.0000000	15 N	3.2414840	-1.5362670	-0.0001780
16 H	-3.6497470	2.2471110	0.0000000	16 N	3.8211380	-2.4874100	-0.0002070
17 H	-3.2025640	-0.1952080	0.0000000	17 H	-1.2351600	4.2298100	0.0000780
18 H	0.5519150	3.0437700	0.0000000	18 H	1.2351590	4.2298110	-0.0000940
				19 H	2.4820350	2.0969250	-0.0001550
				20 H	-2.4820360	2.0969250	0.0002020
G° = -1041.074972 a.u.				G° = -745.040414 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum wB97XD/def2-TZVP

T.S. 2				4.1			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.132895 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.133903 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.142685				Thermal correction to Energy = 0.144584			
Thermal correction to Enthalpy = 0.143629				Thermal correction to Enthalpy = 0.145528			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096774				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096443			
Sum of electronic and zero-point Energies = -744.977007				Sum of electronic and zero-point Energies = -745.017352			
Sum of electronic and thermal Energies = -744.967218				Sum of electronic and thermal Energies = -745.006671			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.966273				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.005727			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.013129				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.054812			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	89.536	39.169	98.615	Total	90.728	41.560	103.308
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	31.929	Rotational	0.889	2.981	32.188
Vibrational	87.759	33.207	24.728	Vibrational	88.950	35.598	29.161
1 C	-2.4585170	2.3799360	0.0000000	1 C	-1.0441960	3.2029560	0.0000000
2 C	-1.2671070	3.1190430	0.0000000	2 C	-2.3034970	2.5972560	0.0000000
3 C	-0.0490710	2.4865450	0.0000000	3 C	-2.4219460	1.2259490	0.0000000
4 C	0.0000000	1.0850290	0.0000000	4 C	-1.2674940	0.4435800	0.0000000
5 C	-1.1929740	0.3503140	0.0000000	5 C	0.0000000	1.0439300	0.0000000
6 C	-2.4289440	1.0076770	0.0000000	6 C	0.1005490	2.4388370	0.0000000
7 C	1.2229530	0.3284180	0.0000000	7 C	-1.2836870	-0.9891010	0.0000000
8 N	1.2736740	-0.9667760	0.0000000	8 N	-0.1043930	-1.6418160	0.0000000
9 N	0.1179200	-1.6376470	0.0000000	9 N	1.1326840	-1.1168740	0.0000000
10 C	-1.0514790	-1.0760110	0.0000000	10 C	1.1654700	0.1740590	0.0000000
11 N	-2.1710510	-1.8954550	0.0000000	11 N	2.4023220	0.8190310	0.0000000
12 N	-1.6831290	-3.0962140	0.0000000	12 N	3.3914430	0.0716810	0.0000000
13 N	-0.6366220	-3.5700070	0.0000000	13 N	4.3502760	-0.4914230	0.0000000
14 N	2.4140510	1.0644590	0.0000000	14 N	-2.2429330	-1.8873020	0.0000000
15 H	-3.4086740	2.8981590	0.0000000	15 N	-1.6190880	-3.0778690	0.0000000
16 H	-1.3106040	4.2006020	0.0000000	16 N	-0.3386460	-2.9558170	0.0000000
17 H	0.8738470	3.0497770	0.0000000	17 H	-0.9675030	4.2823230	0.0000000
18 H	-3.3373660	0.4212560	0.0000000	18 H	-3.1939400	3.2125650	0.0000000
19 N	3.4528770	0.3933370	0.0000000	19 H	-3.3882000	0.7400380	0.0000000
20 N	4.4513720	-0.0996250	0.0000000	20 H	1.0768000	2.9029770	0.0000000
G° = -745.013129 a.u.				G° = -745.054812 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum wB97XD/def2-TZVP

T.S. 3	4.13																																																								
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010																																																								
Zero-point correction = 0.132895 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.135319 (Hartree/Particle)																																																								
Thermal correction to Energy = 0.142685	Thermal correction to Energy = 0.145097																																																								
Thermal correction to Enthalpy = 0.143629	Thermal correction to Enthalpy = 0.146041																																																								
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096774	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.099943																																																								
Sum of electronic and zero-point Energies = -744.977007	Sum of electronic and zero-point Energies = -745.005539																																																								
Sum of electronic and thermal Energies = -744.967218	Sum of electronic and thermal Energies = -744.995762																																																								
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.966273	Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.994817																																																								
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.013129	Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.040915																																																								
<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td style="text-align: center;">89.536</td> <td style="text-align: center;">39.169</td> <td style="text-align: center;">98.615</td> </tr> <tr> <td>Electronic</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> </tr> <tr> <td>Translational</td> <td style="text-align: center;">0.889</td> <td style="text-align: center;">2.981</td> <td style="text-align: center;">41.959</td> </tr> <tr> <td>Rotational</td> <td style="text-align: center;">0.889</td> <td style="text-align: center;">2.981</td> <td style="text-align: center;">31.929</td> </tr> <tr> <td>Vibrational</td> <td style="text-align: center;">87.759</td> <td style="text-align: center;">33.207</td> <td style="text-align: center;">24.728</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	Total	89.536	39.169	98.615	Electronic	0.000	0.000	0.000	Translational	0.889	2.981	41.959	Rotational	0.889	2.981	31.929	Vibrational	87.759	33.207	24.728	<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td style="text-align: center;">91.050</td> <td style="text-align: center;">39.208</td> <td style="text-align: center;">97.021</td> </tr> <tr> <td>Electronic</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> </tr> <tr> <td>Translational</td> <td style="text-align: center;">0.889</td> <td style="text-align: center;">2.981</td> <td style="text-align: center;">41.959</td> </tr> <tr> <td>Rotational</td> <td style="text-align: center;">0.889</td> <td style="text-align: center;">2.981</td> <td style="text-align: center;">30.448</td> </tr> <tr> <td>Vibrational</td> <td style="text-align: center;">89.272</td> <td style="text-align: center;">33.247</td> <td style="text-align: center;">24.614</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	Total	91.050	39.208	97.021	Electronic	0.000	0.000	0.000	Translational	0.889	2.981	41.959	Rotational	0.889	2.981	30.448	Vibrational	89.272	33.247	24.614
	E (Thermal)	CV	S																																																						
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin																																																						
Total	89.536	39.169	98.615																																																						
Electronic	0.000	0.000	0.000																																																						
Translational	0.889	2.981	41.959																																																						
Rotational	0.889	2.981	31.929																																																						
Vibrational	87.759	33.207	24.728																																																						
	E (Thermal)	CV	S																																																						
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin																																																						
Total	91.050	39.208	97.021																																																						
Electronic	0.000	0.000	0.000																																																						
Translational	0.889	2.981	41.959																																																						
Rotational	0.889	2.981	30.448																																																						
Vibrational	89.272	33.247	24.614																																																						
1 C -1.2432370 3.2038330 0.0000000 2 C -2.4365270 2.4794850 0.0000000 3 C -2.4235590 1.1013440 0.0000000 4 C -1.2017670 0.4326250 0.0000000 5 C 0.0000000 1.1583680 0.0000000 6 C -0.0289690 2.5531040 0.0000000 7 C -1.0940020 -1.0020250 0.0000000 8 N 0.1309470 -1.5632310 0.0000000 9 N 1.2904260 -0.8884640 0.0000000 10 C 1.2468120 0.4132150 0.0000000 11 N 2.4593450 1.0417500 0.0000000 12 N 3.3322850 0.0638060 0.0000000 13 N 3.1662690 -1.0903770 0.0000000 14 N -1.9713400 -1.9806050 0.0000000 15 N -1.2536890 -3.1153850 0.0000000 16 N 0.0142520 -2.8902170 0.0000000 17 H -1.2723360 4.2854800 0.0000000 18 H -3.3823860 3.0052960 0.0000000 19 H -3.3408190 0.5280880 0.0000000 20 H 0.9035560 3.1004960 0.0000000	1 C -0.0923790 0.6910750 3.4100940 2 C 0.0923790 -0.6910750 3.4100940 3 C 0.1848460 -1.3872190 2.2230000 4 C 0.0923790 -0.6965370 1.0179670 5 C -0.0923790 0.6965370 1.0179670 6 C -0.1848460 1.3872190 2.2230000 7 C 0.1808300 -1.3674840 -0.2601720 8 N 0.0879600 -0.6691980 -1.4081830 9 N -0.0879600 0.6691980 -1.4081830 10 C -0.1808300 1.3674840 -0.2601720 11 N 0.3454560 -2.6253520 -0.6018510 12 N 0.3462320 -2.6519530 -1.9448630 13 N 0.1928680 -1.4830870 -2.4598210 14 N -0.1928680 1.4830870 -2.4598210 15 N -0.3462320 2.6519530 -1.9448630 16 N -0.3454560 2.6253520 -0.6018510 17 H -0.1644090 1.2224870 4.3497420 18 H 0.1644090 -1.2224870 4.3497420 19 H 0.3286760 -2.4592450 2.2079500 20 H -0.3286760 2.4592450 2.2079500																																																								
G° = -745.013129 a.u.	G° = -745.040915 a.u.																																																								

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum wB97XD/def2-TZVP

4.15	T.S. 4																
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010																
Zero-point correction = 0.119531 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.118685 (Hartree/Particle)																
Thermal correction to Energy = 0.131252	Thermal correction to Energy = 0.129494																
Thermal correction to Enthalpy = 0.132196	Thermal correction to Enthalpy = 0.130438																
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.080410	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.080915																
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.045370	Sum of electronic and zero-point Energies = -761.015018																
Sum of electronic and thermal Energies = -761.033650	Sum of electronic and thermal Energies = -761.004208																
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.032706	Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.003264																
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.084491	Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.052788																
<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
Total	82.362	43.521	108.991	Total	81.259	41.176	104.231										
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000										
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973										
Rotational	0.889	2.981	32.522	Rotational	0.889	2.981	32.319										
Vibrational	80.584	37.560	34.497	Vibrational	79.481	35.215	29.940										
1 N -1.4254570 3.0431700 0.0000000	1 C -1.1982300 0.3628100 0.0000000																
2 C -2.4852070 2.2102180 0.0000000	2 C 0.0000000 1.0792800 0.0000000																
3 C -2.3862110 0.8431950 0.0000000	3 C -0.0680510 2.4835650 0.0000000																
4 C -1.1053200 0.2769630 0.0000000	4 C -1.0743740 -1.0666810 0.0000000																
5 C 0.0000000 1.1279910 0.0000000	5 N 0.0928330 -1.6330980 0.0000000																
6 C -0.2254070 2.5179130 0.0000000	6 N 1.2566310 -0.9750620 0.0000000																
7 C -0.8143250 -1.1246220 0.0000000	7 C 1.2201000 0.3217040 0.0000000																
8 N 0.3890970 -1.6072520 0.0000000	8 N -2.1989630 -1.8726570 0.0000000																
9 N 1.4568750 -0.7837810 0.0000000	9 N -1.7194520 -3.0793590 0.0000000																
10 C 1.2843440 0.5032710 0.0000000	10 N -0.6736260 -3.5547310 0.0000000																
11 N 2.3972400 1.3502230 0.0000000	11 N 2.4115180 1.0504770 0.0000000																
12 N 3.4964830 0.7807360 0.0000000	12 H 0.8461570 3.0663770 0.0000000																
13 N 4.5387570 0.3901750 0.0000000	13 N -1.2035710 3.1409820 0.0000000																
14 H -3.4569530 2.6901150 0.0000000	14 C -2.3486780 2.4357300 0.0000000																
15 H -3.2652110 0.2143290 0.0000000	15 H -3.2606620 3.0216540 0.0000000																
16 H 0.6184360 3.1987900 0.0000000	16 C -2.4058650 1.0635110 0.0000000																
17 N -1.9136960 -1.9909370 0.0000000	17 H -3.3473860 0.5331200 0.0000000																
18 N -1.6374540 -3.1972840 0.0000000	18 N 3.4484880 0.3735500 0.0000000																
19 N -1.5166330 -4.3040220 0.0000000	19 N 4.4450680 -0.1216280 0.0000000																
G° = -761.084491 a.u.	G° = -761.052788 a.u.																

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum wB97XD/def2-TZVP

T.S. 5				4.16			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.118654 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.122078 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.129474				Thermal correction to Energy = 0.132638			
Thermal correction to Enthalpy = 0.130418				Thermal correction to Enthalpy = 0.133582			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.080855				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084666			
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.014812				Sum of electronic and zero-point Energies = -761.061235			
Sum of electronic and thermal Energies = -761.003992				Sum of electronic and thermal Energies = -761.050675			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.003048				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.049731			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.052610				Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.098647			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	81.246	41.206	104.313	Total	83.232	40.576	102.953
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973
Rotational	0.889	2.981	32.321	Rotational	0.889	2.981	32.185
Vibrational	79.468	35.245	30.020	Vibrational	81.454	34.614	28.796
1 C	-1.3307570	3.0571420	0.0000000	1 N	-0.9786240	3.2178970	0.0000000
2 C	-0.0824150	2.4854980	0.0000000	2 C	-2.1883960	2.6412360	0.0000000
3 C	0.0000000	1.0894870	0.0000000	3 C	-2.3933300	1.2794460	0.0000000
4 C	-1.1877250	0.3563570	0.0000000	4 C	-1.2714740	0.4571260	0.0000000
5 C	1.2262230	0.3354360	0.0000000	5 C	0.0000000	1.0400020	0.0000000
6 N	1.2677340	-0.9594960	0.0000000	6 C	0.0823110	2.4386750	0.0000000
7 N	0.1128210	-1.6308650	0.0000000	7 C	-1.3042640	-0.9747000	0.0000000
8 C	-1.0596450	-1.0693280	0.0000000	8 N	-0.1281920	-1.6354500	0.0000000
9 N	2.4122690	1.0744720	0.0000000	9 N	1.1158240	-1.1225450	0.0000000
10 N	-2.1766080	-1.8842230	0.0000000	10 C	1.1617690	0.1687390	0.0000000
11 N	-1.6876810	-3.0885930	0.0000000	11 N	-2.2701940	-1.8644220	0.0000000
12 N	-0.6387140	-3.5560550	0.0000000	12 N	-1.6562000	-3.0583810	0.0000000
13 H	-1.4383100	4.1358180	0.0000000	13 N	-0.3730020	-2.9445030	0.0000000
14 H	0.8130670	3.0905730	0.0000000	14 N	2.3984640	0.8072350	0.0000000
15 C	-2.4093860	1.0483600	0.0000000	15 N	3.3853450	0.0543850	0.0000000
16 H	-3.3398240	0.4921700	0.0000000	16 N	4.3419440	-0.5112320	0.0000000
17 N	-2.4804120	2.3590530	0.0000000	17 H	-3.0329830	3.3208950	0.0000000
18 N	3.4545740	0.4064240	0.0000000	18 H	-3.3862010	0.8521850	0.0000000
19 N	4.4542020	-0.0830410	0.0000000	19 H	1.0519230	2.9228750	0.0000000
G° = -761.052610 a.u.				G° = -761.098647 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum wB97XD/def2-TZVP

4.17	T.S. 6																
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010																
Zero-point correction = 0.121963 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.120896 (Hartree/Particle)																
Thermal correction to Energy = 0.132503	Thermal correction to Energy = 0.130574																
Thermal correction to Enthalpy = 0.133447	Thermal correction to Enthalpy = 0.131518																
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084635	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084810																
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.059712	Sum of electronic and zero-point Energies = -761.020257																
Sum of electronic and thermal Energies = -761.049172	Sum of electronic and thermal Energies = -761.010579																
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.048228	Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.009635																
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.097041	Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.056343																
<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
Total	83.147	40.588	102.735	Total	81.936	38.212	98.306										
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000										
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973										
Rotational	0.889	2.981	32.189	Rotational	0.889	2.981	31.922										
Vibrational	81.370	34.627	28.574	Vibrational	80.159	32.250	24.411										
1 C 1.7452770	-2.8473960	0.0000490		1 C -2.3292750	2.5313860	0.0000000											
2 N 2.8128260	-2.0384220	0.0000900		2 C -2.4010090	1.1536850	0.0000000											
3 C 2.6093510	-0.7382980	0.0000950		3 C -1.2060600	0.4448920	0.0000000											
4 C 1.3285970	-0.1762340	0.0000570		4 C 0.0000000	1.1560340	0.0000000											
5 C 0.2190170	-1.0253950	0.0000200		5 C -1.1119780	-0.9907160	0.0000000											
6 C 0.4417190	-2.4014420	0.0000130		6 N 0.1112800	-1.5581110	0.0000000											
7 C 1.0576690	1.2291030	0.0000540		7 N 1.2773640	-0.8918410	0.0000000											
8 N -0.2342350	1.6201040	0.0000110		8 C 1.2447910	0.4120390	0.0000000											
9 N -1.3348050	0.8493540	-0.0000260		9 N -1.9949840	-1.9628240	0.0000000											
10 C -1.1060980	-0.4205180	-0.0000120		10 N -1.2850000	-3.1007160	0.0000000											
11 N 1.8068820	2.3068590	0.0000870		11 N -0.0140060	-2.8813440	0.0000000											
12 N 0.9458360	3.3412150	0.0000710		12 N 2.4580260	1.0305400	0.0000000											
13 N -0.2798250	2.9544910	-0.0000140		13 N 3.3249970	0.0432100	0.0000000											
14 N -2.1748710	-1.3129370	-0.0000980		14 N 3.1414670	-1.1088490	0.0000000											
15 N -3.3019190	-0.7928950	-0.0001600		15 H -3.2384260	3.1220530	0.0000000											
16 N -4.3575740	-0.4451360	-0.0002200		16 H -3.3492580	0.6348740	0.0000000											
17 H 1.9572560	-3.9103120	0.0000490		17 C -0.0506450	2.5527010	0.0000000											
18 H 3.4788500	-0.0904190	0.0001200		18 H 0.8713170	3.1228410	0.0000000											
19 H -0.3855000	-3.0966250	-0.0000150		19 N -1.1846550	3.2242360	0.0000000											
G° = -761.097041 a.u.				G° = -761.056343 a.u.													

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum wB97XD/def2-TZVP

T.S. 7				4.18			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.120785 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.123290 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.130486				Thermal correction to Energy = 0.132950			
Thermal correction to Enthalpy = 0.131430				Thermal correction to Enthalpy = 0.133894			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084655				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.087312			
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.019085				Sum of electronic and zero-point Energies = -761.047802			
Sum of electronic and thermal Energies = -761.009384				Sum of electronic and thermal Energies = -761.038143			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.008440				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.037198			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.055215				Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.083780			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	81.881	38.280	98.447	Total	83.427	38.273	98.040
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973
Rotational	0.889	2.981	31.925	Rotational	0.889	2.981	31.822
Vibrational	80.104	32.319	24.549	Vibrational	81.650	32.312	24.246
1 C	0.0000000	1.1656850	0.0000000	1 N	-1.3107770	3.2241150	0.0000000
2 C	-1.1964870	0.4411940	0.0000000	2 C	-2.4104520	2.4655080	0.0000000
3 C	-2.4029640	1.1455340	0.0000000	3 C	-2.3953560	1.0842010	0.0000000
4 C	1.2506790	0.4219410	0.0000000	4 C	-1.1607950	0.4500880	0.0000000
5 N	1.2873450	-0.8795660	0.0000000	5 C	0.0000000	1.2351660	0.0000000
6 N	0.1269580	-1.5539630	0.0000000	6 C	-0.1363790	2.6236480	0.0000000
7 C	-1.1000680	-0.9929360	0.0000000	7 C	-1.0052220	-0.9885020	0.0000000
8 N	2.4589130	1.0497220	0.0000000	8 N	0.2249570	-1.5381250	0.0000000
9 N	3.3319500	0.0686190	0.0000000	9 C	1.2815220	0.5682560	0.0000000
10 N	3.1574610	-1.0845400	0.0000000	10 N	-1.8609420	-1.9838740	0.0000000
11 N	-1.9764770	-1.9705200	0.0000000	11 N	-1.1261500	-3.1071520	0.0000000
12 N	-1.2575320	-3.1058610	0.0000000	12 N	0.1390840	-2.8663410	0.0000000
13 N	0.0096530	-2.8809670	0.0000000	13 N	2.5220620	0.9974340	0.0000000
14 H	-3.3423000	0.6040990	0.0000000	14 N	3.2975730	-0.1006000	0.0000000
15 N	-2.4557200	2.4621760	0.0000000	15 H	-3.3543190	2.9983120	0.0000000
16 C	-1.3058430	3.1457690	0.0000000	16 H	-3.3103830	0.5084930	0.0000000
17 H	-1.3980680	4.2256930	0.0000000	17 H	0.7483890	3.2506740	0.0000000
18 C	-0.0594530	2.5547460	0.0000000	18 N	1.3419050	-0.7786820	0.0000000
19 H	0.8473250	3.1429120	0.0000000	19 N	2.6117750	-1.1878710	0.0000000
G° = -761.055215 a.u.				G° = -761.083780 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum wB97XD/def2-TZVP

4.20	T.S. 8																
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010																
Zero-point correction = 0.119306 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.118418 (Hartree/Particle)																
Thermal correction to Energy = 0.131038	Thermal correction to Energy = 0.129249																
Thermal correction to Enthalpy = 0.131982	Thermal correction to Enthalpy = 0.130193																
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.080164	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.080589																
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.044902	Sum of electronic and zero-point Energies = -761.012980																
Sum of electronic and thermal Energies = -761.033170	Sum of electronic and thermal Energies = -761.002148																
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.032226	Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.001204																
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.084045	Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.050808																
<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
Total	82.228	43.607	109.061	Total	81.105	41.289	104.400										
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000										
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973										
Rotational	0.889	2.981	32.495	Rotational	0.889	2.981	32.293										
Vibrational	80.450	37.645	34.594	Vibrational	79.328	35.327	30.134										
1 C 0.7838440	3.1688460	0.0004010		1 C -2.4393340	2.2697250	0.0000000											
2 C -0.6192980	3.2767790	0.0003080		2 C -1.2942790	3.0830590	0.0000000											
3 C -1.3706030	2.1352700	0.0002200		3 C -0.0610490	2.4907170	0.0000000											
4 C -0.6987090	0.9024000	0.0001340		4 C 0.0000000	1.0897310	0.0000000											
5 C 0.6990020	0.9056340	0.0001250		5 C -1.2027130	0.3741450	0.0000000											
6 N 1.4334010	2.0307180	0.0002410		6 N -2.4077590	0.9573220	0.0000000											
7 C -1.3315050	-0.3776840	0.0000150		7 C 1.2196590	0.3320040	0.0000000											
8 N -0.6829900	-1.5002970	-0.0002490		8 N 1.2573990	-0.9625190	0.0000000											
9 N 0.6640740	-1.5023400	-0.0002200		9 N 0.0961830	-1.6207200	0.0000000											
10 C 1.3288990	-0.3855170	0.0000650		10 C -1.0790060	-1.0620610	0.0000000											
11 N -2.7332580	-0.3830850	-0.0001890		11 N 2.4112390	1.0662230	0.0000000											
12 N 2.7231310	-0.4103680	-0.0001140		12 N -2.1910240	-1.8811680	0.0000000											
13 N 3.2292840	-1.5385310	-0.0002770		13 N -1.6920680	-3.0806620	0.0000000											
14 N 3.8089230	-2.4899400	0.0001070		14 N -0.6386910	-3.5412750	0.0000000											
15 H 1.3915960	4.0683610	0.0003150		15 H -3.4241240	2.7256790	0.0000000											
16 H -1.0833470	4.2536910	0.0003150		16 H -1.3994680	4.1595110	0.0000000											
17 H -2.4520110	2.1604310	0.0001970		17 H 0.8523330	3.0701430	0.0000000											
18 N -3.2576950	-1.5034630	-0.0004290		18 N 3.4492110	0.3924130	0.0000000											
19 N -3.8428730	-2.4508170	-0.0000750		19 N 4.4457370	-0.1037950	0.0000000											
G° = -761.084045 a.u.				G° = -761.050808 a.u.													

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum wB97XD/def2-TZVP

T.S. 9				4.21			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.118467 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.121864 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.129303				Thermal correction to Energy = 0.132405			
Thermal correction to Enthalpy = 0.130247				Thermal correction to Enthalpy = 0.133349			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.080632				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084525			
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.014839				Sum of electronic and zero-point Energies = -761.060532			
Sum of electronic and thermal Energies = -761.004003				Sum of electronic and thermal Energies = -761.049991			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.003059				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.049046			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.052674				Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.097871			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	81.139	41.277	104.424	Total	83.086	40.628	102.760
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973
Rotational	0.889	2.981	32.292	Rotational	0.889	2.981	32.158
Vibrational	79.362	35.315	30.159	Vibrational	81.308	34.667	28.629
1 C	0.3082090	3.2504850	0.0000870	1 C	1.5342750	-2.8810300	0.0000330
2 C	1.6800120	2.9480730	0.0000110	2 C	2.7100700	-2.1197020	0.0000740
3 C	1.0669850	0.6567580	-0.0000290	3 C	2.6161680	-0.7509340	0.0000810
4 C	-0.2708240	1.0604540	0.0000470	4 C	1.3407840	-0.1844330	0.0000480
5 N	-0.6455480	2.3481070	0.0001040	5 C	0.2272040	-1.0299490	0.0000070
6 C	1.3081020	-0.7535560	-0.0000840	6 N	0.3248840	-2.3612950	-0.0000020
7 N	0.3233480	-1.5977830	-0.0000630	7 C	1.0750780	1.2211580	0.0000520
8 N	-0.9668100	-1.2507610	0.0000080	8 N	-0.2115280	1.6212570	0.0000100
9 C	-1.2664140	0.0125480	0.0000610	9 N	-1.3184650	0.8589790	-0.0000340
10 N	2.6019650	-1.2490040	-0.0001620	10 C	-1.1020060	-0.4155320	-0.0000300
11 N	2.4444400	-2.5370000	-0.0001940	11 N	1.8355340	2.2921020	0.0000810
12 N	1.5547720	-3.2638540	-0.0001740	12 N	0.9841560	3.3328740	0.0000990
13 N	-2.6005500	0.4107750	0.0001350	13 N	-0.2455960	2.9553710	-0.0000080
14 H	-0.0144060	4.2868350	0.0001350	14 N	-2.1754690	-1.2941010	-0.0000910
15 H	2.4076950	3.7480760	0.0000010	15 N	-3.2948040	-0.7603600	-0.0001360
16 C	2.0683320	1.6356070	-0.0000480	16 N	-4.3501210	-0.4089150	-0.0001810
17 H	3.1084040	1.3382810	-0.0001080	17 H	1.5901200	-3.9643590	0.0000260
18 N	-3.4262800	-0.5100310	0.0001440	18 H	3.6719550	-2.6138620	0.0001010
19 N	-4.2664920	-1.2412220	0.0001580	19 H	3.4883410	-0.1106350	0.0001030
G° = -761.052674 a.u.				G° = -761.097871 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum wB97XD/def2-TZVP

4.22	T.S. 10																																																																																																																																																																																														
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010																																																																																																																																																																																														
Zero-point correction = 0.121814 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.120592 (Hartree/Particle)																																																																																																																																																																																														
Thermal correction to Energy = 0.132378	Thermal correction to Energy = 0.130303																																																																																																																																																																																														
Thermal correction to Enthalpy = 0.133322	Thermal correction to Enthalpy = 0.131247																																																																																																																																																																																														
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084408	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084414																																																																																																																																																																																														
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.059166	Sum of electronic and zero-point Energies = -761.018088																																																																																																																																																																																														
Sum of electronic and thermal Energies = -761.048602	Sum of electronic and thermal Energies = -761.008377																																																																																																																																																																																														
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.047658	Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.007433																																																																																																																																																																																														
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.096573	Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.054265																																																																																																																																																																																														
<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td style="text-align: center;">83.068</td> <td style="text-align: center;">40.676</td> <td style="text-align: center;">102.949</td> </tr> <tr> <td>Electronic</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> </tr> <tr> <td>Translational</td> <td style="text-align: center;">0.889</td> <td style="text-align: center;">2.981</td> <td style="text-align: center;">41.973</td> </tr> <tr> <td>Rotational</td> <td style="text-align: center;">0.889</td> <td style="text-align: center;">2.981</td> <td style="text-align: center;">32.163</td> </tr> <tr> <td>Vibrational</td> <td style="text-align: center;">81.291</td> <td style="text-align: center;">34.715</td> <td style="text-align: center;">28.814</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	Total	83.068	40.676	102.949	Electronic	0.000	0.000	0.000	Translational	0.889	2.981	41.973	Rotational	0.889	2.981	32.163	Vibrational	81.291	34.715	28.814	<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td style="text-align: center;">81.766</td> <td style="text-align: center;">38.339</td> <td style="text-align: center;">98.567</td> </tr> <tr> <td>Electronic</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> </tr> <tr> <td>Translational</td> <td style="text-align: center;">0.889</td> <td style="text-align: center;">2.981</td> <td style="text-align: center;">41.973</td> </tr> <tr> <td>Rotational</td> <td style="text-align: center;">0.889</td> <td style="text-align: center;">2.981</td> <td style="text-align: center;">31.897</td> </tr> <tr> <td>Vibrational</td> <td style="text-align: center;">79.989</td> <td style="text-align: center;">32.378</td> <td style="text-align: center;">24.698</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	Total	81.766	38.339	98.567	Electronic	0.000	0.000	0.000	Translational	0.889	2.981	41.973	Rotational	0.889	2.981	31.897	Vibrational	79.989	32.378	24.698																																																																																																																																						
	E (Thermal)	CV	S																																																																																																																																																																																												
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin																																																																																																																																																																																												
Total	83.068	40.676	102.949																																																																																																																																																																																												
Electronic	0.000	0.000	0.000																																																																																																																																																																																												
Translational	0.889	2.981	41.973																																																																																																																																																																																												
Rotational	0.889	2.981	32.163																																																																																																																																																																																												
Vibrational	81.291	34.715	28.814																																																																																																																																																																																												
	E (Thermal)	CV	S																																																																																																																																																																																												
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin																																																																																																																																																																																												
Total	81.766	38.339	98.567																																																																																																																																																																																												
Electronic	0.000	0.000	0.000																																																																																																																																																																																												
Translational	0.889	2.981	41.973																																																																																																																																																																																												
Rotational	0.889	2.981	31.897																																																																																																																																																																																												
Vibrational	79.989	32.378	24.698																																																																																																																																																																																												
<table border="0"> <tr><td>1</td><td>C</td><td>-1.0865790</td><td>3.1658640</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>2</td><td>C</td><td>-2.3041530</td><td>2.4775010</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>3</td><td>N</td><td>-2.4082120</td><td>1.1637050</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>4</td><td>C</td><td>-1.2737660</td><td>0.4637830</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>5</td><td>C</td><td>0.0000000</td><td>1.0502560</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>6</td><td>C</td><td>0.0818170</td><td>2.4453910</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>7</td><td>C</td><td>-1.3019980</td><td>-0.9754970</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>8</td><td>N</td><td>-0.1155390</td><td>-1.6248130</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>9</td><td>N</td><td>1.1243340</td><td>-1.1060840</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>10</td><td>C</td><td>1.1644530</td><td>0.1831610</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>11</td><td>N</td><td>-2.2555210</td><td>-1.8785280</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>12</td><td>N</td><td>-1.6257540</td><td>-3.0639400</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>13</td><td>N</td><td>-0.3442520</td><td>-2.9367340</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>14</td><td>N</td><td>2.3991340</td><td>0.8308780</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>15</td><td>N</td><td>3.3899420</td><td>0.0842180</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>16</td><td>N</td><td>4.3485700</td><td>-0.4785430</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>17</td><td>H</td><td>-1.0765090</td><td>4.2471510</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>18</td><td>H</td><td>-3.2391140</td><td>3.0279620</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>19</td><td>H</td><td>1.0480880</td><td>2.9310320</td><td>0.0000000</td></tr> </table>	1	C	-1.0865790	3.1658640	0.0000000	2	C	-2.3041530	2.4775010	0.0000000	3	N	-2.4082120	1.1637050	0.0000000	4	C	-1.2737660	0.4637830	0.0000000	5	C	0.0000000	1.0502560	0.0000000	6	C	0.0818170	2.4453910	0.0000000	7	C	-1.3019980	-0.9754970	0.0000000	8	N	-0.1155390	-1.6248130	0.0000000	9	N	1.1243340	-1.1060840	0.0000000	10	C	1.1644530	0.1831610	0.0000000	11	N	-2.2555210	-1.8785280	0.0000000	12	N	-1.6257540	-3.0639400	0.0000000	13	N	-0.3442520	-2.9367340	0.0000000	14	N	2.3991340	0.8308780	0.0000000	15	N	3.3899420	0.0842180	0.0000000	16	N	4.3485700	-0.4785430	0.0000000	17	H	-1.0765090	4.2471510	0.0000000	18	H	-3.2391140	3.0279620	0.0000000	19	H	1.0480880	2.9310320	0.0000000	<table border="0"> <tr><td>1</td><td>C</td><td>-1.0921220</td><td>3.1584510</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>2</td><td>C</td><td>-2.3434270</td><td>2.5342620</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>3</td><td>C</td><td>-2.4039320</td><td>1.1621340</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>4</td><td>C</td><td>-1.2018120</td><td>0.4555530</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>5</td><td>C</td><td>0.0000000</td><td>1.1754570</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>6</td><td>N</td><td>0.0530470</td><td>2.5056310</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>7</td><td>C</td><td>-1.1158740</td><td>-0.9783820</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>8</td><td>N</td><td>0.1021450</td><td>-1.5515240</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>9</td><td>N</td><td>1.2682100</td><td>-0.8888320</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>10</td><td>C</td><td>1.2524680</td><td>0.4163760</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>11</td><td>N</td><td>-2.0059880</td><td>-1.9446700</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>12</td><td>N</td><td>-1.3012090</td><td>-3.0876360</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>13</td><td>N</td><td>-0.0305000</td><td>-2.8768260</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>14</td><td>N</td><td>2.4708430</td><td>1.0202550</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>15</td><td>N</td><td>3.3224680</td><td>0.0197830</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>16</td><td>N</td><td>3.1267020</td><td>-1.1306720</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>17</td><td>H</td><td>-1.0233550</td><td>4.2408840</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>18</td><td>H</td><td>-3.2449050</td><td>3.1316570</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>19</td><td>H</td><td>-3.3435750</td><td>0.6257960</td><td>0.0000000</td></tr> </table>	1	C	-1.0921220	3.1584510	0.0000000	2	C	-2.3434270	2.5342620	0.0000000	3	C	-2.4039320	1.1621340	0.0000000	4	C	-1.2018120	0.4555530	0.0000000	5	C	0.0000000	1.1754570	0.0000000	6	N	0.0530470	2.5056310	0.0000000	7	C	-1.1158740	-0.9783820	0.0000000	8	N	0.1021450	-1.5515240	0.0000000	9	N	1.2682100	-0.8888320	0.0000000	10	C	1.2524680	0.4163760	0.0000000	11	N	-2.0059880	-1.9446700	0.0000000	12	N	-1.3012090	-3.0876360	0.0000000	13	N	-0.0305000	-2.8768260	0.0000000	14	N	2.4708430	1.0202550	0.0000000	15	N	3.3224680	0.0197830	0.0000000	16	N	3.1267020	-1.1306720	0.0000000	17	H	-1.0233550	4.2408840	0.0000000	18	H	-3.2449050	3.1316570	0.0000000	19	H	-3.3435750	0.6257960	0.0000000
1	C	-1.0865790	3.1658640	0.0000000																																																																																																																																																																																											
2	C	-2.3041530	2.4775010	0.0000000																																																																																																																																																																																											
3	N	-2.4082120	1.1637050	0.0000000																																																																																																																																																																																											
4	C	-1.2737660	0.4637830	0.0000000																																																																																																																																																																																											
5	C	0.0000000	1.0502560	0.0000000																																																																																																																																																																																											
6	C	0.0818170	2.4453910	0.0000000																																																																																																																																																																																											
7	C	-1.3019980	-0.9754970	0.0000000																																																																																																																																																																																											
8	N	-0.1155390	-1.6248130	0.0000000																																																																																																																																																																																											
9	N	1.1243340	-1.1060840	0.0000000																																																																																																																																																																																											
10	C	1.1644530	0.1831610	0.0000000																																																																																																																																																																																											
11	N	-2.2555210	-1.8785280	0.0000000																																																																																																																																																																																											
12	N	-1.6257540	-3.0639400	0.0000000																																																																																																																																																																																											
13	N	-0.3442520	-2.9367340	0.0000000																																																																																																																																																																																											
14	N	2.3991340	0.8308780	0.0000000																																																																																																																																																																																											
15	N	3.3899420	0.0842180	0.0000000																																																																																																																																																																																											
16	N	4.3485700	-0.4785430	0.0000000																																																																																																																																																																																											
17	H	-1.0765090	4.2471510	0.0000000																																																																																																																																																																																											
18	H	-3.2391140	3.0279620	0.0000000																																																																																																																																																																																											
19	H	1.0480880	2.9310320	0.0000000																																																																																																																																																																																											
1	C	-1.0921220	3.1584510	0.0000000																																																																																																																																																																																											
2	C	-2.3434270	2.5342620	0.0000000																																																																																																																																																																																											
3	C	-2.4039320	1.1621340	0.0000000																																																																																																																																																																																											
4	C	-1.2018120	0.4555530	0.0000000																																																																																																																																																																																											
5	C	0.0000000	1.1754570	0.0000000																																																																																																																																																																																											
6	N	0.0530470	2.5056310	0.0000000																																																																																																																																																																																											
7	C	-1.1158740	-0.9783820	0.0000000																																																																																																																																																																																											
8	N	0.1021450	-1.5515240	0.0000000																																																																																																																																																																																											
9	N	1.2682100	-0.8888320	0.0000000																																																																																																																																																																																											
10	C	1.2524680	0.4163760	0.0000000																																																																																																																																																																																											
11	N	-2.0059880	-1.9446700	0.0000000																																																																																																																																																																																											
12	N	-1.3012090	-3.0876360	0.0000000																																																																																																																																																																																											
13	N	-0.0305000	-2.8768260	0.0000000																																																																																																																																																																																											
14	N	2.4708430	1.0202550	0.0000000																																																																																																																																																																																											
15	N	3.3224680	0.0197830	0.0000000																																																																																																																																																																																											
16	N	3.1267020	-1.1306720	0.0000000																																																																																																																																																																																											
17	H	-1.0233550	4.2408840	0.0000000																																																																																																																																																																																											
18	H	-3.2449050	3.1316570	0.0000000																																																																																																																																																																																											
19	H	-3.3435750	0.6257960	0.0000000																																																																																																																																																																																											
G° = -761.096573 a.u.	G° = -761.054265 a.u.																																																																																																																																																																																														

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum wB97XD/def2-TZVP

T.S. 11				4.23			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.120766 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.123086 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.130445				Thermal correction to Energy = 0.132755			
Thermal correction to Enthalpy = 0.131389				Thermal correction to Enthalpy = 0.133699			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084677				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.087088			
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.018743				Sum of electronic and zero-point Energies = -761.046927			
Sum of electronic and thermal Energies = -761.009065				Sum of electronic and thermal Energies = -761.037258			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.008120				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.036314			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.054832				Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.082925			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	81.855	38.295	98.313	Total	83.305	38.370	98.101
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973
Rotational	0.889	2.981	31.899	Rotational	0.889	2.981	31.797
Vibrational	80.078	32.334	24.441	Vibrational	81.527	32.409	24.332
1 C	-2.4267570	2.3603210	0.0000000	1 C	-1.4019330	3.1602300	0.0000000
2 C	-1.2830090	3.1636130	0.0000000	2 C	-2.4955030	2.2919570	0.0000000
3 C	0.0000000	1.1662860	0.0000000	3 N	-2.3896340	0.9756630	0.0000000
4 C	-1.2085300	0.4541490	0.0000000	4 C	-1.1642740	0.4612560	0.0000000
5 N	-2.4032250	1.0407860	0.0000000	5 C	0.0000000	1.2451710	0.0000000
6 C	1.2450050	0.4240260	0.0000000	6 C	-0.1325800	2.6313850	0.0000000
7 N	1.2825240	-0.8767330	0.0000000	7 C	-1.0058570	-0.9864150	0.0000000
8 N	0.1196370	-1.5466920	0.0000000	8 N	0.2318850	-1.5261840	0.0000000
9 C	-1.1113020	-0.9895660	0.0000000	9 C	1.2809810	0.5792710	0.0000000
10 N	2.4561770	1.0513920	0.0000000	10 N	-1.8502170	-1.9915260	0.0000000
11 N	3.3276080	0.0702740	0.0000000	11 N	-1.1030860	-3.1062060	0.0000000
12 N	3.1539070	-1.0831340	0.0000000	12 N	0.1601120	-2.8547490	0.0000000
13 N	-1.9828730	-1.9721090	0.0000000	13 N	2.5193820	1.0165790	0.0000000
14 N	-1.2599030	-3.1014240	0.0000000	14 N	3.2997660	-0.0769960	0.0000000
15 N	0.0088670	-2.8709790	0.0000000	15 H	-1.5604340	4.2297180	0.0000000
16 H	-3.4103760	2.8175360	0.0000000	16 H	-3.5051060	2.6878210	0.0000000
17 H	-1.3794120	4.2405170	0.0000000	17 H	0.7510680	3.2560210	0.0000000
18 C	-0.0488440	2.5600720	0.0000000	18 N	2.6179830	-1.1678630	0.0000000
19 H	0.8713830	3.1288700	0.0000000	19 N	1.3465900	-0.7645320	0.0000000
G° = -761.054832 a.u.				G° = -761.082925 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum wB97XD/def2-TZVP

4.25	T.S. 12																
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010																
Zero-point correction = 0.131489 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.130624 (Hartree/Particle)																
Thermal correction to Energy = 0.143275	Thermal correction to Energy = 0.141504																
Thermal correction to Enthalpy = 0.144219	Thermal correction to Enthalpy = 0.142449																
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.092261	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.092814																
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.029860	Sum of electronic and zero-point Energies = -744.997096																
Sum of electronic and thermal Energies = -745.018074	Sum of electronic and thermal Energies = -744.986215																
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.017130	Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.985271																
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.069088	Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.034905																
<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
Total	89.906	44.435	109.355	Total	88.795	42.047	104.465										
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000										
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959										
Rotational	0.889	2.981	32.528	Rotational	0.889	2.981	32.300										
Vibrational	88.129	38.474	34.869	Vibrational	87.018	36.085	30.206										
1 C 3.6890090 0.7036440 0.0003150	1 C -1.2746970 -3.4157990 0.0000000																
2 C 3.6889740 -0.7038210 -0.0000900	2 C -2.4616020 -2.6677670 0.0000000																
3 C 2.5105990 -1.4001870 -0.0003580	3 C -2.4223100 -1.2962160 0.0000000																
4 C 1.2882280 -0.7050620 -0.0002210	4 C -1.1877760 -0.6308580 0.0000000																
5 C 1.2882600 0.7049900 0.0001300	5 C -0.0008070 -1.3913680 0.0000000																
6 C 2.5106670 1.4000630 0.0004160	6 C -0.0534890 -2.7897270 0.0000000																
7 N 0.1132340 -1.3953130 -0.0005810	7 N -1.1458300 0.7376560 0.0000000																
8 C -0.9876500 -0.7200970 -0.0005650	8 C 0.0000000 1.3262870 0.0000000																
9 C -0.9876210 0.7201430 0.0000530	9 N 0.1234630 2.7142500 0.0000000																
10 N 0.1133040 1.3953040 0.0002910	10 H -1.3239100 -4.4969330 0.0000000																
11 N -2.2352000 1.3507180 0.0001590	11 H -3.4153500 -3.1789510 0.0000000																
12 N -2.1916830 2.5859380 0.0005530	12 H -3.3260720 -0.7013900 0.0000000																
13 N -2.2744450 3.6968230 0.0008960	13 H 0.8739690 -3.3468800 0.0000000																
14 N -2.2352700 -1.3506100 -0.0004810	14 N 1.1867400 -0.7187510 0.0000000																
15 N -2.1918420 -2.5858270 -0.0005500	15 C 1.2332710 0.5741710 0.0000000																
16 N -2.2747410 -3.6967050 -0.0006900	16 N 2.4672000 1.1950440 0.0000000																
17 H 4.6311380 1.2364720 0.0005350	17 N 3.3027270 0.2013740 0.0000000																
18 H 4.6310770 -1.2366890 -0.0001810	18 N 3.1789380 -0.9486320 0.0000000																
19 H 2.4856940 -2.4820660 -0.0006830	19 N -0.9506500 3.3285820 0.0000000																
20 H 2.4857900 2.4819470 0.0007240	20 N -1.8488990 3.9864520 0.0000000																
G° = -745.069088 a.u.	G° = -745.034905 a.u.																

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum wB97XD/def2-TZVP

4.26				T.S. 13			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.133879 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.132895 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.144556				Thermal correction to Energy = 0.142685			
Thermal correction to Enthalpy = 0.145500				Thermal correction to Enthalpy = 0.143629			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096432				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096774			
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.038102				Sum of electronic and zero-point Energies = -744.977007			
Sum of electronic and thermal Energies = -745.027425				Sum of electronic and thermal Energies = -744.967218			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.026481				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.966273			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.075549				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.013128			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	90.710	41.579	103.273	Total	89.536	39.169	98.615
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	32.186	Rotational	0.889	2.981	31.929
Vibrational	88.933	35.618	29.129	Vibrational	87.759	33.207	24.728
1 C	-2.8639070	-2.1086550	-0.0000260	1 C	-1.2432370	3.2038330	0.0000000
2 C	-3.4937340	-0.8615510	0.0001070	2 C	-2.4365270	2.4794850	0.0000000
3 C	-2.7502580	0.2981120	0.0001380	3 C	-2.4235590	1.1013440	0.0000000
4 C	-1.3651060	0.1946700	0.0000330	4 C	-1.2017670	0.4326250	0.0000000
5 C	-0.7059300	-1.0430910	-0.0001030	5 C	0.0000000	1.1583680	0.0000000
6 C	-1.4909580	-2.2011000	-0.0001320	6 C	-0.0289690	2.5531040	0.0000000
7 N	-0.5266510	1.3023820	0.0000560	7 C	-1.0940020	-1.0020250	0.0000000
8 C	0.8168510	1.2198990	-0.0000360	8 N	0.1309470	-1.5632310	0.0000000
9 C	1.3998160	-0.0981370	-0.0001680	9 N	1.2904260	-0.8884640	0.0000000
10 N	0.6713810	-1.1572300	-0.0002090	10 C	1.2468120	0.4132150	0.0000000
11 N	-0.8651880	2.5924100	0.0001600	11 N	2.4593450	1.0417500	0.0000000
12 N	0.2453220	3.2494640	0.0001320	12 N	3.3322850	0.0638060	0.0000000
13 N	1.3094170	2.4405040	0.0000010	13 N	3.1662690	-1.0903770	0.0000000
14 N	2.7878000	-0.1393330	-0.0002170	14 N	-1.9713400	-1.9806050	0.0000000
15 N	3.2693730	-1.2818030	-0.0002060	15 N	-1.2536890	-3.1153850	0.0000000
16 N	3.8164040	-2.2499560	0.0004210	16 N	0.0142520	-2.8902170	0.0000000
17 H	-3.4613820	-3.0108390	-0.0000450	17 H	-1.2723360	4.2854800	0.0000000
18 H	-4.5739470	-0.8018910	0.0001850	18 H	-3.3823860	3.0052960	0.0000000
19 H	-3.2137910	1.2747060	0.0002340	19 H	-3.3408190	0.5280880	0.0000000
20 H	-0.9865360	-3.1579280	-0.0002240	20 H	0.9035560	3.1004960	0.0000000
G° = -745.075549 a.u.				G° = -745.013128 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum wB97XD/def2-TZVP

4.27			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.135775 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.145428			
Thermal correction to Enthalpy = 0.146372			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.100566			
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.045630			
Sum of electronic and thermal Energies = -745.035977			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.035033			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.080839			
	E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	91.257	38.978	96.407
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	30.437
Vibrational	89.480	33.016	24.012
1 C	0.0004830	0.6962340	3.3193010
2 C	-0.0004830	-0.6962340	3.3193010
3 C	-0.0008020	-1.4011960	2.1325800
4 C	-0.0003200	-0.6976630	0.9377540
5 C	0.0003200	0.6976630	0.9377540
6 C	0.0008020	1.4011960	2.1325800
7 N	-0.0004490	-1.3333080	-0.3095940
8 C	-0.0001170	-0.7175810	-1.5118230
9 C	0.0001170	0.7175810	-1.5118230
10 N	0.0004490	1.3333080	-0.3095940
11 N	-0.0004490	-2.6537940	-0.5276890
12 N	-0.0002350	-2.8052800	-1.8016450
13 N	0.0000000	-1.6282370	-2.4516340
14 N	0.0000000	1.6282370	-2.4516340
15 N	0.0002350	2.8052800	-1.8016450
16 N	0.0004490	2.6537940	-0.5276890
17 H	0.0009510	1.2349480	4.2570810
18 H	-0.0009510	-1.2349480	4.2570810
19 H	-0.0017360	-2.4817940	2.1099780
20 H	0.0017360	2.4817940	2.1099780
G° = -745.080839 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum wB97XD/def2-TZVP

4.28				T.S. 14			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.131946 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.130693 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.143664				Thermal correction to Energy = 0.141506			
Thermal correction to Enthalpy = 0.144608				Thermal correction to Enthalpy = 0.142450			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.092916				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.092967			
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.042474				Sum of electronic and zero-point Energies = -744.992431			
Sum of electronic and thermal Energies = -745.030757				Sum of electronic and thermal Energies = -744.981618			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.029813				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.980674			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.081504				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.030157			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	90.150	44.122	108.793	Total	88.796	41.761	104.145
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	32.533	Rotational	0.889	2.981	32.062
Vibrational	88.373	38.160	34.302	Vibrational	87.019	35.799	30.124
1 C	-3.0571240	-1.7901290	0.0001410	1 C	3.5812650	-0.1832420	0.0000000
2 C	-2.1451790	-2.8631890	0.0001540	2 C	3.4340110	-1.5905070	0.0000000
3 C	-0.7953520	-2.6434890	0.0001130	3 C	2.2031460	-2.1736360	0.0000000
4 C	-0.2983540	-1.3246240	0.0000560	4 C	1.0326350	-1.3737150	0.0000000
5 C	-1.2152990	-0.2542540	0.0000420	5 C	1.1910580	0.0382730	0.0000000
6 C	-2.6005970	-0.5013300	0.0000850	6 C	2.4813010	0.6187670	0.0000000
7 N	1.0447480	-1.1108020	-0.0000040	7 H	4.5714530	0.2522650	0.0000000
8 C	1.4349690	0.1306180	-0.0001320	8 H	4.3203140	-2.2128270	0.0000000
9 N	0.6622770	1.2370830	-0.0000480	9 H	2.0764170	-3.2476680	0.0000000
10 C	-0.6256620	1.0409220	0.0000150	10 H	2.5754670	1.6962850	0.0000000
11 N	2.8033510	0.4326690	0.0000250	11 N	-1.1552270	0.1642180	0.0000000
12 N	3.5518870	-0.5512260	0.0000760	12 C	-1.2136260	-1.1870560	0.0000000
13 N	4.3273210	-1.3508140	-0.0004810	13 N	-2.5029920	-1.6856950	0.0000000
14 N	-1.4931280	2.1332320	0.0000170	14 N	-3.2697590	-0.6428790	0.0000000
15 N	-0.9369470	3.2416690	-0.0000210	15 N	-2.9834880	0.5010150	0.0000000
16 N	-0.5553020	4.2858930	-0.0000530	16 N	-0.1713470	-1.9812910	0.0000000
17 H	-4.1205220	-1.9896000	0.0001780	17 C	0.0000000	0.7923820	0.0000000
18 H	-2.5226910	-3.8782020	0.0002030	18 N	0.0855280	2.1719030	0.0000000
19 H	-0.0832180	-3.4576780	0.0001150	19 N	-0.9835310	2.8062140	0.0000000
20 H	-3.2874270	0.3343940	0.0000810	20 N	-1.8480980	3.5042770	0.0000000
G° = -745.081504 a.u.				G° = -745.030157 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum wB97XD/def2-TZVP

T.S. 15				T.S. 16			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.131035 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.130982 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.141862				Thermal correction to Energy = 0.141817			
Thermal correction to Enthalpy = 0.142806				Thermal correction to Enthalpy = 0.142761			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.093331				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.093253			
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.005658				Sum of electronic and zero-point Energies = -745.009793			
Sum of electronic and thermal Energies = -744.994831				Sum of electronic and thermal Energies = -744.998959			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.993887				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.998015			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.043363				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.047523			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	89.020	41.783	104.131	Total	88.991	41.805	104.198
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	32.293	Rotational	0.889	2.981	32.292
Vibrational	87.242	35.822	29.879	Vibrational	87.214	35.843	29.947
1 C	-2.3927980	2.5134540	0.0000000	1 C	-2.4746180	2.6218530	0.0000000
2 C	-1.1726830	3.2077390	0.0000000	2 C	-1.2757890	3.3530350	0.0000000
3 C	0.0118680	2.5185890	0.0000000	3 C	-0.0593200	2.7205450	0.0000000
4 C	0.0000000	1.1150590	0.0000000	4 C	0.0000000	1.3167060	0.0000000
5 C	-1.2253210	0.4242200	0.0000000	5 C	-1.2076660	0.5903240	0.0000000
6 C	-2.4293920	1.1425670	0.0000000	6 C	-2.4437120	1.2517150	0.0000000
7 H	-3.3213140	3.0703370	0.0000000	7 N	0.1203720	-1.3816660	0.0000000
8 H	-1.1707810	4.2895550	0.0000000	8 C	-1.0655030	-0.8306550	0.0000000
9 H	0.9606640	3.0378960	0.0000000	9 N	-2.1541170	-1.6700380	0.0000000
10 H	-3.3632570	0.5971080	0.0000000	10 N	-1.6342390	-2.8676280	0.0000000
11 N	-1.2099940	-0.9364220	0.0000000	11 N	-0.5477280	-3.2584440	0.0000000
12 C	-0.0738080	-1.5802270	0.0000000	12 H	-3.4224480	3.1433840	0.0000000
13 N	-0.1298740	-2.9628820	0.0000000	13 H	-1.3145260	4.4352230	0.0000000
14 N	-1.3968440	-3.2257600	0.0000000	14 H	0.8699490	3.2740210	0.0000000
15 N	-2.3498740	-2.5673970	0.0000000	15 H	-3.3532530	0.6662470	0.0000000
16 C	1.1757050	0.2930530	0.0000000	16 C	1.2253900	-0.5990170	0.0000000
17 N	1.1537690	-1.0069250	0.0000000	17 N	1.2198180	0.6939970	0.0000000
18 N	2.3955160	0.9647300	0.0000000	18 N	2.4137910	-1.3292670	0.0000000
19 N	3.3956810	0.2281010	0.0000000	19 N	3.4409530	-0.6379490	0.0000000
20 N	4.3606580	-0.3222480	0.0000000	20 N	4.4308050	-0.1298500	0.0000000
G° = -745.043363 a.u.				G° = -745.047523 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum wB97XD/def2-TZVP

4.29				4.30			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.134167 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.133786 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.144801				Thermal correction to Energy = 0.144518			
Thermal correction to Enthalpy = 0.145745				Thermal correction to Enthalpy = 0.145462			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096809				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096212			
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.044239				Sum of electronic and zero-point Energies = -745.042373			
Sum of electronic and thermal Energies = -745.033605				Sum of electronic and thermal Energies = -745.031641			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.032661				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.030697			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.081597				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.079947			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	90.864	41.431	102.995	Total	90.686	41.639	103.654
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	32.169	Rotational	0.889	2.981	32.179
Vibrational	89.087	35.470	28.867	Vibrational	88.909	35.678	29.517
1 C	-1.1689140	3.1262170	0.0000000	1 C	-3.6042470	-0.6111270	-0.0000210
2 C	-2.3900100	2.4467390	0.0000000	2 C	-3.0576100	-1.8989000	0.0000400
3 C	-2.4368910	1.0704280	0.0000000	3 C	-1.6951720	-2.0876170	0.0000610
4 C	-1.2355960	0.3701850	0.0000000	4 C	-0.8379780	-0.9821260	0.0000230
5 C	0.0000000	1.0275980	0.0000000	5 C	-1.3955500	0.3092550	-0.0000410
6 C	0.0151890	2.4267740	0.0000000	6 C	-2.7800780	0.4897830	-0.0000600
7 N	-1.1712100	-1.0090200	0.0000000	7 N	0.5300120	-1.2015520	0.0000480
8 C	-0.0038120	-1.6964180	0.0000000	8 C	1.3312110	-0.2079350	0.0000210
9 N	1.2049790	-1.0863070	0.0000000	9 N	0.8658880	1.0926550	-0.0000390
10 C	1.1986650	0.2058330	0.0000000	10 C	-0.4560670	1.3888830	-0.0000650
11 N	-2.1838130	-1.8914080	0.0000000	11 N	1.5634440	2.2521300	-0.0001590
12 N	-1.6289940	-3.0502010	0.0000000	12 N	0.6830680	3.1760430	0.0000150
13 N	-0.2897370	-2.9808210	0.0000000	13 N	-0.5774730	2.6950080	-0.0000680
14 N	2.3983260	0.9137450	0.0000000	14 N	2.7111080	-0.3052920	0.0000100
15 N	3.4183690	0.2051930	0.0000000	15 N	3.1341840	-1.4711150	0.0000200
16 N	4.3957140	-0.3225650	0.0000000	16 N	3.6336920	-2.4634930	0.0002040
17 H	-1.1557850	4.2078490	0.0000000	17 H	-4.6783220	-0.4813010	-0.0000390
18 H	-3.3155240	3.0078180	0.0000000	18 H	-3.7162180	-2.7580530	0.0000720
19 H	-3.3714950	0.5277970	0.0000000	19 H	-1.2594040	-3.0775820	0.0001110
20 H	0.9655900	2.9420830	0.0000000	20 H	-3.1805690	1.4949450	-0.0001080
G° = -745.081597 a.u.				G° = -745.079947 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum wB97XD/def2-TZVP

4.31				T.S. 17			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.133133 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.133131 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.143889				Thermal correction to Energy = 0.142899			
Thermal correction to Enthalpy = 0.144833				Thermal correction to Enthalpy = 0.143843			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.095577				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.097019			
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.016238				Sum of electronic and zero-point Energies = -745.011256			
Sum of electronic and thermal Energies = -745.005483				Sum of electronic and thermal Energies = -745.001488			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.004538				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.000543			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.053794				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.047368			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	90.291	41.953	103.668	Total	89.671	39.129	98.551
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	32.001	Rotational	0.889	2.981	31.931
Vibrational	88.514	35.991	29.709	Vibrational	87.893	33.168	24.661
1 C	3.2408640	1.3719590	-0.0001450	1 C	-1.3384820	3.1238860	0.0000000
2 C	3.7510290	0.0443250	0.0002340	2 C	-2.4960710	2.3434060	0.0000000
3 C	2.9206750	-1.0278540	0.0004360	3 C	-2.4268390	0.9663610	0.0000000
4 C	1.5062300	-0.8525660	0.0002790	4 C	-1.1730540	0.3697290	0.0000000
5 C	1.0014070	0.4908090	-0.0001030	5 C	0.0000000	1.1341370	0.0000000
6 C	1.9039290	1.5919470	-0.0003010	6 C	-0.0981060	2.5267480	0.0000000
7 N	0.7301260	-1.9388710	0.0004640	7 N	1.3436660	-0.8730690	0.0000000
8 C	-0.5662110	-1.7219610	0.0003350	8 C	1.2670890	0.4271660	0.0000000
9 N	-1.1205110	-0.4536990	-0.0000500	9 N	2.4431600	1.1295770	0.0000000
10 C	-0.3820750	0.6687460	-0.0002710	10 N	3.3665760	0.2036960	0.0000000
11 N	-0.9173930	1.9286300	-0.0005830	11 N	3.3168450	-0.9499590	0.0000000
12 N	-2.1487090	2.1118280	-0.0004200	12 H	-1.4180620	4.2025390	0.0000000
13 N	-3.1944720	2.4862160	-0.0000320	13 H	-3.4656680	2.8239460	0.0000000
14 N	-1.5906700	-2.5783450	0.0001800	14 H	-3.3134740	0.3483340	0.0000000
15 N	-2.6890360	-1.8459960	0.0000780	15 H	0.8102700	3.1134040	0.0000000
16 N	-2.4696310	-0.5731690	-0.0000630	16 N	-0.9997470	-1.0064450	0.0000000
17 H	3.9292900	2.2063940	-0.0003030	17 C	0.2087240	-1.6136690	0.0000000
18 H	4.8230150	-0.1075290	0.0003660	18 N	0.0280760	-2.9108400	0.0000000
19 H	3.2932990	-2.0430730	0.0007310	19 N	-1.3085700	-3.0779360	0.0000000
20 H	1.5013730	2.5956170	-0.0005950	20 N	-1.9432400	-1.9657110	0.0000000
G° = -745.053794 a.u.				G° = -745.047368 a.u.			

See Table 4.8 (Chapter 4) – Vacuum wB97XD/def2-TZVP

T.S. 18				4.32			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.132860 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.135783 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.142685				Thermal correction to Energy = 0.145462			
Thermal correction to Enthalpy = 0.143629				Thermal correction to Enthalpy = 0.146406			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096693				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.099874			
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.006730				Sum of electronic and zero-point Energies = -745.043968			
Sum of electronic and thermal Energies = -744.996905				Sum of electronic and thermal Energies = -745.034289			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.995961				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.033345			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.042896				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.079876			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	89.536	39.292	98.785	Total	91.279	38.998	97.934
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	31.938	Rotational	0.889	2.981	31.816
Vibrational	87.758	33.330	24.888	Vibrational	89.501	33.036	24.159
1 C	-1.2374300	3.2534790	0.0000000	1 C	-2.4840070	2.3876830	0.0000000
2 C	-2.4385780	2.5402650	0.0000000	2 C	-1.3258300	3.1631700	0.0000000
3 C	-2.4271690	1.1638210	0.0000000	3 C	-0.0766360	2.5751790	0.0000000
4 C	-1.2079210	0.4867200	0.0000000	4 C	0.0000000	1.1910980	0.0000000
5 C	0.0000000	1.2056890	0.0000000	5 C	-1.1513260	0.3960590	0.0000000
6 C	-0.0252450	2.5998770	0.0000000	6 C	-2.4008390	1.0113740	0.0000000
7 H	-1.2581840	4.3356440	0.0000000	7 N	1.2284890	0.5177210	0.0000000
8 H	-3.3807000	3.0716470	0.0000000	8 C	1.3966860	-0.8165740	0.0000000
9 H	-3.3455460	0.5917380	0.0000000	9 N	0.2573740	-1.5832040	0.0000000
10 H	0.9109210	3.1414660	0.0000000	10 C	-0.9837480	-1.0395040	0.0000000
11 N	1.2052810	0.5268430	0.0000000	11 N	2.4596760	1.0647190	0.0000000
12 C	1.2886060	-0.7600340	0.0000000	12 N	3.2845940	0.0901190	0.0000000
13 N	2.5099500	-1.3744270	0.0000000	13 N	2.6625530	-1.1121670	0.0000000
14 N	3.3375300	-0.3691500	0.0000000	14 N	0.1391440	-2.9264930	0.0000000
15 N	3.1873680	0.7765240	0.0000000	15 N	-1.1160830	-3.1554600	0.0000000
16 N	-1.9785490	-1.9104580	0.0000000	16 N	-1.8490570	-2.0202710	0.0000000
17 N	-1.2623300	-3.0586500	0.0000000	17 H	-3.4530850	2.8677330	0.0000000
18 N	-0.0046880	-2.8544750	0.0000000	18 H	-1.4026170	4.2424120	0.0000000
19 C	-1.0958810	-0.9447990	0.0000000	19 H	0.8308910	3.1621490	0.0000000
20 N	0.1390410	-1.5091520	0.0000000	20 H	-3.2878180	0.3920490	0.0000000
G° = -745.042896 a.u.				G° = -745.079876 a.u.			

See Table 4.9 (Chapter 4) – Ethanol (B3LYP/6-31G**)

4.9						T.S. 1					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 69 Number of basis functions: 234 Multiplicity: 1						Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 69 Number of basis functions: 234 Multiplicity: 1					
Solvation: ethanol [SM8]						Solvation: ethanol [SM8]					
Free Energy of Solvation : -32.8127020 kJ/mol						Free Energy of Solvation : -31.3140738 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	306.3529	17.1652	95.6935	142.7760		Total Vibrations	304.2736	17.0282	94.6622	141.7398	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.1332	12.4716		Translation		3.7184	175.1332	12.4716	
Rotation		3.7184	134.1671	12.4716		Rotation		3.7184	133.4033	12.4716	
Totals	333.4339	404.9938	167.7192			Totals	331.2175	403.1987	166.6830		
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 333.4339 Entropy Correction (Hv-Tsv) 212.6850						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 331.2175 Entropy Correction (Hv-Tsv) 211.0038					
C1	2.128192670	-2.409105070	0.000000000			C1	-1.271165561	-2.937952798	0.000000000		
C2	0.858292793	-3.022282249	0.000000000			C2	-2.418595988	-2.120632461	0.000000000		
C3	-0.290635780	-2.256576040	0.000000000			C3	-2.310048464	-0.742453939	0.000000000		
C4	-0.186721996	-0.849978649	0.000000000			C4	-1.033783881	-0.142518915	0.000000000		
C5	1.093516611	-0.228430718	0.000000000			C5	0.122325532	-0.975012386	0.000000000		
C6	2.252344764	-1.033345329	0.000000000			C6	-0.008178740	-2.376147191	0.000000000		
C7	-1.310384918	0.035170194	0.000000000			C7	-0.785144640	1.272107298	0.000000000		
N8	-1.230861077	1.352887309	0.000000000			N8	0.394779233	1.832749276	0.000000000		
N9	-0.002047170	1.946444458	0.000000000			N9	1.465847153	1.016931111	0.000000000		
C10	1.069077451	1.202546602	0.000000000			C10	1.383790347	-0.294769278	0.000000000		
Cl11	2.586270711	2.093659166	0.000000000			N11	2.578303335	-1.031626727	0.000000000		
N12	-2.581326439	-0.557938375	0.000000000			N12	3.523950214	-0.139213582	0.000000000		
N13	-3.559724383	0.216492985	0.000000000			N13	3.639509298	1.017961175	0.000000000		
N14	-4.541214175	0.782375887	0.000000000			H14	-1.378824741	-4.017673870	0.000000000		
H15	3.021138988	-3.025807094	0.000000000			H15	-3.402694156	-2.577851538	0.000000000		
H16	0.784002423	-4.104894394	-0.000000000			H16	-3.192821864	-0.115032714	0.000000000		
H17	-1.274779204	-2.709698495	-0.000000000			H17	0.887621226	-2.984899403	0.000000000		
H18	3.227158843	-0.561634125	0.000000000			Cl18	-2.129717454	2.395419223	0.000000000		
G° = -1041.062900 a.u.						G° = -1041.036920 a.u.					

See Table 4.9 (Chapter 4) – Ethanol (B3LYP/6-31G**)

4.10					4.11																																																																												
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 69 Number of basis functions: 234 Multiplicity: 1 Solvation: ethanol [SM8] Free Energy of Solvation : -46.9005030 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: ethanol [SM8] Free Energy of Solvation : -21.9527972 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm																																																																												
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>312.9680</td> <td>15.2361</td> <td>82.2847</td> <td>130.2827</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.1332</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>132.7881</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>338.1199</td> <td>390.2060</td> <td>155.2259</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>					Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	312.9680	15.2361	82.2847	130.2827		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.1332	12.4716		Rotation		3.7184	132.7881	12.4716		Totals		338.1199	390.2060	155.2259		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>339.8731</td> <td>19.9248</td> <td>112.2288</td> <td>164.4569</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.5543</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>130.5438</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>369.7137</td> <td>418.3269</td> <td>189.4001</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>					Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	339.8731	19.9248	112.2288	164.4569		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Rotation		3.7184	130.5438	12.4716		Totals		369.7137	418.3269	189.4001	
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																												
Total Vibrations	312.9680	15.2361	82.2847	130.2827																																																																													
Ideal Gas		2.4789																																																																															
Translation		3.7184	175.1332	12.4716																																																																													
Rotation		3.7184	132.7881	12.4716																																																																													
Totals		338.1199	390.2060	155.2259																																																																													
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																												
Total Vibrations	339.8731	19.9248	112.2288	164.4569																																																																													
Ideal Gas		2.4789																																																																															
Translation		3.7184	175.5543	12.4716																																																																													
Rotation		3.7184	130.5438	12.4716																																																																													
Totals		369.7137	418.3269	189.4001																																																																													
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 338.1199 Entropy Correction (Hv-Tsv) 221.7800					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 369.7137 Entropy Correction (Hv-Tsv) 244.9895																																																																												
C1	2.743606291	1.681665570	0.000000000			C1	0.705211421	0.000000000	3.305469686																																																																								
C2	1.794225729	2.716944889	0.000000000			C2	-0.705211421	0.000000000	3.305469686																																																																								
C3	0.438130804	2.429949661	0.000000000			C3	-1.411268795	0.000000000	2.117879938																																																																								
C4	0.021862367	1.091937752	0.000000000			C4	-0.709392673	0.000000000	0.894562240																																																																								
C5	0.976814067	0.032899536	0.000000000			C5	0.709392673	0.000000000	0.894562240																																																																								
C6	2.347282337	0.354190744	0.000000000			C6	1.411268795	0.000000000	2.117879938																																																																								
C7	-1.353487136	0.699045586	0.000000000			C7	-1.331214817	0.000000000	-0.395597345																																																																								
N8	-1.649300555	-0.631184724	0.000000000			N8	-0.680103079	0.000000000	-1.542103388																																																																								
N9	-0.792357252	-1.678201798	0.000000000			N9	0.680103079	0.000000000	-1.542103388																																																																								
C10	0.461845822	-1.322075327	0.000000000			C10	1.331214817	0.000000000	-0.395597345																																																																								
C11	1.571208339	-2.666450233	0.000000000			N11	2.736579541	0.000000000	-0.419210914																																																																								
N12	-2.509961064	1.363831356	0.000000000			N12	-2.736579541	0.000000000	-0.419210914																																																																								
N13	-3.479985840	0.417698933	0.000000000			N13	3.278464253	0.000000000	-1.541194606																																																																								
N14	-2.994991453	-0.789526326	0.000000000			N14	3.912633712	0.000000000	-2.481291563																																																																								
H15	3.801321296	1.922506228	0.000000000			N15	-3.278464253	0.000000000	-1.541194606																																																																								
H16	2.122536427	3.750986765	0.000000000			N16	-3.912633712	0.000000000	-2.481291563																																																																								
H17	-0.311854434	3.211668059	0.000000000			H17	1.241720344	0.000000000	4.248832302																																																																								
H18	3.081946395	-0.441179643	0.000000000			H18	-1.241720344	0.000000000	4.248832302																																																																								
						H19	-2.494690873	0.000000000	2.103883886																																																																								
						H20	2.494690873	0.000000000	2.103883886																																																																								
$G^\circ = -1041.078590$ a.u.					$G^\circ = -745.047195$ a.u.																																																																												

See Table 4.9 (Chapter 4) – Ethanol (B3LYP/6-31G**)

T.S. 2						4.1					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					
Solvation: ethanol [SM8]						Solvation: ethanol [SM8]					
Free Energy of Solvation : -21.6408622 kJ/mol						Free Energy of Solvation : -38.7173690 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	338.0016	19.7359	110.7634	163.3329		Total Vibrations	346.4430	17.9461	98.7492	152.0508	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	135.5115	12.4716		Rotation		3.7184	134.8845	12.4716	
Totals		367.6533	421.8292	188.2761		Totals		374.3048	409.1879	176.9940	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 367.6533 Entropy Correction (Hv-Tsv) 241.8849						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 374.3048 Entropy Correction (Hv-Tsv) 252.3054					
C1	1.698425863	-2.990891435	0.000000000			C1	-1.734614511	-2.909766298	0.000000000		
C2	0.341286828	-3.369398331	0.000000000			C2	-2.835853791	-2.037541365	0.000000000		
C3	-0.660010421	-2.415729974	0.000000000			C3	-2.650812083	-0.663120073	0.000000000		
C4	-0.315596037	-1.049019373	0.000000000			C4	-1.347272721	-0.148883557	0.000000000		
C5	1.053455886	-0.671924600	0.000000000			C5	-0.227832206	-1.024817307	0.000000000		
C6	2.059377981	-1.655616065	0.000000000			C6	-0.440036926	-2.415173182	0.000000000		
C7	-1.276753583	0.018962940	0.000000000			C7	-1.046121519	1.251719218	0.000000000		
N8	-0.966009603	1.301929511	0.000000000			N8	0.259916718	1.637343617	0.000000000		
N9	0.339676554	1.621922219	0.000000000			N9	1.364005426	0.855638648	0.000000000		
C10	1.310605991	0.740049194	0.000000000			C10	1.096973456	-0.433181903	0.000000000		
N11	2.636989965	1.212375951	0.000000000			N11	2.166472540	-1.328537526	0.000000000		
N12	2.532834698	2.505198313	0.000000000			N12	3.314268906	-0.833084204	0.000000000		
N13	1.704905510	3.323053234	0.000000000			N13	4.405918565	-0.536343713	0.000000000		
N14	-2.629573228	-0.346764085	0.000000000			N14	-1.789209080	2.360997712	0.000000000		
H15	2.469509033	-3.754523006	0.000000000			N15	-0.914143938	3.392879589	0.000000000		
H16	0.078545912	-4.422363713	0.000000000			N16	0.325271442	2.988631511	0.000000000		
H17	-1.706351987	-2.697633496	0.000000000			H17	-1.898128244	-3.982192031	0.000000000		
H18	3.096924963	-1.344785551	0.000000000			H18	-3.843344438	-2.440124923	0.000000000		
N19	-3.461463261	0.582468924	0.000000000			H19	-3.487145487	0.025289753	0.000000000		
N20	-4.329272488	1.311346166	0.000000000			H20	0.414535925	-3.081065431	0.000000000		
G°= -745.022254 a.u.						G°= -745.065331 a.u.					

See Table 4.9 (Chapter 4) – Ethanol (B3LYP/6-31G**)

T.S. 3					4.13						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: ethanol [SMS] Free Energy of Solvation : -33.9045987 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program: Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: ethanol [SMS] Free Energy of Solvation : -40.3291476 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	343.4570	17.8131	98.2975	150.8384		Total Vibrations	349.3280	16.6522	90.0034	143.0023	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	133.7930	12.4716		Rotation		3.7184	127.5888	12.4716	
Totals		371.1859	407.6448	175.7816		Totals		375.8960	393.1465	167.9455	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 371.1859 Entropy Correction (Hv-Tsv) 249.6466					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 375.8960 Entropy Correction (Hv-Tsv) 258.6793						
C1	3.297961403	-1.040300637	0.000000000			C1	0.000000846	-0.701170917	3.433412768		
C2	3.481835333	0.351381347	0.000000000			C2	-0.000000846	0.701170917	3.433412768		
C3	2.393008193	1.212324944	0.000000000			C3	0.000000980	1.411344915	2.239813284		
C4	1.098469497	0.677168672	0.000000000			C4	-0.000003462	0.712487668	1.026013878		
C5	0.908996136	-0.733625596	0.000000000			C5	0.000003462	-0.712487668	1.026013878		
C6	2.022802967	-1.587051232	0.000000000			C6	-0.000000980	-1.411344915	2.239813284		
C7	-0.087639384	1.488913784	0.000000000			C7	0.000002260	1.387577307	-0.250240702		
N8	-1.308143907	0.881267689	0.000000000			N8	-0.000024470	0.677577396	-1.414099406		
N9	-1.511992866	-0.449698896	0.000000000			N9	0.000024470	-0.677577396	-1.414099406		
C10	-0.451203591	-1.236664405	0.000000000			C10	-0.000002260	-1.387577307	-0.250240702		
N11	-0.727397357	-2.589585152	0.000000000			N11	0.000062093	2.672301845	-0.609493905		
N12	-2.043632128	-2.667822503	0.000000000			N12	-0.000011870	2.695931936	-1.961285104		
N13	-2.864345574	-1.815548614	0.000000000			N13	-0.000078489	1.504005177	-2.485467002		
N14	-0.315431532	2.803578009	0.000000000			N14	0.000078489	-1.504005177	-2.485467002		
N15	-1.658772972	2.955351035	0.000000000			N15	0.000011870	-2.695931936	-1.961285104		
N16	-2.286848252	1.812864324	0.000000000			N16	-0.000062093	-2.672301845	-0.609493905		
H17	4.160983709	-1.697386764	0.000000000			H17	0.000001484	-1.240671868	4.374227897		
H18	4.485964860	0.762008412	0.000000000			H18	-0.000001484	1.240671868	4.374227897		
H19	2.517861281	2.288395207	0.000000000			H19	-0.000000815	2.494598541	2.224194653		
H20	1.865758939	-2.658739369	0.000000000			H20	0.000000815	-2.494598541	2.224194653		
G° = -745.028181 a.u.					G° = -745.050750 a.u.						

See Table 4.9 (Chapter 4) – Ethanol (B3LYP/6-31G**)

4.15						T.S. 4							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program: Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Solvation: ethanol [SM8] Free Energy of Solvation : -17.3502067 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Solvation: ethanol [SM8] Free Energy of Solvation : -16.9201240 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	308.0481	19.6877	111.4464	160.8843			Total Vibrations	306.0766	19.4820	109.9376	159.7117	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716			Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
	Rotation		3.7184	136.3096	12.4716			Rotation		3.7184	135.4974	12.4716	
	Totals		337.6516	423.3687	185.8275			Totals		335.4744	421.0477	184.6549	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	337.6516					Temp. Correction	Hv	335.4744			
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		211.4243					Entropy Correction (Hv-Tsv)		209.9391			
N1	0.756779932	-3.297285505	0.000000000				C1	1.042348963	0.702975580	0.000000000			
C2	-0.601575763	-3.287995598	0.000000000				C2	-0.330682916	1.037269825	0.000000000			
C3	-1.372306192	-2.141272379	0.000000000				C3	-0.680824260	2.406595449	0.000000000			
C4	-0.708939025	-0.900716262	0.000000000				C4	1.343649291	-0.703801544	0.000000000			
C5	0.702828488	-0.890530390	0.000000000				N5	0.389590560	-1.603678163	0.000000000			
C6	1.382792132	-2.130766717	0.000000000				N6	-0.923825216	-1.320291151	0.000000000			
C7	-1.343567585	0.387405898	0.000000000				C7	-1.273383066	-0.046957912	0.000000000			
N8	-0.688372992	1.530124819	0.000000000				N8	2.676529616	-1.136384839	0.000000000			
N9	0.671337366	1.538107354	0.000000000				N9	2.603693176	-2.435263133	0.000000000			
C10	1.331661064	0.395805773	0.000000000				N10	1.787375593	-3.264457556	-0.000000000			
N11	2.731806291	0.417454816	0.000000000				N11	-2.629107082	0.289286545	0.000000000			
N12	3.273311920	1.542332583	0.000000000				H12	-1.728357786	2.694650376	0.000000000			
N13	3.909301851	2.479854736	0.000000000				N13	0.216103238	3.382177331	0.000000000			
H14	-1.073359932	-4.266637623	0.000000000				C14	1.528301609	3.038807907	0.000000000			
H15	-2.454977689	-2.187395352	0.000000000				H15	2.228287703	3.869612172	0.000000000			
H16	2.469038884	-2.147846221	0.000000000				C16	1.992684214	1.735662510	0.000000000			
N17	-2.744425509	0.397119232	0.000000000				H17	3.051593650	1.507683634	0.000000000			
N18	-3.296978750	1.515958891	0.000000000				N18	-3.440261186	-0.660971756	0.000000000			
N19	-3.939340105	2.449232682	0.000000000				N19	-4.292111066	-1.406882574	0.000000000			
G°= -761.087692 a.u.						G°= -761.061741 a.u.							

See Table 4.9 (Chapter 4) – Ethanol (B3LYP/6-31G**)

T.S. 5					4.16						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Solvation: ethanol [SM8] Free Energy of Solvation : -16.8062496 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Solvation: ethanol [SM8] Free Energy of Solvation : -32.4785565 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	306.0842	19.4822	109.9439	159.7505		Total Vibrations	315.1669	17.7097	97.8871	148.4240	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
Rotation		3.7184	135.5070	12.4716		Rotation		3.7184	134.8775	12.4716	
Totals		335.4822	421.0636	184.6938		Totals		342.7924	408.3773	173.3673	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 335.4822 Entropy Correction (Hv-Tsv) 209.9421					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 342.7924 Entropy Correction (Hv-Tsv) 221.0348						
C1	0.369401286	-3.332582622	0.000000000			N1	-1.554330800	-3.009796980	0.000000000		
C2	-0.664384047	-2.413591909	0.000000000			C2	-2.646791954	-2.214141277	0.000000000		
C3	-0.332373924	-1.047999653	0.000000000			C3	-2.604736834	-0.827484952	0.000000000		
C4	1.034785721	-0.691281733	0.000000000			C4	-1.347112893	-0.215690020	0.000000000		
C5	-1.284014067	0.034758100	0.000000000			C5	-0.187329866	-1.026963695	0.000000000		
N6	-0.942002143	1.307669225	0.000000000			C6	-0.360720586	-2.425715473	0.000000000		
N7	0.367567474	1.608576254	0.000000000			C7	-1.118682910	1.201305903	0.000000000		
C8	1.328851392	0.713055744	0.000000000			N8	0.169371789	1.644916183	0.000000000		
N9	-2.635998952	-0.316536215	0.000000000			N9	1.312439268	0.919102043	0.000000000		
N10	2.657580131	1.158162455	0.000000000			C10	1.112877056	-0.381354901	0.000000000		
N11	2.572868339	2.457578280	0.000000000			N11	-1.913191440	2.270979759	0.000000000		
N12	1.750989342	3.280270435	0.000000000			N12	-1.088130832	3.342222661	0.000000000		
H13	0.155547951	-4.397819195	0.000000000			N13	0.169907088	2.994589096	0.000000000		
H14	-1.700764715	-2.730669953	0.000000000			N14	2.215756546	-1.228726360	0.000000000		
C15	2.002808787	-1.717805873	0.000000000			N15	3.342439423	-0.682141278	0.000000000		
H16	3.057426372	-1.459496289	0.000000000			N16	4.419734312	-0.340151955	0.000000000		
N17	1.685952786	-3.004909711	0.000000000			H17	-3.602981640	-2.729749901	0.000000000		
N18	-3.458985962	0.623092585	-0.000000000			H18	-3.507835057	-0.229419402	0.000000000		
N19	-4.318351087	1.360478566	-0.000000000			H19	0.507837130	-3.077516409	0.000000000		
G°= -761.061489 a.u.					G°= -761.104058 a.u.						

See Table 4.9 (Chapter 4) – Ethanol (B3LYP/6-31G**)

4.17				T.S. 6			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program			
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1			
Solvation: ethanol [SM8]				Solvation: ethanol [SM8]			
Free Energy of Solvation : -33.5365972 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -27.6854292 kJ/mol			
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		
Total Vibrations	314.4640	17.7095	97.9527	148.5318		Total Vibrations	311.5833
Ideal Gas	2.4789					Ideal Gas	2.4789
Translation	3.7184	175.6127	12.4716			Translation	3.7184
Rotation	3.7184	134.8927	12.4716			Rotation	3.7184
Totals	342.0893	408.4581	173.4750			Totals	339.0422
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 342.0893 Entropy Correction (Hv-TSv) 220.3075				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 339.0422 Entropy Correction (Hv-TSv) 217.7674			
C1	-1.649502700	-2.924361582	0.000000000			C1	3.452179730
N2	-2.759229696	-2.152356442	0.000000000			C2	2.405962189
C3	-2.598627116	-0.833739122	0.000000000			C3	1.102976361
C4	-1.333524777	-0.221032530	0.000000000			C4	0.915881724
C5	-0.179538403	-1.038971270	0.000000000			C5	-0.087141580
C6	-0.353218660	-2.429420775	0.000000000			N6	-1.302669766
C7	-1.113905495	1.194624413	0.000000000			N7	-1.500683144
N8	0.174010203	1.640812397	0.000000000			C8	-0.437862688
N9	1.315334110	0.914458099	0.000000000			N9	-0.320956903
C10	1.123638643	-0.384812712	0.000000000			N10	-1.664430701
N11	-1.908879053	2.264258686	0.000000000			N11	-2.284023553
N12	-1.081982735	3.337586804	0.000000000			N12	-0.704463130
N13	0.174170224	2.992957147	0.000000000			N13	-2.025028359
N14	2.224973826	-1.232250119	0.000000000			N14	-2.840656259
N15	3.352611376	-0.687222620	0.000000000			H15	4.480044591
N16	4.429627528	-0.344665856	0.000000000			H16	2.584062154
H17	-1.825680706	-3.996215786	0.000000000			C17	2.054206368
H18	-3.492574776	-0.217464011	0.000000000			H18	1.936121661
H19	0.501876051	-3.095085409	0.000000000			N19	3.294705952
G°= -761.103187 a.u.				G°= -761.066299 a.u.			

See Table 4.9 (Chapter 4) – Ethanol (B3LYP/6-31G**)

T.S. 7				4.18							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program							
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1							
Solvation: ethanol [SM8]				Solvation: ethanol [SM8]							
Free Energy of Solvation : -28.4376273 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -34.1919138 kJ/mol							
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	311.5244	17.5460	97.3187	147.1808		Total Vibrations	317.4448	16.3780	89.0631	139.3139	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
Rotation		3.7184	133.7783	12.4716		Rotation		3.7184	133.3414	12.4716	
Totals		338.9861	406.7097	172.1241		Totals		343.7385	398.0172	164.2571	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 338.9861 Entropy Correction (Hv-Tsv) 217.7257				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 343.7385 Entropy Correction (Hv-Tsv) 225.0697							
C1	0.909548540	-0.746586183	0.000000000			N1	3.434567976	-0.722197469	0.000000000		
C2	1.106195237	0.656215406	0.000000000			C2	3.414171987	0.626457897	0.000000000		
C3	2.421943055	1.148857160	0.000000000			C3	2.254129655	1.393384427	0.000000000		
C4	-0.459268943	-1.244757514	0.000000000			C4	1.030213012	0.721277873	0.000000000		
N5	-1.506606958	-0.442043591	0.000000000			C5	1.032270263	-0.697634626	0.000000000		
N6	-1.291446129	0.888055750	0.000000000			C6	2.268521094	-1.363528626	0.000000000		
C7	-0.065802478	1.488337892	0.000000000			C7	-0.250995275	1.396131987	0.000000000		
N8	-0.743276872	-2.588756400	0.000000000			N8	-1.408205731	0.675706937	0.000000000		
N9	-2.064679028	-2.653125917	0.000000000			C9	-0.235629167	-1.388584120	0.000000000		
N10	-2.867525498	-1.783890469	0.000000000			N10	-0.614644080	2.675926204	0.000000000		
N11	-0.281567977	2.802464064	0.000000000			N11	-1.966708001	2.691123470	0.000000000		
N12	-1.625074379	2.964094879	0.000000000			N12	-2.481364065	1.493522720	0.000000000		
N13	-2.261414448	1.826803605	0.000000000			N13	-0.587544072	-2.672946780	0.000000000		
H14	2.594165464	2.220909926	0.000000000			N14	-1.940837929	-2.700833606	0.000000000		
N15	3.488472686	0.354744288	0.000000000			H15	4.386014468	1.111266536	0.000000000		
C16	3.284914323	-0.979885015	0.000000000			H16	2.290007278	2.476242168	0.000000000		
H17	4.182534986	-1.591431700	0.000000000			H17	2.294592435	-2.449011394	0.000000000		
C18	2.031806245	-1.580499245	0.000000000			N18	-1.401744427	-0.680963662	0.000000000		
H19	1.919113886	-2.657996677	0.000000000			N19	-2.468763041	-1.511270127	0.000000000		
G°= -761.065486 a.u.				G°= -761.088637 a.u.							

See Table 4.9 (Chapter 4) – Ethanol (B3LYP/6-31G**)

4.20					T.S. 8						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1					Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1						
Solvation: ethanol [SM8]					Solvation: ethanol [SM8]						
Free Energy of Solvation : -23.8667721 kJ/mol					Free Energy of Solvation : -22.1765230 kJ/mol						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	307.9762	19.6571	110.9229	160.8197		Total Vibrations	306.0816	19.4578	109.2656	159.6434	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
Rotation		3.7184	136.1865	12.4716		Rotation		3.7184	135.3742	12.4716	
Totals		337.5491	422.7220	185.7630		Totals		335.4552	420.2525	184.5866	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 337.5491 Entropy Correction (Hv-TSv) 211.5146					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 335.4552 Entropy Correction (Hv-TSv) 210.1569						
C1	0.785313372	-3.185353446	0.000000000			C1	-0.153159862	-3.281391410	-0.000081802		
C2	-0.623100843	-3.295641208	0.000000000			C2	-1.544476998	-3.043428716	0.000056185		
C3	-1.382621616	-2.147053337	0.000000000			C3	-1.041242808	-0.709313558	0.000051147		
C4	-0.707605080	-0.905967999	0.000000000			C4	0.330184613	-1.052381244	-0.000037416		
C5	0.705275767	-0.906886433	0.000000000			N5	0.772685685	-2.327539634	-0.000112082		
N6	1.448911324	-2.034793659	0.000000000			C6	-1.344604680	0.692290166	0.000036936		
C7	-1.340308625	0.378187245	0.000000000			N7	-0.393562174	1.597345556	-0.000015019		
N8	-0.687496697	1.524040569	0.000000000			N8	0.918793939	1.312149201	-0.000026045		
N9	0.670200087	1.525896146	0.000000000			C9	1.273861668	0.041215326	-0.000038133		
C10	1.334571823	0.386337759	0.000000000			N10	-2.678895300	1.124872135	0.000042204		
N11	-2.742474456	0.390103217	0.000000000			N11	-2.608122057	2.423140012	-0.000029325		
N12	2.735116028	0.412833430	0.000000000			N12	-1.791383534	3.252676676	-0.000092230		
N13	3.264765357	1.542735635	0.000000000			N13	2.630717833	-0.290389559	-0.000036346		
N14	3.897403761	2.483772534	0.000000000			H14	0.223676292	-4.301684058	-0.000168984		
H15	1.400236747	-4.082678688	0.000000000			H15	-2.234447881	-3.880549872	0.000102884		
H16	-1.085911452	-4.276818735	0.000000000			C16	-2.000423448	-1.742343084	0.000122089		
H17	-2.466676029	-2.168701980	0.000000000			H17	-3.055125240	-1.492676260	0.000223261		
N18	-3.292999032	1.509151462	0.000000000			N18	3.431916357	0.667972396	0.000040234		
N19	-3.932968953	2.444326941	0.000000000			N19	4.281430096	1.417919690	0.000112724		
G°= -761.089886 a.u.					G°= -761.063579 a.u.						

See Table 4.9 (Chapter 4) – Ethanol (B3LYP/6-31G**)

T.S. 9						4.21					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1						Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1					
Solvation: ethanol [SM8]						Solvation: ethanol [SM8]					
Free Energy of Solvation : -25.9491906 kJ/mol						Free Energy of Solvation : -36.6065166 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	305.8656	19.4589	109.3623	159.7161		Total Vibrations	314.4680	17.6626	97.3400	148.4668	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
Rotation		3.7184	135.3884	12.4716		Rotation		3.7184	134.7566	12.4716	
Totals		335.2403	420.3634	184.6593		Totals		342.0464	407.7093	173.4100	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 335.2403 Entropy Correction (Hv-Tsv) 209.9090						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 342.0464 Entropy Correction (Hv-Tsv) 220.4879					
C1	1.682297676	-2.893776526	0.000000000			C1	-1.443567453	-2.947205268	0.000000000		
C2	0.346425944	-3.346475175	0.000000000			C2	-2.652596458	-2.225461543	0.000000000		
C3	-0.673592607	-2.419478067	0.000000000			C3	-2.610597187	-0.844674748	0.000000000		
C4	-0.327075699	-1.050989251	0.000000000			C4	-1.347619279	-0.227805925	0.000000000		
C5	1.045287492	-0.706355359	0.000000000			C5	-0.190507192	-1.041237110	0.000000000		
N6	2.042009424	-1.612955144	0.000000000			N6	-0.236917769	-2.384605140	0.000000000		
C7	-1.276326556	0.027131310	0.000000000			C7	-1.129078358	1.187571300	0.000000000		
N8	-0.938671486	1.302853589	0.000000000			N8	0.155562303	1.640255560	0.000000000		
N9	0.370441264	1.596329135	0.000000000			N9	1.300284850	0.920153952	0.000000000		
C10	1.336152890	0.706786364	0.000000000			C10	1.114116675	-0.381452916	0.000000000		
N11	-2.629780640	-0.323245443	0.000000000			N11	-1.930996011	2.252785802	0.000000000		
N12	2.663875108	1.162845856	0.000000000			N12	-1.111662551	3.329823101	0.000000000		
N13	2.562485557	2.460195565	0.000000000			N13	0.147513084	2.992654879	0.000000000		
N14	1.732936857	3.276658069	0.000000000			N14	2.221379130	-1.221344247	0.000000000		
H15	2.500433848	-3.610376956	0.000000000			N15	3.340573743	-0.659562404	0.000000000		
H16	0.139125885	-4.411346632	0.000000000			N16	4.417032867	-0.312260047	0.000000000		
H17	-1.718371852	-2.709906221	0.000000000			H17	-1.456465608	-4.034188053	0.000000000		
N18	-3.452098264	0.616128929	0.000000000			H18	-3.598386310	-2.756304579	0.000000000		
N19	-4.311226780	1.354128021	0.000000000			H19	-3.505440099	-0.233220300	0.000000000		
G° = -761.063240 a.u.						G° = -761.105415 a.u.					

See Table 4.9 (Chapter 4) – Ethanol (B3LYP/6-31G**)

4.22						T.S. 10					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1						Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1					
Solvation: ethanol [SM8]						Solvation: ethanol [SM8]					
Free Energy of Solvation : -41.9934764 kJ/mol						Free Energy of Solvation : -34.5899768 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE	Enthalpy	Entropy	Cv	% in	Term	ZPE	Enthalpy	Entropy	Cv	% in
	kJ/mol	kJ/mol	J/mol.K	J/mol.K	Ground		kJ/mol	kJ/mol	J/mol.K	J/mol.K	Ground
Total Vibrations	314.3775	17.6944	97.4639	148.5002		Total Vibrations	311.4198	17.5127	96.7697	147.1967	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
Rotation		3.7184	134.7740	12.4716		Rotation		3.7184	133.6612	12.4716	
Totals		341.9877	407.8505	173.4435		Totals		338.8482	406.0436	172.1400	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 341.9877 Entropy Correction (Hv-Tsv) 220.3870						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 338.8482 Entropy Correction (Hv-Tsv) 217.7864					
C1	-1.631521446	-2.945170463	0.000059290			C1	3.183932526	-1.080342604	0.000000000		
C2	-2.714792339	-2.049579975	0.000007049			C2	3.462875592	0.298321889	0.000000000		
N3	-2.594596321	-0.719796710	-0.000064943			C3	2.412497332	1.197417209	0.000000000		
C4	-1.343551948	-0.233450746	-0.000081971			C4	1.106636076	0.679885188	0.000000000		
C5	-0.180828807	-1.041666578	-0.000017106			C5	0.932954385	-0.726744882	0.000000000		
C6	-0.345245769	-2.440259830	0.000037647			N6	1.954211515	-1.595960304	0.000000000		
C7	-1.120268735	1.189698439	-0.000057186			C7	-0.078946090	1.491483519	0.000000000		
N8	0.168982207	1.632965744	-0.000005567			N8	-1.295204818	0.876687791	0.000000000		
N9	1.311697475	0.910779203	-0.000002451			N9	-1.491313801	-0.454938741	0.000000000		
C10	1.116171281	-0.389407971	0.000010215			C10	-0.434412725	-1.246929915	0.000000000		
N11	-1.913938087	2.261440122	-0.000052106			N11	-0.309881353	2.803910140	0.000000000		
N12	-1.085218134	3.330625556	0.000210091			N12	-1.653990943	2.949198937	0.000000000		
N13	0.171805622	2.983631132	-0.000075874			N13	-2.277233052	1.803856867	0.000000000		
N14	2.221492477	-1.234468798	0.000005927			N14	-0.707407402	-2.595819068	0.000000000		
N15	3.346695118	-0.686097333	-0.000004103			N15	-2.029342792	-2.665490397	0.000000000		
N16	4.422366157	-0.338668810	-0.000008866			N16	-2.841916258	-1.805341822	0.000000000		
H17	-1.815320978	-4.014050973	0.000119133			H17	3.995367422	-1.803336715	0.000000000		
H18	-3.735361652	-2.424090996	0.000020614			H18	4.491799916	0.641388914	0.000000000		
H19	0.525903614	-3.085706033	0.000097863			H19	2.564162407	2.270681557	0.000000000		
G°= -761.105769 a.u.						G°= -761.066859 a.u.					

See Table 4.9 (Chapter 4) – Ethanol (B3LYP/6-31G**)

T.S. 11						4.23																																																																													
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 solvation: ethanol [SM8] Free Energy of Solvation : -35.6174817 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 solvation: ethanol [SM8] Free Energy of Solvation : -40.5894362 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm																																																																													
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>311.4622</td> <td>17.5168</td> <td>96.7445</td> <td>147.1392</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>133.6627</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td>338.8948</td> <td>406.0199</td> <td>172.0825</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	311.4622	17.5168	96.7445	147.1392		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Rotation		3.7184	133.6627	12.4716		Totals	338.8948	406.0199	172.0825			<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>317.2428</td> <td>16.3611</td> <td>88.6564</td> <td>139.4347</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>133.2293</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td>343.5197</td> <td>397.4984</td> <td>164.3779</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	317.2428	16.3611	88.6564	139.4347		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Rotation		3.7184	133.2293	12.4716		Totals	343.5197	397.4984	164.3779		
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	311.4622	17.5168	96.7445	147.1392																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	133.6627	12.4716																																																																															
Totals	338.8948	406.0199	172.0825																																																																																
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	317.2428	16.3611	88.6564	139.4347																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	133.2293	12.4716																																																																															
Totals	343.5197	397.4984	164.3779																																																																																
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 338.8948 Entropy Correction (Hv-Tsv) 217.8400						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 343.5197 Entropy Correction (Hv-Tsv) 225.0055																																																																													
C1	3.384075675	-0.392715344	0.000000000			C1	3.418895215	-0.656514014	0.000000000																																																																										
C2	3.286193702	1.008761564	0.000000000			C2	3.327299652	0.745002267	0.000000000																																																																										
C3	0.911269469	0.747936319	0.000000000			N3	2.176269159	1.423124467	0.000000000																																																																										
C4	1.122750648	-0.653936774	0.000000000			C4	1.050182208	0.697418473	0.000000000																																																																										
N5	2.337151926	-1.222629703	0.000000000			C5	1.031420674	-0.721504119	0.000000000																																																																										
C6	-0.452173332	1.242154803	0.000000000			C6	2.256264956	-1.407316781	0.000000000																																																																										
N7	-1.501524051	0.440296523	0.000000000			C7	-0.227829988	1.392980217	0.000000000																																																																										
N8	-1.282368535	-0.888300417	0.000000000			N8	-1.392206629	0.683497003	0.000000000																																																																										
C9	-0.058297638	-1.489939116	0.000000000			C9	-0.246956407	-1.392061283	0.000000000																																																																										
N10	-0.741281558	2.587188210	0.000000000			N10	-0.580511885	2.677389709	0.000000000																																																																										
N11	-2.061504164	2.648974229	0.000000000			N11	-1.932558721	2.702311640	0.000000000																																																																										
N12	-2.862773510	1.777053562	0.000000000			N12	-2.459256132	1.510343804	0.000000000																																																																										
N13	-0.274820074	-2.804822529	0.000000000			N13	-0.612438046	-2.673004981	0.000000000																																																																										
N14	-1.617103703	-2.963488903	0.000000000			N14	-1.964628341	-2.686396090	0.000000000																																																																										
N15	-2.253071537	-1.824285928	0.000000000			H15	4.392230304	-1.134313071	0.000000000																																																																										
H16	4.358696634	-0.873742624	0.000000000			H16	4.227206687	1.353863873	0.000000000																																																																										
H17	4.186789676	1.612849888	0.000000000			H17	2.265367031	-2.491368694	0.000000000																																																																										
C18	2.033020741	1.594618052	0.000000000			N18	-2.479956463	-1.490469391	0.000000000																																																																										
H19	1.894544547	2.669720405	0.000000000			N19	-1.403350354	-0.671969115	0.000000000																																																																										
G°= -761.067788 a.u.						G°= -761.090082 a.u.																																																																													

See Table 4.9 (Chapter 4) – Ethanol (B3LYP/6-31G**)

4.25						T.S. 12					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					
Solvation: ethanol [SM8]						Solvation: ethanol [SM8]					
Free Energy of Solvation : -11.8773290 kJ/mol						Free Energy of Solvation : -15.4059192 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	339.9297	19.9021	109.8907	164.4176		Total Vibrations	337.7353	19.7215	109.9893	163.1436	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	130.5645	12.4716		Rotation		3.7184	135.4148	12.4716	
Totals	369.7476	416.0095	416.0095	189.3609		Totals	367.3726	420.9584	420.9584	188.0869	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 369.7476 Entropy Correction (Hv-Tsv) 245.7143						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 367.3726 Entropy Correction (Hv-Tsv) 241.8639					
C1	-0.707550965	0.000000000	3.722681040			C1	3.645425717	0.506605433	0.000000000		
C2	0.707550965	0.000000000	3.722681040			C2	3.171694953	1.837325076	0.000000000		
C3	1.411391901	0.000000000	2.537201718			C3	1.817664538	2.105649254	0.000000000		
C4	0.714405507	0.000000000	1.307749943			C4	0.890450619	1.041304869	0.000000000		
C5	-0.714405507	0.000000000	1.307749943			C5	1.381122507	-0.302970646	0.000000000		
C6	-1.411391901	0.000000000	2.537201718			C6	2.765411871	-0.557738321	0.000000000		
N7	1.407378829	0.000000000	0.127800894			N7	-0.455952220	1.298039071	0.000000000		
C8	0.719555015	0.000000000	-0.986200117			C8	-1.289672157	0.292784431	0.000000000		
C9	-0.719555015	0.000000000	-0.986200117			N9	-2.678404939	0.475604453	0.000000000		
N10	-1.407378829	0.000000000	0.127800894			H10	4.714101455	0.318483753	0.000000000		
N11	-1.354124860	0.000000000	-2.238406209			H11	3.882014036	2.657639658	0.000000000		
N12	-2.601274191	0.000000000	-2.213986025			H12	1.432121235	3.118960692	0.000000000		
N13	-3.727767848	-0.000000000	-2.342009558			H13	3.104625345	-1.587438947	0.000000000		
N14	1.354124860	0.000000000	-2.238406209			N14	0.459563553	-1.313593367	0.000000000		
N15	2.601274191	0.000000000	-2.213986025			C15	-0.822357996	-1.071286517	0.000000000		
N16	3.727767848	0.000000000	-2.342009558			N16	-1.724399319	-2.148642838	0.000000000		
H17	-1.242813445	0.000000000	4.666897352			N17	-0.955694489	-3.199592025	0.000000000		
H18	1.242813445	0.000000000	4.666897352			N18	0.196826791	-3.402810512	0.000000000		
H19	2.495570481	0.000000000	2.510713431			N19	-3.065627574	1.663206919	0.000000000		
H20	-2.495570481	0.000000000	2.510713431			N20	-3.560783571	2.682404493	0.000000000		
G°= -745.072437 a.u.						G°= -745.046793 a.u.					

See Table 4.9 (Chapter 4) – Ethanol (B3LYP/6-31G**)

4.26					T.S. 13						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: ethanol [SM8] Free Energy of Solvation : -28.4318684 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: ethanol [SM8] Free Energy of Solvation : -31.8843831 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	345.5537	18.2133	99.7485	152.8447		Total Vibrations	343.9018	17.9149	98.2661	151.2637	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	134.8782	12.4716		Rotation		3.7184	133.8967	12.4716	
Totals		373.6828	410.1809	177.7879		Totals		371.7324	407.7171	176.2069	
Vibrational(V) Corrections: Temp. Correction Hv 373.6828 Entropy Correction (Hv-Tsv) 251.3874					Vibrational(V) Corrections: Temp. Correction Hv 371.7324 Entropy Correction (Hv-Tsv) 250.1716						
C1	2.887149237	-2.124563894	0.000000000			C1	3.297961403	-1.040300637	0.000000000		
C2	3.521643132	-0.868748825	0.000000000			C2	3.481835333	0.351381347	0.000000000		
C3	2.778038820	0.301669106	0.000000000			C3	2.393008193	1.212324944	0.000000000		
C4	1.385461589	0.196613435	0.000000000			C4	1.098469497	0.677168672	0.000000000		
C5	0.715162123	-1.055283980	0.000000000			C5	0.908996136	-0.733625596	0.000000000		
C6	1.506642635	-2.220433453	0.000000000			C6	2.022802967	-1.587051232	0.000000000		
N7	0.535107754	1.305752363	0.000000000			C7	-0.087639384	1.488913784	0.000000000		
C8	-0.820411088	1.217757364	0.000000000			N8	-1.308143907	0.881267689	0.000000000		
C9	-1.402156789	-0.099811943	0.000000000			N9	-1.511992866	-0.449698896	0.000000000		
N10	-0.664390227	-1.170830041	0.000000000			C10	-0.451203591	-1.236664405	0.000000000		
N11	0.875210734	2.613838575	0.000000000			N11	-0.727397357	-2.589585152	0.000000000		
N12	-0.252787393	3.274636864	0.000000000			N12	-2.043632128	-2.667822503	0.000000000		
N13	-1.321231948	2.456089620	0.000000000			N13	-2.864345574	-1.815548614	0.000000000		
N14	-2.797872966	-0.138816877	0.000000000			N14	-0.315431532	2.803578009	0.000000000		
N15	-3.301396316	-1.285153230	0.000000000			N15	-1.658772972	2.955351035	0.000000000		
N16	-3.895267411	-2.248277603	0.000000000			N16	-2.286848252	1.812864324	0.000000000		
H17	3.487307591	-3.028200512	0.000000000			H17	4.160983709	-1.697386764	0.000000000		
H18	4.604745340	-0.809784607	0.000000000			H18	4.485964860	0.762008412	0.000000000		
H19	3.239148951	1.281575851	0.000000000			H19	2.517861281	2.288395207	0.000000000		
H20	0.998014563	-3.177455291	0.000000000			H20	1.865758939	-2.658739369	0.000000000		
G° = -745.083410 a.u.					G° = -745.056075 a.u.						

See Table 4.9 (Chapter 4) – Ethanol (B3LYP/6-31G**)

4.27					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					
Solvation: ethanol [SMS]					
Free Energy of Solvation : -45.9708664 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	351.2010	16.3003	87.4787	141.3508	
Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	127.5371	12.4716	
Totals		377.4171	390.5701	166.2940	
Vibrational(v) Corrections:					
Temp. Correction		Hv	377.4171		
Entropy Correction		(Hv-Tsv)	260.9687		
C1	-0.701106549	0.000000000	3.344064773		
C2	0.701106549	0.000000000	3.344064773		
C3	1.414987956	0.000000000	2.152591550		
C4	0.705129296	0.000000000	0.951404027		
C5	-0.705129296	0.000000000	0.951404027		
C6	-1.414987956	0.000000000	2.152591550		
N7	1.341846636	0.000000000	-0.308155369		
C8	0.715725374	0.000000000	-1.514542628		
C9	-0.715725374	0.000000000	-1.514542628		
N10	-1.341846636	0.000000000	-0.308155369		
N11	2.674988041	0.000000000	-0.534286481		
N12	2.822223256	0.000000000	-1.827620998		
N13	1.634641232	0.000000000	-2.474650933		
N14	-1.634641232	0.000000000	-2.474650933		
N15	-2.822223256	0.000000000	-1.827620998		
N16	-2.674988041	0.000000000	-0.534286481		
H17	-1.241624744	0.000000000	4.283809669		
H18	1.241624744	0.000000000	4.283809669		
H19	2.497214380	0.000000000	2.128080462		
H20	-2.497214380	0.000000000	2.128080462		
G°= -745.092093 a.u.					

See Table 4.9 (Chapter 4) – Ethanol (B3LYP/6-31G**)

4.28						T.S. 14					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					
Solvation: ethanol [SM8]						Solvation: ethanol [SM8]					
Free Energy of Solvation : -20.7969717 kJ/mol						Free Energy of Solvation : -33.5437071 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	341.2273	19.8204	110.5901	162.9028		Total Vibrations	338.6903	19.4974	109.4016	161.2983	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	136.3516	12.4716		Rotation		3.7184	134.4183	12.4716	
Totals		370.9635	422.4961	187.8461		Totals		368.1034	419.3741	186.2415	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 370.9635 Entropy Correction (Hv-Tsv) 244.9963						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 368.1034 Entropy Correction (Hv-Tsv) 243.0670					
C1	3.025771807	1.887880144	0.000000000	0.000000000		C1	3.427876087	-1.161025233	-0.000760254		
C2	2.081771951	2.941000869	0.000000000	0.000000000		C2	3.809498278	0.203843610	0.000478603		
C3	0.726619937	2.683552568	0.000000000	0.000000000		C3	2.868810390	1.209197801	0.001065437		
C4	0.263960224	1.348709828	0.000000000	0.000000000		C4	1.488584140	0.892816871	0.000451619		
C5	1.219262069	0.289410772	0.000000000	0.000000000		C5	1.110757892	-0.491102056	-0.000486160		
C6	2.604278994	0.576103472	0.000000000	0.000000000		C6	2.098083925	-1.509090863	-0.001158811		
N7	-1.084952801	1.096975085	0.000000000	0.000000000		H7	4.191320174	-1.931711037	-0.001358276		
C8	-1.439924397	-0.167826462	0.000000000	0.000000000		H8	4.864081303	0.461818305	0.000955760		
N9	-0.641156617	-1.260206209	0.000000000	0.000000000		H9	3.144014532	2.257142931	0.001979689		
C10	0.660491393	-1.021904880	0.000000000	0.000000000		H10	1.784653171	-2.546999309	-0.002035774		
N11	-2.809403499	-0.508865888	0.000000000	0.000000000		N11	-1.138629613	0.269672559	-0.000202632		
N12	-3.601869379	0.455479960	0.000000000	0.000000000		C12	-0.689858403	1.543688136	0.000194656		
N13	-4.434978669	1.223975825	0.000000000	0.000000000		N13	-1.702940924	2.521441386	-0.000098309		
N14	1.555758348	-2.095254713	0.000000000	0.000000000		N14	-2.821289349	1.855814838	-0.000799568		
N15	1.046675943	-3.237184156	0.000000000	0.000000000		N15	-3.050906384	0.690751218	-0.001086854		
N16	0.731109698	-4.323732951	0.000000000	0.000000000		N16	0.574741505	1.913455393	0.000798569		
H17	4.086282853	2.117295044	0.000000000	0.000000000		C17	-0.284021199	-0.751852495	-0.000454530		
H18	2.430170559	3.969401643	0.000000000	0.000000000		N18	-0.721218743	-2.064472735	-0.000535201		
H19	-0.010478705	3.478414826	0.000000000	0.000000000		N19	-1.958779491	-2.263778861	0.000711609		
H20	3.312352254	-0.244978036	0.000000000	0.000000000		N20	-3.032756407	-2.617041728	0.001851707		
G°= -745.086926 a.u.						G°= -745.048058 a.u.					

See Table 4.9 (Chapter 4) – Ethanol (B3LYP/6-31G**)

T.S. 15					T.S. 16						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						
Solvation: ethanol [SM8]					Solvation: ethanol [SM8]						
Free Energy of Solvation : -27.8172918 kJ/mol					Free Energy of Solvation : -19.0430954 kJ/mol						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	338.8496	19.5838	109.5290	161.8978		Total Vibrations	338.6362	19.6303	110.3785	161.9894	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	135.4067	12.4716		Rotation		3.7184	135.3721	12.4716	
Totals		368.3491	420.4900	186.8411		Totals		368.1822	421.3049	186.9326	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 368.3491 Entropy Correction (Hv-Tsv) 242.9800					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 368.1822 Entropy Correction (Hv-Tsv) 242.5702						
C1	2.283462721	-2.651971751	0.000000000			C1	3.544345818	0.781044206	0.000000000		
C2	1.023311492	-3.288107858	0.000000000			C2	2.963810801	2.068024963	0.000000000		
C3	-0.136353392	-2.540191231	0.000000000			C3	1.592564578	2.234296015	0.000000000		
C4	-0.056647058	-1.130260734	0.000000000			C4	0.747717779	1.104481327	0.000000000		
C5	1.218704337	-0.494625976	0.000000000			C5	1.342185837	-0.194174183	0.000000000		
C6	2.389950417	-1.273932960	0.000000000			C6	2.744690626	-0.343741572	0.000000000		
H7	3.186019893	-3.254940750	0.000000000			N7	-0.887334109	-1.071285501	0.000000000		
H8	0.968479526	-4.371476503	0.000000000			C8	0.415688317	-1.281743881	0.000000000		
H9	-1.112476150	-3.011616407	0.000000000			N9	0.856667317	-2.606313251	0.000000000		
H10	3.349094713	-0.769665748	0.000000000			N10	-0.236998817	-3.322174905	0.000000000		
N11	1.268841247	0.876350918	0.000000000			N11	-1.383176212	-3.086327354	0.000000000		
C12	0.158291628	1.572305020	0.000000000			H12	4.624268584	0.677406440	0.000000000		
N13	0.263581747	2.979926754	0.000000000			H13	3.606555985	2.942961983	0.000000000		
N14	1.539608173	3.209145747	0.000000000			H14	1.134330962	3.216509171	0.000000000		
N15	2.517060843	2.565513730	0.000000000			H15	3.164756766	-1.342642346	0.000000000		
C16	-1.186043100	-0.249863768	0.000000000			C16	-1.359705421	0.203209644	0.000000000		
N17	-1.101914874	1.072509914	0.000000000			N17	-0.617138397	1.278948568	0.000000000		
N18	-2.443215960	-0.852855332	0.000000000			N18	-2.758835067	0.271510408	0.000000000		
N19	-3.428564842	-0.081695037	0.000000000			N19	-3.234296347	1.428088232	0.000000000		
N20	-4.409564943	0.480759729	0.000000000			N20	-3.807131555	2.404323178	0.000000000		
G°= -745.057340 a.u.					G°= -745.058877 a.u.						

See Table 4.9 (Chapter 4) – Ethanol (B3LYP/6-31G**)

4.29				4.30			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program			
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1			
Solvation: ethanol [SM8]				Solvation: ethanol [SM8]			
Free Energy of Solvation : -48.7405618 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -32.6582427 kJ/mol			
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		
Total Vibrations	346.8408	17.9041	98.4395	151.6884			
Ideal Gas		2.4789					
Translation		3.7184	175.5543	12.4716			
Rotation		3.7184	134.8087	12.4716			
Totals		374.6607	408.8025	176.6316			
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 374.6607 Entropy Correction (Hv-Tsv) 252.7762				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 373.8879 Entropy Correction (Hv-Tsv) 251.5729			
C1	-1.411359424	-3.045572230	0.000000000			C1	3.628691436 0.633033054 0.000000000
C2	-2.585476661	-2.272880928	0.000000000			C2	3.073465090 1.926337149 0.000000000
C3	-2.532007158	-0.885701159	0.000000000			C3	1.701190186 2.112878979 0.000000000
C4	-1.276818184	-0.277503530	0.000000000			C4	0.842923990 0.999092159 0.000000000
C5	-0.077019460	-1.030190226	0.000000000			C5	1.412900498 -0.306829263 0.000000000
C6	-0.168700282	-2.436302120	0.000000000			C6	2.807575112 -0.480892063 0.000000000
N7	-1.100195304	1.107542599	0.000000000			N7	-0.529638241 1.212642374 0.000000000
C8	0.128817687	1.700763734	0.000000000			C8	-1.339614279 0.209695339 0.000000000
N9	1.287230567	1.012134549	0.000000000			N9	-0.860974501 -1.099255436 0.000000000
C10	1.175494693	-0.303232915	0.000000000			C10	0.476225125 -1.385141539 0.000000000
N11	-2.051102811	2.076260872	0.000000000			N11	-1.562688870 -2.274501893 0.000000000
N12	-1.398353932	3.203996361	0.000000000			N12	-0.661922554 -3.205059818 0.000000000
N13	-0.061010298	3.026671249	0.000000000			N13	0.600921545 -2.713751010 0.000000000
N14	2.322874631	-1.090180392	0.000000000			N14	-2.724355828 0.291739214 0.000000000
N15	3.415493020	-0.479726963	-0.000000000			N15	-3.177177387 1.461567102 0.000000000
N16	4.470092183	-0.073034917	-0.000000000			N16	-3.730676894 2.446270073 0.000000000
H17	-1.480097837	-4.127807570	0.000000000			H17	4.706164929 0.507364004 0.000000000
H18	-3.553564505	-2.762642399	0.000000000			H18	3.729909368 2.790612355 0.000000000
H19	-3.422769953	-0.270818326	0.000000000			H19	1.258968371 3.102508513 0.000000000
H20	0.743648636	-3.020658983	0.000000000			H20	3.210403491 -1.487082021 0.000000000
G°= -745.094994 a.u.				G°= -745.088007 a.u.			

See Table 4.9 (Chapter 4) – Ethanol (B3LYP/6-31G**)

4.31						T.S. 17							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: ethanol [SM8] Free Energy of Solvation : -48.6774702 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: ethanol [SM8] Free Energy of Solvation : -41.1736480 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	344.6646	18.2638	99.8370	153.6202			Total Vibrations	344.3685	17.7262	97.7152	150.5285	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	134.1095	12.4716			Rotation		3.7184	133.8060	12.4716	
	Totals		372.8442	409.5008	178.5634			Totals		372.0104	407.0754	175.4718	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	372.8442					Temp. Correction	Hv	372.0104			
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		250.7516					Entropy Correction (Hv-Tsv)		250.6409			
C1	3.264274885	-1.378161789	0.000383944				C1	3.117659656	-1.410517517	0.000000000			
C2	3.774920617	-0.050262496	0.002050527				C2	3.447787240	-0.045448585	0.000000000			
C3	2.934997166	1.034529260	0.002055577				C3	2.462341426	0.933911025	0.000000000			
C4	1.525985131	0.855297017	0.000545890				C4	1.129859210	0.524820669	0.000000000			
C5	1.013032094	-0.499230773	-0.001613204				C5	0.771386316	-0.846359965	0.000000000			
C6	1.913785944	-1.603624817	-0.001858164				C6	1.792379879	-1.813713057	0.000000000			
N7	0.732350024	1.959911729	0.000976975				N7	-1.587257266	-0.255477595	0.000000000			
C8	-0.562783835	1.735736906	0.000067578				C8	-0.638041636	-1.175048556	0.000000000			
N9	-1.126686944	0.463018118	-0.002050503				N9	-1.044409957	-2.500173364	0.000000000			
C10	-0.382148808	-0.677394106	-0.002976705				N10	-2.355410940	-2.447700412	0.000000000			
N11	-0.921823018	-1.935988653	-0.005442827				N11	-3.127436224	-1.565263493	0.000000000			
N12	-2.159764156	-2.132672827	0.000659024				H12	3.905614728	-2.155397985	0.000000000			
N13	-3.214788341	-2.539341543	0.008118691				H13	4.489591355	0.257317041	0.000000000			
N14	-1.602350550	2.607686501	0.001397740				H14	2.697212285	1.990675194	0.000000000			
N15	-2.713818653	1.872775872	-0.000148389				H15	1.516574351	-2.861104017	0.000000000			
N16	-2.494069743	0.585107961	-0.002987502				N16	0.059158782	1.429137398	0.000000000			
H17	3.953764297	-2.215415645	0.000625323				C17	-1.249866442	1.052173221	0.000000000			
H18	4.849008391	0.106016705	0.003554579				N18	-2.006369911	2.148550019	0.000000000			
H19	3.303524960	2.053142425	0.003564146				N19	-1.131690565	3.182789158	0.000000000			
H20	1.507982861	-2.608558808	-0.003339167				N20	0.106269422	2.786653482	0.000000000			
	G°= -745.070950 a.u.							G°= -745.063938 a.u.					

See Table 4.9 (Chapter 4) – Ethanol (B3LYP/6-31G**)

T.S. 18						4.32					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					
Solvation: ethanol [SM8]						Solvation: ethanol [SM8]					
Free Energy of Solvation : -34.0464694 kJ/mol						Free Energy of Solvation : -46.6578753 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	343.4883	17.9666	98.6809	151.4620		Total Vibrations	350.6574	16.4148	88.3608	141.9834	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	133.8622	12.4716		Rotation		3.7184	133.3084	12.4716	
Totals		371.3707	408.0974	176.4053		Totals		376.9879	397.2235	166.9266	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 371.3707 Entropy Correction (Hv-Tsv) 249.6965						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 376.9879 Entropy Correction (Hv-Tsv) 258.5558					
C1	3.293113070	-1.208449994	0.000000000			C1	3.359381261	-0.865711303	0.000000000		
C2	3.545218299	0.175016010	0.000000000			C2	3.411949374	0.535790924	0.000000000		
C3	2.497134820	1.080171246	0.000000000			C3	2.249300875	1.299076236	0.000000000		
C4	1.175605886	0.603995794	0.000000000			C4	1.026848205	0.632613793	0.000000000		
C5	0.923531076	-0.798854722	0.000000000			C5	0.949371683	-0.781508038	0.000000000		
C6	1.996876363	-1.699955711	0.000000000			C6	2.139586597	-1.525859748	0.000000000		
H7	4.125334248	-1.904581879	0.000000000			N7	-0.204665077	1.326915173	0.000000000		
H8	4.567339385	0.537487910	0.000000000			C8	-1.432826406	0.760605143	0.000000000		
H9	2.666982408	2.150380371	0.000000000			N9	-1.486802283	-0.612618174	0.000000000		
H10	1.787187115	-2.763141131	0.000000000			C10	-0.356808430	-1.389824093	0.000000000		
N11	-0.384995521	-1.261042957	0.000000000			N11	-0.391916035	2.674281757	0.000000000		
C12	-1.417894216	-0.479518591	0.000000000			N12	-1.673796654	2.862755045	0.000000000		
N13	-2.707596782	-0.986667711	0.000000000			N13	-2.368457762	1.691566736	0.000000000		
N14	-2.513132170	-2.281662739	0.000000000			N14	-2.587249749	-1.423870185	0.000000000		
N15	-1.567924839	-2.969872578	0.000000000			N15	-2.113286367	-2.627100922	0.000000000		
N16	-0.142167372	2.773462319	0.000000000			N16	-0.756606492	-2.658212358	0.000000000		
N17	-1.482970016	2.984770825	0.000000000			H17	4.278531496	-1.440667879	0.000000000		
N18	-2.165914730	1.886825114	0.000000000			H18	4.372452390	1.039426290	0.000000000		
C19	0.021672468	1.451586109	0.000000000			H19	2.270947051	2.381427467	0.000000000		
N20	-1.229354249	0.887889711	0.000000000			H20	2.076713046	-2.607302865	0.000000000		
G°= -745.057602 a.u.						G°= -745.090840 a.u.					

See Table 4.10 (Chapter 4) – Ethanol wB97XD/def2-TZVP

4.9				T.S. 1			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.118266 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.117480 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.128674				Thermal correction to Energy = 0.126971			
Thermal correction to Enthalpy = 0.129618				Thermal correction to Enthalpy = 0.127915			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.080976				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.081585			
Sum of electronic and zero-point Energies = -1041.033460				Sum of electronic and zero-point Energies = -1041.002045			
Sum of electronic and thermal Energies = -1041.023052				Sum of electronic and thermal Energies = -1040.992555			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -1041.022108				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -1040.991610			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -1041.070750				Sum of electronic and thermal Free Energies = -1041.037940			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	80.744	39.412	102.375	Total	79.675	37.091	97.508
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.858	Translational	0.889	2.981	41.858
Rotational	0.889	2.981	32.015	Rotational	0.889	2.981	31.823
Vibrational	78.966	33.451	28.502	Vibrational	77.898	31.130	23.827
1 C	-2.1339280	2.3753230	0.0001130	1 C	-1.6230890	2.7383710	0.0000000
2 C	-0.8747630	2.9961500	0.0000300	2 C	-2.6492260	1.7833800	0.0000000
3 C	0.2715050	2.2449980	-0.0000570	3 C	-2.3622390	0.4412280	0.0000000
4 C	0.1780620	0.8442930	-0.0000650	4 C	-1.0245090	0.0189150	0.0000000
5 C	-1.0803400	0.2214750	0.0000180	5 C	0.0000000	0.9810530	0.0000000
6 C	-2.2433830	1.0089270	0.0001040	6 C	-0.3077490	2.3468370	0.0000000
7 C	1.3102270	-0.0274470	-0.0001520	7 C	-0.6036710	-1.3539120	0.0000000
8 N	1.2313120	-1.3252810	-0.0001920	8 N	0.6241270	-1.7458250	0.0000000
9 N	0.0188380	-1.9237790	-0.0001090	9 N	1.5747990	-0.8052500	0.0000000
10 C	-1.0512350	-1.2072180	0.0000000	10 C	1.3368300	0.4712710	0.0000000
11 Cl	-2.5446340	-2.0904160	0.0000680	11 N	2.4269040	1.3319110	0.0000000
12 N	2.5688900	0.5802150	-0.0001920	12 N	3.4553690	0.5445950	0.0000000
13 N	3.5338390	-0.1926980	-0.0001480	13 N	3.6387030	-0.5884800	0.0000000
14 N	4.4772410	-0.7830110	0.0004460	14 H	-1.8717390	3.7912820	0.0000000
15 H	-3.0283430	2.9842330	0.0001810	15 H	-3.6809280	2.1092790	0.0000000
16 H	-0.8112310	4.0762130	0.0000380	16 H	-3.1580660	-0.2895440	0.0000000
17 H	1.2448780	2.7148930	-0.0001270	17 H	0.4930770	3.0726950	0.0000000
18 H	-3.2142290	0.5346020	0.0001660	18 Cl	-1.7893970	-2.6120720	0.0000000
G° = -1041.070750 a.u.				G° = -1041.037940 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – Ethanol wB97XD/def2-TZVP

4.10				4.11			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.121116 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.131089 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.130301				Thermal correction to Energy = 0.142975			
Thermal correction to Enthalpy = 0.131245				Thermal correction to Enthalpy = 0.143919			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.085680				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.091785			
Sum of electronic and zero-point Energies = -1041.052447				Sum of electronic and zero-point Energies = -745.009527			
Sum of electronic and thermal Energies = -1041.043263				Sum of electronic and thermal Energies = -744.997641			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -1041.042318				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.996697			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -1041.087883				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.048831			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	81.765	36.337	95.899	Total	89.718	44.580	109.725
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.858	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	31.689	Rotational	0.889	2.981	32.523
Vibrational	79.987	30.376	22.352	Vibrational	87.941	38.618	35.243
1 C	-1.5631430	2.7860150	0.0000000	1 C	-0.7022280	3.2861290	0.0000550
2 C	-2.6296670	1.8835940	0.0000000	2 C	0.7022270	3.2861300	-0.0000470
3 C	-2.3958120	0.5274110	0.0000000	3 C	1.4012830	2.1065620	-0.0000800
4 C	-1.0816820	0.0636900	0.0000000	4 C	0.7004550	0.8905040	-0.0000110
5 C	0.0000000	0.9637990	0.0000000	5 C	-0.7004560	0.8905030	0.0000720
6 C	-0.2618790	2.3379890	0.0000000	6 C	-1.4012830	2.1065610	0.0001180
7 C	-0.7403250	-1.3253130	0.0000000	7 C	1.3247490	-0.3963970	-0.0000170
8 N	0.5627500	-1.6611340	0.0000000	8 N	0.6757190	-1.5199980	0.0000480
9 N	1.6312220	-0.8480180	0.0000000	9 N	-0.6757190	-1.5199980	0.0001250
10 C	1.3390560	0.4031280	0.0000000	10 C	-1.3247490	-0.3963970	0.0001020
11 Cl	2.6959830	1.4601720	0.0000000	11 N	-2.7266550	-0.4129680	0.0002550
12 N	-1.4402220	-2.4416660	0.0000000	12 N	2.7266540	-0.4129670	-0.0001560
13 N	-0.5349190	-3.4334750	0.0000000	13 N	-3.2462130	-1.5323550	0.0002450
14 N	0.6713560	-2.9915290	0.0000000	14 N	-3.8243080	-2.4845590	-0.0003010
15 H	-1.7606970	3.8494030	0.0000000	15 N	3.2462130	-1.5323550	-0.0001780
16 H	-3.6457940	2.2547440	0.0000000	16 N	3.8243110	-2.4845570	-0.0002090
17 H	-3.2110230	-0.1829160	0.0000000	17 H	-1.2347420	4.2280340	0.0000760
18 H	0.5552020	3.0447090	0.0000000	18 H	1.2347400	4.2280350	-0.0000890
				19 H	2.4823730	2.1003290	-0.0001460
				20 H	-2.4823740	2.1003280	0.0001950
G° = -1041.087883 a.u.				G° = -745.048831 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – Ethanol wB97XD/def2-TZVP

T.S. 2				4.1			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.130397 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.134019 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.141353				Thermal correction to Energy = 0.144681			
Thermal correction to Enthalpy = 0.142297				Thermal correction to Enthalpy = 0.145626			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.092512				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096563			
Sum of electronic and zero-point Energies = -744.978793				Sum of electronic and zero-point Energies = -745.031095			
Sum of electronic and thermal Energies = -744.967838				Sum of electronic and thermal Energies = -745.020432			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.966894				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.019488			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.016678				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.068551			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	88.700	42.203	104.780	Total	90.789	41.470	103.261
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	32.325	Rotational	0.889	2.981	32.187
Vibrational	86.923	36.242	30.496	Vibrational	89.011	35.508	29.116
1 C	-2.4567730	2.3828670	0.0000000	1 C	-1.0404090	3.2020830	0.0000000
2 C	-1.2644780	3.1204510	0.0000000	2 C	-2.3009610	2.5996930	0.0000000
3 C	-0.0469930	2.4857510	0.0000000	3 C	-2.4224220	1.2278770	0.0000000
4 C	0.0000000	1.0844920	0.0000000	4 C	-1.2698180	0.4443200	0.0000000
5 C	-1.1947430	0.3503170	0.0000000	5 C	0.0000000	1.0414110	0.0000000
6 C	-2.4292480	1.0099320	0.0000000	6 C	0.1034500	2.4355020	0.0000000
7 C	1.2233840	0.3294940	0.0000000	7 C	-1.2842550	-0.9881120	0.0000000
8 N	1.2751640	-0.9675700	0.0000000	8 N	-0.1080080	-1.6391830	0.0000000
9 N	0.1162120	-1.6362750	0.0000000	9 N	1.1321420	-1.1205760	0.0000000
10 C	-1.0504810	-1.0748730	0.0000000	10 C	1.1661490	0.1734470	0.0000000
11 N	-2.1714690	-1.9041430	0.0000000	11 N	2.3979580	0.8167630	0.0000000
12 N	-1.6826240	-3.0993420	0.0000000	12 N	3.3902610	0.0738680	0.0000000
13 N	-0.6382490	-3.5779020	0.0000000	13 N	4.3498360	-0.4861200	0.0000000
14 N	2.4122010	1.0649440	0.0000000	14 N	-2.2429990	-1.8941800	0.0000000
15 H	-3.4059800	2.9021010	0.0000000	15 N	-1.6177010	-3.0798780	0.0000000
16 H	-1.3066020	4.2016540	0.0000000	16 N	-0.3364630	-2.9518270	0.0000000
17 H	0.8740650	3.0516200	0.0000000	17 H	-0.9614240	4.2809070	0.0000000
18 H	-3.3431550	0.4327200	0.0000000	18 H	-3.1896390	3.2167700	0.0000000
19 N	3.4522600	0.3980270	0.0000000	19 H	-3.3931600	0.7517030	0.0000000
20 N	4.4504580	-0.0946930	0.0000000	20 H	1.0786400	2.9012260	0.0000000
G° = -745.016678 a.u.				G° = -745.068551 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – Ethanol wB97XD/def2-TZVP

T.S. 3				4.13			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.133007 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.135659 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.142790				Thermal correction to Energy = 0.145394			
Thermal correction to Enthalpy = 0.143734				Thermal correction to Enthalpy = 0.146338			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096872				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.100319			
Sum of electronic and zero-point Energies = -744.989189				Sum of electronic and zero-point Energies = -745.021435			
Sum of electronic and thermal Energies = -744.979406				Sum of electronic and thermal Energies = -745.011700			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.978462				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.010755			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.025324				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.056774			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	89.602	39.118	98.630	Total	91.236	39.053	96.855
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	31.928	Rotational	0.889	2.981	30.444
Vibrational	87.825	33.156	24.744	Vibrational	89.459	33.092	24.452
1 C	-1.2430610	3.2053420	0.0000000	1 C	-0.1021160	0.6895220	3.4117530
2 C	-2.4369930	2.4825840	0.0000000	2 C	0.1021160	-0.6895220	3.4117530
3 C	-2.4249260	1.1038290	0.0000000	3 C	0.2043700	-1.3847060	2.2242180
4 C	-1.2041970	0.4346240	0.0000000	4 C	0.1021160	-0.6960770	1.0196290
5 C	0.0000000	1.1592200	0.0000000	5 C	-0.1021160	0.6960770	1.0196290
6 C	-0.0288460	2.5534680	0.0000000	6 C	-0.2043700	1.3847060	2.2242180
7 C	-1.0948930	-0.9991360	0.0000000	7 C	0.2001160	-1.3639510	-0.2579960
8 N	0.1282890	-1.5589650	0.0000000	8 N	0.0976960	-0.6660270	-1.4033260
9 N	1.2868650	-0.8880360	0.0000000	9 N	-0.0976960	0.6660270	-1.4033260
10 C	1.2442000	0.4128330	0.0000000	10 C	-0.2001160	1.3639510	-0.2579960
11 N	2.4634290	1.0356280	0.0000000	11 N	0.3854000	-2.6194700	-0.6096020
12 N	3.3308500	0.0561720	0.0000000	12 N	0.3879430	-2.6376470	-1.9504520
13 N	3.1673420	-1.0972860	0.0000000	13 N	0.2157460	-1.4681810	-2.4585580
14 N	-1.9698580	-1.9850150	0.0000000	14 N	-0.2157460	1.4681810	-2.4585580
15 N	-1.2492100	-3.1149070	0.0000000	15 N	-0.3879430	2.6376470	-1.9504520
16 N	0.0182960	-2.8842610	0.0000000	16 N	-0.3854000	2.6194700	-0.6096020
17 H	-1.2710160	4.2866430	0.0000000	17 H	-0.1817080	1.2197540	4.3510020
18 H	-3.3821040	3.0088410	0.0000000	18 H	0.1817080	-1.2197540	4.3510020
19 H	-3.3465340	0.5382400	0.0000000	19 H	0.3628180	-2.4543370	2.2169530
20 H	0.8999430	3.1063810	0.0000000	20 H	-0.3628180	2.4543370	2.2169530
G° = -745.025324 a.u.				G° = -745.056774 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – Ethanol wB97XD/def2-TZVP

4.15				T.S. 4			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.119365 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.118509 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.131108				Thermal correction to Energy = 0.129344			
Thermal correction to Enthalpy = 0.132052				Thermal correction to Enthalpy = 0.130288			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.080166				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.080683			
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.054397				Sum of electronic and zero-point Energies = -761.023381			
Sum of electronic and thermal Energies = -761.042655				Sum of electronic and thermal Energies = -761.012546			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.041711				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.011602			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.093597				Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.061206			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	82.271	43.547	109.204	Total	81.164	41.235	104.402
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973
Rotational	0.889	2.981	32.522	Rotational	0.889	2.981	32.321
Vibrational	80.494	37.585	34.709	Vibrational	79.387	35.273	30.109
1 N	-1.4268200	3.0379270	0.0000000	1 C	-1.1996480	0.3633260	0.0000000
2 C	-2.4874740	2.2041390	0.0000000	2 C	0.0000000	1.0774360	0.0000000
3 C	-2.3854730	0.8371860	0.0000000	3 C	-0.0636870	2.4808070	0.0000000
4 C	-1.1043930	0.2740990	0.0000000	4 C	-1.0742900	-1.0657940	0.0000000
5 C	0.0000000	1.1253040	0.0000000	5 N	0.0903350	-1.6313690	0.0000000
6 C	-0.2245410	2.5138910	0.0000000	6 N	1.2571630	-0.9761970	0.0000000
7 C	-0.8135000	-1.1286070	0.0000000	7 C	1.2211570	0.3220860	0.0000000
8 N	0.3908690	-1.6091920	0.0000000	8 N	-2.2001710	-1.8797720	0.0000000
9 N	1.4602100	-0.7824620	0.0000000	9 N	-1.7200240	-3.0814680	0.0000000
10 C	1.2865160	0.5045140	0.0000000	10 N	-0.6763650	-3.5612630	0.0000000
11 N	2.3955160	1.3548380	0.0000000	11 N	2.4091760	1.0511040	0.0000000
12 N	3.4972160	0.7944060	0.0000000	12 H	0.8516860	3.0610760	0.0000000
13 N	4.5403350	0.4063450	0.0000000	13 N	-1.1992710	3.1407220	0.0000000
14 H	-3.4609280	2.6791980	0.0000000	14 C	-2.3473520	2.4377480	0.0000000
15 H	-3.2666340	0.2120020	0.0000000	15 H	-3.2600300	3.0214940	0.0000000
16 H	0.6183940	3.1953410	0.0000000	16 C	-2.4055890	1.0657370	0.0000000
17 N	-1.9122850	-1.9931930	0.0000000	17 H	-3.3521340	0.5453600	0.0000000
18 N	-1.6416580	-3.1988940	0.0000000	18 N	3.4481500	0.3791220	0.0000000
19 N	-1.5201900	-4.3054470	0.0000000	19 N	4.4448540	-0.1145960	0.0000000
G° = -761.093597 a.u.				G° = -761.061206 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – Ethanol wB97XD/def2-TZVP

T.S. 5				4.16			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.118514 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.122164 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.129353				Thermal correction to Energy = 0.132709			
Thermal correction to Enthalpy = 0.130297				Thermal correction to Enthalpy = 0.133653			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.080678				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084759			
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.023264				Sum of electronic and zero-point Energies = -761.075552			
Sum of electronic and thermal Energies = -761.012425				Sum of electronic and thermal Energies = -761.065007			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.011481				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.064063			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.061100				Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.112957			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	81.170	41.251	104.432	Total	83.276	40.501	102.907
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973
Rotational	0.889	2.981	32.323	Rotational	0.889	2.981	32.183
Vibrational	79.393	35.289	30.137	Vibrational	81.498	34.539	28.751
1 C	-1.3269860	3.0586390	0.0000000	1 N	-0.9734500	3.2157170	0.0000000
2 C	-0.0800610	2.4840390	0.0000000	2 C	-2.1863210	2.6430870	0.0000000
3 C	0.0000000	1.0889050	0.0000000	3 C	-2.3931320	1.2816430	0.0000000
4 C	-1.1879430	0.3560840	0.0000000	4 C	-1.2731010	0.4588230	0.0000000
5 C	1.2278560	0.3360410	0.0000000	5 C	0.0000000	1.0365880	0.0000000
6 N	1.2687820	-0.9602060	0.0000000	6 C	0.0872400	2.4337890	0.0000000
7 N	0.1105430	-1.6294450	0.0000000	7 C	-1.3054840	-0.9736990	0.0000000
8 C	-1.0587300	-1.0686030	0.0000000	8 N	-0.1324510	-1.6325800	0.0000000
9 N	2.4099030	1.0752100	0.0000000	9 N	1.1143450	-1.1264410	0.0000000
10 N	-2.1781390	-1.8910000	0.0000000	10 C	1.1630880	0.1672610	0.0000000
11 N	-1.6895380	-3.0903970	0.0000000	11 N	-2.2711660	-1.8695380	0.0000000
12 N	-0.6436650	-3.5641440	0.0000000	12 N	-1.6561770	-3.0591420	0.0000000
13 H	-1.4296120	4.1371180	0.0000000	13 N	-0.3721950	-2.9400640	0.0000000
14 H	0.8129110	3.0920870	0.0000000	14 N	2.3940510	0.8048870	0.0000000
15 C	-2.4082720	1.0477850	0.0000000	15 N	3.3846640	0.0569600	0.0000000
16 H	-3.3402700	0.4948320	0.0000000	16 N	4.3422850	-0.5048440	0.0000000
17 N	-2.4778260	2.3596500	0.0000000	17 H	-3.0313290	3.3211170	0.0000000
18 N	3.4543770	0.4123020	0.0000000	18 H	-3.3897370	0.8646370	0.0000000
19 N	4.4543920	-0.0750230	0.0000000	19 H	1.0579810	2.9146210	0.0000000
G° = -761.061100 a.u.				G° = -761.112957 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – Ethanol wB97XD/def2-TZVP

4.17	T.S. 6																
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010																
Zero-point correction = 0.122104 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.121026 (Hartree/Particle)																
Thermal correction to Energy = 0.132636	Thermal correction to Energy = 0.130699																
Thermal correction to Enthalpy = 0.133580	Thermal correction to Enthalpy = 0.131643																
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084751	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084922																
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.074383	Sum of electronic and zero-point Energies = -761.033153																
Sum of electronic and thermal Energies = -761.063851	Sum of electronic and thermal Energies = -761.023480																
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.062907	Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.022536																
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.111736	Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.069258																
<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
Total	83.230	40.508	102.769	Total	82.015	38.164	98.334										
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000										
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973										
Rotational	0.889	2.981	32.186	Rotational	0.889	2.981	31.921										
Vibrational	81.453	34.546	28.610	Vibrational	80.238	32.203	24.440										
1 C 1.7205180	-2.8599940	0.0000590		1 C -2.3288560	2.5350390	0.0000000											
2 N 2.7957380	-2.0593180	0.0000990		2 C -2.4015430	1.1574980	0.0000000											
3 C 2.6035190	-0.7560580	0.0000920		3 C -1.2083710	0.4480340	0.0000000											
4 C 1.3286270	-0.1859900	0.0000510		4 C 0.0000000	1.1556760	0.0000000											
5 C 0.2114590	-1.0247540	0.0000060		5 C -1.1139950	-0.9878410	0.0000000											
6 C 0.4209940	-2.4012350	0.0000080		6 N 0.1074150	-1.5538110	0.0000000											
7 C 1.0671740	1.2207840	0.0000520		7 N 1.2728770	-0.8920070	0.0000000											
8 N -0.2180190	1.6199340	0.0000070		8 C 1.2424860	0.4103280	0.0000000											
9 N -1.3288440	0.8625090	-0.0000400		9 N -1.9951190	-1.9654290	0.0000000											
10 C -1.1112460	-0.4116530	-0.0000380		10 N -1.2827310	-3.0990950	0.0000000											
11 N 1.8230170	2.2994520	0.0000900		11 N -0.0120850	-2.8750610	0.0000000											
12 N 0.9692940	3.3349430	0.0000650		12 N 2.4614870	1.0242020	0.0000000											
13 N -0.2590070	2.9515020	0.0000090		13 N 3.3233050	0.0357650	0.0000000											
14 N -2.1795390	-1.2942580	-0.0001020		14 N 3.1436590	-1.1154730	0.0000000											
15 N -3.3056760	-0.7718740	-0.0001500		15 H -3.2385950	3.1234440	0.0000000											
16 N -4.3592370	-0.4216780	-0.0001980		16 H -3.3540780	0.6478790	0.0000000											
17 H 1.9189600	-3.9248250	0.0000630		17 C -0.0473090	2.5510980	0.0000000											
18 H 3.4797090	-0.1178770	0.0001300		18 H 0.8744740	3.1205790	0.0000000											
19 H -0.4090190	-3.0923800	-0.0000280		19 N -1.1811330	3.2250690	0.0000000											
G° = -761.111736 a.u.				G° = -761.069258 a.u.													

See Table 4.10 (Chapter 4) – Ethanol wB97XD/def2-TZVP

T.S. 7				4.18			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.120922 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.123751 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.130613				Thermal correction to Energy = 0.133344			
Thermal correction to Enthalpy = 0.131557				Thermal correction to Enthalpy = 0.134288			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084790				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.087848			
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.032182				Sum of electronic and zero-point Energies = -761.064509			
Sum of electronic and thermal Energies = -761.022491				Sum of electronic and thermal Energies = -761.054915			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.021547				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.053971			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.068315				Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.100412			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	81.961	38.223	98.431	Total	83.675	38.069	97.742
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973
Rotational	0.889	2.981	31.923	Rotational	0.889	2.981	31.817
Vibrational	80.184	32.261	24.535	Vibrational	81.897	32.107	23.953
1 C	0.0000000	1.1671280	0.0000000	1 N	-1.3080980	3.2253840	0.0000000
2 C	-1.1975770	0.4435180	0.0000000	2 C	-2.4099270	2.4680010	0.0000000
3 C	-2.4032100	1.1459360	0.0000000	3 C	-2.3950990	1.0866490	0.0000000
4 C	1.2493600	0.4213400	0.0000000	4 C	-1.1622960	0.4523910	0.0000000
5 N	1.2836070	-0.8790520	0.0000000	5 C	0.0000000	1.2361770	0.0000000
6 N	0.1237660	-1.5494970	0.0000000	6 C	-0.1332090	2.6233210	0.0000000
7 C	-1.1008880	-0.9897700	0.0000000	7 C	-1.0067860	-0.9862260	0.0000000
8 N	2.4627320	1.0434480	0.0000000	8 N	0.2223880	-1.5331270	0.0000000
9 N	3.3305220	0.0603780	0.0000000	9 C	1.2798110	0.5685580	0.0000000
10 N	3.1576160	-1.0917280	0.0000000	10 N	-1.8577990	-1.9883250	0.0000000
11 N	-1.9759350	-1.9730800	0.0000000	11 N	-1.1180340	-3.1062140	0.0000000
12 N	-1.2547800	-3.1040300	0.0000000	12 N	0.1457890	-2.8584260	0.0000000
13 N	0.0122200	-2.8742340	0.0000000	13 N	2.5256900	0.9901620	0.0000000
14 H	-3.3431270	0.6064200	0.0000000	14 N	3.2932990	-0.1109320	0.0000000
15 N	-2.4556090	2.4638080	0.0000000	15 H	-3.3549560	2.9973270	0.0000000
16 C	-1.3047390	3.1477530	0.0000000	16 H	-3.3144510	0.5191700	0.0000000
17 H	-1.3916830	4.2274670	0.0000000	17 H	0.7510660	3.2500740	0.0000000
18 C	-0.0590770	2.5548370	0.0000000	18 N	1.3369690	-0.7761500	0.0000000
19 H	0.8426220	3.1495860	0.0000000	19 N	2.6002780	-1.1937720	0.0000000
G° = -761.068315 a.u.				G° = -761.100412 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – Ethanol wB97XD/def2-TZVP

4.20	T.S. 8																
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010																
Zero-point correction = 0.119258 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.118447 (Hartree/Particle)																
Thermal correction to Energy = 0.130992	Thermal correction to Energy = 0.129271																
Thermal correction to Enthalpy = 0.131937	Thermal correction to Enthalpy = 0.130215																
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.080070	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.080632																
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.056256	Sum of electronic and zero-point Energies = -761.025033																
Sum of electronic and thermal Energies = -761.044521	Sum of electronic and thermal Energies = -761.014208																
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.043577	Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.013264																
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.095444	Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.062847																
<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
Total	82.199	43.589	109.163	Total	81.119	41.273	104.358										
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000										
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973										
Rotational	0.889	2.981	32.494	Rotational	0.889	2.981	32.297										
Vibrational	80.422	37.627	34.696	Vibrational	79.341	35.312	30.088										
1 C 0.7833170	3.1683680	0.0004130		1 C -2.4436180	2.2640540	0.0000000											
2 C -0.6191750	3.2751230	0.0002830		2 C -1.3004730	3.0793480	0.0000000											
3 C -1.3707730	2.1339540	0.0002320		3 C -0.0654780	2.4914310	0.0000000											
4 C -0.6985780	0.9010570	0.0001890		4 C 0.0000000	1.0901700	0.0000000											
5 C 0.6977460	0.9035890	0.0001670		5 C -1.1993840	0.3717550	0.0000000											
6 N 1.4340900	2.0278180	0.0002530		6 N -2.4082230	0.9491690	0.0000000											
7 C -1.3324120	-0.3789030	0.0001230		7 C 1.2217560	0.3362380	0.0000000											
8 N -0.6836100	-1.5030570	-0.0001630		8 N 1.2631870	-0.9611610	0.0000000											
9 N 0.6660810	-1.5033630	-0.0001420		9 N 0.1001390	-1.6190160	0.0000000											
10 C 1.3278060	-0.3861940	0.0001460		10 C -1.0696890	-1.0610670	0.0000000											
11 N -2.7318540	-0.3836060	-0.0002010		11 N 2.4077680	1.0715130	0.0000000											
12 N 2.7252350	-0.4085840	-0.0001220		12 N -2.1875650	-1.8885910	0.0000000											
13 N 3.2341470	-1.5338820	-0.0003310		13 N -1.6927430	-3.0834000	0.0000000											
14 N 3.8071440	-2.4891150	-0.0000190		14 N -0.6455090	-3.5559500	0.0000000											
15 H 1.3873470	4.0693480	0.0002340		15 H -3.4271570	2.7206630	0.0000000											
16 H -1.0819960	4.2518210	0.0002400		16 H -1.4098000	4.1546180	0.0000000											
17 H -2.4515970	2.1652760	0.0002030		17 H 0.8425040	3.0784750	0.0000000											
18 N -3.2603370	-1.5000760	-0.0004930		18 N 3.4491830	0.4047070	0.0000000											
19 N -3.8453720	-2.4473370	-0.0002100		19 N 4.4474430	-0.0866060	0.0000000											
G° = -761.095444 a.u.				G° = -761.062847 a.u.													

See Table 4.10 (Chapter 4) – Ethanol wB97XD/def2-TZVP

T.S. 9				4.21			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.118342 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.122021 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.129203				Thermal correction to Energy = 0.132547			
Thermal correction to Enthalpy = 0.130147				Thermal correction to Enthalpy = 0.133491			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.080446				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084675			
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.025113				Sum of electronic and zero-point Energies = -761.076409			
Sum of electronic and thermal Energies = -761.014252				Sum of electronic and thermal Energies = -761.065883			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.013308				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.064938			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.063010				Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.113755			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	81.076	41.314	104.606	Total	83.175	40.546	102.744
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973
Rotational	0.889	2.981	32.293	Rotational	0.889	2.981	32.155
Vibrational	79.299	35.352	30.341	Vibrational	81.397	34.585	28.616
1 C	0.2973290	3.2533140	0.0000850	1 C	1.5626200	-2.8666600	0.0000370
2 C	1.6696480	2.9555580	0.0000110	2 C	2.7312260	-2.0946100	0.0000860
3 C	1.0669750	0.6610150	-0.0000260	3 C	2.6251780	-0.7273220	0.0000730
4 C	-0.2722240	1.0586730	0.0000480	4 C	1.3444570	-0.1726120	0.0000350
5 N	-0.6536180	2.3448650	0.0001030	5 C	0.2377690	-1.0258900	-0.0000080
6 C	1.3091480	-0.7485980	-0.0000810	6 N	0.3470200	-2.3569740	-0.0000180
7 N	0.3283700	-1.5953950	-0.0000600	7 C	1.0622080	1.2299010	0.0000500
8 N	-0.9641150	-1.2537120	0.0000110	8 N	-0.2258270	1.6155890	0.0000120
9 C	-1.2644430	0.0095340	0.0000630	9 N	-1.3273610	0.8467390	-0.0000370
10 N	2.6059600	-1.2499450	-0.0001620	10 C	-1.0968570	-0.4265460	-0.0000500
11 N	2.4483580	-2.5340650	-0.0001980	11 N	1.8082270	2.3165260	0.0000990
12 N	1.5608360	-3.2638570	-0.0001790	12 N	0.9453040	3.3429980	0.0000760
13 N	-2.6004830	0.4056910	0.0001370	13 N	-0.2796360	2.9467630	0.0000410
14 H	-0.0255320	4.2887290	0.0001310	14 N	-2.1597750	-1.3142040	-0.0001020
15 H	2.3930350	3.7585230	0.0000000	15 N	-3.2849370	-0.7915200	-0.0001330
16 C	2.0637210	1.6453130	-0.0000450	16 N	-4.3408490	-0.4461970	-0.0001650
17 H	3.1073100	1.3627260	-0.0001050	17 H	1.6321700	-3.9484390	0.0000410
18 N	-3.4244700	-0.5160200	0.0001430	18 H	3.6965980	-2.5804190	0.0001410
19 N	-4.2573740	-1.2545380	0.0001560	19 H	3.4964630	-0.0867560	0.0000710
G° = -761.063010 a.u.				G° = -761.113755 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – Ethanol wB97XD/def2-TZVP

4.22				T.S. 10			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.122124 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.120865 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.132641				Thermal correction to Energy = 0.130541			
Thermal correction to Enthalpy = 0.133586				Thermal correction to Enthalpy = 0.131485			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084774				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084739			
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.077097				Sum of electronic and zero-point Energies = -761.033898			
Sum of electronic and thermal Energies = -761.066579				Sum of electronic and thermal Energies = -761.024223			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.065635				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.023279			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.114447				Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.070025			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	83.234	40.515	102.732	Total	81.915	38.236	98.385
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973
Rotational	0.889	2.981	32.160	Rotational	0.889	2.981	31.897
Vibrational	81.456	34.554	28.600	Vibrational	80.138	32.275	24.516
1 C	-1.0935580	3.1600110	0.0000000	1 C	-1.0821270	3.1624600	0.0000000
2 C	-2.3101940	2.4711390	0.0000000	2 C	-2.3357480	2.5432550	0.0000000
3 N	-2.4104050	1.1541840	0.0000000	3 C	-2.4036880	1.1721860	0.0000000
4 C	-1.2705350	0.4627400	0.0000000	4 C	-1.2048680	0.4593900	0.0000000
5 C	0.0000000	1.0488520	0.0000000	5 C	0.0000000	1.1724220	0.0000000
6 C	0.0777310	2.4446890	0.0000000	6 N	0.0615980	2.5032330	0.0000000
7 C	-1.2947220	-0.9752260	0.0000000	7 C	-1.1202290	-0.9742030	0.0000000
8 N	-0.1147430	-1.6235460	0.0000000	8 N	0.0958060	-1.5487460	0.0000000
9 N	1.1272160	-1.1092180	0.0000000	9 N	1.2617460	-0.8922970	0.0000000
10 C	1.1667210	0.1840410	0.0000000	10 C	1.2467380	0.4095180	0.0000000
11 N	-2.2516440	-1.8809900	0.0000000	11 N	-2.0089190	-1.9461920	0.0000000
12 N	-1.6233600	-3.0639810	0.0000000	12 N	-1.3029430	-3.0855740	0.0000000
13 N	-0.3412970	-2.9345270	0.0000000	13 N	-0.0323880	-2.8721530	0.0000000
14 N	2.3933340	0.8319380	0.0000000	14 N	2.4721750	1.0103290	0.0000000
15 N	3.3895920	0.0923500	0.0000000	15 N	3.3207360	0.0113810	0.0000000
16 N	4.3510810	-0.4632000	0.0000000	16 N	3.1315430	-1.1383220	0.0000000
17 H	-1.0873410	4.2406770	0.0000000	17 H	-1.0130490	4.2440760	0.0000000
18 H	-3.2433410	3.0228090	0.0000000	18 H	-3.2330950	3.1454750	0.0000000
19 H	1.0396090	2.9379650	0.0000000	19 H	-3.3497990	0.6486730	0.0000000
G° = -761.114447 a.u.				G° = -761.070025 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – Ethanol wB97XD/def2-TZVP

T.S. 11				4.23			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.120973 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.123650 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.130632				Thermal correction to Energy = 0.133242			
Thermal correction to Enthalpy = 0.131577				Thermal correction to Enthalpy = 0.134187			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084900				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.087752			
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.034704				Sum of electronic and zero-point Energies = -761.066213			
Sum of electronic and thermal Energies = -761.025045				Sum of electronic and thermal Energies = -761.056621			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.024100				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.055677			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.070777				Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.102111			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	81.973	38.206	98.238	Total	83.611	38.132	97.729
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973
Rotational	0.889	2.981	31.897	Rotational	0.889	2.981	31.791
Vibrational	80.196	32.244	24.369	Vibrational	81.833	32.170	23.965
1 C	-2.4351370	2.3541460	0.0000000	1 C	-1.4113500	3.1564830	0.0000000
2 C	-1.2936950	3.1600600	0.0000000	2 C	-2.5021790	2.2852780	0.0000000
3 C	0.0000000	1.1694370	0.0000000	3 N	-2.3901370	0.9674350	0.0000000
4 C	-1.2052010	0.4553630	0.0000000	4 C	-1.1605410	0.4624120	0.0000000
5 N	-2.4047440	1.0323420	0.0000000	5 C	0.0000000	1.2492450	0.0000000
6 C	1.2439730	0.4267570	0.0000000	6 C	-0.1393540	2.6350970	0.0000000
7 N	1.2824730	-0.8744120	0.0000000	7 C	-0.9993510	-0.9824770	0.0000000
8 N	0.1218570	-1.5428290	0.0000000	8 N	0.2339420	-1.5213700	0.0000000
9 C	-1.1038870	-0.9862050	0.0000000	9 C	1.2803100	0.5827830	0.0000000
10 N	2.4598370	1.0487130	0.0000000	10 N	-1.8428860	-1.9915000	0.0000000
11 N	3.3271690	0.0664670	0.0000000	11 N	-1.0946230	-3.1038940	0.0000000
12 N	3.1549300	-1.0862450	0.0000000	12 N	0.1670740	-2.8481160	0.0000000
13 N	-1.9772820	-1.9714380	0.0000000	13 N	2.5240470	1.0121660	0.0000000
14 N	-1.2547480	-3.0990590	0.0000000	14 N	3.2971590	-0.0841580	0.0000000
15 N	0.0135000	-2.8661680	0.0000000	15 H	-1.5748520	4.2245280	0.0000000
16 H	-3.4180400	2.8106920	0.0000000	16 H	-3.5111970	2.6803750	0.0000000
17 H	-1.3951780	4.2358000	0.0000000	17 H	0.7352110	3.2711120	0.0000000
18 C	-0.0565740	2.5634060	0.0000000	18 N	2.6100960	-1.1714520	0.0000000
19 H	0.8554040	3.1441370	0.0000000	19 N	1.3447040	-0.7603890	0.0000000
G° = -761.070777 a.u.				G° = -761.102111 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – Ethanol wB97XD/def2-TZVP

4.25	T.S. 12																																																								
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010																																																								
Zero-point correction = 0.131222 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.130425 (Hartree/Particle)																																																								
Thermal correction to Energy = 0.143024	Thermal correction to Energy = 0.141323																																																								
Thermal correction to Enthalpy = 0.143969	Thermal correction to Enthalpy = 0.142268																																																								
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.091953	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.092574																																																								
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.036520	Sum of electronic and zero-point Energies = -745.004610																																																								
Sum of electronic and thermal Energies = -745.024717	Sum of electronic and thermal Energies = -744.993711																																																								
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.023773	Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.992767																																																								
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.075789	Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.042460																																																								
<table border="0"> <thead> <tr> <th></th> <th style="text-align: center;">E (Thermal)</th> <th style="text-align: center;">CV</th> <th style="text-align: center;">S</th> </tr> <tr> <th></th> <th style="text-align: center;">KCal/Mol</th> <th style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</th> <th style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total</td> <td style="text-align: center;">89.749</td> <td style="text-align: center;">44.479</td> <td style="text-align: center;">109.476</td> </tr> <tr> <td>Electronic</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> </tr> <tr> <td>Translational</td> <td style="text-align: center;">0.889</td> <td style="text-align: center;">2.981</td> <td style="text-align: center;">41.959</td> </tr> <tr> <td>Rotational</td> <td style="text-align: center;">0.889</td> <td style="text-align: center;">2.981</td> <td style="text-align: center;">32.527</td> </tr> <tr> <td>Vibrational</td> <td style="text-align: center;">87.972</td> <td style="text-align: center;">38.517</td> <td style="text-align: center;">34.990</td> </tr> </tbody> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	Total	89.749	44.479	109.476	Electronic	0.000	0.000	0.000	Translational	0.889	2.981	41.959	Rotational	0.889	2.981	32.527	Vibrational	87.972	38.517	34.990	<table border="0"> <thead> <tr> <th></th> <th style="text-align: center;">E (Thermal)</th> <th style="text-align: center;">CV</th> <th style="text-align: center;">S</th> </tr> <tr> <th></th> <th style="text-align: center;">KCal/Mol</th> <th style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</th> <th style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total</td> <td style="text-align: center;">88.682</td> <td style="text-align: center;">42.106</td> <td style="text-align: center;">104.588</td> </tr> <tr> <td>Electronic</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> </tr> <tr> <td>Translational</td> <td style="text-align: center;">0.889</td> <td style="text-align: center;">2.981</td> <td style="text-align: center;">41.959</td> </tr> <tr> <td>Rotational</td> <td style="text-align: center;">0.889</td> <td style="text-align: center;">2.981</td> <td style="text-align: center;">32.304</td> </tr> <tr> <td>Vibrational</td> <td style="text-align: center;">86.904</td> <td style="text-align: center;">36.145</td> <td style="text-align: center;">30.325</td> </tr> </tbody> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	Total	88.682	42.106	104.588	Electronic	0.000	0.000	0.000	Translational	0.889	2.981	41.959	Rotational	0.889	2.981	32.304	Vibrational	86.904	36.145	30.325
	E (Thermal)	CV	S																																																						
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin																																																						
Total	89.749	44.479	109.476																																																						
Electronic	0.000	0.000	0.000																																																						
Translational	0.889	2.981	41.959																																																						
Rotational	0.889	2.981	32.527																																																						
Vibrational	87.972	38.517	34.990																																																						
	E (Thermal)	CV	S																																																						
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin																																																						
Total	88.682	42.106	104.588																																																						
Electronic	0.000	0.000	0.000																																																						
Translational	0.889	2.981	41.959																																																						
Rotational	0.889	2.981	32.304																																																						
Vibrational	86.904	36.145	30.325																																																						
1 C 3.6908180 0.7038160 0.0001710 2 C 3.6907800 -0.7040010 0.0000540 3 C 2.5114820 -1.4003880 -0.0000780 4 C 1.2889320 -0.7050970 -0.0000870 5 C 1.2889660 0.7050210 -0.0000230 6 C 2.5115540 1.4002580 0.0001280 7 N 0.1127070 -1.3951300 -0.0003410 8 C -0.9878940 -0.7198940 -0.0004880 9 C -0.9878630 0.7199420 -0.0000790 10 N 0.1127820 1.3951210 0.0000180 11 N -2.2370950 1.3487350 -0.0000900 12 N -2.1951900 2.5839360 0.0000720 13 N -2.2722780 3.6944390 0.0002070 14 N -2.2371690 -1.3486210 -0.0002250 15 N -2.1953600 -2.5838200 -0.0000270 16 N -2.2725870 -3.6943160 0.0006750 17 H 4.6328090 1.2365520 0.0002880 18 H 4.6327450 -1.2367800 0.0000750 19 H 2.4915100 -2.4825870 -0.0001850 20 H 2.4916090 2.4824590 0.0002200	1 C -1.2821950 -3.4156660 0.0000000 2 C -2.4688410 -2.6652160 0.0000000 3 C -2.4284630 -1.2934730 0.0000000 4 C -1.1922970 -0.6295170 0.0000000 5 C -0.0060680 -1.3924780 0.0000000 6 C -0.0599550 -2.7912650 0.0000000 7 N -1.1471760 0.7387160 0.0000000 8 C 0.0000000 1.3245880 0.0000000 9 N 0.1312810 2.7133170 0.0000000 10 H -1.3334250 -4.4965060 0.0000000 11 H -3.4229670 -3.1753900 0.0000000 12 H -3.3343730 -0.7016970 0.0000000 13 H 0.8650650 -3.3524410 0.0000000 14 N 1.1820640 -0.7212040 0.0000000 15 C 1.2279540 0.5683860 0.0000000 16 N 2.4685480 1.1920100 0.0000000 17 N 3.3037990 0.2027670 0.0000000 18 N 3.1963680 -0.9467990 0.0000000 19 N -0.9403160 3.3327670 0.0000000 20 N -1.8395860 3.9875510 0.0000000																																																								
G° = -745.075789 a.u.	G° = -745.042460 a.u.																																																								

See Table 4.10 (Chapter 4) – Ethanol wB97XD/def2-TZVP

4.26				T.S. 13			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.133902 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.133007 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.144568				Thermal correction to Energy = 0.142790			
Thermal correction to Enthalpy = 0.145512				Thermal correction to Enthalpy = 0.143734			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096460				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096872			
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.050035				Sum of electronic and zero-point Energies = -744.989189			
Sum of electronic and thermal Energies = -745.039369				Sum of electronic and thermal Energies = -744.979406			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.038424				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.978462			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.087476				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.025324			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	90.718	41.543	103.239	Total	89.602	39.118	98.630
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	32.185	Rotational	0.889	2.981	31.928
Vibrational	88.940	35.581	29.095	Vibrational	87.825	33.156	24.744
1 C	-2.8727620	-2.1001390	-0.0000280	1 C	-1.2430610	3.2053420	0.0000000
2 C	-3.4987910	-0.8506070	0.0001050	2 C	-2.4369930	2.4825840	0.0000000
3 C	-2.7515280	0.3067980	0.0001360	3 C	-2.4249260	1.1038290	0.0000000
4 C	-1.3671170	0.1978350	0.0000340	4 C	-1.2041970	0.4346240	0.0000000
5 C	-0.7113610	-1.0419330	-0.0001000	5 C	0.0000000	1.1592200	0.0000000
6 C	-1.4999880	-2.1977160	-0.0001300	6 C	-0.0288460	2.5534680	0.0000000
7 N	-0.5227840	1.3028630	0.0000550	7 C	-1.0948930	-0.9991360	0.0000000
8 C	0.8169500	1.2116020	-0.0000370	8 N	0.1282890	-1.5589650	0.0000000
9 C	1.3984210	-0.1061890	-0.0001600	9 N	1.2868650	-0.8880360	0.0000000
10 N	0.6658230	-1.1607900	-0.0001970	10 C	1.2442000	0.4128330	0.0000000
11 N	-0.8549140	2.5930110	0.0001590	11 N	2.4634290	1.0356280	0.0000000
12 N	0.2586920	3.2448470	0.0000940	12 N	3.3308500	0.0561720	0.0000000
13 N	1.3175050	2.4313290	0.0000230	13 N	3.1673420	-1.0972860	0.0000000
14 N	2.7871380	-0.1413290	-0.0001920	14 N	-1.9698580	-1.9850150	0.0000000
15 N	3.2735790	-1.2827710	-0.0001850	15 N	-1.2492100	-3.1149070	0.0000000
16 N	3.8163300	-2.2520480	0.0003760	16 N	0.0182960	-2.8842610	0.0000000
17 H	-3.4735480	-2.9998100	-0.0000500	17 H	-1.2710160	4.2866430	0.0000000
18 H	-4.5785120	-0.7874160	0.0001870	18 H	-3.3821040	3.0088410	0.0000000
19 H	-3.2175380	1.2819050	0.0002390	19 H	-3.3465340	0.5382400	0.0000000
20 H	-1.0029410	-3.1583680	-0.0002330	20 H	0.8999430	3.1063810	0.0000000
G° = -745.087476 a.u.				G° = -745.025324 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – Ethanol wB97XD/def2-TZVP

4.27			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.136211 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.145798			
Thermal correction to Enthalpy = 0.146742			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.101090			
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.062661			
Sum of electronic and thermal Energies = -745.053075			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.052131			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.097783			
	E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	91.490	38.754	96.082
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	30.434
Vibrational	89.712	32.793	23.690
1 C	-0.2008850	0.6666800	3.3199290
2 C	0.2008850	-0.6666800	3.3199290
3 C	0.4038730	-1.3422110	2.1334790
4 C	0.2008850	-0.6680070	0.9399790
5 C	-0.2008850	0.6680070	0.9399790
6 C	-0.4038730	1.3422110	2.1334790
7 N	0.3831800	-1.2788690	-0.3096520
8 C	0.2055680	-0.6856960	-1.5052070
9 C	-0.2055680	0.6856960	-1.5052070
10 N	-0.3831800	1.2788690	-0.3096520
11 N	0.7609190	-2.5392000	-0.5315670
12 N	0.8033060	-2.6819620	-1.8073880
13 N	0.4650130	-1.5543440	-2.4520130
14 N	-0.4650130	1.5543440	-2.4520130
15 N	-0.8033060	2.6819620	-1.8073880
16 N	-0.7609190	2.5392000	-0.5315670
17 H	-0.3552200	1.1829410	4.2571770
18 H	0.3552200	-1.1829410	4.2571770
19 H	0.7152010	-2.3765750	2.1180740
20 H	-0.7152010	2.3765750	2.1180740
G° = -745.097783 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – Ethanol wB97XD/def2-TZVP

4.28				T.S. 14			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.131673 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.130571 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.143404				Thermal correction to Energy = 0.141407			
Thermal correction to Enthalpy = 0.144348				Thermal correction to Enthalpy = 0.142351			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.092607				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.092790			
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.049797				Sum of electronic and zero-point Energies = -745.004239			
Sum of electronic and thermal Energies = -745.038065				Sum of electronic and thermal Energies = -744.993403			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.037121				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.992459			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.088862				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.042021			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	89.987	44.154	108.898	Total	88.734	41.801	104.311
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	32.534	Rotational	0.889	2.981	32.069
Vibrational	88.210	38.192	34.405	Vibrational	86.957	35.839	30.283
1 C	-3.0580790	-1.7887790	0.0001700	1 C	3.5863240	-0.1712140	0.0000000
2 C	-2.1477800	-2.8631700	0.0001540	2 C	3.4446920	-1.5764780	0.0000000
3 C	-0.7966260	-2.6444380	0.0000830	3 C	2.2127490	-2.1643150	0.0000000
4 C	-0.2990350	-1.3266410	0.0000220	4 C	1.0443930	-1.3682370	0.0000000
5 C	-1.2136450	-0.2544700	0.0000360	5 C	1.1951580	0.0415070	0.0000000
6 C	-2.5994980	-0.5000090	0.0001120	6 C	2.4809320	0.6270550	0.0000000
7 N	1.0469090	-1.1122610	-0.0000730	7 H	4.5744010	0.2683530	0.0000000
8 C	1.4351360	0.1284700	-0.0002200	8 H	4.3324240	-2.1961920	0.0000000
9 N	0.6652740	1.2358920	-0.0000920	9 H	2.0979970	-3.2399500	0.0000000
10 C	-0.6255380	1.0415040	0.0000070	10 H	2.5730200	1.7045510	0.0000000
11 N	2.8058690	0.4349270	-0.0000090	11 N	-1.1549950	0.1671120	0.0000000
12 N	3.5577070	-0.5456130	0.0001250	12 C	-1.2033580	-1.1780640	0.0000000
13 N	4.3288690	-1.3485790	-0.0003270	13 N	-2.4956700	-1.6965530	0.0000000
14 N	-1.4926700	2.1301110	0.0000340	14 N	-3.2755860	-0.6664910	0.0000000
15 N	-0.9420800	3.2406830	-0.0000130	15 N	-3.0321320	0.4803620	0.0000000
16 N	-0.5618500	4.2847080	-0.0000490	16 N	-0.1683240	-1.9766520	0.0000000
17 H	-4.1214820	-1.9870160	0.0002330	17 C	0.0000000	0.7973450	0.0000000
18 H	-2.5264330	-3.8774330	0.0002050	18 N	0.0866510	2.1706180	0.0000000
19 H	-0.0898720	-3.4635990	0.0000640	19 N	-0.9843590	2.8026300	0.0000000
20 H	-3.2880220	0.3341640	0.0001320	20 N	-1.8531820	3.4929230	0.0000000
G° = -745.088862 a.u.				G° = -745.042021 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – Ethanol wB97XD/def2-TZVP

T.S. 15				T.S. 16			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.130820 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.130728 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.141672				Thermal correction to Energy = 0.141580			
Thermal correction to Enthalpy = 0.142616				Thermal correction to Enthalpy = 0.142524			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.093072				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.092972			
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.014595				Sum of electronic and zero-point Energies = -745.016426			
Sum of electronic and thermal Energies = -745.003743				Sum of electronic and thermal Energies = -745.005574			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.002799				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.004629			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.052343				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.054181			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	88.900	41.850	104.274	Total	88.843	41.872	104.291
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	32.301	Rotational	0.889	2.981	32.296
Vibrational	87.123	35.888	30.015	Vibrational	87.065	35.910	30.036
1 C	-2.3931350	2.5163500	0.0000000	1 C	-2.4747770	2.6251130	0.0000000
2 C	-1.1718680	3.2095360	0.0000000	2 C	-1.2755090	3.3566060	0.0000000
3 C	0.0127520	2.5202740	0.0000000	3 C	-0.0589390	2.7231790	0.0000000
4 C	0.0000000	1.1159720	0.0000000	4 C	0.0000000	1.3193000	0.0000000
5 C	-1.2270080	0.4272460	0.0000000	5 C	-1.2079950	0.5916850	0.0000000
6 C	-2.4305490	1.1447220	0.0000000	6 C	-2.4440380	1.2548060	0.0000000
7 H	-3.3207830	3.0740580	0.0000000	7 N	0.1209250	-1.3781870	0.0000000
8 H	-1.1695650	4.2911390	0.0000000	8 C	-1.0627310	-0.8274610	0.0000000
9 H	0.9597940	3.0424130	0.0000000	9 N	-2.1537430	-1.6734610	0.0000000
10 H	-3.3669090	0.6035960	0.0000000	10 N	-1.6342980	-2.8669230	0.0000000
11 N	-1.2116840	-0.9360570	0.0000000	11 N	-0.5518790	-3.2658510	0.0000000
12 C	-0.0769520	-1.5711620	0.0000000	12 H	-3.4222910	3.1467830	0.0000000
13 N	-0.1265600	-2.9647920	0.0000000	13 H	-1.3141820	4.4384840	0.0000000
14 N	-1.3867140	-3.2367930	0.0000000	14 H	0.8679050	3.2809990	0.0000000
15 N	-2.3530960	-2.6030380	0.0000000	15 H	-3.3575610	0.6759390	0.0000000
16 C	1.1762760	0.2976240	0.0000000	16 C	1.2264560	-0.5969660	0.0000000
17 N	1.1513820	-1.0069550	0.0000000	17 N	1.2203650	0.6958120	0.0000000
18 N	2.3923400	0.9678750	0.0000000	18 N	2.4122600	-1.3323590	0.0000000
19 N	3.3957150	0.2369580	0.0000000	19 N	3.4428140	-0.6457080	0.0000000
20 N	4.3615270	-0.3107080	0.0000000	20 N	4.4308890	-0.1361470	0.0000000
G° = -745.052343 a.u.				G° = -745.054181 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – Ethanol wB97XD/def2-TZVP

4.29				4.30			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.134217 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.133822 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.144843				Thermal correction to Energy = 0.144534			
Thermal correction to Enthalpy = 0.145787				Thermal correction to Enthalpy = 0.145478			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096845				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096278			
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.059048				Sum of electronic and zero-point Energies = -745.054413			
Sum of electronic and thermal Energies = -745.048423				Sum of electronic and thermal Energies = -745.043702			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.047478				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.042758			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.096420				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.091958			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	90.890	41.368	103.006	Total	90.696	41.584	103.551
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	32.168	Rotational	0.889	2.981	32.178
Vibrational	89.113	35.406	28.880	Vibrational	88.919	35.622	29.414
1 C	-1.1648110	3.1254250	0.0000000	1 C	-3.6082970	-0.6056990	0.0000130
2 C	-2.3873720	2.4489870	0.0000000	2 C	-3.0629230	-1.8946290	0.0000250
3 C	-2.4371490	1.0719370	0.0000000	3 C	-1.7004570	-2.0855460	0.0000150
4 C	-1.2379790	0.3718830	0.0000000	4 C	-0.8414710	-0.9813990	-0.0000080
5 C	0.0000000	1.0249120	0.0000000	5 C	-1.3976690	0.3112650	-0.0000100
6 C	0.0183190	2.4242250	0.0000000	6 C	-2.7825390	0.4939610	-0.0000020
7 N	-1.1729360	-1.0114530	0.0000000	7 N	0.5257770	-1.2030800	-0.0000130
8 C	-0.0057490	-1.6905680	0.0000000	8 C	1.3314020	-0.2145400	-0.0000370
9 N	1.2029550	-1.0909930	0.0000000	9 N	0.8635640	1.0887680	-0.0000470
10 C	1.1987760	0.2066500	0.0000000	10 C	-0.4551570	1.3854190	-0.0000390
11 N	-2.1821210	-1.8942600	0.0000000	11 N	1.5653610	2.2398310	0.0000980
12 N	-1.6267670	-3.0529820	0.0000000	12 N	0.6894750	3.1704120	-0.0003260
13 N	-0.2893650	-2.9808470	0.0000000	13 N	-0.5699560	2.6970710	-0.0000690
14 N	2.3934940	0.9108020	0.0000000	14 N	2.7096890	-0.3028140	0.0000420
15 N	3.4169690	0.2072240	0.0000000	15 N	3.1414960	-1.4672560	0.0000740
16 N	4.3957790	-0.3158980	0.0000000	16 N	3.6410880	-2.4578880	0.0002680
17 H	-1.1496560	4.2066810	0.0000000	17 H	-4.6819280	-0.4746920	0.0000190
18 H	-3.3114110	3.0116480	0.0000000	18 H	-3.7225980	-2.7525720	0.0000400
19 H	-3.3766630	0.5386110	0.0000000	19 H	-1.2702370	-3.0779220	0.0000240
20 H	0.9674690	2.9412070	0.0000000	20 H	-3.1880330	1.4968890	-0.0000120
G° = -745.096420 a.u.				G° = -745.091958 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – Ethanol wB97XD/def2-TZVP

4.31	T.S. 17																																																																																																																																																																
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010																																																																																																																																																																
Zero-point correction = 0.133204 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.133158 (Hartree/Particle)																																																																																																																																																																
Thermal correction to Energy = 0.143985	Thermal correction to Energy = 0.142932																																																																																																																																																																
Thermal correction to Enthalpy = 0.144929	Thermal correction to Enthalpy = 0.143876																																																																																																																																																																
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.095333	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.097006																																																																																																																																																																
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.031961	Sum of electronic and zero-point Energies = -745.024095																																																																																																																																																																
Sum of electronic and thermal Energies = -745.021180	Sum of electronic and thermal Energies = -745.014321																																																																																																																																																																
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.020236	Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.013377																																																																																																																																																																
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.069832	Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.060247																																																																																																																																																																
<table border="0"> <thead> <tr> <th></th> <th style="text-align: center;">E (Thermal)</th> <th style="text-align: center;">CV</th> <th style="text-align: center;">S</th> </tr> <tr> <th></th> <th style="text-align: center;">KCal/Mol</th> <th style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</th> <th style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total</td> <td style="text-align: center;">90.352</td> <td style="text-align: center;">41.877</td> <td style="text-align: center;">104.384</td> </tr> <tr> <td>Electronic</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> </tr> <tr> <td>Translational</td> <td style="text-align: center;">0.889</td> <td style="text-align: center;">2.981</td> <td style="text-align: center;">41.959</td> </tr> <tr> <td>Rotational</td> <td style="text-align: center;">0.889</td> <td style="text-align: center;">2.981</td> <td style="text-align: center;">32.001</td> </tr> <tr> <td>Vibrational</td> <td style="text-align: center;">88.574</td> <td style="text-align: center;">35.915</td> <td style="text-align: center;">30.424</td> </tr> </tbody> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	Total	90.352	41.877	104.384	Electronic	0.000	0.000	0.000	Translational	0.889	2.981	41.959	Rotational	0.889	2.981	32.001	Vibrational	88.574	35.915	30.424	<table border="0"> <thead> <tr> <th></th> <th style="text-align: center;">E (Thermal)</th> <th style="text-align: center;">CV</th> <th style="text-align: center;">S</th> </tr> <tr> <th></th> <th style="text-align: center;">KCal/Mol</th> <th style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</th> <th style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total</td> <td style="text-align: center;">89.691</td> <td style="text-align: center;">39.099</td> <td style="text-align: center;">98.647</td> </tr> <tr> <td>Electronic</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> <td style="text-align: center;">0.000</td> </tr> <tr> <td>Translational</td> <td style="text-align: center;">0.889</td> <td style="text-align: center;">2.981</td> <td style="text-align: center;">41.959</td> </tr> <tr> <td>Rotational</td> <td style="text-align: center;">0.889</td> <td style="text-align: center;">2.981</td> <td style="text-align: center;">31.929</td> </tr> <tr> <td>Vibrational</td> <td style="text-align: center;">87.913</td> <td style="text-align: center;">33.137</td> <td style="text-align: center;">24.759</td> </tr> </tbody> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	Total	89.691	39.099	98.647	Electronic	0.000	0.000	0.000	Translational	0.889	2.981	41.959	Rotational	0.889	2.981	31.929	Vibrational	87.913	33.137	24.759																																																																																																								
	E (Thermal)	CV	S																																																																																																																																																														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin																																																																																																																																																														
Total	90.352	41.877	104.384																																																																																																																																																														
Electronic	0.000	0.000	0.000																																																																																																																																																														
Translational	0.889	2.981	41.959																																																																																																																																																														
Rotational	0.889	2.981	32.001																																																																																																																																																														
Vibrational	88.574	35.915	30.424																																																																																																																																																														
	E (Thermal)	CV	S																																																																																																																																																														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin																																																																																																																																																														
Total	89.691	39.099	98.647																																																																																																																																																														
Electronic	0.000	0.000	0.000																																																																																																																																																														
Translational	0.889	2.981	41.959																																																																																																																																																														
Rotational	0.889	2.981	31.929																																																																																																																																																														
Vibrational	87.913	33.137	24.759																																																																																																																																																														
<table border="0"> <tbody> <tr><td>1 C</td><td>3.2404520</td><td>1.3669210</td><td>-0.0001620</td></tr> <tr><td>2 C</td><td>3.7487590</td><td>0.0409510</td><td>0.0002420</td></tr> <tr><td>3 C</td><td>2.9165010</td><td>-1.0331590</td><td>0.0004660</td></tr> <tr><td>4 C</td><td>1.5066030</td><td>-0.8555520</td><td>0.0002650</td></tr> <tr><td>5 C</td><td>1.0018110</td><td>0.4846270</td><td>-0.0001540</td></tr> <tr><td>6 C</td><td>1.9017680</td><td>1.5858850</td><td>-0.0003370</td></tr> <tr><td>7 N</td><td>0.7211330</td><td>-1.9441290</td><td>0.0005170</td></tr> <tr><td>8 C</td><td>-0.5697150</td><td>-1.7163520</td><td>0.0002790</td></tr> <tr><td>9 N</td><td>-1.1249710</td><td>-0.4538420</td><td>-0.0000950</td></tr> <tr><td>10 C</td><td>-0.3838970</td><td>0.6702910</td><td>-0.0003130</td></tr> <tr><td>11 N</td><td>-0.9055430</td><td>1.9274300</td><td>-0.0006320</td></tr> <tr><td>12 N</td><td>-2.1340630</td><td>2.1242830</td><td>-0.0003440</td></tr> <tr><td>13 N</td><td>-3.1773790</td><td>2.5012380</td><td>0.0001680</td></tr> <tr><td>14 N</td><td>-1.5956100</td><td>-2.5778760</td><td>0.0005380</td></tr> <tr><td>15 N</td><td>-2.6955900</td><td>-1.8435470</td><td>-0.0003740</td></tr> <tr><td>16 N</td><td>-2.4765220</td><td>-0.5756460</td><td>-0.0000570</td></tr> <tr><td>17 H</td><td>3.9287450</td><td>2.2009980</td><td>-0.0003240</td></tr> <tr><td>18 H</td><td>4.8202810</td><td>-0.1121310</td><td>0.0003800</td></tr> <tr><td>19 H</td><td>3.2968500</td><td>-2.0456430</td><td>0.0007970</td></tr> <tr><td>20 H</td><td>1.5002550</td><td>2.5897260</td><td>-0.0006230</td></tr> </tbody> </table>	1 C	3.2404520	1.3669210	-0.0001620	2 C	3.7487590	0.0409510	0.0002420	3 C	2.9165010	-1.0331590	0.0004660	4 C	1.5066030	-0.8555520	0.0002650	5 C	1.0018110	0.4846270	-0.0001540	6 C	1.9017680	1.5858850	-0.0003370	7 N	0.7211330	-1.9441290	0.0005170	8 C	-0.5697150	-1.7163520	0.0002790	9 N	-1.1249710	-0.4538420	-0.0000950	10 C	-0.3838970	0.6702910	-0.0003130	11 N	-0.9055430	1.9274300	-0.0006320	12 N	-2.1340630	2.1242830	-0.0003440	13 N	-3.1773790	2.5012380	0.0001680	14 N	-1.5956100	-2.5778760	0.0005380	15 N	-2.6955900	-1.8435470	-0.0003740	16 N	-2.4765220	-0.5756460	-0.0000570	17 H	3.9287450	2.2009980	-0.0003240	18 H	4.8202810	-0.1121310	0.0003800	19 H	3.2968500	-2.0456430	0.0007970	20 H	1.5002550	2.5897260	-0.0006230	<table border="0"> <tbody> <tr><td>1 C</td><td>-1.3385980</td><td>3.1254530</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>2 C</td><td>-2.4967120</td><td>2.3457770</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>3 C</td><td>-2.4277230</td><td>0.9680400</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>4 C</td><td>-1.1751250</td><td>0.3727840</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>5 C</td><td>0.0000000</td><td>1.1353650</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>6 C</td><td>-0.0982610</td><td>2.5281990</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>7 N</td><td>1.3411290</td><td>-0.8718140</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>8 C</td><td>1.2648990</td><td>0.4293550</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>9 N</td><td>2.4477320</td><td>1.1240850</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>10 N</td><td>3.3652500</td><td>0.1950290</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>11 N</td><td>3.3104820</td><td>-0.9583690</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>12 H</td><td>-1.4177490</td><td>4.2038020</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>13 H</td><td>-3.4658590</td><td>2.8262180</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>14 H</td><td>-3.3187040</td><td>0.3569680</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>15 H</td><td>0.8061460</td><td>3.1202240</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>16 N</td><td>-1.0002670</td><td>-1.0071080</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>17 C</td><td>0.2078080</td><td>-1.6064220</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>18 N</td><td>0.0311020</td><td>-2.9085280</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>19 N</td><td>-1.3025140</td><td>-3.0785880</td><td>0.0000000</td></tr> <tr><td>20 N</td><td>-1.9388500</td><td>-1.9659240</td><td>0.0000000</td></tr> </tbody> </table>	1 C	-1.3385980	3.1254530	0.0000000	2 C	-2.4967120	2.3457770	0.0000000	3 C	-2.4277230	0.9680400	0.0000000	4 C	-1.1751250	0.3727840	0.0000000	5 C	0.0000000	1.1353650	0.0000000	6 C	-0.0982610	2.5281990	0.0000000	7 N	1.3411290	-0.8718140	0.0000000	8 C	1.2648990	0.4293550	0.0000000	9 N	2.4477320	1.1240850	0.0000000	10 N	3.3652500	0.1950290	0.0000000	11 N	3.3104820	-0.9583690	0.0000000	12 H	-1.4177490	4.2038020	0.0000000	13 H	-3.4658590	2.8262180	0.0000000	14 H	-3.3187040	0.3569680	0.0000000	15 H	0.8061460	3.1202240	0.0000000	16 N	-1.0002670	-1.0071080	0.0000000	17 C	0.2078080	-1.6064220	0.0000000	18 N	0.0311020	-2.9085280	0.0000000	19 N	-1.3025140	-3.0785880	0.0000000	20 N	-1.9388500	-1.9659240	0.0000000
1 C	3.2404520	1.3669210	-0.0001620																																																																																																																																																														
2 C	3.7487590	0.0409510	0.0002420																																																																																																																																																														
3 C	2.9165010	-1.0331590	0.0004660																																																																																																																																																														
4 C	1.5066030	-0.8555520	0.0002650																																																																																																																																																														
5 C	1.0018110	0.4846270	-0.0001540																																																																																																																																																														
6 C	1.9017680	1.5858850	-0.0003370																																																																																																																																																														
7 N	0.7211330	-1.9441290	0.0005170																																																																																																																																																														
8 C	-0.5697150	-1.7163520	0.0002790																																																																																																																																																														
9 N	-1.1249710	-0.4538420	-0.0000950																																																																																																																																																														
10 C	-0.3838970	0.6702910	-0.0003130																																																																																																																																																														
11 N	-0.9055430	1.9274300	-0.0006320																																																																																																																																																														
12 N	-2.1340630	2.1242830	-0.0003440																																																																																																																																																														
13 N	-3.1773790	2.5012380	0.0001680																																																																																																																																																														
14 N	-1.5956100	-2.5778760	0.0005380																																																																																																																																																														
15 N	-2.6955900	-1.8435470	-0.0003740																																																																																																																																																														
16 N	-2.4765220	-0.5756460	-0.0000570																																																																																																																																																														
17 H	3.9287450	2.2009980	-0.0003240																																																																																																																																																														
18 H	4.8202810	-0.1121310	0.0003800																																																																																																																																																														
19 H	3.2968500	-2.0456430	0.0007970																																																																																																																																																														
20 H	1.5002550	2.5897260	-0.0006230																																																																																																																																																														
1 C	-1.3385980	3.1254530	0.0000000																																																																																																																																																														
2 C	-2.4967120	2.3457770	0.0000000																																																																																																																																																														
3 C	-2.4277230	0.9680400	0.0000000																																																																																																																																																														
4 C	-1.1751250	0.3727840	0.0000000																																																																																																																																																														
5 C	0.0000000	1.1353650	0.0000000																																																																																																																																																														
6 C	-0.0982610	2.5281990	0.0000000																																																																																																																																																														
7 N	1.3411290	-0.8718140	0.0000000																																																																																																																																																														
8 C	1.2648990	0.4293550	0.0000000																																																																																																																																																														
9 N	2.4477320	1.1240850	0.0000000																																																																																																																																																														
10 N	3.3652500	0.1950290	0.0000000																																																																																																																																																														
11 N	3.3104820	-0.9583690	0.0000000																																																																																																																																																														
12 H	-1.4177490	4.2038020	0.0000000																																																																																																																																																														
13 H	-3.4658590	2.8262180	0.0000000																																																																																																																																																														
14 H	-3.3187040	0.3569680	0.0000000																																																																																																																																																														
15 H	0.8061460	3.1202240	0.0000000																																																																																																																																																														
16 N	-1.0002670	-1.0071080	0.0000000																																																																																																																																																														
17 C	0.2078080	-1.6064220	0.0000000																																																																																																																																																														
18 N	0.0311020	-2.9085280	0.0000000																																																																																																																																																														
19 N	-1.3025140	-3.0785880	0.0000000																																																																																																																																																														
20 N	-1.9388500	-1.9659240	0.0000000																																																																																																																																																														
G° = -745.069832 a.u.	G° = -745.060247 a.u.																																																																																																																																																																

See Table 4.10 (Chapter 4) – Ethanol wB97XD/def2-TZVP

T.S. 18				4.32			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.132965 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.136096 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.142776				Thermal correction to Energy = 0.145731			
Thermal correction to Enthalpy = 0.143721				Thermal correction to Enthalpy = 0.146675			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096807				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.100244			
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.018953				Sum of electronic and zero-point Energies = -745.060479			
Sum of electronic and thermal Energies = -745.009142				Sum of electronic and thermal Energies = -745.050844			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.008198				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.049900			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.055111				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.096331			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	89.594	39.239	98.737	Total	91.448	38.852	97.723
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	31.938	Rotational	0.889	2.981	31.813
Vibrational	87.816	33.277	24.840	Vibrational	89.670	32.890	23.952
1 C	-1.2321740	3.2566430	0.0000000	1 C	-2.4823850	2.3912600	0.0000000
2 C	-2.4357310	2.5460980	0.0000000	2 C	-1.3232500	3.1653900	0.0000000
3 C	-2.4286260	1.1697730	0.0000000	3 C	-0.0742630	2.5759010	0.0000000
4 C	-1.2104240	0.4893110	0.0000000	4 C	0.0000000	1.1931960	0.0000000
5 C	0.0000000	1.2066560	0.0000000	5 C	-1.1524290	0.3979020	0.0000000
6 C	-0.0211320	2.6004940	0.0000000	6 C	-2.4012520	1.0148270	0.0000000
7 H	-1.2506090	4.3385420	0.0000000	7 N	1.2304680	0.5172630	0.0000000
8 H	-3.3761410	3.0800070	0.0000000	8 C	1.3900320	-0.8136400	0.0000000
9 H	-3.3521880	0.6066300	0.0000000	9 N	0.2529880	-1.5784030	0.0000000
10 H	0.9145870	3.1424590	0.0000000	10 C	-0.9863320	-1.0359910	0.0000000
11 N	1.2040070	0.5253550	0.0000000	11 N	2.4601550	1.0560830	0.0000000
12 C	1.2837640	-0.7571060	0.0000000	12 N	3.2826480	0.0775680	0.0000000
13 N	2.5032720	-1.3822260	0.0000000	13 N	2.6558890	-1.1193390	0.0000000
14 N	3.3377480	-0.3841960	0.0000000	14 N	0.1450180	-2.9184910	0.0000000
15 N	3.2008530	0.7613570	0.0000000	15 N	-1.1096680	-3.1544850	0.0000000
16 N	-1.9802360	-1.9138030	0.0000000	16 N	-1.8472380	-2.0260260	0.0000000
17 N	-1.2628400	-3.0555080	0.0000000	17 H	-3.4505600	2.8723540	0.0000000
18 N	-0.0039760	-2.8459500	0.0000000	18 H	-1.3984740	4.2443380	0.0000000
19 C	-1.0985390	-0.9399490	0.0000000	19 H	0.8295140	3.1678240	0.0000000
20 N	0.1328200	-1.5049070	0.0000000	20 H	-3.2930310	0.4032260	0.0000000
G° = -745.055111 a.u.				G° = -745.096331 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – DMSO wB97XD/def2-TZVP

4.9				T.S. 1			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.118264 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.117478 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.128672				Thermal correction to Energy = 0.126968			
Thermal correction to Enthalpy = 0.129616				Thermal correction to Enthalpy = 0.127913			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.080972				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.081582			
Sum of electronic and zero-point Energies = -1041.033677				Sum of electronic and zero-point Energies = -1041.002227			
Sum of electronic and thermal Energies = -1041.023269				Sum of electronic and thermal Energies = -1040.992737			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -1041.022324				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -1040.991792			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -1041.070968				Sum of electronic and thermal Free Energies = -1041.038123			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	80.743	39.413	102.380	Total	79.674	37.092	97.510
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.858	Translational	0.889	2.981	41.858
Rotational	0.889	2.981	32.015	Rotational	0.889	2.981	31.823
Vibrational	78.966	33.451	28.507	Vibrational	77.896	31.131	23.829
1 C	-2.1337360	2.3754700	0.0001130	1 C	-1.6232000	2.7383350	0.0000000
2 C	-0.8745170	2.9961680	0.0000300	2 C	-2.6493070	1.7833160	0.0000000
3 C	0.2717160	2.2449220	-0.0000570	3 C	-2.3622740	0.4411620	0.0000000
4 C	0.1781300	0.8442530	-0.0000650	4 C	-1.0245310	0.0189460	0.0000000
5 C	-1.0803720	0.2215610	0.0000180	5 C	0.0000000	0.9811310	0.0000000
6 C	-2.2433470	1.0090660	0.0001040	6 C	-0.3078180	2.3468810	0.0000000
7 C	1.3102440	-0.0275500	-0.0001520	7 C	-0.6036960	-1.3538270	0.0000000
8 N	1.2312540	-1.3254260	-0.0001920	8 N	0.6241290	-1.7458210	0.0000000
9 N	0.0186420	-1.9238060	-0.0001090	9 N	1.5747940	-0.8051730	0.0000000
10 C	-1.0513640	-1.2070960	0.0000000	10 C	1.3367830	0.4713010	0.0000000
11 Cl	-2.5447950	-2.0903170	0.0000680	11 N	2.4270940	1.3318680	0.0000000
12 N	2.5688970	0.5800310	-0.0001920	12 N	3.4554090	0.5445360	0.0000000
13 N	3.5338600	-0.1927730	-0.0001480	13 N	3.6386970	-0.5885710	0.0000000
14 N	4.4772280	-0.7831490	0.0004460	14 H	-1.8719050	3.7912230	0.0000000
15 H	-3.0280690	2.9844780	0.0001810	15 H	-3.6810050	2.1091860	0.0000000
16 H	-0.8109010	4.0762150	0.0000380	16 H	-3.1581300	-0.2895730	0.0000000
17 H	1.2450750	2.7148340	-0.0001270	17 H	0.4928310	3.0729220	0.0000000
18 H	-3.2142890	0.5349450	0.0001660	18 Cl	-1.7893180	-2.6120650	0.0000000
G° = -1041.070968 a.u.				G° = -1041.038123 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – DMSO wB97XD/def2-TZVP

4.10				4.11			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.121119 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.131083 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.130303				Thermal correction to Energy = 0.142970			
Thermal correction to Enthalpy = 0.131247				Thermal correction to Enthalpy = 0.143914			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.085683				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.091777			
Sum of electronic and zero-point Energies = -1041.052769				Sum of electronic and zero-point Energies = -745.009725			
Sum of electronic and thermal Energies = -1041.043585				Sum of electronic and thermal Energies = -744.997838			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -1041.042640				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.996894			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -1041.088205				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.049031			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	81.766	36.336	95.898	Total	89.715	44.581	109.731
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.858	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	31.689	Rotational	0.889	2.981	32.523
Vibrational	79.989	30.374	22.351	Vibrational	87.937	38.619	35.249
1 C	-1.5630440	2.7860530	0.0000000	1 C	-0.7022240	3.2860830	0.0000550
2 C	-2.6296090	1.8836970	0.0000000	2 C	0.7022230	3.2860830	-0.0000470
3 C	-2.3958450	0.5274760	0.0000000	3 C	1.4013010	2.1065050	-0.0000800
4 C	-1.0817660	0.0637130	0.0000000	4 C	0.7004660	0.8904750	-0.0000110
5 C	0.0000000	0.9637950	0.0000000	5 C	-0.7004670	0.8904750	0.0000720
6 C	-0.2617840	2.3379870	0.0000000	6 C	-1.4013020	2.1065050	0.0001180
7 C	-0.7403540	-1.3252530	0.0000000	7 C	1.3247790	-0.3964100	-0.0000170
8 N	0.5626440	-1.6610670	0.0000000	8 N	0.6757640	-1.5200460	0.0000480
9 N	1.6312150	-0.8480430	0.0000000	9 N	-0.6757640	-1.5200460	0.0001240
10 C	1.3390010	0.4031830	0.0000000	10 C	-1.3247790	-0.3964100	0.0001020
11 Cl	2.6959420	1.4600310	0.0000000	11 N	-2.7266760	-0.4129730	0.0002550
12 N	-1.4401650	-2.4418360	0.0000000	12 N	2.7266760	-0.4129730	-0.0001560
13 N	-0.5348660	-3.4335000	0.0000000	13 N	-3.2463210	-1.5322480	0.0002450
14 N	0.6714020	-2.9913920	0.0000000	14 N	-3.8243680	-2.4844930	-0.0003000
15 H	-1.7605570	3.8494360	0.0000000	15 N	3.2463210	-1.5322470	-0.0001780
16 H	-3.6457000	2.2549120	0.0000000	16 N	3.8243720	-2.4844910	-0.0002090
17 H	-3.2112280	-0.1826420	0.0000000	17 H	-1.2347220	4.2279860	0.0000760
18 H	0.5552600	3.0447390	0.0000000	18 H	1.2347200	4.2279860	-0.0000890
				19 H	2.4823880	2.1004030	-0.0001460
				20 H	-2.4823890	2.1004020	0.0001950
G° = -1041.088205 a.u.				G° = -745.049031 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – DMSO wB97XD/def2-TZVP

T.S. 2				4.1			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.130392 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.134021 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.141348				Thermal correction to Energy = 0.144683			
Thermal correction to Enthalpy = 0.142292				Thermal correction to Enthalpy = 0.145627			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.092506				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096564			
Sum of electronic and zero-point Energies = -744.978972				Sum of electronic and zero-point Energies = -745.031433			
Sum of electronic and thermal Energies = -744.968016				Sum of electronic and thermal Energies = -745.020771			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.967072				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.019827			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.016858				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.068890			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	88.697	42.205	104.784	Total	90.790	41.468	103.261
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	32.325	Rotational	0.889	2.981	32.187
Vibrational	86.920	36.243	30.500	Vibrational	89.012	35.507	29.115
1 C	-2.4567290	2.3829250	0.0000000	1 C	-1.0403050	3.2020390	0.0000000
2 C	-1.2644160	3.1204730	0.0000000	2 C	-2.3008860	2.5997420	0.0000000
3 C	-0.0469410	2.4857290	0.0000000	3 C	-2.4224350	1.2279160	0.0000000
4 C	0.0000000	1.0844820	0.0000000	4 C	-1.2698860	0.4443250	0.0000000
5 C	-1.1947890	0.3503130	0.0000000	5 C	0.0000000	1.0413370	0.0000000
6 C	-2.4292590	1.0099730	0.0000000	6 C	0.1035300	2.4353990	0.0000000
7 C	1.2233920	0.3295310	0.0000000	7 C	-1.2842810	-0.9880870	0.0000000
8 N	1.2752160	-0.9675920	0.0000000	8 N	-0.1081010	-1.6391330	0.0000000
9 N	0.1161820	-1.6362450	0.0000000	9 N	1.1321250	-1.1206930	0.0000000
10 C	-1.0504440	-1.0748420	0.0000000	10 C	1.1661610	0.1734330	0.0000000
11 N	-2.1714750	-1.9043650	0.0000000	11 N	2.3978330	0.8167050	0.0000000
12 N	-1.6826140	-3.0994150	0.0000000	12 N	3.3902420	0.0739680	0.0000000
13 N	-0.6382950	-3.5781200	0.0000000	13 N	4.3498740	-0.4858860	0.0000000
14 N	2.4121440	1.0649640	0.0000000	14 N	-2.2430220	-1.8943510	0.0000000
15 H	-3.4059080	2.9021910	0.0000000	15 N	-1.6176830	-3.0799260	0.0000000
16 H	-1.3065150	4.2016660	0.0000000	16 N	-0.3364140	-2.9517520	0.0000000
17 H	0.8740750	3.0516560	0.0000000	17 H	-0.9612600	4.2808470	0.0000000
18 H	-3.3432930	0.4329740	0.0000000	18 H	-3.1895100	3.2168760	0.0000000
19 N	3.4522340	0.3981700	0.0000000	19 H	-3.3932850	0.7519840	0.0000000
20 N	4.4504320	-0.0945410	0.0000000	20 H	1.0786990	2.9011460	0.0000000
G° = -745.016858 a.u.				G° = -745.068890 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – DMSO wB97XD/def2-TZVP

T.S. 3	4.13																
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010																
Zero-point correction = 0.133008 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.135642 (Hartree/Particle)																
Thermal correction to Energy = 0.142791	Thermal correction to Energy = 0.145384																
Thermal correction to Enthalpy = 0.143735	Thermal correction to Enthalpy = 0.146328																
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096872	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.100286																
Sum of electronic and zero-point Energies = -744.989481	Sum of electronic and zero-point Energies = -745.021830																
Sum of electronic and thermal Energies = -744.979698	Sum of electronic and thermal Energies = -745.012088																
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.978753	Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.011144																
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.025617	Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.057186																
<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
Total	89.603	39.117	98.632	Total	91.230	39.062	96.904										
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000										
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959										
Rotational	0.889	2.981	31.928	Rotational	0.889	2.981	30.444										
Vibrational	87.825	33.156	24.745	Vibrational	89.452	33.100	24.501										
1 C -1.2430630	3.2053710	0.0000000		1 C 0.0968170	0.6902480	3.4119960											
2 C -2.4370050	2.4826510	0.0000000		2 C -0.0968170	-0.6902480	3.4119960											
3 C -2.4249610	1.1038820	0.0000000		3 C -0.1935690	-1.3862500	2.2244370											
4 C -1.2042590	0.4346690	0.0000000		4 C -0.0968170	-0.6968580	1.0198640											
5 C 0.0000000	1.1592470	0.0000000		5 C 0.0968170	0.6968580	1.0198640											
6 C -0.0288460	2.5534780	0.0000000		6 C 0.1935690	1.3862500	2.2244370											
7 C -1.0949100	-0.9990600	0.0000000		7 C -0.1879820	-1.3658710	-0.2577610											
8 N 0.1282380	-1.5588600	0.0000000		8 N -0.0917300	-0.6667480	-1.4026310											
9 N 1.2867900	-0.8880170	0.0000000		9 N 0.0917300	0.6667480	-1.4026310											
10 C 1.2441370	0.4128470	0.0000000		10 C 0.1879820	1.3658710	-0.2577610											
11 N 2.4635250	1.0354880	0.0000000		11 N -0.3606400	-2.6231300	-0.6104080											
12 N 3.3308050	0.0559940	0.0000000		12 N -0.3622270	-2.6405940	-1.9512660											
13 N 3.1673250	-1.0974540	0.0000000		13 N -0.2011280	-1.4691310	-2.4585160											
14 N -1.9698140	-1.9851370	0.0000000		14 N 0.2011280	1.4691310	-2.4585160											
15 N -1.2490880	-3.1149050	0.0000000		15 N 0.3622270	2.6405940	-1.9512660											
16 N 0.0184140	-2.8841210	0.0000000		16 N 0.3606400	2.6231300	-0.6104080											
17 H -1.2710000	4.2866620	0.0000000		17 H 0.1717100	1.2213540	4.3511330											
18 H -3.3820940	3.0089230	0.0000000		18 H -0.1717100	-1.2213540	4.3511330											
19 H -3.3466720	0.5384750	0.0000000		19 H -0.3444200	-2.4569680	2.2174100											
20 H 0.8998580	3.1065140	0.0000000		20 H 0.3444200	2.4569680	2.2174100											
G° = -745.025617 a.u.				G° = -745.057186 a.u.													

See Table 4.10 (Chapter 4) – DMSO wB97XD/def2-TZVP

4.15	T.S. 4																
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010																
Zero-point correction = 0.119361 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.118504 (Hartree/Particle)																
Thermal correction to Energy = 0.131104	Thermal correction to Energy = 0.129339																
Thermal correction to Enthalpy = 0.132048	Thermal correction to Enthalpy = 0.130283																
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.080159	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.080677																
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.054604	Sum of electronic and zero-point Energies = -761.023569																
Sum of electronic and thermal Energies = -761.042861	Sum of electronic and thermal Energies = -761.012734																
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.041917	Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.011790																
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.093806	Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.061396																
<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
Total	82.269	43.548	109.209	Total	81.162	41.236	104.406										
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000										
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973										
Rotational	0.889	2.981	32.522	Rotational	0.889	2.981	32.321										
Vibrational	80.492	37.586	34.714	Vibrational	79.384	35.275	30.113										
1 N -1.4268470	3.0377960	0.0000000		1 C -1.1996820	0.3633370	0.0000000											
2 C -2.4875190	2.2039870	0.0000000		2 C 0.0000000	1.0773900	0.0000000											
3 C -2.3854540	0.8370320	0.0000000		3 C -0.0635810	2.4807390	0.0000000											
4 C -1.1043730	0.2740290	0.0000000		4 C -1.0742810	-1.0657730	0.0000000											
5 C 0.0000000	1.1252370	0.0000000		5 N 0.0902820	-1.6313310	0.0000000											
6 C -0.2245150	2.5137900	0.0000000		6 N 1.2571850	-0.9762290	0.0000000											
7 C -0.8134790	-1.1287050	0.0000000		7 C 1.2211820	0.3220970	0.0000000											
8 N 0.3909150	-1.6092530	0.0000000		8 N -2.2002000	-1.8799470	0.0000000											
9 N 1.4602980	-0.7824350	0.0000000		9 N -1.7200430	-3.0815110	0.0000000											
10 C 1.2865620	0.5045390	0.0000000		10 N -0.6764420	-3.5614400	0.0000000											
11 N 2.3954710	1.3549480	0.0000000		11 N 2.4091100	1.0511220	0.0000000											
12 N 3.4972240	0.7947540	0.0000000		12 H 0.8518290	3.0609340	0.0000000											
13 N 4.5403710	0.4067510	0.0000000		13 N -1.1991660	3.1407110	0.0000000											
14 H -3.4610170	2.6789260	0.0000000		14 C -2.3473140	2.4377890	0.0000000											
15 H -3.2666600	0.2119270	0.0000000		15 H -3.2600120	3.0214810	0.0000000											
16 H 0.6184080	3.1952440	0.0000000		16 C -2.4055820	1.0657830	0.0000000											
17 N -1.9122430	-1.9932450	0.0000000		17 H -3.3522400	0.5456340	0.0000000											
18 N -1.6417690	-3.1989200	0.0000000		18 N 3.4481340	0.3792790	0.0000000											
19 N -1.5202860	-4.3054750	0.0000000		19 N 4.4448490	-0.1143990	0.0000000											
G° = -761.093806 a.u.				G° = -761.061396 a.u.													

See Table 4.10 (Chapter 4) – DMSO wB97XD/def2-TZVP

T.S. 5	4.16																
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010																
Zero-point correction = 0.118510 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.122165 (Hartree/Particle)																
Thermal correction to Energy = 0.129349	Thermal correction to Energy = 0.132709																
Thermal correction to Enthalpy = 0.130293	Thermal correction to Enthalpy = 0.133653																
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.080673	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084759																
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.023458	Sum of electronic and zero-point Energies = -761.075894																
Sum of electronic and thermal Energies = -761.012619	Sum of electronic and thermal Energies = -761.065350																
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.011675	Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.064405																
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.061296	Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.113299																
<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
Total	81.168	41.252	104.435	Total	83.276	40.500	102.906										
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000										
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973										
Rotational	0.889	2.981	32.323	Rotational	0.889	2.981	32.183										
Vibrational	79.390	35.290	30.140	Vibrational	81.499	34.538	28.751										
1 C -1.3269110	3.0586560	0.0000000		1 N -0.9733050	3.2156570	0.0000000											
2 C -0.0800110	2.4839990	0.0000000		2 C -2.1862490	2.6431320	0.0000000											
3 C 0.0000000	1.0888920	0.0000000		3 C -2.3931240	1.2817010	0.0000000											
4 C -1.1879430	0.3560680	0.0000000		4 C -1.2731450	0.4588610	0.0000000											
5 C 1.2279040	0.3360650	0.0000000		5 C 0.0000000	1.0364940	0.0000000											
6 N 1.2688290	-0.9602240	0.0000000		6 C 0.0873720	2.4336590	0.0000000											
7 N 0.1105050	-1.6294140	0.0000000		7 C -1.3055270	-0.9736740	0.0000000											
8 C -1.0586860	-1.0685900	0.0000000		8 N -0.1325620	-1.6325220	0.0000000											
9 N 2.4098290	1.0752430	0.0000000		9 N 1.1143030	-1.1265600	0.0000000											
10 N -2.1781720	-1.8911750	0.0000000		10 C 1.1631180	0.1672190	0.0000000											
11 N -1.6895910	-3.0904390	0.0000000		11 N -2.2712100	-1.8696630	0.0000000											
12 N -0.6438130	-3.5643910	0.0000000		12 N -1.6561980	-3.0591610	0.0000000											
13 H -1.4294210	4.1371310	0.0000000		13 N -0.3721870	-2.9399730	0.0000000											
14 H 0.8129040	3.0921120	0.0000000		14 N 2.3939290	0.8048200	0.0000000											
15 C -2.4082420	1.0477470	0.0000000		15 N 3.3846540	0.0570500	0.0000000											
16 H -3.3402680	0.4948520	0.0000000		16 N 4.3423270	-0.5046190	0.0000000											
17 N -2.4777750	2.3596400	0.0000000		17 H -3.0312640	3.3211300	0.0000000											
18 N 3.4543670	0.4124940	0.0000000		18 H -3.3898190	0.8649480	0.0000000											
19 N 4.4544100	-0.0747520	0.0000000		19 H 1.0581520	2.9143850	0.0000000											
G° = -761.061296 a.u.				G° = -761.113299 a.u.													

See Table 4.10 (Chapter 4) – DMSO wB97XD/def2-TZVP

4.17	T.S. 6																
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010																
Zero-point correction = 0.122104 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.121029 (Hartree/Particle)																
Thermal correction to Energy = 0.132637	Thermal correction to Energy = 0.130701																
Thermal correction to Enthalpy = 0.133581	Thermal correction to Enthalpy = 0.131646																
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084744	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084923																
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.074743	Sum of electronic and zero-point Energies = -761.033455																
Sum of electronic and thermal Energies = -761.064210	Sum of electronic and thermal Energies = -761.023782																
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.063266	Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.022838																
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.112103	Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.069560																
<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
Total	83.231	40.507	102.787	Total	82.016	38.164	98.335										
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000										
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973										
Rotational	0.889	2.981	32.186	Rotational	0.889	2.981	31.921										
Vibrational	81.453	34.545	28.628	Vibrational	80.239	32.202	24.441										
1 C 1.7232200	-2.8586920	0.0000650		1 C -2.3288280	2.5351380	0.0000000											
2 N 2.7976810	-2.0568790	0.0001140		2 C -2.4015510	1.1576000	0.0000000											
3 C 2.6042010	-0.7537810	0.0001040		3 C -1.2084310	0.4481110	0.0000000											
4 C 1.3287410	-0.1849840	0.0000470		4 C 0.0000000	1.1556670	0.0000000											
5 C 0.2123690	-1.0247460	-0.0000130		5 C -1.1140510	-0.9877700	0.0000000											
6 C 0.4232180	-2.4010440	-0.0000030		6 N 0.1073240	-1.5537100	0.0000000											
7 C 1.0658230	1.2216660	0.0000500		7 N 1.2727720	-0.8920130	0.0000000											
8 N -0.2197060	1.6194110	-0.0000080		8 C 1.2424300	0.4102930	0.0000000											
9 N -1.3298290	0.8610390	-0.0000740		9 N -1.9951280	-1.9655000	0.0000000											
10 C -1.1110280	-0.4128950	-0.0000870		10 N -1.2826790	-3.0990630	0.0000000											
11 N 1.8205290	2.3014350	0.0000950		11 N -0.0120350	-2.8749160	0.0000000											
12 N 0.9659900	3.3362480	0.0000730		12 N 2.4615660	1.0240510	0.0000000											
13 N -0.2616250	2.9509500	0.0000150		13 N 3.3232550	0.0355850	0.0000000											
14 N -2.1782080	-1.2961010	-0.0001010		14 N 3.1436870	-1.1156380	0.0000000											
15 N -3.3044980	-0.7742510	-0.0001270		15 H -3.2385820	3.1234890	0.0000000											
16 N -4.3582790	-0.4249880	-0.0001510		16 H -3.3541900	0.6482040	0.0000000											
17 H 1.9226470	-3.9233370	0.0000730		17 C -0.0472210	2.5510570	0.0000000											
18 H 3.4798470	-0.1148240	0.0001480		18 H 0.8745710	3.1205010	0.0000000											
19 H -0.4061330	-3.0930240	-0.0000500		19 N -1.1810330	3.2250970	0.0000000											
G° = -761.112103 a.u.				G° = -761.069560 a.u.													

See Table 4.10 (Chapter 4) – DMSO wB97XD/def2-TZVP

T.S. 7	4.18																
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010																
Zero-point correction = 0.120925 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.123760 (Hartree/Particle)																
Thermal correction to Energy = 0.130616	Thermal correction to Energy = 0.133352																
Thermal correction to Enthalpy = 0.131560	Thermal correction to Enthalpy = 0.134296																
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084792	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.087859																
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.032492	Sum of electronic and zero-point Energies = -761.064905																
Sum of electronic and thermal Energies = -761.022801	Sum of electronic and thermal Energies = -761.055313																
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.021857	Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.054369																
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.068625	Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.100807																
<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
Total	81.963	38.222	98.431	Total	83.680	38.065	97.736										
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000										
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973										
Rotational	0.889	2.981	31.923	Rotational	0.889	2.981	31.817										
Vibrational	80.185	32.260	24.535	Vibrational	81.902	32.103	23.947										
1 C 0.0000000	1.1671730	0.0000000		1 N -1.3080160	3.2254270	0.0000000											
2 C -1.1975990	0.4435700	0.0000000		2 C -2.4098950	2.4680760	0.0000000											
3 C -2.4032140	1.1459280	0.0000000		3 C -2.3950890	1.0867210	0.0000000											
4 C 1.2493390	0.4213510	0.0000000		4 C -1.1623410	0.4524490	0.0000000											
5 N 1.2835360	-0.8790290	0.0000000		5 C 0.0000000	1.2362010	0.0000000											
6 N 0.1237090	-1.5493880	0.0000000		6 C -0.1331250	2.6233100	0.0000000											
7 C -1.1008940	-0.9896920	0.0000000		7 C -1.0068440	-0.9861710	0.0000000											
8 N 2.4628200	1.0433120	0.0000000		8 N 0.2223160	-1.5330060	0.0000000											
9 N 3.3304810	0.0601900	0.0000000		9 C 1.2797660	0.5685710	0.0000000											
10 N 3.1575790	-1.0918960	0.0000000		10 N -1.8577350	-1.9884460	0.0000000											
11 N -1.9759090	-1.9731510	0.0000000		11 N -1.1178440	-3.1061980	0.0000000											
12 N -1.2546970	-3.1039950	0.0000000		12 N 0.1459500	-2.8582400	0.0000000											
13 N 0.0123050	-2.8740740	0.0000000		13 N 2.5257860	0.9899840	0.0000000											
14 H -3.3431350	0.6064380	0.0000000		14 N 3.2931980	-0.1111850	0.0000000											
15 N -2.4556290	2.4638270	0.0000000		15 H -3.3549540	2.9973180	0.0000000											
16 C -1.3047410	3.1477870	0.0000000		16 H -3.3145440	0.5194420	0.0000000											
17 H -1.3915630	4.2274960	0.0000000		17 H 0.7511520	3.2500390	0.0000000											
18 C -0.0590850	2.5548420	0.0000000		18 N 1.3368460	-0.7760890	0.0000000											
19 H 0.8424930	3.1497470	0.0000000		19 N 2.6000000	-1.1939220	0.0000000											
G° = -761.068625 a.u.				G° = -761.100807 a.u.													

See Table 4.10 (Chapter 4) – DMSO wB97XD/def2-TZVP

4.20	T.S. 8																
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010																
Zero-point correction = 0.119256 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.118447 (Hartree/Particle)																
Thermal correction to Energy = 0.130991	Thermal correction to Energy = 0.129271																
Thermal correction to Enthalpy = 0.131935	Thermal correction to Enthalpy = 0.130215																
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.080067	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.080632																
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.056527	Sum of electronic and zero-point Energies = -761.025327																
Sum of electronic and thermal Energies = -761.044792	Sum of electronic and thermal Energies = -761.014503																
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.043848	Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.013559																
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.095716	Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.063142																
<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
Total	82.198	43.588	109.166	Total	81.119	41.273	104.357										
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000										
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973										
Rotational	0.889	2.981	32.494	Rotational	0.889	2.981	32.297										
Vibrational	80.420	37.627	34.699	Vibrational	79.341	35.312	30.088										
1 C 0.7832170	3.1683780	0.0004130		1 C -2.4437050	2.2639160	0.0000000											
2 C -0.6192620	3.2750630	0.0002830		2 C -1.3006090	3.0792550	0.0000000											
3 C -1.3708390	2.1338870	0.0002320		3 C -0.0655710	2.4914470	0.0000000											
4 C -0.6985900	0.9010140	0.0001910		4 C 0.0000000	1.0901800	0.0000000											
5 C 0.6977060	0.9035690	0.0001680		5 C -1.1993040	0.3716920	0.0000000											
6 N 1.4340710	2.0277930	0.0002530		6 N -2.4082400	0.9489620	0.0000000											
7 C -1.3324150	-0.3789560	0.0001260		7 C 1.2218130	0.3363550	0.0000000											
8 N -0.6835790	-1.5031510	-0.0001610		8 N 1.2633460	-0.9611350	0.0000000											
9 N 0.6661780	-1.5033670	-0.0001410		9 N 0.1002550	-1.6189750	0.0000000											
10 C 1.3277870	-0.3861630	0.0001480		10 C -1.0694410	-1.0610420	0.0000000											
11 N -2.7317850	-0.3836760	-0.0002010		11 N 2.4076580	1.0716570	0.0000000											
12 N 2.7253130	-0.4084950	-0.0001220		12 N -2.1874850	-1.8887980	0.0000000											
13 N 3.2342820	-1.5337190	-0.0003320		13 N -1.6927730	-3.0834810	0.0000000											
14 N 3.8071070	-2.4890600	-0.0000220		14 N -0.6457370	-3.5564160	0.0000000											
15 H 1.3871180	4.0694210	0.0002320		15 H -3.4272070	2.7205610	0.0000000											
16 H -1.0820800	4.2517430	0.0002390		16 H -1.4100320	4.1544960	0.0000000											
17 H -2.4516490	2.1653130	0.0002030		17 H 0.8422890	3.0786590	0.0000000											
18 N -3.2603540	-1.5000430	-0.0004950		18 N 3.4491720	0.4050630	0.0000000											
19 N -3.8453760	-2.4473150	-0.0002130		19 N 4.4474960	-0.0860950	0.0000000											
G° = -761.095716 a.u.				G° = -761.063142 a.u.													

See Table 4.10 (Chapter 4) – DMSO wB97XD/def2-TZVP

T.S. 9				4.21			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.118339 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.122023 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.129201				Thermal correction to Energy = 0.132549			
Thermal correction to Enthalpy = 0.130145				Thermal correction to Enthalpy = 0.133493			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.080441				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084676			
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.025351				Sum of electronic and zero-point Energies = -761.076788			
Sum of electronic and thermal Energies = -761.014490				Sum of electronic and thermal Energies = -761.066262			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.013546				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.065318			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.063250				Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.114135			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	81.075	41.315	104.611	Total	83.176	40.545	102.744
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973
Rotational	0.889	2.981	32.293	Rotational	0.889	2.981	32.155
Vibrational	79.297	35.353	30.345	Vibrational	81.398	34.583	28.616
1 C	0.2972690	3.2533640	0.0000850	1 C	1.5631870	-2.8663550	0.0000370
2 C	1.6695830	2.9556360	0.0000110	2 C	2.7316530	-2.0940970	0.0000860
3 C	1.0670140	0.6610640	-0.0000260	3 C	2.6253740	-0.7268480	0.0000720
4 C	-0.2721980	1.0586590	0.0000480	4 C	1.3445470	-0.1723700	0.0000350
5 N	-0.6536770	2.3448370	0.0001030	5 C	0.2379870	-1.0257950	-0.0000080
6 C	1.3091260	-0.7485450	-0.0000810	6 N	0.3474580	-2.3568720	-0.0000180
7 N	0.3283920	-1.5953550	-0.0000600	7 C	1.0619540	1.2300680	0.0000500
8 N	-0.9641300	-1.2537220	0.0000110	8 N	-0.2261110	1.6154640	0.0000130
9 C	-1.2643890	0.0095480	0.0000630	9 N	-1.3275430	0.8465020	-0.0000370
10 N	2.6059750	-1.2501170	-0.0001620	10 C	-1.0967390	-0.4267760	-0.0000500
11 N	2.4482900	-2.5341240	-0.0001980	11 N	1.8076570	2.3170560	0.0000990
12 N	1.5607600	-3.2639320	-0.0001790	12 N	0.9444950	3.3432050	0.0000760
13 N	-2.6004670	0.4057130	0.0001370	13 N	-0.2803570	2.9465690	0.0000420
14 H	-0.0255190	4.2887840	0.0001310	14 N	-2.1594380	-1.3146110	-0.0001020
15 H	2.3929140	3.7586300	0.0000000	15 N	-3.2847310	-0.7921740	-0.0001330
16 C	2.0637160	1.6454250	-0.0000450	16 N	-4.3406530	-0.4469680	-0.0001650
17 H	3.1073660	1.3631150	-0.0001050	17 H	1.6330370	-3.9480970	0.0000420
18 N	-3.4244430	-0.5159890	0.0001430	18 H	3.6970830	-2.5797510	0.0001410
19 N	-4.2572000	-1.2546570	0.0001560	19 H	3.4966610	-0.0863090	0.0000700
G° = -761.063250 a.u.				G° = -761.114135 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – DMSO wB97XD/def2-TZVP

4.22	T.S. 10																
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010																
Zero-point correction = 0.122130 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.120871 (Hartree/Particle)																
Thermal correction to Energy = 0.132646	Thermal correction to Energy = 0.130545																
Thermal correction to Enthalpy = 0.133591	Thermal correction to Enthalpy = 0.131490																
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084781	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084746																
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.077552	Sum of electronic and zero-point Energies = -761.034276																
Sum of electronic and thermal Energies = -761.067036	Sum of electronic and thermal Energies = -761.024601																
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.066092	Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.023657																
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.114901	Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.070401																
<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
Total	83.237	40.512	102.728	Total	81.919	38.234	98.381										
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000										
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973										
Rotational	0.889	2.981	32.160	Rotational	0.889	2.981	31.897										
Vibrational	81.459	34.550	28.596	Vibrational	80.141	32.273	24.512										
1 C -1.0937410	3.1598610	0.0000000		1 C -1.0818910	3.1625520	0.0000000											
2 C -2.3103510	2.4709700	0.0000000		2 C -2.3355660	2.5434670	0.0000000											
3 N -2.4104750	1.1539300	0.0000000		3 C -2.4036890	1.1724280	0.0000000											
4 C -1.2704540	0.4627130	0.0000000		4 C -1.2049480	0.4594840	0.0000000											
5 C 0.0000000	1.0488250	0.0000000		5 C 0.0000000	1.1723540	0.0000000											
6 C 0.0776320	2.4446830	0.0000000		6 N 0.0618080	2.5031810	0.0000000											
7 C -1.2945220	-0.9752180	0.0000000		7 C -1.1203430	-0.9740970	0.0000000											
8 N -0.1146900	-1.6235170	0.0000000		8 N 0.0956530	-1.5486790	0.0000000											
9 N 1.1273140	-1.1093040	0.0000000		9 N 1.2615890	-0.8923800	0.0000000											
10 C 1.1667940	0.1840800	0.0000000		10 C 1.2465920	0.4093590	0.0000000											
11 N -2.2515360	-1.8810780	0.0000000		11 N -2.0089950	-1.9462390	0.0000000											
12 N -1.6232970	-3.0640200	0.0000000		12 N -1.3029860	-3.0855290	0.0000000											
13 N -0.3412170	-2.9344810	0.0000000		13 N -0.0324270	-2.8720450	0.0000000											
14 N 2.3931550	0.8319690	0.0000000		14 N 2.4722150	1.0100940	0.0000000											
15 N 3.3895530	0.0925780	0.0000000		15 N 3.3206960	0.0111810	0.0000000											
16 N 4.3511260	-0.4627680	0.0000000		16 N 3.1316850	-1.1385070	0.0000000											
17 H -1.0876220	4.2405130	0.0000000		17 H -1.0128220	4.2441510	0.0000000											
18 H -3.2434510	3.0226820	0.0000000		18 H -3.2328130	3.1458050	0.0000000											
19 H 1.0394010	2.9381450	0.0000000		19 H -3.3499520	0.6492220	0.0000000											
G° = -761.114901 a.u.				G° = -761.070401 a.u.													

See Table 4.10 (Chapter 4) – DMSO wB97XD/def2-TZVP

T.S. 11				4.23			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.120977 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.123675 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.130636				Thermal correction to Energy = 0.133259			
Thermal correction to Enthalpy = 0.131580				Thermal correction to Enthalpy = 0.134203			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.084905				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.087787			
Sum of electronic and zero-point Energies = -761.035095				Sum of electronic and zero-point Energies = -761.066680			
Sum of electronic and thermal Energies = -761.025437				Sum of electronic and thermal Energies = -761.057095			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.024492				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -761.056151			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.071168				Sum of electronic and thermal Free Energies = -761.102568			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	81.975	38.204	98.237	Total	83.621	38.115	97.692
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.973	Translational	0.889	2.981	41.973
Rotational	0.889	2.981	31.897	Rotational	0.889	2.981	31.791
Vibrational	80.198	32.242	24.367	Vibrational	81.844	32.153	23.928
1 C	-2.4353520	2.3539730	0.0000000	1 C	-2.4095900	2.4797620	0.0000000
2 C	-1.2939770	3.1599640	0.0000000	2 C	-1.1964220	3.1704920	0.0000000
3 C	0.0000000	1.1695290	0.0000000	3 N	-0.0136970	2.5784090	0.0000000
4 C	-1.2051130	0.4553920	0.0000000	4 C	0.0000000	1.2492000	0.0000000
5 N	-2.4047910	1.0321110	0.0000000	5 C	-1.1605920	0.4624950	0.0000000
6 C	1.2439600	0.4268590	0.0000000	6 C	-2.3963270	1.1051340	0.0000000
7 N	1.2824930	-0.8743440	0.0000000	7 C	1.2824710	0.5645460	0.0000000
8 N	0.1219380	-1.5427310	0.0000000	8 N	1.3265540	-0.7805190	0.0000000
9 C	-1.1036870	-0.9861120	0.0000000	9 C	-1.0154290	-0.9735600	0.0000000
10 N	2.4599230	1.0486560	0.0000000	10 N	2.5321760	0.9745710	0.0000000
11 N	3.3271470	0.0663710	0.0000000	11 N	3.2884730	-0.1323420	0.0000000
12 N	3.1548760	-1.0863300	0.0000000	12 N	2.5837160	-1.2096490	0.0000000
13 N	-1.9771280	-1.9714300	0.0000000	13 N	-1.8745800	-1.9701990	0.0000000
14 N	-1.2545980	-3.0990120	0.0000000	14 N	-1.1422140	-3.0940880	0.0000000
15 N	0.0136400	-2.8660530	0.0000000	15 H	-3.3411450	3.0271370	0.0000000
16 H	-3.4182390	2.8105080	0.0000000	16 H	-1.1899350	4.2540670	0.0000000
17 H	-1.3955970	4.2356730	0.0000000	17 H	-3.3110790	0.5284490	0.0000000
18 C	-0.0567750	2.5635000	0.0000000	18 N	0.1221520	-2.8581860	0.0000000
19 H	0.8549950	3.1445260	0.0000000	19 N	0.2084910	-1.5305780	0.0000000
G° = -761.071168 a.u.				G° = -761.102568 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – DMSO wB97XD/def2-TZVP

4.25				T.S. 12			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.131214 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.130419 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.143017				Thermal correction to Energy = 0.141318			
Thermal correction to Enthalpy = 0.143961				Thermal correction to Enthalpy = 0.142262			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.091944				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.092567			
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.036664				Sum of electronic and zero-point Energies = -745.004777			
Sum of electronic and thermal Energies = -745.024861				Sum of electronic and thermal Energies = -744.993878			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.023916				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.992934			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.075934				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.042629			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	89.745	44.481	109.480	Total	88.678	42.109	104.591
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	32.527	Rotational	0.889	2.981	32.304
Vibrational	87.967	38.519	34.994	Vibrational	86.901	36.147	30.328
1 C	3.6908520	0.7038200	0.0001710	1 C	-1.2823460	-3.4156620	0.0000000
2 C	3.6908140	-0.7040050	0.0000540	2 C	-2.4689910	-2.6651620	0.0000000
3 C	2.5114970	-1.4003920	-0.0000770	3 C	-2.4286010	-1.2934190	0.0000000
4 C	1.2889410	-0.7050980	-0.0000870	4 C	-1.1924000	-0.6294900	0.0000000
5 C	1.2889760	0.7050230	-0.0000230	5 C	-0.0061790	-1.3925030	0.0000000
6 C	2.5115690	1.4002610	0.0001280	6 C	-0.0600870	-2.7913000	0.0000000
7 N	0.1126880	-1.3951240	-0.0003420	7 N	-1.1472040	0.7387300	0.0000000
8 C	-0.9879100	-0.7198880	-0.0004890	8 C	0.0000000	1.3245460	0.0000000
9 C	-0.9878790	0.7199360	-0.0000790	9 N	0.1314300	2.7133120	0.0000000
10 N	0.1127640	1.3951150	0.0000180	10 H	-1.3336230	-4.4964940	0.0000000
11 N	-2.2371450	1.3487000	-0.0000900	11 H	-3.4231190	-3.1753250	0.0000000
12 N	-2.1952580	2.5839010	0.0000720	12 H	-3.3345630	-0.7017170	0.0000000
13 N	-2.2722000	3.6943980	0.0002070	13 H	0.8648780	-3.3525660	0.0000000
14 N	-2.2372190	-1.3485850	-0.0002250	14 N	1.1819570	-0.7212520	0.0000000
15 N	-2.1954280	-2.5837840	-0.0000270	15 C	1.2278250	0.5682610	0.0000000
16 N	-2.2725100	-3.6942750	0.0006750	16 N	2.4685920	1.1919680	0.0000000
17 H	4.6328420	1.2365490	0.0002880	17 N	3.3038400	0.2028340	0.0000000
18 H	4.6327780	-1.2367780	0.0000760	18 N	3.1968660	-0.9467190	0.0000000
19 H	2.4916390	-2.4825980	-0.0001850	19 N	-0.9401410	3.3328350	0.0000000
20 H	2.4917380	2.4824710	0.0002190	20 N	-1.8394680	3.9875030	0.0000000
G° = -745.075934 a.u.				G° = -745.042629 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – DMSO wB97XD/def2-TZVP

4.26	T.S. 13																
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010																
Zero-point correction = 0.133901 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.133008 (Hartree/Particle)																
Thermal correction to Energy = 0.144567	Thermal correction to Energy = 0.142791																
Thermal correction to Enthalpy = 0.145512	Thermal correction to Enthalpy = 0.143735																
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096459	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096872																
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.050316	Sum of electronic and zero-point Energies = -744.989481																
Sum of electronic and thermal Energies = -745.039650	Sum of electronic and thermal Energies = -744.979698																
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.038705	Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.978753																
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.087758	Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.025617																
<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
Total	90.717	41.542	103.239	Total	89.603	39.117	98.632										
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000										
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959										
Rotational	0.889	2.981	32.185	Rotational	0.889	2.981	31.928										
Vibrational	88.940	35.581	29.095	Vibrational	87.825	33.156	24.745										
1 C -2.8729410	-2.0999540	-0.0000280		1 C -1.2430630	3.2053710	0.0000000											
2 C -3.4988930	-0.8503680	0.0001050		2 C -2.4370050	2.4826510	0.0000000											
3 C -2.7515620	0.3069920	0.0001360		3 C -2.4249610	1.1038820	0.0000000											
4 C -1.3671670	0.1979110	0.0000340		4 C -1.2042590	0.4346690	0.0000000											
5 C -0.7114790	-1.0419040	-0.0001000		5 C 0.0000000	1.1592470	0.0000000											
6 C -1.5001750	-2.1976440	-0.0001300		6 C -0.0288460	2.5534780	0.0000000											
7 N -0.5226950	1.3028820	0.0000550		7 C -1.0949100	-0.9990600	0.0000000											
8 C 0.8169550	1.2114140	-0.0000370		8 N 0.1282380	-1.5588600	0.0000000											
9 C 1.3983930	-0.1063660	-0.0001590		9 N 1.2867900	-0.8880170	0.0000000											
10 N 0.6656960	-1.1608500	-0.0001970		10 C 1.2441370	0.4128470	0.0000000											
11 N -0.8546730	2.5930400	0.0001590		11 N 2.4635250	1.0354880	0.0000000											
12 N 0.2590030	3.2447590	0.0000930		12 N 3.3308050	0.0559940	0.0000000											
13 N 1.3176970	2.4311370	0.0000230		13 N 3.1673250	-1.0974540	0.0000000											
14 N 2.7871350	-0.1413730	-0.0001910		14 N -1.9698140	-1.9851370	0.0000000											
15 N 3.2736450	-1.2828180	-0.0001850		15 N -1.2490880	-3.1149050	0.0000000											
16 N 3.8162710	-2.2521310	0.0003750		16 N 0.0184140	-2.8841210	0.0000000											
17 H -3.4738010	-2.9995670	-0.0000500		17 H -1.2710000	4.2866620	0.0000000											
18 H -4.5786040	-0.7871140	0.0001870		18 H -3.3820940	3.0089230	0.0000000											
19 H -3.2176420	1.2820590	0.0002390		19 H -3.3466720	0.5384750	0.0000000											
20 H -1.0032850	-3.1583750	-0.0002330		20 H 0.8998580	3.1065140	0.0000000											
G° = -745.087758 a.u.				G° = -745.025617 a.u.													

See Table 4.10 (Chapter 4) – DMSO wB97XD/def2-TZVP

4.27	
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	
Zero-point correction = 0.136233 (Hartree/Particle)	
Thermal correction to Energy = 0.145813	
Thermal correction to Enthalpy = 0.146757	
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.101125	
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.063075	
Sum of electronic and thermal Energies = -745.053495	
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.052551	
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.098183	
1 C	-0.1942550 0.6686590 3.3200460
2 C	0.1942550 -0.6686590 3.3200460
3 C	0.3908590 -1.3460770 2.1336140
4 C	0.1942550 -0.6700480 0.9400690
5 C	-0.1942550 0.6700480 0.9400690
6 C	-0.3908590 1.3460770 2.1336140
7 N	0.3707750 -1.2827540 -0.3095330
8 C	0.1984600 -0.6877710 -1.5047680
9 C	-0.1984600 0.6877710 -1.5047680
10 N	-0.3707750 1.2827540 -0.3095330
11 N	0.7345120 -2.5470350 -0.5319610
12 N	0.7746480 -2.6900010 -1.8078140
13 N	0.4482850 -1.5587250 -2.4520660
14 N	-0.4482850 1.5587250 -2.4520660
15 N	-0.7746480 2.6900010 -1.8078140
16 N	-0.7345120 2.5470350 -0.5319610
17 H	-0.3442860 1.1860450 4.2573640
18 H	0.3442860 -1.1860450 4.2573640
19 H	0.6919190 -2.3835140 2.1184890
20 H	-0.6919190 2.3835140 2.1184890
G° = -745.098183 a.u.	

See Table 4.10 (Chapter 4) – DMSO wB97XD/def2-TZVP

4.28	T.S. 14																
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010	Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010																
Zero-point correction = 0.131665 (Hartree/Particle)	Zero-point correction = 0.130566 (Hartree/Particle)																
Thermal correction to Energy = 0.143397	Thermal correction to Energy = 0.141403																
Thermal correction to Enthalpy = 0.144341	Thermal correction to Enthalpy = 0.142347																
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.092599	Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.092783																
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.049961	Sum of electronic and zero-point Energies = -745.004529																
Sum of electronic and thermal Energies = -745.038230	Sum of electronic and thermal Energies = -744.993693																
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.037285	Sum of electronic and thermal Enthalpies = -744.992749																
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.089028	Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.042313																
<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">E (Thermal)</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td style="text-align: center;">S</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">KCal/Mol</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> <td style="text-align: center;">Cal/Mol-Kelvin</td> </tr> </table>		E (Thermal)	CV	S		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
	E (Thermal)	CV	S														
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin														
Total	89.983	44.155	108.900	Total	88.732	41.803	104.317										
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000										
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959										
Rotational	0.889	2.981	32.534	Rotational	0.889	2.981	32.070										
Vibrational	88.205	38.193	34.408	Vibrational	86.954	35.841	30.288										
1 C -3.0579840	-1.7889200	0.0001710		1 C 3.5864580	-0.1708660	0.0000000											
2 C -2.1476640	-2.8632850	0.0001550		2 C 3.4449900	-1.5760720	0.0000000											
3 C -0.7964890	-2.6445000	0.0000820		3 C 2.2130240	-2.1640470	0.0000000											
4 C -0.2989670	-1.3267050	0.0000220		4 C 1.0447120	-1.3680910	0.0000000											
5 C -1.2135850	-0.2545440	0.0000360		5 C 1.1952680	0.0416020	0.0000000											
6 C -2.5994370	-0.5001250	0.0001120		6 C 2.4809170	0.6272920	0.0000000											
7 N 1.0470390	-1.1122210	-0.0000750		7 H 4.5744720	0.2688210	0.0000000											
8 C 1.4351340	0.1285170	-0.0002220		8 H 4.3327690	-2.1957050	0.0000000											
9 N 0.6652820	1.2359160	-0.0000930		9 H 2.0985980	-3.2397270	0.0000000											
10 C -0.6255990	1.0414840	0.0000070		10 H 2.5729210	1.7047880	0.0000000											
11 N 2.8059250	0.4351470	-0.0000100		11 N -1.1550020	0.1671760	0.0000000											
12 N 3.5578740	-0.5452890	0.0001260		12 C -1.2030940	-1.1778430	0.0000000											
13 N 4.3289580	-1.3483170	-0.0003240		13 N -2.4954610	-1.6968760	0.0000000											
14 N -1.4927880	2.1299410	0.0000340		14 N -3.2757470	-0.6671450	0.0000000											
15 N -0.9424170	3.2406000	-0.0000120		15 N -3.0334680	0.4797640	0.0000000											
16 N -0.5622920	4.2846490	-0.0000490		16 N -0.1682300	-1.9765500	0.0000000											
17 H -4.1213730	-1.9871950	0.0002350		17 C 0.0000000	0.7974850	0.0000000											
18 H -2.5262900	-3.8775510	0.0002050		18 N 0.0866730	2.1705710	0.0000000											
19 H -0.0898160	-3.4637400	0.0000620		19 N -0.9843870	2.8025440	0.0000000											
20 H -3.2880430	0.3339760	0.0001330		20 N -1.8532940	3.4926680	0.0000000											
G° = -745.089028 a.u.				G° = -745.042313 a.u.													

See Table 4.10 (Chapter 4) – DMSO wB97XD/def2-TZVP

T.S. 15				T.S. 16			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.130814 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.130721 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.141666				Thermal correction to Energy = 0.141573			
Thermal correction to Enthalpy = 0.142611				Thermal correction to Enthalpy = 0.142518			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.093065				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.092964			
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.014805				Sum of electronic and zero-point Energies = -745.016572			
Sum of electronic and thermal Energies = -745.003953				Sum of electronic and thermal Energies = -745.005719			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.003009				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.004775			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.052555				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.054328			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	88.897	41.852	104.278	Total	88.839	41.874	104.293
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	32.301	Rotational	0.889	2.981	32.296
Vibrational	87.120	35.890	30.018	Vibrational	87.061	35.912	30.039
1 C	-2.3931220	2.5164380	0.0000000	1 C	-2.4747840	2.6251750	0.0000000
2 C	-1.1718270	3.2095870	0.0000000	2 C	-1.2755080	3.3566780	0.0000000
3 C	0.0127890	2.5203210	0.0000000	3 C	-0.0589340	2.7232360	0.0000000
4 C	0.0000000	1.1160020	0.0000000	4 C	0.0000000	1.3193600	0.0000000
5 C	-1.2270590	0.4273320	0.0000000	5 C	-1.2080030	0.5917090	0.0000000
6 C	-2.4305740	1.1447900	0.0000000	6 C	-2.4440490	1.2548680	0.0000000
7 H	-3.3207410	3.0741780	0.0000000	7 N	0.1209450	-1.3781140	0.0000000
8 H	-1.1695120	4.2911840	0.0000000	8 C	-1.0626590	-0.8273860	0.0000000
9 H	0.9597970	3.0425110	0.0000000	9 N	-2.1537350	-1.6735500	0.0000000
10 H	-3.3670010	0.6037820	0.0000000	10 N	-1.6343050	-2.8669070	0.0000000
11 N	-1.2117300	-0.9360460	0.0000000	11 N	-0.5519860	-3.2660460	0.0000000
12 C	-0.0770330	-1.5709360	0.0000000	12 H	-3.4222870	3.1468540	0.0000000
13 N	-0.1264720	-2.9648510	0.0000000	13 H	-1.3141880	4.4385480	0.0000000
14 N	-1.3864640	-3.2370850	0.0000000	14 H	0.8678510	3.2811590	0.0000000
15 N	-2.3531880	-2.6039800	0.0000000	15 H	-3.3576610	0.6761470	0.0000000
16 C	1.1762810	0.2977500	0.0000000	16 C	1.2264880	-0.5969190	0.0000000
17 N	1.1513230	-1.0069590	0.0000000	17 N	1.2203760	0.6958490	0.0000000
18 N	2.3922550	0.9679550	0.0000000	18 N	2.4122400	-1.3324250	0.0000000
19 N	3.3957020	0.2371900	0.0000000	19 N	3.4428630	-0.6458570	0.0000000
20 N	4.3615360	-0.3104200	0.0000000	20 N	4.4308850	-0.1362400	0.0000000
G° = -745.052555 a.u.				G° = -745.054328 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – DMSO wB97XD/def2-TZVP

4.29				4.30			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.134217 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.133822 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.144843				Thermal correction to Energy = 0.144533			
Thermal correction to Enthalpy = 0.145787				Thermal correction to Enthalpy = 0.145477			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096845				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096277			
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.059418				Sum of electronic and zero-point Energies = -745.054696			
Sum of electronic and thermal Energies = -745.048792				Sum of electronic and thermal Energies = -745.043985			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.047848				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.043041			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.096790				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.092241			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	90.890	41.367	103.007	Total	90.696	41.583	103.550
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	32.168	Rotational	0.889	2.981	32.178
Vibrational	89.113	35.405	28.881	Vibrational	88.918	35.622	29.413
1 C	-1.1646960	3.1253950	0.0000000	1 C	-3.6083810	-0.6055850	0.0000140
2 C	-2.3872920	2.4490430	0.0000000	2 C	-3.0630240	-1.8945420	0.0000250
3 C	-2.4371590	1.0719720	0.0000000	3 C	-1.7005600	-2.0855060	0.0000150
4 C	-1.2380500	0.3719240	0.0000000	4 C	-0.8415410	-0.9813850	-0.0000080
5 C	0.0000000	1.0248390	0.0000000	5 C	-1.3977160	0.3113140	-0.0000100
6 C	0.0184080	2.4241530	0.0000000	6 C	-2.7826010	0.4940510	-0.0000020
7 N	-1.1729880	-1.0115240	0.0000000	7 N	0.5256840	-1.2031020	-0.0000130
8 C	-0.0057820	-1.6904330	0.0000000	8 C	1.3314180	-0.2146960	-0.0000370
9 N	1.2029050	-1.0911320	0.0000000	9 N	0.8635170	1.0886890	-0.0000470
10 C	1.1987720	0.2066790	0.0000000	10 C	-0.4551380	1.3853310	-0.0000390
11 N	-2.1821000	-1.8943260	0.0000000	11 N	1.5654020	2.2395730	0.0000980
12 N	-1.6267050	-3.0530320	0.0000000	12 N	0.6896090	3.1703020	-0.0003260
13 N	-0.2893330	-2.9808700	0.0000000	13 N	-0.5697870	2.6971330	-0.0000690
14 N	2.3933520	0.9107220	0.0000000	14 N	2.7096640	-0.3027520	0.0000420
15 N	3.4169200	0.2072960	0.0000000	15 N	3.1416390	-1.4671880	0.0000740
16 N	4.3957830	-0.3156840	0.0000000	16 N	3.6412230	-2.4577780	0.0002680
17 H	-1.1494890	4.2066400	0.0000000	17 H	-4.6820040	-0.4745680	0.0000190
18 H	-3.3112850	3.0117580	0.0000000	18 H	-3.7227190	-2.7524590	0.0000390
19 H	-3.3767950	0.5388780	0.0000000	19 H	-1.2704560	-3.0779310	0.0000240
20 H	0.9675340	2.9411580	0.0000000	20 H	-3.1882220	1.4969250	-0.0000110
G° = -745.096790 a.u.				G° = -745.092241 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – DMSO wB97XD/def2-TZVP

4.31				T.S. 17			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.133203 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.133157 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.143985				Thermal correction to Energy = 0.142931			
Thermal correction to Enthalpy = 0.144930				Thermal correction to Enthalpy = 0.143875			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.095322				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.097003			
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.032362				Sum of electronic and zero-point Energies = -745.024406			
Sum of electronic and thermal Energies = -745.021580				Sum of electronic and thermal Energies = -745.014632			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.020636				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.013688			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.070243				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.060560			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	90.352	41.876	104.408	Total	89.690	39.098	98.649
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	32.001	Rotational	0.889	2.981	31.929
Vibrational	88.575	35.914	30.448	Vibrational	87.913	33.137	24.762
1 C	3.2404300	1.3667960	-0.0001620	1 C	-1.3385990	3.1254890	0.0000000
2 C	3.7486920	0.0408960	0.0002420	2 C	-2.4967210	2.3458340	0.0000000
3 C	2.9163860	-1.0332830	0.0004670	3 C	-2.4277470	0.9680790	0.0000000
4 C	1.5066320	-0.8556320	0.0002650	4 C	-1.1751830	0.3728640	0.0000000
5 C	1.0018270	0.4844540	-0.0001550	5 C	0.0000000	1.1354030	0.0000000
6 C	1.9016950	1.5857170	-0.0003380	6 C	-0.0982620	2.5282390	0.0000000
7 N	0.7208930	-1.9442990	0.0005170	7 N	1.3410710	-0.8717770	0.0000000
8 C	-0.5698000	-1.7162390	0.0002780	8 C	1.2648380	0.4294320	0.0000000
9 N	-1.1250980	-0.4538740	-0.0000970	9 N	2.4478420	1.1239570	0.0000000
10 C	-0.3839540	0.6703360	-0.0003130	10 N	3.3651990	0.1948210	0.0000000
11 N	-0.9052330	1.9273770	-0.0006340	11 N	3.3102820	-0.9585810	0.0000000
12 N	-2.1336710	2.1246580	-0.0003420	12 H	-1.4177470	4.2038290	0.0000000
13 N	-3.1768930	2.5017590	0.0001720	13 H	-3.4658530	2.8262790	0.0000000
14 N	-1.5957310	-2.5779080	0.0005380	14 H	-3.3188310	0.3571740	0.0000000
15 N	-2.6957700	-1.8435110	-0.0003700	15 H	0.8060560	3.1203820	0.0000000
16 N	-2.4767100	-0.5757450	-0.0000620	16 N	-1.0002780	-1.0071270	0.0000000
17 H	3.9287040	2.2008730	-0.0003240	17 C	0.2078000	-1.6062420	0.0000000
18 H	4.8202030	-0.1122060	0.0003810	18 N	0.0312030	-2.9084770	0.0000000
19 H	3.2969530	-2.0456890	0.0007990	19 N	-1.3023530	-3.0786200	0.0000000
20 H	1.5001820	2.5895490	-0.0006240	20 N	-1.9387330	-1.9659470	0.0000000
G° = -745.070243 a.u.				G° = -745.060560 a.u.			

See Table 4.10 (Chapter 4) – DMSO wB97XD/def2-TZVP

T.S. 18				4.32			
Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010				Gaussian 09: AM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010			
Zero-point correction = 0.132966 (Hartree/Particle)				Zero-point correction = 0.136103 (Hartree/Particle)			
Thermal correction to Energy = 0.142778				Thermal correction to Energy = 0.145737			
Thermal correction to Enthalpy = 0.143722				Thermal correction to Enthalpy = 0.146681			
Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.096809				Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0.100252			
Sum of electronic and zero-point Energies = -745.019247				Sum of electronic and zero-point Energies = -745.060879			
Sum of electronic and thermal Energies = -745.009436				Sum of electronic and thermal Energies = -745.051245			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.008491				Sum of electronic and thermal Enthalpies = -745.050300			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.055404				Sum of electronic and thermal Free Energies = -745.096729			
	E (Thermal)	CV	S		E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin		KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	89.594	39.238	98.736	Total	91.451	38.849	97.718
Electronic	0.000	0.000	0.000	Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.959	Translational	0.889	2.981	41.959
Rotational	0.889	2.981	31.938	Rotational	0.889	2.981	31.813
Vibrational	87.817	33.276	24.839	Vibrational	89.674	32.887	23.947
1 C	-1.2320460	3.2567120	0.0000000	1 C	-2.4823450	2.3913450	0.0000000
2 C	-2.4356630	2.5462340	0.0000000	2 C	-1.3231900	3.1654400	0.0000000
3 C	-2.4286700	1.1699190	0.0000000	3 C	-0.0742050	2.5759230	0.0000000
4 C	-1.2104910	0.4893750	0.0000000	4 C	0.0000000	1.1932610	0.0000000
5 C	0.0000000	1.2066870	0.0000000	5 C	-1.1524620	0.3979480	0.0000000
6 C	-0.0210330	2.6005110	0.0000000	6 C	-2.4012650	1.0149130	0.0000000
7 H	-1.2504290	4.3386020	0.0000000	7 N	1.2305240	0.5172630	0.0000000
8 H	-3.3760240	3.0802160	0.0000000	8 C	1.3898640	-0.8135590	0.0000000
9 H	-3.3523550	0.6069880	0.0000000	9 N	0.2528750	-1.5782730	0.0000000
10 H	0.9146760	3.1424780	0.0000000	10 C	-0.9864080	-1.0358890	0.0000000
11 N	1.2039700	0.5253250	0.0000000	11 N	2.4601870	1.0558650	0.0000000
12 C	1.2836500	-0.7570220	0.0000000	12 N	3.2826130	0.0772450	0.0000000
13 N	2.5031080	-1.3824270	0.0000000	13 N	2.6557180	-1.1195340	0.0000000
14 N	3.3377650	-0.3845670	0.0000000	14 N	0.1451680	-2.9182920	0.0000000
15 N	3.2012250	0.7609770	0.0000000	15 N	-1.1095140	-3.1544620	0.0000000
16 N	-1.9802890	-1.9138870	0.0000000	16 N	-1.8471980	-2.0261830	0.0000000
17 N	-1.2628700	-3.0554290	0.0000000	17 H	-3.4504920	2.8724710	0.0000000
18 N	-0.0039660	-2.8457500	0.0000000	18 H	-1.3983820	4.2443790	0.0000000
19 C	-1.0986070	-0.9398140	0.0000000	19 H	0.8294800	3.1679640	0.0000000
20 N	0.1326690	-1.5047980	0.0000000	20 H	-3.2931550	0.4034920	0.0000000
G° = -745.055404 a.u.				G° = -745.096729 a.u.			

See Figure 4.7 and Table 4.12 (Chapter 4) - DMF

4.28				T.S. 14				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				
Solvation: dimethylformamide [SM8]				Solvation: dimethylformamide [SM8]				
Free Energy of Solvation : -14.3231861 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -31.0786860 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
-----	-----	-----	-----	-----				
Total Vibrations	341.4208	19.8048	110.3164	162.7581				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	175.5543	12.4716				
Rotation		3.7184	136.3500	12.4716				
-----	-----	-----	-----	-----				
Totals	371.1414	422.2207	187.7013					
Vibrational(v) Corrections:				Vibrational(v) Corrections:				
Temp. Correction	HV	371.1414			368.3063			
Entropy Correction (Hv-TSv)		245.2563			243.2928			
C1	3.029080363	1.883375456	0.000000000		C1	3.433008276	-1.155505039	-0.000818059
C2	2.086220138	2.937674036	0.000000000		C2	3.811139483	0.210145288	0.000522611
C3	0.730615711	2.682354872	0.000000000		C3	2.868228886	1.213739807	0.001142386
C4	0.266930811	1.347973359	0.000000000		C4	1.489420371	0.893142962	0.000470812
C5	1.221572609	0.287394279	0.000000000		C5	1.115299770	-0.491989998	-0.000531597
C6	2.606789497	0.571792433	0.000000000		C6	2.104117149	-1.507663094	-0.001256017
N7	-1.081641676	1.096723678	0.000000000		H7	4.198668396	-1.923977402	-0.001457806
C8	-1.440484087	-0.166740888	0.000000000		H8	4.865074397	0.470758594	0.001055493
N9	-0.641959567	-1.258501856	0.000000000		H9	3.138639420	2.262977701	0.002123991
C10	0.660140707	-1.023730643	0.000000000		H10	1.791292050	-2.546071028	-0.002199732
N11	-2.810325764	-0.502872210	0.000000000		N11	-1.135650414	0.265067497	-0.000214334
N12	-3.600355426	0.462838347	0.000000000		C12	-0.692140201	1.540276160	0.000208647
N13	-4.431662953	1.232942211	0.000000000		N13	-1.710046685	2.514674793	-0.000091873
N14	1.551113354	-2.099305569	0.000000000		N14	-2.825124435	1.847150504	-0.000833294
N15	1.038455391	-3.239146972	0.000000000		N15	-3.062651588	0.685705894	-0.001193228
N16	0.719707207	-4.324606753	0.000000000		N16	0.571565936	1.910209725	0.000822393
H17	4.089750286	2.112081956	0.000000000		C17	-0.280088295	-0.754333466	-0.000477660
H18	2.436073081	3.965584060	0.000000000		N18	-0.718373658	-2.066057104	-0.000501582
H19	-0.007164055	3.476653631	0.000000000		N19	-1.956242043	-2.260216902	0.000757148
H20	3.312832231	-0.251373220	0.000000000		N20	-3.033132383	-2.603757776	0.001956387
G°= -745.094659 a.u.				G°= -745.057319 a.u.				

See Figure 4.7 and Table 4.12 (Chapter 4) - DMF

T.S. 15				T.S. 16				
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				
Solvation: dimethylformamide [SM8]				Solvation: dimethylformamide [SM8]				
Free Energy of Solvation : -23.9017160 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -15.3424627 kJ/mol				
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K				
-----	-----	-----	-----	-----				
Total Vibrations	339.0967	19.5546	109.3666	161.7620				
Ideal Gas		2.4789						
Translation		3.7184	175.5543	12.4716				
Rotation		3.7184	135.4124	12.4716				
-----	-----	-----	-----	-----				
Totals	368.5671	420.3333	186.7053					
Vibrational(v) Corrections:				Vibrational(v) Corrections:				
Temp. Correction	Hv	368.5671			368.4461			
Entropy Correction (Hv-Tsv)		243.2447			242.8894			
C1	2.285367516	-2.650681669	0.000000000		C1	3.542909421	0.784653330	0.000000000
C2	1.025997299	-3.288698058	0.000000000		C2	2.961141474	2.071184355	0.000000000
C3	-0.135186819	-2.543295355	0.000000000		C3	1.589837929	2.236880534	0.000000000
C4	-0.056766827	-1.133545834	0.000000000		C4	0.746471803	1.105983098	0.000000000
C5	1.217883304	-0.495397109	0.000000000		C5	1.342709843	-0.192511629	0.000000000
C6	2.390344265	-1.272626970	0.000000000		C6	2.744990628	-0.341223615	0.000000000
H7	3.188677466	-3.252533219	0.000000000		N7	-0.886378730	-1.071215221	0.000000000
H8	0.973274554	-4.372152008	0.000000000		C8	0.416187317	-1.280944894	0.000000000
H9	-1.111578636	-3.014814807	0.000000000		N9	0.858903998	-2.605479048	0.000000000
H10	3.347634526	-0.764671158	0.000000000		N10	-0.231792360	-3.322816674	-0.000000000
N11	1.266137989	0.874931345	0.000000000		N11	-1.378961211	-3.097463649	0.000000000
C12	0.156381312	1.570860469	0.000000000		H12	4.622928200	0.682283831	0.000000000
N13	0.262570870	2.979359625	0.000000000		H13	3.603392006	2.946471029	0.000000000
N14	1.536278804	3.209367252	0.000000000		H14	1.128921907	3.217891105	0.000000000
N15	2.519370944	2.576706437	0.000000000		H15	3.164316988	-1.340682417	0.000000000
C16	-1.187095283	-0.253589433	0.000000000		C16	-1.361091329	0.201648656	0.000000000
N17	-1.101895427	1.068677826	0.000000000		N17	-0.618124161	1.276938728	0.000000000
N18	-2.444445273	-0.853888600	0.000000000		N18	-2.759257312	0.271935108	0.000000000
N19	-3.427854098	-0.081019773	0.000000000		N19	-3.235340293	1.427643030	0.000000000
N20	-4.407243311	0.483868021	0.000000000		N20	-3.808835877	2.403317360	0.000000000
G°= -745.066037 a.u.				G°= -745.067554 a.u.				

See Figure 4.7 and Table 4.12 (Chapter 4) - DMF

4.29				4.30			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: dimethylformamide [SM8] Free Energy of Solvation : -49.8784839 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: dimethylformamide [SM8] Free Energy of Solvation : -32.0348084 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K		
	Total Vibrations	347.1613	17.8443	98.0992	151.3251		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716		
	Rotation		3.7184	134.8047	12.4716		
	Totals	374.9214	408.4581	176.2684			
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction	HV	374.9214				
	Entropy Correction (HV-TSv)			253.1396			
C1	-1.413626045	-3.045298069	0.000000000				
C2	-2.585919492	-2.269862453	0.000000000				
C3	-2.530168557	-0.882718070	0.000000000				
C4	-1.273678298	-0.276807324	0.000000000				
C5	-0.076623261	-1.033023491	0.000000000				
C6	-0.169626302	-2.438982141	0.000000000				
N7	-1.094095528	1.107687388	0.000000000				
C8	0.134968040	1.706021723	0.000000000				
N9	1.286772663	1.008507574	0.000000000				
C10	1.175888031	-0.306507870	0.000000000				
N11	-2.049543905	2.069346279	0.000000000				
N12	-1.404349511	3.201215977	-0.000000000				
N13	-0.067743652	3.030829907	0.000000000				
N14	2.324021033	-1.090694189	0.000000000				
N15	3.415009489	-0.478339451	0.000000000				
N16	4.468367638	-0.069047930	0.000000000				
H17	-1.485141191	-4.127390688	0.000000000				
H18	-3.555126791	-2.757601822	0.000000000				
H19	-3.419219499	-0.265038778	0.000000000				
H20	0.743135189	-3.023441426	0.000000000				
	G°= -745.105214 a.u.						
C1	3.629563351	0.632123453	0.000000000				
C2	3.074426898	1.925453962	0.000000000				
C3	1.702289223	2.112297396	0.000000000				
C4	0.844714920	0.998089660	0.000000000				
C5	1.414691933	-0.308537320	0.000000000				
C6	2.809163276	-0.482258924	0.000000000				
N7	-0.527197654	1.210477193	0.000000000				
C8	-1.339422766	0.210069937	0.000000000				
N9	-0.860457235	-1.098252670	0.000000000				
C10	0.476222800	-1.386848205	0.000000000				
N11	-1.564988817	-2.270960969	0.000000000				
N12	-0.666876325	-3.204095525	0.000000000				
N13	0.596234925	-2.715785280	0.000000000				
N14	-2.723117552	0.294547548	0.000000000				
N15	-3.176671968	1.463489863	0.000000000				
N16	-3.730732438	2.447668675	0.000000000				
H17	4.707039111	0.506602557	0.000000000				
H18	3.731070667	2.789570883	0.000000000				
H19	1.257783073	3.100964091	0.000000000				
H20	3.210858773	-1.489099122	0.000000000				
	G°= -745.097777 a.u.						

See Figure 4.7 and Table 4.12 (Chapter 4) - DMF

4.31				T.S. 17			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: dimethylformamide [SM8] Free Energy of Solvation : -50.5844796 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: dimethylformamide [SM8] Free Energy of Solvation : -36.0580132 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K		
	Total Vibrations	344.9719	18.2190	99.5789	153.3374		
	Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716		
	Rotation		3.7184	134.1015	12.4716		
	Totals		373.1067	409.2347	178.2806		
	Vibrational(v) Corrections:						
	Temp. Correction	Hv	373.1067				
	Entropy Correction (Hv-Tsv)		251.0934				
C1	3.266194307	-1.375951491	0.000380723				
C2	3.775621492	-0.047672042	0.001835938				
C3	2.935227168	1.037016447	0.001796602				
C4	1.526948160	0.855357107	0.000451830				
C5	1.015516296	-0.499545926	-0.001421828				
C6	1.915887468	-1.603502093	-0.001613990				
N7	0.731243369	1.957655020	0.000786189				
C8	-0.564366278	1.742871145	0.000034058				
N9	-1.123580605	0.464931279	-0.001811368				
C10	-0.380384912	-0.675673539	-0.002631518				
N11	-0.921167285	-1.932866236	-0.004806243				
N12	-2.158195367	-2.130640967	0.000565512				
N13	-3.213284859	-2.536682999	0.007109127				
N14	-1.613892446	2.603838321	0.001182040				
N15	-2.719607120	1.862304822	0.000013982				
N16	-2.490083584	0.576743702	-0.002611290				
H17	3.956860126	-2.212263434	0.000624032				
H18	4.849630399	0.109442704	0.003181476				
H19	3.300678244	2.056774126	0.003110051				
H20	1.508944327	-2.608331640	-0.002902098				
	G°= -745.081601 a.u.						
C1	3.291207188	-1.214037151	0.000000000				
C2	3.546463892	0.168901318	0.000000000				
C3	2.501100799	1.077052891	0.000000000				
C4	1.178596652	0.604101438	0.000000000				
C5	0.923203833	-0.798780588	0.000000000				
C6	1.994043132	-1.702728994	0.000000000				
H7	4.121962170	-1.911959369	0.000000000				
H8	4.569468804	0.528906494	0.000000000				
H9	2.672104326	2.147312950	0.000000000				
H10	1.779342968	-2.765052768	0.000000000				
N11	-0.385338084	-1.257731827	0.000000000				
C12	-1.417251124	-0.476700377	0.000000000				
N13	-2.708008141	-0.983619061	0.000000000				
N14	-2.516360451	-2.276884495	0.000000000				
N15	-1.579451170	-2.974218114	0.000000000				
N16	-0.140692918	2.775223988	0.000000000				
N17	-1.480474568	2.986498699	0.000000000				
N18	-2.162876569	1.888228422	0.000000000				
C19	0.024932949	1.453612051	0.000000000				
N20	-1.226321271	0.889969412	0.000000000				
	G°= -745.075329 a.u.						

See Figure 4.7 and Table 4.12 (Chapter 4) - DMF

T.S. 18				4.32			
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program			
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1				Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1			
Solvation: dimethylformamide [SM8]				Solvation: dimethylformamide [SM8]			
Free Energy of Solvation : -45.7188682 kJ/mol				Free Energy of Solvation : -52.2806732 kJ/mol			
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm			
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K			
-----	-----	-----	-----	-----			
Total Vibrations	344.9206	17.6761	97.4491	150.1663			
Ideal Gas		2.4789					
Translation		3.7184	175.5543	12.4716			
Rotation		3.7184	133.8130	12.4716			
-----	-----	-----	-----	-----			
Totals	372.5125	406.8164	175.1095				
Vibrational(v) Corrections:				Vibrational(v) Corrections:			
Temp. Correction	HV	372.5125					
Entropy Correction (HV-TSv)		251.2202					
C1	3.108877898	-1.427714127	0.000000000				
C2	3.445177171	-0.064036714	0.000000000				
C3	2.465040793	0.920582268	0.000000000				
C4	1.130669739	0.517809475	0.000000000				
C5	0.766750679	-0.851947736	0.000000000				
C6	1.782071043	-1.825009955	0.000000000				
N7	-1.586661433	-0.245581791	0.000000000				
C8	-0.644663101	-1.170898534	0.000000000				
N9	-1.059620901	-2.494396342	0.000000000				
N10	-2.367865627	-2.435550018	0.000000000				
N11	-3.142498806	-1.557045141	0.000000000				
H12	3.893651904	-2.176008094	0.000000000				
H13	4.488469264	0.233882866	0.000000000				
H14	2.703970598	1.976590855	0.000000000				
H15	1.498765090	-2.870771517	0.000000000				
N16	0.064128450	1.426577669	0.000000000				
C17	-1.250591513	1.061415787	0.000000000				
N18	-1.989489055	2.170720111	0.000000000				
N19	-1.104238172	3.193369259	0.000000000				
N20	0.128409388	2.781206698	0.000000000				
G°= -745.068372 a.u.				G°= -745.102718 a.u.			

See Table 4.13 (Chapter 4) – Dichloromethane (B3LYP/6-31G**)

4.9							T.S. 1						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program							SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 69 Number of basis functions: 234 Multiplicity: 1							Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 69 Number of basis functions: 234 Multiplicity: 1						
Solvation: dichloromethane [SM8]							Solvation: dichloromethane [SM8]						
Free Energy of Solvation : -23.0210491 kJ/mol							Free Energy of Solvation : -23.0890764 kJ/mol						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	306.3474	17.1686	95.7119	142.7933			Total Vibrations	304.2871	17.0280	94.6638	141.7430	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.1332	12.4716			Translation		3.7184	175.1332	12.4716	
	Rotation		3.7184	134.1677	12.4716			Rotation		3.7184	133.4078	12.4716	
	Totals	333.4318	405.0127	167.7365				Totals	331.2309	403.2048	166.6863		
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction		Hv	333.4318				Temp. Correction		Hv	331.2309		
	Entropy Correction		(Hv-Tsv)	212.6772				Entropy Correction		(Hv-Tsv)	211.0154		
C1	2.128203913	-2.409594172	0.000002726				C1	-1.266622878	-2.940299265	0.000000000			
C2	0.857938135	-3.023094720	-0.000003379				C2	-2.415676114	-2.124578387	0.000000000			
C3	-0.290771518	-2.256998947	-0.000004807				C3	-2.309502583	-0.745993346	0.000000000			
C4	-0.186067896	-0.850227306	-0.000002010				C4	-1.034190436	-0.143407405	0.000000000			
C5	1.093497166	-0.228275652	0.000001759				C5	0.122583436	-0.974186863	0.000000000			
C6	2.252343854	-1.033733188	0.000004805				C6	-0.004760550	-2.375799877	0.000000000			
C7	-1.310628260	0.035047917	0.000000224				C7	-0.786599132	1.272406911	0.000000000			
N8	-1.230423193	1.351831529	-0.000000694				N8	0.392625385	1.832297346	0.000000000			
N9	-0.003073892	1.945155851	-0.000001474				N9	1.464457513	1.018921992	0.000000000			
C10	1.068965561	1.203525548	0.000000519				C10	1.384359579	-0.292607149	0.000000000			
Cl11	2.585925575	2.094762662	-0.000001294				N11	2.577945761	-1.029193331	0.000000000			
N12	-2.581483817	-0.558278009	0.000003539				N12	3.523420161	-0.136432957	0.000000000			
N13	-3.559021622	0.216851701	0.000001466				N13	3.640697500	1.019898104	0.000000000			
N14	-4.540092863	0.783451272	0.000000110				H14	-1.372803546	-4.020255199	0.000000000			
H15	3.021218442	-3.026378175	0.000006415				H15	-3.399135098	-2.583447504	0.000000000			
H16	0.783936159	-4.105818550	-0.000004949				H16	-3.193738861	-0.120470266	0.000000000			
H17	-1.275625100	-2.709206069	-0.000006754				H17	0.893197548	-2.981950219	0.000000000			
H18	3.227517702	-0.562545743	0.000007638				Cl18	-2.132887777	2.394969259	0.000000000			
G° = -1041.05921 a.u.							G° = -1041.033830 a.u.						

See Table 4.13 (Chapter 4) – Dichloromethane (B3LYP/6-31G**)

4.10						4.11					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 69 Number of basis functions: 234 Multiplicity: 1						Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					
Solvation: dichloromethane [SM8]						Solvation: dichloromethane [SM8]					
Free Energy of Solvation : -38.0289067 kJ/mol						Free Energy of Solvation : -6.5403073 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	313.0025	15.2412	82.3488	130.2913		Total Vibrations	339.9428	19.9225	112.2202	164.4284	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.1332	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	132.7919	12.4716		Rotation		3.7184	130.5407	12.4716	
Totals		338.1595	390.2739	155.2346		Totals		369.7811	418.3152	189.3717	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 338.1595 Entropy Correction (Hv-TSv) 221.7993						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 369.7811 Entropy Correction (Hv-TSv) 245.0604					
C1	2.743404690	1.683024559	-0.000003138			C1	0.705474089	-3.306301069	0.000002578		
C2	1.793565485	2.718428731	0.000000307			C2	-0.705474665	-3.306300789	-0.000006835		
C3	0.437675774	2.430606666	0.000003240			C3	-1.411650814	-2.118572674	-0.000005457		
C4	0.022096793	1.092012082	0.000002942			C4	-0.709193090	-0.895535941	-0.000001429		
C5	0.976786375	0.033233622	0.000000018			C5	0.709193120	-0.895536258	0.000006214		
C6	2.347199416	0.355300147	-0.000003016			C6	1.411650548	-2.118573185	0.000007014		
C7	-1.354381578	0.699524079	0.000002564			C7	-1.331179930	0.395384076	-0.000000415		
N8	-1.649277756	-0.631017077	0.000001464			N8	-0.679532137	1.541001075	0.000003475		
N9	-0.792107953	-1.676910572	0.000002462			N9	0.679532876	1.541000805	0.000007252		
C10	0.460787673	-1.322576030	0.000001419			C10	1.331180226	0.395383627	0.000005391		
Cl11	1.571459011	-2.668476417	0.000000198			N11	2.736418200	0.419495385	0.000001673		
N12	-2.509485713	1.363395778	-0.000000371			N12	-2.736417487	0.419495865	-0.000003970		
N13	-3.479300974	0.416958527	-0.000003689			N13	3.276512248	1.542205966	-0.000004606		
N14	-2.994117491	-0.789794873	-0.000003218			N14	3.908683784	2.483546265	-0.000009849		
H15	3.801278606	1.923743029	-0.000005948			N15	-3.276512175	1.542206169	-0.000000451		
H16	2.122136676	3.752513152	0.000000272			N16	-3.908684703	2.483545768	0.000001591		
H17	-0.313600123	3.211602173	0.000005008			H17	1.241753500	-4.249890237	0.000002488		
H18	3.082603102	-0.439504878	-0.000005258			H18	-1.241754395	-4.249889829	-0.000012395		
						H19	-2.495299284	-2.103693441	-0.000007023		
						H20	2.495299026	-2.103694297	0.000008765		
G° = -1041.075280 a.u.						G° = -745.041318 a.u.					

See Table 4.13 (Chapter 4) – Dichloromethane (B3LYP/6-31G**)

T.S. 2					4.1									
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program									
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1									
Solvation: dichloromethane [SM8]					Solvation: dichloromethane [SM8]									
Free Energy of Solvation : -7.4143230 kJ/mol					Free Energy of Solvation : -23.8341895 kJ/mol									
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm									
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	
	Total Vibrations	338.0652	19.7312	110.7323	163.2963			Total Vibrations	346.5131	17.9408	98.7215	152.0186		
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789				
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716		
	Rotation		3.7184	135.5112	12.4716			Rotation		3.7184	134.8833	12.4716		
	Totals		367.7122	421.7978	188.2395			Totals		374.3697	409.1591	176.9618		
	Vibrational(v) Corrections:					Vibrational(v) Corrections:					Vibrational(v) Corrections:			
	Temp. Correction		Hv	367.7122				Temp. Correction		Hv	374.3697			
	Entropy Correction		(Hv-Tsv)	241.9532				Entropy Correction		(Hv-Tsv)	252.3790			
C1	1.700116932	-2.990339973	0.000000000				C1	-1.744844080	-2.904656785	-0.000001696				
C2	0.342712516	-3.369463321	0.000000000				C2	-2.843469644	-2.028414266	0.000001150				
C3	-0.659137781	-2.416110372	0.000000000				C3	-2.653727392	-0.654408421	0.000000236				
C4	-0.314836486	-1.049338859	0.000000000				C4	-1.348179530	-0.144484729	-0.000000496				
C5	1.053578284	-0.671684159	0.000000000				C5	-0.232139679	-1.024081362	-0.000001169				
C6	2.060410234	-1.654691931	0.000000000				C6	-0.448459981	-2.413957372	-0.000003527				
C7	-1.276941717	0.018972038	0.000000000				C7	-1.042269709	1.256078519	0.000000661				
N8	-0.966405875	1.301105663	0.000000000				N8	0.265714682	1.636068774	0.000002944				
N9	0.338574206	1.622331519	0.000000000				N9	1.366386634	0.850161119	0.000005756				
C10	1.310325917	0.741310181	0.000000000				C10	1.095616343	-0.436266158	0.000004101				
N11	2.635738527	1.212965193	0.000000000				N11	2.162597827	-1.335917782	0.000007465				
N12	2.531263632	2.505857843	0.000000000				N12	3.311179000	-0.843405002	-0.000002470				
N13	1.704175634	3.323871625	0.000000000				N13	4.403351088	-0.548418970	-0.000006391				
N14	-2.629710407	-0.347778088	0.000000000				N14	-1.780131766	2.367176243	-0.000003548				
H15	2.471287551	-3.753993241	0.000000000				N15	-0.901017460	3.395331920	-0.000002946				
H16	0.080268075	-4.422588685	0.000000000				N16	0.336461004	2.986173218	0.000000339				
H17	-1.705844744	-2.697525772	0.000000000				H17	-1.911918180	-3.976633297	-0.000002038				
H18	3.097787760	-1.342297796	0.000000000				H18	-3.852278575	-2.428015371	0.000003925				
N19	-3.461543169	0.581013073	0.000000000				H19	-3.487487650	0.037652154	0.000000450				
N20	-4.329359126	1.309845152	0.000000000				H20	0.404739380	-3.082046669	-0.000005931				
G°= -745.016845 a.u.					G°= -745.059699 a.u.									

See Table 4.13 (Chapter 4) – Dichloromethane (B3LYP/6-31G**)

T.S. 3					4.13						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						
Solvation: dichloromethane [SM8]					Solvation: dichloromethane [SM8]						
Free Energy of Solvation : -21.1049227 kJ/mol					Free Energy of Solvation : -27.7951315 kJ/mol						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	343.4834	17.8065	98.2678	150.8172		Total Vibrations	349.3518	16.6426	89.9712	142.9633	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	133.7941	12.4716		Rotation		3.7184	127.5872	12.4716	
Totals		371.2056	407.6163	175.7605		Totals		375.9102	393.1127	167.9066	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 371.2056 Entropy Correction (Hv-Tsv) 249.6748					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 375.9102 Entropy Correction (Hv-Tsv) 258.7037						
C1	3.297493574	-1.042088553	0.000000000			C1	-0.000053141	-0.701307147	3.434021800		
C2	3.482437811	0.349816538	0.000000000			C2	0.000053141	0.701307147	3.434021800		
C3	2.394048863	1.211579755	0.000000000			C3	0.000089755	1.411305577	2.239988662		
C4	1.099057109	0.677033118	0.000000000			C4	0.000039228	0.712177125	1.026198703		
C5	0.908722993	-0.732999349	0.000000000			C5	-0.000039228	-0.712177125	1.026198703		
C6	2.021621766	-1.587720696	0.000000000			C6	-0.000089755	-1.411305577	2.239988662		
C7	-0.087382813	1.490308554	0.000000000			C7	0.000026156	1.388124310	-0.250998851		
N8	-1.307826592	0.882146355	0.000000000			N8	0.000014359	0.677499804	-1.414092843		
N9	-1.512350093	-0.448524259	0.000000000			N9	-0.000014359	-0.677499804	-1.414092843		
C10	-0.452939087	-1.235882021	0.000000000			C10	-0.000026156	-1.388124310	-0.250998851		
N11	-0.727522508	-2.588556530	-0.000000000			N11	-0.000010479	2.671649346	-0.609819295		
N12	-2.043610937	-2.667506908	0.000000000			N12	-0.000060249	2.695203974	-1.961537615		
N13	-2.865495378	-1.817156992	0.000000000			N13	-0.000058170	1.503041448	-2.485059608		
N14	-0.314685703	2.803724039	0.000000000			N14	0.000058170	-1.503041448	-2.485059608		
N15	-1.657938521	2.955635451	0.000000000			N15	0.000060249	-2.695203974	-1.961537615		
N16	-2.285812309	1.813288699	0.000000000			N16	0.000010479	-2.671649346	-0.609819295		
H17	4.160181631	-1.699810643	0.000000000			H17	-0.000100979	-1.240884840	4.374965620		
H18	4.487068720	0.759576568	0.000000000			H18	0.000100979	1.240884840	4.374965620		
H19	2.518565104	2.288034694	0.000000000			H19	0.000153175	2.494927116	2.223338022		
H20	1.862517536	-2.659433688	0.000000000			H20	-0.000153175	-2.494927116	2.223338022		
G° = -745.023348 a.u.					G° = -745.046020 a.u.						

See Table 4.13 (Chapter 4) – Dichloromethane (B3LYP/6-31G**)

4.15					T.S. 4						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1					Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1						
Solvation: dichloromethane [SMB]					Solvation: dichloromethane [SMB]						
Free Energy of Solvation : -0.4012347 kJ/mol					Free Energy of Solvation : -1.2392172 kJ/mol						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	308.1223	19.6800	111.4095	160.8157		Total Vibrations	306.1305	19.4757	109.8925	159.6538	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
Rotation		3.7184	136.3069	12.4716		Rotation		3.7184	135.4971	12.4716	
Totals		337.7181	423.3291	185.7590		Totals		335.5220	421.0023	184.5971	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 337.7181 Entropy Correction (Hv-Tsv) 211.5026					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 335.5220 Entropy Correction (Hv-Tsv) 210.0002						
N1	0.753724795	-3.297411751	0.000000000			C1	1.043200617	0.701685944	0.000000000		
C2	-0.604197930	-3.289235352	0.000000000			C2	-0.328975023	1.038679854	0.000000000		
C3	-1.374157345	-2.141315518	0.000000000			C3	-0.676553348	2.409218113	0.000000000		
C4	-0.709022980	-0.901591701	0.000000000			C4	1.341791339	-0.706497982	0.000000000		
C5	0.702620628	-0.892020156	0.000000000			N5	0.385880128	-1.604495500	0.000000000		
C6	1.382401932	-2.132947614	0.000000000			N6	-0.926543883	-1.318021335	0.000000000		
C7	-1.342810539	0.387481242	0.000000000			C7	-1.273878186	-0.044632810	0.000000000		
N8	-0.686898059	1.529314999	0.000000000			N8	2.673310769	-1.141065875	0.000000000		
N9	0.671720689	1.536701256	0.000000000			N9	2.598240279	-2.439815342	-0.000000000		
C10	1.331852332	0.394691372	0.000000000			N10	1.781584304	-3.267918196	-0.000000000		
N11	2.732047755	0.416799164	0.000000000			N11	-2.629192985	0.293924238	0.000000000		
N12	3.272228909	1.541989937	0.000000000			H12	-1.724070657	2.698700870	0.000000000		
N13	3.906885299	2.480333254	-0.000000000			N13	0.223969460	3.380764647	0.000000000		
H14	-1.076169563	-4.267920342	0.000000000			C14	1.535415417	3.036592094	0.000000000		
H15	-2.457192977	-2.185028051	0.000000000			H15	2.236918372	3.866336730	0.000000000		
H16	2.469011802	-2.149758091	0.000000000			C16	1.996663438	1.731594224	0.000000000		
N17	-2.743879566	0.398939663	0.000000000			H17	3.054938916	1.499117452	0.000000000		
N18	-3.294053276	1.518607875	0.000000000			N18	-3.441265452	-0.655081649	0.000000000		
N19	-3.934028810	2.453630295	0.000000000			N19	-4.293664356	-1.400289798	0.000000000		
G° = -761.081218 a.u.					G° = -761.055765 a.u.						

See Table 4.13 (Chapter 4) – Dichloromethane (B3LYP/6-31G**)

T.S. 5						4.16							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program							
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1						Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1							
Solvation: dichloromethane [SM8]						Solvation: dichloromethane [SM8]							
Free Energy of Solvation : -1.0574683 kJ/mol						Free Energy of Solvation : -16.4032162 kJ/mol							
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	306.3011	19.4655	109.8573	159.6103			Total Vibrations	314.5899	17.7047	97.9000	148.4035	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.6127	12.4716			Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
	Rotation		3.7184	135.5064	12.4716			Rotation		3.7184	134.8763	12.4716	
	Totals		335.6823	420.9763	184.5535			Totals		342.2103	408.3889	173.3468	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 335.6823 Entropy Correction (Hv-Tsv) 210.1683						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 342.2103 Entropy Correction (Hv-Tsv) 220.4492							
C1	0.370118334	-3.333895628	0.000000000				N1	-1.561948482	-3.004778568	0.00000831			
C2	-0.664165626	-2.414524563	0.000000000				C2	-2.653422303	-2.208293971	0.000001784			
C3	-0.331648957	-1.048870716	0.000000000				C3	-2.607544831	-0.821194591	-0.000001209			
C4	1.035112269	-0.691378025	0.000000000				C4	-1.347956836	-0.212940757	-0.000002670			
C5	-1.283837297	0.034200454	0.000000000				C5	-0.190083109	-1.026909067	-0.000001896			
N6	-0.942286457	1.306598667	0.000000000				C6	-0.366430170	-2.425718217	-0.000001435			
N7	0.366426475	1.608787446	0.000000000				C7	-1.116317014	1.204106422	-0.000002141			
C8	1.328431162	0.713906534	0.000000000				N8	0.173374806	1.644165504	0.000003821			
N9	-2.636222076	-0.317174924	0.000000000				N9	1.314165326	0.915304224	0.000006144			
N10	2.656334696	1.159027949	0.000000000				C10	1.111942421	-0.383399868	0.000002220			
N11	2.571242559	2.458239150	0.000000000				N11	-1.906962306	2.275239902	-0.000004758			
N12	1.750615619	3.281518909	0.000000000				N12	-1.079041759	3.343978495	-0.000001505			
H13	0.157053557	-4.399445874	0.000000000				N13	0.177765611	2.993006637	0.000003261			
H14	-1.701206717	-2.730320145	0.000000000				N14	2.213845536	-1.233562864	0.000004207			
C15	2.004134419	-1.717840176	0.000000000				N15	3.340877141	-0.689260120	-0.000001621			
H16	3.058778635	-1.458022578	0.000000000				N16	4.418843354	-0.348855604	-0.000006081			
N17	1.685478756	-3.003970597	0.000000000				H17	-3.610621363	-2.722384407	0.000005361			
N18	-3.458240997	0.622696451	-0.000000000				H18	-3.508483430	-0.219197942	-0.000001066			
N19	-4.316704478	1.361162850	-0.000000000				H19	0.501541262	-3.078980605	-0.000002311			
G° = -761.055429 a.u.						G° = -761.098201 a.u.							

See Table 4.13 (Chapter 4) – Dichloromethane (B3LYP/6-31G**)

4.17						T.S. 6					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1						Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1					
Solvation: dichloromethane [SM8]						Solvation: dichloromethane [SM8]					
Free Energy of Solvation : -17.2577466 kJ/mol						Free Energy of Solvation : -13.6891281 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE	Enthalpy	Entropy	Cv	% in	Term	ZPE	Enthalpy	Entropy	Cv	% in
	kJ/mol	kJ/mol	J/mol.K	J/mol.K	Ground		kJ/mol	kJ/mol	J/mol.K	J/mol.K	Ground
Total Vibrations	314.4814	17.7064	97.9474	148.5079		Total Vibrations	311.5974	17.5326	97.3249	147.0756	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
Rotation		3.7184	134.8920	12.4716		Rotation		3.7184	133.7723	12.4716	
Totals		342.1036	408.4520	173.4512		Totals		339.0458	406.7099	172.0189	
Vibrational(v) Corrections:						Vibrational(v) Corrections:					
Temp. Correction	Hv	342.1036				Temp. Correction	Hv	339.0458			
Entropy Correction (Hv-Tsv)		220.3236				Entropy Correction (Hv-Tsv)		217.7853			
C1	-1.657838753	-2.921429015	0.000014368			C1	3.453678185	0.273495034	0.000000000		
N2	-2.763882156	-2.145262612	0.000000828			C2	2.407608120	1.188420237	0.000000000		
C3	-2.602556931	-0.827181861	-0.000014381			C3	1.104226800	0.684084773	0.000000000		
C4	-1.335186558	-0.217127492	-0.000011751			C4	0.915394768	-0.720424186	0.000000000		
C5	-0.183701406	-1.038381163	-0.000002745			C5	-0.085712643	1.497608269	0.000000000		
C6	-0.359951431	-2.428780618	0.000008099			N6	-1.301580335	0.879553072	0.000000000		
C7	-1.111084654	1.198701278	-0.000010443			N7	-1.501292662	-0.453431334	0.000000000		
N8	0.178920554	1.640104681	-0.000002122			C8	-0.439882244	-1.240039176	0.000000000		
N9	1.317254501	0.909906958	-0.000000037			N9	-0.318400879	2.807528490	0.000000000		
C10	1.121791504	-0.387413200	-0.000002529			N10	-1.661750727	2.951611355	0.000000000		
N11	-1.901210244	2.270448917	-0.000000753			N11	-2.282053150	1.803260857	0.000000000		
N12	-1.070723946	3.340530451	0.000010927			N12	-0.707103456	-2.589047815	0.000000000		
N13	0.183910392	2.991556997	0.000012422			N13	-2.027277432	-2.670841734	0.000000000		
N14	2.221955754	-1.238399185	-0.000001221			N14	-2.843284227	-1.814433931	0.000000000		
N15	3.350071999	-0.695983763	-0.000002272			H15	4.482261141	0.623592927	0.000000000		
N16	4.427732370	-0.354923275	-0.000003594			H16	2.584975614	2.257512301	0.000000000		
H17	-1.836918224	-3.992966070	0.000032083			C17	2.053066290	-1.547525270	0.000000000		
H18	-3.494994191	-0.207992490	-0.000027836			H18	1.932443933	-2.626882818	0.000000000		
H19	0.494877224	-3.095223190	0.000012796			N19	3.292749105	-1.066761889	0.000000000		
G° = -761.097034 a.u.						G° = -761.060979 a.u.					

See Table 4.13 (Chapter 4) – Dichloromethane (B3LYP/6-31G**)

T.S. 7							4.18																																																																														
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Solvation: dichloromethane [SM8] Free Energy of Solvation : -14.3478725 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Solvation: dichloromethane [SM8] Free Energy of Solvation : -20.4690898 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm																																																																														
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>311.4894</td> <td>17.5401</td> <td>97.3061</td> <td>147.1669</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>133.7807</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>338.9453</td> <td>406.6995</td> <td>172.1101</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>							Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	311.4894	17.5401	97.3061	147.1669		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Rotation		3.7184	133.7807	12.4716		Totals		338.9453	406.6995	172.1101		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>317.5045</td> <td>16.3629</td> <td>88.9812</td> <td>139.2199</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>133.3403</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>343.7832</td> <td>397.9342</td> <td>164.1632</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>							Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	317.5045	16.3629	88.9812	139.2199		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Rotation		3.7184	133.3403	12.4716		Totals		343.7832	397.9342	164.1632	
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																																
Total Vibrations	311.4894	17.5401	97.3061	147.1669																																																																																	
Ideal Gas		2.4789																																																																																			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																																																	
Rotation		3.7184	133.7807	12.4716																																																																																	
Totals		338.9453	406.6995	172.1101																																																																																	
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																																
Total Vibrations	317.5045	16.3629	88.9812	139.2199																																																																																	
Ideal Gas		2.4789																																																																																			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																																																	
Rotation		3.7184	133.3403	12.4716																																																																																	
Totals		343.7832	397.9342	164.1632																																																																																	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 338.9453 Entropy Correction (Hv-Tsv) 217.6879							Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 343.7832 Entropy Correction (Hv-Tsv) 225.1391																																																																														
C1	0.910233665	-0.744838778	0.000000000				N1	3.433153625	-0.723907173	0.000000000																																																																											
C2	1.106356879	0.657805915	0.000000000				C2	3.416133627	0.624159374	0.000000000																																																																											
C3	2.422700781	1.150714481	0.000000000				C3	2.255716322	1.391497645	0.000000000																																																																											
C4	-0.459204573	-1.243816270	0.000000000				C4	1.031275248	0.719659144	0.000000000																																																																											
N5	-1.506394881	-0.442000580	0.000000000				C5	1.031788912	-0.699126212	0.000000000																																																																											
N6	-1.291897479	0.887918906	0.000000000				C6	2.267972976	-1.366161737	0.000000000																																																																											
C7	-0.066861651	1.489839767	0.000000000				C7	-0.249883729	1.396453972	0.000000000																																																																											
N8	-0.740885808	-2.588369180	0.000000000				N8	-1.407315585	0.676811510	0.000000000																																																																											
N9	-2.061642355	-2.654785362	0.000000000				C9	-0.237785115	-1.389177623	0.000000000																																																																											
N10	-2.867259558	-1.788931394	0.000000000				N10	-0.612160122	2.675724322	-0.000000000																																																																											
N11	-0.283909869	2.802861396	0.000000000				N11	-1.963871320	2.692317592	0.000000000																																																																											
N12	-1.627487310	2.963123260	0.000000000				N12	-2.479248684	1.495032929	0.000000000																																																																											
N13	-2.262508618	1.825470807	0.000000000				N13	-0.591236255	-2.672133938	0.000000000																																																																											
H14	2.594102964	2.223314228	0.000000000				N14	-1.944234322	-2.698366817	0.000000000																																																																											
N15	3.487337214	0.354910783	0.000000000				H15	4.388645859	1.108037758	0.000000000																																																																											
C16	3.285980822	-0.979446276	0.000000000				H16	2.290532966	2.474807108	-0.000000000																																																																											
H17	4.183939135	-1.590818948	0.000000000				H17	2.292592402	-2.452148576	0.000000000																																																																											
C18	2.032019297	-1.579687924	0.000000000				N18	-1.402457160	-0.679624615	0.000000000																																																																											
H19	1.917147236	-2.657311223	0.000000000				N19	-2.470213131	-1.507928617	0.000000000																																																																											
G° = -761.060159 a.u.							G° = -761.083409 a.u.																																																																														

See Table 4.13 (Chapter 4) – Dichloromethane (B3LYP/6-31G**)

4.20						T.S. 8					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1						Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1					
Solvation: dichloromethane [SM8]						Solvation: dichloromethane [SM8]					
Free Energy of Solvation : -6.1494395 kJ/mol						Free Energy of Solvation : -5.9056386 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE	Enthalpy	Entropy	Cv	% in	Term	ZPE	Enthalpy	Entropy	Cv	% in
	kJ/mol	kJ/mol	J/mol.K	J/mol.K	Ground		kJ/mol	kJ/mol	J/mol.K	J/mol.K	Ground
Total Vibrations	308.0376	19.6539	110.8760	160.7871		Total Vibrations	306.1480	19.4526	109.2446	159.6045	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
Rotation		3.7184	136.1859	12.4716		Rotation		3.7184	135.3754	12.4716	
Totals		337.6073	422.6746	185.7303		Totals		335.5165	420.2327	184.5477	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 337.6073 Entropy Correction (Hv-Tsv) 211.5868						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 335.5165 Entropy Correction (Hv-Tsv) 210.2241					
C1	0.790856722	-3.185482121	0.000008966			C1	-0.148622753	-3.282491966	-0.000008390		
C2	-0.618432337	-3.297154888	-0.000004450			C2	-1.540984760	-3.045381959	0.000015422		
C3	-1.380111664	-2.149210836	-0.000006592			C3	-1.040619294	-0.710410022	0.000004104		
C4	-0.707000613	-0.907333730	-0.000003838			C4	0.331024288	-1.052442294	-0.000011553		
C5	0.705858770	-0.906638219	0.000004227			N5	0.774462629	-2.326699222	-0.000020004		
N6	1.450466425	-2.033425441	0.000011839			C6	-1.345032005	0.691752894	0.000002326		
C7	-1.340990121	0.376799197	-0.000012039			N7	-0.394514002	1.597211286	-0.000007379		
N8	-0.689143697	1.522518276	-0.000012526			N8	0.917648558	1.312577944	-0.000011826		
N9	0.667866740	1.526225995	-0.000009000			C9	1.274403763	0.042705576	-0.000014365		
C10	1.334114823	0.388062589	0.000001824			N10	-2.679451901	1.122104552	0.000008039		
N11	-2.743456732	0.387905382	-0.000021454			N11	-2.610391003	2.420349176	-0.000000370		
N12	2.734242541	0.415586568	0.000002926			N12	-1.796713928	3.252070890	-0.000009851		
N13	3.262102212	1.546111228	0.000000541			N13	2.631367659	-0.288010415	-0.000014902		
N14	3.892534176	2.488505494	0.000000236			H14	0.229245632	-4.302549462	-0.000017655		
H15	1.407005045	-4.082058410	0.000014565			H15	-2.230200338	-3.883317281	0.000028835		
H16	-1.080242221	-4.278996182	-0.000003327			C16	-1.998624022	-1.744504318	0.000020789		
H17	-2.464421160	-2.171985578	-0.000013757			H17	-3.053768470	-1.495314402	0.000037805		
N18	-3.293756597	1.506882074	0.000005382			N18	3.430904840	0.671220993	0.000009855		
N19	-3.933442945	2.442374454	0.000029189			N19	4.278894558	1.422862463	0.000032297		
G° = -761.083138 a.u.						G° = -761.057388 a.u.					

See Table 4.13 (Chapter 4) – Dichloromethane (B3LYP/6-31G**)

T.S. 9					4.21						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1					Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1						
Solvation: dichloromethane [SM8]					Solvation: dichloromethane [SM8]						
Free Energy of Solvation : -9.0567403 kJ/mol					Free Energy of Solvation : -20.1301581 kJ/mol						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	306.1130	19.4311	109.1879	159.5399		Total Vibrations	314.5005	17.6586	97.3246	148.4440	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
Rotation		3.7184	135.3871	12.4716		Rotation		3.7184	134.7561	12.4716	
Totals		335.4598	420.1877	184.4832		Totals		342.0749	407.6934	173.3872	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 335.4598 Entropy Correction (Hv-Tsv) 210.1809					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 342.0749 Entropy Correction (Hv-Tsv) 220.5211						
C1	1.694492694	-2.888076038	0.000000000			C1	-1.445025924	-2.947391705	0.000012240		
C2	0.359403968	-3.345929647	0.000000000			C2	-2.654142345	-2.223984608	-0.000008764		
C3	-0.664591787	-2.422831960	0.000000000			C3	-2.611783410	-0.842650485	-0.000018104		
C4	-0.323732147	-1.053025876	0.000000000			C4	-1.348735240	-0.226221973	-0.000008363		
C5	1.047338527	-0.703118307	0.000000000			C5	-0.192319007	-1.040613931	0.000004700		
N6	2.046752094	-1.605871043	0.000000000			N6	-0.239416043	-2.383560122	0.000015010		
C7	-1.276874240	0.022587843	0.000000000			C7	-1.128724431	1.189691023	-0.000005929		
N8	-0.943392557	1.298534553	0.000000000			N8	0.157092887	1.640096236	-0.000002525		
N9	0.364092435	1.597744037	0.000000000			N9	1.300788132	0.918740739	-0.000004441		
C10	1.333757912	0.712036748	0.000000000			C10	1.113860254	-0.381603061	0.000003224		
N11	-2.629847819	-0.332035755	0.000000000			N11	-1.928238018	2.255272867	0.000001545		
N12	2.658695241	1.171424591	0.000000000			N12	-1.107404633	3.330849899	0.000010861		
N13	2.552890813	2.468776072	0.000000000			N13	0.150933282	2.991686415	0.000009589		
N14	1.720591560	3.281904276	0.000000000			N14	2.220195469	-1.223654806	0.000011047		
H15	2.515547778	-3.601516759	0.000000000			N15	3.339479812	-0.662998667	-0.000004794		
H16	0.155732818	-4.411667052	0.000000000			N16	4.416051496	-0.315596610	-0.000015212		
H17	-1.708620185	-2.716969654	0.000000000			H17	-1.458306628	-4.034472088	0.000027105		
N18	-3.453640188	0.605470612	0.000000000			H18	-3.600394246	-2.754441698	-0.000016703		
N19	-4.313488717	1.342666498	0.000000000			H19	-3.506455201	-0.230289426	-0.000031990		
G° = -761.056748 a.u.					G° = -761.099172 a.u.						

See Table 4.13 (Chapter 4) – Dichloromethane (B3LYP/6-31G**)

4.22					T.S. 10																																																																												
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Solvation: dichloromethane [SM8] Free Energy of Solvation : -24.3307859 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Solvation: dichloromethane [SM8] Free Energy of Solvation : -19.7296761 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm																																																																												
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>CV J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>314.3755</td> <td>17.6907</td> <td>97.4569</td> <td>148.4931</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>134.7776</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>341.9819</td> <td>407.8472</td> <td>173.4363</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>					Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	314.3755	17.6907	97.4569	148.4931		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Rotation		3.7184	134.7776	12.4716		Totals		341.9819	407.8472	173.4363		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>CV J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>311.4117</td> <td>17.5055</td> <td>96.7497</td> <td>147.1716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>133.6622</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>338.8330</td> <td>406.0245</td> <td>172.1149</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>					Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	311.4117	17.5055	96.7497	147.1716		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Rotation		3.7184	133.6622	12.4716		Totals		338.8330	406.0245	172.1149	
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground																																																																												
Total Vibrations	314.3755	17.6907	97.4569	148.4931																																																																													
Ideal Gas		2.4789																																																																															
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																																													
Rotation		3.7184	134.7776	12.4716																																																																													
Totals		341.9819	407.8472	173.4363																																																																													
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground																																																																												
Total Vibrations	311.4117	17.5055	96.7497	147.1716																																																																													
Ideal Gas		2.4789																																																																															
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																																													
Rotation		3.7184	133.6622	12.4716																																																																													
Totals		338.8330	406.0245	172.1149																																																																													
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 341.9819 Entropy Correction (Hv-Tsv) 220.3823					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 338.8330 Entropy Correction (Hv-Tsv) 217.7768																																																																												
C1	-1.636802864	-2.943160978	0.000000729			C1	3.184691651	-1.080563093	0.000000000																																																																								
C2	-2.719874028	-2.045767810	0.000001745			C2	3.463301252	0.298889726	0.000000000																																																																								
N3	-2.595461584	-0.717171695	0.000001088			C3	2.412635409	1.198233808	0.000000000																																																																								
C4	-1.344480699	-0.231529881	-0.000000498			C4	1.106658475	0.681169893	0.000000000																																																																								
C5	-0.182744061	-1.041575224	-0.000001898			C5	0.933323024	-0.725357610	0.000000000																																																																								
C6	-0.349377743	-2.439789214	-0.000001289			N6	1.954524464	-1.593745486	0.000000000																																																																								
C7	-1.119311167	1.192576919	-0.000000221			C7	-0.079984617	1.492849883	0.000000000																																																																								
N8	0.171479601	1.632833970	-0.000000483			N8	-1.295619407	0.876354279	0.000000000																																																																								
N9	1.312438577	0.908409090	-0.000001283			N9	-1.491372749	-0.455212024	0.000000000																																																																								
C10	1.115593581	-0.390338214	-0.000001932			C10	-0.434920219	-1.246988900	0.000000000																																																																								
N11	-1.909764573	2.265432204	0.000000446			N11	-0.311868599	2.803983977	0.000000000																																																																								
N12	-1.078794583	3.332645010	0.000000580			N12	-1.656023442	2.948063651	0.000000000																																																																								
N13	0.177213350	2.982969907	-0.000000027			N13	-2.277854753	1.802195347	0.000000000																																																																								
N14	2.220500236	-1.237632417	-0.000002153			N14	-0.705619521	-2.595489805	0.000000000																																																																								
N15	3.346095733	-0.691196059	0.000000708			N15	-2.027292768	-2.666606741	0.000000000																																																																								
N16	4.422489755	-0.345575936	0.000003649			N16	-2.841197954	-1.808119821	0.000000000																																																																								
H17	-1.821585939	-4.012050349	0.000001729			H17	3.996079697	-1.803826239	0.000000000																																																																								
H18	-3.741074024	-2.419001626	0.000002947			H18	4.492241837	0.642503689	0.000000000																																																																								
H19	0.521266254	-3.086440131	-0.000002172			H19	2.563721714	2.271956675	0.000000000																																																																								
G° = -761.099116 a.u.					G° = -761.061246 a.u.																																																																												

See Table 4.13 (Chapter 4) – Dichloromethane (B3LYP/6-31G**)

T.S. 11						4.23																																																																													
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Solvation: dichloromethane [SM8] Free Energy of Solvation : -20.3311898 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Solvation: dichloromethane [SM8] Free Energy of Solvation : -25.8251279 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm																																																																													
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>311.4736</td> <td>17.5127</td> <td>96.7293</td> <td>147.1281</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>133.6662</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>338.9021</td> <td>406.0082</td> <td>172.0713</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	311.4736	17.5127	96.7293	147.1281		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Rotation		3.7184	133.6662	12.4716		Totals		338.9021	406.0082	172.0713		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>317.2584</td> <td>16.3532</td> <td>88.6503</td> <td>139.3996</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>133.2298</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>343.5273</td> <td>397.4928</td> <td>164.3429</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	317.2584	16.3532	88.6503	139.3996		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Rotation		3.7184	133.2298	12.4716		Totals		343.5273	397.4928	164.3429	
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	311.4736	17.5127	96.7293	147.1281																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	133.6662	12.4716																																																																															
Totals		338.9021	406.0082	172.0713																																																																															
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	317.2584	16.3532	88.6503	139.3996																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	133.2298	12.4716																																																																															
Totals		343.5273	397.4928	164.3429																																																																															
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 338.9021 Entropy Correction (Hv-Tsv) 217.8507						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 343.5273 Entropy Correction (Hv-Tsv) 225.0148																																																																													
C1	3.385495340	-0.391466823	0.000000000			C1	3.419881354	-0.656546352	0.000000000																																																																										
C2	3.285835264	1.010679601	0.000000000			C2	3.328670177	0.745648373	0.000000000																																																																										
C3	0.910762983	0.747773648	0.000000000			N3	2.176831584	1.421151217	0.000000000																																																																										
C4	1.123493755	-0.653975763	0.000000000			C4	1.050551413	0.696836401	0.000000000																																																																										
N5	2.338515794	-1.220081836	0.000000000			C5	1.031627885	-0.722099932	0.000000000																																																																										
C6	-0.453987402	1.241185154	0.000000000			C6	2.256742730	-1.407307050	0.000000000																																																																										
N7	-1.501777968	0.438786578	0.000000000			C7	-0.228173263	1.393974969	0.000000000																																																																										
N8	-1.281722447	-0.889561389	0.000000000			N8	-1.392152839	0.683660910	0.000000000																																																																										
C9	-0.057533682	-1.492025319	0.000000000			C9	-0.247880799	-1.392960548	0.000000000																																																																										
N10	-0.741928101	2.586375568	0.000000000			N10	-0.580731854	2.677167478	0.000000000																																																																										
N11	-2.061799686	2.648641685	0.000000000			N11	-1.932721932	2.701848398	0.000000000																																																																										
N12	-2.864683576	1.779091804	0.000000000			N12	-2.458869595	1.509767969	0.000000000																																																																										
N13	-0.274230828	-2.805603883	0.000000000			N13	-0.613831966	-2.672664372	0.000000000																																																																										
N14	-1.616388209	-2.964092435	0.000000000			N14	-1.966017010	-2.685248031	0.000000000																																																																										
N15	-2.252006676	-1.824942565	0.000000000			H15	4.393063456	-1.135106308	0.000000000																																																																										
H16	4.360695125	-0.871710024	0.000000000			H16	4.228462100	1.354960200	0.000000000																																																																										
H17	4.185702441	1.616166592	0.000000000			H17	2.265544554	-2.491752062	0.000000000																																																																										
C18	2.031672692	1.595286602	0.000000000			N18	-2.479882428	-1.488820407	0.000000000																																																																										
H19	1.891320629	2.670506138	0.000000000			N19	-1.403422115	-0.671631305	0.000000000																																																																										
G° = -761.062013 a.u.						G° = -761.084501 a.u.																																																																													

See Table 4.13 (Chapter 4) – Dichloromethane (B3LYP/6-31G**)

4.25						T.S. 12																																																																													
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: dichloromethane [SM8] Free Energy of Solvation : 2.2612391 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: dichloromethane [SM8] Free Energy of Solvation : -2.5006122 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm																																																																													
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>CV J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>339.9743</td> <td>19.8983</td> <td>109.8646</td> <td>164.4023</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.5543</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>130.5643</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>369.7884</td> <td>415.9832</td> <td>189.3456</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	339.9743	19.8983	109.8646	164.4023		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Rotation		3.7184	130.5643	12.4716		Totals		369.7884	415.9832	189.3456		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>CV J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>337.7864</td> <td>19.7150</td> <td>109.9577</td> <td>163.1130</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.5543</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>135.4131</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>367.4171</td> <td>420.9251</td> <td>188.0563</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	337.7864	19.7150	109.9577	163.1130		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Rotation		3.7184	135.4131	12.4716		Totals		367.4171	420.9251	188.0563	
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	339.9743	19.8983	109.8646	164.4023																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.5543	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	130.5643	12.4716																																																																															
Totals		369.7884	415.9832	189.3456																																																																															
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	337.7864	19.7150	109.9577	163.1130																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.5543	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	135.4131	12.4716																																																																															
Totals		367.4171	420.9251	188.0563																																																																															
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 369.7884 Entropy Correction (Hv-Tsv) 245.7630						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 367.4171 Entropy Correction (Hv-Tsv) 241.9183																																																																													
C1	3.722616567	-0.707703365	0.000015554			C1	3.644655022	0.507905766	0.000000000																																																																										
C2	3.722615084	0.707712736	-0.000014238			C2	3.170456881	1.838701477	0.000000000																																																																										
C3	2.536900513	1.411888707	-0.000029503			C3	1.815976792	2.106551531	0.000000000																																																																										
C4	1.307327462	0.714631240	-0.000012392			C4	0.889339898	1.041459593	0.000000000																																																																										
C5	1.307328250	-0.714629773	0.000012551			C5	1.380339056	-0.302902021	0.000000000																																																																										
C6	2.536904022	-1.411883392	0.000029932			C6	2.764918127	-0.557113934	0.000000000																																																																										
N7	0.127799223	1.407405898	-0.000019653			N7	-0.456857791	1.297505301	0.000000000																																																																										
C8	-0.986234381	0.720266879	-0.000004271			C8	-1.290483777	0.292585198	0.000000000																																																																										
C9	-0.986234404	-0.720270126	0.000001434			N9	-2.678663627	0.475527525	0.000000000																																																																										
N10	0.127801567	-1.407406440	0.000017583			H10	4.713489260	0.320317736	0.000000000																																																																										
N11	-2.238156309	-1.354592121	-0.000011200			H11	3.880663781	2.659185588	0.000000000																																																																										
N12	-2.213572181	-2.601360560	-0.000010638			H12	1.428716525	3.119366961	0.000000000																																																																										
N13	-2.341774669	-3.727811341	-0.000012004			H13	3.103946697	-1.587044920	0.000000000																																																																										
N14	-2.238157467	1.354587980	0.000001446			N14	0.459876737	-1.313872951	0.000000000																																																																										
N15	-2.213578753	2.601356667	0.000010899			C15	-0.822382565	-1.073010560	0.000000000																																																																										
N16	-2.341788900	3.727806655	0.000024368			N16	-1.723154105	-2.149710643	0.000000000																																																																										
H17	4.667001183	-1.242725722	0.000026438			N17	-0.953784297	-3.200045115	0.000000000																																																																										
H18	4.666999164	1.242735851	-0.000025609			N18	0.198353755	-3.403302777	0.000000000																																																																										
H19	2.509323499	2.496153370	-0.000054115			N19	-3.064872647	1.662968073	0.000000000																																																																										
H20	2.509329913	-2.496148112	0.000053283			N20	-3.558574149	2.682803777	0.000000000																																																																										
G° = -745.067044 a.u.						G° = -745.041886 a.u.																																																																													

See Table 4.13 (Chapter 4) – Dichloromethane (B3LYP/6-31G**)

4.26						T.S. 13																																																																													
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: dichloromethane [SMB] Free Energy of Solvation : -15.3618983 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: dichloromethane [SMB] Free Energy of Solvation : -20.0547281 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm																																																																													
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>345.5750</td> <td>18.2090</td> <td>99.7244</td> <td>152.8245</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.5543</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>134.8763</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>373.6998</td> <td>410.1550</td> <td>177.7678</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	345.5750	18.2090	99.7244	152.8245		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Rotation		3.7184	134.8763	12.4716		Totals		373.6998	410.1550	177.7678		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>343.8100</td> <td>17.9188</td> <td>98.2733</td> <td>151.3010</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.5543</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>133.8967</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>371.6446</td> <td>407.7243</td> <td>176.2442</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	343.8100	17.9188	98.2733	151.3010		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Rotation		3.7184	133.8967	12.4716		Totals		371.6446	407.7243	176.2442	
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	345.5750	18.2090	99.7244	152.8245																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.5543	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	134.8763	12.4716																																																																															
Totals		373.6998	410.1550	177.7678																																																																															
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	343.8100	17.9188	98.2733	151.3010																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.5543	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	133.8967	12.4716																																																																															
Totals		371.6446	407.7243	176.2442																																																																															
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 373.6998 Entropy Correction (Hv-Tsv) 251.4121						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 371.6446 Entropy Correction (Hv-Tsv) 250.0816																																																																													
C1	2.883851896	-2.127652387	-0.000003536			C1	3.125216898	-1.511079698	0.000000000																																																																										
C2	3.519882556	-0.872411892	-0.00000204			C2	3.494873954	-0.154615739	0.000000000																																																																										
C3	2.777458521	0.299114874	0.000003734			C3	2.533190589	0.845957653	0.000000000																																																																										
C4	1.384480089	0.195829598	0.000003768			C4	1.189127749	0.469026860	0.000000000																																																																										
C5	0.712888359	-1.055558028	0.000001582			C5	0.794702345	-0.894048936	0.000000000																																																																										
C6	1.502859232	-2.221932396	-0.000003075			C6	1.790807747	-1.883982207	0.000000000																																																																										
N7	0.536103773	1.305658351	0.000002605			N7	0.132133810	1.388820434	0.000000000																																																																										
C8	-0.819966649	1.220710578	-0.000001310			C8	-1.186123806	1.050019697	0.000000000																																																																										
C9	-1.403167403	-0.097793426	0.000000897			N9	0.218567002	2.735218803	0.000000000																																																																										
N10	-0.666311648	-1.169361633	0.000000657			N10	-1.012686814	3.173628891	0.000000000																																																																										
N11	0.879058787	2.612348380	0.000002412			N11	-1.909238070	2.168574562	0.000000000																																																																										
N12	-0.247487298	3.275338538	-0.000002779			H12	3.893501129	-2.276734291	0.000000000																																																																										
N13	-1.317432435	2.459168273	-0.000004353			H13	4.544230088	0.119528734	0.000000000																																																																										
N14	-2.798560280	-0.137539270	-0.000002184			H14	2.792045518	1.897777457	0.000000000																																																																										
N15	-3.301036123	-1.283445188	-0.000000066			H15	1.482668223	-2.923103069	0.000000000																																																																										
N16	-3.893947115	-2.247289656	0.000003508			N16	-0.547084968	-1.229185313	0.000000000																																																																										
H17	3.483102288	-3.031990900	-0.000007000			C17	-1.507061162	-0.351527700	0.000000000																																																																										
H18	4.603147330	-0.815000408	-0.000001830			N18	-2.839439217	-0.770480554	0.000000000																																																																										
H19	3.239298129	1.278971873	0.000005576			N19	-2.748002509	-2.073004762	0.000000000																																																																										
H20	0.992019026	-3.177966666	-0.000006477			N20	-1.882942212	-2.855853263	0.000000000																																																																										
G°= -745.078454 a.u.						G°= -745.051654 a.u.																																																																													

See Table 4.13 (Chapter 4) – Dichloromethane (B3LYP/6-31G**)

4.27					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					
Solvation: dichloromethane [SMB]					
Free Energy of Solvation : -34.2710855 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	351.0984	16.3180	87.5912	141.4188	
Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	127.5358	12.4716	
Totals		377.3321	390.6812	166.3620	
Vibrational(v) Corrections:					
Temp. Correction		377.3321			
Entropy Correction (Hv-TSv)		260.8505			
C1	-0.000041987	-0.701254472	3.342865641		
C2	0.000041987	0.701254472	3.342865641		
C3	0.000060022	1.415043269	2.151113472		
C4	0.000027514	0.705001975	0.949592464		
C5	-0.000027514	-0.705001975	0.949592464		
C6	-0.000060022	-1.415043269	2.151113472		
N7	-0.000040930	1.341336011	-0.308808654		
C8	0.000020792	0.716837026	-1.517168424		
C9	-0.000020792	-0.716837026	-1.517168424		
N10	0.000040930	-1.341336011	-0.308808654		
N11	-0.000036365	2.674475905	-0.531475491		
N12	-0.000014824	2.824230278	-1.824331352		
N13	0.000010284	1.638577815	-2.473478961		
N14	-0.000010284	-1.638577815	-2.473478961		
N15	0.000014824	-2.824230278	-1.824331352		
N16	0.000036365	-2.674475905	-0.531475491		
H17	-0.000082045	-1.241758883	4.282795005		
H18	0.000082045	1.241758883	4.282795005		
H19	0.000098595	2.497576664	2.125447285		
H20	-0.000098595	-2.497576664	2.125447285		
G° = -745.087760 a.u.					

See Table 4.13 (Chapter 4) – Dichloromethane (B3LYP/6-31G**)

4.28						T.S. 14					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					
Solvation: dichloromethane [SM8]						Solvation: dichloromethane [SM8]					
Free Energy of Solvation : -8.8406651 kJ/mol						Free Energy of Solvation : -22.8566218 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	341.3439	19.8145	110.4772	162.8473		Total Vibrations	338.7324	19.4898	109.3321	161.2606	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	136.3483	12.4716		Rotation		3.7184	134.4043	12.4716	
Totals		371.0743	422.3798	187.7905		Totals		368.1379	419.2906	186.2038	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 371.0743 Entropy Correction (Hv-Tsv) 245.1417						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 368.1379 Entropy Correction (Hv-Tsv) 243.1264					
C1	3.029395351	1.882637096	0.000003805			C1	3.428788430	-1.161738476	-0.00000320		
C2	2.086707686	2.937617015	-0.000004593			C2	3.810424022	0.203793757	0.00000293		
C3	0.731129277	2.682380545	-0.000007505			C3	2.869830281	1.209191918	0.00000604		
C4	0.266494079	1.347577616	-0.000003676			C4	1.488864043	0.892308023	0.00000240		
C5	1.220689264	0.286916215	0.000004054			C5	1.111601578	-0.492260531	-0.00000299		
C6	2.606132712	0.571137751	0.000009105			C6	2.098946622	-1.510288744	-0.00000592		
N7	-1.081487201	1.098224708	-0.000010896			H7	4.192528946	-1.932223807	-0.00000643		
C8	-1.440127898	-0.165905439	-0.000001672			H8	4.865192447	0.461312834	0.00000492		
N9	-0.642266036	-1.259178404	0.000003282			H9	3.143707881	2.257661491	0.000001100		
C10	0.658754794	-1.023943706	0.000005647			H10	1.784766479	-2.548227454	-0.000001067		
N11	-2.809803225	-0.502753200	0.000001729			N11	-1.137251745	0.268738339	-0.00000265		
N12	-3.599207052	0.463401787	0.000003701			C12	-0.689851611	1.544409648	0.00000071		
N13	-4.430469714	1.233798469	0.000005685			N13	-1.704035629	2.518825061	0.00000027		
N14	1.551556793	-2.099916613	0.000008191			N14	-2.821167730	1.851195341	-0.00000384		
N15	1.038103485	-3.239340056	-0.000003354			N15	-3.047625562	0.685481117	-0.00000627		
N16	0.717949206	-4.324602102	-0.000012272			N16	0.575954767	1.911689225	0.000000470		
H17	4.090233825	2.110784712	0.000004389			C17	-0.283740387	-0.752148452	-0.00000426		
H18	2.437292097	3.965317219	-0.000009522			N18	-0.723195683	-2.064783656	-0.00000465		
H19	-0.005830291	3.477541922	-0.000015344			N19	-1.961281946	-2.258540175	0.000000364		
H20	3.312618988	-0.251588544	0.000017022			N20	-3.037878417	-2.603766097	0.000001264		
G° = -745.082352 a.u.						G° = -745.044008 a.u.					

See Table 4.13 (Chapter 4) – Dichloromethane (B3LYP/6-31G**)

T.S. 15						T.S. 16					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					
Solvation: dichloromethane [SMB]						Solvation: dichloromethane [SMB]					
Free Energy of Solvation : -16.7769165 kJ/mol						Free Energy of Solvation : -9.1299447 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE	Enthalpy	Entropy	Cv	% in	Term	ZPE	Enthalpy	Entropy	Cv	% in
	kJ/mol	kJ/mol	J/mol.K	J/mol.K	Ground		kJ/mol	kJ/mol	J/mol.K	J/mol.K	Ground
Total Vibrations	338.9544	19.5659	109.4060	161.8207		Total Vibrations	338.7380	19.6236	110.2913	161.9323	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	135.4004	12.4716		Rotation		3.7184	135.3736	12.4716	
Totals		368.4361	420.3607	186.7639		Totals		368.2774	421.2192	186.8755	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 368.4361 Entropy Correction (Hv-Tsv) 243.1055						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 368.2774 Entropy Correction (Hv-Tsv) 242.6909					
C1	2.316658303	-2.623246477	0.000000000			C1	3.543678141	0.782403483	0.000000000		
C2	1.064376317	-3.275700400	0.000000000			C2	2.962597620	2.069548314	0.000000000		
C3	-0.105139449	-2.542688511	0.000000000			C3	1.591098791	2.235520113	0.000000000		
C4	-0.043055245	-1.131939780	0.000000000			C4	0.746636023	1.104819388	0.000000000		
C5	1.223873461	-0.479491136	0.000000000			C5	1.341924793	-0.193549741	0.000000000		
C6	2.405545654	-1.243888832	0.000000000			C6	2.744312430	-0.342981485	0.000000000		
H7	3.226736142	-3.214954345	0.000000000			N7	-0.887366943	-1.071933944	0.000000000		
H8	1.023711628	-4.359755589	0.000000000			C8	0.415414016	-1.282448341	0.000000000		
H9	-1.075759091	-3.025893590	0.000000000			N9	0.857668273	-2.605828046	0.000000000		
H10	3.357730502	-0.726253299	0.000000000			N10	-0.235255716	-3.322770228	0.000000000		
N11	1.256919682	0.890811842	0.000000000			N11	-1.381368015	-3.090107427	0.000000000		
C12	0.137842952	1.574499170	0.000000000			H12	4.623703737	0.679298212	0.000000000		
N13	0.227463636	2.981603298	0.000000000			H13	3.605408131	2.944514076	0.000000000		
N14	1.500717949	3.224936646	0.000000000			H14	1.131365953	3.217177178	0.000000000		
N15	2.485026961	2.592115277	0.000000000			H15	3.163856997	-1.342372376	0.000000000		
C16	-1.183980780	-0.264770779	0.000000000			C16	-1.360149711	0.202103148	0.000000000		
N17	-1.115704182	1.057192217	0.000000000			N17	-0.617641270	1.278160300	0.000000000		
N18	-2.434529191	-0.882389493	0.000000000			N18	-2.759049728	0.272038681	0.000000000		
N19	-3.426555658	-0.120248652	0.000000000			N19	-3.233580361	1.428272531	0.000000000		
N20	-4.411788689	0.434581335	0.000000000			N20	-3.805893016	2.404867224	0.000000000		
G° = -745.053160 a.u.						G° = -745.055089 a.u.					

See Table 4.13 (Chapter 4) – Dichloromethane (B3LYP/6-31G**)

4.29						4.30					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					
Solvation: dichloromethane [SM8]						Solvation: dichloromethane [SM8]					
Free Energy of Solvation : -37.3483972 kJ/mol						Free Energy of Solvation : -22.8900001 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	346.2771	17.9869	98.9682	152.1772		Total Vibrations	345.8670	18.1651	99.6859	152.6412	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	134.8064	12.4716		Rotation		3.7184	134.8506	12.4716	
Totals		374.1798	409.3289	177.1204		Totals		373.9479	410.0908	177.5844	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 374.1798 Entropy Correction (Hv-Tsv) 252.1384						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 373.9479 Entropy Correction (Hv-Tsv) 251.6793					
C1	-1.419706047	-3.042637088	0.000001760			C1	3.629130113	0.632029164	0.000001060		
C2	-2.591604922	-2.265901967	0.000001364			C2	3.073999837	1.925677145	0.000000238		
C3	-2.533508929	-0.878910679	-0.000000607			C3	1.701543003	2.112393144	-0.000000699		
C4	-1.275682786	-0.274061075	-0.000001617			C4	0.843405447	0.998153636	-0.000000936		
C5	-0.079245202	-1.031196599	-0.000001365			C5	1.413165867	-0.307928333	-0.000000457		
C6	-0.174800272	-2.437122568	0.000000216			C6	2.807748334	-0.482206999	0.000000730		
N7	-1.095677435	1.109397890	-0.000002190			N7	-0.528599596	1.211929011	-0.000001338		
C8	0.135050940	1.702880081	-0.000000376			C8	-1.339127277	0.209256537	-0.000000628		
N9	1.290036615	1.006938248	-0.000000745			N9	-0.861579287	-1.099153881	-0.000000189		
C10	1.175688540	-0.306348581	-0.000001253			C10	0.475465215	-1.387086222	-0.000000679		
N11	-2.046182564	2.077253264	-0.000000740			N11	-1.564574296	-2.272996419	0.000000318		
N12	-1.393410212	3.204854572	0.000002028			N12	-0.665228710	-3.204451160	0.000000484		
N13	-0.056668058	3.027553951	0.000001998			N13	0.598284807	-2.714636265	-0.000000170		
N14	2.322215394	-1.096399107	-0.000001382			N14	-2.723798283	0.294009027	-0.000000432		
N15	3.414410022	-0.486012168	0.000000346			N15	-3.175262079	1.463363675	0.000000792		
N16	4.468374202	-0.077649597	0.000001530			N16	-3.727416711	2.448975685	0.000001260		
H17	-1.492041118	-4.124740926	0.000003376			H17	4.706672170	0.506500081	0.000002204		
H18	-3.561196384	-2.752977589	0.000002703			H18	3.730650084	2.789860062	0.000000552		
H19	-3.422017927	-0.260253918	-0.000001141			H19	1.258135779	3.101612683	-0.000000913		
H20	0.736421751	-3.023796100	0.000000426			H20	3.209777825	-1.488978951	0.000001310		
G°= -745.091015 a.u.						G°= -745.084291 a.u.					

See Table 4.13 (Chapter 4) – Dichloromethane (B3LYP/6-31G**)

4.31						T.S. 17																																																																													
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: dichloromethane [SMB] Free Energy of Solvation : -37.7294918 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: dichloromethane [SMB] Free Energy of Solvation : -32.9585472 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm																																																																													
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>344.6489</td> <td>18.2614</td> <td>99.8094</td> <td>153.6347</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.5543</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>134.1032</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>372.8260</td> <td>409.4669</td> <td>178.5780</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	344.6489	18.2614	99.8094	153.6347		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Rotation		3.7184	134.1032	12.4716		Totals		372.8260	409.4669	178.5780		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>344.4690</td> <td>17.7047</td> <td>97.5869</td> <td>150.4164</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.5543</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>133.8110</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>372.0895</td> <td>406.9522</td> <td>175.3596</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	344.4690	17.7047	97.5869	150.4164		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Rotation		3.7184	133.8110	12.4716		Totals		372.0895	406.9522	175.3596	
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	344.6489	18.2614	99.8094	153.6347																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.5543	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	134.1032	12.4716																																																																															
Totals		372.8260	409.4669	178.5780																																																																															
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	344.4690	17.7047	97.5869	150.4164																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.5543	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	133.8110	12.4716																																																																															
Totals		372.0895	406.9522	175.3596																																																																															
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 372.8260 Entropy Correction (Hv-Tsv) 250.7435						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 372.0895 Entropy Correction (Hv-Tsv) 250.7567																																																																													
C1	3.265551047	-1.377731358	0.000002543			C1	3.111313641	-1.423647077	0.000000000																																																																										
C2	3.776265863	-0.049240238	-0.000012039			C2	3.446781142	-0.059526237	0.000000000																																																																										
C3	2.936002434	1.035082106	-0.000011862			C3	2.465323565	0.923946513	0.000000000																																																																										
C4	1.525851266	0.854791026	-0.000000769			C4	1.130536830	0.520363195	0.000000000																																																																										
C5	1.013649182	-0.500153614	0.000012646			C5	0.767655665	-0.849241518	0.000000000																																																																										
C6	1.914871868	-1.604213495	0.000014330			C6	1.784088754	-1.821315102	0.000000000																																																																										
N7	0.733297104	1.957391163	-0.000003011			N7	-1.588144686	-0.248418296	0.000000000																																																																										
C8	-0.563351496	1.738698764	-0.000000216			C8	-0.644395966	-1.171667410	0.000000000																																																																										
N9	-1.125819107	0.462770987	0.000005673			N9	-1.054508365	-2.495770033	0.000000000																																																																										
C10	-0.382219940	-0.676768005	0.000009774			N10	-2.364590949	-2.439267778	0.000000000																																																																										
N11	-0.922764407	-1.935637063	0.000010098			N11	-3.137489559	-1.558889096	0.000000000																																																																										
N12	-2.160996565	-2.129562530	-0.000007438			H12	3.896500505	-2.171622725	0.000000000																																																																										
N13	-3.217340369	-2.532982000	-0.000024019			H13	4.489987382	0.238893454	0.000000000																																																																										
N14	-1.605461753	2.605581647	-0.000002056			H14	2.704282815	1.980077707	0.000000000																																																																										
N15	-2.714529683	1.868468292	0.000002789			H15	1.502497624	-2.867532660	0.000000000																																																																										
N16	-2.491674717	0.581094046	0.000008296			N16	0.064540473	1.428436119	0.000000000																																																																										
H17	3.955429867	-2.214744634	0.000001706			C17	-1.248482432	1.059099979	0.000000000																																																																										
H18	4.850434690	0.106841486	-0.000023473			N18	-1.994841623	2.161575221	0.000000000																																																																										
H19	3.302577889	2.054579587	-0.000017744			N19	-1.113513030	3.189236701	0.000000000																																																																										
H20	1.508862693	-2.609339342	0.000020746			N20	0.121376951	2.784827185	0.000000000																																																																										
G°= -745.066906 a.u.						G°= -745.060841 a.u.																																																																													

See Table 4.13 (Chapter 4) – Dichloromethane (B3LYP/6-31G**)

T.S. 18					4.32						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						
Solvation: dichloromethane [SM8]					Solvation: dichloromethane [SM8]						
Free Energy of Solvation : -25.7732199 kJ/mol					Free Energy of Solvation : -38.7674228 kJ/mol						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	343.5645	17.9513	98.5609	151.3768		Total Vibrations	350.7168	16.4020	88.2836	141.8901	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	133.8632	12.4716		Rotation		3.7184	133.3071	12.4716	
Totals		371.4316	407.9784	176.3200		Totals		377.0345	397.1450	166.8334	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 371.4316 Entropy Correction (Hv-Tsv) 249.7928					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 377.0345 Entropy Correction (Hv-Tsv) 258.6257						
C1	3.293814035	-1.207519765	0.000000000			C1	3.358045226	-0.869962919	-0.000001573		
C2	3.545663131	0.176245251	0.000000000			C2	3.412248244	0.531791188	0.000000152		
C3	2.497048520	1.081358908	0.000000000			C3	2.250221375	1.296090513	-0.000000884		
C4	1.175759840	0.604805768	0.000000000			C4	1.026501007	0.630682663	-0.000000870		
C5	0.923580381	-0.797881884	0.000000000			C5	0.948074023	-0.782947325	0.000000313		
C6	1.997358033	-1.699088016	0.000000000			C6	2.137174977	-1.528864057	0.000000379		
H7	4.126241356	-1.903567015	0.000000000			N7	-0.203097555	1.326093593	0.000000079		
H8	4.567825007	0.538909597	0.000000000			C8	-1.433682232	0.762795819	-0.000000882		
H9	2.665915601	2.152071574	0.000000000			N9	-1.488799772	-0.610956056	-0.000000524		
H10	1.786719126	-2.762275121	0.000000000			C10	-0.360248356	-1.390206060	0.000001692		
N11	-0.384072058	-1.260617099	0.000000000			N11	-0.385276704	2.673458484	0.000001248		
C12	-1.417848368	-0.479479106	0.000000000			N12	-1.666464850	2.865918293	0.000001858		
N13	-2.706312499	-0.988633581	0.000000000			N13	-2.364479439	1.697502570	-0.000000593		
N14	-2.510827646	-2.282531486	0.000000000			N14	-2.589117793	-1.420938989	-0.000003880		
N15	-1.566841223	-2.971884883	0.000000000			N15	-2.117135921	-2.624636403	-0.000001057		
N16	-0.144279262	2.773546452	0.000000000			N16	-0.760515461	-2.656846518	0.000004879		
N17	-1.485635510	2.983652282	0.000000000			H17	4.276726355	-1.445926479	-0.000004286		
N18	-2.166968293	1.885293527	0.000000000			H18	4.373483816	1.034300134	0.000001464		
C19	0.020591669	1.453178343	0.000000000			H19	2.271895140	2.378727395	-0.000002026		
N20	-1.229707013	0.887623927	0.000000000			H20	2.072101576	-2.610544791	0.000000818		
G°= -745.054474 a.u.					G°= -745.087883 a.u.						

See Table 4.13 (Chapter 4) – Toluene (B3LYP/6-31G**)

4.9						T.S. 1							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program							
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 69 Number of basis functions: 234 Multiplicity: 1						Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 69 Number of basis functions: 234 Multiplicity: 1							
Solvation: toluene [SM8]						Solvation: toluene [SM8]							
Free Energy of Solvation : -10.0159350 kJ/mol						Free Energy of Solvation : -11.2973543 kJ/mol							
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	306.5774	17.1652	95.6969	142.7376			Total Vibrations	304.5312	17.0110	94.5303	141.5974	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.1332	12.4716			Translation		3.7184	175.1332	12.4716	
	Rotation		3.7184	134.1637	12.4716			Rotation		3.7184	133.4016	12.4716	
	Totals		333.6583	404.9938	167.6809			Totals		331.4580	403.0651	166.5407	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 333.6583 Entropy Correction (Hv-Tsv) 212.9094						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 331.4580 Entropy Correction (Hv-Tsv) 211.2841							
C1	2.129059164	-2.408342763	-0.000003023				C1	-1.262050430	-2.941582110	0.000000000			
C2	0.858907067	-3.022748907	-0.000003218				C2	-2.412123748	-2.127096497	0.000000000			
C3	-0.289453957	-2.256974255	-0.000000224				C3	-2.307104507	-0.748733110	0.000000000			
C4	-0.185604757	-0.849755203	0.000001565				C4	-1.032470745	-0.143948081	0.000000000			
C5	1.092392901	-0.227337653	0.000001198				C5	0.123784692	-0.972583650	0.000000000			
C6	2.251851533	-1.032872761	-0.000000785				C6	-0.001696893	-2.374675044	0.000000000			
C7	-1.311941873	0.035026767	0.000005864				C7	-0.786928491	1.273431728	0.000000000			
N8	-1.230034577	1.349751814	0.000008240				N8	0.391308642	1.830586675	0.000000000			
N9	-0.005030382	1.942812772	0.000004222				N9	1.463318016	1.020448665	0.000000000			
C10	1.068020935	1.205155346	0.000001520				C10	1.387375237	-0.291161450	0.000000000			
Cl11	2.585698644	2.095005404	-0.000003483				N11	2.576277463	-1.027384888	0.000000000			
N12	-2.581926030	-0.560057052	0.000013991				N12	3.523028908	-0.132587145	0.000000000			
N13	-3.558283982	0.216612958	-0.000002711				N13	3.636484073	1.023363489	0.000000000			
N14	-4.538678146	0.784415926	-0.000016602				H14	-1.367720147	-4.021587969	0.000000000			
H15	3.022027468	-3.025194200	-0.000003989				H15	-3.394908185	-2.587444525	0.000000000			
H16	0.786210970	-4.105547373	-0.000004369				H16	-3.192615395	-0.124946083	0.000000000			
H17	-1.273969714	-2.710209572	0.000001639				H17	0.897323090	-2.979702065	0.000000000			
H18	3.227140068	-0.561799066	-0.000001423				Cl18	-2.136924104	2.392398962	0.000000000			
G° = -1041.054210 a.u.						G° = -1041.029300 a.u.							

See Table 4.13 (Chapter 4) – Toluene (B3LYP/6-31G**)

4.10						4.11					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 69 Number of basis functions: 234 Multiplicity: 1						Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					
Solvation: toluene [SMS]						Solvation: toluene [SMS]					
Free Energy of Solvation : -20.7761497 kJ/mol						Free Energy of Solvation : 8.3302271 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	313.0645	15.2451	82.3904	130.3287		Total Vibrations	340.3054	19.9179	112.1817	164.3499	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.1332	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	132.7917	12.4716		Rotation		3.7184	130.5361	12.4716	
Totals		338.2253	390.3152	155.2719		Totals		370.1391	418.2720	189.2931	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 338.2253 Entropy Correction (Hv-Tsv) 221.8528						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 370.1391 Entropy Correction (Hv-Tsv) 245.4313					
C1	2.739188337	1.688573699	-0.000001776			C1	0.705630864	-3.306634899	-0.000002955		
C2	1.787164780	2.722172500	-0.000000180			C2	-0.705630963	-3.306634574	-0.000000420		
C3	0.432615040	2.430597781	0.000001678			C3	-1.411081038	-2.119017738	0.000003385		
C4	0.019519870	1.090693113	0.000002090			C4	-0.708662707	-0.895439731	0.000001578		
C5	0.975165315	0.035158034	0.000000522			C5	0.708663082	-0.895440110	0.000002716		
C6	2.344894867	0.360490021	-0.000001349			C6	1.411081156	-2.119018270	-0.000002720		
C7	-1.358474737	0.697273349	0.000002044			C7	-1.331710808	0.396129352	0.000000779		
N8	-1.648887031	-0.634552836	0.000001618			N8	-0.678354414	1.538878665	0.000001942		
N9	-0.788706488	-1.676856923	0.000001832			N9	0.678355421	1.538878325	0.000005623		
C10	0.461197371	-1.323952227	0.000001092			C10	1.331711389	0.396128809	0.000004215		
Cl11	1.579743219	-2.665672499	-0.000000425			N11	2.736673718	0.419222944	0.000001824		
N12	-2.509500717	1.359657514	-0.000000637			N12	-2.736672822	0.419223240	-0.000003608		
N13	-3.479058507	0.410086576	-0.000002895			N13	3.274601974	1.543067775	-0.000001677		
N14	-2.993290130	-0.794834640	-0.000001801			N14	3.905452664	2.485284396	-0.000004326		
H15	3.796587878	1.931466853	-0.000003486			N15	-3.274602413	1.543067422	-0.000002100		
H16	2.114567003	3.756676645	-0.000000621			N16	-3.905454922	2.485282834	-0.000002253		
H17	-0.320603474	3.210250162	0.000002324			H17	1.241231289	-4.250609567	-0.000006988		
H18	3.082288933	-0.432496642	-0.000002546			H18	-1.241231704	-4.250609118	-0.000000469		
						H19	-2.494873670	-2.104778397	0.000007282		
						H20	2.494873799	-2.104779167	-0.000007277		
G° = -1041.068820 a.u.						G° = -745.035559 a.u.					

See Table 4.13 (Chapter 4) – Toluene (B3LYP/6-31G**)

T.S. 2						4.1							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program							
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1							
Solvation: toluene [SM8]						Solvation: toluene [SM8]							
Free Energy of Solvation : 6.5888225 kJ/mol						Free Energy of Solvation : -3.8286325 kJ/mol							
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground		Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
	Total Vibrations	338.5106	19.7045	110.5273	163.0671			Total Vibrations	346.6399	17.9508	98.8057	152.0919	
	Ideal Gas		2.4789					Ideal Gas		2.4789			
	Translation		3.7184	175.5543	12.4716			Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
	Rotation		3.7184	135.5017	12.4716			Rotation		3.7184	134.8812	12.4716	
	Totals		368.1309	421.5833	188.0104			Totals		374.5065	409.2412	177.0351	
	Vibrational(v) Corrections:							Vibrational(v) Corrections:					
	Temp. Correction	Hv	368.1309					Temp. Correction	Hv	374.5065			
	Entropy Correction (Hv-Tsv)	242.4358						Entropy Correction (Hv-Tsv)	252.4912				
C1	1.716030565	-2.981143522	0.000000000				C1	-1.747171788	-2.903288658	-0.000001656			
C2	0.360409285	-3.367265241	0.000000000				C2	-2.845298871	-2.026043451	-0.000001772			
C3	-0.645789699	-2.418922686	0.000000000				C3	-2.653749551	-0.652783549	-0.000002500			
C4	-0.308822231	-1.050059471	0.000000000				C4	-1.347467743	-0.143313604	-0.000001289			
C5	1.056198867	-0.665770791	0.000000000				C5	-0.233332882	-1.022999925	0.000000573			
C6	2.068381676	-1.643791836	0.000000000				C6	-0.450965420	-2.412811046	-0.000000754			
C7	-1.277456016	0.014301081	0.000000000				C7	-1.042141401	1.259107368	-0.000001007			
N8	-0.971048475	1.294794441	0.000000000				N8	0.267087405	1.636076759	0.000002640			
N9	0.330317237	1.623400277	0.000000000				N9	1.365646732	0.847874276	0.000007691			
C10	1.308636593	0.749472496	0.000000000				C10	1.096881373	-0.435026916	0.000005947			
N11	2.628332295	1.223318161	0.000000000				N11	2.163036295	-1.339032783	0.000014900			
N12	2.517188652	2.518239476	0.000000000				N12	3.311059426	-0.846532988	-0.000003236			
N13	1.682608231	3.327801081	0.000000000				N13	4.402857439	-0.549059478	-0.000014875			
N14	-2.628596374	-0.360833885	0.000000000				N14	-1.779233143	2.365676564	-0.000003845			
H15	2.490493489	-3.741487180	0.000000000				N15	-0.897988218	3.394345733	-0.000001786			
H16	0.103778968	-4.421840971	0.000000000				N16	0.338148801	2.985777177	0.000001698			
H17	-1.690952209	-2.706403065	0.000000000				H17	-1.915011845	-3.975175698	-0.000001903			
H18	3.104320834	-1.325756651	0.000000000				H18	-3.854048904	-2.425951235	-0.000001394			
N19	-3.463751818	0.564629711	0.000000000				H19	-3.487401084	0.040008005	-0.000003716			
N20	-4.334074794	1.290731835	0.000000000				H20	0.401636359	-3.081799205	-0.000000545			
G° = -745.011389 a.u.						G° = -745.052182 a.u.							

See Table 4.13 (Chapter 4) – Toluene (B3LYP/6-31G**)

T.S. 3					4.13						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						
Solvation: toluene [SM8]					Solvation: toluene [SM8]						
Free Energy of Solvation : -4.0666838 kJ/mol					Free Energy of Solvation : -8.9149838 kJ/mol						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	343.7238	17.7837	98.1310	150.6925		Total Vibrations	349.4691	16.6278	89.9552	142.9159	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	133.7899	12.4716		Rotation		3.7184	127.5833	12.4716	
Totals	371.4233	407.4752	175.6358			Totals	376.0127	393.0928	167.8591		
Vibrational(v) Corrections:					Vibrational(v) Corrections:						
Temp. Correction Hv 371.4233					Temp. Correction Hv 376.0127						
Entropy Correction (Hv-TSv) 249.9346					Entropy Correction (Hv-TSv) 258.8121						
C1	3.296744854	-1.042482419	0.000000000			C1	-0.000020711	-0.701382828	3.433627356		
C2	3.481936255	0.349533042	0.000000000			C2	0.000020711	0.701382828	3.433627356		
C3	2.393506117	1.210673555	0.000000000			C3	0.000034456	1.410251085	2.239256515		
C4	1.097875873	0.676572441	0.000000000			C4	0.000018741	0.711183527	1.025125912		
C5	0.907756099	-0.731592586	0.000000000			C5	-0.000018741	-0.711183527	1.025125912		
C6	2.020506635	-1.586679121	0.000000000			C6	-0.000034456	-1.410251085	2.239256515		
C7	-0.089151091	1.492331206	0.000000000			C7	0.000017269	1.389243414	-0.253516684		
N8	-1.308526859	0.882665180	0.000000000			N8	0.000002116	0.677852870	-1.414876224		
N9	-1.512366300	-0.448588077	0.000000000			N9	-0.000002116	-0.677852870	-1.414876224		
C10	-0.455717053	-1.236462166	0.000000000			C10	-0.000017269	-1.389243414	-0.253516684		
N11	-0.725009631	-2.587527272	0.000000000			N11	-0.000000640	2.670535715	-0.607226889		
N12	-2.042434823	-2.668763787	0.000000000			N12	-0.000026613	2.695669149	-1.960173101		
N13	-2.863527346	-1.818395532	0.000000000			N13	-0.000027915	1.504409182	-2.484068149		
N14	-0.312619070	2.802630864	0.000000000			N14	0.000027915	-1.504409182	-2.484068149		
N15	-1.656921614	2.955340670	0.000000000			N15	0.000026613	-2.695669149	-1.960173101		
N16	-2.285248841	1.814289899	0.000000000			N16	0.000000640	-2.670535715	-0.607226889		
H17	4.159519231	-1.700185127	0.000000000			H17	-0.000039595	-1.240613772	4.374872157		
H18	4.487021851	0.758374874	0.000000000			H18	0.000039595	1.240613772	4.374872157		
H19	2.518597980	2.287419618	0.000000000			H19	0.000058667	2.494217520	2.222579795		
H20	1.860696191	-2.658536697	0.000000000			H20	-0.000058667	-2.494217520	2.222579795		
G°= -745.016871 a.u.					G°= -745.038917 a.u.						

See Table 4.13 (Chapter 4) – Toluene (B3LYP/6-31G**)

4.15						T.S. 4					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1						Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1					
Solvation: toluene [SM8]						Solvation: toluene [SM8]					
Free Energy of Solvation : 14.4173357 kJ/mol						Free Energy of Solvation : 12.6357251 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE	Enthalpy	Entropy	Cv	% in	Term	ZPE	Enthalpy	Entropy	Cv	% in
	kJ/mol	kJ/mol	J/mol.K	J/mol.K	Ground		kJ/mol	kJ/mol	J/mol.K	J/mol.K	Ground
Total Vibrations	308.6886	19.6614	111.3084	160.6003		Total Vibrations	306.7143	19.4396	109.6508	159.3343	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
Rotation		3.7184	136.3007	12.4716		Rotation		3.7184	135.4875	12.4716	
Totals	338.2658	423.2217	185.5435			Totals	336.0697	420.7510	184.2775		
Vibrational(v) Corrections:						Vibrational(v) Corrections:					
Temp. Correction Hv 338.2658						Temp. Correction Hv 336.0697					
Entropy Correction (Hv-Tsv) 212.0822						Entropy Correction (Hv-Tsv) 210.6227					
N1	0.751747871	-3.297358797	0.000000000			C1	1.045882807	0.696041579	0.000000000		
C2	-0.605015147	-3.289754780	0.000000000			C2	-0.323947845	1.040034942	0.000000000		
C3	-1.374148537	-2.141783223	0.000000000			C3	-0.663729445	2.412554923	0.000000000		
C4	-0.708941608	-0.901472702	0.000000000			C4	1.339603479	-0.713597727	0.000000000		
C5	0.702449394	-0.892643797	0.000000000			N5	0.377845756	-1.605902451	0.000000000		
C6	1.381085563	-2.134497594	0.000000000			N6	-0.931506192	-1.312114425	0.000000000		
C7	-1.342426148	0.387610142	0.000000000			C7	-1.273963798	-0.039664881	0.000000000		
N8	-0.685328047	1.527445996	0.000000000			N8	2.666370339	-1.150997516	0.000000000		
N9	0.671076987	1.534452008	0.000000000			N9	2.585253097	-2.451463295	0.000000000		
C10	1.331967449	0.394316840	0.000000000			N10	1.762151468	-3.272549731	0.000000000		
N11	2.732233141	0.416249896	0.000000000			N11	-2.628624362	0.306026758	0.000000000		
N12	3.270269131	1.542246990	0.000000000			H12	-1.709840647	2.707454080	0.000000000		
N13	3.903343530	2.481784423	0.000000000			N13	0.241609775	3.378208917	0.000000000		
H14	-1.077595605	-4.268232713	0.000000000			C14	1.550445490	3.028820774	0.000000000		
H15	-2.457113943	-2.184277434	0.000000000			H15	2.256107682	3.855126512	0.000000000		
H16	2.467825105	-2.151844824	0.000000000			C16	2.004513341	1.721654647	0.000000000		
N17	-2.743914168	0.399497689	0.000000000			H17	3.061279941	1.482288084	0.000000000		
N18	-3.291081101	1.520455184	0.000000000			N18	-3.443611442	-0.639681497	0.000000000		
N19	-3.928767539	2.457184560	0.000000000			N19	-4.298112889	-1.382945935	0.000000000		
G°= -761.075383 a.u.						G°= -761.050288 a.u.					

See Table 4.13 (Chapter 4) – Toluene (B3LYP/6-31G**)

T.S. 5					4.16						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1					Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1						
Solvation: toluene [SM8]					Solvation: toluene [SM8]						
Free Energy of Solvation : 12.8598505 kJ/mol					Free Energy of Solvation : 2.8047740 kJ/mol						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	306.6923	19.4417	109.6738	159.3936		Total Vibrations	314.9134	17.6989	97.8998	148.3321	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
Rotation		3.7184	135.4962	12.4716		Rotation		3.7184	134.8723	12.4716	
Totals		336.0498	420.7827	184.3368		Totals		342.5281	408.3848	173.2754	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 336.0498 Entropy Correction (Hv-Tsv) 210.5934					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 342.5281 Entropy Correction (Hv-Tsv) 220.7682						
C1	0.384713493	-3.332233852	0.000000000			N1	-1.565257604	-3.001715567	0.000001432		
C2	-0.652945956	-2.417152776	0.000000000			C2	-2.655625412	-2.205520789	-0.000000195		
C3	-0.326602718	-1.049514457	0.000000000			C3	-2.607847883	-0.818934624	-0.000002975		
C4	1.038141759	-0.686700934	0.000000000			C4	-1.347530182	-0.210887978	-0.000002934		
C5	-1.283223340	0.029676375	0.000000000			C5	-0.191275896	-1.026425757	-0.000000608		
N6	-0.946021744	1.301242242	0.000000000			C6	-0.369876208	-2.424765949	0.000000982		
N7	0.359405683	1.609782724	0.000000000			C7	-1.115857276	1.206589952	-0.000002905		
C8	1.327179023	0.720343122	0.000000000			N8	0.175366853	1.644051557	0.000003051		
N9	-2.635477184	-0.328044032	0.000000000			N9	1.313986697	0.912411099	0.000006004		
N10	2.649924487	1.168063078	0.000000000			C10	1.112142471	-0.382983484	0.000002638		
N11	2.559191574	2.469005034	0.000000000			N11	-1.905096787	2.274545907	-0.000004109		
N12	1.731910626	3.285070977	0.000000000			N12	-1.074971733	3.343379445	-0.000000320		
H13	0.175262106	-4.398594879	0.000000000			N13	0.180521654	2.992590031	0.000003783		
H14	-1.688825360	-2.736173514	0.000000000			N14	2.213989905	-1.237123805	0.000006319		
C15	2.011034174	-1.709850501	0.000000000			N15	3.340390324	-0.693253444	-0.000001980		
H16	3.064806286	-1.445585714	0.000000000			N16	4.418025664	-0.350535026	-0.000008972		
N17	1.697006808	-2.996240269	0.000000000			H17	-3.613336193	-2.718910827	0.000001113		
N18	-3.459518608	0.609259241	0.000000000			H18	-3.507779151	-0.215147034	-0.000004102		
N19	-4.319424735	1.346568469	-0.000000000			H19	0.497652841	-3.078821739	0.000002519		
G°= -761.050007 a.u.					G°= -761.090872 a.u.						

See Table 4.13 (Chapter 4) – Toluene (B3LYP/6-31G**)

4.17						T.S. 6					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1						Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1					
Solvation: toluene [SM8]						Solvation: toluene [SM8]					
Free Energy of Solvation : 2.5224695 kJ/mol						Free Energy of Solvation : 2.6434081 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE	Enthalpy	Entropy	Cv	% in	Term	ZPE	Enthalpy	Entropy	Cv	% in
	kJ/mol	kJ/mol	J/mol.K	J/mol.K	Ground		kJ/mol	kJ/mol	J/mol.K	J/mol.K	Ground
Total Vibrations	314.7459	17.7043	97.9537	148.4770		Total Vibrations	311.9687	17.5056	97.1753	146.8709	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
Rotation		3.7184	134.8881	12.4716		Rotation		3.7184	133.7665	12.4716	
Totals		342.3660	408.4545	173.4203		Totals		339.3900	406.5545	171.8142	
Vibrational(v) Corrections:						Vibrational(v) Corrections:					
Temp. Correction Hv 342.3660						Temp. Correction Hv 339.3900					
Entropy Correction (Hv-Tsv) 220.5853						Entropy Correction (Hv-Tsv) 218.1758					
C1	-1.663782362	-2.918399630	0.000005958			C1	3.453307017	0.270206210	0.000000000		
N2	-2.766428682	-2.140080941	0.000001537			C2	2.407995078	1.185388524	0.000000000		
C3	-2.604023554	-0.823001754	-0.000005965			C3	1.103282530	0.682817063	0.000000000		
C4	-1.335610308	-0.213865077	-0.000006682			C4	0.913801597	-0.720685425	0.000000000		
C5	-0.186267014	-1.037025750	-0.000002069			C5	-0.085407888	1.498864968	0.000000000		
C6	-0.365673913	-2.427612902	0.000002398			N6	-1.301489890	0.881019002	0.000000000		
C7	-1.109674925	1.202779316	-0.000007986			N7	-1.501769038	-0.452185021	0.000000000		
N8	0.182714721	1.639873536	-0.000003876			C8	-0.443215061	-1.240071112	0.000000000		
N9	1.317678313	0.905726993	-0.000001167			N9	-0.313634136	2.806506903	0.000000000		
C10	1.120816313	-0.388226936	-0.000000566			N10	-1.657498972	2.952783938	0.000000000		
N11	-1.896798564	2.272006691	0.000001141			N11	-2.279683906	1.806252896	0.000000000		
N12	-1.062807153	3.341293064	0.000006945			N12	-0.707278083	-2.587455654	0.000000000		
N13	0.190050553	2.991235632	0.000006459			N13	-2.028454840	-2.670314730	0.000000000		
N14	2.220737577	-1.244412913	0.000004237			N14	-2.843332383	-1.813325293	0.000000000		
N15	3.348413610	-0.702993361	-0.000000072			H15	4.482315580	0.619482150	0.000000000		
N16	4.425922224	-0.359944664	-0.000003524			H16	2.585133728	2.254626485	0.000000000		
H17	-1.843719486	-3.989892898	0.000014111			C17	2.051010371	-1.548271810	0.000000000		
H18	-3.496017226	-0.202578638	-0.000011089			H18	1.929107129	-2.627719064	0.000000000		
H19	0.488653100	-3.094340322	0.000004694			N19	3.290112921	-1.068407768	0.000000000		
G°= -761.089521 a.u.						G°= -761.054682 a.u.					

See Table 4.13 (Chapter 4) – Toluene (B3LYP/6-31G**)

T.S. 7						4.18																																																																													
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Solvation: toluene [SM8] Free Energy of Solvation : 2.3186635 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Solvation: toluene [SM8] Free Energy of Solvation : -2.2714602 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm																																																																													
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>311.8770</td> <td>17.5124</td> <td>97.1315</td> <td>146.9625</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>133.7763</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td>339.3052</td> <td>406.5205</td> <td>406.5205</td> <td>171.9057</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	311.8770	17.5124	97.1315	146.9625		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Rotation		3.7184	133.7763	12.4716		Totals	339.3052	406.5205	406.5205	171.9057		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>317.7052</td> <td>16.3459</td> <td>88.9563</td> <td>139.1163</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>133.3348</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td>343.9668</td> <td>397.9038</td> <td>397.9038</td> <td>164.0596</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	317.7052	16.3459	88.9563	139.1163		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Rotation		3.7184	133.3348	12.4716		Totals	343.9668	397.9038	397.9038	164.0596	
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	311.8770	17.5124	97.1315	146.9625																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	133.7763	12.4716																																																																															
Totals	339.3052	406.5205	406.5205	171.9057																																																																															
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	317.7052	16.3459	88.9563	139.1163																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	133.3348	12.4716																																																																															
Totals	343.9668	397.9038	397.9038	164.0596																																																																															
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 339.3052 Entropy Correction (Hv-Tsv) 218.1011						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 343.9668 Entropy Correction (Hv-Tsv) 225.3318																																																																													
C1	0.909525722	-0.742422582	0.000000000			N1	3.431094396	-0.724420168	0.000000000																																																																										
C2	1.104922970	0.659299048	0.000000000			C2	3.416049629	0.622249856	0.000000000																																																																										
C3	2.421927228	1.151568180	0.000000000			C3	2.255800194	1.389130567	0.000000000																																																																										
C4	-0.459945157	-1.243640320	0.000000000			C4	1.030293959	0.718067785	0.000000000																																																																										
N5	-1.505988882	-0.442870598	0.000000000			C5	1.030381211	-0.699657464	0.000000000																																																																										
N6	-1.293380585	0.887561263	0.000000000			C6	2.266840931	-1.366466333	0.000000000																																																																										
C7	-0.069361463	1.491919147	0.000000000			C7	-0.250597933	1.396861567	0.000000000																																																																										
N8	-0.735954370	-2.587844669	0.000000000			N8	-1.407473308	0.677750285	0.000000000																																																																										
N9	-2.057331535	-2.657798397	0.000000000			C9	-0.240625263	-1.390082824	0.000000000																																																																										
N10	-2.864148232	-1.793602198	0.000000000			N10	-0.607769469	2.674849257	0.000000000																																																																										
N11	-0.284592582	2.801882030	0.000000000			N11	-1.960289379	2.693958786	0.000000000																																																																										
N12	-1.629113877	2.961736554	0.000000000			N12	-2.477261147	1.497956016	0.000000000																																																																										
N13	-2.263785662	1.824918243	0.000000000			N13	-0.590681471	-2.670745120	0.000000000																																																																										
H14	2.593797552	2.224419068	0.000000000			N14	-1.944654476	-2.697624129	0.000000000																																																																										
N15	3.485317059	0.355588590	0.000000000			H15	4.388755426	1.106072782	0.000000000																																																																										
C16	3.285871672	-0.977569759	0.000000000			H16	2.289525987	2.472524081	0.000000000																																																																										
H17	4.183774513	-1.589232654	0.000000000			H17	2.291098891	-2.452792854	0.000000000																																																																										
C18	2.032034837	-1.577103602	0.000000000			N18	-1.403633855	-0.679091917	0.000000000																																																																										
H19	1.915423754	-2.654482810	0.000000000			N19	-2.470507959	-1.507836285	0.000000000																																																																										
G°= -761.053726 a.u.						G°= -761.076488 a.u.																																																																													

See Table 4.13 (Chapter 4) – Toluene (B3LYP/6-31G**)

4.20						T.S. 8																																																																													
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Solvation: toluene [SM8] Free Energy of Solvation : 11.3028483 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Solvation: toluene [SM8] Free Energy of Solvation : 10.0425255 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm																																																																													
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>308.6691</td> <td>19.6209</td> <td>110.6725</td> <td>160.5133</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>136.1827</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>338.2058</td> <td>422.4678</td> <td>185.4565</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	308.6691	19.6209	110.6725	160.5133		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Rotation		3.7184	136.1827	12.4716		Totals		338.2058	422.4678	185.4565		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>306.6030</td> <td>19.4309</td> <td>109.0940</td> <td>159.4006</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.6127</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>135.3702</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td>335.9496</td> <td>420.0770</td> <td>184.3439</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	306.6030	19.4309	109.0940	159.4006		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Rotation		3.7184	135.3702	12.4716		Totals		335.9496	420.0770	184.3439	
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	308.6691	19.6209	110.6725	160.5133																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	136.1827	12.4716																																																																															
Totals		338.2058	422.4678	185.4565																																																																															
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																														
Total Vibrations	306.6030	19.4309	109.0940	159.4006																																																																															
Ideal Gas		2.4789																																																																																	
Translation		3.7184	175.6127	12.4716																																																																															
Rotation		3.7184	135.3702	12.4716																																																																															
Totals		335.9496	420.0770	184.3439																																																																															
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 338.2058 Entropy Correction (Hv-Tsv) 212.2470						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 335.9496 Entropy Correction (Hv-Tsv) 210.7037																																																																													
C1	0.794122162	-3.185208418	0.000018614			C1	-0.150773939	-3.281992626	0.000006532																																																																										
C2	-0.615539975	-3.297488355	0.000009195			C2	-1.542994740	-3.043175240	-0.000007265																																																																										
C3	-1.377474503	-2.149801782	-0.000004584			C3	-1.040504446	-0.708321764	-0.000002737																																																																										
C4	-0.706380472	-0.907343804	-0.000009511			C4	0.330174859	-1.052258277	0.000007618																																																																										
C5	0.706483693	-0.906427469	-0.000000954			N5	0.770657802	-2.327800731	0.000011683																																																																										
N6	1.450306630	-2.034178424	0.000014166			C6	-1.345974477	0.694563064	-0.000001782																																																																										
C7	-1.341828911	0.376636018	-0.000022754			N7	-0.393102536	1.597093701	0.000002953																																																																										
N8	-0.689389769	1.519948137	-0.000034822			N8	0.917230194	1.310379956	0.000002855																																																																										
N9	0.665627645	1.524481679	-0.000035406			C9	1.275543688	0.042504563	0.000006759																																																																										
C10	1.334980001	0.389017395	-0.000010999			N10	-2.678047347	1.121611781	-0.000002885																																																																										
N11	-2.745036385	0.386010198	-0.000029933			N11	-2.608568202	2.421750293	0.000000810																																																																										
N12	2.733653135	0.417749451	-0.000008923			N12	-1.793701072	3.251322514	0.000006290																																																																										
N13	3.259310832	1.548892306	0.000009915			N13	2.631730067	-0.289468988	-0.000001577																																																																										
N14	3.888843380	2.491982233	0.000029009			H14	0.224038306	-4.303263518	0.000013876																																																																										
H15	1.408833363	-4.082882612	0.000030199			H15	-2.233488824	-3.879859349	-0.000015179																																																																										
H16	-1.077278310	-4.279158499	0.000012662			C16	-1.998610261	-1.741504917	-0.000011690																																																																										
H17	-2.461712051	-2.174232620	-0.000012014			H17	-3.053643001	-1.491442150	-0.000022765																																																																										
N18	-3.293648591	1.505684791	0.000014661			N18	3.431346040	0.668658085	-0.000003930																																																																										
N19	-3.931954732	2.442282803	0.000054922			N19	4.279873541	1.420121415	-0.000010562																																																																										
G°= -761.076298 a.u.						G°= -761.051198 a.u.																																																																													

See Table 4.13 (Chapter 4) – Toluene (B3LYP/6-31G**)

T.S. 9				4.21							
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Solvation: toluene [SM8] Free Energy of Solvation : 8.5257331 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm				SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1 Solvation: toluene [SM8] Free Energy of Solvation : 0.6109590 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm							
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	306.3943	19.4275	109.1171	159.4276		Total Vibrations	314.7323	17.6577	97.3448	148.4315	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
Rotation		3.7184	135.3767	12.4716		Rotation		3.7184	134.7546	12.4716	
Totals		335.7375	420.1065	184.3709		Totals		342.3058	407.7121	173.3747	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 335.7375 Entropy Correction (Hv-Tsv) 210.4828				Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 342.3058 Entropy Correction (Hv-Tsv) 220.7464							
C1	1.716073895	-2.876249477	0.000000000			C1	-1.439201657	-2.950005715	0.000004209		
C2	0.383623222	-3.342673251	0.000000000			C2	-2.649384340	-2.228565294	-0.000003321		
C3	-0.645984807	-2.425739722	0.000000000			C3	-2.608809268	-0.847054318	-0.000007785		
C4	-0.315505881	-1.054094012	0.000000000			C4	-1.347849103	-0.227351410	-0.000005334		
C5	1.053275186	-0.695677983	0.000000000			C5	-0.190877415	-1.040122131	0.000000639		
N6	2.056908307	-1.593842982	0.000000000			N6	-0.237044120	-2.383154940	0.000004793		
C7	-1.276594143	0.015560485	0.000000000			C7	-1.131925750	1.190323418	-0.000005694		
N8	-0.950096444	1.290399590	0.000000000			N8	0.154088649	1.640879261	-0.000004242		
N9	0.353697291	1.599264264	0.000000000			N9	1.297704616	0.919861894	-0.000002393		
C10	1.332969047	0.722218471	0.000000000			C10	1.115770794	-0.378291961	0.000002825		
N11	-2.628539693	-0.350061297	0.000000000			N11	-1.933109351	2.250003435	0.000002150		
N12	2.649345300	1.188720573	0.000000000			N12	-1.112765405	3.328085311	0.000007904		
N13	2.532726196	2.487670175	0.000000000			N13	0.145060113	2.992024181	0.000003756		
N14	1.688376875	3.288087938	0.000000000			N14	2.223337937	-1.220452482	0.000014531		
H15	2.540324518	-3.586155168	0.000000000			N15	3.340921293	-0.658843771	-0.000001221		
H16	0.185746241	-4.409309684	0.000000000			N16	4.416934194	-0.308315637	-0.000011782		
H17	-1.687735822	-2.727500290	0.000000000			H17	-1.452064663	-4.037194033	0.000010717		
N18	-3.457114462	0.582494610	0.000000000			H18	-3.594882214	-2.760079396	-0.000005445		
N19	-4.320371090	1.316252568	0.000000000			H19	-3.505288170	-0.236932868	-0.000012973		
G° = -761.050011 a.u.				G° = -761.091299 a.u.							

See Table 4.13 (Chapter 4) – Toluene (B3LYP/6-31G**)

4.22					T.S. 10						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1					Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1						
Solvation: toluene [SM8]					Solvation: toluene [SM8]						
Free Energy of Solvation : -1.0206020 kJ/mol					Free Energy of Solvation : -0.7781478 kJ/mol						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	314.6134	17.6962	97.4922	148.5122		Total Vibrations	311.7612	17.4765	96.6009	146.9758	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
Rotation		3.7184	134.7759	12.4716		Rotation		3.7184	133.6564	12.4716	
Totals		342.2254	407.8808	173.4555		Totals		339.1535	405.8699	171.9191	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 342.2254 Entropy Correction (Hv-Tsv) 220.6158					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 339.1535 Entropy Correction (Hv-Tsv) 218.1434						
C1	-1.644556978	-2.938645825	0.000001384			C1	3.185335762	-1.078564007	0.000000000		
C2	-2.726113441	-2.038960234	0.000006541			C2	3.462317356	0.301092641	0.000000000		
N3	-2.596820120	-0.713861265	0.000004598			C3	2.409942616	1.198730722	0.000000000		
C4	-1.346262211	-0.226870539	-0.000004898			C4	1.104511775	0.681694099	0.000000000		
C5	-0.185731962	-1.039786502	-0.000007416			C5	0.933399616	-0.724514125	0.000000000		
C6	-0.356492470	-2.436520040	-0.000006848			N6	1.956692679	-1.590045781	0.000000000		
C7	-1.119173146	1.197780113	-0.000006757			C7	-0.082954707	1.494322720	0.000000000		
N8	0.175565531	1.632031389	-0.000009053			N8	-1.296825755	0.875443180	0.000000000		
N9	1.313507447	0.902842896	-0.000009898			N9	-1.490597811	-0.456921590	0.000000000		
C10	1.115229472	-0.391396689	-0.000005128			C10	-0.435548570	-1.249468766	0.000000000		
N11	-1.903805756	2.269765439	0.000004995			N11	-0.312319533	2.802671137	0.000000000		
N12	-1.067862328	3.334325335	0.000009063			N12	-1.657585566	2.946299871	0.000000000		
N13	0.186103277	2.981143430	0.000000347			N13	-2.278631290	1.800872265	0.000000000		
N14	2.219424683	-1.245449441	0.000008111			N14	-0.702550654	-2.595547169	0.000000000		
N15	3.344722049	-0.700599161	0.000004903			N15	-2.025129288	-2.668309432	0.000000000		
N16	4.421021620	-0.352879553	0.000006045			N16	-2.837569125	-1.808609226	0.000000000		
H17	-1.829545829	-4.007272948	0.000004917			H17	3.998512541	-1.800004379	0.000000000		
H18	-3.747368016	-2.412455171	0.000012258			H18	4.490473653	0.646577611	0.000000000		
H19	0.512523451	-3.085107070	-0.000012214			H19	2.560605117	2.272694274	0.000000000		
G°= -761.090332 a.u.					G°= -761.053975 a.u.						

See Table 4.13 (Chapter 4) – Toluene (B3LYP/6-31G**)

T.S. 11						4.23					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1						Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 73 Number of basis functions: 255 Multiplicity: 1					
Solvation: toluene [SM8]						Solvation: toluene [SM8]					
Free Energy of Solvation : -0.7646236 kJ/mol						Free Energy of Solvation : -5.1242405 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	311.7627	17.4927	96.6267	147.0029		Total Vibrations	317.4279	16.3363	88.6085	139.3163	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.6127	12.4716		Translation		3.7184	175.6127	12.4716	
Rotation		3.7184	133.6656	12.4716		Rotation		3.7184	133.2261	12.4716	
Totals		339.1712	405.9049	171.9462		Totals		343.6800	397.4473	164.2595	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 339.1712 Entropy Correction (Hv-Tsv) 218.1506						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 343.6800 Entropy Correction (Hv-Tsv) 225.1811					
C1	3.385815250	-0.388266363		0.000000000		C1	3.419179652	-0.656434649		0.000000000	
C2	3.283669224	1.013791508		0.000000000		C2	3.328752211	0.745731952		0.000000000	
C3	0.908380771	0.746684783		0.000000000		N3	2.177943833	1.418636488		0.000000000	
C4	1.123506153	-0.654614523		0.000000000		C4	1.049800231	0.697652420		0.000000000	
N5	2.340919800	-1.215440385		0.000000000		C5	1.029961169	-0.720940399		0.000000000	
C6	-0.457671313	1.240479582		0.000000000		C6	2.254616506	-1.405418139		0.000000000	
N7	-1.502000223	0.437211714		0.000000000		C7	-0.229580052	1.396578436		0.000000000	
N8	-1.280945450	-0.891588886		0.000000000		N8	-1.392346309	0.683946849		0.000000000	
C9	-0.056499304	-1.495887086		0.000000000		C9	-0.249932166	-1.393768414		0.000000000	
N10	-0.741156243	2.585237107		0.000000000		N10	-0.580218304	2.677021735		0.000000000	
N11	-2.061796628	2.649212757		0.000000000		N11	-1.932749816	2.701567350		0.000000000	
N12	-2.865353610	1.781258844		0.000000000		N12	-2.458284349	1.509613832		0.000000000	
N13	-0.271290680	-2.806342550		0.000000000		N13	-0.610869432	-2.671856052		0.000000000	
N14	-1.613878069	-2.965226332		0.000000000		N14	-1.964205864	-2.686056803		0.000000000	
N15	-2.250048153	-1.827091367		0.000000000		H15	4.391388716	-1.136641230		0.000000000	
H16	4.362830214	-0.865133374		0.000000000		H16	4.229800881	1.353469165		0.000000000	
H17	4.181524429	1.621969811		0.000000000		H17	2.262705481	-2.490010986		0.000000000	
C18	2.027688525	1.594922952		0.000000000		N18	-2.478475523	-1.490418328		0.000000000	
H19	1.885154307	2.669882142		0.000000000		N19	-1.403748576	-0.672058528		0.000000000	
G°= -761.054554 a.u.						G°= -761.076659 a.u.					

See Table 4.13 (Chapter 4) – Toluene (B3LYP/6-31G**)

4.25						T.S. 12					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					
Solvation: toluene [SM8]						Solvation: toluene [SM8]					
Free Energy of Solvation : 11.7409633 kJ/mol						Free Energy of Solvation : 7.7155423 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	CV J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	340.4922	19.8667	109.7011	164.1658		Total Vibrations	338.2669	19.6740	109.6990	162.7884	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	136.3226	12.4716		Rotation		3.7184	135.3969	12.4716	
Totals	370.2747	421.5780	189.1090			Totals	367.8566	420.6502	187.7316		
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 370.2747 Entropy Correction (Hv-Tsv) 244.5813						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 367.8566 Entropy Correction (Hv-Tsv) 242.4398					
C1	3.721871137	-0.707556749	0.000028174			C1	3.641800410	0.518322675	0.000000000		
C2	3.721871115	-0.707558523	-0.000019553			C2	3.163883858	1.847000345	0.000000000		
C3	2.535933670	1.411523081	-0.000045200			C3	1.807959940	2.109600329	0.000000000		
C4	1.306164519	0.714443035	-0.000021552			C4	0.884461354	1.042057349	0.000000000		
C5	1.306164024	-0.714444076	0.000017722			C5	1.378991845	-0.299884874	0.000000000		
C6	2.535934247	-1.411522939	0.000046957			C6	2.764388487	-0.549102943	0.000000000		
N7	0.127918721	1.407668094	-0.000035139			N7	-0.462077478	1.295467681	0.000000000		
C8	-0.985730627	0.721038597	-0.000013330			C8	-1.292597235	0.288721086	0.000000000		
C9	-0.985732045	-0.721040225	-0.000002297			N9	-2.679798994	0.467933528	0.000000000		
N10	0.127918141	-1.407669182	0.000021955			H10	4.711201302	0.333973242	0.000000000		
N11	-2.236967301	-1.354839945	-0.000021663			H11	3.871523147	2.669702355	0.000000000		
N12	-2.212910796	-2.600900919	-0.000012114			H12	1.417834685	3.121448590	0.000000000		
N13	-2.341569384	-3.727435811	-0.000007688			H13	3.107531276	-1.577827617	0.000000000		
N14	-2.236965173	1.354840470	-0.000013760			N14	0.463146244	-1.314318879	0.000000000		
N15	-2.212909727	2.600901628	0.000020342			C15	-0.821508008	-1.078681685	0.000000000		
N16	-2.341571953	3.727436181	0.000053959			N16	-1.714132205	-2.154227295	0.000000000		
H17	4.666482088	-1.242126401	0.000048719			N17	-0.938618496	-3.203126881	-0.000000000		
H18	4.666482531	1.242127163	-0.000035673			N18	0.216974620	-3.389201421	-0.000000000		
H19	2.508790119	2.495859725	-0.000081590			N19	-3.070344398	1.652949280	0.000000000		
H20	2.508791337	-2.495859584	0.000081780			N20	-3.568345623	2.670882521	0.000000000		
G°= -745.063896 a.u.						G°= -745.037779 a.u.					

See Table 4.13 (Chapter 4) – Toluene (B3LYP/6-31G**)

4.26						T.S. 13					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					
Solvation: toluene [SM8]						Solvation: toluene [SM8]					
Free Energy of Solvation : -0.6784898 kJ/mol						Free Energy of Solvation : -4.5430049 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE	Enthalpy	Entropy	CV	% in	Term	ZPE	Enthalpy	Entropy	CV	% in
	kJ/mol	kJ/mol	J/mol.K	J/mol.K	Ground		kJ/mol	kJ/mol	J/mol.K	J/mol.K	Ground
Total Vibrations	345.9729	18.1854	99.6188	152.6480		Total Vibrations	343.9325	17.9035	98.1683	151.2138	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	134.8709	12.4716		Rotation		3.7184	133.8817	12.4716	
Totals		374.0740	410.0440	177.5913		Totals		371.7518	407.6043	176.1570	
Vibrational(v) Corrections:						Vibrational(v) Corrections:					
Temp. Correction	Hv	374.0740				Temp. Correction	Hv	371.7518			
Entropy Correction (Hv-Tsv)		251.8194				Entropy Correction (Hv-Tsv)		250.2246			
C1	2.880732766	-2.130566636	-0.000004623			C1	3.125993341	-1.505707056	0.000000000		
C2	3.517852254	-0.876422130	0.000004089			C2	3.493112008	-0.149204567	0.000000000		
C3	2.775502959	0.295279655	0.000008892			C3	2.528017910	0.848316240	0.000000000		
C4	1.382188819	0.194421792	0.000004819			C4	1.184205860	0.469782525	0.000000000		
C5	0.709978514	-1.055756809	-0.000002274			C5	0.792723570	-0.892850095	0.000000000		
C6	1.499287526	-2.222540638	-0.000008043			C6	1.791583836	-1.880075916	0.000000000		
N7	0.537866415	1.305193335	0.000003828			N7	0.128633947	1.388559403	0.000000000		
C8	-0.819577734	1.224348345	-0.000001324			C8	-1.191612520	1.050916006	0.000000000		
C9	-1.403558400	-0.095312807	-0.000002917			N9	0.216751997	2.734366672	0.000000000		
N10	-0.668679241	-1.168786344	-0.000006556			N10	-1.013416855	3.172534148	0.000000000		
N11	0.884230743	2.610473237	0.000003938			N11	-1.911251759	2.167621279	0.000000000		
N12	-0.240292261	3.274906545	-0.000002492			H12	3.895485337	-2.270266867	0.000000000		
N13	-1.312900577	2.460962597	-0.000005745			H13	4.542010240	0.126825134	0.000000000		
N14	-2.797840777	-0.136174612	-0.000010256			H14	2.784895900	1.900924551	0.000000000		
N15	-3.301248262	-1.280284641	0.000003207			H15	1.486425845	-2.920267701	0.000000000		
N16	-3.895606198	-2.243574077	0.000015681			N16	-0.547367109	-1.231053578	0.000000000		
H17	3.478982445	-3.035616347	-0.000008854			C17	-1.511214343	-0.353548038	0.000000000		
H18	4.601194283	-0.820395789	0.000006356			N18	-2.836369589	-0.777253564	0.000000000		
H19	3.238766670	1.274730343	0.000014619			N19	-2.740451306	-2.080981152	0.000000000		
H20	0.987907500	-3.178435138	-0.000015061			N20	-1.865911510	-2.854220309	0.000000000		
G°= -745.072772 a.u.						G°= -745.045752 a.u.					

See Table 4.13 (Chapter 4) – Toluene (B3LYP/6-31G**)

4.27					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					
Solvation: toluene [SM8]					
Free Energy of Solvation : -14.2309200 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	350.9391	16.3491	87.8324	141.6388	
Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	127.5316	12.4716	
Totals		377.2040	390.9182	166.5821	
Vibrational(v) Corrections:					
Temp. Correction	Hv	377.2040			
Entropy Correction (Hv-Tsv)		260.6517			
C1	-0.000012122	-0.701062242		3.341415139	
C2	0.000012122	0.701062242		3.341415139	
C3	0.000011112	1.413661944		2.148800339	
C4	0.000009186	0.704381599		0.946422252	
C5	-0.000009186	-0.704381599		0.946422252	
C6	-0.000011112	-1.413661944		2.148800339	
N7	-0.000036238	1.340485956		-0.309232056	
C8	0.000018620	0.718138156		-1.521788018	
C9	-0.000018620	-0.718138156		-1.521788018	
N10	0.000036238	-1.340485956		-0.309232056	
N11	-0.000022018	2.675030636		-0.527943825	
N12	0.000006289	2.826743381		-1.818766108	
N13	0.000024981	1.641928527		-2.471737385	
N14	-0.000024981	-1.641928527		-2.471737385	
N15	-0.000006289	-2.826743381		-1.818766108	
N16	0.000022018	-2.675030636		-0.527943825	
H17	-0.000026209	-1.241524941		4.281465111	
H18	0.000026209	1.241524941		4.281465111	
H19	0.000017605	2.496455158		2.123192234	
H20	-0.000017605	-2.496455158		2.123192234	
G° = -745.080362 a.u.					

See Table 4.13 (Chapter 4) – Toluene (B3LYP/6-31G**)

4.28						T.S. 14					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: toluene [SM8] Free Energy of Solvation : -0.3980186 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: toluene [SM8] Free Energy of Solvation : -11.3642532 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	341.9219	19.7918	110.2999	162.6359		Total Vibrations	339.1050	19.4466	109.0319	160.9885	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	136.3428	12.4716		Rotation		3.7184	134.3733	12.4716	
Totals		371.6295	422.1970	187.5791		Totals		368.4674	418.9595	185.9317	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 371.6295 Entropy Correction (Hv-Tsv) 245.7514						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 368.4674 Entropy Correction (Hv-Tsv) 243.5546					
C1	3.031057454	1.879333385	0.000012576			C1	3.422161222	-1.172693329	-0.000000085		
C2	2.089341570	2.935404623	-0.000009100			C2	3.809691455	0.192176682	-0.000000259		
C3	0.734062715	2.681498596	-0.000020961			C3	2.873987294	1.200306877	-0.000000183		
C4	0.267168400	1.346253961	-0.000011582			C4	1.489003089	0.889894238	0.000000005		
C5	1.220726236	0.285324465	0.000007931			C5	1.107069550	-0.494121138	0.000000245		
C6	2.606004953	0.568377961	0.000021321			C6	2.091312515	-1.515424789	0.000000195		
N7	-1.078496693	1.099678842	-0.000025139			H7	4.182725089	-1.946334921	-0.000000249		
C8	-1.440164004	-0.164516761	-0.000006687			H8	4.865946271	0.443561152	-0.000000515		
N9	-0.642142517	-1.258266449	0.000004956			H9	3.152611090	2.247761954	-0.000000407		
C10	0.656637622	-1.026101383	0.000009579			H10	1.773892586	-2.552437280	0.000000389		
N11	-2.808541692	-0.497856374	-0.000004746			N11	-1.135682843	0.275242348	0.000000163		
N12	-3.596400175	0.468269151	0.000009928			C12	-0.685497987	1.554582927	-0.000000056		
N13	-4.427784232	1.238824216	0.000022867			N13	-1.696240575	2.520410807	-0.000000111		
N14	1.549684304	-2.103144473	0.000017805			N14	-2.814138269	1.849749818	0.000000076		
N15	1.033077887	-3.240625100	-0.000004984			N15	-3.020825549	0.677510341	0.000000290		
N16	0.708673714	-4.324795837	-0.000023782			N16	0.585865268	1.910440032	-0.000000154		
H17	4.092099258	2.106469541	0.000020669			C17	-0.289605603	-0.747946542	0.000000338		
H18	2.441978370	3.962386790	-0.000016882			N18	-0.734380800	-2.060905030	0.000000868		
H19	-0.001826970	3.477783044	-0.000038194			N19	-1.973015314	-2.248080828	-0.000000208		
H20	3.312245500	-0.254676294	0.000037618			N20	-3.052139666	-2.586253268	-0.000000983		
G°= -745.078965 a.u.						G°= -745.039391 a.u.					

See Table 4.13 (Chapter 4) – Toluene (B3LYP/6-31G**)

T.S. 15					T.S. 16						
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						
Solvation: toluene [SM8]					Solvation: toluene [SM8]						
Free Energy of Solvation : -2.1771315 kJ/mol					Free Energy of Solvation : -6.3128216 kJ/mol						
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	339.4154	19.5741	109.9516	161.5334		Total Vibrations	339.4814	19.5111	109.0541	161.4795	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	135.3627	12.4716		Rotation		3.7184	135.3764	12.4716	
Totals		368.9052	420.8686	186.4767		Totals		368.9083	419.9848	186.4227	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 368.9052 Entropy Correction (Hv-Tsv) 243.4232					Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 368.9083 Entropy Correction (Hv-Tsv) 243.6898						
C1	3.543235374	0.781967261	0.000000000			C1	2.357743195	-2.583899155	0.000000000		
C2	2.962175369	2.068898563	0.000000000			C2	1.116080033	-3.256216227	0.000000000		
C3	1.590833786	2.234433289	0.000000000			C3	-0.064564328	-2.540790107	0.000000000		
C4	0.745584338	1.103367170	0.000000000			C4	-0.025088942	-1.129906541	0.000000000		
C5	1.341220783	-0.193795186	0.000000000			C5	1.230072398	-0.456684170	0.000000000		
C6	2.743001536	-0.343135497	0.000000000			C6	2.424287378	-1.203776025	0.000000000		
N7	-0.887090955	-1.072766239	0.000000000			H7	3.276687316	-3.161784728	0.000000000		
C8	0.415081546	-1.285825678	0.000000000			H8	1.092523493	-4.340780698	0.000000000		
N9	0.857520293	-2.604435698	0.000000000			H9	-1.027204864	-3.039944444	0.000000000		
N10	-0.237452782	-3.322522885	-0.000000000			H10	3.368783802	-0.671869551	0.000000000		
N11	-1.381966051	-3.083582125	-0.000000000			N11	1.242159022	0.910849576	0.000000000		
H12	4.623287546	0.679188387	0.000000000			C12	0.111296757	1.581821122	0.000000000		
H13	3.605355152	2.943600972	0.000000000			N13	0.183389293	2.982244077	0.000000000		
H14	1.131395650	3.216339923	0.000000000			N14	1.456146962	3.241518362	0.000000000		
H15	3.162785462	-1.342656155	0.000000000			N15	2.440581633	2.606682474	0.000000000		
C16	-1.359591266	0.200677185	0.000000000			C16	-1.181504124	-0.279156738	0.000000000		
N17	-0.616961913	1.277382868	0.000000000			N17	-1.133694238	1.039132306	0.000000000		
N18	-2.757559823	0.273192592	0.000000000			N18	-2.422237349	-0.919736661	0.000000000		
N19	-3.231433544	1.428197685	0.000000000			N19	-3.424376434	-0.171355929	0.000000000		
N20	-3.803922740	2.405105835	0.000000000			N20	-4.416358024	0.371526719	0.000000000		
G° = -745.048995 a.u.					G° = -745.052204 a.u.						

See Table 4.13 (Chapter 4) – Toluene (B3LYP/6-31G**)

4.29						4.30					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					
Solvation: toluene [SM8]						Solvation: toluene [SM8]					
Free Energy of Solvation : -19.7578229 kJ/mol						Free Energy of Solvation : -11.5523914 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	347.1435	17.8817	98.2869	151.5798		Total Vibrations	346.2401	18.1426	99.6369	152.4780	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	134.8012	12.4716		Rotation		3.7184	134.8446	12.4716	
Totals	374.9410	408.6424	176.5231			Totals	374.2985	410.0357	177.4212		
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 374.9410 Entropy Correction (Hv-Tsv) 253.1043						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 374.2985 Entropy Correction (Hv-Tsv) 252.0464					
C1	-1.420640105	-3.041574769	-0.000005620			C1	3.629078733	0.630675254	-0.000011191		
C2	-2.592115704	-2.263878398	0.000000535			C2	3.074780883	1.924322745	-0.000004870		
C3	-2.532006926	-0.877838336	0.000005807			C3	1.702333304	2.110801692	0.000004932		
C4	-1.272904836	-0.271967619	0.000005227			C4	0.843012510	0.996855272	0.000010714		
C5	-0.078768235	-1.030835454	-0.000001620			C5	1.412181731	-0.308432236	0.000004508		
C6	-0.175597584	-2.436037765	-0.000007110			C6	2.806210724	-0.482827488	-0.000007784		
N7	-1.095370671	1.107607655	0.000016619			N7	-0.528079551	1.212221491	0.000025849		
C8	0.135945693	1.706994142	-0.000007682			C8	-1.337358339	0.207465075	0.000027106		
N9	1.290591813	1.003701033	-0.000014810			N9	-0.862606503	-1.098643473	0.000010817		
C10	1.178415134	-0.303915130	-0.000004988			C10	0.474051765	-1.390400201	0.000004658		
N11	-2.048610152	2.071944279	0.000013485			N11	-1.566333702	-2.272074266	-0.000007353		
N12	-1.397564026	3.199838936	-0.000001276			N12	-0.668236254	-3.202951817	-0.000020164		
N13	-0.060327637	3.026256204	-0.000017426			N13	0.597067079	-2.713346119	-0.000014086		
N14	2.325602452	-1.098631027	-0.000005327			N14	-2.722237114	0.297184350	0.000056773		
N15	3.415862108	-0.485916113	0.000006595			N15	-3.172708156	1.464387197	-0.000010385		
N16	4.467895288	-0.071703578	0.000016717			N16	-3.724325366	2.451133455	-0.000060694		
H17	-1.493559424	-4.123693446	-0.000009020			H17	4.706640526	0.505102771	-0.000019107		
H18	-3.561531049	-2.751389087	0.000001925			H18	3.731840049	2.788208036	-0.000008554		
H19	-3.420356453	-0.258360414	0.000010149			H19	1.259498568	3.100385514	0.000009676		
H20	0.734928065	-3.023918813	-0.000012366			H20	3.208489956	-1.489832718	-0.000015759		
G°= -745.084219 a.u.						G°= -745.079962 a.u.					

See Table 4.13 (Chapter 4) – Toluene (B3LYP/6-31G**)

4.31						T.S. 17																																																																																									
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: toluene [SM8] Free Energy of Solvation : -20.9521279 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1 Solvation: toluene [SM8] Free Energy of Solvation : -19.4956584 kJ/mol Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm																																																																																									
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>344.8495</td> <td>18.2500</td> <td>99.7359</td> <td>153.5958</td> <td></td> </tr> <tr> <td> Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td> Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.5543</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td> Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>134.0912</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>-----</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td>373.0153</td> <td>409.3813</td> <td>178.5390</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	344.8495	18.2500	99.7359	153.5958		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Rotation		3.7184	134.0912	12.4716		-----						Totals	373.0153	409.3813	178.5390			<table border="1"> <thead> <tr> <th>Term</th> <th>ZPE kJ/mol</th> <th>Enthalpy kJ/mol</th> <th>Entropy J/mol.K</th> <th>Cv J/mol.K</th> <th>% in Ground</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total Vibrations</td> <td>344.8699</td> <td>17.6788</td> <td>97.4362</td> <td>150.2404</td> <td></td> </tr> <tr> <td> Ideal Gas</td> <td></td> <td>2.4789</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td> Translation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>175.5543</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td> Rotation</td> <td></td> <td>3.7184</td> <td>133.8110</td> <td>12.4716</td> <td></td> </tr> <tr> <td>-----</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td>372.4644</td> <td>406.8015</td> <td>175.1837</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Total Vibrations	344.8699	17.6788	97.4362	150.2404		Ideal Gas		2.4789				Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Rotation		3.7184	133.8110	12.4716		-----						Totals	372.4644	406.8015	175.1837		
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																																										
Total Vibrations	344.8495	18.2500	99.7359	153.5958																																																																																											
Ideal Gas		2.4789																																																																																													
Translation		3.7184	175.5543	12.4716																																																																																											
Rotation		3.7184	134.0912	12.4716																																																																																											

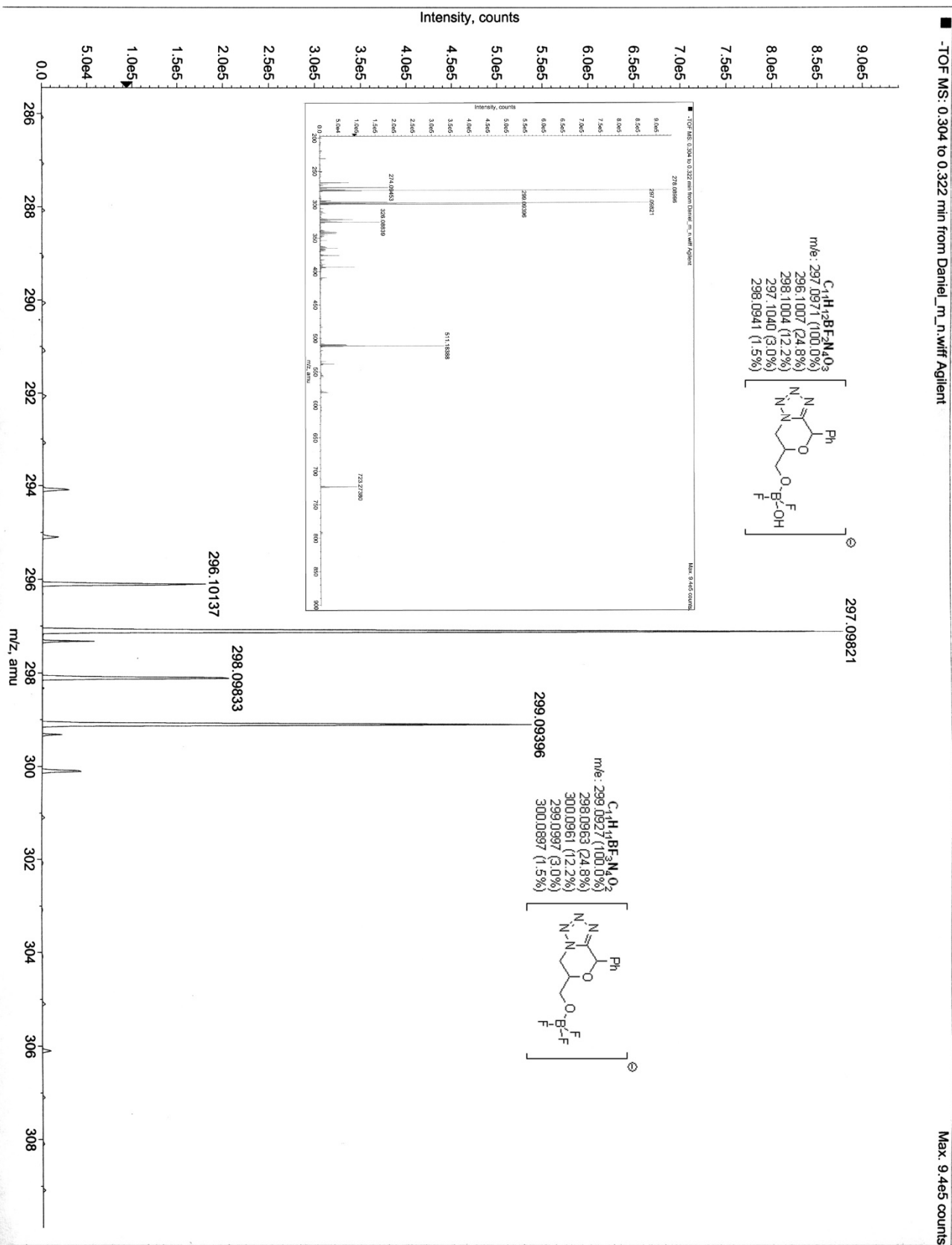
Totals	373.0153	409.3813	178.5390																																																																																												
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground																																																																																										
Total Vibrations	344.8699	17.6788	97.4362	150.2404																																																																																											
Ideal Gas		2.4789																																																																																													
Translation		3.7184	175.5543	12.4716																																																																																											
Rotation		3.7184	133.8110	12.4716																																																																																											

Totals	372.4644	406.8015	175.1837																																																																																												
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 373.0153 Entropy Correction (Hv-Tsv) 250.9582						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 372.4644 Entropy Correction (Hv-Tsv) 251.1766																																																																																									
C1	3.265343754	-1.379528956	-0.000017457			C1	3.098522083	-1.446947218	0.000000000																																																																																						
C2	3.777753743	-0.050777910	0.000003290			C2	3.444453834	-0.085405994	0.000000000																																																																																						
C3	2.938310727	1.032463552	0.000025585			C3	2.470327098	0.904364811	0.000000000																																																																																						
C4	1.525018229	0.853590315	0.000021108			C4	1.130668337	0.511973909	0.000000000																																																																																						
C5	1.012683167	-0.501194875	0.000001914			C5	0.759330184	-0.853757088	0.000000000																																																																																						
C6	1.914763589	-1.604773754	-0.000017852			C6	1.767755064	-1.833213517	0.000000000																																																																																						
N7	0.738059591	1.953136105	0.000034806			N7	-1.590650309	-0.236039349	0.000000000																																																																																						
C8	-0.562986763	1.742319094	0.000011995			C8	-0.658127443	-1.166061999	0.000000000																																																																																						
N9	-1.124886615	0.461511811	-0.000009108			N9	-1.071123113	-2.487270092	0.000000000																																																																																						
C10	-0.383911904	-0.675096941	-0.000018434			N10	-2.382084989	-2.424579237	0.000000000																																																																																						
N11	-0.926362254	-1.935501961	-0.000056536			N11	-3.151703685	-1.543106042	0.000000000																																																																																						
N12	-2.165799598	-2.122850236	0.000020729			H12	3.878013903	-2.200975181	0.000000000																																																																																						
N13	-3.224166996	-2.521779494	0.000078496			H13	4.490209957	0.204162275	0.000000000																																																																																						
N14	-1.603537483	2.603210168	0.000000239			H14	2.717573936	1.958898538	0.000000000																																																																																						
N15	-2.711413518	1.866050548	-0.000032341			H15	1.478013000	-2.877435014	0.000000000																																																																																						
N16	-2.488145384	0.577768028	-0.000040961			N16	0.076189094	1.427377673	0.000000000																																																																																						
H17	3.954442204	-2.217301562	-0.000037815			C17	-1.243934638	1.072206496	0.000000000																																																																																						
H18	4.852297729	0.102768075	0.000001835			N18	-1.973820067	2.181102229	0.000000000																																																																																						
H19	3.305683003	2.052030023	0.000048281			N19	-1.081085482	3.198963667	0.000000000																																																																																						
H20	1.509495601	-2.610314466	-0.000040455			N20	0.148881708	2.783035864	0.000000000																																																																																						
G°= -745.060667 a.u.						G°= -745.055743 a.u.																																																																																									

See Table 4.13 (Chapter 4) – Toluene (B3LYP/6-31G**)

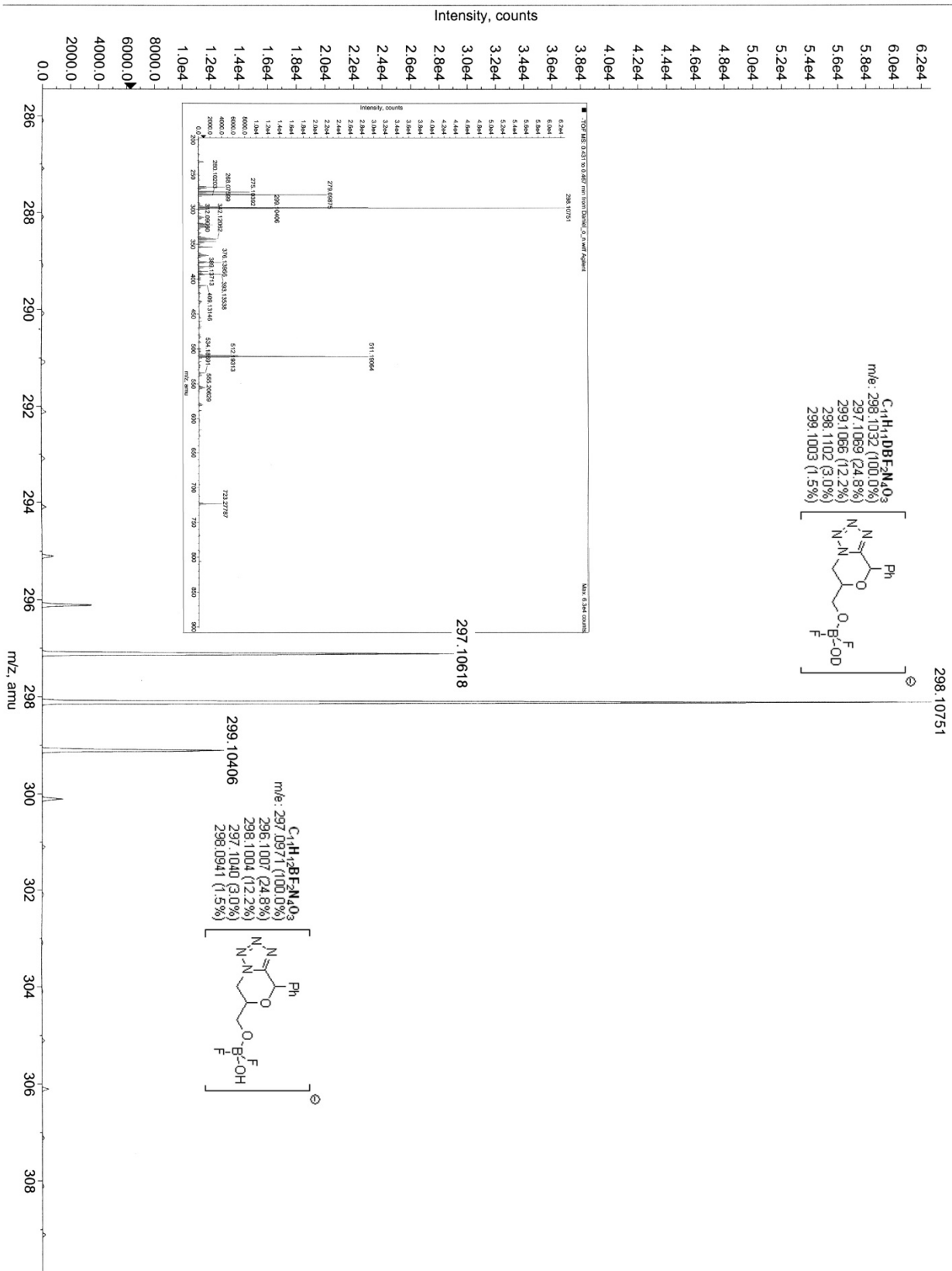
T.S. 18						4.32					
SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program						SPARTAN '10 Quantum Mechanics Program					
Job type: Transition state search. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1						Job type: Geometry optimization. Method: RB3LYP Basis set: 6-31G** Number of shells: 76 Number of basis functions: 260 Multiplicity: 1					
Solvation: toluene [SM8]						Solvation: toluene [SM8]					
Free Energy of Solvation : -14.3671353 kJ/mol						Free Energy of Solvation : -23.4662870 kJ/mol					
Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm					
Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground	Term	ZPE kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Entropy J/mol.K	Cv J/mol.K	% in Ground
Total Vibrations	343.8165	17.9189	98.3458	151.1957		Total Vibrations	350.8568	16.3909	88.2546	141.8421	
Ideal Gas		2.4789				Ideal Gas		2.4789			
Translation		3.7184	175.5543	12.4716		Translation		3.7184	175.5543	12.4716	
Rotation		3.7184	133.8513	12.4716		Rotation		3.7184	133.3033	12.4716	
Totals		371.6512	407.7514	176.1389		Totals		377.1635	397.1121	166.7854	
Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 371.6512 Entropy Correction (Hv-Tsv) 250.0802						Vibrational(v) Corrections: Temp. Correction Hv 377.1635 Entropy Correction (Hv-Tsv) 258.7645					
C1	3.296686040	-1.197443672	0.000000000			C1	3.355697701	-0.875835824	0.000000856		
C2	3.544154073	0.186726780	0.000000000			C2	3.412213838	0.525739214	0.000000618		
C3	2.491414208	1.087527078	0.000000000			C3	2.251130857	1.290808578	-0.000001407		
C4	1.172091836	0.607208557	0.000000000			C4	1.024779782	0.628050645	-0.000001836		
C5	0.923586595	-0.794634024	0.000000000			C5	0.945437088	-0.783961944	-0.000001099		
C6	2.001448209	-1.692058122	0.000000000			C6	2.132934011	-1.531582240	0.000000964		
H7	4.131224294	-1.891044198	0.000000000			N7	-0.200354751	1.325352782	-0.000001135		
H8	4.565321403	0.552354088	0.000000000			C8	-1.435672394	0.766101330	-0.000001517		
H9	2.657193375	2.159092433	0.000000000			N9	-1.491770024	-0.608535635	-0.000003223		
H10	1.794787281	-2.756177898	0.000000000			C10	-0.366189450	-1.390714319	-0.000000838		
N11	-0.381034835	-1.262241722	0.000000000			N11	-0.376546561	2.674605993	0.000000914		
C12	-1.419257584	-0.482391983	0.000000000			N12	-1.655585235	2.870301639	0.000003696		
N13	-2.700877219	-0.998904733	0.000000000			N13	-2.358934554	1.704105068	0.000000205		
N14	-2.498967400	-2.291913640	0.000000000			N14	-2.591576137	-1.418952013	-0.000001014		
N15	-1.547978202	-2.972734172	0.000000000			N15	-2.121312533	-2.621916735	0.000001487		
N16	-0.151645470	2.770980531	0.000000000			N16	-0.762623464	-2.654240681	0.000002454		
N17	-1.495836971	2.978556465	0.000000000			H17	4.273640545	-1.453155587	0.000000800		
N18	-2.173509952	1.879879381	0.000000000			H18	4.374513499	1.026359003	0.000001937		
C19	0.013223352	1.455460342	0.000000000			H19	2.274681931	2.373642556	-0.000002661		
N20	-1.234236626	0.884007294	0.000000000			H20	2.066098240	-2.613521545	0.000001792		
G°= -745.050121 a.u.						G°= -745.082166 a.u.					

5. Negative Ion Mass Spectra



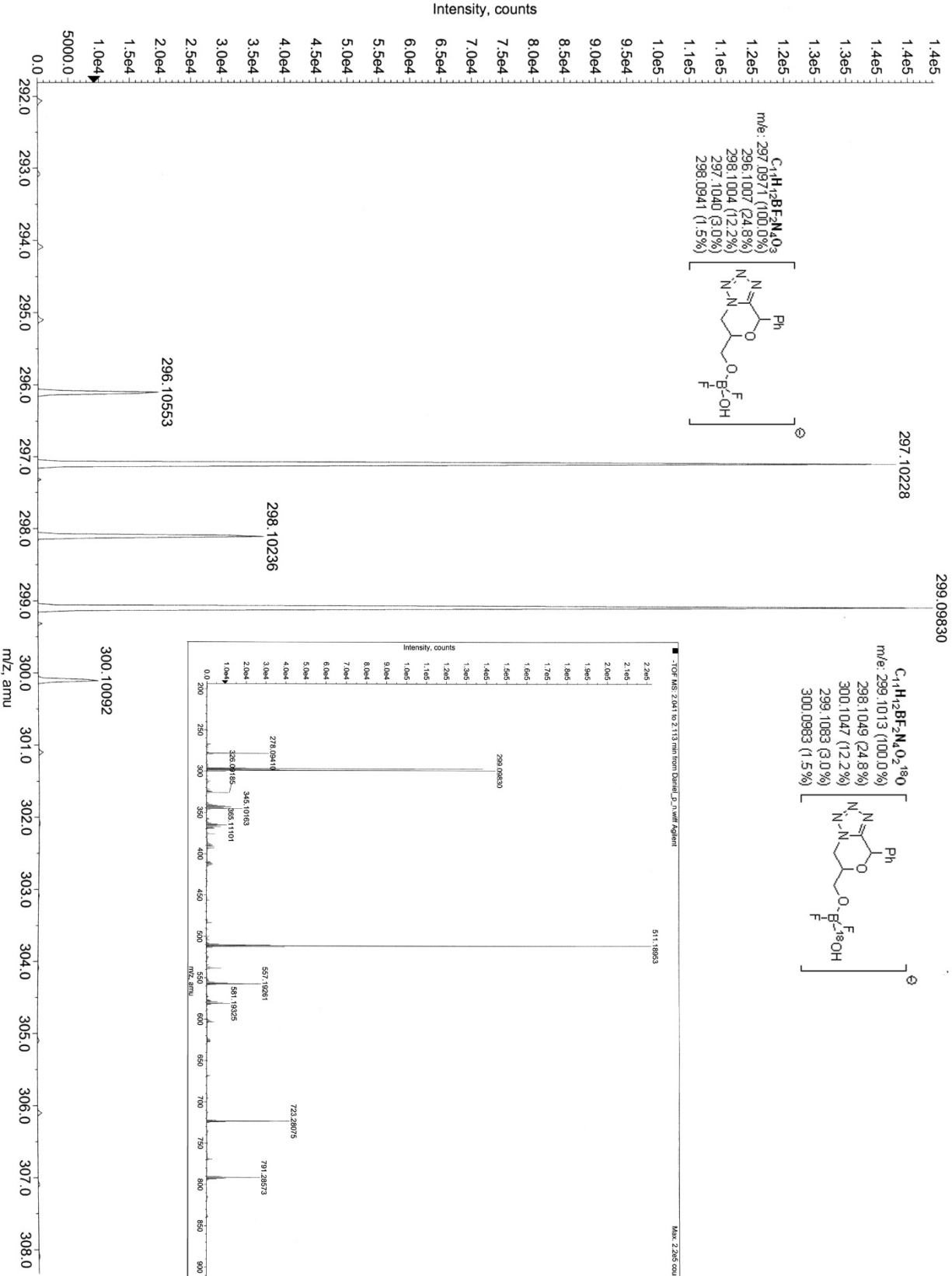
-TOF MS: 0.431 to 0.467 min from Daniel_o_n.wiff Agilent

Max: 6.3e4 counts



-TOF MS: 2.041 to 2.113 min from Daniel_p_n.wiff Agilent

Max. 2.2e5 counts



6. X-Ray Data

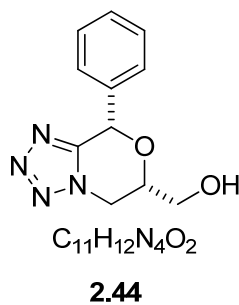


CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C11 H12 N4 O2 COMPOUND (HAN357)

Equipe Hanessian

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction
Université de Montréal by Dr. Michel Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C11 H12 N4 O2.

Identification code	HAN357
Empirical formula	C11 H12 N4 O2
Formula weight	232.25
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 6.3039(2) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 10.5122(3) Å $\beta = 90^\circ$ c = 16.8847(4) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	1118.91(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.379 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.821 mm ⁻¹
F(000)	488
Crystal size	0.61 x 0.49 x 0.19 mm
Theta range for data collection	4.96 to 72.92°
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 6, -12 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	6810
Independent reflections	2184 [R _{int} = 0.023]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9000 and 0.6400
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2184 / 0 / 156
Goodness-of-fit on F ²	1.055
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0331, wR ₂ = 0.0893
R indices (all data)	R ₁ = 0.0344, wR ₂ = 0.0904

Absolute structure parameter	-0.1(2)
Extinction coefficient	0.0017(6)
Largest diff. peak and hole	0.142 and -0.153 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C11 H12 N4 O2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	744(2)	2899(1)	2999(1)	36(1)
O(2)	-265(2)	3866(1)	4556(1)	52(1)
N(1)	2239(2)	257(1)	1720(1)	39(1)
N(2)	4053(3)	-359(1)	1920(1)	48(1)
N(3)	4775(2)	48(1)	2591(1)	46(1)
N(4)	3392(2)	943(1)	2838(1)	35(1)
C(1)	110(2)	2018(1)	2401(1)	34(1)
C(2)	1865(2)	1061(1)	2298(1)	32(1)
C(3)	3602(3)	1674(2)	3568(1)	38(1)
C(4)	1475(3)	2308(1)	3711(1)	37(1)
C(5)	1689(3)	3343(2)	4325(1)	43(1)
C(6)	-266(2)	2756(1)	1648(1)	34(1)
C(7)	1337(3)	3516(1)	1355(1)	41(1)
C(8)	1052(3)	4201(2)	664(1)	48(1)
C(9)	-865(3)	4138(2)	267(1)	52(1)
C(10)	-2470(3)	3393(2)	558(1)	55(1)
C(11)	-2185(3)	2690(2)	1248(1)	46(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C11 H12 N4 O2.

	x	y	z	U_{eq}
H(2)	-834	4215	4169	77
H(1)	-1211	1581	2564	41
H(3A)	4721	2315	3513	46
H(3B)	3964	1112	4011	46
H(4)	430	1668	3891	44
H(5A)	2400	2993	4793	52
H(5B)	2588	4022	4112	52
H(7)	2634	3568	1627	49
H(8)	2158	4709	465	58
H(9)	-1067	4605	-202	62
H(10)	-3774	3356	289	66
H(11)	-3286	2173	1441	55

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C11 H12 N4 O2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	49(1)	34(1)	27(1)	-2(1)	-1(1)	6(1)
O(2)	73(1)	55(1)	28(1)	3(1)	11(1)	18(1)
N(1)	51(1)	34(1)	33(1)	-4(1)	3(1)	2(1)
N(2)	61(1)	41(1)	41(1)	-4(1)	8(1)	12(1)
N(3)	50(1)	45(1)	42(1)	0(1)	4(1)	16(1)
N(4)	40(1)	34(1)	30(1)	1(1)	1(1)	6(1)
C(1)	34(1)	36(1)	32(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(2)	38(1)	29(1)	29(1)	2(1)	3(1)	-2(1)
C(3)	46(1)	40(1)	29(1)	0(1)	-5(1)	5(1)
C(4)	46(1)	37(1)	28(1)	3(1)	3(1)	2(1)
C(5)	58(1)	45(1)	28(1)	-3(1)	1(1)	6(1)
C(6)	40(1)	33(1)	29(1)	-6(1)	-5(1)	6(1)
C(7)	43(1)	41(1)	37(1)	3(1)	-7(1)	0(1)
C(8)	62(1)	42(1)	41(1)	6(1)	-2(1)	4(1)
C(9)	74(1)	46(1)	35(1)	1(1)	-12(1)	17(1)
C(10)	56(1)	60(1)	50(1)	-9(1)	-25(1)	16(1)
C(11)	41(1)	48(1)	48(1)	-5(1)	-10(1)	2(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C11 H12 N4 O2

O(1)-C(1)	1.4273(16)	C(2)-N(4)-N(3)	108.72(12)
O(1)-C(4)	1.4291(16)	C(2)-N(4)-C(3)	126.54(12)
O(2)-C(5)	1.404(2)	N(3)-N(4)-C(3)	124.72(12)
N(1)-C(2)	1.3124(18)	O(1)-C(1)-C(2)	108.05(11)
N(1)-N(2)	1.3574(19)	O(1)-C(1)-C(6)	107.85(11)
N(2)-N(3)	1.2940(19)	C(2)-C(1)-C(6)	111.18(11)
N(3)-N(4)	1.3487(16)	N(1)-C(2)-N(4)	108.65(12)
N(4)-C(2)	1.3312(19)	N(1)-C(2)-C(1)	130.42(13)
N(4)-C(3)	1.4583(18)	N(4)-C(2)-C(1)	120.92(12)
C(1)-C(2)	1.5058(19)	N(4)-C(3)-C(4)	106.63(12)
C(1)-C(6)	1.5084(19)	O(1)-C(4)-C(5)	107.05(11)
C(3)-C(4)	1.517(2)	O(1)-C(4)-C(3)	109.99(11)
C(4)-C(5)	1.508(2)	C(5)-C(4)-C(3)	110.36(13)
C(6)-C(7)	1.380(2)	O(2)-C(5)-C(4)	113.29(14)
C(6)-C(11)	1.388(2)	C(7)-C(6)-C(11)	119.48(14)
C(7)-C(8)	1.382(2)	C(7)-C(6)-C(1)	119.06(12)
C(8)-C(9)	1.384(3)	C(11)-C(6)-C(1)	121.46(14)
C(9)-C(10)	1.370(3)	C(6)-C(7)-C(8)	120.65(15)
C(10)-C(11)	1.391(2)	C(7)-C(8)-C(9)	119.81(18)
		C(10)-C(9)-C(8)	119.88(15)
C(1)-O(1)-C(4)	113.78(10)	C(9)-C(10)-C(11)	120.58(15)
C(2)-N(1)-N(2)	105.85(12)	C(6)-C(11)-C(10)	119.60(16)
N(3)-N(2)-N(1)	110.90(12)		
N(2)-N(3)-N(4)	105.88(12)		

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C11 H12 N4 O2.

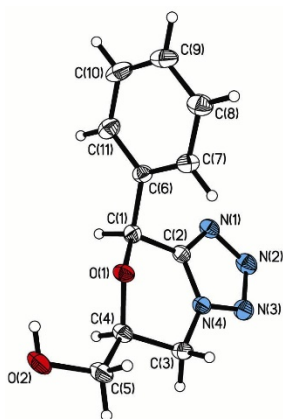
C(2)-N(1)-N(2)-N(3)	-0.24(16)
N(1)-N(2)-N(3)-N(4)	0.51(17)
N(2)-N(3)-N(4)-C(2)	-0.60(16)
N(2)-N(3)-N(4)-C(3)	-178.99(13)
C(4)-O(1)-C(1)-C(2)	-50.38(14)
C(4)-O(1)-C(1)-C(6)	-170.66(11)
N(2)-N(1)-C(2)-N(4)	-0.15(15)
N(2)-N(1)-C(2)-C(1)	178.69(14)
N(3)-N(4)-C(2)-N(1)	0.47(16)
C(3)-N(4)-C(2)-N(1)	178.82(13)
N(3)-N(4)-C(2)-C(1)	-178.51(12)
C(3)-N(4)-C(2)-C(1)	-0.2(2)
O(1)-C(1)-C(2)-N(1)	-163.16(14)
C(6)-C(1)-C(2)-N(1)	-44.99(19)
O(1)-C(1)-C(2)-N(4)	15.57(17)
C(6)-C(1)-C(2)-N(4)	133.73(13)
C(2)-N(4)-C(3)-C(4)	15.81(19)
N(3)-N(4)-C(3)-C(4)	-166.09(13)
C(1)-O(1)-C(4)-C(5)	-169.69(12)
C(1)-O(1)-C(4)-C(3)	70.39(15)
N(4)-C(3)-C(4)-O(1)	-47.47(15)
N(4)-C(3)-C(4)-C(5)	-165.36(11)
O(1)-C(4)-C(5)-O(2)	67.55(16)
C(3)-C(4)-C(5)-O(2)	-172.77(12)
O(1)-C(1)-C(6)-C(7)	55.16(16)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	-63.13(16)
O(1)-C(1)-C(6)-C(11)	-124.64(14)
C(2)-C(1)-C(6)-C(11)	117.07(15)
C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.5(2)
C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	179.69(13)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.7(2)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.2(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.5(3)
C(7)-C(6)-C(11)-C(10)	-0.2(2)
C(1)-C(6)-C(11)-C(10)	179.58(14)
C(9)-C(10)-C(11)-C(6)	0.7(3)

Table 7. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] related to the hydrogen bonding for C11 H12 N4 O2.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
O(2)-H(2)	N(1)#1	0.83	2.06	2.8857(17)	173.9

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x, y+1/2, -z+1/2$



ORTEP view of the C₁₁ H₁₂ N₄ O₂ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

Flack, H.D. (1983). *Acta Cryst.* A39, 876-881.

International Tables for Crystallography (1992). Vol. C. Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

SAINT (1999) Release 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

SMART (1999) Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2000). PLATON, Molecular Geometry Program, 2000 version. University of Utrecht, Utrecht, Holland.

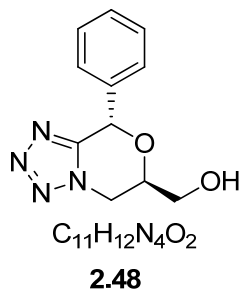
XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₁₀ H₁₂ N₄ O₂ COMPOUND (HAN420)

Equipe Hanessian

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction
Université de Montréal by Dr. Michel Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₁₀ H₁₂ N₄ O₂.

Identification code	HAN420
Empirical formula	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₂
Formula weight	220.24
Temperature	200(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 4.9688(2) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 9.0770(3) Å $\beta = 90^\circ$ c = 24.3568(10) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	1098.54(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.332 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.804 mm ⁻¹
F(000)	464
Crystal size	0.24 x 0.21 x 0.02 mm
Theta range for data collection	3.63 to 68.90°
Index ranges	-5 ≤ h ≤ 5, -10 ≤ k ≤ 10, -28 ≤ l ≤ 29
Reflections collected	14941
Independent reflections	2017 [R _{int} = 0.029]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9900 and 0.8500
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2017 / 0 / 156
Goodness-of-fit on F ²	1.049
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0424, wR ₂ = 0.1235

R indices (all data)	$R_1 = 0.0465, wR_2 = 0.1279$
Absolute structure parameter	0.0(4)
Extinction coefficient	0.0027(9)
Largest diff. peak and hole	0.598 and -0.318 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² $\times 10^3$) for C10 H12 N4 O2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	-222(5)	-2910(2)	9397(1)	70(1)
O(2)	4395(3)	-140(2)	8923(1)	39(1)
N(1)	754(4)	1664(2)	9379(1)	35(1)
N(2)	-553(4)	2764(2)	9634(1)	44(1)
N(3)	401(5)	3969(2)	9425(1)	50(1)
N(4)	2319(5)	3684(2)	9043(1)	48(1)
C(1)	2324(5)	-2345(3)	9217(1)	46(1)
C(2)	1807(5)	-758(2)	9055(1)	36(1)
C(3)	505(5)	100(2)	9518(1)	37(1)
C(4)	2509(4)	2237(2)	9026(1)	37(1)
C(5)	4220(5)	1279(2)	8670(1)	38(1)
C(6)	3299(5)	1196(2)	8076(1)	36(1)
C(7)	1243(5)	2058(3)	7864(1)	46(1)
C(8)	590(6)	1981(3)	7311(1)	54(1)
C(9)	1949(6)	1044(3)	6967(1)	55(1)
C(10)	4004(6)	184(3)	7177(1)	58(1)
C(11)	4659(6)	249(3)	7723(1)	49(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C10 H12 N4 O2.

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	-60	-3805	9478	105
H(1A)	3001	-2917	8900	56
H(1B)	3667	-2397	9517	56
H(2)	622	-729	8723	43
H(3A)	-1414	-176	9554	44
H(3B)	1427	-110	9869	44
H(5)	6072	1710	8670	45
H(7)	277	2706	8099	55
H(8)	-812	2583	7170	65
H(9)	1485	986	6589	66
H(10)	4970	-459	6941	69
H(11)	6058	-359	7862	59

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C10 H12 N4 O2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	83(2)	38(1)	88(1)	7(1)	20(1)	1(1)
O(2)	37(1)	37(1)	43(1)	4(1)	-1(1)	6(1)
N(1)	43(1)	28(1)	34(1)	-2(1)	-2(1)	1(1)
N(2)	52(1)	34(1)	45(1)	-6(1)	3(1)	6(1)
N(3)	69(1)	32(1)	48(1)	-3(1)	1(1)	5(1)
N(4)	64(1)	31(1)	47(1)	0(1)	3(1)	-2(1)
C(1)	59(2)	33(1)	48(1)	1(1)	-1(1)	5(1)
C(2)	41(1)	32(1)	35(1)	1(1)	-5(1)	0(1)
C(3)	42(1)	28(1)	40(1)	1(1)	-1(1)	-2(1)
C(4)	44(1)	31(1)	35(1)	0(1)	-3(1)	-2(1)
C(5)	36(1)	36(1)	41(1)	0(1)	0(1)	-3(1)
C(6)	36(1)	33(1)	39(1)	0(1)	2(1)	-6(1)
C(7)	47(1)	48(1)	43(1)	3(1)	3(1)	5(1)
C(8)	55(2)	61(2)	47(1)	8(1)	-7(1)	1(1)
C(9)	68(2)	59(2)	39(1)	1(1)	-1(1)	-14(1)
C(10)	69(2)	56(2)	48(1)	-12(1)	8(1)	0(1)
C(11)	51(1)	45(1)	51(1)	-4(1)	2(1)	6(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C10 H12 N4 O2

O(1)-C(1)	1.433(3)	N(3)-N(2)-N(1)	105.60(18)
O(2)-C(5)	1.431(3)	N(2)-N(3)-N(4)	111.47(19)
O(2)-C(2)	1.439(3)	C(4)-N(4)-N(3)	105.23(19)
N(1)-C(4)	1.332(3)	O(1)-C(1)-C(2)	105.7(2)
N(1)-N(2)	1.343(3)	O(2)-C(2)-C(1)	106.07(19)
N(1)-C(3)	1.464(3)	O(2)-C(2)-C(3)	110.24(18)
N(2)-N(3)	1.296(3)	C(1)-C(2)-C(3)	111.50(17)
N(3)-N(4)	1.356(3)	N(1)-C(3)-C(2)	106.92(17)
N(4)-C(4)	1.318(3)	N(4)-C(4)-N(1)	108.7(2)
C(1)-C(2)	1.516(3)	N(4)-C(4)-C(5)	129.8(2)
C(2)-C(3)	1.516(3)	N(1)-C(4)-C(5)	121.38(19)
C(4)-C(5)	1.493(3)	O(2)-C(5)-C(4)	108.00(17)
C(5)-C(6)	1.520(3)	O(2)-C(5)-C(6)	112.58(17)
C(6)-C(7)	1.387(3)	C(4)-C(5)-C(6)	114.19(18)
C(6)-C(11)	1.391(3)	C(7)-C(6)-C(11)	118.5(2)
C(7)-C(8)	1.386(3)	C(7)-C(6)-C(5)	123.3(2)
C(8)-C(9)	1.373(4)	C(11)-C(6)-C(5)	118.2(2)
C(9)-C(10)	1.383(4)	C(8)-C(7)-C(6)	120.4(2)
C(10)-C(11)	1.370(4)	C(9)-C(8)-C(7)	120.6(3)
		C(8)-C(9)-C(10)	119.1(2)
C(5)-O(2)-C(2)	113.08(16)	C(11)-C(10)-C(9)	120.7(3)
C(4)-N(1)-N(2)	108.97(18)	C(10)-C(11)-C(6)	120.7(3)
C(4)-N(1)-C(3)	125.65(18)		
N(2)-N(1)-C(3)	125.01(18)		

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C10 H12 N4 O2.

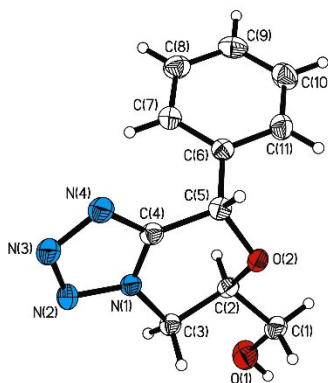
C(4)-N(1)-N(2)-N(3)	1.0(2)
C(3)-N(1)-N(2)-N(3)	174.3(2)
N(1)-N(2)-N(3)-N(4)	-0.6(3)
N(2)-N(3)-N(4)-C(4)	0.0(3)
C(5)-O(2)-C(2)-C(1)	169.74(16)
C(5)-O(2)-C(2)-C(3)	-69.4(2)
O(1)-C(1)-C(2)-O(2)	174.57(18)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	54.5(3)
C(4)-N(1)-C(3)-C(2)	-20.2(3)
N(2)-N(1)-C(3)-C(2)	167.6(2)
O(2)-C(2)-C(3)-N(1)	47.6(2)
C(1)-C(2)-C(3)-N(1)	165.18(19)
N(3)-N(4)-C(4)-N(1)	0.6(3)
N(3)-N(4)-C(4)-C(5)	177.8(2)
N(2)-N(1)-C(4)-N(4)	-1.0(3)
C(3)-N(1)-C(4)-N(4)	-174.2(2)
N(2)-N(1)-C(4)-C(5)	-178.53(19)
C(3)-N(1)-C(4)-C(5)	8.2(3)
C(2)-O(2)-C(5)-C(4)	52.6(2)
C(2)-O(2)-C(5)-C(6)	-74.4(2)
N(4)-C(4)-C(5)-O(2)	160.8(2)
N(1)-C(4)-C(5)-O(2)	-22.3(3)
N(4)-C(4)-C(5)-C(6)	-73.1(3)
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	103.8(2)
O(2)-C(5)-C(6)-C(7)	130.7(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	7.0(3)
O(2)-C(5)-C(6)-C(11)	-52.0(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(11)	-175.6(2)
C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.6(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	176.7(2)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.5(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.6(4)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.8(4)
C(9)-C(10)-C(11)-C(6)	-0.9(4)
C(7)-C(6)-C(11)-C(10)	0.8(4)
C(5)-C(6)-C(11)-C(10)	-176.7(2)

Table 7. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] related to the hydrogen bonding for C10 H12 N4 O2.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
O(1)-H(1)	N(3) #1	0.84	2.04	2.851(3)	162.7

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x, y-1, z$



ORTEP view of the C₁₀ H₁₂ N₄ O₂ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

Flack, H.D. (1983). *Acta Cryst.* A39, 876-881.

International Tables for Crystallography (1992). Vol. C. Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

SAINT (1999) Release 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

SMART (1999) Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2000). PLATON, Molecular Geometry Program, 2000 version. University of Utrecht, Utrecht, Holland.

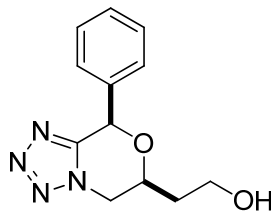
XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₁₂ H₁₄ N₄ O₂ COMPOUND (HAN389)

Equipe Hanessian

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



C₁₂H₁₄N₄O₂

2.68

Racemic

Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction
Université de Montréal by Dr. Michel Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₁₂ H₁₄ N₄ O₂.

Identification code	HAN389
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂
Formula weight	246.27
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 12.988(4) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 11.860(4) Å $\beta = 102.61(2)^\circ$ c = 16.591(5) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	2494.0(14) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.312 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.766 mm ⁻¹
F(000)	1040
Crystal size	0.42 x 0.40 x 0.17 mm
Theta range for data collection	5.11 to 69.98°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -14 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	9438
Independent reflections	2365 [R _{int} = 0.026]
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.8800 and 0.7400
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2365 / 0 / 165
Goodness-of-fit on F ²	0.980
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0441, wR ₂ = 0.1198
R indices (all data)	R ₁ = 0.0637, wR ₂ = 0.1281

Extinction coefficient 0.00155(18)
Largest diff. peak and hole 0.189 and -0.166 e/Å³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for C12 H14 N4 O2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	5372(1)	2042(1)	6380(1)	58(1)
O(2)	4028(1)	-714(1)	5749(1)	87(1)
N(1)	5199(1)	3310(1)	5023(1)	62(1)
N(2)	5251(2)	4037(2)	4404(1)	84(1)
N(3)	6244(2)	4262(2)	4489(1)	86(1)
N(4)	6836(2)	3711(2)	5147(1)	76(1)
C(1)	6159(2)	3127(2)	5468(1)	56(1)
C(2)	6356(1)	2336(2)	6185(1)	54(1)
C(3)	4559(1)	1754(2)	5668(1)	56(1)
C(4)	4233(2)	2808(2)	5175(1)	67(1)
C(5)	7031(1)	2877(2)	6948(1)	55(1)
C(6)	8055(2)	2541(2)	7240(1)	67(1)
C(7)	8682(2)	3061(2)	7927(1)	79(1)
C(8)	8266(2)	3902(2)	8318(1)	80(1)
C(9)	7241(2)	4225(2)	8038(1)	81(1)
C(10)	6624(2)	3723(2)	7346(1)	71(1)
C(11)	3662(2)	1242(2)	5995(1)	66(1)
C(12)	3918(2)	87(2)	6348(1)	70(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C12 H14 N4 O2.

	x	y	z	U_{eq}
H(2)	3447	-854	5457	130
H(2A)	6705	1654	6044	65
H(3)	4830	1200	5329	67
H(4A)	3752	2627	4657	81
H(4B)	3884	3326	5481	81
H(6)	8333	1960	6977	80
H(7)	9379	2838	8118	95
H(8)	8680	4255	8776	96
H(9)	6956	4787	8314	97
H(10)	5932	3960	7151	86
H(11A)	3500	1730	6420	79
H(11B)	3039	1200	5551	79
H(12A)	4569	121	6765	85
H(12B)	3362	-155	6616	85

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C12 H14 N4 O2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	56(1)	61(1)	59(1)	4(1)	19(1)	-15(1)
O(2)	85(1)	70(1)	118(1)	-17(1)	50(1)	-17(1)
N(1)	82(1)	49(1)	58(1)	4(1)	24(1)	-5(1)
N(2)	130(2)	62(1)	63(1)	10(1)	27(1)	-6(1)
N(3)	129(2)	68(1)	73(1)	0(1)	45(1)	-24(1)
N(4)	99(1)	66(1)	73(1)	-3(1)	42(1)	-26(1)
C(1)	70(1)	49(1)	56(1)	-5(1)	26(1)	-12(1)
C(2)	58(1)	48(1)	63(1)	-4(1)	25(1)	-8(1)
C(3)	55(1)	53(1)	61(1)	-5(1)	17(1)	-7(1)
C(4)	66(1)	63(1)	73(1)	2(1)	15(1)	-2(1)
C(5)	61(1)	49(1)	59(1)	-1(1)	23(1)	-11(1)
C(6)	73(1)	61(1)	70(1)	-2(1)	22(1)	-1(1)
C(7)	74(1)	84(2)	74(1)	7(1)	6(1)	-7(1)
C(8)	100(2)	79(2)	58(1)	-4(1)	11(1)	-28(1)
C(9)	109(2)	64(1)	77(1)	-19(1)	39(1)	-14(1)
C(10)	73(1)	67(1)	80(1)	-15(1)	28(1)	-7(1)
C(11)	55(1)	64(1)	86(1)	-8(1)	27(1)	-11(1)
C(12)	73(1)	70(1)	74(1)	-1(1)	28(1)	-20(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C12 H14 N4 O2

O(1)-C(2)	1.4285(19)	N(3)-N(2)-N(1)	105.21(19)
O(1)-C(3)	1.443(2)	N(2)-N(3)-N(4)	111.39(16)
O(2)-C(12)	1.403(2)	C(1)-N(4)-N(3)	105.44(18)
N(1)-C(1)	1.321(2)	N(4)-C(1)-N(1)	108.66(17)
N(1)-N(2)	1.355(2)	N(4)-C(1)-C(2)	129.67(19)
N(1)-C(4)	1.459(2)	N(1)-C(1)-C(2)	121.64(15)
N(2)-N(3)	1.294(3)	O(1)-C(2)-C(1)	109.17(15)
N(3)-N(4)	1.358(3)	O(1)-C(2)-C(5)	107.33(13)
N(4)-C(1)	1.320(2)	C(1)-C(2)-C(5)	111.51(14)
C(1)-C(2)	1.493(3)	O(1)-C(3)-C(4)	108.53(15)
C(2)-C(5)	1.515(2)	O(1)-C(3)-C(11)	106.50(14)
C(3)-C(4)	1.503(3)	C(4)-C(3)-C(11)	112.43(16)
C(3)-C(11)	1.515(2)	N(1)-C(4)-C(3)	106.46(16)
C(5)-C(10)	1.369(2)	C(10)-C(5)-C(6)	119.26(18)
C(5)-C(6)	1.371(3)	C(10)-C(5)-C(2)	119.92(18)
C(6)-C(7)	1.392(3)	C(6)-C(5)-C(2)	120.81(17)
C(7)-C(8)	1.364(3)	C(5)-C(6)-C(7)	120.7(2)
C(8)-C(9)	1.365(3)	C(8)-C(7)-C(6)	119.4(2)
C(9)-C(10)	1.383(3)	C(7)-C(8)-C(9)	120.1(2)
C(11)-C(12)	1.499(3)	C(8)-C(9)-C(10)	120.5(2)
		C(5)-C(10)-C(9)	120.1(2)
C(2)-O(1)-C(3)	113.80(13)	C(12)-C(11)-C(3)	112.56(16)
C(1)-N(1)-N(2)	109.30(17)	O(2)-C(12)-C(11)	112.99(17)
C(1)-N(1)-C(4)	125.40(16)		
N(2)-N(1)-C(4)	125.30(19)		

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C12 H14 N4 O2.

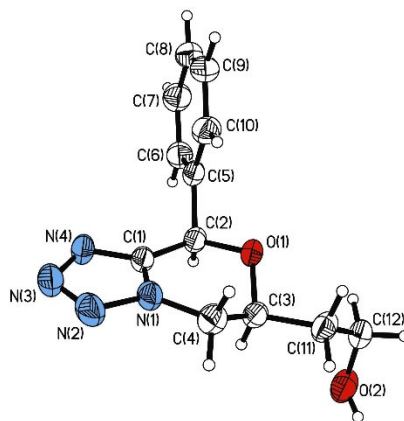
C(1)-N(1)-N(2)-N(3)	0.6(2)
C(4)-N(1)-N(2)-N(3)	-179.32(18)
N(1)-N(2)-N(3)-N(4)	-0.5(2)
N(2)-N(3)-N(4)-C(1)	0.2(2)
N(3)-N(4)-C(1)-N(1)	0.2(2)
N(3)-N(4)-C(1)-C(2)	177.99(18)
N(2)-N(1)-C(1)-N(4)	-0.5(2)
C(4)-N(1)-C(1)-N(4)	179.42(16)
N(2)-N(1)-C(1)-C(2)	-178.52(15)
C(4)-N(1)-C(1)-C(2)	1.4(3)
C(3)-O(1)-C(2)-C(1)	45.67(18)
C(3)-O(1)-C(2)-C(5)	166.67(14)
N(4)-C(1)-C(2)-O(1)	171.01(17)
N(1)-C(1)-C(2)-O(1)	-11.5(2)
N(4)-C(1)-C(2)-C(5)	52.6(2)
N(1)-C(1)-C(2)-C(5)	-129.89(18)
C(2)-O(1)-C(3)-C(4)	-70.05(19)
C(2)-O(1)-C(3)-C(11)	168.68(14)
C(1)-N(1)-C(4)-C(3)	-22.2(2)
N(2)-N(1)-C(4)-C(3)	157.69(17)
O(1)-C(3)-C(4)-N(1)	52.88(19)
C(11)-C(3)-C(4)-N(1)	170.43(15)
O(1)-C(2)-C(5)-C(10)	-49.5(2)
C(1)-C(2)-C(5)-C(10)	70.0(2)
O(1)-C(2)-C(5)-C(6)	131.41(18)
C(1)-C(2)-C(5)-C(6)	-109.1(2)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.9(3)
C(2)-C(5)-C(6)-C(7)	178.20(17)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.0(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.2(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.5(3)
C(6)-C(5)-C(10)-C(9)	-0.3(3)
C(2)-C(5)-C(10)-C(9)	-179.44(17)
C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	1.5(3)
O(1)-C(3)-C(11)-C(12)	-72.1(2)
C(4)-C(3)-C(11)-C(12)	169.20(17)
C(3)-C(11)-C(12)-O(2)	-66.6(2)

Table 7. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] related to the hydrogen bonding for C12 H14 N4 O2.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
O(2)-H(2)	N(4) #1	0.82	2.11	2.885(2)	158.6

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x-1/2, y-1/2, z$



ORTEP view of the C12 H14 N4 O2 compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

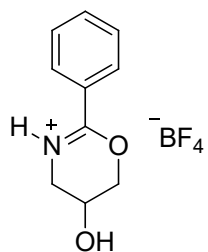
- Ahmed, F.R., Hall, S.R., Pippy, M.E. and Huber, C.P. (1973).
NRC Crystallographic Computer Programs for the IBM/360.
Accession Nos. 133-147 in J. Appl. Cryst. 6, 309-346.
- Enraf-Nonius (1989). CAD-4 Software, Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, Holland.
- Gabe, E.J., Le Page, Y., Charland, J.-P., Lee, F.L. and White, P.S. (1989). J.
Appl. Cryst. 22, 384-387.
- International Tables for Crystallography (1992). Vol. C. Tables 4.2.6.8 and
6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures
Univ. of Gottingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal
Structures. Univ. of Gottingen, Germany.
- SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single
Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Spek, A.L. (2000). PLATON, Molecular Geometry Program, 2000 version.
University of Utrecht, Utrecht, Holland.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₁₀ H₁₂ B F₄ N O₂ COMPOUND (han385)

Equipe Hanessian

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



C₁₀H₁₂BF₄NO₂

2.176

Racemic

Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction
Université de Montréal by Francine Bélanger-Gariépy.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₁₀ H₁₂ B F₄ N O₂.

Identification code	han385
Empirical formula	C ₁₀ H ₁₂ B F ₄ N O ₂
Formula weight	265.02
Temperature	100(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 49.1792(9) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 5.57820(10) Å $\beta = 92.2260(10)^\circ$ c = 16.3067(3) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	4470.06(14) Å ³
Z	16
Density (calculated)	1.575 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.332 mm ⁻¹
F(000)	2176
Crystal size	0.45 x 0.30 x 0.12 mm
Theta range for data collection	0.90 to 72.97°
Index ranges	-61 ≤ h ≤ 60, -6 ≤ k ≤ 6, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	36159
Independent reflections	8759 [R _{int} = 0.033]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8900 and 0.7300
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8759 / 0 / 653
Goodness-of-fit on F ²	1.059
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0937, wR ₂ = 0.2876
R indices (all data)	R ₁ = 0.1393, wR ₂ = 0.3169

Largest diff. peak and hole

1.627 and -0.523 e/Å³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for C10 H12 B F4 N O2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
C(11)	4441(1)	10034(8)	2950(3)	14(1)
N(12)	4241(1)	8697(7)	3168(2)	21(1)
C(13)	3971(1)	8661(10)	2776(3)	24(1)
C(14)	3990(1)	9533(8)	1897(3)	18(1)
C(15)	4147(1)	11869(8)	1916(3)	19(1)
O(16)	4417(1)	11540(5)	2328(2)	16(1)
O(141)	4132(1)	7716(6)	1466(2)	19(1)
C(111)	4717(1)	9949(8)	3338(3)	13(1)
C(112)	4798(1)	7995(8)	3830(3)	18(1)
C(113)	5058(1)	7942(9)	4184(3)	21(1)
C(114)	5238(1)	9837(9)	4058(3)	21(1)
C(115)	5155(1)	11758(8)	3568(3)	18(1)
C(116)	4900(1)	11798(8)	3196(3)	16(1)
C(21)	560(1)	9527(7)	2032(3)	11(1)
N(22)	766(1)	10638(6)	1759(2)	13(1)
C(23)	1038(1)	10648(8)	2152(3)	16(1)
C(24)	1016(1)	10062(8)	3052(3)	15(1)
C(25)	845(1)	7805(8)	3115(3)	18(1)
O(26)	576(1)	8187(5)	2704(2)	14(1)
O(241)	887(1)	12047(5)	3431(2)	18(1)
C(211)	282(1)	9692(7)	1658(3)	10(1)
C(212)	204(1)	11670(8)	1180(3)	13(1)
C(213)	-56(1)	11786(8)	830(3)	16(1)
C(214)	-239(1)	9923(8)	952(3)	17(1)
C(215)	-161(1)	7973(8)	1435(3)	17(1)
C(216)	95(1)	7862(8)	1799(3)	15(1)
C(31)	1939(1)	5076(8)	5430(3)	14(1)
N(32)	1744(1)	3695(7)	5664(2)	17(1)
C(33)	1470(1)	3632(9)	5270(3)	21(1)
C(34)	1490(1)	4501(8)	4394(3)	17(1)
C(35)	1641(1)	6864(8)	4416(3)	18(1)
O(36)	1910(1)	6576(5)	4826(2)	16(1)
O(341)	1626(1)	2703(6)	3954(2)	19(1)
C(311)	2215(1)	5027(8)	5831(3)	14(1)
C(312)	2300(1)	3134(8)	6337(3)	19(1)
C(313)	2562(1)	3153(9)	6689(3)	21(1)
C(314)	2736(1)	5068(9)	6549(3)	20(1)
C(315)	2651(1)	6954(8)	6038(3)	18(1)
C(316)	2389(1)	6950(8)	5679(3)	15(1)
C(41)	3057(1)	4681(8)	9539(3)	13(1)
N(42)	3267(1)	5792(7)	9261(2)	17(1)
C(43)	3540(1)	5754(9)	9668(3)	19(1)
C(44)	3508(1)	5133(8)	10566(3)	17(1)
C(45)	3338(1)	2891(8)	10601(3)	18(1)

O(46)	3073(1)	3306(5)	10180(2)	16(1)
O(441)	3386(1)	7108(6)	10953(2)	19(1)
C(411)	2784(1)	4907(8)	9143(3)	13(1)
C(412)	2711(1)	6894(8)	8669(3)	17(1)
C(413)	2447(1)	7050(9)	8322(3)	20(1)
C(414)	2262(1)	5211(9)	8443(3)	19(1)
C(415)	2334(1)	3226(8)	8923(3)	18(1)
C(416)	2596(1)	3059(8)	9276(3)	15(1)
B(1)	4159(1)	3657(11)	4637(4)	23(1)
F(11)	4382(1)	4732(7)	5016(2)	53(1)
F(12)	4185(1)	1129(5)	4798(2)	32(1)
F(13)	3923(1)	4352(6)	4996(2)	40(1)
F(14)	4152(1)	4023(6)	3804(2)	44(1)
B(2)	838(1)	15595(9)	432(3)	15(1)
F(21)	823(1)	13131(5)	185(2)	30(1)
F(22)	601(1)	16696(6)	181(2)	45(1)
F(23)	1057(1)	16601(6)	50(2)	39(1)
F(24)	869(1)	15595(5)	1268(2)	39(1)
B(3)	1663(1)	-1364(10)	7141(3)	18(1)
F(31)	1887(1)	-239(6)	7490(2)	52(1)
F(32)	1683(1)	-3810(5)	7291(2)	28(1)
F(33)	1430(1)	-493(6)	7485(2)	31(1)
F(34)	1657(1)	-951(6)	6295(2)	44(1)
B(4)	3340(1)	10706(11)	7919(4)	22(1)
F(41)	3321(1)	8233(5)	7687(2)	36(1)
F(42)	3107(1)	11833(7)	7701(2)	53(1)
F(43)	3560(1)	11593(7)	7531(2)	46(1)
F(44)	3379(1)	10713(5)	8763(2)	38(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C10 H12 B F4 N O2.

	x	y	z	U_{eq}
H(12)	4272	7731	3589	32
H(13A)	3848	9714	3078	28
H(13B)	3897	7012	2780	28
H(14)	3804	9777	1642	22
H(15A)	4169	12443	1348	23
H(15B)	4043	13097	2212	23
H(141)	4173	8242	1005	29
H(112)	4676	6715	3919	22
H(113)	5115	6616	4514	25
H(114)	5416	9810	4305	25
H(115)	5276	13058	3490	22
H(116)	4848	13085	2842	19
H(22)	741	11458	1301	20
H(23A)	1123	12245	2090	19
H(23B)	1154	9445	1888	19
H(24)	1201	9794	3312	18
H(25A)	938	6449	2854	21
H(25B)	822	7401	3700	21
H(241)	844	11662	3907	27
H(212)	329	12934	1096	16
H(213)	-110	13133	507	20
H(214)	-417	9989	705	21
H(215)	-286	6704	1515	20
H(216)	145	6549	2143	18
H(32)	1778	2740	6086	25
H(33A)	1346	4678	5572	25
H(33B)	1398	1977	5276	25
H(34)	1303	4743	4144	20
H(35A)	1662	7450	3849	21
H(35B)	1535	8069	4714	21
H(341)	1602	2945	3448	28
H(312)	2180	1842	6440	23
H(313)	2623	1855	7026	25
H(314)	2913	5093	6802	23
H(315)	2771	8240	5934	21
H(316)	2329	8236	5335	18
H(42)	3245	6616	8803	26
H(43A)	3627	7341	9619	23
H(43B)	3655	4543	9406	23
H(44)	3691	4824	10832	20
H(45A)	3433	1554	10333	21
H(45B)	3312	2444	11180	21
H(441)	3404	6957	11465	29
H(412)	2839	8134	8583	21
H(413)	2394	8410	8003	24
H(414)	2084	5310	8195	23
H(415)	2205	1993	9010	21
H(416)	2648	1712	9604	18

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C10 H12 B F4 N O2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(11)	15(2)	14(2)	12(2)	-2(2)	4(2)	-3(2)
N(12)	21(2)	25(2)	17(2)	3(2)	5(2)	-2(2)
C(13)	17(3)	32(3)	22(3)	0(2)	5(2)	-4(2)
C(14)	15(2)	19(2)	20(2)	-2(2)	2(2)	3(2)
C(15)	16(3)	22(2)	19(3)	0(2)	-2(2)	3(2)
O(16)	15(2)	15(2)	17(2)	3(1)	-1(1)	2(1)
O(141)	23(2)	15(2)	20(2)	-1(1)	4(1)	2(1)
C(111)	19(3)	13(2)	8(2)	1(2)	5(2)	5(2)
C(112)	20(3)	16(2)	18(2)	2(2)	4(2)	1(2)
C(113)	27(3)	21(2)	16(2)	5(2)	3(2)	7(2)
C(114)	11(2)	30(3)	21(3)	-4(2)	-1(2)	1(2)
C(115)	19(3)	19(2)	17(2)	1(2)	7(2)	-3(2)
C(116)	15(2)	16(2)	17(2)	-2(2)	7(2)	0(2)
C(21)	14(2)	6(2)	13(2)	-4(2)	0(2)	1(2)
N(22)	16(2)	10(2)	13(2)	3(1)	2(2)	3(1)
C(23)	15(2)	17(2)	15(2)	1(2)	2(2)	0(2)
C(24)	14(2)	16(2)	16(2)	0(2)	2(2)	1(2)
C(25)	19(3)	19(2)	15(2)	2(2)	1(2)	4(2)
O(26)	13(2)	15(2)	15(2)	5(1)	0(1)	0(1)
O(241)	24(2)	14(2)	17(2)	-1(1)	2(1)	-2(1)
C(211)	14(2)	6(2)	9(2)	1(2)	4(2)	2(2)
C(212)	14(2)	13(2)	13(2)	1(2)	3(2)	3(2)
C(213)	18(3)	19(2)	13(2)	2(2)	4(2)	3(2)
C(214)	10(2)	26(3)	15(2)	-5(2)	1(2)	2(2)
C(215)	18(3)	18(2)	14(2)	-4(2)	7(2)	-4(2)
C(216)	16(2)	13(2)	17(2)	2(2)	8(2)	-3(2)
C(31)	18(3)	13(2)	11(2)	-3(2)	7(2)	0(2)
N(32)	14(2)	17(2)	18(2)	2(2)	5(2)	-2(2)
C(33)	15(2)	22(2)	27(3)	3(2)	9(2)	-1(2)
C(34)	16(2)	19(2)	15(2)	0(2)	1(2)	5(2)
C(35)	14(2)	15(2)	23(3)	1(2)	-2(2)	4(2)
O(36)	19(2)	12(2)	17(2)	5(1)	1(1)	-3(1)
O(341)	24(2)	17(2)	16(2)	-4(1)	0(1)	4(1)
C(311)	16(2)	12(2)	15(2)	-3(2)	6(2)	-1(2)
C(312)	22(3)	17(2)	19(3)	3(2)	5(2)	-3(2)
C(313)	23(3)	25(3)	16(2)	1(2)	2(2)	3(2)
C(314)	18(3)	27(3)	13(2)	-2(2)	1(2)	4(2)
C(315)	15(2)	17(2)	20(2)	-1(2)	1(2)	-1(2)
C(316)	15(2)	14(2)	16(2)	0(2)	3(2)	-2(2)
C(41)	17(3)	12(2)	11(2)	-1(2)	4(2)	1(2)
N(42)	9(2)	28(2)	15(2)	4(2)	3(2)	-2(2)
C(43)	14(2)	28(3)	17(2)	4(2)	4(2)	0(2)
C(44)	11(2)	25(2)	13(2)	3(2)	-1(2)	1(2)
C(45)	15(2)	17(2)	21(3)	-1(2)	-3(2)	4(2)
O(46)	19(2)	12(2)	16(2)	4(1)	0(1)	-2(1)
O(441)	25(2)	17(2)	15(2)	-1(1)	1(1)	2(1)
C(411)	11(2)	13(2)	14(2)	-5(2)	6(2)	-1(2)

C (412)	15 (2)	18 (2)	20 (3)	3 (2)	5 (2)	0 (2)
C (413)	19 (3)	23 (2)	17 (2)	0 (2)	0 (2)	7 (2)
C (414)	17 (3)	28 (3)	13 (2)	-4 (2)	1 (2)	3 (2)
C (415)	12 (2)	18 (2)	22 (3)	-3 (2)	0 (2)	-1 (2)
C (416)	13 (2)	18 (2)	14 (2)	-3 (2)	4 (2)	-3 (2)
B (1)	19 (3)	30 (3)	21 (3)	-7 (2)	4 (2)	0 (2)
F (11)	38 (2)	61 (2)	60 (2)	-14 (2)	10 (2)	-19 (2)
F (12)	39 (2)	30 (2)	25 (2)	4 (1)	-1 (1)	7 (1)
F (13)	26 (2)	60 (2)	32 (2)	2 (2)	5 (1)	8 (2)
F (14)	80 (3)	32 (2)	21 (2)	6 (1)	11 (2)	11 (2)
B (2)	16 (3)	10 (2)	18 (3)	2 (2)	5 (2)	1 (2)
F (21)	50 (2)	17 (1)	24 (2)	-2 (1)	7 (1)	-6 (1)
F (22)	29 (2)	53 (2)	52 (2)	19 (2)	2 (2)	17 (2)
F (23)	30 (2)	34 (2)	54 (2)	17 (2)	9 (2)	-11 (1)
F (24)	81 (3)	19 (2)	18 (2)	0 (1)	-5 (2)	6 (2)
B (3)	19 (3)	23 (3)	13 (3)	2 (2)	5 (2)	2 (2)
F (31)	38 (2)	46 (2)	73 (3)	-16 (2)	10 (2)	-22 (2)
F (32)	38 (2)	22 (1)	24 (2)	5 (1)	2 (1)	4 (1)
F (33)	27 (2)	38 (2)	30 (2)	-3 (1)	6 (1)	8 (1)
F (34)	80 (3)	34 (2)	18 (2)	10 (1)	15 (2)	17 (2)
B (4)	14 (3)	32 (3)	19 (3)	-8 (2)	4 (2)	0 (2)
F (41)	48 (2)	32 (2)	27 (2)	-3 (1)	6 (1)	-8 (1)
F (42)	33 (2)	78 (3)	50 (2)	19 (2)	2 (2)	22 (2)
F (43)	29 (2)	62 (2)	47 (2)	18 (2)	8 (2)	-14 (2)
F (44)	73 (3)	24 (2)	16 (2)	-2 (1)	2 (2)	2 (2)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C10 H12 B F4 N O2

C(11)-N(12)	1.294 (6)	C(415)-C(416)	1.396 (6)
C(11)-O(16)	1.318 (5)	B(1)-F(14)	1.372 (6)
C(11)-C(111)	1.475 (6)	B(1)-F(13)	1.372 (6)
N(12)-C(13)	1.451 (6)	B(1)-F(11)	1.375 (6)
C(13)-C(14)	1.519 (6)	B(1)-F(12)	1.439 (7)
C(14)-O(141)	1.430 (5)	B(2)-F(24)	1.366 (6)
C(14)-C(15)	1.513 (6)	B(2)-F(22)	1.367 (6)
C(15)-O(16)	1.478 (5)	B(2)-F(23)	1.382 (6)
C(111)-C(116)	1.394 (6)	B(2)-F(21)	1.433 (5)
C(111)-C(112)	1.403 (6)	B(3)-F(31)	1.370 (6)
C(112)-C(113)	1.382 (7)	B(3)-F(33)	1.385 (6)
C(113)-C(114)	1.398 (7)	B(3)-F(32)	1.389 (6)
C(114)-C(115)	1.388 (7)	B(3)-F(34)	1.398 (6)
C(115)-C(116)	1.372 (7)	B(4)-F(42)	1.344 (6)
C(21)-N(22)	1.280 (6)	B(4)-F(43)	1.366 (6)
C(21)-O(26)	1.326 (5)	B(4)-F(44)	1.383 (6)
C(21)-C(211)	1.479 (6)	B(4)-F(41)	1.432 (6)
N(22)-C(23)	1.462 (5)		
C(23)-C(24)	1.512 (6)	N(12)-C(11)-O(16)	122.2 (4)
C(24)-O(241)	1.427 (5)	N(12)-C(11)-C(111)	124.0 (4)
C(24)-C(25)	1.519 (6)	O(16)-C(11)-C(111)	113.8 (4)
C(25)-O(26)	1.477 (5)	C(11)-N(12)-C(13)	125.3 (4)
C(211)-C(212)	1.397 (6)	N(12)-C(13)-C(14)	108.9 (4)
C(211)-C(216)	1.400 (6)	O(141)-C(14)-C(15)	111.3 (4)
C(212)-C(213)	1.379 (6)	O(141)-C(14)-C(13)	106.6 (4)
C(213)-C(214)	1.395 (6)	C(15)-C(14)-C(13)	107.8 (4)
C(214)-C(215)	1.389 (6)	O(16)-C(15)-C(14)	110.5 (4)
C(215)-C(216)	1.372 (6)	C(11)-O(16)-C(15)	118.8 (3)
C(31)-O(36)	1.296 (5)	C(116)-C(111)-C(112)	119.8 (4)
C(31)-N(32)	1.301 (6)	C(116)-C(111)-C(11)	119.6 (4)
C(31)-C(311)	1.481 (6)	C(112)-C(111)-C(11)	120.5 (4)
N(32)-C(33)	1.468 (6)	C(113)-C(112)-C(111)	119.7 (4)
C(33)-C(34)	1.516 (6)	C(112)-C(113)-C(114)	120.1 (4)
C(34)-O(341)	1.416 (5)	C(115)-C(114)-C(113)	119.7 (5)
C(34)-C(35)	1.514 (6)	C(116)-C(115)-C(114)	120.7 (4)
C(35)-O(36)	1.467 (5)	C(115)-C(116)-C(111)	120.0 (4)
C(311)-C(312)	1.395 (6)	N(22)-C(21)-O(26)	122.7 (4)
C(311)-C(316)	1.400 (6)	N(22)-C(21)-C(211)	123.9 (4)
C(312)-C(313)	1.391 (7)	O(26)-C(21)-C(211)	113.4 (4)
C(313)-C(314)	1.392 (7)	C(21)-N(22)-C(23)	124.9 (4)
C(314)-C(315)	1.396 (6)	N(22)-C(23)-C(24)	108.9 (4)
C(315)-C(316)	1.396 (6)	O(241)-C(24)-C(23)	107.6 (4)
C(41)-O(46)	1.296 (5)	O(241)-C(24)-C(25)	111.0 (4)
C(41)-N(42)	1.301 (6)	C(23)-C(24)-C(25)	107.8 (4)
C(41)-C(411)	1.475 (6)	O(26)-C(25)-C(24)	109.8 (4)
N(42)-C(43)	1.473 (6)	C(21)-O(26)-C(25)	118.6 (3)
C(43)-C(44)	1.519 (6)	C(212)-C(211)-C(216)	119.9 (4)
C(44)-O(441)	1.416 (5)	C(212)-C(211)-C(21)	120.7 (4)
C(44)-C(45)	1.506 (6)	C(216)-C(211)-C(21)	119.4 (4)
C(45)-O(46)	1.468 (5)	C(213)-C(212)-C(211)	119.9 (4)
C(411)-C(412)	1.390 (6)	C(212)-C(213)-C(214)	120.0 (4)
C(411)-C(416)	1.405 (6)	C(215)-C(214)-C(213)	119.9 (4)
C(412)-C(413)	1.398 (6)	C(216)-C(215)-C(214)	120.6 (4)
C(413)-C(414)	1.391 (7)	C(215)-C(216)-C(211)	119.7 (4)
C(414)-C(415)	1.395 (6)	O(36)-C(31)-N(32)	123.0 (4)

O(36)-C(31)-C(311)	114.8(4)	C(414)-C(413)-C(412)	120.0(4)
N(32)-C(31)-C(311)	122.2(4)	C(413)-C(414)-C(415)	120.7(5)
C(31)-N(32)-C(33)	124.1(4)	C(414)-C(415)-C(416)	119.7(4)
N(32)-C(33)-C(34)	108.4(4)	C(415)-C(416)-C(411)	119.2(4)
O(341)-C(34)-C(35)	112.8(4)	F(14)-B(1)-F(13)	113.1(5)
O(341)-C(34)-C(33)	107.4(4)	F(14)-B(1)-F(11)	111.5(5)
C(35)-C(34)-C(33)	107.7(4)	F(13)-B(1)-F(11)	110.8(5)
O(36)-C(35)-C(34)	110.5(4)	F(14)-B(1)-F(12)	108.9(4)
C(31)-O(36)-C(35)	119.2(4)	F(13)-B(1)-F(12)	105.7(4)
C(312)-C(311)-C(316)	120.8(4)	F(11)-B(1)-F(12)	106.3(5)
C(312)-C(311)-C(31)	121.6(4)	F(24)-B(2)-F(22)	111.1(4)
C(316)-C(311)-C(31)	117.5(4)	F(24)-B(2)-F(23)	113.0(5)
C(313)-C(312)-C(311)	119.4(4)	F(22)-B(2)-F(23)	110.6(4)
C(312)-C(313)-C(314)	120.2(4)	F(24)-B(2)-F(21)	106.4(4)
C(313)-C(314)-C(315)	120.3(5)	F(22)-B(2)-F(21)	108.2(4)
C(316)-C(315)-C(314)	120.0(4)	F(23)-B(2)-F(21)	107.2(4)
C(315)-C(316)-C(311)	119.2(4)	F(31)-B(3)-F(33)	109.6(4)
O(46)-C(41)-N(42)	122.7(4)	F(31)-B(3)-F(32)	109.2(4)
O(46)-C(41)-C(411)	115.4(4)	F(33)-B(3)-F(32)	109.0(4)
N(42)-C(41)-C(411)	121.9(4)	F(31)-B(3)-F(34)	108.8(4)
C(41)-N(42)-C(43)	123.9(4)	F(33)-B(3)-F(34)	110.7(4)
N(42)-C(43)-C(44)	108.1(4)	F(32)-B(3)-F(34)	109.5(4)
O(441)-C(44)-C(45)	112.6(4)	F(42)-B(4)-F(43)	113.0(5)
O(441)-C(44)-C(43)	108.3(4)	F(42)-B(4)-F(44)	110.1(4)
C(45)-C(44)-C(43)	107.6(4)	F(43)-B(4)-F(44)	112.3(5)
O(46)-C(45)-C(44)	109.6(4)	F(42)-B(4)-F(41)	109.5(5)
C(41)-O(46)-C(45)	119.6(4)	F(43)-B(4)-F(41)	105.8(4)
C(412)-C(411)-C(416)	121.0(4)	F(44)-B(4)-F(41)	105.7(4)
C(412)-C(411)-C(41)	121.5(4)		
C(416)-C(411)-C(41)	117.5(4)		
C(411)-C(412)-C(413)	119.3(4)		

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C10 H12 B F4 N O2.

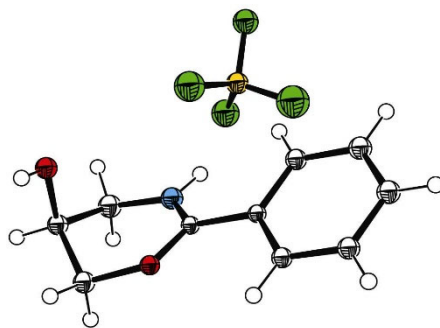
O(16)-C(11)-N(12)-C(13)	-0.1(7)	N(32)-C(31)-C(311)-C(312)	16.0(7)
C(111)-C(11)-N(12)-C(13)	-177.1(4)	O(36)-C(31)-C(311)-C(316)	16.2(6)
C(11)-N(12)-C(13)-C(14)	24.1(7)	N(32)-C(31)-C(311)-C(316)	-164.5(4)
N(12)-C(13)-C(14)-O(141)	69.3(5)	C(316)-C(311)-C(312)-C(313)	-0.5(7)
N(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-50.3(5)	C(31)-C(311)-C(312)-C(313)	179.0(4)
O(141)-C(14)-C(15)-O(16)	-59.9(5)	C(311)-C(312)-C(313)-C(314)	1.2(7)
C(13)-C(14)-C(15)-O(16)	56.7(5)	C(312)-C(313)-C(314)-C(315)	-1.6(7)
N(12)-C(11)-O(16)-C(15)	5.7(6)	C(313)-C(314)-C(315)-C(316)	1.4(7)
C(111)-C(11)-O(16)-C(15)	-177.1(3)	C(314)-C(315)-C(316)-C(311)	-0.7(7)
C(14)-C(15)-O(16)-C(11)	-35.1(5)	C(312)-C(311)-C(316)-C(315)	0.3(7)
N(12)-C(11)-C(111)-C(116)	-165.4(4)	C(31)-C(311)-C(316)-C(311)	-179.2(4)
O(16)-C(11)-C(111)-C(116)	17.4(6)	O(46)-C(41)-N(42)-C(43)	-4.3(7)
N(12)-C(11)-C(111)-C(112)	16.2(7)	C(411)-C(41)-N(42)-C(43)	175.7(4)
O(16)-C(11)-C(111)-C(112)	-161.0(4)	C(41)-N(42)-C(43)-C(44)	-22.1(6)
C(116)-C(111)-C(112)-C(113)	1.3(7)	N(42)-C(43)-C(44)-O(441)	-70.3(5)
C(11)-C(111)-C(112)-C(113)	179.6(4)	N(42)-C(43)-C(44)-C(45)	51.7(5)
C(111)-C(112)-C(113)-C(114)	0.6(7)	O(441)-C(44)-C(45)-O(46)	60.5(5)
C(112)-C(113)-C(114)-C(115)	-0.7(7)	C(43)-C(44)-C(45)-O(46)	-58.8(5)
C(113)-C(114)-C(115)-C(116)	-1.1(7)	N(42)-C(41)-O(46)-C(45)	-2.4(6)
C(114)-C(115)-C(116)-C(111)	2.9(7)	C(411)-C(41)-O(46)-C(45)	177.7(3)
C(112)-C(111)-C(116)-C(115)	-3.0(7)	C(44)-C(45)-O(46)-C(41)	35.0(5)
C(11)-C(111)-C(116)-C(115)	178.6(4)	O(46)-C(41)-C(411)-C(412)	155.6(4)
O(26)-C(21)-N(22)-C(23)	-1.9(7)	N(42)-C(41)-C(411)-C(412)	-24.3(7)
C(211)-C(21)-N(22)-C(23)	175.2(4)	O(46)-C(41)-C(411)-C(416)	-22.9(6)
C(21)-N(22)-C(23)-C(24)	-22.7(6)	N(42)-C(41)-C(411)-C(416)	157.1(4)
N(22)-C(23)-C(24)-O(241)	-69.3(4)	C(416)-C(411)-C(412)-C(413)	0.0(7)
N(22)-C(23)-C(24)-C(25)	50.5(5)	C(41)-C(411)-C(412)-C(411)	-178.5(4)
O(241)-C(24)-C(25)-O(26)	59.9(5)	C(411)-C(412)-C(413)-C(414)	-0.8(7)
C(23)-C(24)-C(25)-O(26)	-57.7(5)	C(412)-C(413)-C(414)-C(415)	1.4(7)
N(22)-C(21)-O(26)-C(25)	-5.0(6)	C(413)-C(414)-C(415)-C(416)	-1.1(7)
C(211)-C(21)-O(26)-C(25)	177.6(3)	C(414)-C(415)-C(416)-C(411)	0.2(7)
C(24)-C(25)-O(26)-C(21)	35.7(5)	C(412)-C(411)-C(416)-C(415)	0.3(7)
N(22)-C(21)-C(211)-C(212)	-23.3(6)	C(41)-C(411)-C(416)-C(415)	178.9(4)
O(26)-C(21)-C(211)-C(212)	154.0(4)		
N(22)-C(21)-C(211)-C(216)	157.8(4)		
O(26)-C(21)-C(211)-C(216)	-24.9(5)		
C(216)-C(211)-C(212)-C(213)	-1.6(6)		
C(21)-C(211)-C(212)-C(213)	179.4(4)		
C(211)-C(212)-C(213)-C(214)	-0.2(7)		
C(212)-C(213)-C(214)-C(215)	0.9(7)		
C(213)-C(214)-C(215)-C(216)	0.3(7)		
C(214)-C(215)-C(216)-C(211)	-2.1(7)		
C(212)-C(211)-C(216)-C(215)	2.8(6)		
C(21)-C(211)-C(216)-C(211)	-178.2(4)		
O(36)-C(31)-N(32)-C(33)	1.1(7)		
C(311)-C(31)-N(32)-C(33)	-178.1(4)		
C(31)-N(32)-C(33)-C(34)	24.2(6)		
N(32)-C(33)-C(34)-O(341)	70.7(5)		
N(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-51.0(5)		
O(341)-C(34)-C(35)-O(36)	-61.0(5)		
C(33)-C(34)-C(35)-O(36)	57.3(5)		
N(32)-C(31)-O(36)-C(35)	4.1(6)		
C(311)-C(31)-O(36)-C(35)	-176.6(4)		
C(34)-C(35)-O(36)-C(31)	-34.5(5)		
O(36)-C(31)-C(311)-C(312)	-163.3(4)		

Table 7. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C10 H12 B F4 N O2.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
N(12)-H(12)	F(14)	0.88	2.18	2.846(5)	131.9
O(141)-H(141)	F(11) #1	0.84	2.25	3.059(5)	162.1
O(141)-H(141)	F(13) #1	0.84	2.42	3.046(5)	131.8
N(22)-H(22)	F(21)	0.88	2.1	2.942(4)	160.5
N(22)-H(22)	F(24)	0.88	2.39	2.929(5)	119.5
O(241)-H(241)	F(21) #2	0.84	2.09	2.892(4)	158.2
N(32)-H(32)	F(34)	0.88	2.17	2.827(5)	130.7
O(341)-H(341)	F(33) #3	0.84	2.26	2.985(4)	144.9
O(341)-H(341)	F(31) #3	0.84	2.49	3.096(5)	129.7
N(42)-H(42)	F(41)	0.88	2.08	2.927(5)	161.6
N(42)-H(42)	F(44)	0.88	2.38	2.921(5)	119.9
O(441)-H(441)	F(41) #4	0.84	2.05	2.864(4)	162.1

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x, -y+3/2, z-1/2$ #2 $x, -y+5/2, z+1/2$
#3 $x, -y+1/2, z-1/2$ #4 $x, -y+3/2, z+1/2$



ORTEP view of the C10 H12 B F4 N O2 compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

International Tables for Crystallography (1992). Vol. C. Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

SAINT (1999) Release 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

SMART (1999) Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2000). PLATON, Molecular Geometry Program, 2000 version. University of Utrecht, Utrecht, Holland.

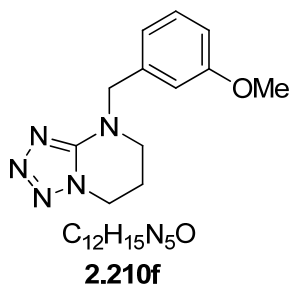
XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₁₂ H₁₅ N₅ O COMPOUND (HAN418)

Equipe Hanessian

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction
Université de Montréal by Dr. Michel Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C12 H15 N5 O.

Identification code	HAN418
Empirical formula	C12 H15 N5 O
Formula weight	245.29
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pca21
Unit cell dimensions	a = 13.763(3) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 13.041(2) Å $\beta = 90^\circ$ c = 6.8807(12) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	1234.9(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.319 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.731 mm ⁻¹
F(000)	520
Crystal size	0.22 x 0.12 x 0.06 mm
Theta range for data collection	3.39 to 69.01°
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -15 ≤ k ≤ 15, -8 ≤ l ≤ 8
Reflections collected	7949
Independent reflections	2026 [R _{int} = 0.034]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9300 and 0.5400
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2026 / 1 / 165
Goodness-of-fit on F ²	0.906
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0385, wR ₂ = 0.1115
R indices (all data)	R ₁ = 0.0397, wR ₂ = 0.1140
Absolute structure parameter	-0.2(4)

Extinction coefficient 0.0201(15)
Largest diff. peak and hole 0.146 and -0.168 e/Å³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for C12 H15 N5 O.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	3679(1)	-1013(1)	4581(3)	87(1)
N(1)	5042(1)	3258(1)	3157(3)	60(1)
N(2)	5565(1)	4963(1)	3442(2)	49(1)
N(3)	5156(1)	5904(1)	3600(3)	62(1)
N(4)	4239(1)	5760(1)	3541(3)	66(1)
N(5)	4012(1)	4748(1)	3359(3)	60(1)
C(1)	6054(1)	2947(1)	2923(3)	66(1)
C(2)	6725(1)	3656(2)	4029(3)	65(1)
C(3)	6599(1)	4759(1)	3430(3)	63(1)
C(4)	4856(1)	4268(1)	3295(2)	46(1)
C(5)	4291(2)	2559(1)	2480(4)	76(1)
C(6)	4008(1)	1777(1)	4006(3)	60(1)
C(7)	3709(1)	2085(2)	5838(4)	72(1)
C(8)	3421(2)	1365(2)	7190(4)	77(1)
C(9)	3427(2)	332(2)	6746(3)	71(1)
C(10)	3719(1)	21(1)	4907(3)	60(1)
C(11)	4018(1)	743(1)	3550(3)	57(1)
C(12)	3888(2)	-1376(2)	2690(4)	84(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C12 H15 N5 O.

	x	y	z	U_{eq}
H(1A)	6228	2958	1526	80
H(1B)	6138	2237	3403	80
H(2A)	6593	3591	5438	78
H(2B)	7406	3446	3798	78
H(3A)	6938	5219	4354	76
H(3B)	6871	4872	2115	76
H(5A)	4527	2196	1308	91
H(5B)	3709	2960	2107	91
H(7)	3702	2793	6164	86
H(8)	3216	1582	8443	93
H(9)	3234	-160	7688	85
H(11)	4231	526	2303	69
H(12A)	3396	-1120	1781	126
H(12B)	3881	-2127	2688	126
H(12C)	4530	-1132	2288	126

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C12 H15 N5 O.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

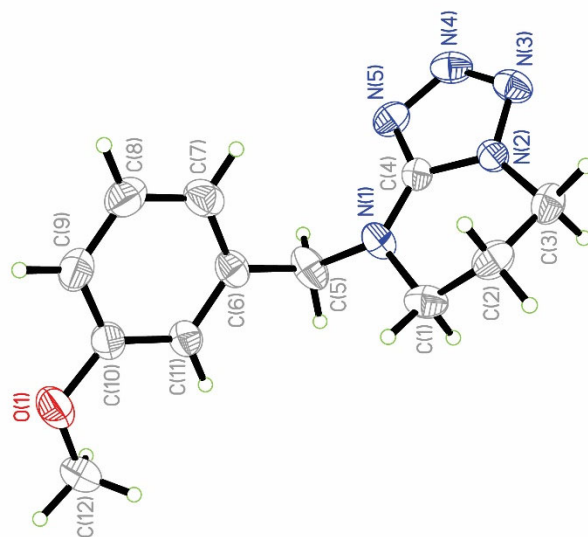
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	122(1)	52(1)	88(1)	7(1)	14(1)	-8(1)
N(1)	63(1)	44(1)	71(1)	-1(1)	-10(1)	-5(1)
N(2)	53(1)	46(1)	48(1)	-1(1)	0(1)	-3(1)
N(3)	85(1)	48(1)	54(1)	0(1)	-5(1)	6(1)
N(4)	78(1)	63(1)	57(1)	-3(1)	-3(1)	22(1)
N(5)	50(1)	75(1)	56(1)	2(1)	-1(1)	8(1)
C(1)	81(1)	57(1)	61(1)	-3(1)	-1(1)	19(1)
C(2)	52(1)	84(1)	60(1)	1(1)	-1(1)	12(1)
C(3)	48(1)	80(1)	61(1)	2(1)	0(1)	-9(1)
C(4)	46(1)	50(1)	43(1)	3(1)	-2(1)	-2(1)
C(5)	95(1)	57(1)	74(1)	3(1)	-27(1)	-18(1)
C(6)	57(1)	55(1)	67(1)	-3(1)	-11(1)	-9(1)
C(7)	67(1)	63(1)	85(1)	-15(1)	-8(1)	-5(1)
C(8)	66(1)	98(1)	68(1)	-20(1)	10(1)	-11(1)
C(9)	64(1)	82(1)	67(1)	3(1)	11(1)	-13(1)
C(10)	59(1)	56(1)	65(1)	4(1)	1(1)	-4(1)
C(11)	59(1)	55(1)	59(1)	0(1)	-2(1)	-6(1)
C(12)	98(1)	54(1)	100(2)	-12(1)	11(1)	2(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C12 H15 N5 O

O(1)-C(10)	1.369(2)	C(4)-N(2)-N(3)	108.54(13)
O(1)-C(12)	1.414(3)	C(4)-N(2)-C(3)	126.37(13)
N(1)-C(4)	1.345(2)	N(3)-N(2)-C(3)	125.09(13)
N(1)-C(5)	1.455(2)	N(4)-N(3)-N(2)	105.93(13)
N(1)-C(1)	1.460(2)	N(3)-N(4)-N(5)	111.86(13)
N(2)-C(4)	1.335(2)	C(4)-N(5)-N(4)	105.08(13)
N(2)-N(3)	1.3547(19)	N(1)-C(1)-C(2)	110.91(14)
N(2)-C(3)	1.449(2)	C(3)-C(2)-C(1)	112.12(15)
N(3)-N(4)	1.277(2)	N(2)-C(3)-C(2)	106.64(13)
N(4)-N(5)	1.363(2)	N(5)-C(4)-N(2)	108.59(14)
N(5)-C(4)	1.321(2)	N(5)-C(4)-N(1)	129.34(14)
C(1)-C(2)	1.511(3)	N(2)-C(4)-N(1)	122.05(13)
C(2)-C(3)	1.507(3)	N(1)-C(5)-C(6)	112.49(17)
C(5)-C(6)	1.515(3)	C(7)-C(6)-C(11)	119.45(18)
C(6)-C(7)	1.385(3)	C(7)-C(6)-C(5)	120.79(18)
C(6)-C(11)	1.385(2)	C(11)-C(6)-C(5)	119.73(19)
C(7)-C(8)	1.380(4)	C(8)-C(7)-C(6)	120.07(19)
C(8)-C(9)	1.381(3)	C(7)-C(8)-C(9)	120.9(2)
C(9)-C(10)	1.388(3)	C(8)-C(9)-C(10)	119.2(2)
C(10)-C(11)	1.388(3)	O(1)-C(10)-C(9)	115.20(19)
		O(1)-C(10)-C(11)	124.7(2)
C(10)-O(1)-C(12)	118.21(18)	C(9)-C(10)-C(11)	120.09(18)
C(4)-N(1)-C(5)	120.00(14)	C(6)-C(11)-C(10)	120.31(19)
C(4)-N(1)-C(1)	117.49(13)		
C(5)-N(1)-C(1)	117.98(16)		

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C12 H15 N5 O.

C (4) -N (2) -N (3) -N (4)	-0.2 (2)
C (3) -N (2) -N (3) -N (4)	179.66 (16)
N (2) -N (3) -N (4) -N (5)	0.3 (2)
N (3) -N (4) -N (5) -C (4)	-0.4 (2)
C (4) -N (1) -C (1) -C (2)	34.5 (2)
C (5) -N (1) -C (1) -C (2)	-169.29 (18)
N (1) -C (1) -C (2) -C (3)	-56.4 (2)
C (4) -N (2) -C (3) -C (2)	-22.3 (3)
N (3) -N (2) -C (3) -C (2)	157.91 (16)
C (1) -C (2) -C (3) -N (2)	48.1 (2)
N (4) -N (5) -C (4) -N (2)	0.24 (19)
N (4) -N (5) -C (4) -N (1)	178.71 (18)
N (3) -N (2) -C (4) -N (5)	-0.05 (19)
C (3) -N (2) -C (4) -N (5)	-179.88 (18)
N (3) -N (2) -C (4) -N (1)	-178.65 (17)
C (3) -N (2) -C (4) -N (1)	1.5 (3)
C (5) -N (1) -C (4) -N (5)	18.4 (3)
C (1) -N (1) -C (4) -N (5)	174.07 (19)
C (5) -N (1) -C (4) -N (2)	-163.31 (19)
C (1) -N (1) -C (4) -N (2)	-7.6 (2)
C (4) -N (1) -C (5) -C (6)	-117.53 (19)
C (1) -N (1) -C (5) -C (6)	86.9 (2)
N (1) -C (5) -C (6) -C (7)	54.8 (2)
N (1) -C (5) -C (6) -C (11)	-127.21 (18)
C (11) -C (6) -C (7) -C (8)	-0.2 (3)
C (5) -C (6) -C (7) -C (8)	177.77 (18)
C (6) -C (7) -C (8) -C (9)	0.1 (3)
C (7) -C (8) -C (9) -C (10)	-0.6 (3)
C (12) -O (1) -C (10) -C (9)	174.8 (2)
C (12) -O (1) -C (10) -C (11)	-4.9 (3)
C (8) -C (9) -C (10) -O (1)	-178.47 (19)
C (8) -C (9) -C (10) -C (11)	1.2 (3)
C (7) -C (6) -C (11) -C (10)	0.9 (2)
C (5) -C (6) -C (11) -C (10)	-177.14 (16)
O (1) -C (10) -C (11) -C (6)	178.28 (17)
C (9) -C (10) -C (11) -C (6)	-1.4 (3)



ORTEP view of the C₁₂ H₁₅ N₅ O compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

- Flack, H.D. (1983). *Acta Cryst.* A39, 876-881.
- Flack, H.D. and Schwarzenbach, D. (1988). *Acta Cryst.* A44, 499-506.
- International Tables for Crystallography (1992). Vol. C. Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- SAINT (1999) Release 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.
- SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- SMART (1999) Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Spek, A.L. (2000). PLATON, Molecular Geometry Program, 2000 version. University of Utrecht, Utrecht, Holland.
- XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

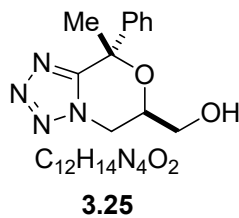
CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF

C₁₂ H₁₄ N₄ O₂ COMPOUND (benit5)

Equipe Hanessian

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



Racemic

Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction Université de Montréal by Benoît Deschênes Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C12 H14 N4 O2.

Identification code	benit5	
Empirical formula	C12 H14 N4 O2	
Formula weight	246.27	
Temperature	200K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 9.0740 (4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 8.3082 (4) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 31.4797 (14) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2373.21 (19) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.379 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.805 mm ⁻¹	
F(000)	1040	
Crystal size	0.29 x 0.23 x 0.18 mm	
Theta range for data collection	2.807 to 72.073°	
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11$, $-10 \leq k \leq 10$, $-38 \leq l \leq 37$	
Reflections collected	28235	
Independent reflections	2331 [R _{int} = 0.040]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8174 and 0.7440	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2331 / 0 / 166	
Goodness-of-fit on F ²	1.163	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0.0512, wR ₂ = 0.1176	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0527, wR ₂ = 0.1184	
Extinction coefficient	0.054 (2)	
Largest diff. peak and hole	0.251 and -0.395 e/Å ³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C12 H14 N4 O2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	3294 (1)	2320 (1)	3845 (1)	26 (1)
O(2)	650 (1)	4290 (1)	4522 (1)	41 (1)
N(1)	7206 (1)	3089 (2)	4046 (1)	35 (1)
N(2)	7563 (1)	3442 (2)	4458 (1)	39 (1)
N(3)	6394 (1)	3584 (2)	4692 (1)	35 (1)
N(4)	5245 (1)	3330 (1)	4430 (1)	27 (1)
C(1)	5753 (1)	3026 (2)	4041 (1)	26 (1)
C(2)	4726 (1)	2692 (1)	3674 (1)	25 (1)
C(3)	2786 (1)	3455 (1)	4158 (1)	25 (1)
C(4)	3699 (1)	3273 (2)	4561 (1)	28 (1)
C(5)	1177 (1)	3083 (2)	4243 (1)	30 (1)
C(6)	4638 (1)	4121 (1)	3367 (1)	26 (1)
C(7)	3577 (2)	4060 (2)	3048 (1)	34 (1)
C(8)	3496 (2)	5260 (2)	2742 (1)	41 (1)
C(9)	4469 (2)	6550 (2)	2755 (1)	42 (1)
C(10)	5498 (2)	6640 (2)	3076 (1)	42 (1)
C(11)	5589 (1)	5430 (2)	3382 (1)	35 (1)
C(12)	5230 (1)	1172 (2)	3442 (1)	33 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C12 H14 N4 O2.

	x	y	z	U_{eq}
H(2)	-256	4156	4564	61
H(3)	2885	4575	4045	30
H(4A)	3479	4158	4762	34
H(4B)	3478	2235	4702	34
H(5A)	610	3095	3974	36
H(5B)	1075	2007	4374	36
H(7)	2900	3188	3039	41
H(8)	2775	5200	2524	49
H(9)	4425	7365	2544	50
H(10)	6151	7533	3089	51
H(11)	6304	5501	3601	41
H(12A)	5331	289	3647	49
H(12B)	6182	1373	3306	49
H(12C)	4500	881	3226	49

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C12 H14 N4 O2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	23(1)	28(1)	27(1)	-3(1)	2(1)	-3(1)
O(2)	24(1)	41(1)	57(1)	-11(1)	11(1)	-1(1)
N(1)	23(1)	54(1)	30(1)	-2(1)	0(1)	1(1)
N(2)	24(1)	61(1)	32(1)	-3(1)	-4(1)	1(1)
N(3)	24(1)	52(1)	28(1)	-4(1)	-5(1)	0(1)
N(4)	22(1)	36(1)	23(1)	-2(1)	-1(1)	0(1)
C(1)	22(1)	32(1)	25(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C(2)	22(1)	30(1)	23(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(3)	22(1)	26(1)	27(1)	-2(1)	2(1)	0(1)
C(4)	22(1)	38(1)	26(1)	-3(1)	4(1)	0(1)
C(5)	22(1)	32(1)	36(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
C(6)	25(1)	31(1)	22(1)	-1(1)	4(1)	2(1)
C(7)	36(1)	37(1)	30(1)	-1(1)	-4(1)	0(1)
C(8)	44(1)	50(1)	28(1)	3(1)	-4(1)	11(1)
C(9)	46(1)	43(1)	35(1)	11(1)	14(1)	12(1)
C(10)	39(1)	39(1)	49(1)	8(1)	11(1)	-2(1)
C(11)	30(1)	38(1)	36(1)	2(1)	2(1)	-4(1)
C(12)	34(1)	34(1)	30(1)	-4(1)	2(1)	5(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C12 H14 N4 O2

O(1)-C(3)	1.4380(14)	C(1)-N(4)-C(4)	125.73(10)
O(1)-C(2)	1.4401(13)	N(3)-N(4)-C(4)	125.14(10)
O(2)-C(5)	1.4172(16)	N(1)-C(1)-N(4)	109.04(10)
N(1)-C(1)	1.3199(16)	N(1)-C(1)-C(2)	129.35(11)
N(1)-N(2)	1.3688(16)	N(4)-C(1)-C(2)	121.61(10)
N(2)-N(3)	1.2965(16)	O(1)-C(2)-C(1)	108.14(9)
N(3)-N(4)	1.3457(14)	O(1)-C(2)-C(12)	105.76(9)
N(4)-C(1)	1.3342(15)	C(1)-C(2)-C(12)	109.42(10)
N(4)-C(4)	1.4627(15)	O(1)-C(2)-C(6)	110.76(9)
C(1)-C(2)	1.5087(16)	C(1)-C(2)-C(6)	111.86(10)
C(2)-C(12)	1.5281(17)	C(12)-C(2)-C(6)	110.69(9)
C(2)-C(6)	1.5345(16)	O(1)-C(3)-C(5)	107.17(9)
C(3)-C(5)	1.5162(16)	O(1)-C(3)-C(4)	109.31(9)
C(3)-C(4)	1.5242(17)	C(5)-C(3)-C(4)	110.88(10)
C(6)-C(11)	1.3896(18)	N(4)-C(4)-C(3)	106.46(9)
C(6)-C(7)	1.3918(17)	O(2)-C(5)-C(3)	106.83(10)
C(7)-C(8)	1.387(2)	C(11)-C(6)-C(7)	118.84(12)
C(8)-C(9)	1.389(2)	C(11)-C(6)-C(2)	123.52(11)
C(9)-C(10)	1.377(2)	C(7)-C(6)-C(2)	117.60(11)
C(10)-C(11)	1.394(2)	C(8)-C(7)-C(6)	120.67(13)
		C(7)-C(8)-C(9)	120.05(13)
C(3)-O(1)-C(2)	113.83(8)	C(10)-C(9)-C(8)	119.65(13)
C(1)-N(1)-N(2)	104.85(10)	C(9)-C(10)-C(11)	120.44(14)
N(3)-N(2)-N(1)	111.40(10)	C(6)-C(11)-C(10)	120.32(13)
N(2)-N(3)-N(4)	105.74(10)		
C(1)-N(4)-N(3)	108.97(10)		

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C12 H14 N4 O2.

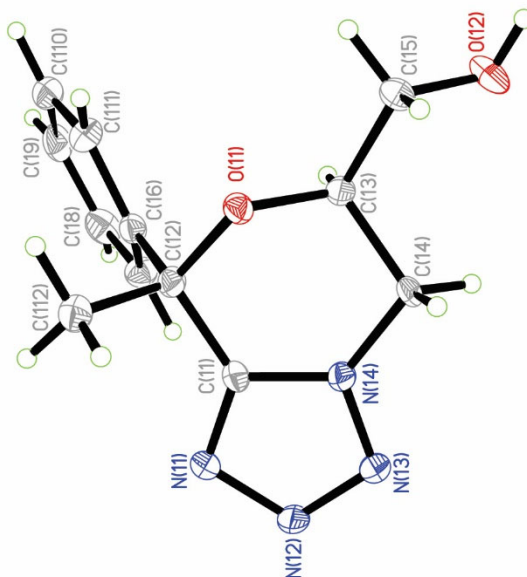
C(1)-N(1)-N(2)-N(3)	0.10(15)
N(1)-N(2)-N(3)-N(4)	-0.33(15)
N(2)-N(3)-N(4)-C(1)	0.45(15)
N(2)-N(3)-N(4)-C(4)	176.00(12)
N(2)-N(1)-C(1)-N(4)	0.19(14)
N(2)-N(1)-C(1)-C(2)	179.68(13)
N(3)-N(4)-C(1)-N(1)	-0.40(14)
C(4)-N(4)-C(1)-N(1)	-175.92(12)
N(3)-N(4)-C(1)-C(2)	-179.94(11)
C(4)-N(4)-C(1)-C(2)	4.53(19)
C(3)-O(1)-C(2)-C(1)	48.90(12)
C(3)-O(1)-C(2)-C(12)	166.03(9)
C(3)-O(1)-C(2)-C(6)	-74.00(11)
N(1)-C(1)-C(2)-O(1)	164.51(12)
N(4)-C(1)-C(2)-O(1)	-16.05(15)
N(1)-C(1)-C(2)-C(12)	49.77(17)
N(4)-C(1)-C(2)-C(12)	-130.79(12)
N(1)-C(1)-C(2)-C(6)	-73.26(16)
N(4)-C(1)-C(2)-C(6)	106.18(13)
C(2)-O(1)-C(3)-C(5)	169.51(9)
C(2)-O(1)-C(3)-C(4)	-70.26(12)
C(1)-N(4)-C(4)-C(3)	-21.40(16)
N(3)-N(4)-C(4)-C(3)	163.78(11)
O(1)-C(3)-C(4)-N(4)	50.80(12)
C(5)-C(3)-C(4)-N(4)	168.73(10)
O(1)-C(3)-C(5)-O(2)	-174.99(10)
C(4)-C(3)-C(5)-O(2)	65.79(13)
O(1)-C(2)-C(6)-C(11)	131.85(12)
C(1)-C(2)-C(6)-C(11)	11.13(16)
C(12)-C(2)-C(6)-C(11)	-111.18(13)
O(1)-C(2)-C(6)-C(7)	-50.53(14)
C(1)-C(2)-C(6)-C(7)	-171.25(10)
C(12)-C(2)-C(6)-C(7)	66.44(14)
C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	1.88(19)
C(2)-C(6)-C(7)-C(8)	-175.85(12)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.7(2)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.9(2)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	1.4(2)
C(7)-C(6)-C(11)-C(10)	-1.42(19)
C(2)-C(6)-C(11)-C(10)	176.17(12)
C(9)-C(10)-C(11)-C(6)	-0.2(2)

Table 7. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] related to the hydrogen bonding for C12 H14 N4 O2.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
O(2)-H(2)	N(2)#1	0.84	2.09	2.8962(15)	159.8

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x-1, y, z$



ORTEP view of the C12 H14 N4 O2 compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

SAINT (2006) Release 7.34A; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2007). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2008). Acta Cryst. A64, 112-122.

SHELXTL (2001) version 6.12; Bruker Analytical X-ray Systems Inc., Madison, WI 53719-1173.

APEX2 (2006) ; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2008). PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.

Maris, T. (2004). UdMX, University of Montréal, Montréal, QC, Canada.

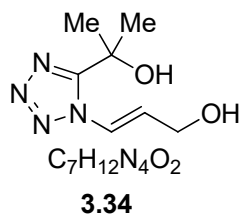
XPREP (2008) Version 2008/2; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₇ H₁₂ N₄ O₂ COMPOUND (HAN395)

Equipe Hanessian

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



Racemic

Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction
Université de Montréal by Dr. Michel Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C7 H12 N4 O2.

Identification code	HAN395
Empirical formula	C7 H12 N4 O2
Formula weight	184.21
Temperature	173(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 13.8406(2) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 9.00720(10) Å $\beta = 98.7680(10)^\circ$ c = 7.24220(10) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	892.30(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.371 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.868 mm ⁻¹
F(000)	392
Crystal size	0.54 x 0.17 x 0.15 mm
Theta range for data collection	3.23 to 72.77°
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 16, -11 ≤ k ≤ 11, -8 ≤ l ≤ 7
Reflections collected	7247
Independent reflections	1741 [R _{int} = 0.019]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9100 and 0.7100
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1741 / 0 / 123
Goodness-of-fit on F ²	1.062
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0336, wR ₂ = 0.0933
R indices (all data)	R ₁ = 0.0352, wR ₂ = 0.0945
Extinction coefficient	0.0061(7)
Largest diff. peak and hole	0.318 and -0.251 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C7 H12 N4 O2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	6479(1)	5872(1)	10384(1)	16(1)
O(2)	7727(1)	10295(1)	8474(1)	18(1)
N(2)	7990(1)	3382(1)	8343(1)	16(1)
N(3)	8921(1)	3706(1)	8050(2)	19(1)
N(4)	9062(1)	5120(1)	8088(1)	17(1)
N(5)	8211(1)	5757(1)	8405(1)	14(1)
C(1)	7560(1)	4664(1)	8555(1)	13(1)
C(2)	6511(1)	4851(1)	8887(2)	14(1)
C(3)	5898(1)	5517(1)	7148(2)	19(1)
C(4)	6102(1)	3346(1)	9349(2)	17(1)
C(5)	8111(1)	7330(1)	8520(2)	14(1)
C(6)	8809(1)	8253(1)	8204(2)	16(1)
C(7)	8705(1)	9899(1)	8261(2)	16(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C7 H12 N4 O2.

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	6791	5521	11373	24
H(2)	7680	11224	8521	26
H(3A)	5213	5574	7336	28
H(3B)	5950	4887	6064	28
H(3C)	6138	6515	6929	28
H(4A)	6526	2908	10418	25
H(4B)	6076	2686	8266	25
H(4C)	5443	3476	9660	25
H(5)	7522	7727	8836	17
H(6)	9405	7849	7927	19
H(7A)	9167	10304	9318	19
H(7B)	8867	10334	7091	19

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C7 H12 N4 O2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	14(1)	17(1)	17(1)	-3(1)	2(1)	2(1)
O(2)	14(1)	13(1)	26(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
N(2)	13(1)	15(1)	21(1)	0(1)	5(1)	1(1)
N(3)	14(1)	18(1)	28(1)	0(1)	7(1)	1(1)
N(4)	12(1)	17(1)	24(1)	0(1)	6(1)	3(1)
N(5)	10(1)	14(1)	17(1)	0(1)	3(1)	2(1)
C(1)	12(1)	14(1)	12(1)	1(1)	1(1)	0(1)
C(2)	11(1)	15(1)	16(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
C(3)	14(1)	22(1)	20(1)	1(1)	-1(1)	2(1)
C(4)	15(1)	18(1)	19(1)	-2(1)	5(1)	-2(1)
C(5)	13(1)	14(1)	15(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C(6)	13(1)	17(1)	16(1)	1(1)	2(1)	1(1)
C(7)	12(1)	17(1)	19(1)	1(1)	1(1)	-2(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C7 H12 N4 O2

O(1)-C(2)	1.4272(13)	C(1)-N(5)-N(4)	108.14(9)
O(2)-C(7)	1.4304(13)	C(1)-N(5)-C(5)	130.36(10)
N(2)-C(1)	1.3189(14)	N(4)-N(5)-C(5)	121.50(9)
N(2)-N(3)	1.3680(13)	N(2)-C(1)-N(5)	108.12(10)
N(3)-N(4)	1.2888(14)	N(2)-C(1)-C(2)	125.14(10)
N(4)-N(5)	1.3607(13)	N(5)-C(1)-C(2)	126.74(10)
N(5)-C(1)	1.3500(14)	O(1)-C(2)-C(1)	109.48(8)
N(5)-C(5)	1.4273(14)	O(1)-C(2)-C(4)	110.50(9)
C(1)-C(2)	1.5177(15)	C(1)-C(2)-C(4)	109.37(9)
C(2)-C(4)	1.5259(15)	O(1)-C(2)-C(3)	107.19(9)
C(2)-C(3)	1.5296(15)	C(1)-C(2)-C(3)	109.70(9)
C(5)-C(6)	1.3201(16)	C(4)-C(2)-C(3)	110.57(9)
C(6)-C(7)	1.4906(15)	C(6)-C(5)-N(5)	122.32(10)
		C(5)-C(6)-C(7)	123.0(1)
C(1)-N(2)-N(3)	106.46(9)	O(2)-C(7)-C(6)	110.40(9)
N(4)-N(3)-N(2)	110.54(9)		
N(3)-N(4)-N(5)	106.74(9)		

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C7 H12 N4 O2.

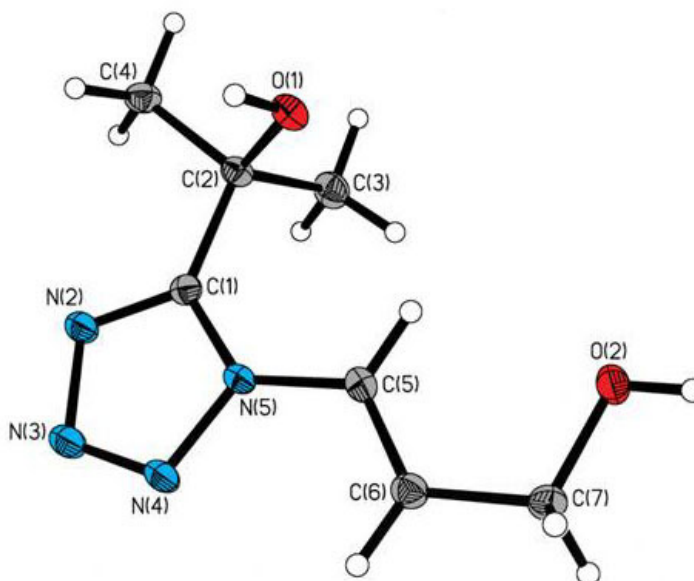
C(1)-N(2)-N(3)-N(4)	0.35(13)
N(2)-N(3)-N(4)-N(5)	-0.26(12)
N(3)-N(4)-N(5)-C(1)	0.08(12)
N(3)-N(4)-N(5)-C(5)	-179.64(9)
N(3)-N(2)-C(1)-N(5)	-0.29(12)
N(3)-N(2)-C(1)-C(2)	179.10(9)
N(4)-N(5)-C(1)-N(2)	0.14(12)
C(5)-N(5)-C(1)-N(2)	179.83(10)
N(4)-N(5)-C(1)-C(2)	-179.24(10)
C(5)-N(5)-C(1)-C(2)	0.45(18)
N(2)-C(1)-C(2)-O(1)	133.14(11)
N(5)-C(1)-C(2)-O(1)	-47.58(14)
N(2)-C(1)-C(2)-C(4)	11.93(15)
N(5)-C(1)-C(2)-C(4)	-168.79(10)
N(2)-C(1)-C(2)-C(3)	-109.50(12)
N(5)-C(1)-C(2)-C(3)	69.78(13)
C(1)-N(5)-C(5)-C(6)	-174.97(11)
N(4)-N(5)-C(5)-C(6)	4.68(16)
N(5)-C(5)-C(6)-C(7)	178.06(10)
C(5)-C(6)-C(7)-O(2)	-6.92(15)

Table 7. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] related to the hydrogen bonding for C7 H12 N4 O2.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
O(1)-H(1)	O(2)#1	0.84	1.98	2.8141(11)	170.1
O(2)-H(2)	N(2)#2	0.84	2	2.8073(12)	161.2

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x, -y+3/2, z+1/2$ #2 $x, y+1, z$



ORTEP view of the C7 H12 N4 O2 compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

International Tables for Crystallography (1992). Vol. C. Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

SAINT (1999) Release 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

SMART (1999) Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2000). PLATON, Molecular Geometry Program, 2000 version. University of Utrecht, Utrecht, Holland.

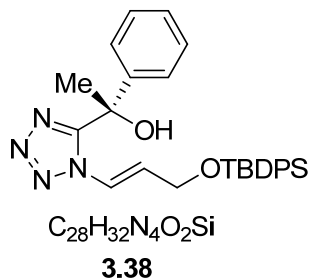
XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₂₈ H₃₂ N₄ O₂ Si COMPOUND (HAN449)

Equipe Hanessian

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction
Université de Montréal by Benoît Deschênes-Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₂₈ H₃₂ N₄ O₂ Si.

Identification code	HAN449
Empirical formula	C ₂₈ H ₃₂ N ₄ O ₂ Si
Formula weight	484.67
Temperature	150 (2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 7.2107 (2) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 11.7747 (3) Å $\beta = 90^\circ$ c = 31.7736 (9) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	2697.70 (13) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.193 g/cm ³
Absorption coefficient	1.009 mm ⁻¹
F(000)	1032
Crystal size	0.20 x 0.17 x 0.05 mm
Theta range for data collection	2.78 to 68.02°
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 7, -14 ≤ k ≤ 14, -37 ≤ l ≤ 38
Reflections collected	30530
Independent reflections	4651 [R _{int} = 0.057]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9508 and 0.8624
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4651 / 0 / 321
Goodness-of-fit on F ²	1.065
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0642, wR ₂ = 0.1858
R indices (all data)	R ₁ = 0.0659, wR ₂ = 0.1873
Absolute structure parameter	0.07 (5)
Largest diff. peak and hole	0.909 and -0.307 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₂₈ H₃₂ N₄ O₂ Si.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Si(1)	2198(2)	1620(1)	8629(1)	38(1)
O(1)	2626(4)	-2735(2)	9015(1)	44(1)
O(2)	4112(4)	961(2)	8764(1)	43(1)
N(1)	5422(5)	-3336(3)	9884(1)	47(1)
N(2)	5874(6)	-2512(3)	10168(1)	53(1)
N(3)	5752(6)	-1523(3)	9998(1)	50(1)
N(4)	5242(5)	-1678(3)	9599(1)	41(1)
C(1)	5014(6)	-2815(3)	9532(1)	42(1)
C(2)	4289(6)	-3323(3)	9130(1)	41(1)
C(3)	5677(6)	-3158(3)	8772(1)	42(1)
C(4)	5157(7)	-2685(3)	8393(1)	48(1)
C(5)	6400(8)	-2611(4)	8063(1)	54(1)
C(6)	8196(7)	-3010(4)	8114(2)	59(1)
C(7)	8732(7)	-3483(4)	8493(2)	59(1)
C(8)	7487(6)	-3549(4)	8822(1)	49(1)
C(9)	3865(7)	-4588(3)	9193(1)	50(1)
C(10)	4979(7)	-747(3)	9316(1)	42(1)
C(11)	5504(6)	290(3)	9404(1)	43(1)
C(12)	5251(6)	1264(3)	9111(1)	46(1)
C(13)	884(7)	593(4)	8288(1)	47(1)
C(14)	-841(7)	1154(5)	8102(2)	59(1)
C(15)	248(8)	-431(4)	8548(2)	62(1)
C(16)	2142(8)	178(4)	7932(2)	60(1)
C(17)	869(6)	1986(3)	9120(1)	38(1)
C(18)	607(6)	1142(3)	9425(1)	43(1)
C(19)	-367(6)	1335(4)	9784(1)	49(1)
C(20)	-1197(6)	2376(5)	9851(1)	52(1)
C(21)	-937(7)	3240(4)	9561(1)	53(1)
C(22)	62(7)	3053(4)	9197(1)	47(1)
C(23)	2845(6)	2929(3)	8327(1)	44(1)
C(24)	1525(7)	3697(4)	8173(1)	50(1)
C(25)	2083(8)	4633(4)	7936(1)	56(1)
C(26)	3888(8)	4835(4)	7852(2)	58(1)
C(27)	5239(8)	4106(4)	8006(2)	61(1)
C(28)	4707(7)	3152(4)	8240(1)	51(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C28 H32 N4 O2 Si.

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	1951	-2654	9228	65
H(4)	3930	-2406	8358	57
H(5)	6026	-2288	7803	65
H(6)	9056	-2958	7888	71
H(7)	9958	-3763	8527	70
H(8)	7866	-3862	9084	59
H(9A)	3049	-4683	9437	76
H(9B)	5025	-5003	9241	76
H(9C)	3251	-4888	8941	76
H(10)	4398	-887	9052	51
H(11)	6075	428	9669	51
H(12A)	4677	1907	9264	55
H(12B)	6477	1517	9006	55
H(14A)	-1582	583	7954	89
H(14B)	-467	1750	7905	89
H(14C)	-1580	1489	8329	89
H(15A)	-575	-174	8774	94
H(15B)	1332	-810	8670	94
H(15C)	-419	-965	8366	94
H(16A)	1456	-355	7754	91
H(16B)	3227	-205	8052	91
H(16C)	2548	828	7763	91
H(18)	1126	411	9379	51
H(19)	-476	753	9990	59
H(20)	-1940	2499	10094	62
H(21)	-1452	3969	9613	64
H(22)	204	3648	8997	57
H(24)	246	3580	8230	60
H(25)	1171	5140	7830	67
H(26)	4234	5477	7689	70
H(27)	6513	4251	7952	74
H(28)	5631	2647	8343	62

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C28 H32 N4 O2 Si.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si (1)	34 (1)	35 (1)	45 (1)	0 (1)	2 (1)	2 (1)
O (1)	34 (2)	49 (1)	48 (2)	0 (1)	-2 (1)	2 (1)
O (2)	43 (2)	36 (1)	51 (2)	-1 (1)	-1 (1)	3 (1)
N (1)	40 (2)	54 (2)	48 (2)	4 (2)	-6 (1)	-3 (2)
N (2)	51 (2)	60 (2)	48 (2)	3 (2)	-8 (2)	0 (2)
N (3)	51 (2)	53 (2)	45 (2)	2 (2)	-6 (2)	-4 (2)
N (4)	43 (2)	36 (2)	46 (2)	2 (1)	-4 (1)	-1 (2)
C (1)	31 (2)	49 (2)	45 (2)	4 (2)	-2 (2)	-1 (2)
C (2)	37 (2)	39 (2)	48 (2)	2 (2)	-2 (2)	2 (2)
C (3)	40 (3)	38 (2)	48 (2)	-6 (2)	-1 (2)	-2 (2)
C (4)	50 (3)	44 (2)	49 (2)	-1 (2)	0 (2)	-1 (2)
C (5)	68 (4)	45 (2)	50 (2)	-4 (2)	5 (2)	-12 (2)
C (6)	49 (3)	63 (3)	64 (3)	-17 (2)	15 (2)	-18 (2)
C (7)	44 (3)	63 (3)	69 (3)	-15 (2)	3 (2)	-3 (2)
C (8)	37 (3)	52 (2)	59 (2)	-6 (2)	-3 (2)	0 (2)
C (9)	58 (3)	35 (2)	58 (2)	1 (2)	-2 (2)	-1 (2)
C (10)	47 (3)	35 (2)	46 (2)	1 (2)	-5 (2)	7 (2)
C (11)	32 (2)	44 (2)	53 (2)	1 (2)	-5 (2)	-5 (2)
C (12)	39 (3)	44 (2)	54 (2)	0 (2)	-1 (2)	1 (2)
C (13)	50 (3)	42 (2)	48 (2)	-4 (2)	-3 (2)	2 (2)
C (14)	49 (3)	68 (3)	60 (3)	-14 (2)	-9 (2)	6 (2)
C (15)	65 (3)	43 (2)	78 (3)	-4 (2)	-14 (3)	-19 (2)
C (16)	57 (3)	61 (3)	63 (3)	-16 (2)	-3 (2)	13 (2)
C (17)	30 (2)	35 (2)	49 (2)	-4 (2)	2 (2)	0 (2)
C (18)	39 (3)	39 (2)	50 (2)	0 (2)	0 (2)	-5 (2)
C (19)	40 (3)	57 (3)	50 (2)	6 (2)	-3 (2)	-13 (2)
C (20)	33 (2)	75 (3)	47 (2)	-7 (2)	4 (2)	-7 (2)
C (21)	47 (3)	50 (2)	63 (3)	-13 (2)	0 (2)	6 (2)
C (22)	47 (3)	43 (2)	52 (2)	-3 (2)	-2 (2)	-3 (2)
C (23)	38 (3)	47 (2)	47 (2)	-2 (2)	4 (2)	3 (2)
C (24)	46 (3)	49 (2)	56 (2)	7 (2)	4 (2)	5 (2)
C (25)	67 (4)	43 (2)	56 (2)	7 (2)	2 (2)	5 (2)
C (26)	72 (4)	42 (2)	61 (3)	8 (2)	4 (2)	-9 (2)
C (27)	55 (3)	58 (3)	72 (3)	11 (2)	5 (2)	-22 (2)
C (28)	39 (3)	49 (2)	66 (3)	9 (2)	3 (2)	3 (2)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C28 H32 N4 O2 Si

Si(1)-O(2)	1.640(3)	N(2)-N(3)-N(4)	107.2(3)
Si(1)-C(23)	1.875(4)	N(3)-N(4)-C(1)	108.3(3)
Si(1)-C(17)	1.880(4)	N(3)-N(4)-C(10)	122.0(3)
Si(1)-C(13)	1.881(4)	C(1)-N(4)-C(10)	129.7(3)
O(1)-C(2)	1.432(5)	N(1)-C(1)-N(4)	107.5(3)
O(2)-C(12)	1.421(5)	N(1)-C(1)-C(2)	128.1(4)
N(1)-C(1)	1.307(5)	N(4)-C(1)-C(2)	124.2(3)
N(1)-N(2)	1.366(5)	O(1)-C(2)-C(1)	108.4(3)
N(2)-N(3)	1.287(5)	O(1)-C(2)-C(3)	107.2(3)
N(3)-N(4)	1.333(5)	C(1)-C(2)-C(3)	110.8(3)
N(4)-C(1)	1.366(5)	O(1)-C(2)-C(9)	109.6(4)
N(4)-C(10)	1.431(5)	C(1)-C(2)-C(9)	110.2(3)
C(1)-C(2)	1.504(6)	C(3)-C(2)-C(9)	110.6(3)
C(2)-C(3)	1.529(6)	C(4)-C(3)-C(8)	119.2(4)
C(2)-C(9)	1.534(6)	C(4)-C(3)-C(2)	121.6(4)
C(3)-C(4)	1.378(6)	C(8)-C(3)-C(2)	119.1(4)
C(3)-C(8)	1.394(6)	C(3)-C(4)-C(5)	120.7(5)
C(4)-C(5)	1.381(6)	C(4)-C(5)-C(6)	119.8(5)
C(5)-C(6)	1.386(8)	C(7)-C(6)-C(5)	119.8(4)
C(6)-C(7)	1.384(8)	C(8)-C(7)-C(6)	120.1(5)
C(7)-C(8)	1.379(6)	C(7)-C(8)-C(3)	120.3(4)
C(10)-C(11)	1.309(6)	C(11)-C(10)-N(4)	122.8(4)
C(11)-C(12)	1.489(6)	C(10)-C(11)-C(12)	123.3(4)
C(13)-C(14)	1.526(7)	O(2)-C(12)-C(11)	111.3(3)
C(13)-C(16)	1.529(6)	C(14)-C(13)-C(16)	109.7(4)
C(13)-C(15)	1.532(6)	C(14)-C(13)-C(15)	107.8(4)
C(17)-C(18)	1.400(5)	C(16)-C(13)-C(15)	109.0(4)
C(17)-C(22)	1.406(6)	C(14)-C(13)-SI1	110.8(3)
C(18)-C(19)	1.360(6)	C(16)-C(13)-SI1	109.4(3)
C(19)-C(20)	1.380(7)	C(15)-C(13)-SI1	110.2(3)
C(20)-C(21)	1.385(7)	C(18)-C(17)-C(22)	117.3(4)
C(21)-C(22)	1.381(6)	C(18)-C(17)-SI1	118.7(3)
C(23)-C(28)	1.395(7)	C(22)-C(17)-SI1	124.0(3)
C(23)-C(24)	1.401(6)	C(19)-C(18)-C(17)	122.1(4)
C(24)-C(25)	1.394(6)	C(18)-C(19)-C(20)	120.1(4)
C(25)-C(26)	1.349(8)	C(19)-C(20)-C(21)	119.4(4)
C(26)-C(27)	1.387(8)	C(22)-C(21)-C(20)	120.8(4)
C(27)-C(28)	1.402(6)	C(21)-C(22)-C(17)	120.3(4)
		C(28)-C(23)-C(24)	117.6(4)
O(2)-SI1-C(23)	108.24(18)	C(28)-C(23)-SI1	119.7(3)
O(2)-SI1-C(17)	108.75(16)	C(24)-C(23)-SI1	122.7(3)
C(23)-SI1-C(17)	111.32(17)	C(25)-C(24)-C(23)	120.2(5)
O(2)-SI1-C(13)	105.65(18)	C(26)-C(25)-C(24)	121.6(5)
C(23)-SI1-C(13)	111.00(19)	C(25)-C(26)-C(27)	119.9(4)
C(17)-SI1-C(13)	111.6(2)	C(26)-C(27)-C(28)	119.4(5)
C(12)-O(2)-SI1	124.7(2)	C(23)-C(28)-C(27)	121.3(4)
C(1)-N(1)-N(2)	106.6(4)		
N(3)-N(2)-N(1)	110.4(3)		

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C28 H32 N4 O2 Si.

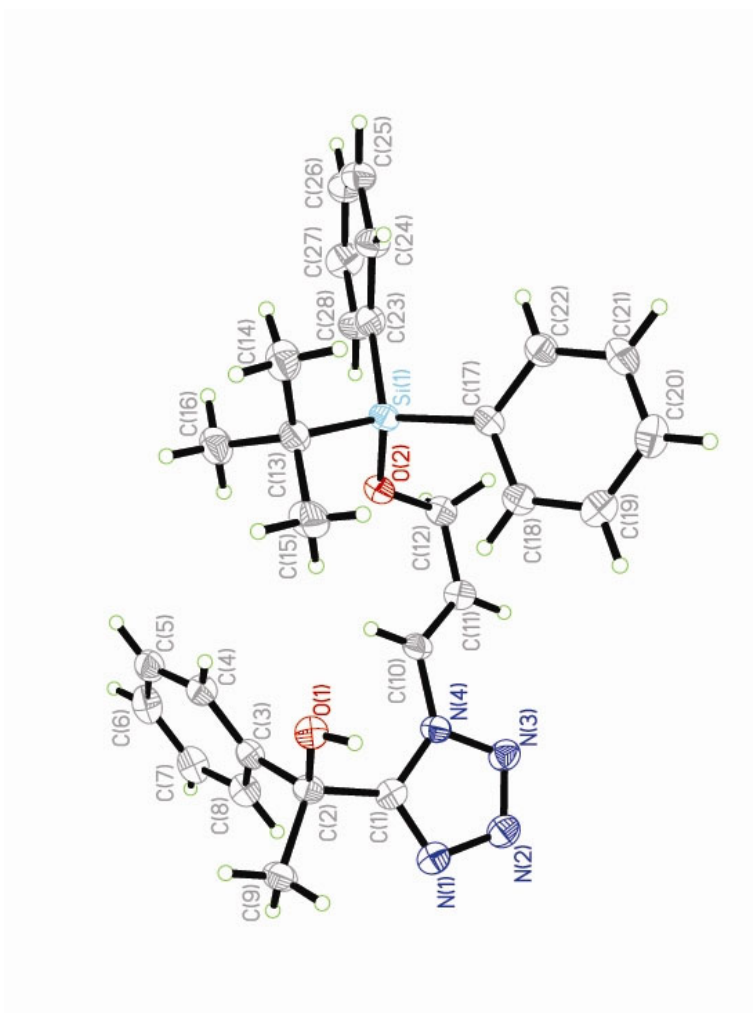
C(23)-SI1-O(2)-C(12)	80.3(3)	SI1-C(17)-C(18)-C(19)	-178.8(3)
C(17)-SI1-O(2)-C(12)	-40.7(3)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	2.5(7)
C(13)-SI1-O(2)-C(12)	-160.7(3)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-3.8(7)
C(1)-N(1)-N(2)-N(3)	-0.1(5)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	3.3(7)
N(1)-N(2)-N(3)-N(4)	-0.7(5)	C(20)-C(21)-C(22)-C(17)	-1.5(7)
N(2)-N(3)-N(4)-C(1)	1.3(5)	C(18)-C(17)-C(22)-C(21)	0.2(6)
N(2)-N(3)-N(4)-C(10)	-179.9(4)	SI1-C(17)-C(22)-C(21)	178.2(4)
N(2)-N(1)-C(1)-N(4)	0.9(5)	O(2)-SI1-C(23)-C(28)	2.7(4)
N(2)-N(1)-C(1)-C(2)	-175.0(4)	C(17)-SI1-C(23)-C(28)	122.1(4)
N(3)-N(4)-C(1)-N(1)	-1.4(5)	C(13)-SI1-C(23)-C(28)	-112.8(4)
C(10)-N(4)-C(1)-N(1)	179.9(4)	O(2)-SI1-C(23)-C(24)	-178.7(3)
N(3)-N(4)-C(1)-C(2)	174.7(4)	C(17)-SI1-C(23)-C(24)	-59.3(4)
C(10)-N(4)-C(1)-C(2)	-4.0(7)	C(13)-SI1-C(23)-C(24)	65.7(4)
N(1)-C(1)-C(2)-O(1)	126.0(5)	C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	1.1(6)
N(4)-C(1)-C(2)-O(1)	-49.3(5)	SI1-C(23)-C(24)-C(25)	-177.5(3)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-116.6(5)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.8(7)
N(4)-C(1)-C(2)-C(3)	68.1(5)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-0.3(8)
N(1)-C(1)-C(2)-C(9)	6.0(6)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	1.1(8)
N(4)-C(1)-C(2)-C(9)	-169.3(4)	C(24)-C(23)-C(28)-C(27)	-0.4(7)
O(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-9.8(5)	SI1-C(23)-C(28)-C(27)	178.3(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-127.9(4)	C(26)-C(27)-C(28)-C(23)	-0.7(7)
C(9)-C(2)-C(3)-C(4)	109.6(4)		
O(1)-C(2)-C(3)-C(8)	173.5(3)		
C(1)-C(2)-C(3)-C(8)	55.4(5)		
C(9)-C(2)-C(3)-C(8)	-67.0(5)		
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	1.0(6)		
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-175.7(4)		
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.4(7)		
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.2(7)		
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.6(7)		
C(6)-C(7)-C(8)-C(3)	1.1(7)		
C(4)-C(3)-C(8)-C(7)	-1.3(6)		
C(2)-C(3)-C(8)-C(7)	175.4(4)		
N(3)-N(4)-C(10)-C(11)	11.5(7)		
C(1)-N(4)-C(10)-C(11)	-169.9(5)		
N(4)-C(10)-C(11)-C(12)	179.5(4)		
SI1-O(2)-C(12)-C(11)	123.6(3)		
C(10)-C(11)-C(12)-O(2)	9.8(6)		
O(2)-SI1-C(13)-C(14)	-173.9(3)		
C(23)-SI1-C(13)-C(14)	-56.8(4)		
C(17)-SI1-C(13)-C(14)	68.0(4)		
O(2)-SI1-C(13)-C(16)	-52.9(3)		
C(23)-SI1-C(13)-C(16)	64.2(4)		
C(17)-SI1-C(13)-C(16)	-170.9(3)		
O(2)-SI1-C(13)-C(15)	66.9(4)		
C(23)-SI1-C(13)-C(15)	-176.0(3)		
C(17)-SI1-C(13)-C(15)	-51.1(4)		
O(2)-SI1-C(17)-C(18)	-48.0(4)		
C(23)-SI1-C(17)-C(18)	-167.1(3)		
C(13)-SI1-C(17)-C(18)	68.2(4)		
O(2)-SI1-C(17)-C(22)	134.1(4)		
C(23)-SI1-C(17)-C(22)	14.9(4)		
C(13)-SI1-C(17)-C(22)	-109.7(4)		
C(22)-C(17)-C(18)-C(19)	-0.7(6)		

Table 7. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C28 H32 N4 O2 Si.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
O(1)-H(1)	N(2)#1	0.84	2.08	2.902(4)	166.4

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x-1/2, -y-1/2, -z+2$



ORTEP view of the C28 H32 N4 O2 Si compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

Flack, H.D. (1983). *Acta Cryst.* A39, 876-881.

SAINT (2006) Release 7.34A; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

APEX2 (2006) Release 2.1-0; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2007). PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.

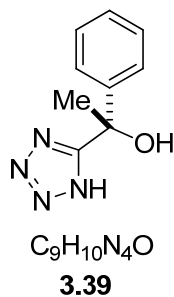
XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₉ H₁₀ N₄ O COMPOUND (bent14)

Equipe Hanessian

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



Racemic

Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction Université de Montréal by Benoît Deschênes-Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₉ H₁₀ N₄ O.

Identification code	bent14
Empirical formula	C ₉ H ₁₀ N ₄ O
Formula weight	190.21
Temperature	150K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	a = 9.1109(1) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 11.4517(2) Å $\beta = 111.931(1)^\circ$ c = 9.7381(1) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	942.50(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.340 g/cm ³
Absorption coefficient	0.769 mm ⁻¹
F(000)	400
Crystal size	0.25 x 0.22 x 0.20 mm
Theta range for data collection	5.23 to 72.43°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 14, -11 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	12183
Independent reflections	1790 [R _{int} = 0.050]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8574 and 0.5831
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1790 / 0 / 130
Goodness-of-fit on F ²	1.087
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0513, wR ₂ = 0.1277
R indices (all data)	R ₁ = 0.0523, wR ₂ = 0.1287
Extinction coefficient	0.104(6)
Largest diff. peak and hole	0.340 and -0.372 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₉ H₁₀ N₄ O.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	1734(1)	288(1)	1562(1)	31(1)
N(1)	1134(1)	2732(1)	1227(1)	27(1)
N(2)	352(2)	3693(1)	1343(1)	30(1)
N(3)	422(1)	3720(1)	2694(1)	28(1)
N(4)	1253(1)	2782(1)	3464(1)	27(1)
C(1)	1681(2)	2177(1)	2521(1)	24(1)
C(2)	2592(2)	1037(1)	2761(2)	26(1)
C(3)	4221(2)	1270(1)	2691(2)	27(1)
C(4)	4822(2)	515(1)	1918(2)	33(1)
C(5)	6335(2)	675(2)	1919(2)	40(1)
C(6)	7253(2)	1595(2)	2689(2)	45(1)
C(7)	6667(2)	2352(2)	3471(2)	49(1)
C(8)	5156(2)	2191(1)	3466(2)	40(1)
C(9)	2780(2)	510(1)	4256(2)	33(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C9 H10 N4 O.

	x	y	z	U_{eq}
H(1A)	1045	-78	1770	46
H(1B)	1267	2503	418	33
H(4)	4194	-118	1382	39
H(5)	6737	151	1389	48
H(6)	8283	1709	2683	54
H(7)	7300	2982	4011	59
H(8)	4757	2715	3999	48
H(9A)	1734	398	4305	49
H(9B)	3407	1038	5050	49
H(9C)	3319	-245	4373	49

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C9 H10 N4 O.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	35(1)	27(1)	34(1)	-5(1)	18(1)	-8(1)
N(1)	35(1)	29(1)	24(1)	2(1)	18(1)	6(1)
N(2)	35(1)	31(1)	29(1)	3(1)	18(1)	7(1)
N(3)	32(1)	28(1)	30(1)	1(1)	18(1)	3(1)
N(4)	32(1)	27(1)	25(1)	0(1)	16(1)	-1(1)
C(1)	24(1)	25(1)	24(1)	1(1)	13(1)	-2(1)
C(2)	30(1)	22(1)	28(1)	1(1)	13(1)	-1(1)
C(3)	28(1)	23(1)	31(1)	6(1)	13(1)	2(1)
C(4)	32(1)	34(1)	34(1)	-2(1)	15(1)	0(1)
C(5)	35(1)	50(1)	41(1)	2(1)	21(1)	7(1)
C(6)	29(1)	47(1)	62(1)	12(1)	22(1)	1(1)
C(7)	35(1)	33(1)	77(1)	-2(1)	17(1)	-7(1)
C(8)	34(1)	28(1)	58(1)	-6(1)	19(1)	0(1)
C(9)	38(1)	29(1)	33(1)	6(1)	16(1)	1(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C9 H10 N4 O

O(1)-C(2)	1.4247(16)	C(1)-N(4)-N(3)	106.14(11)
N(1)-C(1)	1.3312(18)	N(4)-C(1)-N(1)	107.71(12)
N(1)-N(2)	1.3387(16)	N(4)-C(1)-C(2)	129.13(12)
N(2)-N(3)	1.2934(17)	N(1)-C(1)-C(2)	123.14(11)
N(3)-N(4)	1.3651(16)	O(1)-C(2)-C(1)	106.91(11)
N(4)-C(1)	1.3214(17)	O(1)-C(2)-C(9)	112.04(11)
C(1)-C(2)	1.5171(18)	C(1)-C(2)-C(9)	110.33(11)
C(2)-C(9)	1.5258(19)	O(1)-C(2)-C(3)	108.20(11)
C(2)-C(3)	1.5343(19)	C(1)-C(2)-C(3)	109.05(11)
C(3)-C(4)	1.386(2)	C(9)-C(2)-C(3)	110.20(11)
C(3)-C(8)	1.388(2)	C(4)-C(3)-C(8)	118.87(14)
C(4)-C(5)	1.390(2)	C(4)-C(3)-C(2)	120.03(13)
C(5)-C(6)	1.379(3)	C(8)-C(3)-C(2)	120.99(13)
C(6)-C(7)	1.386(3)	C(3)-C(4)-C(5)	120.65(15)
C(7)-C(8)	1.387(3)	C(6)-C(5)-C(4)	120.07(15)
		C(5)-C(6)-C(7)	119.77(15)
C(1)-N(1)-N(2)	109.58(11)	C(6)-C(7)-C(8)	120.01(16)
N(3)-N(2)-N(1)	106.29(11)	C(7)-C(8)-C(3)	120.63(15)
N(2)-N(3)-N(4)	110.28(11)		

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C9 H10 N4 O.

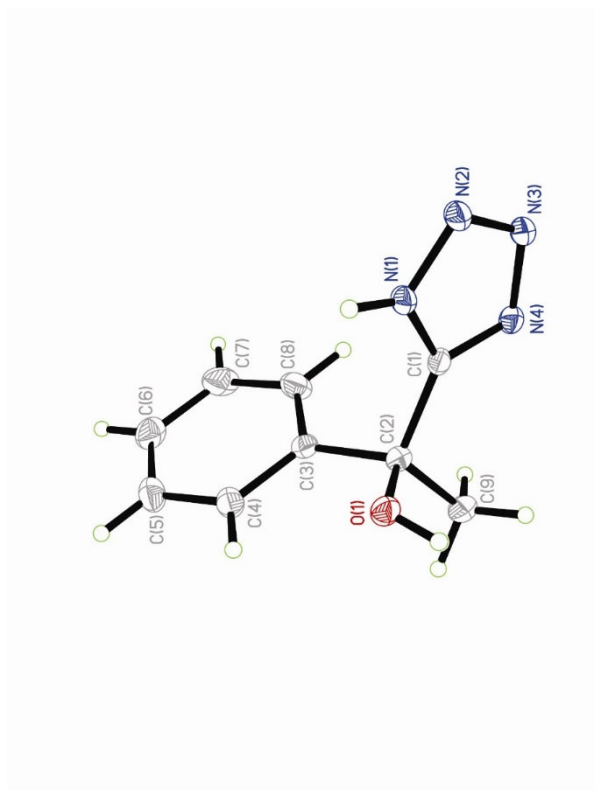
C(1)-N(1)-N(2)-N(3)	-0.05(15)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-136.51(13)
N(1)-N(2)-N(3)-N(4)	0.23(15)	C(9)-C(2)-C(3)-C(4)	102.25(15)
N(2)-N(3)-N(4)-C(1)	-0.32(15)	O(1)-C(2)-C(3)-C(8)	163.33(13)
N(3)-N(4)-C(1)-N(1)	0.27(15)	C(1)-C(2)-C(3)-C(8)	47.38(17)
N(3)-N(4)-C(1)-C(2)	-178.32(12)	C(9)-C(2)-C(3)-C(8)	-73.86(17)
N(2)-N(1)-C(1)-N(4)	-0.15(16)	C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	0.1(2)
N(2)-N(1)-C(1)-C(2)	178.55(12)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-176.12(13)
N(4)-C(1)-C(2)-O(1)	131.14(14)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.3(2)
N(1)-C(1)-C(2)-O(1)	-47.25(16)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.6(3)
N(4)-C(1)-C(2)-C(9)	9.08(19)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.6(3)
N(1)-C(1)-C(2)-C(9)	-169.32(13)	C(6)-C(7)-C(8)-C(3)	0.4(3)
N(4)-C(1)-C(2)-C(3)	-112.09(15)	C(4)-C(3)-C(8)-C(7)	-0.1(2)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	69.52(16)	C(2)-C(3)-C(8)-C(7)	176.02(15)
O(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-20.56(17)		

Table 7. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C9 H10 N4 O.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
O(1)-H(1A)	N(3)#1	0.84	2.12	2.9444(15)	169.1
N(1)-H(1B)	N(4)#2	0.88	1.93	2.7947(16)	169.1

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x, y-1/2, -z+1/2$ #2 $x, -y+1/2, z-1/2$



ORTEP view of the C₉ H₁₀ N₄ O compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

SAINT (2006) Release 7.34A; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2004). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2008). Acta Cryst. A64, 112-122.

SHELXTL (2001) version 6.12; Bruker Analytical X-ray Systems Inc., Madison, WI 53719-1173.

APEX2 (2006) version 2.1-0; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2008). PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.

Maris, T. (2004). UdmX, University of Montréal, Montréal, QC, Canada.

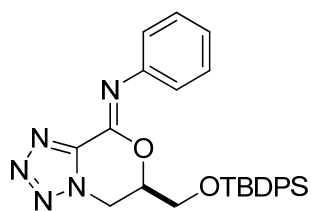
XPREP (2005) Version 2005/2; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₂₇ H₂₉ N₅ O₂ Si COMPOUND (han434)

Equipe Hanessian

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



C₂₇H₂₉N₅O₂Si

3.61a

Racemic

Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction Université de Montréal by Dr. Michel Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₂₇ H₂₉ N₅ O₂ Si.

Identification code	han434	
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₉ N ₅ O ₂ Si	
Formula weight	483.64	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 11.4290(6) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 20.6514(11) Å	$\beta = 110.070(2)^\circ$
	c = 11.5567(6) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2562.0(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.254 g/cm ³	
Absorption coefficient	1.076 mm ⁻¹	
F(000)	1024	
Crystal size	0.20 x 0.12 x 0.12 mm	
Theta range for data collection	4.12 to 65.16°	
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13, -24 \leq k \leq 21, -13 \leq l \leq 13$	
Reflections collected	30760	
Independent reflections	4331 [R _{int} = 0.072]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8400	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4331 / 0 / 320	
Goodness-of-fit on F ²	1.038	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0457, wR ₂ = 0.1160	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0649, wR ₂ = 0.1256	
Extinction coefficient	0.0007(2)	

Largest diff. peak and hole

0.234 and -0.249 e/Å³**Table 2.** Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₂₇ H₂₉ N₅ O₂ Si.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Si(1)	8041(1)	444(1)	2663(1)	43(1)
O(1)	8188(1)	1040(1)	3664(1)	46(1)
O(2)	9182(1)	2115(1)	5237(1)	48(1)
N(1)	6658(2)	2001(1)	4430(2)	49(1)
N(2)	5411(2)	2022(1)	3880(2)	68(1)
N(3)	5212(2)	2369(1)	2892(2)	70(1)
N(4)	6296(2)	2578(1)	2787(2)	58(1)
N(5)	9035(2)	2750(1)	3550(2)	51(1)
C(1)	7260(2)	-242(1)	3166(2)	49(1)
C(2)	6275(2)	-106(1)	3579(2)	63(1)
C(3)	5633(2)	-591(1)	3943(2)	76(1)
C(4)	5976(3)	-1222(1)	3913(3)	84(1)
C(5)	6954(3)	-1375(1)	3537(3)	85(1)
C(6)	7590(2)	-892(1)	3164(2)	65(1)
C(7)	9620(2)	243(1)	2612(2)	48(1)
C(8)	10605(2)	676(1)	3126(2)	59(1)
C(9)	11771(2)	578(1)	3047(2)	75(1)
C(10)	11987(2)	41(2)	2444(2)	79(1)
C(11)	11044(3)	-396(1)	1927(2)	72(1)
C(12)	9878(2)	-295(1)	2005(2)	57(1)
C(13)	7054(2)	776(1)	1129(2)	56(1)
C(14)	6860(3)	246(1)	150(2)	79(1)
C(15)	5772(2)	993(1)	1137(2)	86(1)
C(16)	7703(3)	1357(1)	792(3)	93(1)
C(17)	8831(2)	960(1)	4957(2)	50(1)
C(18)	8654(2)	1551(1)	5638(2)	44(1)
C(19)	7327(2)	1679(1)	5580(2)	55(1)
C(20)	7177(2)	2341(1)	3758(2)	44(1)
C(21)	8534(2)	2409(1)	4156(2)	42(1)
C(22)	10364(2)	2806(1)	3973(2)	49(1)
C(23)	10993(2)	2522(1)	3274(2)	62(1)
C(24)	12274(2)	2573(1)	3636(3)	74(1)
C(25)	12918(2)	2919(1)	4663(3)	77(1)
C(26)	12303(2)	3219(1)	5339(3)	78(1)
C(27)	11017(2)	3163(1)	4996(2)	65(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C27 H29 N5 O2 Si.

	x	y	z	U_{eq}
H(2)	6040	323	3612	76
H(21)	4973	-486	4205	91
H(4)	5544	-1548	4149	100
H(5)	7194	-1805	3532	102
H(6)	8250	-1004	2907	77
H(8)	10469	1041	3534	70
H(9)	12407	874	3400	91
H(10)	12770	-27	2388	95
H(11)	11191	-760	1523	86
H(12)	9248	-593	1643	68
H(14A)	6475	-124	373	119
H(14B)	7651	122	100	119
H(14C)	6334	407	-635	119
H(15A)	5264	1123	322	129
H(15B)	5873	1350	1693	129
H(15C)	5378	639	1401	129
H(16A)	7233	1498	-28	140
H(16B)	8526	1234	831	140
H(16C)	7757	1704	1362	140
H(17A)	9712	893	5111	60
H(17B)	8512	582	5249	60
H(18)	9149	1482	6508	53
H(19A)	6920	1273	5633	66
H(19B)	7331	1949	6268	66
H(23)	10554	2296	2561	74
H(24)	12698	2371	3178	89
H(25)	13780	2950	4904	92
H(26)	12745	3460	6029	93
H(27)	10598	3367	5458	78

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C27 H29 N5 O2 Si.

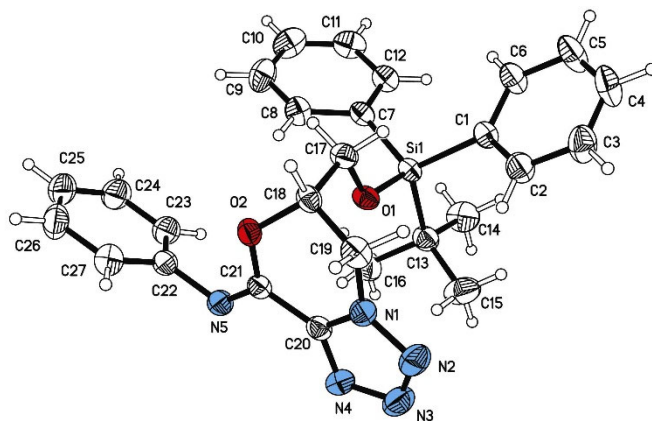
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si (1)	51 (1)	34 (1)	45 (1)	-2 (1)	18 (1)	-1 (1)
O (1)	58 (1)	39 (1)	40 (1)	-1 (1)	14 (1)	4 (1)
O (2)	51 (1)	43 (1)	44 (1)	3 (1)	11 (1)	-9 (1)
N (1)	46 (1)	48 (1)	58 (1)	-2 (1)	25 (1)	1 (1)
N (2)	48 (1)	80 (1)	83 (2)	1 (1)	30 (1)	4 (1)
N (3)	48 (1)	81 (2)	81 (2)	5 (1)	21 (1)	8 (1)
N (4)	48 (1)	59 (1)	63 (1)	4 (1)	16 (1)	8 (1)
N (5)	49 (1)	49 (1)	55 (1)	10 (1)	18 (1)	0 (1)
C (1)	56 (1)	42 (1)	50 (1)	-3 (1)	20 (1)	-5 (1)
C (2)	64 (1)	55 (1)	80 (2)	-3 (1)	36 (1)	-1 (1)
C (3)	71 (2)	78 (2)	92 (2)	-7 (2)	47 (2)	-16 (1)
C (4)	102 (2)	64 (2)	103 (2)	-8 (2)	59 (2)	-32 (2)
C (5)	115 (2)	45 (2)	116 (2)	-4 (1)	67 (2)	-15 (1)
C (6)	78 (2)	46 (1)	82 (2)	-3 (1)	44 (1)	-6 (1)
C (7)	59 (1)	41 (1)	49 (1)	4 (1)	23 (1)	0 (1)
C (8)	64 (1)	58 (1)	61 (1)	-5 (1)	29 (1)	-6 (1)
C (9)	58 (1)	100 (2)	72 (2)	-4 (2)	28 (1)	-14 (1)
C (10)	64 (2)	112 (2)	72 (2)	5 (2)	38 (1)	13 (2)
C (11)	86 (2)	73 (2)	71 (2)	3 (1)	46 (1)	18 (1)
C (12)	68 (1)	52 (1)	57 (1)	-2 (1)	30 (1)	1 (1)
C (13)	63 (1)	47 (1)	51 (1)	-1 (1)	13 (1)	0 (1)
C (14)	95 (2)	82 (2)	51 (1)	-13 (1)	13 (1)	6 (2)
C (15)	77 (2)	88 (2)	75 (2)	-4 (2)	4 (1)	25 (2)
C (16)	113 (2)	74 (2)	76 (2)	32 (2)	12 (2)	-17 (2)
C (17)	58 (1)	43 (1)	45 (1)	2 (1)	14 (1)	3 (1)
C (18)	54 (1)	39 (1)	40 (1)	2 (1)	17 (1)	-6 (1)
C (19)	66 (1)	55 (1)	53 (1)	0 (1)	33 (1)	-2 (1)
C (20)	48 (1)	35 (1)	51 (1)	-2 (1)	21 (1)	2 (1)
C (21)	46 (1)	35 (1)	46 (1)	-2 (1)	14 (1)	1 (1)
C (22)	48 (1)	46 (1)	54 (1)	12 (1)	17 (1)	-3 (1)
C (23)	58 (1)	63 (2)	67 (2)	2 (1)	24 (1)	0 (1)
C (24)	57 (1)	80 (2)	92 (2)	6 (2)	34 (1)	0 (1)
C (25)	53 (1)	77 (2)	101 (2)	12 (2)	26 (2)	-11 (1)
C (26)	65 (2)	78 (2)	80 (2)	-2 (1)	10 (1)	-23 (1)
C (27)	63 (1)	68 (2)	64 (2)	-2 (1)	21 (1)	-5 (1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C27 H29 N5 O2 Si

Si(1)-O(1)	1.6575(13)	C(21)-N(5)-C(22)	119.14(17)
Si(1)-C(1)	1.871(2)	C(2)-C(1)-C(6)	116.49(19)
Si(1)-C(7)	1.872(2)	C(2)-C(1)-SI1	118.77(16)
Si(1)-C(13)	1.874(2)	C(6)-C(1)-SI1	124.74(16)
O(1)-C(17)	1.430(2)	C(3)-C(2)-C(1)	122.0(2)
O(2)-C(21)	1.358(2)	C(4)-C(3)-C(2)	119.7(2)
O(2)-C(18)	1.458(2)	C(3)-C(4)-C(5)	120.1(2)
N(1)-C(20)	1.328(2)	C(4)-C(5)-C(6)	120.3(2)
N(1)-N(2)	1.347(2)	C(5)-C(6)-C(1)	121.4(2)
N(1)-C(19)	1.448(3)	C(12)-C(7)-C(8)	116.3(2)
N(2)-N(3)	1.301(3)	C(12)-C(7)-SI1	124.26(16)
N(3)-N(4)	1.355(2)	C(8)-C(7)-SI1	119.25(16)
N(4)-C(20)	1.318(3)	C(9)-C(8)-C(7)	122.1(2)
N(5)-C(21)	1.261(2)	C(10)-C(9)-C(8)	119.7(2)
N(5)-C(22)	1.432(2)	C(11)-C(10)-C(9)	119.9(2)
C(1)-C(2)	1.393(3)	C(10)-C(11)-C(12)	120.2(2)
C(1)-C(6)	1.394(3)	C(11)-C(12)-C(7)	121.7(2)
C(2)-C(3)	1.389(3)	C(16)-C(13)-C(14)	109.4(2)
C(3)-C(4)	1.364(4)	C(16)-C(13)-C(15)	108.7(2)
C(4)-C(5)	1.369(4)	C(14)-C(13)-C(15)	108.4(2)
C(5)-C(6)	1.387(3)	C(16)-C(13)-SI1	109.92(16)
C(7)-C(12)	1.399(3)	C(14)-C(13)-SI1	108.89(15)
C(7)-C(8)	1.399(3)	C(15)-C(13)-SI1	111.50(16)
C(8)-C(9)	1.382(3)	O(1)-C(17)-C(18)	109.90(15)
C(9)-C(10)	1.377(4)	O(2)-C(18)-C(17)	109.69(14)
C(10)-C(11)	1.374(4)	O(2)-C(18)-C(19)	111.31(15)
C(11)-C(12)	1.381(3)	C(17)-C(18)-C(19)	115.45(17)
C(13)-C(16)	1.530(3)	N(1)-C(19)-C(18)	108.97(15)
C(13)-C(14)	1.535(3)	N(4)-C(20)-N(1)	109.23(17)
C(13)-C(15)	1.535(3)	N(4)-C(20)-C(21)	130.46(18)
C(17)-C(18)	1.504(3)	N(1)-C(20)-C(21)	120.31(18)
C(18)-C(19)	1.518(3)	N(5)-C(21)-O(2)	123.55(17)
C(20)-C(21)	1.465(3)	N(5)-C(21)-C(20)	120.89(18)
C(22)-C(27)	1.376(3)	O(2)-C(21)-C(20)	115.46(16)
C(22)-C(23)	1.383(3)	C(27)-C(22)-C(23)	119.5(2)
C(23)-C(24)	1.382(3)	C(27)-C(22)-N(5)	122.38(19)
C(24)-C(25)	1.364(4)	C(23)-C(22)-N(5)	118.0(2)
C(25)-C(26)	1.366(4)	C(24)-C(23)-C(22)	120.0(2)
C(26)-C(27)	1.389(3)	C(25)-C(24)-C(23)	120.1(2)
		C(24)-C(25)-C(26)	120.4(2)
O(1)-SI1-C(1)	106.83(8)	C(25)-C(26)-C(27)	120.1(2)
O(1)-SI1-C(7)	108.56(8)	C(22)-C(27)-C(26)	119.9(2)
C(1)-SI1-C(7)	114.21(9)		
O(1)-SI1-C(13)	105.83(8)		
C(1)-SI1-C(13)	112.00(9)		
C(7)-SI1-C(13)	108.99(9)		
C(17)-O(1)-SI1	122.45(12)		
C(21)-O(2)-C(18)	119.73(14)		
C(20)-N(1)-N(2)	108.67(17)		
C(20)-N(1)-C(19)	125.31(17)		
N(2)-N(1)-C(19)	125.99(17)		
N(3)-N(2)-N(1)	105.65(17)		
N(2)-N(3)-N(4)	111.31(17)		
C(20)-N(4)-N(3)	105.14(17)		



ORTEP view of the C₂₇ H₂₉ N₅ O₂ Si compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

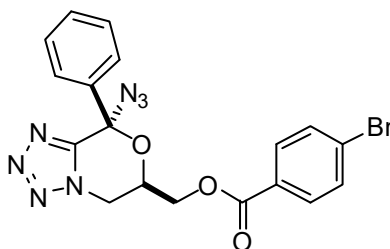
- SAINT (1999) Release 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.
- SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- SMART (1999) Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Spek, A.L. (2000). PLATON, Molecular Geometry Program, 2000 version. University of Utrecht, Utrecht, Holland.
- XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-11

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₁₈ H₁₄ Br N₇ O₃ COMPOUND (HAN424)

Equipe Hanessian

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



C₁₈H₁₄BrN₇O₃

3.60e

Racemic

Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction
Université de Montréal by Michel Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₁₈ H₁₄ Br N₇ O₃.

Identification code	HAN424
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₄ Br N ₇ O ₃
Formula weight	456.27
Temperature	200(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.4725(1) Å α = 75.8180(10) ^o b = 9.9112(1) Å β = 73.6000(10) ^o c = 11.9919(2) Å γ = 86.3010(10) ^o
Volume	936.57(2) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.618 g/cm ³
Absorption coefficient	3.321 mm ⁻¹
F(000)	460
Crystal size	0.46 x 0.10 x 0.08 mm
Theta range for data collection	3.96 to 72.00 ^o
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	10433
Independent reflections	3549 [R _{int} = 0.036]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8200 and 0.6000
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3549 / 0 / 262
Goodness-of-fit on F ²	1.091
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0496, wR ₂ = 0.1318
R indices (all data)	R ₁ = 0.0538, wR ₂ = 0.1377
Largest diff. peak and hole	1.104 and -1.256 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C18 H14 Br N7 O3.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Br(1)	246(1)	6224(1)	6351(1)	57(1)
O(1)	10876(2)	8013(2)	2288(2)	23(1)
O(2)	8071(2)	8726(2)	4015(2)	30(1)
O(3)	7512(3)	9365(2)	5753(2)	40(1)
N(1)	12608(2)	10106(2)	619(2)	23(1)
N(2)	13588(3)	10996(2)	-311(2)	28(1)
N(3)	13869(3)	10422(2)	-1212(2)	31(1)
N(4)	13095(3)	9158(2)	-885(2)	30(1)
N(5)	9789(3)	7808(2)	700(2)	28(1)
N(6)	8727(3)	6985(2)	1452(2)	30(1)
N(7)	7668(3)	6303(3)	2065(3)	46(1)
C(1)	10397(3)	9417(3)	2371(2)	24(1)
C(2)	11912(3)	10346(3)	1820(2)	27(1)
C(3)	12333(3)	8998(3)	257(2)	23(1)
C(4)	11292(3)	7797(3)	1119(2)	23(1)
C(5)	12212(3)	6420(3)	1167(2)	23(1)
C(6)	13266(3)	6076(3)	1897(3)	30(1)
C(7)	14069(4)	4813(3)	1995(3)	36(1)
C(8)	13849(3)	3883(3)	1352(3)	34(1)
C(9)	12852(4)	4242(3)	600(3)	35(1)
C(10)	12023(3)	5511(3)	500(2)	30(1)
C(11)	9663(3)	9365(3)	3687(2)	27(1)
C(12)	7096(3)	8807(3)	5101(2)	28(1)
C(13)	5462(3)	8149(3)	5375(2)	29(1)
C(14)	5065(4)	7445(4)	4627(3)	48(1)
C(15)	3516(4)	6857(4)	4924(3)	51(1)
C(16)	2386(4)	6973(3)	5973(3)	39(1)
C(17)	2768(4)	7647(3)	6741(3)	36(1)
C(18)	4301(3)	8248(3)	6434(2)	31(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C18 H14 Br N7 O3.

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	9552	9747	1929	29
H(2A)	11608	11336	1775	33
H(2B)	12713	10093	2299	33
H(6)	13434	6713	2331	36
H(7)	14775	4579	2504	43
H(8)	14383	3006	1433	41
H(9)	12726	3619	142	42
H(10)	11335	5750	-22	36
H(11A)	10365	8809	4164	32
H(11B)	9559	10316	3826	32
H(14)	5857	7364	3907	58
H(15)	3239	6378	4408	61
H(17)	1984	7697	7473	43
H(18)	4566	8734	6949	38

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C18 H14 Br N7 O3.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

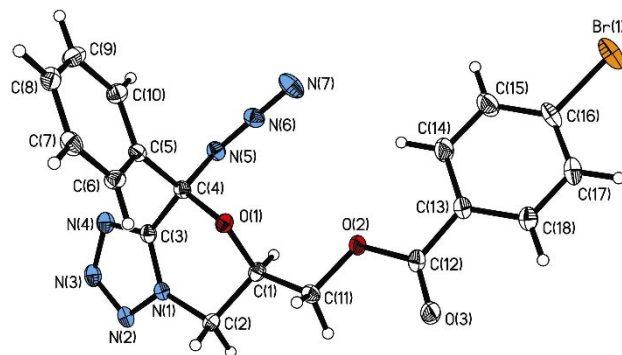
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br (1)	32 (1)	68 (1)	55 (1)	15 (1)	-9 (1)	-18 (1)
O (1)	26 (1)	24 (1)	20 (1)	-5 (1)	-5 (1)	0 (1)
O (2)	24 (1)	40 (1)	26 (1)	-13 (1)	0 (1)	-7 (1)
O (3)	32 (1)	62 (1)	29 (1)	-19 (1)	-4 (1)	-7 (1)
N (1)	19 (1)	24 (1)	23 (1)	-3 (1)	-5 (1)	-1 (1)
N (2)	22 (1)	28 (1)	29 (1)	1 (1)	-4 (1)	-1 (1)
N (3)	27 (1)	34 (1)	25 (1)	-3 (1)	-3 (1)	0 (1)
N (4)	31 (1)	33 (1)	23 (1)	-3 (1)	-4 (1)	0 (1)
N (5)	24 (1)	31 (1)	29 (1)	-4 (1)	-11 (1)	-2 (1)
N (6)	27 (1)	31 (1)	36 (1)	-6 (1)	-17 (1)	0 (1)
N (7)	33 (1)	50 (2)	52 (2)	4 (1)	-18 (1)	-12 (1)
C (1)	23 (1)	26 (1)	24 (1)	-7 (1)	-5 (1)	2 (1)
C (2)	27 (1)	30 (1)	24 (1)	-11 (1)	-2 (1)	-3 (1)
C (3)	21 (1)	25 (1)	23 (1)	-4 (1)	-8 (1)	2 (1)
C (4)	23 (1)	26 (1)	21 (1)	-5 (1)	-8 (1)	-2 (1)
C (5)	22 (1)	24 (1)	21 (1)	-5 (1)	-3 (1)	-3 (1)
C (6)	30 (1)	30 (1)	34 (1)	-10 (1)	-14 (1)	2 (1)
C (7)	30 (1)	33 (1)	43 (2)	-3 (1)	-13 (1)	3 (1)
C (8)	31 (1)	24 (1)	39 (2)	-2 (1)	0 (1)	0 (1)
C (9)	43 (2)	27 (1)	33 (2)	-11 (1)	-5 (1)	-4 (1)
C (10)	34 (1)	30 (1)	27 (1)	-8 (1)	-7 (1)	-2 (1)
C (11)	24 (1)	31 (1)	25 (1)	-8 (1)	-4 (1)	-4 (1)
C (12)	25 (1)	35 (1)	23 (1)	-8 (1)	-4 (1)	1 (1)
C (13)	25 (1)	34 (1)	24 (1)	-5 (1)	-2 (1)	-1 (1)
C (14)	37 (2)	69 (2)	35 (2)	-20 (2)	5 (1)	-19 (2)
C (15)	40 (2)	70 (2)	42 (2)	-17 (2)	-2 (1)	-23 (2)
C (16)	28 (1)	43 (2)	34 (2)	8 (1)	-6 (1)	-8 (1)
C (17)	29 (1)	42 (2)	26 (1)	1 (1)	0 (1)	6 (1)
C (18)	31 (1)	36 (1)	23 (1)	-4 (1)	-6 (1)	4 (1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C18 H14 Br N7 O3

Br(1)-C(16)	1.894(3)	C(3)-N(4)-N(3)	104.7(2)
O(1)-C(4)	1.412(3)	N(6)-N(5)-C(4)	110.6(2)
O(1)-C(1)	1.444(3)	N(7)-N(6)-N(5)	173.2(3)
O(2)-C(12)	1.350(3)	O(1)-C(1)-C(11)	106.6(2)
O(2)-C(11)	1.437(3)	O(1)-C(1)-C(2)	108.48(19)
O(3)-C(12)	1.197(4)	C(11)-C(1)-C(2)	112.4(2)
N(1)-C(3)	1.332(3)	N(1)-C(2)-C(1)	105.3(2)
N(1)-N(2)	1.342(3)	N(4)-C(3)-N(1)	109.5(2)
N(1)-C(2)	1.466(3)	N(4)-C(3)-C(4)	129.6(2)
N(2)-N(3)	1.298(3)	N(1)-C(3)-C(4)	120.9(2)
N(3)-N(4)	1.368(3)	O(1)-C(4)-N(5)	110.8(2)
N(4)-C(3)	1.313(3)	O(1)-C(4)-C(3)	109.56(19)
N(5)-N(6)	1.250(3)	N(5)-C(4)-C(3)	105.23(19)
N(5)-C(4)	1.493(3)	O(1)-C(4)-C(5)	106.34(19)
N(6)-N(7)	1.124(4)	N(5)-C(4)-C(5)	112.9(2)
C(1)-C(11)	1.513(3)	C(3)-C(4)-C(5)	112.0(2)
C(1)-C(2)	1.519(4)	C(10)-C(5)-C(6)	119.6(2)
C(3)-C(4)	1.510(3)	C(10)-C(5)-C(4)	121.5(2)
C(4)-C(5)	1.525(3)	C(6)-C(5)-C(4)	118.9(2)
C(5)-C(10)	1.386(4)	C(7)-C(6)-C(5)	120.2(3)
C(5)-C(6)	1.392(4)	C(6)-C(7)-C(8)	120.3(3)
C(6)-C(7)	1.381(4)	C(9)-C(8)-C(7)	119.5(3)
C(7)-C(8)	1.389(4)	C(8)-C(9)-C(10)	120.9(3)
C(8)-C(9)	1.374(4)	C(5)-C(10)-C(9)	119.5(3)
C(9)-C(10)	1.396(4)	O(2)-C(11)-C(1)	106.1(2)
C(12)-C(13)	1.485(4)	O(3)-C(12)-O(2)	123.1(3)
C(13)-C(14)	1.383(5)	O(3)-C(12)-C(13)	124.6(2)
C(13)-C(18)	1.390(4)	O(2)-C(12)-C(13)	112.3(2)
C(14)-C(15)	1.386(5)	C(14)-C(13)-C(18)	119.4(3)
C(15)-C(16)	1.375(5)	C(14)-C(13)-C(12)	122.7(2)
C(16)-C(17)	1.377(5)	C(18)-C(13)-C(12)	117.8(3)
C(17)-C(18)	1.379(4)	C(13)-C(14)-C(15)	120.3(3)
		C(16)-C(15)-C(14)	119.3(3)
C(4)-O(1)-C(1)	114.80(18)	C(15)-C(16)-C(17)	121.3(3)
C(12)-O(2)-C(11)	115.0(2)	C(15)-C(16)-BR1	119.2(3)
C(3)-N(1)-N(2)	108.7(2)	C(17)-C(16)-BR1	119.4(2)
C(3)-N(1)-C(2)	126.0(2)	C(16)-C(17)-C(18)	119.2(3)
N(2)-N(1)-C(2)	125.3(2)	C(17)-C(18)-C(13)	120.5(3)
N(3)-N(2)-N(1)	105.9(2)		
N(2)-N(3)-N(4)	111.2(2)		

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C18 H14 Br N7 O3.

C(3)-N(1)-N(2)-N(3)	0.7(3)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-179.6(3)
C(2)-N(1)-N(2)-N(3)	-177.3(2)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.5(6)
N(1)-N(2)-N(3)-N(4)	-0.4(3)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.8(6)
N(2)-N(3)-N(4)-C(3)	0.0(3)	C(14)-C(15)-C(16)-BR1	177.9(3)
C(4)-N(5)-N(6)-N(7)	169(2)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	1.7(5)
C(4)-O(1)-C(1)-C(11)	168.15(19)	BR1-C(16)-C(17)-C(18)	-176.9(2)
C(4)-O(1)-C(1)-C(2)	-70.6(2)	C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	-1.4(4)
C(3)-N(1)-C(2)-C(1)	-20.9(3)	C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	0.3(4)
N(2)-N(1)-C(2)-C(1)	156.7(2)	C(12)-C(13)-C(18)-C(17)	-179.4(3)
O(1)-C(1)-C(2)-N(1)	53.7(3)		
C(11)-C(1)-C(2)-N(1)	171.3(2)		
N(3)-N(4)-C(3)-N(1)	0.5(3)		
N(3)-N(4)-C(3)-C(4)	-179.0(2)		
N(2)-N(1)-C(3)-N(4)	-0.7(3)		
C(2)-N(1)-C(3)-N(4)	177.2(2)		
N(2)-N(1)-C(3)-C(4)	178.8(2)		
C(2)-N(1)-C(3)-C(4)	-3.3(4)		
C(1)-O(1)-C(4)-N(5)	-72.9(2)		
C(1)-O(1)-C(4)-C(3)	42.8(3)		
C(1)-O(1)-C(4)-C(5)	164.06(19)		
N(6)-N(5)-C(4)-O(1)	-51.9(3)		
N(6)-N(5)-C(4)-C(3)	-170.2(2)		
N(6)-N(5)-C(4)-C(5)	67.3(3)		
N(4)-C(3)-C(4)-O(1)	173.5(2)		
N(1)-C(3)-C(4)-O(1)	-6.0(3)		
N(4)-C(3)-C(4)-N(5)	-67.4(3)		
N(1)-C(3)-C(4)-N(5)	113.2(2)		
N(4)-C(3)-C(4)-C(5)	55.7(3)		
N(1)-C(3)-C(4)-C(5)	-123.7(2)		
O(1)-C(4)-C(5)-C(10)	143.5(2)		
N(5)-C(4)-C(5)-C(10)	21.8(3)		
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	-96.8(3)		
O(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-36.7(3)		
N(5)-C(4)-C(5)-C(6)	-158.4(2)		
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	83.0(3)		
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-2.6(4)		
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	177.5(3)		
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.9(5)		
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	1.3(5)		
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.9(4)		
C(6)-C(5)-C(10)-C(9)	2.1(4)		
C(4)-C(5)-C(10)-C(9)	-178.1(2)		
C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	0.1(4)		
C(12)-O(2)-C(11)-C(1)	-168.7(2)		
O(1)-C(1)-C(11)-O(2)	-74.0(2)		
C(2)-C(1)-C(11)-O(2)	167.3(2)		
C(11)-O(2)-C(12)-O(3)	-0.1(4)		
C(11)-O(2)-C(12)-C(13)	179.0(2)		
O(3)-C(12)-C(13)-C(14)	-176.2(3)		
O(2)-C(12)-C(13)-C(14)	4.7(4)		
O(3)-C(12)-C(13)-C(18)	3.5(4)		
O(2)-C(12)-C(13)-C(18)	-175.6(2)		
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	0.7(5)		



ORTEP view of the C₁₈ H₁₄ Br N₇ O₃ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

International Tables for Crystallography (1992). Vol. C. Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

SAINT (1999) Release 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

SMART (1999) Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2000). PLATON, Molecular Geometry Program, 2000 version. University of Utrecht, Utrecht, Holland.

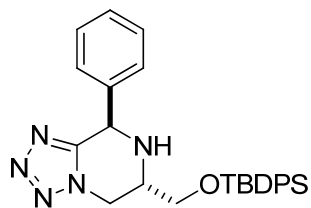
XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₂₇ H₃₁ N₅ O Si COMPOUND (HAN429)

Equipe Hanessian

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



C₂₇H₃₁N₅O Si

3.88

Racemic

Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction
Université de Montréal by Michel Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₂₇ H₃₁ N₅ O Si.

Identification code	HAN429
Empirical formula	C ₂₇ H ₃₁ N ₅ O Si
Formula weight	469.66
Temperature	100(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.5151(13) Å α = 92.584(3)° b = 10.5144(13) Å β = 100.796(4)° c = 13.5687(17) Å γ = 107.845(4)°
Volume	1261.7(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.236 g/cm ³
Absorption coefficient	1.044 mm ⁻¹
F(000)	500
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.10 mm
Theta range for data collection	3.34 to 65.68°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	4653
Independent reflections	3784 [R _{int} = 0.035]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9300 and 0.7700
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3784 / 0 / 314
Goodness-of-fit on F ²	1.052
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0488, wR ₂ = 0.1345
R indices (all data)	R ₁ = 0.0530, wR ₂ = 0.1392
Largest diff. peak and hole	0.496 and -0.260 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₂₇ H₃₁ N₅ O Si.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Si(1)	1654(1)	2559(1)	6426(1)	11(1)
O(1)	2187(2)	1387(1)	7035(1)	13(1)
N(1)	4002(2)	-1215(2)	8706(1)	15(1)
N(2)	5316(2)	-1499(2)	8944(1)	20(1)
N(3)	5402(2)	-1848(2)	9867(1)	21(1)
N(4)	4178(2)	-1783(2)	10237(1)	19(1)
N(5)	1569(2)	-267(2)	8647(1)	14(1)
C(1)	1323(2)	-26(2)	6829(1)	15(1)
C(2)	1845(2)	-769(2)	7688(1)	14(1)
C(3)	3516(2)	-667(2)	7768(1)	15(1)
C(4)	3324(2)	-1376(2)	9502(1)	15(1)
C(5)	1844(2)	-1116(2)	9464(1)	14(1)
C(6)	506(2)	-2427(2)	9325(1)	15(1)
C(7)	601(2)	-3662(2)	8975(1)	17(1)
C(8)	-653(2)	-4824(2)	8819(2)	22(1)
C(9)	-2011(2)	-4768(2)	9020(2)	21(1)
C(10)	-2117(2)	-3543(2)	9371(1)	22(1)
C(11)	-863(2)	-2375(2)	9527(1)	19(1)
C(12)	2929(2)	4240(2)	7138(1)	17(1)
C(13)	2315(3)	5374(2)	6761(2)	28(1)
C(14)	4541(3)	4528(2)	6955(2)	32(1)
C(15)	2978(3)	4207(2)	8279(2)	22(1)
C(16)	-386(2)	2296(2)	6475(1)	16(1)
C(17)	-893(2)	1899(2)	7363(2)	20(1)
C(18)	-2363(2)	1765(2)	7463(2)	24(1)
C(19)	-3373(3)	2017(2)	6669(2)	30(1)
C(20)	-2910(3)	2398(2)	5774(2)	35(1)
C(21)	-1442(3)	2528(2)	5679(2)	26(1)
C(22)	1979(2)	2415(2)	5098(1)	14(1)
C(23)	1582(2)	3200(2)	4341(2)	21(1)
C(24)	1937(2)	3092(2)	3391(2)	26(1)
C(25)	2693(2)	2205(2)	3172(2)	25(1)
C(26)	3119(2)	1443(2)	3909(2)	24(1)
C(27)	2766(2)	1550(2)	4856(1)	18(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C27 H31 N5 O Si.

	x	y	z	U_{eq}
H(1A)	1467	-397	6185	18
H(1B)	235	-146	6763	18
H(2)	1226	-1740	7530	16
H(3A)	3627	-1187	7177	18
H(3B)	4143	283	7787	18
H(5)	1909	-609	10122	17
H(7)	1529	-3712	8842	21
H(8)	-576	-5656	8574	26
H(9)	-2863	-5559	8919	26
H(10)	-3047	-3499	9506	26
H(11)	-944	-1545	9770	23
H(13A)	1293	5203	6880	42
H(13B)	2289	5399	6037	42
H(13C)	2976	6239	7127	42
H(14A)	5192	5393	7325	48
H(14B)	4519	4562	6231	48
H(14C)	4938	3813	7190	48
H(15A)	3631	5076	8641	33
H(15B)	3380	3496	8519	33
H(15C)	1955	4026	8401	33
H(17)	-216	1720	7905	24
H(18)	-2675	1502	8069	29
H(19)	-4373	1930	6735	36
H(20)	-3598	2568	5233	42
H(21)	-1143	2778	5066	31
H(23)	1067	3809	4479	25
H(24)	1659	3627	2893	31
H(25)	2916	2124	2523	30
H(26)	3650	847	3769	28
H(27)	3067	1022	5353	21
H(5)	2180(30)	570(20)	8843(15)	13(5)

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C27 H31 N5 O Si.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

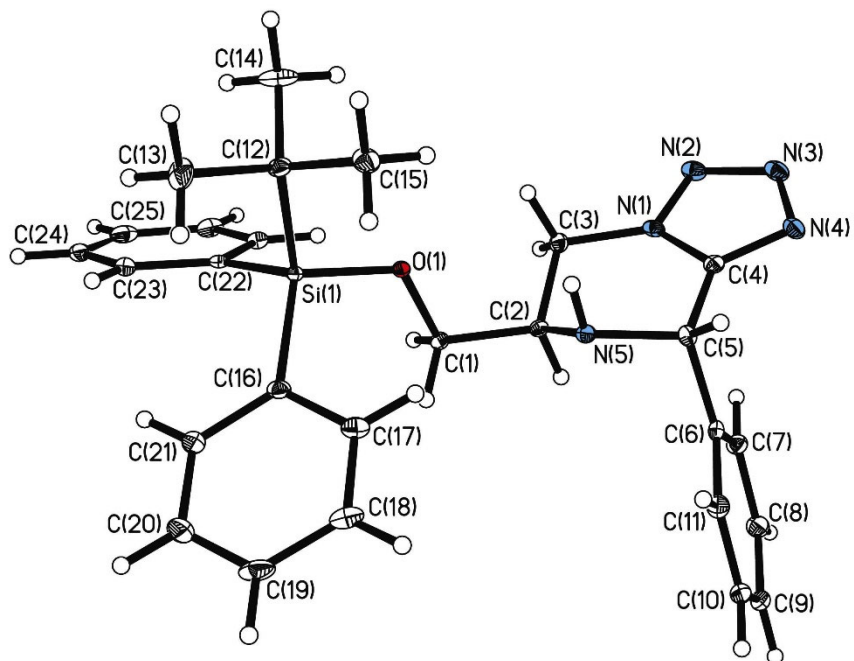
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si (1)	9 (1)	10 (1)	14 (1)	2 (1)	1 (1)	2 (1)
O (1)	12 (1)	9 (1)	15 (1)	2 (1)	-2 (1)	0 (1)
N (1)	10 (1)	13 (1)	23 (1)	1 (1)	1 (1)	6 (1)
N (2)	14 (1)	17 (1)	29 (1)	0 (1)	2 (1)	7 (1)
N (3)	17 (1)	16 (1)	27 (1)	0 (1)	-3 (1)	7 (1)
N (4)	18 (1)	16 (1)	20 (1)	1 (1)	-2 (1)	6 (1)
N (5)	12 (1)	10 (1)	20 (1)	3 (1)	2 (1)	4 (1)
C (1)	15 (1)	9 (1)	17 (1)	2 (1)	-1 (1)	0 (1)
C (2)	13 (1)	8 (1)	16 (1)	1 (1)	1 (1)	1 (1)
C (3)	15 (1)	14 (1)	18 (1)	4 (1)	4 (1)	6 (1)
C (4)	15 (1)	8 (1)	18 (1)	0 (1)	1 (1)	1 (1)
C (5)	15 (1)	15 (1)	14 (1)	2 (1)	2 (1)	7 (1)
C (6)	16 (1)	17 (1)	12 (1)	6 (1)	3 (1)	5 (1)
C (7)	15 (1)	17 (1)	21 (1)	4 (1)	5 (1)	6 (1)
C (8)	20 (1)	16 (1)	26 (1)	4 (1)	2 (1)	4 (1)
C (9)	17 (1)	21 (1)	22 (1)	9 (1)	1 (1)	1 (1)
C (10)	14 (1)	32 (1)	20 (1)	10 (1)	6 (1)	7 (1)
C (11)	19 (1)	22 (1)	20 (1)	4 (1)	6 (1)	10 (1)
C (12)	14 (1)	11 (1)	22 (1)	1 (1)	3 (1)	2 (1)
C (13)	39 (2)	13 (1)	31 (1)	3 (1)	2 (1)	10 (1)
C (14)	15 (1)	26 (1)	46 (1)	-13 (1)	8 (1)	-6 (1)
C (15)	23 (1)	17 (1)	22 (1)	-3 (1)	-1 (1)	4 (1)
C (16)	12 (1)	12 (1)	22 (1)	0 (1)	2 (1)	2 (1)
C (17)	16 (1)	20 (1)	22 (1)	-3 (1)	4 (1)	2 (1)
C (18)	18 (1)	20 (1)	33 (1)	-3 (1)	11 (1)	0 (1)
C (19)	15 (1)	21 (1)	59 (2)	5 (1)	16 (1)	6 (1)
C (20)	18 (1)	34 (1)	56 (2)	20 (1)	3 (1)	11 (1)
C (21)	16 (1)	28 (1)	35 (1)	14 (1)	5 (1)	8 (1)
C (22)	8 (1)	14 (1)	17 (1)	2 (1)	0 (1)	-2 (1)
C (23)	14 (1)	22 (1)	22 (1)	7 (1)	1 (1)	2 (1)
C (24)	16 (1)	33 (1)	21 (1)	12 (1)	0 (1)	-3 (1)
C (25)	17 (1)	34 (1)	17 (1)	-1 (1)	5 (1)	-5 (1)
C (26)	19 (1)	23 (1)	24 (1)	-2 (1)	7 (1)	-1 (1)
C (27)	14 (1)	16 (1)	20 (1)	2 (1)	3 (1)	1 (1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C27 H31 N5 O Si

Si(1)-O(1)	1.6657(13)	N(2)-N(1)-C(3)	124.10(16)
Si(1)-C(16)	1.889(2)	N(3)-N(2)-N(1)	105.82(16)
Si(1)-C(22)	1.8923(19)	N(2)-N(3)-N(4)	111.03(16)
Si(1)-C(12)	1.9035(19)	C(4)-N(4)-N(3)	105.70(16)
O(1)-C(1)	1.446(2)	C(2)-N(5)-C(5)	111.45(15)
N(1)-C(4)	1.349(3)	O(1)-C(1)-C(2)	109.36(14)
N(1)-N(2)	1.358(2)	N(5)-C(2)-C(1)	110.39(16)
N(1)-C(3)	1.475(2)	N(5)-C(2)-C(3)	112.11(15)
N(2)-N(3)	1.315(2)	C(1)-C(2)-C(3)	110.86(15)
N(3)-N(4)	1.371(3)	N(1)-C(3)-C(2)	107.48(15)
N(4)-C(4)	1.337(3)	N(4)-C(4)-N(1)	108.34(18)
N(5)-C(2)	1.480(2)	N(4)-C(4)-C(5)	130.45(17)
N(5)-C(5)	1.489(2)	N(1)-C(4)-C(5)	121.20(17)
C(1)-C(2)	1.523(2)	N(5)-C(5)-C(4)	110.79(15)
C(2)-C(3)	1.543(3)	N(5)-C(5)-C(6)	110.01(15)
C(4)-C(5)	1.507(3)	C(4)-C(5)-C(6)	112.15(15)
C(5)-C(6)	1.539(3)	C(11)-C(6)-C(7)	118.83(18)
C(6)-C(11)	1.397(3)	C(11)-C(6)-C(5)	118.92(17)
C(6)-C(7)	1.397(3)	C(7)-C(6)-C(5)	122.22(18)
C(7)-C(8)	1.396(3)	C(8)-C(7)-C(6)	120.7(2)
C(8)-C(9)	1.387(3)	C(9)-C(8)-C(7)	120.20(19)
C(9)-C(10)	1.392(3)	C(8)-C(9)-C(10)	119.53(19)
C(10)-C(11)	1.400(3)	C(9)-C(10)-C(11)	120.4(2)
C(12)-C(14)	1.540(3)	C(6)-C(11)-C(10)	120.25(19)
C(12)-C(15)	1.542(3)	C(14)-C(12)-C(15)	109.08(17)
C(12)-C(13)	1.547(3)	C(14)-C(12)-C(13)	108.93(18)
C(16)-C(17)	1.414(3)	C(15)-C(12)-C(13)	109.47(17)
C(16)-C(21)	1.416(3)	C(14)-C(12)-SI1	109.93(13)
C(17)-C(18)	1.395(3)	C(15)-C(12)-SI1	109.80(13)
C(18)-C(19)	1.396(3)	C(13)-C(12)-SI1	109.61(14)
C(19)-C(20)	1.402(3)	C(17)-C(16)-C(21)	117.24(19)
C(20)-C(21)	1.393(3)	C(17)-C(16)-SI1	119.20(15)
C(22)-C(27)	1.407(3)	C(21)-C(16)-SI1	123.51(15)
C(22)-C(23)	1.415(3)	C(18)-C(17)-C(16)	121.7(2)
C(23)-C(24)	1.399(3)	C(17)-C(18)-C(19)	119.8(2)
C(24)-C(25)	1.394(3)	C(18)-C(19)-C(20)	120.0(2)
C(25)-C(26)	1.388(3)	C(21)-C(20)-C(19)	120.0(2)
C(26)-C(27)	1.396(3)	C(20)-C(21)-C(16)	121.3(2)
		C(27)-C(22)-C(23)	116.90(18)
O(1)-SI1-C(16)	108.00(8)	C(27)-C(22)-SI1	118.67(14)
O(1)-SI1-C(22)	108.02(8)	C(23)-C(22)-SI1	124.26(16)
C(16)-SI1-C(22)	113.45(9)	C(24)-C(23)-C(22)	121.0(2)
O(1)-SI1-C(12)	105.97(8)	C(25)-C(24)-C(23)	120.5(2)
C(16)-SI1-C(12)	110.92(9)	C(26)-C(25)-C(24)	119.48(19)
C(22)-SI1-C(12)	110.13(8)	C(25)-C(26)-C(27)	120.0(2)
C(1)-O(1)-SI1	122.57(11)	C(26)-C(27)-C(22)	122.02(19)
C(4)-N(1)-N(2)	109.10(16)		
C(4)-N(1)-C(3)	126.44(17)		

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C27 H31 N5 O Si.

C(16)-SI1-O(1)-C(1)	50.28(15)	C(12)-SI1-C(16)-C(21)	99.41(18)
C(22)-SI1-O(1)-C(1)	-72.80(15)	C(21)-C(16)-C(17)-C(18)	-1.2(3)
C(12)-SI1-O(1)-C(1)	169.20(14)	SI1-C(16)-C(17)-C(18)	176.28(15)
C(4)-N(1)-N(2)-N(3)	1.09(19)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.4(3)
C(3)-N(1)-N(2)-N(3)	174.49(16)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	0.3(3)
N(1)-N(2)-N(3)-N(4)	-0.64(19)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-0.1(3)
N(2)-N(3)-N(4)-C(4)	0.0(2)	C(19)-C(20)-C(21)-C(16)	-0.7(3)
SI1-O(1)-C(1)-C(2)	-164.07(13)	C(17)-C(16)-C(21)-C(20)	1.3(3)
C(5)-N(5)-C(2)-C(1)	171.14(14)	SI1-C(16)-C(21)-C(20)	-176.04(17)
C(5)-N(5)-C(2)-C(3)	-64.73(19)	O(1)-SI1-C(22)-C(27)	-8.54(17)
O(1)-C(1)-C(2)-N(5)	62.1(2)	C(16)-SI1-C(22)-C(27)	-128.24(15)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-62.72(19)	C(12)-SI1-C(22)-C(27)	106.77(16)
C(4)-N(1)-C(3)-C(2)	-19.3(2)	O(1)-SI1-C(22)-C(23)	176.46(15)
N(2)-N(1)-C(3)-C(2)	168.43(15)	C(16)-SI1-C(22)-C(23)	56.77(18)
N(5)-C(2)-C(3)-N(1)	47.23(19)	C(12)-SI1-C(22)-C(23)	-68.23(18)
C(1)-C(2)-C(3)-N(1)	171.09(14)	C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	1.2(3)
N(3)-N(4)-C(4)-N(1)	0.7(2)	SI1-C(22)-C(23)-C(24)	176.28(15)
N(3)-N(4)-C(4)-C(5)	-179.79(17)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.1(3)
N(2)-N(1)-C(4)-N(4)	-1.1(2)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-1.1(3)
C(3)-N(1)-C(4)-N(4)	-174.36(16)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	1.1(3)
N(2)-N(1)-C(4)-C(5)	179.32(15)	C(25)-C(26)-C(27)-C(22)	0.1(3)
C(3)-N(1)-C(4)-C(5)	6.1(3)	C(23)-C(22)-C(27)-C(26)	-1.2(3)
C(2)-N(5)-C(5)-C(4)	47.4(2)	SI1-C(22)-C(27)-C(26)	-176.60(14)
C(2)-N(5)-C(5)-C(6)	-77.16(19)		
N(4)-C(4)-C(5)-N(5)	161.51(18)		
N(1)-C(4)-C(5)-N(5)	-19.1(2)		
N(4)-C(4)-C(5)-C(6)	-75.1(2)		
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	104.29(19)		
N(5)-C(5)-C(6)-C(11)	-72.1(2)		
C(4)-C(5)-C(6)-C(11)	164.07(16)		
N(5)-C(5)-C(6)-C(7)	106.0(2)		
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-17.8(2)		
C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	0.7(3)		
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-177.45(17)		
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.6(3)		
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.5(3)		
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.4(3)		
C(7)-C(6)-C(11)-C(10)	-0.5(3)		
C(5)-C(6)-C(11)-C(10)	177.63(17)		
C(9)-C(10)-C(11)-C(6)	0.4(3)		
O(1)-SI1-C(12)-C(14)	71.54(16)		
C(16)-SI1-C(12)-C(14)	-171.49(15)		
C(22)-SI1-C(12)-C(14)	-45.06(17)		
O(1)-SI1-C(12)-C(15)	-48.47(16)		
C(16)-SI1-C(12)-C(15)	68.51(16)		
C(22)-SI1-C(12)-C(15)	-165.06(14)		
O(1)-SI1-C(12)-C(13)	-168.76(14)		
C(16)-SI1-C(12)-C(13)	-51.78(16)		
C(22)-SI1-C(12)-C(13)	74.65(16)		
O(1)-SI1-C(16)-C(17)	37.86(16)		
C(22)-SI1-C(16)-C(17)	157.57(14)		
C(12)-SI1-C(16)-C(17)	-77.86(16)		
O(1)-SI1-C(16)-C(21)	-144.87(16)		
C(22)-SI1-C(16)-C(21)	-25.16(19)		



ORTEP view of the C₂₇ H₃₁ N₅ O Si compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

International Tables for Crystallography (1992). Vol. C. Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

SAINT (1999) Release 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

SMART (1999) Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

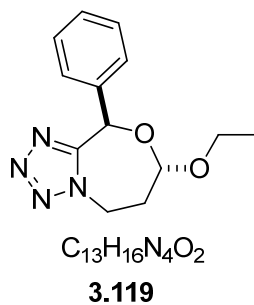
Spek, A.L. (2000). PLATON, Molecular Geometry Program, 2000 version. University of Utrecht, Utrecht, Holland.

XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₁₃ H₁₆ N₄ O₂ COMPOUND (bent13)

Equipe Hanessian

Département de chimie, Université de Montréal,
C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



Racemic

Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction Université de Montréal by Benoît Deschênes-Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C13 H16 N4 O2.

Identification code	bent13
Empirical formula	C13 H16 N4 O2
Formula weight	260.30
Temperature	150K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P212121
Unit cell dimensions	a = 6.3628(1) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 7.9552(1) Å $\beta = 90^\circ$ c = 25.5660(4) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	1294.08(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.336 g/cm ³
Absorption coefficient	0.766 mm ⁻¹
F(000)	552
Crystal size	0.18 x 0.11 x 0.10 mm
Theta range for data collection	3.457 to 72.501°
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -8 ≤ k ≤ 9, -31 ≤ l ≤ 31
Reflections collected	17011
Independent reflections	2546 [R _{int} = 0.042]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9288 and 0.8103
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2546 / 0 / 174
Goodness-of-fit on F ²	1.040
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0281, wR ₂ = 0.0717
R indices (all data)	R ₁ = 0.0292, wR ₂ = 0.0725
Extinction coefficient	0.0105(8)
Largest diff. peak and hole	0.142 and -0.189 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C13 H16 N4 O2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	5546(2)	5597(1)	1256(1)	23(1)
O(2)	3221(2)	7550(1)	883(1)	25(1)
N(1)	5682(2)	1308(2)	784(1)	25(1)
N(2)	7094(2)	872(2)	406(1)	28(1)
N(3)	7971(2)	2195(2)	206(1)	28(1)
N(4)	7128(2)	3535(2)	453(1)	23(1)
C(1)	5726(3)	2968(2)	804(1)	22(1)
C(2)	4367(3)	4102(2)	1131(1)	22(1)
C(3)	3648(3)	3330(2)	1642(1)	24(1)
C(4)	4991(3)	2367(2)	1949(1)	29(1)
C(5)	4337(3)	1783(2)	2436(1)	36(1)
C(6)	2348(3)	2173(3)	2618(1)	38(1)
C(7)	996(3)	3125(3)	2315(1)	38(1)
C(8)	1640(3)	3694(2)	1825(1)	30(1)
C(9)	7714(3)	5260(2)	301(1)	28(1)
C(10)	5840(3)	6439(2)	330(1)	26(1)
C(11)	5282(3)	6945(2)	888(1)	24(1)
C(12)	2626(3)	8377(2)	1363(1)	29(1)
C(13)	750(3)	9464(3)	1250(1)	39(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C13 H16 N4 O2.

	x	y	z	U_{eq}
H(2)	3102	4429	922	26
H(4)	6363	2108	1826	34
H(5)	5256	1116	2642	43
H(6)	1911	1787	2953	46
H(7)	-370	3390	2440	46
H(8)	703	4334	1615	36
H(9A)	8274	5253	-60	33
H(9B)	8837	5674	536	33
H(10A)	4610	5883	168	31
H(10B)	6153	7464	125	31
H(11)	6231	7888	994	28
H(12A)	3803	9074	1494	35
H(12B)	2272	7533	1633	35
H(13A)	1145	10347	1001	58
H(13B)	253	9979	1575	58
H(13C)	-373	8774	1099	58

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C13 H16 N4 O2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

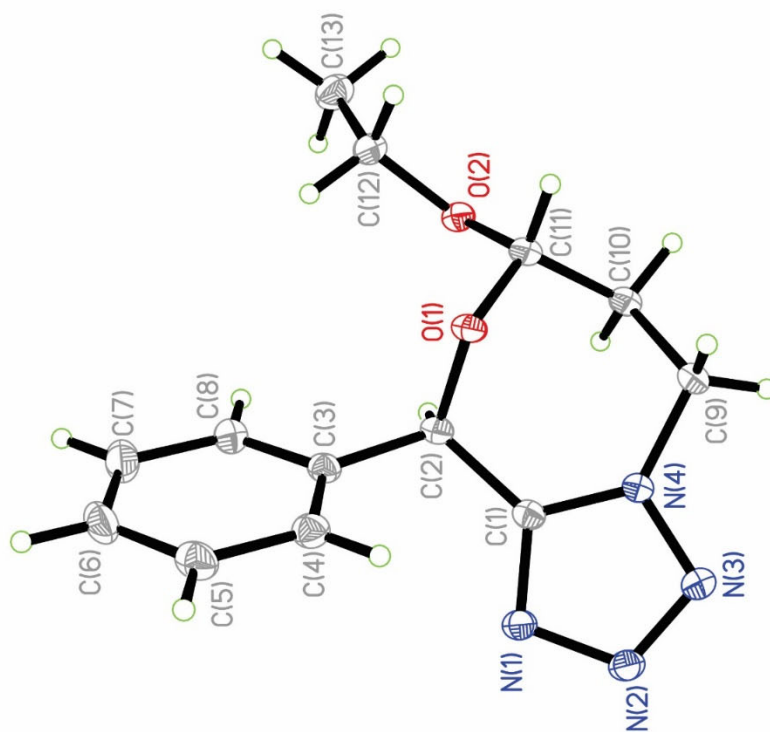
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	31(1)	17(1)	22(1)	1(1)	-3(1)	-2(1)
O(2)	28(1)	21(1)	25(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
N(1)	30(1)	21(1)	24(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
N(2)	34(1)	22(1)	28(1)	-1(1)	1(1)	3(1)
N(3)	32(1)	23(1)	29(1)	-1(1)	4(1)	4(1)
N(4)	27(1)	19(1)	24(1)	2(1)	3(1)	1(1)
C(1)	25(1)	19(1)	21(1)	2(1)	-2(1)	-1(1)
C(2)	25(1)	18(1)	22(1)	0(1)	-2(1)	-2(1)
C(3)	31(1)	19(1)	21(1)	-2(1)	-1(1)	-3(1)
C(4)	35(1)	26(1)	25(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)
C(5)	54(1)	30(1)	24(1)	3(1)	-6(1)	-3(1)
C(6)	56(1)	37(1)	22(1)	4(1)	5(1)	-12(1)
C(7)	39(1)	43(1)	32(1)	0(1)	9(1)	-6(1)
C(8)	33(1)	30(1)	27(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C(9)	31(1)	20(1)	31(1)	4(1)	6(1)	-3(1)
C(10)	32(1)	19(1)	26(1)	3(1)	2(1)	0(1)
C(11)	27(1)	18(1)	26(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
C(12)	36(1)	25(1)	26(1)	-2(1)	4(1)	2(1)
C(13)	34(1)	37(1)	45(1)	-7(1)	3(1)	5(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C13 H16 N4 O2

O(1)-C(11)	1.4358(18)	N(2)-N(3)-N(4)	106.57(12)
O(1)-C(2)	1.4419(19)	C(1)-N(4)-N(3)	108.16(13)
O(2)-C(11)	1.396(2)	C(1)-N(4)-C(9)	131.07(14)
O(2)-C(12)	1.4437(19)	N(3)-N(4)-C(9)	120.68(13)
N(1)-C(1)	1.322(2)	N(1)-C(1)-N(4)	108.86(14)
N(1)-N(2)	1.365(2)	N(1)-C(1)-C(2)	127.53(15)
N(2)-N(3)	1.297(2)	N(4)-C(1)-C(2)	123.49(14)
N(3)-N(4)	1.3508(19)	O(1)-C(2)-C(1)	108.61(13)
N(4)-C(1)	1.343(2)	O(1)-C(2)-C(3)	107.53(12)
N(4)-C(9)	1.474(2)	C(1)-C(2)-C(3)	114.19(13)
C(1)-C(2)	1.503(2)	C(4)-C(3)-C(8)	119.26(15)
C(2)-C(3)	1.514(2)	C(4)-C(3)-C(2)	121.66(15)
C(3)-C(4)	1.391(2)	C(8)-C(3)-C(2)	118.92(15)
C(3)-C(8)	1.391(3)	C(3)-C(4)-C(5)	120.33(17)
C(4)-C(5)	1.391(2)	C(6)-C(5)-C(4)	120.03(18)
C(5)-C(6)	1.384(3)	C(5)-C(6)-C(7)	120.09(17)
C(6)-C(7)	1.385(3)	C(6)-C(7)-C(8)	119.92(18)
C(7)-C(8)	1.393(2)	C(3)-C(8)-C(7)	120.36(17)
C(9)-C(10)	1.519(2)	N(4)-C(9)-C(10)	111.27(13)
C(10)-C(11)	1.524(2)	C(9)-C(10)-C(11)	113.10(14)
C(12)-C(13)	1.502(3)	O(2)-C(11)-O(1)	111.95(12)
		O(2)-C(11)-C(10)	107.48(13)
C(11)-O(1)-C(2)	114.23(11)	O(1)-C(11)-C(10)	112.81(13)
C(11)-O(2)-C(12)	113.24(12)	O(2)-C(12)-C(13)	107.87(14)
C(1)-N(1)-N(2)	105.57(14)		
N(3)-N(2)-N(1)	110.84(13)		

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C13 H16 N4 O2.

C(1)-N(1)-N(2)-N(3)	0.35(19)
N(1)-N(2)-N(3)-N(4)	-0.14(18)
N(2)-N(3)-N(4)-C(1)	-0.13(17)
N(2)-N(3)-N(4)-C(9)	-177.12(15)
N(2)-N(1)-C(1)-N(4)	-0.43(18)
N(2)-N(1)-C(1)-C(2)	175.74(15)
N(3)-N(4)-C(1)-N(1)	0.36(18)
C(9)-N(4)-C(1)-N(1)	176.92(17)
N(3)-N(4)-C(1)-C(2)	-175.99(14)
C(9)-N(4)-C(1)-C(2)	0.6(3)
C(11)-O(1)-C(2)-C(1)	91.36(15)
C(11)-O(1)-C(2)-C(3)	-144.60(13)
N(1)-C(1)-C(2)-O(1)	149.78(16)
N(4)-C(1)-C(2)-O(1)	-34.58(19)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	29.8(2)
N(4)-C(1)-C(2)-C(3)	-154.56(15)
O(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-79.43(18)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	41.1(2)
O(1)-C(2)-C(3)-C(8)	95.89(18)
C(1)-C(2)-C(3)-C(8)	-143.53(15)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.3(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	174.99(16)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.7(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.9(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.1(3)
C(4)-C(3)-C(8)-C(7)	1.1(3)
C(2)-C(3)-C(8)-C(7)	-174.35(17)
C(6)-C(7)-C(8)-C(3)	-0.9(3)
C(1)-N(4)-C(9)-C(10)	-33.6(2)
N(3)-N(4)-C(9)-C(10)	142.63(15)
N(4)-C(9)-C(10)-C(11)	76.37(18)
C(12)-O(2)-C(11)-O(1)	67.00(16)
C(12)-O(2)-C(11)-C(10)	-168.58(12)
C(2)-O(1)-C(11)-O(2)	64.82(16)
C(2)-O(1)-C(11)-C(10)	-56.57(18)
C(9)-C(10)-C(11)-O(2)	-161.37(13)
C(9)-C(10)-C(11)-O(1)	-37.48(19)
C(11)-O(2)-C(12)-C(13)	160.67(14)



ORTEP view of the C₉ H₁₀ N₄ O compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

SAINT (2006) Release 7.34A; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2007). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2008). Acta Cryst. A64, 112-122.

SHELXTL (2001) version 6.12; Bruker Analytical X-ray Systems Inc., Madison, WI 53719-1173.

APEX2 (2006) ; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2008). PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.

Maris, T. (2004). UdMX, University of Montréal, Montréal, QC, Canada.

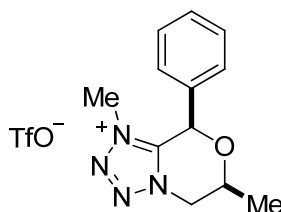
XPREP (2008) Version 2008/2; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₁₃ H₁₅ F₃ N₄ O₄ S COMPOUND (bent60)

Equipe Hanessian

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



C₁₃H₁₅F₃N₄O₄S

3.148

Racemic

Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction Université de Montréal by Benoît Deschênes-Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C13 H15 F3 N4 O4 S.

Identification code	bent60
Empirical formula	C13 H15 F3 N4 O4 S
Formula weight	380.35
Temperature	150K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	a = 12.1904(6) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 20.2947(10) Å $\beta = 90.671(3)^\circ$ c = 13.2931(7) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	3288.5(3) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.536 g/cm ³
Absorption coefficient	2.323 mm ⁻¹
F(000)	1568
Crystal size	0.30 x 0.21 x 0.04 mm
Theta range for data collection	3.63 to 72.30°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -22 ≤ k ≤ 25, -16 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	37114
Independent reflections	6220 [R _{int} = 0.042]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9113 and 0.5160
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6220 / 201 / 474
Goodness-of-fit on F ²	1.068
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0402, wR ₂ = 0.1166
R indices (all data)	R ₁ = 0.0455, wR ₂ = 0.1205
Largest diff. peak and hole	0.350 and -0.361 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C13 H15 F3 N4 O4 S.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
S(1)	1	1007(1)	1737(1)	8530(1)	37(1)
F(11)	1	349(1)	644(1)	7645(1)	58(1)
F(12)	1	-883(1)	1105(1)	8536(1)	60(1)
F(13)	1	440(1)	581(1)	9254(1)	58(1)
O(11)	1	9868(1)	4082(1)	9046(1)	38(1)
O(12)	1	2098(1)	1505(1)	8335(1)	51(1)
O(13)	1	838(1)	1984(1)	9531(1)	48(1)
O(14)	1	520(1)	2136(1)	7744(1)	46(1)
N(11)	1	8242(1)	2576(1)	8700(1)	38(1)
N(12)	1	8059(1)	2189(1)	9521(1)	42(1)
N(13)	1	8596(1)	2438(1)	10265(1)	42(1)
N(14)	1	9121(1)	2979(1)	9920(1)	38(1)
C(11)	1	8904(1)	3065(1)	8955(1)	35(1)
C(12)	1	9413(1)	3618(1)	8352(1)	35(1)
C(13)	1	9819(2)	3411(1)	10535(1)	44(1)
C(14)	1	10553(1)	3784(1)	9816(1)	41(1)
C(15)	1	11168(2)	4332(1)	10341(2)	46(1)
C(16)	1	8583(1)	3964(1)	7691(1)	35(1)
C(17)	1	7679(2)	4270(1)	8113(1)	42(1)
C(18)	1	6920(2)	4594(1)	7505(2)	49(1)
C(19)	1	7059(2)	4609(1)	6468(2)	50(1)
C(110)	1	7947(2)	4301(1)	6045(2)	49(1)
C(111)	1	8717(2)	3978(1)	6648(1)	40(1)
C(112)	1	7726(2)	2422(1)	7733(2)	50(1)
C(113)	1	191(2)	980(1)	8487(1)	40(1)
S(2)	1	6070(1)	1696(1)	5505(1)	39(1)
F(21)	0.542(8)	5611(5)	543(3)	4688(3)	59(1)
F(22)	0.542(8)	4223(2)	1028(3)	5363(4)	56(1)
F(23)	0.542(8)	5437(5)	576(3)	6306(3)	51(1)
O(22)	0.542(8)	7183(4)	1487(5)	5694(6)	52(1)
O(23)	0.542(8)	5555(7)	2061(4)	6308(5)	43(1)
O(24)	0.542(8)	5854(7)	1969(5)	4515(3)	49(1)
F(31)	0.458(8)	5888(5)	474(3)	4945(4)	59(1)
F(32)	0.458(8)	4320(3)	982(4)	5036(5)	56(1)
F(33)	0.458(8)	5179(6)	669(4)	6378(3)	51(1)
O(32)	0.458(8)	7095(5)	1480(6)	5950(7)	52(1)
O(33)	0.458(8)	5406(9)	2109(5)	6143(6)	43(1)
O(34)	0.458(8)	6121(8)	1904(6)	4468(4)	49(1)
O(21)	1	4793(1)	975(1)	-40(1)	38(1)
N(21)	1	3216(1)	2489(1)	336(1)	37(1)
N(22)	1	3022(1)	2881(1)	-477(1)	40(1)
N(23)	1	3558(1)	2647(1)	-1219(1)	42(1)
N(24)	1	4094(1)	2104(1)	-878(1)	38(1)
C(21)	1	3885(1)	2003(1)	81(1)	35(1)
C(22)	1	4378(1)	1439(1)	667(1)	36(1)
C(23)	1	4776(2)	1676(1)	-1502(2)	45(1)

C (24)	1	5489 (1)	1269 (1)	-789 (1)	40 (1)
C (25)	1	6050 (2)	716 (1)	-1331 (2)	47 (1)
C (26)	1	3543 (1)	1099 (1)	1317 (1)	35 (1)
C (27)	1	3764 (2)	990 (1)	2331 (1)	40 (1)
C (28)	1	2989 (2)	670 (1)	2915 (1)	47 (1)
C (29)	1	2005 (2)	464 (1)	2493 (2)	46 (1)
C (210)	1	1785 (2)	572 (1)	1483 (2)	44 (1)
C (211)	1	2554 (1)	889 (1)	891 (1)	39 (1)
C (212)	1	2708 (2)	2630 (1)	1301 (2)	51 (1)
C (213)	1	5308 (1)	920 (1)	5459 (1)	41 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C13 H15 F3 N4 O4 S.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
H(12)	1	10011	3436	7925	42
H(13A)	1	10268	3147	11012	52
H(13B)	1	9364	3722	10924	52
H(14)	1	11084	3473	9500	49
H(15A)	1	11649	4553	9861	70
H(15B)	1	11611	4148	10893	70
H(15C)	1	10644	4651	10611	70
H(17)	1	7581	4257	8820	50
H(18)	1	6305	4806	7797	59
H(19)	1	6541	4832	6051	60
H(110)	1	8035	4309	5336	59
H(111)	1	9330	3768	6352	48
H(11A)	1	7047	2677	7656	75
H(11B)	1	7556	1951	7703	75
H(11C)	1	8228	2536	7189	75
H(22)	1	4994	1606	1100	43
H(23A)	1	5240	1944	-1951	54
H(23B)	1	4308	1384	-1922	54
H(24)	1	6048	1559	-454	48
H(25A)	1	6498	462	-851	71
H(25B)	1	6521	898	-1855	71
H(25C)	1	5497	427	-1640	71
H(27)	1	4438	1133	2623	48
H(28)	1	3137	592	3608	57
H(29)	1	1478	247	2898	55
H(210)	1	1108	430	1194	52
H(211)	1	2407	962	197	47
H(21A)	1	1969	2441	1310	77
H(21B)	1	2664	3108	1397	77
H(21C)	1	3152	2436	1844	77

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C13 H15 F3 N4 O4 S.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	34(1)	41(1)	36(1)	0(1)	0(1)	0(1)
F(11)	72(1)	54(1)	47(1)	-13(1)	7(1)	-8(1)
F(12)	37(1)	55(1)	87(1)	-6(1)	6(1)	-4(1)
F(13)	71(1)	51(1)	52(1)	13(1)	-7(1)	-9(1)
O(11)	39(1)	41(1)	33(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
O(12)	35(1)	54(1)	65(1)	1(1)	7(1)	3(1)
O(13)	55(1)	52(1)	36(1)	-6(1)	-1(1)	-3(1)
O(14)	50(1)	46(1)	41(1)	5(1)	-4(1)	0(1)
N(11)	38(1)	40(1)	37(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
N(12)	42(1)	40(1)	44(1)	5(1)	11(1)	2(1)
N(13)	44(1)	41(1)	41(1)	5(1)	7(1)	4(1)
N(14)	38(1)	41(1)	34(1)	4(1)	4(1)	3(1)
C(11)	34(1)	38(1)	34(1)	1(1)	5(1)	5(1)
C(12)	34(1)	39(1)	32(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
C(13)	46(1)	50(1)	35(1)	2(1)	-5(1)	0(1)
C(14)	36(1)	48(1)	39(1)	-1(1)	-3(1)	4(1)
C(15)	42(1)	54(1)	43(1)	-6(1)	-3(1)	0(1)
C(16)	37(1)	37(1)	32(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
C(17)	41(1)	51(1)	33(1)	2(1)	4(1)	5(1)
C(18)	43(1)	59(1)	46(1)	1(1)	1(1)	11(1)
C(19)	48(1)	59(1)	42(1)	6(1)	-7(1)	5(1)
C(110)	52(1)	62(1)	33(1)	4(1)	-1(1)	-1(1)
C(111)	42(1)	45(1)	34(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
C(112)	57(1)	52(1)	41(1)	-2(1)	-3(1)	-13(1)
C(113)	39(1)	42(1)	38(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
S(2)	36(1)	41(1)	40(1)	-2(1)	4(1)	-4(1)
F(21)	71(2)	54(1)	53(2)	-16(1)	16(1)	-18(1)
F(22)	48(1)	58(1)	63(2)	4(2)	-17(1)	-11(1)
F(23)	55(2)	51(2)	47(1)	11(1)	2(1)	-3(1)
O(22)	32(1)	54(1)	71(4)	0(2)	6(2)	-2(1)
O(23)	45(2)	47(1)	38(2)	-1(2)	0(2)	5(1)
O(24)	55(4)	52(2)	41(1)	4(1)	13(1)	-8(2)
F(31)	71(2)	54(1)	53(2)	-16(1)	16(1)	-18(1)
F(32)	48(1)	58(1)	63(2)	4(2)	-17(1)	-11(1)
F(33)	55(2)	51(2)	47(1)	11(1)	2(1)	-3(1)
O(32)	32(1)	54(1)	71(4)	0(2)	6(2)	-2(1)
O(33)	45(2)	47(1)	38(2)	-1(2)	0(2)	5(1)
O(34)	55(4)	52(2)	41(1)	4(1)	13(1)	-8(2)
O(21)	39(1)	38(1)	38(1)	0(1)	5(1)	3(1)
N(21)	36(1)	39(1)	37(1)	0(1)	1(1)	4(1)
N(22)	39(1)	40(1)	42(1)	3(1)	-1(1)	3(1)
N(23)	42(1)	40(1)	45(1)	8(1)	0(1)	3(1)
N(24)	36(1)	40(1)	37(1)	6(1)	4(1)	3(1)
C(21)	32(1)	37(1)	36(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
C(22)	34(1)	40(1)	34(1)	2(1)	0(1)	3(1)
C(23)	45(1)	51(1)	38(1)	5(1)	12(1)	7(1)
C(24)	35(1)	44(1)	42(1)	-1(1)	6(1)	1(1)

C(25)	44(1)	52(1)	46(1)	-5(1)	5(1)	7(1)
C(26)	36(1)	35(1)	35(1)	1(1)	3(1)	5(1)
C(27)	42(1)	45(1)	34(1)	-3(1)	-1(1)	4(1)
C(28)	55(1)	55(1)	32(1)	0(1)	6(1)	2(1)
C(29)	48(1)	49(1)	42(1)	1(1)	13(1)	-1(1)
C(210)	38(1)	46(1)	48(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
C(211)	38(1)	44(1)	36(1)	4(1)	-1(1)	1(1)
C(212)	60(1)	54(1)	40(1)	-2(1)	9(1)	18(1)
C(213)	41(1)	44(1)	38(1)	1(1)	2(1)	-5(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C13 H15 F3 N4 O4 S

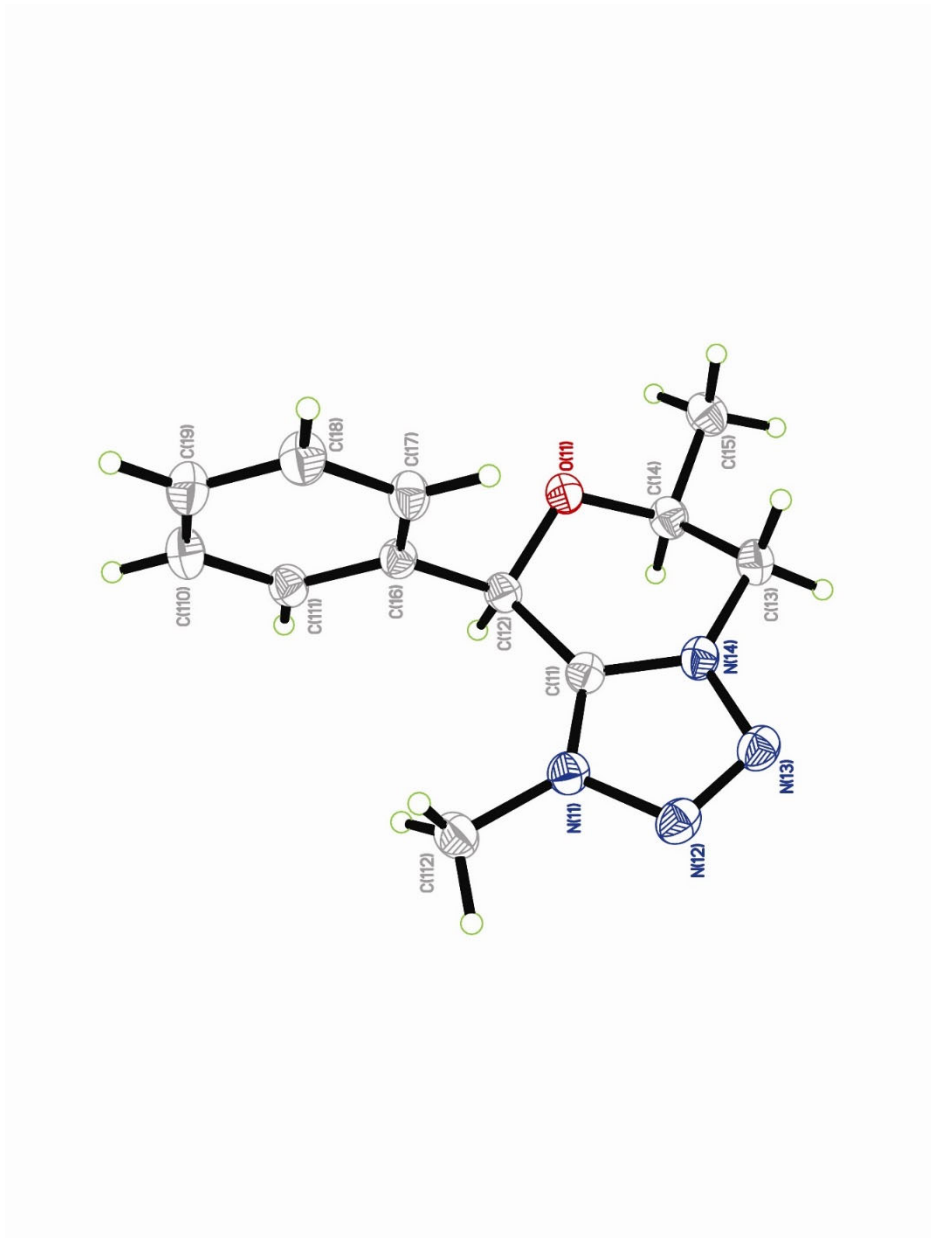
S(1)-O(12)	1.4365(13)	C(27)-C(28)	1.391(3)
S(1)-O(13)	1.4385(13)	C(28)-C(29)	1.384(3)
S(1)-O(14)	1.4445(13)	C(29)-C(210)	1.384(3)
S(1)-C(113)	1.8307(19)	C(210)-C(211)	1.389(2)
F(11)-C(113)	1.327(2)		
F(12)-C(113)	1.336(2)	O(12)-S(1)-O(13)	115.08(9)
F(13)-C(113)	1.333(2)	O(12)-S(1)-O(14)	115.26(9)
O(11)-C(12)	1.425(2)	O(13)-S(1)-O(14)	114.29(8)
O(11)-C(14)	1.445(2)	O(12)-S(1)-C(113)	102.89(8)
N(11)-C(11)	1.321(2)	O(13)-S(1)-C(113)	103.73(8)
N(11)-N(12)	1.365(2)	O(14)-S(1)-C(113)	103.28(8)
N(11)-C(112)	1.459(2)	C(12)-O(11)-C(14)	113.58(13)
N(12)-N(13)	1.283(2)	C(11)-N(11)-N(12)	109.42(15)
N(13)-N(14)	1.354(2)	C(11)-N(11)-C(112)	130.02(16)
N(14)-C(11)	1.318(2)	N(12)-N(11)-C(112)	120.55(15)
N(14)-C(13)	1.464(2)	N(13)-N(12)-N(11)	107.67(14)
C(11)-C(12)	1.516(2)	N(12)-N(13)-N(14)	107.24(14)
C(12)-C(16)	1.505(2)	C(11)-N(14)-N(13)	110.32(15)
C(13)-C(14)	1.519(3)	C(11)-N(14)-C(13)	124.87(15)
C(14)-C(15)	1.508(3)	N(13)-N(14)-C(13)	124.81(15)
C(16)-C(17)	1.389(2)	N(14)-C(11)-N(11)	105.35(15)
C(16)-C(111)	1.399(2)	N(14)-C(11)-C(12)	122.33(15)
C(17)-C(18)	1.387(3)	N(11)-C(11)-C(12)	132.27(15)
C(18)-C(19)	1.391(3)	O(11)-C(12)-C(16)	108.93(14)
C(19)-C(110)	1.375(3)	O(11)-C(12)-C(11)	107.71(13)
C(110)-C(111)	1.391(3)	C(16)-C(12)-C(11)	112.17(13)
S(2)-O(22)	1.441(3)	N(14)-C(13)-C(14)	106.89(14)
S(2)-O(34)	1.444(3)	O(11)-C(14)-C(15)	107.50(15)
S(2)-O(32)	1.444(3)	O(11)-C(14)-C(13)	108.30(14)
S(2)-O(33)	1.447(3)	C(15)-C(14)-C(13)	111.69(16)
S(2)-O(23)	1.449(3)	C(17)-C(16)-C(111)	119.54(16)
S(2)-O(24)	1.449(3)	C(17)-C(16)-C(12)	120.24(15)
S(2)-C(213)	1.8286(19)	C(111)-C(16)-C(12)	120.22(15)
F(21)-C(213)	1.334(3)	C(18)-C(17)-C(16)	120.27(17)
F(22)-C(213)	1.345(3)	C(17)-C(18)-C(19)	119.92(18)
F(23)-C(213)	1.333(3)	C(110)-C(19)-C(18)	120.07(18)
F(31)-C(213)	1.339(3)	C(19)-C(110)-C(111)	120.49(18)
F(32)-C(213)	1.329(3)	C(110)-C(111)-C(16)	119.70(17)
F(33)-C(213)	1.335(3)	F(11)-C(113)-F(13)	107.40(15)
O(21)-C(22)	1.428(2)	F(11)-C(113)-F(12)	106.87(15)
O(21)-C(24)	1.445(2)	F(13)-C(113)-F(12)	107.03(16)
N(21)-C(21)	1.326(2)	F(11)-C(113)-S(1)	111.93(13)
N(21)-N(22)	1.360(2)	F(13)-C(113)-S(1)	111.53(12)
N(21)-C(212)	1.460(2)	F(12)-C(113)-S(1)	111.78(13)
N(22)-N(23)	1.281(2)	O(22)-S(2)-O(34)	101.6(6)
N(23)-N(24)	1.356(2)	O(22)-S(2)-O(32)	14.3(7)
N(24)-C(21)	1.318(2)	O(34)-S(2)-O(32)	115.7(4)
N(24)-C(23)	1.467(2)	O(22)-S(2)-O(33)	126.9(7)
C(21)-C(22)	1.506(2)	O(34)-S(2)-O(33)	114.8(4)
C(22)-C(26)	1.509(2)	O(32)-S(2)-O(33)	115.0(4)
C(23)-C(24)	1.522(3)	O(22)-S(2)-O(23)	115.9(3)
C(24)-C(25)	1.504(2)	O(34)-S(2)-O(23)	125.3(7)
C(26)-C(27)	1.389(2)	O(32)-S(2)-O(23)	103.4(7)
C(26)-C(211)	1.392(2)	O(33)-S(2)-O(23)	11.9(7)

O(22)-S(2)-O(24)	115.5(3)	C(27)-C(26)-C(22)	120.23(15)
O(34)-S(2)-O(24)	14.2(6)	C(211)-C(26)-C(22)	119.57(15)
O(32)-S(2)-O(24)	129.4(6)	C(26)-C(27)-C(28)	119.39(17)
O(33)-S(2)-O(24)	102.3(7)	C(29)-C(28)-C(27)	120.44(18)
O(23)-S(2)-O(24)	113.4(3)	C(28)-C(29)-C(210)	120.15(18)
O(22)-S(2)-C(213)	103.3(4)	C(29)-C(210)-C(211)	119.89(18)
O(34)-S(2)-C(213)	104.4(5)	C(210)-C(211)-C(26)	119.93(17)
O(32)-S(2)-C(213)	100.9(5)	F(32)-C(213)-F(23)	120.3(4)
O(33)-S(2)-C(213)	103.4(5)	F(32)-C(213)-F(21)	89.3(3)
O(23)-S(2)-C(213)	104.0(4)	F(23)-C(213)-F(21)	108.5(3)
O(24)-S(2)-C(213)	102.3(4)	F(32)-C(213)-F(33)	107.9(3)
C(22)-O(21)-C(24)	113.35(13)	F(23)-C(213)-F(33)	16.4(4)
C(21)-N(21)-N(22)	109.52(15)	F(21)-C(213)-F(33)	121.4(4)
C(21)-N(21)-C(212)	129.68(16)	F(32)-C(213)-F(31)	109.3(3)
N(22)-N(21)-C(212)	120.79(14)	F(23)-C(213)-F(31)	91.1(4)
N(23)-N(22)-N(21)	107.95(14)	F(21)-C(213)-F(31)	21.4(3)
N(22)-N(23)-N(24)	107.02(14)	F(33)-C(213)-F(31)	106.1(3)
C(21)-N(24)-N(23)	110.55(14)	F(32)-C(213)-F(22)	19.8(3)
C(21)-N(24)-C(23)	124.91(15)	F(23)-C(213)-F(22)	105.8(3)
N(23)-N(24)-C(23)	124.49(14)	F(21)-C(213)-F(22)	107.6(3)
N(24)-C(21)-N(21)	104.95(15)	F(33)-C(213)-F(22)	91.3(4)
N(24)-C(21)-C(22)	122.53(15)	F(31)-C(213)-F(22)	125.9(4)
N(21)-C(21)-C(22)	132.51(16)	F(32)-C(213)-S(2)	112.9(4)
O(21)-C(22)-C(21)	107.64(13)	F(23)-C(213)-S(2)	111.6(3)
O(21)-C(22)-C(26)	108.77(13)	F(21)-C(213)-S(2)	111.9(3)
C(21)-C(22)-C(26)	112.08(13)	F(33)-C(213)-S(2)	111.3(4)
N(24)-C(23)-C(24)	106.96(15)	F(31)-C(213)-S(2)	109.1(3)
O(21)-C(24)-C(25)	107.21(15)	F(22)-C(213)-S(2)	111.1(3)
O(21)-C(24)-C(23)	108.56(14)		
C(25)-C(24)-C(23)	111.45(16)		
C(27)-C(26)-C(211)	120.20(16)		

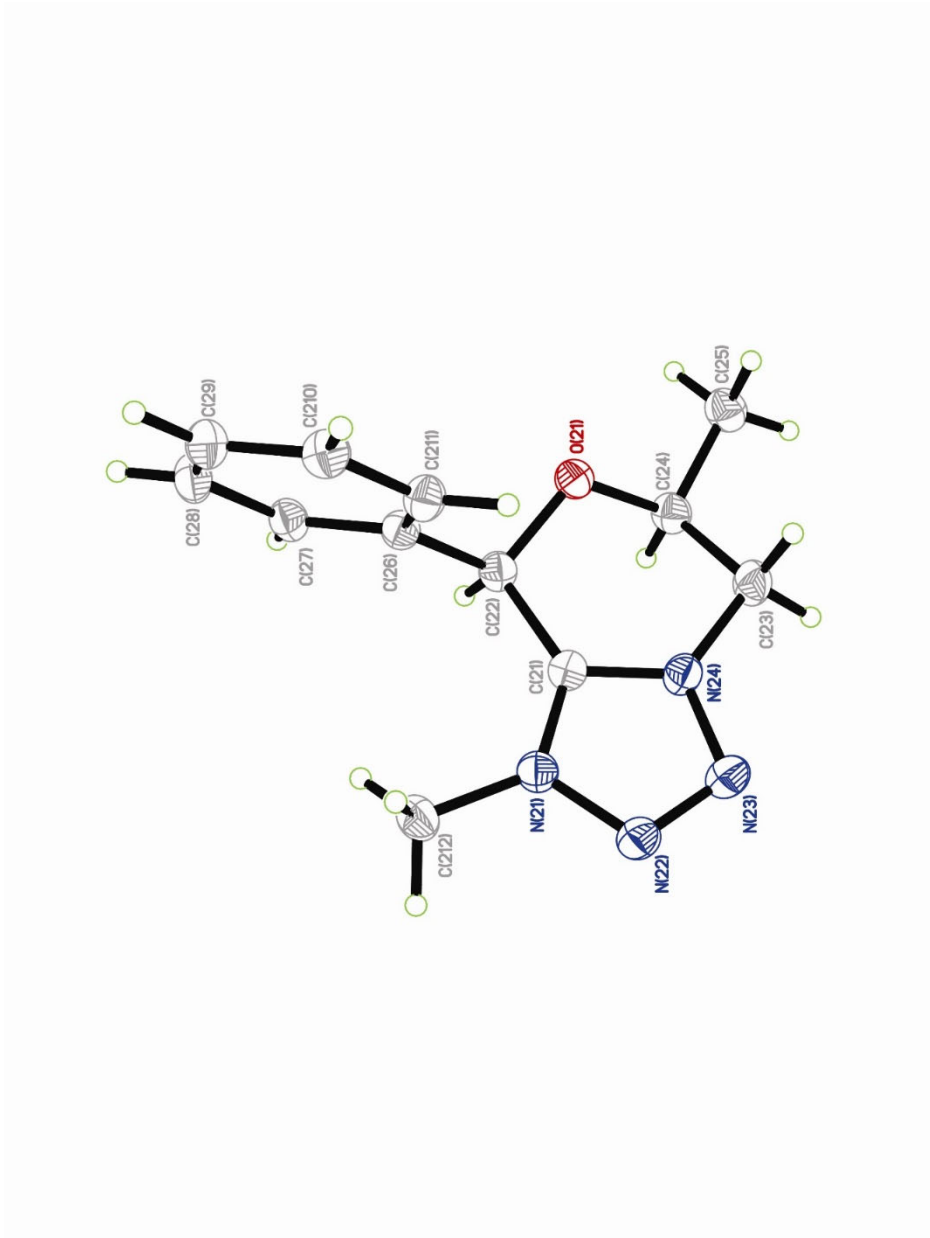
Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C13 H15 F3 N4 O4 S.

C(11)-N(11)-N(12)-N(13)	0.15(18)	C(23)-N(24)-C(21)-C(22)	2.9(3)
C(112)-N(11)-N(12)-N(13)	-179.29(16)	N(22)-N(21)-C(21)-N(24)	0.19(18)
N(11)-N(12)-N(13)-N(14)	-0.08(18)	C(212)-N(21)-C(21)-N(24)	179.69(18)
N(12)-N(13)-N(14)-C(11)	-0.02(19)	N(22)-N(21)-C(21)-C(22)	179.20(17)
N(12)-N(13)-N(14)-C(13)	179.44(16)	C(212)-N(21)-C(21)-C(22)	-1.3(3)
N(13)-N(14)-C(11)-N(11)	0.11(18)	C(24)-O(21)-C(22)-C(21)	50.45(17)
C(13)-N(14)-C(11)-N(11)	-179.34(15)	C(24)-O(21)-C(22)-C(26)	172.09(13)
N(13)-N(14)-C(11)-C(12)	-177.58(14)	N(24)-C(21)-C(22)-O(21)	-16.4(2)
C(13)-N(14)-C(11)-C(12)	3.0(3)	N(21)-C(21)-C(22)-O(21)	164.78(17)
N(12)-N(11)-C(11)-N(14)	-0.16(18)	N(24)-C(21)-C(22)-C(26)	-135.92(17)
C(112)-N(11)-C(11)-N(14)	179.22(18)	N(21)-C(21)-C(22)-C(26)	45.2(2)
N(12)-N(11)-C(11)-C(12)	177.20(16)	C(21)-N(24)-C(23)-C(24)	-19.8(2)
C(112)-N(11)-C(11)-C(12)	-3.4(3)	N(23)-N(24)-C(23)-C(24)	162.74(15)
C(14)-O(11)-C(12)-C(16)	171.23(13)	C(22)-O(21)-C(24)-C(25)	168.08(14)
C(14)-O(11)-C(12)-C(11)	49.34(17)	C(22)-O(21)-C(24)-C(23)	-71.40(18)
N(14)-C(11)-C(12)-O(11)	-15.1(2)	N(24)-C(23)-C(24)-O(21)	50.33(19)
N(11)-C(11)-C(12)-O(11)	167.88(16)	N(24)-C(23)-C(24)-C(25)	168.19(15)
N(14)-C(11)-C(12)-C(16)	-134.99(17)	O(21)-C(22)-C(26)-C(27)	111.94(17)
N(11)-C(11)-C(12)-C(16)	48.0(2)	C(21)-C(22)-C(26)-C(27)	-129.16(17)
C(11)-N(14)-C(13)-C(14)	-21.2(2)	O(21)-C(22)-C(26)-C(211)	-67.37(19)
N(13)-N(14)-C(13)-C(14)	159.45(15)	C(21)-C(22)-C(26)-C(211)	51.5(2)
C(12)-O(11)-C(14)-C(15)	167.59(14)	C(211)-C(26)-C(27)-C(28)	0.0(3)
C(12)-O(11)-C(14)-C(13)	-71.59(18)	C(22)-C(26)-C(27)-C(28)	-179.31(16)
N(14)-C(13)-C(14)-O(11)	51.65(18)	C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	-0.3(3)
N(14)-C(13)-C(14)-C(15)	169.83(15)	C(27)-C(28)-C(29)-C(210)	0.3(3)
O(11)-C(12)-C(16)-C(17)	-59.4(2)	C(28)-C(29)-C(210)-C(211)	0.0(3)
C(11)-C(12)-C(16)-C(17)	59.7(2)	C(29)-C(210)-C(211)-C(26)	-0.3(3)
O(11)-C(12)-C(16)-C(111)	120.62(17)	C(27)-C(26)-C(211)-C(210)	0.3(3)
C(11)-C(12)-C(16)-C(111)	-120.24(17)	C(22)-C(26)-C(211)-C(210)	179.61(16)
C(111)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.7(3)	O(22)-S(2)-C(213)-F(32)	-163.5(4)
C(12)-C(16)-C(17)-C(18)	179.34(17)	O(34)-S(2)-C(213)-F(32)	-57.5(5)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.4(3)	O(32)-S(2)-C(213)-F(32)	-177.9(5)
C(17)-C(18)-C(19)-C(110)	0.2(3)	O(33)-S(2)-C(213)-F(32)	62.9(5)
C(18)-C(19)-C(110)-C(111)	-0.6(3)	O(23)-S(2)-C(213)-F(32)	75.1(4)
C(19)-C(110)-C(111)-C(16)	0.3(3)	O(24)-S(2)-C(213)-F(32)	-43.1(4)
C(17)-C(16)-C(111)-C(110)	0.3(3)	O(22)-S(2)-C(213)-F(23)	57.4(4)
C(12)-C(16)-C(111)-C(110)	-179.72(17)	O(34)-S(2)-C(213)-F(23)	163.4(4)
O(12)-S(1)-C(113)-F(11)	-52.75(15)	O(32)-S(2)-C(213)-F(23)	43.0(5)
O(13)-S(1)-C(113)-F(11)	-172.98(13)	O(33)-S(2)-C(213)-F(23)	-76.2(5)
O(14)-S(1)-C(113)-F(11)	67.50(14)	O(23)-S(2)-C(213)-F(23)	-64.0(4)
O(12)-S(1)-C(113)-F(13)	67.60(15)	O(24)-S(2)-C(213)-F(23)	177.8(4)
O(13)-S(1)-C(113)-F(13)	-52.62(15)	O(22)-S(2)-C(213)-F(21)	-64.5(4)
O(14)-S(1)-C(113)-F(13)	-172.14(13)	O(34)-S(2)-C(213)-F(21)	41.5(4)
O(12)-S(1)-C(113)-F(12)	-172.61(13)	O(32)-S(2)-C(213)-F(21)	-78.9(5)
O(13)-S(1)-C(113)-F(12)	67.16(15)	O(33)-S(2)-C(213)-F(21)	161.9(5)
O(14)-S(1)-C(113)-F(12)	-52.36(15)	O(23)-S(2)-C(213)-F(21)	174.1(4)
C(21)-N(21)-N(22)-N(23)	-0.14(19)	O(24)-S(2)-C(213)-F(21)	55.9(4)
C(212)-N(21)-N(22)-N(23)	-179.69(17)	O(22)-S(2)-C(213)-F(33)	75.0(4)
N(21)-N(22)-N(23)-N(24)	0.03(18)	O(34)-S(2)-C(213)-F(33)	-179.0(5)
N(22)-N(23)-N(24)-C(21)	0.09(19)	O(32)-S(2)-C(213)-F(33)	60.6(5)
N(22)-N(23)-N(24)-C(23)	177.86(16)	O(33)-S(2)-C(213)-F(33)	-58.6(5)
N(23)-N(24)-C(21)-N(21)	-0.18(19)	O(23)-S(2)-C(213)-F(33)	-46.4(4)
C(23)-N(24)-C(21)-N(21)	-177.93(16)	O(24)-S(2)-C(213)-F(33)	-164.6(4)
N(23)-N(24)-C(21)-C(22)	-179.31(15)	O(22)-S(2)-C(213)-F(31)	-41.7(4)

O(34)-S(2)-C(213)-F(31)	64.2(5)
O(32)-S(2)-C(213)-F(31)	-56.2(5)
O(33)-S(2)-C(213)-F(31)	-175.4(5)
O(23)-S(2)-C(213)-F(31)	-163.2(4)
O(24)-S(2)-C(213)-F(31)	78.6(4)
O(22)-S(2)-C(213)-F(22)	175.2(4)
O(34)-S(2)-C(213)-F(22)	-78.8(4)
O(32)-S(2)-C(213)-F(22)	160.8(5)
O(33)-S(2)-C(213)-F(22)	41.6(5)
O(23)-S(2)-C(213)-F(22)	53.8(4)
O(24)-S(2)-C(213)-F(22)	-64.4(4)



ORTEP 1 view of the C13 H15 F3 N4 O4 S compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.



ORTEP 2 view of the C₁₃ H₁₅ F₃ N₄ O₄ S compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

SAINT (2006) Release 7.34A; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2008). Acta Cryst. A64, 112-122.

SHELXTL (2001) version 6.12; Bruker Analytical X-ray Systems Inc., Madison, WI 53719-1173.

APEX2 (2008) ; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2008). PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.

Maris, T. (2004). UdMX, University of Montréal, Montréal, QC, Canada.

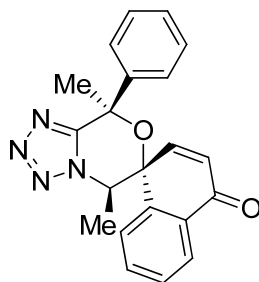
XPREP (2008) Version 2008/2; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₂₁ H₁₈ N₄ O₂ COMPOUND (bent49)

Equipe Hanessian

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



C₂₁H₁₈N₄O₂
3.190

Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction Université de Montréal by Benoît Deschênes-Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C21 H18 N4 O2.

Identification code	bent49
Empirical formula	C21 H18 N4 O2
Formula weight	358.39
Temperature	150K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P212121
Unit cell dimensions	a = 8.4503(1) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 12.3002(2) Å $\beta = 90^\circ$ c = 16.9167(2) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	1758.33(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.354 g/cm ³
Absorption coefficient	0.728 mm ⁻¹
F(000)	752
Crystal size	0.20 x 0.17 x 0.04 mm
Theta range for data collection	4.44 to 72.37°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	22939
Independent reflections	3467 [R _{int} = 0.032]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9713 and 0.8802
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3467 / 0 / 247
Goodness-of-fit on F ²	1.096
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0310, wR ₂ = 0.0760
R indices (all data)	R ₁ = 0.0314, wR ₂ = 0.0765
Absolute structure parameter	0.08(16)
Extinction coefficient	0.0257(8)
Largest diff. peak and hole	0.169 and -0.239 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₂₁ H₁₈ N₄ O₂.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	2425(1)	7375(1)	8834(1)	24(1)
O(2)	8282(1)	8141(1)	7973(1)	35(1)
N(1)	-138(1)	5671(1)	7572(1)	27(1)
N(2)	-354(1)	6040(1)	6816(1)	29(1)
N(3)	458(1)	6921(1)	6688(1)	27(1)
N(4)	1232(1)	7131(1)	7368(1)	23(1)
C(1)	853(1)	6368(1)	7901(1)	23(1)
C(2)	1480(1)	6406(1)	8736(1)	23(1)
C(3)	2422(1)	5391(1)	8983(1)	24(1)
C(4)	1938(2)	4352(1)	8762(1)	28(1)
C(5)	2697(2)	3441(1)	9068(1)	31(1)
C(6)	3936(2)	3558(1)	9600(1)	29(1)
C(7)	4432(2)	4591(1)	9814(1)	30(1)
C(8)	3680(2)	5503(1)	9509(1)	28(1)
C(9)	2200(1)	8103(1)	7513(1)	23(1)
C(10)	3373(1)	7756(1)	8175(1)	23(1)
C(11)	4212(1)	8755(1)	8493(1)	23(1)
C(12)	3331(2)	9556(1)	8870(1)	27(1)
C(13)	4066(2)	10473(1)	9175(1)	31(1)
C(14)	5695(2)	10603(1)	9101(1)	32(1)
C(15)	6581(2)	9820(1)	8720(1)	29(1)
C(16)	5854(1)	8888(1)	8417(1)	24(1)
C(17)	6851(1)	8034(1)	8049(1)	26(1)
C(18)	6048(2)	7027(1)	7801(1)	28(1)
C(19)	4492(1)	6892(1)	7873(1)	25(1)
C(20)	88(2)	6557(1)	9309(1)	28(1)
C(21)	2970(2)	8510(1)	6756(1)	31(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C21 H18 N4 O2.

	x	y	z	U_{eq}
H(4)	1085	4265	8401	34
H(5)	2366	2734	8911	38
H(6)	4440	2935	9815	35
H(7)	5291	4675	10171	36
H(8)	4026	6207	9660	33
H(9)	1499	8690	7725	28
H(12)	2217	9474	8920	33
H(13)	3455	11014	9435	37
H(14)	6196	11231	9312	38
H(15)	7691	9914	8664	35
H(18)	6662	6454	7582	34
H(19)	4057	6209	7726	30
H(20A)	489	6605	9851	43
H(20B)	-632	5935	9264	43
H(20C)	-482	7226	9176	43
H(21A)	3630	7933	6530	47
H(21B)	3629	9145	6874	47
H(21C)	2147	8713	6376	47

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C21 H18 N4 O2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

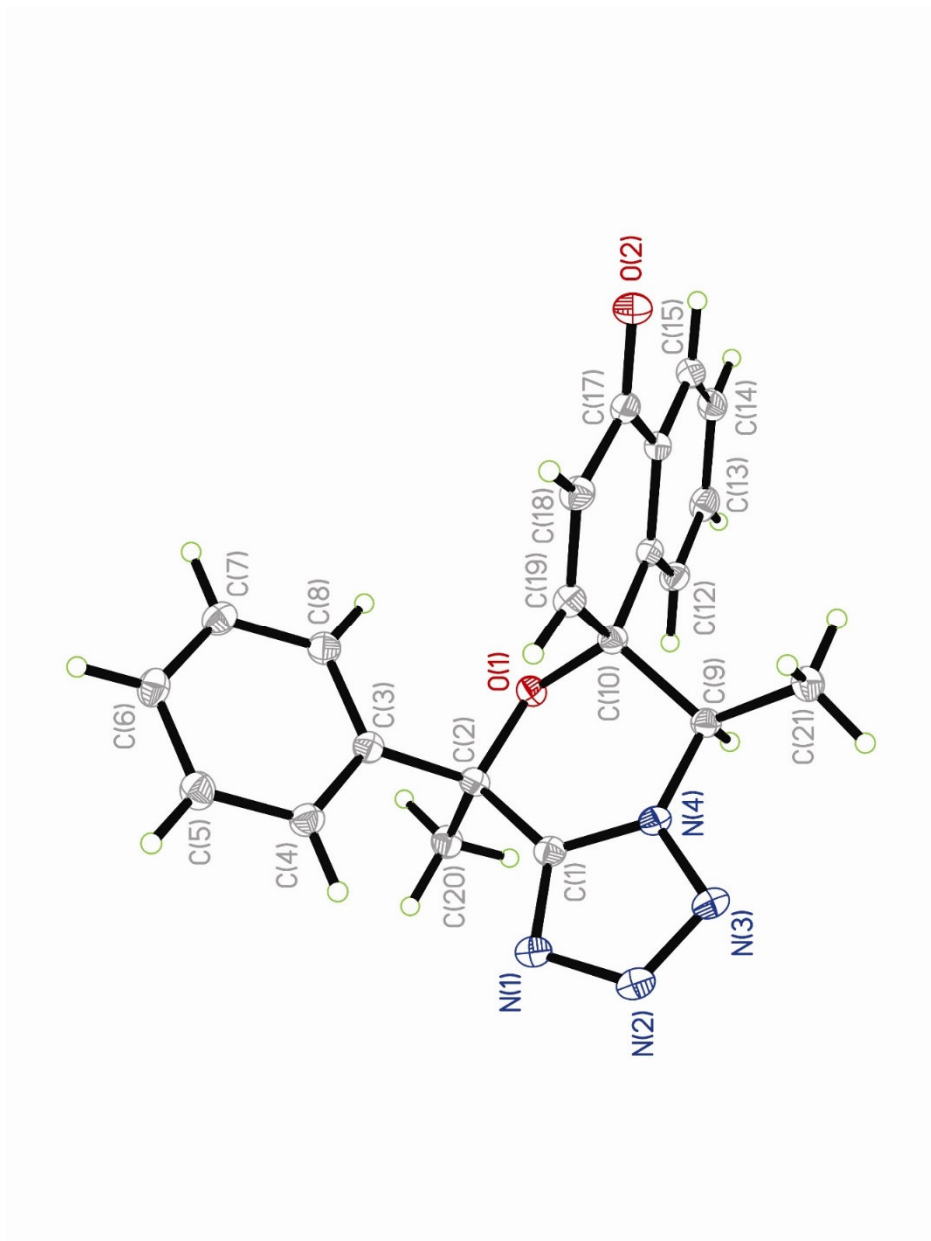
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	26(1)	23(1)	22(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)
O(2)	22(1)	41(1)	41(1)	5(1)	2(1)	0(1)
N(1)	23(1)	29(1)	30(1)	-4(1)	-2(1)	0(1)
N(2)	24(1)	33(1)	30(1)	-4(1)	-5(1)	1(1)
N(3)	23(1)	34(1)	25(1)	-4(1)	-5(1)	1(1)
N(4)	19(1)	27(1)	22(1)	-2(1)	-1(1)	1(1)
C(1)	19(1)	25(1)	25(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
C(2)	23(1)	23(1)	23(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
C(3)	23(1)	26(1)	23(1)	0(1)	2(1)	1(1)
C(4)	28(1)	29(1)	28(1)	-2(1)	-5(1)	0(1)
C(5)	36(1)	25(1)	34(1)	-3(1)	-1(1)	2(1)
C(6)	31(1)	28(1)	30(1)	2(1)	2(1)	8(1)
C(7)	29(1)	36(1)	26(1)	0(1)	-3(1)	2(1)
C(8)	29(1)	27(1)	27(1)	-1(1)	-2(1)	-1(1)
C(9)	21(1)	24(1)	25(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(10)	20(1)	24(1)	23(1)	0(1)	0(1)	1(1)
C(11)	23(1)	22(1)	23(1)	2(1)	-3(1)	0(1)
C(12)	26(1)	25(1)	31(1)	0(1)	-4(1)	2(1)
C(13)	39(1)	22(1)	32(1)	-1(1)	-5(1)	5(1)
C(14)	39(1)	24(1)	32(1)	2(1)	-9(1)	-7(1)
C(15)	29(1)	31(1)	28(1)	6(1)	-5(1)	-7(1)
C(16)	23(1)	25(1)	24(1)	5(1)	-2(1)	-2(1)
C(17)	22(1)	32(1)	25(1)	6(1)	-1(1)	1(1)
C(18)	25(1)	29(1)	30(1)	0(1)	2(1)	5(1)
C(19)	25(1)	24(1)	24(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
C(20)	27(1)	31(1)	27(1)	2(1)	5(1)	2(1)
C(21)	32(1)	36(1)	26(1)	5(1)	0(1)	-5(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C21 H18 N4 O2

O(1)-C(2)	1.4438(14)	N(1)-C(1)-C(2)	129.66(11)
O(1)-C(10)	1.4503(14)	N(4)-C(1)-C(2)	121.53(11)
O(2)-C(17)	1.2229(15)	O(1)-C(2)-C(1)	109.17(9)
N(1)-C(1)	1.3209(16)	O(1)-C(2)-C(20)	104.57(9)
N(1)-N(2)	1.3685(16)	C(1)-C(2)-C(20)	108.97(10)
N(2)-N(3)	1.3006(15)	O(1)-C(2)-C(3)	110.65(9)
N(3)-N(4)	1.3482(14)	C(1)-C(2)-C(3)	114.22(10)
N(4)-C(1)	1.3404(16)	C(20)-C(2)-C(3)	108.80(10)
N(4)-C(9)	1.4695(15)	C(4)-C(3)-C(8)	119.08(11)
C(1)-C(2)	1.5085(17)	C(4)-C(3)-C(2)	121.34(11)
C(2)-C(20)	1.5359(17)	C(8)-C(3)-C(2)	119.20(10)
C(2)-C(3)	1.5390(16)	C(5)-C(4)-C(3)	120.26(12)
C(3)-C(4)	1.3927(17)	C(6)-C(5)-C(4)	120.34(12)
C(3)-C(8)	1.3935(18)	C(7)-C(6)-C(5)	119.55(12)
C(4)-C(5)	1.3912(18)	C(6)-C(7)-C(8)	120.29(12)
C(5)-C(6)	1.3882(19)	C(7)-C(8)-C(3)	120.46(11)
C(6)-C(7)	1.3859(19)	N(4)-C(9)-C(21)	111.45(10)
C(7)-C(8)	1.3887(19)	N(4)-C(9)-C(10)	104.57(9)
C(9)-C(21)	1.5210(16)	C(21)-C(9)-C(10)	115.09(10)
C(9)-C(10)	1.5556(16)	O(1)-C(10)-C(19)	112.17(9)
C(10)-C(19)	1.5116(16)	O(1)-C(10)-C(11)	104.37(9)
C(10)-C(11)	1.5163(16)	C(19)-C(10)-C(11)	113.43(10)
C(11)-C(12)	1.3899(17)	O(1)-C(10)-C(9)	106.85(9)
C(11)-C(16)	1.4035(17)	C(19)-C(10)-C(9)	110.37(10)
C(12)-C(13)	1.3874(18)	C(11)-C(10)-C(9)	109.30(9)
C(13)-C(14)	1.3915(19)	C(12)-C(11)-C(16)	119.27(11)
C(14)-C(15)	1.380(2)	C(12)-C(11)-C(10)	119.12(10)
C(15)-C(16)	1.3978(17)	C(16)-C(11)-C(10)	121.61(11)
C(16)-C(17)	1.4842(17)	C(13)-C(12)-C(11)	120.49(12)
C(17)-C(18)	1.4731(18)	C(12)-C(13)-C(14)	120.18(12)
C(18)-C(19)	1.3313(17)	C(15)-C(14)-C(13)	119.93(12)
		C(14)-C(15)-C(16)	120.33(12)
C(2)-O(1)-C(10)	118.94(9)	C(15)-C(16)-C(11)	119.79(12)
C(1)-N(1)-N(2)	105.28(10)	C(15)-C(16)-C(17)	119.01(11)
N(3)-N(2)-N(1)	111.19(10)	C(11)-C(16)-C(17)	121.14(11)
N(2)-N(3)-N(4)	105.86(10)	O(2)-C(17)-C(18)	121.08(12)
C(1)-N(4)-N(3)	108.90(10)	O(2)-C(17)-C(16)	121.94(12)
C(1)-N(4)-C(9)	126.24(10)	C(18)-C(17)-C(16)	116.94(10)
N(3)-N(4)-C(9)	124.59(10)	C(19)-C(18)-C(17)	122.28(11)
N(1)-C(1)-N(4)	108.77(11)	C(18)-C(19)-C(10)	124.11(11)

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C21 H18 N4 O2.

C(1)-N(1)-N(2)-N(3)	-0.18(13)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	179.28(11)
N(1)-N(2)-N(3)-N(4)	0.48(13)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.35(19)
N(2)-N(3)-N(4)-C(1)	-0.60(13)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.3(2)
N(2)-N(3)-N(4)-C(9)	-174.99(10)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.8(2)
N(2)-N(1)-C(1)-N(4)	-0.20(12)	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	0.66(18)
N(2)-N(1)-C(1)-C(2)	177.47(11)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-176.80(11)
N(3)-N(4)-C(1)-N(1)	0.50(13)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-0.03(17)
C(9)-N(4)-C(1)-N(1)	174.78(10)	C(10)-C(11)-C(16)-C(15)	-179.77(11)
N(3)-N(4)-C(1)-C(2)	-177.39(10)	C(12)-C(11)-C(16)-C(17)	177.38(11)
C(9)-N(4)-C(1)-C(2)	-3.11(17)	C(10)-C(11)-C(16)-C(17)	-2.37(17)
C(10)-O(1)-C(2)-C(1)	-35.46(13)	C(15)-C(16)-C(17)-O(2)	-3.14(17)
C(10)-O(1)-C(2)-C(20)	-151.95(9)	C(11)-C(16)-C(17)-O(2)	179.44(12)
C(10)-O(1)-C(2)-C(3)	91.06(11)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	174.79(11)
N(1)-C(1)-C(2)-O(1)	-175.07(11)	C(11)-C(16)-C(17)-C(18)	-2.64(16)
N(4)-C(1)-C(2)-O(1)	2.34(15)	O(2)-C(17)-C(18)-C(19)	-179.66(13)
N(1)-C(1)-C(2)-C(20)	-61.42(16)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	2.40(18)
N(4)-C(1)-C(2)-C(20)	115.99(12)	C(17)-C(18)-C(19)-C(10)	3.0(2)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	60.47(16)	O(1)-C(10)-C(19)-C(18)	-125.49(13)
N(4)-C(1)-C(2)-C(3)	-122.12(12)	C(11)-C(10)-C(19)-C(18)	-7.55(18)
O(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-163.66(11)	C(9)-C(10)-C(19)-C(18)	115.48(14)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-39.99(15)		
C(20)-C(2)-C(3)-C(4)	81.99(14)		
O(1)-C(2)-C(3)-C(8)	23.48(15)		
C(1)-C(2)-C(3)-C(8)	147.15(11)		
C(20)-C(2)-C(3)-C(8)	-90.86(13)		
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	0.40(19)		
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-172.46(12)		
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.5(2)		
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.2(2)		
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.0(2)		
C(6)-C(7)-C(8)-C(3)	-0.15(19)		
C(4)-C(3)-C(8)-C(7)	-0.57(19)		
C(2)-C(3)-C(8)-C(7)	172.45(11)		
C(1)-N(4)-C(9)-C(21)	155.42(11)		
N(3)-N(4)-C(9)-C(21)	-31.16(15)		
C(1)-N(4)-C(9)-C(10)	30.47(14)		
N(3)-N(4)-C(9)-C(10)	-156.11(10)		
C(2)-O(1)-C(10)-C(19)	-55.74(13)		
C(2)-O(1)-C(10)-C(11)	-178.94(9)		
C(2)-O(1)-C(10)-C(9)	65.34(12)		
N(4)-C(9)-C(10)-O(1)	-56.16(11)		
C(21)-C(9)-C(10)-O(1)	-178.76(10)		
N(4)-C(9)-C(10)-C(19)	66.06(11)		
C(21)-C(9)-C(10)-C(19)	-56.55(13)		
N(4)-C(9)-C(10)-C(11)	-168.54(9)		
C(21)-C(9)-C(10)-C(11)	68.85(13)		
O(1)-C(10)-C(11)-C(12)	-50.30(13)		
C(19)-C(10)-C(11)-C(12)	-172.68(10)		
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	63.70(14)		
O(1)-C(10)-C(11)-C(16)	129.44(11)		
C(19)-C(10)-C(11)-C(16)	7.06(16)		
C(9)-C(10)-C(11)-C(16)	-116.55(11)		
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.47(18)		



ORTEP view of the C₂₁ H₁₈ N₄ O₂ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

Flack, H.D. (1983). *Acta Cryst.* A39, 876-881.

Flack, H.D. and Schwarzenbach, D. (1988). *Acta Cryst.* A44, 499-506.

SAINT (2006) Release 7.34A; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2007). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112-122.

SHELXTL (2001) version 6.12; Bruker Analytical X-ray Systems Inc., Madison, WI 53719-1173.

APEX2 (2008) ; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2008). PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.

Maris, T. (2004). UdmX, University of Montréal, Montréal, QC, Canada.

XPREP (2008) Version 2008/2; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

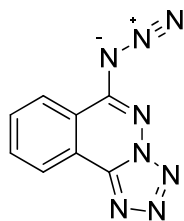
CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF

C₈ H₄ N₈ COMPOUND (bent33)

Equipe Hanessian

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



C₈H₄N₈
4.1

Polymorph A

Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction Université de Montréal by Benoît Deschênes-Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₈ H₄ N₈.

Identification code	bent33
Empirical formula	C ₈ H ₄ N ₈
Formula weight	212.19
Temperature	175K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Fdd2
Unit cell dimensions	a = 20.2548(9) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 33.1115(13) Å $\beta = 90^\circ$ c = 5.3775(2) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	3606.5(3) Å ³
Z	16
Density (calculated)	1.563 g/cm ³
Absorption coefficient	0.934 mm ⁻¹
F(000)	1728
Crystal size	0.18 x 0.13 x 0.09 mm
Theta range for data collection	5.12 to 72.25°
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 21, -40 ≤ k ≤ 39, -6 ≤ l ≤ 6
Reflections collected	11576
Independent reflections	987 [R _{int} = 0.039]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9194 and 0.7238
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	987 / 1 / 145
Goodness-of-fit on F ²	1.040
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0358, wR ₂ = 0.0844
R indices (all data)	R ₁ = 0.0441, wR ₂ = 0.0897
Largest diff. peak and hole	0.166 and -0.224 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C8 H4 N8.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
N(1)	1730 (1)	1287 (1)	6329 (4)	49 (1)
N(2)	1778 (1)	880 (1)	6655 (5)	52 (1)
N(3)	1439 (1)	679 (1)	4986 (5)	50 (1)
N(4)	1165 (1)	966 (1)	3530 (4)	43 (1)
N(5)	774 (1)	867 (1)	1553 (4)	43 (1)
N(6)	159 (1)	1130 (1)	-1726 (5)	49 (1)
N(7)	54 (1)	769 (1)	-2335 (5)	50 (1)
N(8)	-85 (1)	468 (1)	-3140 (6)	64 (1)
C(1)	1344 (1)	1334 (1)	4352 (5)	41 (1)
C(2)	1099 (1)	1684 (1)	3054 (5)	40 (1)
C(3)	1244 (1)	2082 (1)	3727 (5)	46 (1)
C(4)	997 (1)	2393 (1)	2318 (6)	49 (1)
C(5)	601 (1)	2316 (1)	262 (6)	48 (1)
C(6)	448 (1)	1925 (1)	-413 (5)	45 (1)
C(7)	699 (1)	1603 (1)	983 (5)	40 (1)
C(8)	563 (1)	1183 (1)	362 (5)	40 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C8 H4 N8.

	x	y	z	U_{eq}
H(3)	1511	2137	5142	55
H(4)	1099	2664	2752	59
H(5)	433	2535	-689	57
H(6)	174	1874	-1813	54

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C8 H4 N8.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

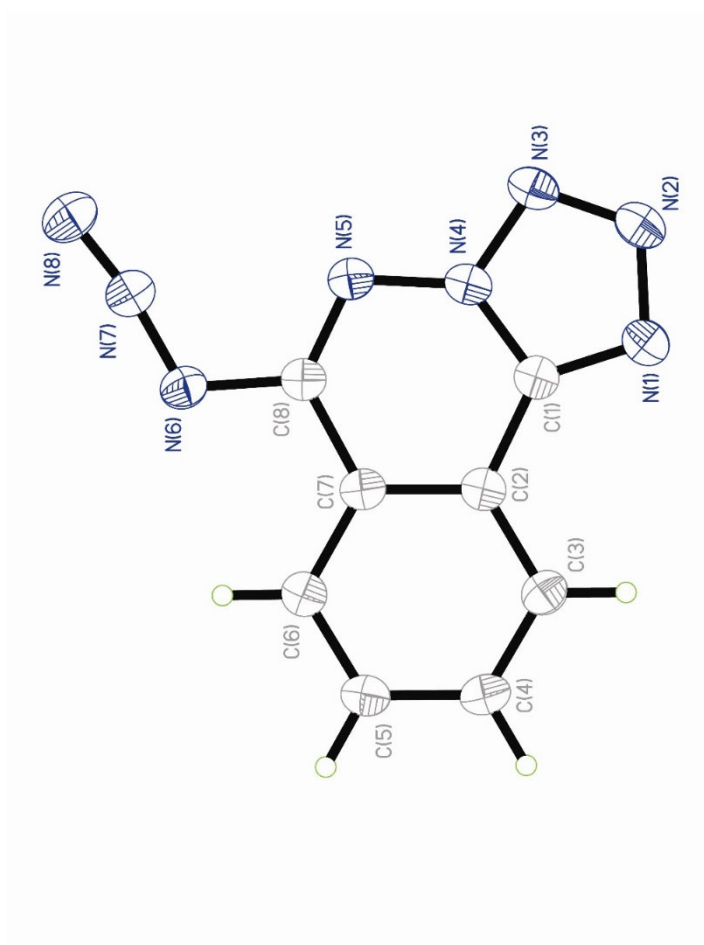
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	47(1)	53(1)	46(1)	5(1)	4(1)	4(1)
N(2)	51(1)	56(1)	50(1)	11(1)	4(1)	9(1)
N(3)	50(1)	49(1)	52(1)	7(1)	6(1)	11(1)
N(4)	42(1)	42(1)	44(1)	6(1)	8(1)	5(1)
N(5)	44(1)	41(1)	44(1)	0(1)	7(1)	1(1)
N(6)	51(1)	41(1)	54(2)	0(1)	0(1)	-5(1)
N(7)	45(1)	49(1)	55(1)	-2(1)	7(1)	-4(1)
N(8)	63(2)	53(1)	75(2)	-10(1)	4(1)	-11(1)
C(1)	39(1)	45(1)	39(1)	1(1)	9(1)	2(1)
C(2)	37(1)	44(1)	40(1)	1(1)	10(1)	3(1)
C(3)	48(2)	45(1)	46(2)	-5(1)	6(1)	-2(1)
C(4)	54(2)	38(1)	55(2)	-2(1)	8(1)	-2(1)
C(5)	52(2)	42(1)	49(2)	5(1)	6(1)	3(1)
C(6)	43(1)	48(1)	45(2)	1(1)	5(1)	1(1)
C(7)	39(1)	40(1)	41(1)	1(1)	11(1)	0(1)
C(8)	37(1)	42(1)	41(1)	2(1)	10(1)	0(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C8 H4 N8

N(1)-C(1)	1.329(3)	C(1)-N(4)-N(5)	128.9(2)
N(1)-N(2)	1.364(3)	N(3)-N(4)-N(5)	121.4(2)
N(2)-N(3)	1.311(4)	C(8)-N(5)-N(4)	112.5(2)
N(3)-N(4)	1.351(3)	N(7)-N(6)-C(8)	115.3(2)
N(4)-C(1)	1.346(3)	N(8)-N(7)-N(6)	170.8(3)
N(4)-N(5)	1.366(3)	N(1)-C(1)-N(4)	108.3(2)
N(5)-C(8)	1.298(3)	N(1)-C(1)-C(2)	133.2(2)
N(6)-N(7)	1.257(3)	N(4)-C(1)-C(2)	118.5(2)
N(6)-C(8)	1.399(4)	C(3)-C(2)-C(7)	120.5(2)
N(7)-N(8)	1.122(3)	C(3)-C(2)-C(1)	124.0(2)
C(1)-C(2)	1.441(3)	C(7)-C(2)-C(1)	115.4(2)
C(2)-C(3)	1.399(3)	C(4)-C(3)-C(2)	119.1(3)
C(2)-C(7)	1.402(4)	C(3)-C(4)-C(5)	120.8(2)
C(3)-C(4)	1.372(4)	C(6)-C(5)-C(4)	120.7(3)
C(4)-C(5)	1.390(4)	C(5)-C(6)-C(7)	119.5(3)
C(5)-C(6)	1.380(3)	C(6)-C(7)-C(2)	119.3(2)
C(6)-C(7)	1.400(3)	C(6)-C(7)-C(8)	122.3(2)
C(7)-C(8)	1.456(3)	C(2)-C(7)-C(8)	118.4(2)
		N(5)-C(8)-N(6)	119.2(2)
C(1)-N(1)-N(2)	105.1(2)	N(5)-C(8)-C(7)	126.3(3)
N(3)-N(2)-N(1)	112.2(2)	N(6)-C(8)-C(7)	114.5(2)
N(2)-N(3)-N(4)	104.7(2)		
C(1)-N(4)-N(3)	109.7(2)		

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C8 H4 N8.

C(1)-N(1)-N(2)-N(3)	-0.2(3)
N(1)-N(2)-N(3)-N(4)	0.1(3)
N(2)-N(3)-N(4)-C(1)	0.0(3)
N(2)-N(3)-N(4)-N(5)	179.8(2)
C(1)-N(4)-N(5)-C(8)	0.6(3)
N(3)-N(4)-N(5)-C(8)	-179.2(2)
N(2)-N(1)-C(1)-N(4)	0.2(3)
N(2)-N(1)-C(1)-C(2)	179.6(2)
N(3)-N(4)-C(1)-N(1)	-0.1(3)
N(5)-N(4)-C(1)-N(1)	-179.9(2)
N(3)-N(4)-C(1)-C(2)	-179.6(2)
N(5)-N(4)-C(1)-C(2)	0.5(3)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	0.2(4)
N(4)-C(1)-C(2)-C(3)	179.7(2)
N(1)-C(1)-C(2)-C(7)	179.4(3)
N(4)-C(1)-C(2)-C(7)	-1.2(3)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.7(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	178.4(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.8(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.2(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.4(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	0.4(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-179.4(2)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	0.1(3)
C(1)-C(2)-C(7)-C(6)	-179.0(2)
C(3)-C(2)-C(7)-C(8)	180.0(2)
C(1)-C(2)-C(7)-C(8)	0.8(3)
N(4)-N(5)-C(8)-N(6)	179.5(2)
N(4)-N(5)-C(8)-C(7)	-1.0(4)
N(7)-N(6)-C(8)-N(5)	-2.6(3)
N(7)-N(6)-C(8)-C(7)	177.9(2)
C(6)-C(7)-C(8)-N(5)	-179.8(2)
C(2)-C(7)-C(8)-N(5)	0.3(4)
C(6)-C(7)-C(8)-N(6)	-0.3(3)
C(2)-C(7)-C(8)-N(6)	179.9(2)



ORTEP view of the C₈ H₄ N₈ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

SAINT (2006) Release 7.34A; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2008). Acta Cryst. A64, 112-122.

SHELXTL (2001) version 6.12; Bruker Analytical X-ray Systems Inc., Madison, WI 53719-1173.

APEX2 (2009) ; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2008). PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.

Maris, T. (2004). UdMX, University of Montréal, Montréal, QC, Canada.

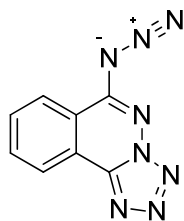
XPREP (2008) Version 2008/2; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₈ H₄ N₈ COMPOUND (bent35)

Equipe Hanessian

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



C₈H₄N₈
4.1

Polymorph B

Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction Université de Montréal by Benoît Deschênes Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₈ H₄ N₈.

Identification code	bent35
Empirical formula	C ₈ H ₄ N ₈
Formula weight	212.19
Temperature	175K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	a = 6.1661(1) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 17.1869(3) Å $\beta = 102.165(1)^\circ$ c = 8.8115(2) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	912.84(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.544 g/cm ³
Absorption coefficient	0.923 mm ⁻¹
F(000)	432
Crystal size	0.22 x 0.11 x 0.07 mm
Theta range for data collection	5.15 to 72.47°
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -21 ≤ k ≤ 21, -10 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	11870
Independent reflections	1796 [R _{int} = 0.031]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9374 and 0.8437
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1796 / 33 / 146
Goodness-of-fit on F ²	1.088
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0401, wR ₂ = 0.1007
R indices (all data)	R ₁ = 0.0422, wR ₂ = 0.1034
Extinction coefficient	0.0263(18)
Largest diff. peak and hole	0.219 and -0.349 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C8 H4 N8.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
N(1)	8254(2)	7694(1)	706(1)	33(1)
N(2)	8633(2)	6919(1)	539(1)	34(1)
N(3)	7340(2)	6486(1)	1177(1)	32(1)
N(4)	6075(1)	6991(1)	1780(1)	27(1)
N(5)	4474(2)	6744(1)	2529(1)	28(1)
N(6)	1755(2)	7150(1)	3830(1)	33(1)
N(7)	1394(2)	6437(1)	3980(1)	33(1)
N(8)	878(2)	5831(1)	4210(1)	45(1)
C(1)	6650(2)	7727(1)	1498(1)	28(1)
C(2)	5509(2)	8356(1)	2058(1)	29(1)
C(3)	6007(2)	9143(1)	1889(1)	36(1)
C(4)	4819(2)	9701(1)	2490(2)	41(1)
C(5)	3134(2)	9492(1)	3250(1)	39(1)
C(6)	2616(2)	8719(1)	3423(1)	33(1)
C(7)	3813(2)	8142(1)	2830(1)	28(1)
C(8)	3414(2)	7316(1)	3013(1)	27(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C8 H4 N8.

	x	y	z	U_{eq}
H(3)	7145	9289	1368	43
H(4)	5152	10235	2386	50
H(5)	2334	9886	3653	46
H(6)	1463	8581	3937	39

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C8 H4 N8.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

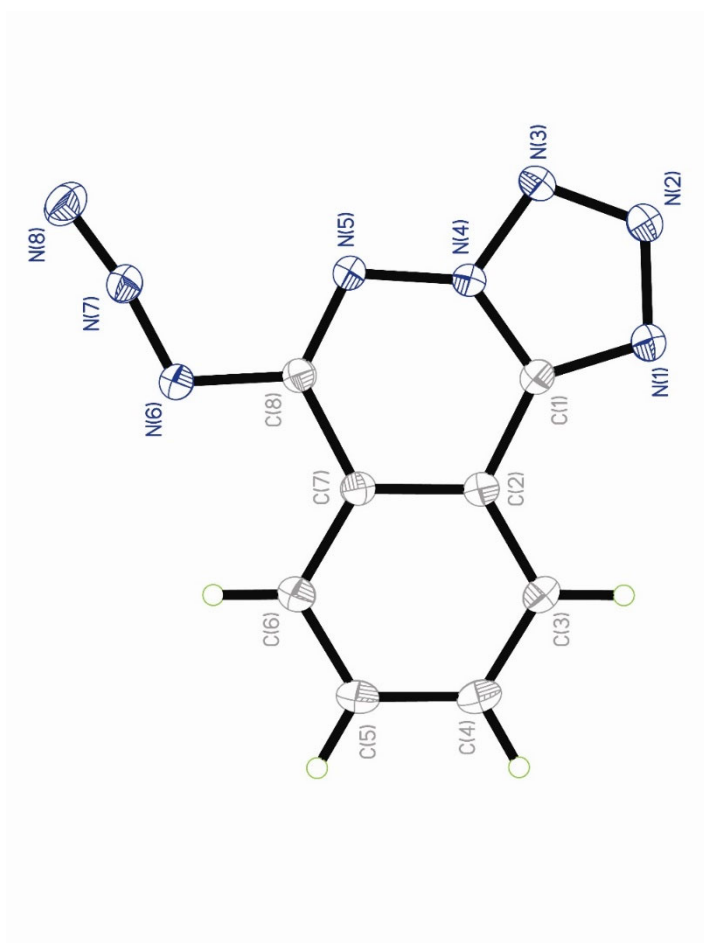
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	32(1)	32(1)	37(1)	1(1)	13(1)	1(1)
N(2)	32(1)	34(1)	38(1)	-1(1)	13(1)	2(1)
N(3)	31(1)	30(1)	36(1)	-2(1)	11(1)	4(1)
N(4)	28(1)	24(1)	30(1)	0(1)	9(1)	1(1)
N(5)	30(1)	26(1)	32(1)	1(1)	11(1)	-1(1)
N(6)	36(1)	28(1)	37(1)	2(1)	15(1)	-1(1)
N(7)	33(1)	31(1)	36(1)	3(1)	11(1)	-1(1)
N(8)	48(1)	35(1)	54(1)	8(1)	14(1)	-7(1)
C(1)	28(1)	27(1)	29(1)	2(1)	6(1)	-1(1)
C(2)	30(1)	26(1)	30(1)	0(1)	7(1)	1(1)
C(3)	39(1)	28(1)	43(1)	3(1)	13(1)	-4(1)
C(4)	51(1)	23(1)	51(1)	0(1)	13(1)	-2(1)
C(5)	45(1)	27(1)	45(1)	-4(1)	12(1)	5(1)
C(6)	35(1)	30(1)	35(1)	-2(1)	10(1)	3(1)
C(7)	29(1)	25(1)	28(1)	0(1)	6(1)	0(1)
C(8)	29(1)	26(1)	27(1)	0(1)	7(1)	0(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C8 H4 N8

N(1)-C(1)	1.3259(15)	N(3)-N(4)-N(5)	121.80(9)
N(1)-N(2)	1.3644(14)	C(1)-N(4)-N(5)	128.66(9)
N(2)-N(3)	1.3023(14)	C(8)-N(5)-N(4)	112.80(9)
N(3)-N(4)	1.3489(13)	N(7)-N(6)-C(8)	114.7(1)
N(4)-C(1)	1.3514(13)	N(8)-N(7)-N(6)	171.38(12)
N(4)-N(5)	1.3654(13)	N(1)-C(1)-N(4)	108.04(9)
N(5)-C(8)	1.3025(14)	N(1)-C(1)-C(2)	133.53(10)
N(6)-N(7)	1.2575(13)	N(4)-C(1)-C(2)	118.43(10)
N(6)-C(8)	1.3983(14)	C(3)-C(2)-C(7)	120.24(11)
N(7)-N(8)	1.1207(14)	C(3)-C(2)-C(1)	123.83(10)
C(1)-C(2)	1.4332(15)	C(7)-C(2)-C(1)	115.92(10)
C(2)-C(3)	1.4011(15)	C(4)-C(3)-C(2)	118.98(11)
C(2)-C(7)	1.4114(16)	C(3)-C(4)-C(5)	120.98(11)
C(3)-C(4)	1.3786(17)	C(6)-C(5)-C(4)	120.83(11)
C(4)-C(5)	1.3962(18)	C(5)-C(6)-C(7)	119.13(11)
C(5)-C(6)	1.3824(16)	C(6)-C(7)-C(2)	119.84(10)
C(6)-C(7)	1.4010(16)	C(6)-C(7)-C(8)	122.29(10)
C(7)-C(8)	1.4558(15)	C(2)-C(7)-C(8)	117.85(10)
		N(5)-C(8)-N(6)	119.14(9)
C(1)-N(1)-N(2)	105.25(9)	N(5)-C(8)-C(7)	126.31(10)
N(3)-N(2)-N(1)	112.17(9)	N(6)-C(8)-C(7)	114.53(9)
N(2)-N(3)-N(4)	105.00(9)		
N(3)-N(4)-C(1)	109.54(9)		

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C8 H4 N8.

C(1)-N(1)-N(2)-N(3)	0.41(12)
N(1)-N(2)-N(3)-N(4)	-0.03(11)
N(2)-N(3)-N(4)-C(1)	-0.37(11)
N(2)-N(3)-N(4)-N(5)	178.94(9)
N(3)-N(4)-N(5)-C(8)	-179.28(9)
C(1)-N(4)-N(5)-C(8)	-0.11(15)
N(2)-N(1)-C(1)-N(4)	-0.62(12)
N(2)-N(1)-C(1)-C(2)	179.51(11)
N(3)-N(4)-C(1)-N(1)	0.64(12)
N(5)-N(4)-C(1)-N(1)	-178.61(9)
N(3)-N(4)-C(1)-C(2)	-179.47(9)
N(5)-N(4)-C(1)-C(2)	1.28(16)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-2.5(2)
N(4)-C(1)-C(2)-C(3)	177.62(10)
N(1)-C(1)-C(2)-C(7)	178.09(11)
N(4)-C(1)-C(2)-C(7)	-1.76(15)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	0.12(17)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.24(11)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.36(19)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.15(19)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.29(18)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	-0.52(16)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	177.88(10)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	0.32(16)
C(1)-C(2)-C(7)-C(6)	179.72(9)
C(3)-C(2)-C(7)-C(8)	-178.15(10)
C(1)-C(2)-C(7)-C(8)	1.25(15)
N(4)-N(5)-C(8)-N(6)	-178.71(9)
N(4)-N(5)-C(8)-C(7)	-0.49(15)
N(7)-N(6)-C(8)-N(5)	-2.11(15)
N(7)-N(6)-C(8)-C(7)	179.48(9)
C(6)-C(7)-C(8)-N(5)	-178.56(10)
C(2)-C(7)-C(8)-N(5)	-0.12(16)
C(6)-C(7)-C(8)-N(6)	-0.27(15)
C(2)-C(7)-C(8)-N(6)	178.16(9)



ORTEP view of the C₈ H₄ N₈ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

SAINT (2006) Release 7.34A; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2007). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2008). Acta Cryst. A64, 112-122.

SHELXTL (2001) version 6.12; Bruker Analytical X-ray Systems Inc., Madison, WI 53719-1173.

APEX2 (2009) ; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2008). PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.

Maris, T. (2004). UdMX, University of Montréal, Montréal, QC, Canada.

XPREP (2008) Version 2008/2; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

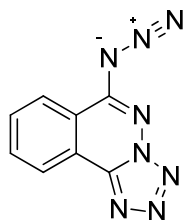
CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF

C₈ H₄ N₈ COMPOUND (bent36)

Equipe Hanessian

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



C₈H₄N₈
4.1

Polymorph C

Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction Université de Montréal by Benoît Deschênes Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₈ H₄ N₈.

Identification code	bent36
Empirical formula	C ₈ H ₄ N ₈
Formula weight	212.19
Temperature	150K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/n
Unit cell dimensions	a = 14.2600(3) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 17.1345(4) Å $\beta = 115.217(1)^\circ$ c = 16.2019(3) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	3581.47(13) Å ³
Z	16
Density (calculated)	1.574 g/cm ³
Absorption coefficient	0.941 mm ⁻¹
F(000)	1728
Crystal size	0.22 x 0.07 x 0.05 mm
Theta range for data collection	3.468 to 72.565°
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -20 ≤ k ≤ 20, -19 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	37078
Independent reflections	7056 [R _{int} = 0.046]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9494 and 0.6431
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7056 / 645 / 866
Goodness-of-fit on F ²	0.937
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0590, wR ₂ = 0.1434
R indices (all data)	R ₁ = 0.0851, wR ₂ = 0.1607
Extinction coefficient	0.00060(9)
Largest diff. peak and hole	0.373 and -0.395 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C8 H4 N8.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

		x	y	z	U_{eq}
N(11)	1	6923(1)	140(1)	8242(1)	38(1)
N(12)	1	7182(1)	901(1)	8511(1)	40(1)
N(13)	1	6566(1)	1393(1)	7909(1)	38(1)
N(14)	1	5888(1)	946(1)	7226(1)	31(1)
N(15)	1	5117(1)	1277(1)	6474(1)	35(1)
N(16)	1	3712(1)	996(1)	5092(1)	42(1)
N(17)	1	3599(1)	1729(1)	5010(1)	48(1)
N(18)	1	3402(2)	2362(1)	4838(1)	65(1)
C(11)	1	6113(1)	182(1)	7432(1)	30(1)
C(12)	1	5488(1)	-385(1)	6777(1)	32(1)
C(13)	1	5655(2)	-1196(1)	6891(1)	38(1)
C(14)	1	5004(2)	-1688(1)	6218(1)	41(1)
C(15)	1	4194(2)	-1394(1)	5432(1)	41(1)
C(16)	1	4027(1)	-597(1)	5314(1)	37(1)
C(17)	1	4679(1)	-83(1)	5993(1)	31(1)
C(18)	1	4551(1)	754(1)	5902(1)	31(1)
N(21)	1	7782(1)	852(1)	6668(1)	40(1)
N(22)	1	7894(1)	1643(1)	6752(1)	43(1)
N(23)	1	8683(1)	1846(1)	7495(1)	41(1)
N(24)	1	9108(1)	1168(1)	7916(1)	33(1)
N(25)	1	9969(1)	1147(1)	8727(1)	35(1)
N(26)	1	11153(1)	327(1)	9824(1)	43(1)
N(27)	1	11611(1)	952(1)	10187(1)	45(1)
N(28)	1	12094(2)	1452(1)	10590(1)	63(1)
C(21)	1	8557(1)	566(1)	7410(1)	34(1)
C(22)	1	8868(1)	-213(1)	7726(1)	34(1)
C(23)	1	8324(2)	-874(1)	7260(1)	45(1)
C(24)	1	8679(2)	-1597(1)	7629(1)	50(1)
C(25)	1	9558(2)	-1665(1)	8442(2)	52(1)
C(26)	1	10111(2)	-1021(1)	8917(1)	45(1)
C(27)	1	9756(1)	-273(1)	8552(1)	36(1)
C(28)	1	10275(1)	435(1)	9013(1)	31(1)
N(31)	0.5	1910(2)	-2510(2)	8224(2)	34(1)
N(32)	0.5	2176(5)	-3262(3)	8485(3)	34(1)
N(33)	0.5	1583(3)	-3763(2)	7879(2)	36(1)
N(34)	0.5	912(3)	-3318(2)	7206(2)	31(1)
N(35)	0.5	153(6)	-3661(4)	6420(5)	29(1)
N(36)	0.5	-1274(4)	-3377(3)	5044(3)	36(1)
N(37)	0.5	-1381(3)	-4100(2)	4972(2)	36(1)
N(38)	0.5	-1586(3)	-4727(2)	4804(2)	52(1)
C(31)	0.5	1117(8)	-2563(4)	7401(6)	31(2)
C(32)	0.5	501(3)	-1974(2)	6777(2)	32(1)
C(33)	0.5	631(4)	-1176(3)	6877(3)	30(1)
C(34)	0.5	-5(3)	-677(2)	6207(3)	37(1)
C(35)	0.5	-818(3)	-969(2)	5418(2)	40(1)
C(36)	0.5	-966(3)	-1758(2)	5296(2)	33(1)
C(37)	0.5	-317(3)	-2277(2)	5967(3)	30(1)

C(38)	0.5	-418(7)	-3122(3)	5849(5)	24(2)
N(61)	0.5	1939(3)	2232(2)	8271(2)	32(1)
N(62)	0.5	2184(4)	1469(3)	8534(3)	33(1)
N(63)	0.5	1569(4)	976(2)	7943(3)	33(1)
N(64)	0.5	870(7)	1423(4)	7279(5)	27(2)
N(65)	0.5	111(3)	1095(2)	6514(2)	32(1)
N(66)	0.5	-1292(3)	1362(2)	5111(2)	37(1)
N(67)	0.5	-1405(2)	636(2)	5041(2)	39(1)
N(68)	0.5	-1600(3)	9(2)	4881(3)	58(1)
C(61)	0.5	1113(5)	2180(4)	7457(5)	34(2)
C(62)	0.5	520(4)	2759(3)	6826(3)	32(1)
C(63)	0.5	662(3)	3569(2)	6905(2)	34(1)
C(64)	0.5	13(4)	4054(3)	6233(3)	37(1)
C(65)	0.5	-801(3)	3761(2)	5448(2)	37(1)
C(66)	0.5	-965(3)	2976(2)	5337(2)	31(1)
C(67)	0.5	-302(5)	2477(3)	6028(4)	27(1)
C(68)	0.5	-454(3)	1628(3)	5926(3)	32(1)
N(51)	0.5	2218(5)	-3496(3)	8290(3)	35(1)
N(52)	0.5	2123(2)	-4285(2)	8204(2)	37(1)
N(53)	0.5	1332(2)	-4482(2)	7456(2)	36(1)
N(54)	0.5	902(2)	-3800(2)	7045(2)	33(1)
N(55)	0.5	12(7)	-3769(5)	6247(6)	49(2)
N(56)	0.5	-1191(3)	-2961(2)	5175(3)	40(1)
N(57)	0.5	-1676(4)	-3584(3)	4808(3)	42(1)
N(58)	0.5	-2177(3)	-4071(2)	4415(2)	50(1)
C(51)	0.5	1457(3)	-3200(2)	7570(3)	33(1)
C(52)	0.5	1114(9)	-2418(5)	7265(7)	37(2)
C(53)	0.5	1654(3)	-1757(2)	7739(3)	43(1)
C(54)	0.5	1281(4)	-1031(2)	7379(3)	52(1)
C(55)	0.5	378(4)	-955(3)	6553(4)	44(1)
C(56)	0.5	-139(3)	-1603(2)	6090(3)	43(1)
C(57)	0.5	228(3)	-2340(2)	6443(3)	35(1)
C(58)	0.5	-296(8)	-3048(5)	5992(6)	45(3)
N(41)	0.5	2191(4)	1784(3)	8359(3)	34(1)
N(42)	0.5	2084(3)	993(3)	8291(3)	38(1)
N(43)	0.5	1283(3)	790(2)	7548(3)	38(1)
N(44)	0.5	894(7)	1473(5)	7110(5)	29(2)
N(45)	0.5	18(3)	1484(2)	6307(3)	34(1)
N(46)	0.5	-1130(2)	2308(2)	5178(2)	41(1)
N(47)	0.5	-1579(3)	1686(2)	4802(2)	40(1)
N(48)	0.5	-2032(3)	1164(2)	4410(2)	50(1)
C(41)	0.5	1436(5)	2079(4)	7620(5)	31(1)
C(42)	0.5	1154(3)	2848(2)	7292(3)	34(1)
C(43)	0.5	1698(3)	3518(2)	7738(3)	39(1)
C(44)	0.5	1362(3)	4235(2)	7357(3)	45(1)
C(45)	0.5	463(4)	4311(3)	6517(3)	46(1)
C(46)	0.5	-77(4)	3662(2)	6083(3)	38(1)
C(47)	0.5	266(4)	2905(3)	6465(3)	33(1)
C(48)	0.5	-272(5)	2188(3)	5997(4)	27(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C8 H4 N8.

	x	y	z	U_{eq}	
H(13)	1	6205	-1400	7421	45
H(14)	1	5107	-2236	6290	49
H(15)	1	3755	-1743	4976	49
H(16)	1	3477	-399	4778	44
H(23)	1	7723	-825	6700	53
H(24)	1	8318	-2052	7323	60
H(25)	1	9789	-2171	8683	62
H(26)	1	10713	-1081	9475	54
H(33)	0.5	1166	-968	7415	36
H(34)	0.5	108	-130	6279	45
H(35)	0.5	-1267	-619	4969	48
H(36)	0.5	-1510	-1955	4755	40
H(63)	0.5	1213	3784	7428	40
H(64)	0.5	117	4602	6301	44
H(65)	0.5	-1240	4110	4992	44
H(66)	0.5	-1514	2772	4805	37
H(53)	0.5	2262	-1807	8294	51
H(54)	0.5	1637	-576	7691	63
H(55)	0.5	128	-451	6318	53
H(56)	0.5	-743	-1551	5532	52
H(43)	0.5	2295	3474	8302	47
H(44)	0.5	1734	4689	7657	54
H(45)	0.5	240	4813	6259	55
H(46)	0.5	-682	3714	5526	46

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C8 H4 N8.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(11)	34(1)	44(1)	32(1)	-2(1)	10(1)	-5(1)
N(12)	34(1)	48(1)	34(1)	-8(1)	10(1)	-5(1)
N(13)	34(1)	41(1)	38(1)	-10(1)	14(1)	-6(1)
N(14)	30(1)	30(1)	34(1)	-3(1)	13(1)	-2(1)
N(15)	28(1)	38(1)	35(1)	-5(1)	9(1)	2(1)
N(16)	40(1)	38(1)	40(1)	-3(1)	11(1)	4(1)
N(17)	41(1)	45(1)	45(1)	0(1)	7(1)	9(1)
N(18)	61(1)	46(1)	66(1)	3(1)	5(1)	17(1)
C(11)	32(1)	31(1)	29(1)	3(1)	14(1)	1(1)
C(12)	32(1)	34(1)	32(1)	1(1)	15(1)	-4(1)
C(13)	40(1)	34(1)	38(1)	8(1)	14(1)	-2(1)
C(14)	47(1)	32(1)	41(1)	3(1)	15(1)	-7(1)
C(15)	43(1)	37(1)	38(1)	-4(1)	12(1)	-9(1)
C(16)	36(1)	38(1)	32(1)	1(1)	11(1)	-1(1)
C(17)	28(1)	36(1)	29(1)	1(1)	12(1)	-1(1)
C(18)	31(1)	31(1)	31(1)	1(1)	14(1)	5(1)
N(21)	33(1)	45(1)	36(1)	-4(1)	9(1)	-5(1)
N(22)	39(1)	42(1)	41(1)	1(1)	10(1)	-5(1)
N(23)	35(1)	37(1)	43(1)	3(1)	9(1)	-2(1)
N(24)	26(1)	35(1)	31(1)	-5(1)	8(1)	-2(1)
N(25)	30(1)	38(1)	33(1)	-3(1)	11(1)	-2(1)
N(26)	36(1)	51(1)	33(1)	-2(1)	8(1)	-3(1)
N(27)	38(1)	61(1)	30(1)	1(1)	9(1)	-7(1)
N(28)	59(1)	72(1)	45(1)	-6(1)	10(1)	-26(1)
C(21)	34(1)	36(1)	33(1)	-8(1)	15(1)	-4(1)
C(22)	30(1)	36(1)	37(1)	-10(1)	14(1)	-2(1)
C(23)	39(1)	43(1)	50(1)	-16(1)	19(1)	-3(1)
C(24)	50(1)	40(1)	60(1)	-13(1)	24(1)	-1(1)
C(25)	56(1)	39(1)	67(1)	-4(1)	32(1)	7(1)
C(26)	41(1)	45(1)	47(1)	2(1)	19(1)	7(1)
C(27)	33(1)	38(1)	41(1)	-5(1)	19(1)	2(1)
C(28)	28(1)	38(1)	27(1)	-2(1)	11(1)	-2(1)
N(31)	31(2)	39(2)	30(1)	3(1)	12(1)	4(1)
N(32)	30(2)	42(3)	27(2)	-1(2)	10(2)	0(2)
N(33)	34(2)	39(2)	32(2)	6(2)	12(2)	3(2)
N(34)	28(2)	37(2)	27(2)	2(2)	12(2)	-1(2)
N(35)	24(3)	26(2)	35(3)	14(2)	10(2)	4(2)
N(36)	41(3)	28(3)	32(2)	-5(2)	9(2)	-4(2)
N(37)	38(2)	34(2)	31(2)	-2(1)	9(2)	-5(2)
N(38)	55(2)	47(2)	48(2)	-7(2)	15(2)	-14(2)
C(31)	27(3)	34(3)	33(3)	-4(2)	14(2)	4(2)
C(32)	24(2)	48(2)	19(2)	-9(2)	6(2)	-6(2)
C(33)	27(2)	37(3)	20(2)	0(2)	4(2)	8(2)
C(34)	43(3)	29(2)	37(2)	-1(2)	15(2)	4(2)
C(35)	40(2)	42(2)	34(2)	4(2)	12(2)	10(2)
C(36)	30(2)	38(2)	27(2)	1(1)	7(1)	7(1)
C(37)	34(2)	29(2)	30(2)	-6(2)	16(2)	-2(2)

C (38)	31 (3)	19 (2)	18 (2)	1 (2)	6 (2)	1 (2)
N (61)	32 (2)	35 (2)	27 (2)	2 (2)	10 (2)	5 (2)
N (62)	27 (2)	36 (3)	32 (2)	5 (2)	7 (2)	8 (2)
N (63)	27 (2)	38 (2)	28 (3)	3 (2)	6 (2)	-3 (2)
N (64)	24 (2)	37 (2)	20 (3)	3 (2)	9 (2)	-2 (2)
N (65)	32 (2)	28 (2)	34 (2)	-2 (2)	11 (2)	-3 (2)
N (66)	34 (2)	36 (2)	34 (2)	-1 (1)	7 (2)	-7 (2)
N (67)	35 (2)	34 (2)	39 (2)	2 (1)	7 (1)	-5 (1)
N (68)	55 (2)	41 (2)	61 (2)	-8 (2)	8 (2)	-16 (2)
C (61)	25 (3)	51 (3)	28 (3)	-2 (2)	12 (3)	-2 (2)
C (62)	30 (3)	40 (3)	27 (3)	-5 (2)	12 (2)	-3 (2)
C (63)	34 (2)	38 (2)	27 (2)	-10 (1)	11 (2)	-4 (1)
C (64)	40 (3)	27 (3)	42 (3)	-8 (2)	17 (2)	-1 (2)
C (65)	35 (2)	40 (2)	30 (2)	5 (2)	9 (2)	6 (2)
C (66)	28 (2)	32 (2)	26 (2)	3 (1)	6 (1)	6 (1)
C (67)	34 (2)	19 (3)	33 (2)	-8 (2)	19 (2)	-5 (2)
C (68)	27 (2)	37 (3)	32 (2)	4 (2)	12 (2)	5 (2)
N (51)	31 (2)	41 (3)	25 (2)	-6 (2)	6 (2)	-3 (2)
N (52)	36 (2)	37 (2)	31 (1)	3 (1)	7 (1)	-4 (1)
N (53)	35 (2)	34 (2)	34 (2)	5 (1)	10 (1)	-3 (1)
N (54)	30 (2)	37 (2)	32 (2)	-3 (2)	12 (2)	-7 (2)
N (55)	27 (3)	70 (5)	41 (3)	-9 (3)	6 (2)	-11 (3)
N (56)	34 (2)	42 (2)	36 (2)	1 (2)	9 (2)	1 (2)
N (57)	39 (3)	47 (3)	38 (3)	3 (2)	14 (2)	-1 (2)
N (58)	46 (2)	59 (2)	36 (2)	-5 (2)	8 (2)	-13 (2)
C (51)	28 (2)	39 (3)	31 (2)	-9 (2)	11 (2)	-9 (2)
C (52)	34 (3)	38 (3)	38 (4)	-4 (3)	16 (3)	-1 (3)
C (53)	44 (2)	37 (2)	49 (2)	-13 (2)	22 (2)	-3 (2)
C (54)	59 (3)	38 (2)	68 (3)	-9 (2)	34 (3)	4 (2)
C (55)	51 (4)	30 (3)	43 (4)	9 (2)	12 (3)	13 (2)
C (56)	41 (2)	40 (2)	48 (2)	8 (2)	19 (2)	12 (2)
C (57)	29 (2)	49 (3)	30 (2)	-3 (2)	14 (2)	0 (2)
C (58)	37 (4)	73 (6)	32 (3)	-11 (3)	20 (3)	-1 (3)
N (41)	31 (2)	36 (3)	28 (2)	0 (2)	4 (2)	1 (2)
N (42)	34 (2)	38 (2)	33 (2)	-1 (2)	7 (2)	-6 (2)
N (43)	28 (2)	40 (2)	35 (2)	7 (2)	3 (2)	-5 (2)
N (44)	29 (2)	38 (3)	21 (3)	3 (2)	12 (2)	-3 (2)
N (45)	28 (2)	39 (2)	29 (2)	-1 (2)	5 (2)	2 (2)
N (46)	38 (2)	42 (2)	34 (2)	2 (1)	8 (1)	-1 (1)
N (47)	35 (2)	47 (2)	31 (2)	4 (2)	7 (2)	2 (2)
N (48)	39 (2)	58 (2)	42 (2)	-6 (2)	7 (2)	-10 (2)
C (41)	27 (3)	35 (3)	28 (3)	-5 (2)	9 (3)	-6 (2)
C (42)	26 (2)	42 (2)	34 (2)	-3 (2)	13 (2)	2 (2)
C (43)	36 (2)	40 (2)	43 (2)	-7 (2)	17 (2)	0 (2)
C (44)	44 (2)	39 (2)	57 (2)	-12 (2)	26 (2)	-3 (2)
C (45)	53 (3)	38 (3)	53 (3)	0 (2)	29 (2)	7 (2)
C (46)	42 (2)	35 (2)	43 (2)	3 (2)	23 (2)	8 (2)
C (47)	29 (3)	40 (3)	34 (3)	-7 (2)	18 (2)	0 (2)
C (48)	29 (2)	28 (4)	24 (2)	-7 (2)	11 (2)	-3 (3)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C8 H4 N8.

N(11)-C(11)	1.331(2)	N(61)-C(61)	1.346(6)
N(11)-N(12)	1.374(2)	N(61)-N(62)	1.374(4)
N(12)-N(13)	1.304(2)	N(62)-N(63)	1.298(6)
N(13)-N(14)	1.353(2)	N(63)-N(64)	1.350(7)
N(14)-C(11)	1.356(2)	N(64)-C(61)	1.341(9)
N(14)-N(15)	1.3685(19)	N(64)-N(65)	1.372(7)
N(15)-C(18)	1.294(2)	N(65)-C(68)	1.318(5)
N(16)-N(17)	1.265(2)	N(66)-N(67)	1.252(4)
N(16)-C(18)	1.410(2)	N(66)-C(68)	1.425(5)
N(17)-N(18)	1.126(2)	N(67)-N(68)	1.113(4)
C(11)-C(12)	1.434(2)	C(61)-C(62)	1.417(7)
C(12)-C(17)	1.402(2)	C(62)-C(63)	1.401(6)
C(12)-C(13)	1.410(2)	C(62)-C(67)	1.410(7)
C(13)-C(14)	1.376(2)	C(63)-C(64)	1.368(6)
C(14)-C(15)	1.399(2)	C(64)-C(65)	1.399(5)
C(15)-C(16)	1.386(2)	C(65)-C(66)	1.364(5)
C(16)-C(17)	1.406(2)	C(66)-C(67)	1.406(6)
C(17)-C(18)	1.446(2)	C(67)-C(68)	1.470(5)
N(21)-C(21)	1.331(2)	N(51)-C(51)	1.310(7)
N(21)-N(22)	1.365(2)	N(51)-N(52)	1.360(6)
N(22)-N(23)	1.298(2)	N(52)-N(53)	1.300(4)
N(23)-N(24)	1.352(2)	N(53)-N(54)	1.355(4)
N(24)-C(21)	1.345(2)	N(54)-C(51)	1.354(5)
N(24)-N(25)	1.364(2)	N(54)-N(55)	1.374(7)
N(25)-C(28)	1.313(2)	N(55)-C(58)	1.317(9)
N(26)-N(27)	1.261(2)	N(56)-N(57)	1.273(5)
N(26)-C(28)	1.388(2)	N(56)-C(58)	1.402(8)
N(27)-N(28)	1.118(2)	N(57)-N(58)	1.106(5)
C(21)-C(22)	1.430(2)	C(51)-C(52)	1.440(8)
C(22)-C(23)	1.399(2)	C(52)-C(57)	1.398(8)
C(22)-C(27)	1.401(3)	C(52)-C(53)	1.401(8)
C(23)-C(24)	1.374(3)	C(53)-C(54)	1.380(5)
C(24)-C(25)	1.384(3)	C(54)-C(55)	1.414(6)
C(25)-C(26)	1.383(3)	C(55)-C(56)	1.366(6)
C(26)-C(27)	1.412(2)	C(56)-C(57)	1.394(5)
C(27)-C(28)	1.451(2)	C(57)-C(58)	1.448(8)
N(31)-C(31)	1.334(8)	N(41)-C(41)	1.322(7)
N(31)-N(32)	1.359(6)	N(41)-N(42)	1.363(6)
N(32)-N(33)	1.308(5)	N(42)-N(43)	1.305(5)
N(33)-N(34)	1.340(4)	N(43)-N(44)	1.358(8)
N(34)-C(31)	1.334(8)	N(44)-C(41)	1.346(8)
N(34)-N(35)	1.402(7)	N(44)-N(45)	1.368(7)
N(35)-C(38)	1.315(7)	N(45)-C(48)	1.305(6)
N(36)-N(37)	1.247(6)	N(46)-N(47)	1.258(4)
N(36)-C(38)	1.423(8)	N(46)-C(48)	1.384(6)
N(37)-N(38)	1.117(4)	N(47)-N(48)	1.127(5)
C(31)-C(32)	1.433(8)	C(41)-C(42)	1.414(7)
C(32)-C(33)	1.381(6)	C(42)-C(47)	1.401(5)
C(32)-C(37)	1.431(5)	C(42)-C(43)	1.401(5)
C(33)-C(34)	1.375(5)	C(43)-C(44)	1.366(5)
C(34)-C(35)	1.401(5)	C(44)-C(45)	1.424(6)
C(35)-C(36)	1.369(5)	C(45)-C(46)	1.364(6)
C(36)-C(37)	1.404(5)	C(46)-C(47)	1.431(6)
C(37)-C(38)	1.459(6)	C(47)-C(48)	1.476(6)

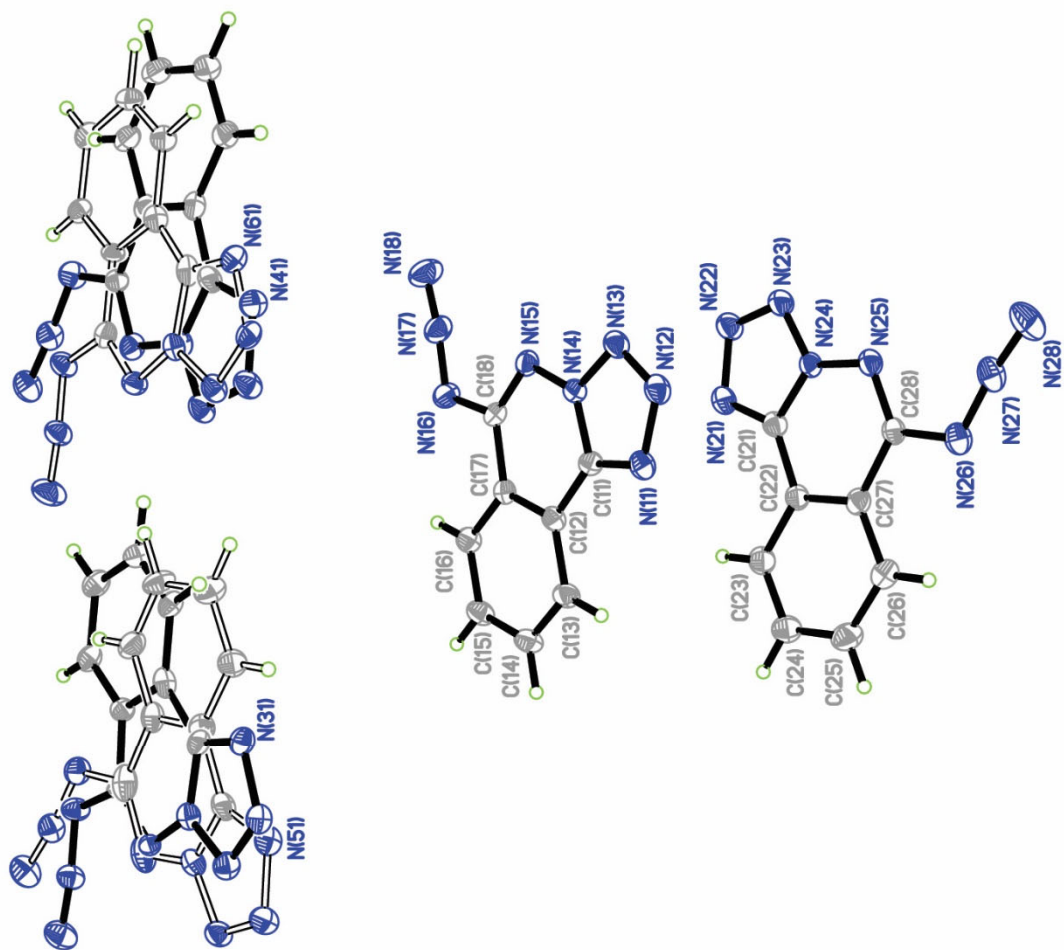
C (11) -N (11) -N (12)	105.32 (14)	N (34) -C (31) -N (31)	108.0 (6)
N (13) -N (12) -N (11)	111.81 (14)	N (34) -C (31) -C (32)	120.6 (6)
N (12) -N (13) -N (14)	105.37 (14)	N (31) -C (31) -C (32)	131.3 (6)
N (13) -N (14) -C (11)	109.48 (14)	C (33) -C (32) -C (37)	118.8 (3)
N (13) -N (14) -N (15)	121.13 (14)	C (33) -C (32) -C (31)	127.2 (5)
C (11) -N (14) -N (15)	129.39 (14)	C (37) -C (32) -C (31)	114.0 (5)
C (18) -N (15) -N (14)	111.75 (14)	C (34) -C (33) -C (32)	120.9 (4)
N (17) -N (16) -C (18)	114.16 (15)	C (33) -C (34) -C (35)	120.6 (4)
N (18) -N (17) -N (16)	171.7 (2)	C (36) -C (35) -C (34)	120.1 (3)
N (11) -C (11) -N (14)	108.02 (15)	C (35) -C (36) -C (37)	120.1 (3)
N (11) -C (11) -C (12)	134.24 (16)	C (36) -C (37) -C (32)	119.5 (3)
N (14) -C (11) -C (12)	117.73 (15)	C (36) -C (37) -C (38)	122.0 (4)
C (17) -C (12) -C (13)	120.69 (16)	C (32) -C (37) -C (38)	118.4 (4)
C (17) -C (12) -C (11)	115.64 (15)	N (35) -C (38) -N (36)	117.4 (6)
C (13) -C (12) -C (11)	123.67 (16)	N (35) -C (38) -C (37)	127.4 (6)
C (14) -C (13) -C (12)	118.72 (17)	N (36) -C (38) -C (37)	115.1 (5)
C (13) -C (14) -C (15)	121.17 (17)	C (61) -N (61) -N (62)	104.0 (4)
C (16) -C (15) -C (14)	120.45 (17)	N (63) -N (62) -N (61)	112.8 (4)
C (15) -C (16) -C (17)	119.45 (17)	N (62) -N (63) -N (64)	104.8 (4)
C (12) -C (17) -C (16)	119.52 (16)	C (61) -N (64) -N (63)	110.0 (5)
C (12) -C (17) -C (18)	118.52 (15)	C (61) -N (64) -N (65)	128.5 (6)
C (16) -C (17) -C (18)	121.95 (16)	N (63) -N (64) -N (65)	121.1 (6)
N (15) -C (18) -N (16)	119.08 (15)	C (68) -N (65) -N (64)	111.9 (4)
N (15) -C (18) -C (17)	126.94 (16)	N (67) -N (66) -C (68)	115.2 (4)
N (16) -C (18) -C (17)	113.97 (15)	N (68) -N (67) -N (66)	171.7 (4)
C (21) -N (21) -N (22)	105.03 (15)	N (64) -C (61) -N (61)	108.2 (5)
N (23) -N (22) -N (21)	112.08 (15)	N (64) -C (61) -C (62)	120.1 (6)
N (22) -N (23) -N (24)	105.31 (14)	N (61) -C (61) -C (62)	131.7 (6)
C (21) -N (24) -N (23)	109.36 (14)	C (63) -C (62) -C (67)	117.1 (4)
C (21) -N (24) -N (25)	128.30 (15)	C (63) -C (62) -C (61)	127.6 (5)
N (23) -N (24) -N (25)	122.34 (14)	C (67) -C (62) -C (61)	115.4 (5)
C (28) -N (25) -N (24)	113.09 (14)	C (64) -C (63) -C (62)	120.4 (4)
N (27) -N (26) -C (28)	114.09 (16)	C (63) -C (64) -C (65)	121.5 (4)
N (28) -N (27) -N (26)	171.8 (2)	C (66) -C (65) -C (64)	120.2 (4)
N (21) -C (21) -N (24)	108.21 (16)	C (65) -C (66) -C (67)	118.4 (4)
N (21) -C (21) -C (22)	132.71 (16)	C (66) -C (67) -C (62)	122.4 (5)
N (24) -C (21) -C (22)	119.08 (16)	C (66) -C (67) -C (68)	119.7 (5)
C (23) -C (22) -C (27)	121.57 (17)	C (62) -C (67) -C (68)	117.9 (5)
C (23) -C (22) -C (21)	123.09 (17)	N (65) -C (68) -N (66)	117.5 (4)
C (27) -C (22) -C (21)	115.33 (16)	N (65) -C (68) -C (67)	126.1 (4)
C (24) -C (23) -C (22)	118.56 (19)	N (66) -C (68) -C (67)	116.5 (4)
C (23) -C (24) -C (25)	120.46 (19)	C (51) -N (51) -N (52)	106.6 (4)
C (26) -C (25) -C (24)	122.2 (2)	N (53) -N (52) -N (51)	111.3 (3)
C (25) -C (26) -C (27)	118.23 (19)	N (52) -N (53) -N (54)	105.4 (3)
C (22) -C (27) -C (26)	118.96 (17)	C (51) -N (54) -N (53)	108.9 (3)
C (22) -C (27) -C (28)	119.01 (16)	C (51) -N (54) -N (55)	128.3 (5)
C (26) -C (27) -C (28)	122.03 (18)	N (53) -N (54) -N (55)	122.7 (5)
N (25) -C (28) -N (26)	119.19 (16)	C (58) -N (55) -N (54)	112.5 (7)
N (25) -C (28) -C (27)	125.17 (16)	N (57) -N (56) -C (58)	116.6 (5)
N (26) -C (28) -C (27)	115.63 (16)	N (58) -N (57) -N (56)	171.9 (6)
C (31) -N (31) -N (32)	104.6 (4)	N (51) -C (51) -N (54)	107.8 (4)
N (33) -N (32) -N (31)	112.5 (4)	N (51) -C (51) -C (52)	134.2 (5)
N (32) -N (33) -N (34)	104.2 (4)	N (54) -C (51) -C (52)	117.9 (5)
C (31) -N (34) -N (33)	110.6 (5)	C (57) -C (52) -C (53)	120.5 (6)
C (31) -N (34) -N (35)	128.9 (5)	C (57) -C (52) -C (51)	117.0 (6)
N (33) -N (34) -N (35)	120.5 (4)	C (53) -C (52) -C (51)	122.5 (6)
C (38) -N (35) -N (34)	110.6 (6)	C (54) -C (53) -C (52)	118.3 (5)
N (37) -N (36) -C (38)	114.5 (4)	C (53) -C (54) -C (55)	120.9 (4)
N (38) -N (37) -N (36)	170.9 (4)	C (56) -C (55) -C (54)	120.4 (4)

C (55) -C (56) -C (57)	119.3 (4)	N (41) -C (41) -C (42)	133.4 (5)
C (56) -C (57) -C (52)	120.5 (5)	N (44) -C (41) -C (42)	119.4 (6)
C (56) -C (57) -C (58)	121.9 (5)	C (47) -C (42) -C (43)	120.8 (4)
C (52) -C (57) -C (58)	117.6 (5)	C (47) -C (42) -C (41)	114.9 (4)
N (55) -C (58) -N (56)	116.3 (7)	C (43) -C (42) -C (41)	124.3 (4)
N (55) -C (58) -C (57)	126.6 (7)	C (44) -C (43) -C (42)	119.5 (4)
N (56) -C (58) -C (57)	117.0 (7)	C (43) -C (44) -C (45)	121.0 (4)
C (41) -N (41) -N (42)	106.6 (4)	C (46) -C (45) -C (44)	119.9 (4)
N (43) -N (42) -N (41)	111.3 (4)	C (45) -C (46) -C (47)	120.2 (5)
N (42) -N (43) -N (44)	104.7 (4)	C (42) -C (47) -C (46)	118.7 (5)
C (41) -N (44) -N (43)	110.2 (5)	C (42) -C (47) -C (48)	119.6 (4)
C (41) -N (44) -N (45)	128.8 (7)	C (46) -C (47) -C (48)	121.7 (5)
N (43) -N (44) -N (45)	120.8 (6)	N (45) -C (48) -N (46)	120.8 (5)
C (48) -N (45) -N (44)	113.0 (5)	N (45) -C (48) -C (47)	124.2 (5)
N (47) -N (46) -C (48)	113.5 (3)	N (46) -C (48) -C (47)	115.0 (4)
N (48) -N (47) -N (46)	174.6 (4)		
N (41) -C (41) -N (44)	107.1 (5)		

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C8 H4 N8.

C(11)-N(11)-N(12)-N(13)	0.5(2)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	0.3(3)
N(11)-N(12)-N(13)-N(14)	-0.18(19)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	0.1(3)
N(12)-N(13)-N(14)-C(11)	-0.22(18)	C(23)-C(22)-C(27)-C(26)	0.4(3)
N(12)-N(13)-N(14)-N(15)	179.61(14)	C(21)-C(22)-C(27)-C(26)	179.41(16)
N(13)-N(14)-N(15)-C(18)	-179.89(15)	C(23)-C(22)-C(27)-C(28)	-178.79(16)
C(11)-N(14)-N(15)-C(18)	-0.1(2)	C(21)-C(22)-C(27)-C(28)	0.2(2)
N(12)-N(11)-C(11)-N(14)	-0.61(19)	C(25)-C(26)-C(27)-C(22)	-0.5(3)
N(12)-N(11)-C(11)-C(12)	178.48(19)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	178.72(17)
N(13)-N(14)-C(11)-N(11)	0.53(19)	N(24)-N(25)-C(28)-N(26)	179.04(14)
N(15)-N(14)-C(11)-N(11)	-179.27(15)	N(24)-N(25)-C(28)-C(27)	-1.9(2)
N(13)-N(14)-C(11)-C(12)	-178.73(15)	N(27)-N(26)-C(28)-N(25)	-3.7(2)
N(15)-N(14)-C(11)-C(12)	1.5(3)	N(27)-N(26)-C(28)-C(27)	177.09(15)
N(11)-C(11)-C(12)-C(17)	179.28(18)	C(22)-C(27)-C(28)-N(25)	1.4(3)
N(14)-C(11)-C(12)-C(17)	-1.7(2)	C(26)-C(27)-C(28)-N(25)	-177.80(17)
N(11)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.9(3)	C(22)-C(27)-C(28)-N(26)	-179.50(15)
N(14)-C(11)-C(12)-C(13)	178.11(15)	C(26)-C(27)-C(28)-N(26)	1.3(2)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.3(3)	C(31)-N(31)-N(32)-N(33)	-1.1(8)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	179.86(17)	N(31)-N(32)-N(33)-N(34)	-0.1(5)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.4(3)	N(32)-N(33)-N(34)-C(31)	1.3(8)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.1(3)	N(32)-N(33)-N(34)-N(35)	179.1(6)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.1(3)	C(31)-N(34)-N(35)-C(38)	-2.5(14)
C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	0.1(3)	N(33)-N(34)-N(35)-C(38)	-179.8(8)
C(11)-C(12)-C(17)-C(16)	179.91(15)	N(33)-N(34)-C(31)-N(31)	-2.0(12)
C(13)-C(12)-C(17)-C(18)	-178.98(15)	N(35)-N(34)-C(31)-N(31)	-179.6(7)
C(11)-C(12)-C(17)-C(18)	0.8(2)	N(33)-N(34)-C(31)-C(32)	179.8(9)
C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	0.1(3)	N(35)-N(34)-C(31)-C(32)	2.2(17)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	179.19(16)	N(32)-N(31)-C(31)-N(34)	1.9(11)
N(14)-N(15)-C(18)-N(16)	179.29(14)	N(32)-N(31)-C(31)-C(32)	179.8(12)
N(14)-N(15)-C(18)-C(17)	-1.0(2)	N(34)-C(31)-C(32)-C(33)	-178.7(7)
N(17)-N(16)-C(18)-N(15)	-0.1(2)	N(31)-C(31)-C(32)-C(33)	3.6(19)
N(17)-N(16)-C(18)-C(17)	-179.93(16)	N(34)-C(31)-C(32)-C(37)	0.1(14)
C(12)-C(17)-C(18)-N(15)	0.6(3)	N(31)-C(31)-C(32)-C(37)	-177.6(11)
C(16)-C(17)-C(18)-N(15)	-178.47(18)	C(37)-C(32)-C(33)-C(34)	-0.7(6)
C(12)-C(17)-C(18)-N(16)	-179.66(15)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	178.1(8)
C(16)-C(17)-C(18)-N(16)	1.3(2)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	1.8(7)
C(21)-N(21)-N(22)-N(23)	-0.2(2)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-2.1(6)
N(21)-N(22)-N(23)-N(24)	0.1(2)	C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	1.2(5)
N(22)-N(23)-N(24)-C(21)	0.01(19)	C(35)-C(36)-C(37)-C(32)	-0.1(5)
N(22)-N(23)-N(24)-N(25)	179.53(14)	C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	-177.4(6)
C(21)-N(24)-N(25)-C(28)	1.0(2)	C(33)-C(32)-C(37)-C(36)	-0.1(5)
N(23)-N(24)-N(25)-C(28)	-178.48(15)	C(31)-C(32)-C(37)-C(36)	-179.1(7)
N(22)-N(21)-C(21)-N(24)	0.17(19)	C(33)-C(32)-C(37)-C(38)	177.2(6)
N(22)-N(21)-C(21)-C(22)	-179.96(18)	C(31)-C(32)-C(37)-C(38)	-1.8(9)
N(23)-N(24)-C(21)-N(21)	-0.1(2)	N(34)-N(35)-C(38)-N(36)	-175.5(7)
N(25)-N(24)-C(21)-N(21)	-179.61(15)	N(34)-N(35)-C(38)-C(37)	0.5(16)
N(23)-N(24)-C(21)-C(22)	180.00(15)	N(37)-N(36)-C(38)-N(35)	-0.4(13)
N(25)-N(24)-C(21)-C(22)	0.5(3)	N(37)-N(36)-C(38)-C(37)	-176.8(6)
N(21)-C(21)-C(22)-C(23)	-1.9(3)	C(36)-C(37)-C(38)-N(35)	178.8(10)
N(24)-C(21)-C(22)-C(23)	177.94(17)	C(32)-C(37)-C(38)-N(35)	1.6(15)
N(21)-C(21)-C(22)-C(27)	179.11(18)	C(36)-C(37)-C(38)-N(36)	-5.2(11)
N(24)-C(21)-C(22)-C(27)	-1.0(2)	C(32)-C(37)-C(38)-N(36)	177.6(6)
C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	0.0(3)	C(61)-N(61)-N(62)-N(63)	-0.1(6)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-178.94(17)	N(61)-N(62)-N(63)-N(64)	-2.1(7)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.3(3)	N(62)-N(63)-N(64)-C(61)	3.6(10)

N (62) -N (63) -N (64) -N (65)	177.6 (8)	N (54) -N (55) -C (58) -N (56)	179.0 (8)
C (61) -N (64) -N (65) -C (68)	-3.6 (14)	N (54) -N (55) -C (58) -C (57)	2.7 (19)
N (63) -N (64) -N (65) -C (68)	-176.4 (7)	N (57) -N (56) -C (58) -N (55)	6.8 (15)
N (63) -N (64) -C (61) -N (61)	-3.8 (11)	N (57) -N (56) -C (58) -C (57)	-176.5 (7)
N (65) -N (64) -C (61) -N (61)	-177.2 (9)	C (56) -C (57) -C (58) -N (55)	176.8 (11)
N (63) -N (64) -C (61) -C (62)	176.5 (7)	C (52) -C (57) -C (58) -N (55)	-4.6 (18)
N (65) -N (64) -C (61) -C (62)	3.1 (16)	C (56) -C (57) -C (58) -N (56)	0.5 (12)
N (62) -N (61) -C (61) -N (64)	2.3 (8)	C (52) -C (57) -C (58) -N (56)	179.1 (10)
N (62) -N (61) -C (61) -C (62)	-178.0 (8)	C (41) -N (41) -N (42) -N (43)	-1.0 (7)
N (64) -C (61) -C (62) -C (63)	179.7 (8)	N (41) -N (42) -N (43) -N (44)	2.6 (7)
N (61) -C (61) -C (62) -C (63)	0.1 (13)	N (42) -N (43) -N (44) -C (41)	-3.2 (10)
N (64) -C (61) -C (62) -C (67)	-0.7 (11)	N (42) -N (43) -N (44) -N (45)	-177.9 (8)
N (61) -C (61) -C (62) -C (67)	179.7 (7)	C (41) -N (44) -N (45) -C (48)	3.8 (14)
C (67) -C (62) -C (63) -C (64)	0.8 (7)	N (43) -N (44) -N (45) -C (48)	177.4 (8)
C (61) -C (62) -C (63) -C (64)	-179.5 (6)	N (42) -N (41) -C (41) -N (44)	-1.0 (9)
C (62) -C (63) -C (64) -C (65)	-0.6 (6)	N (42) -N (41) -C (41) -C (42)	-178.2 (8)
C (63) -C (64) -C (65) -C (66)	0.1 (6)	N (43) -N (44) -C (41) -N (41)	2.6 (11)
C (64) -C (65) -C (66) -C (67)	0.2 (6)	N (45) -N (44) -C (41) -N (41)	176.8 (9)
C (65) -C (66) -C (67) -C (62)	0.0 (8)	N (43) -N (44) -C (41) -C (42)	-179.7 (7)
C (65) -C (66) -C (67) -C (68)	-179.6 (4)	N (45) -N (44) -C (41) -C (42)	-5.5 (16)
C (63) -C (62) -C (67) -C (66)	-0.6 (9)	N (41) -C (41) -C (42) -C (47)	-178.9 (8)
C (61) -C (62) -C (67) -C (66)	179.8 (6)	N (44) -C (41) -C (42) -C (47)	4.1 (10)
C (63) -C (62) -C (67) -C (68)	179.1 (5)	N (41) -C (41) -C (42) -C (43)	0.9 (12)
C (61) -C (62) -C (67) -C (68)	-0.6 (9)	N (44) -C (41) -C (42) -C (43)	-176.1 (7)
N (64) -N (65) -C (68) -N (66)	-178.1 (6)	C (47) -C (42) -C (43) -C (44)	-0.7 (6)
N (64) -N (65) -C (68) -C (67)	2.0 (8)	C (41) -C (42) -C (43) -C (44)	179.6 (5)
N (67) -N (66) -C (68) -N (65)	0.1 (5)	C (42) -C (43) -C (44) -C (45)	0.6 (6)
N (67) -N (66) -C (68) -C (67)	180.0 (4)	C (43) -C (44) -C (45) -C (46)	0.2 (6)
C (66) -C (67) -C (68) -N (65)	179.5 (4)	C (44) -C (45) -C (46) -C (47)	-0.8 (7)
C (62) -C (67) -C (68) -N (65)	-0.2 (9)	C (43) -C (42) -C (47) -C (46)	0.1 (6)
C (66) -C (67) -C (68) -N (66)	-0.4 (8)	C (41) -C (42) -C (47) -C (46)	179.9 (5)
C (62) -C (67) -C (68) -N (66)	180.0 (5)	C (43) -C (42) -C (47) -C (48)	178.2 (4)
C (51) -N (51) -N (52) -N (53)	0.1 (5)	C (41) -C (42) -C (47) -C (48)	-2.1 (7)
N (51) -N (52) -N (53) -N (54)	0.0 (4)	C (45) -C (46) -C (47) -C (42)	0.6 (7)
N (52) -N (53) -N (54) -C (51)	-0.2 (4)	C (45) -C (46) -C (47) -C (48)	-177.4 (5)
N (52) -N (53) -N (54) -N (55)	-177.1 (7)	N (44) -N (45) -C (48) -N (46)	178.4 (7)
C (51) -N (54) -N (55) -C (58)	0.6 (15)	N (44) -N (45) -C (48) -C (47)	-1.3 (9)
N (53) -N (54) -N (55) -C (58)	176.9 (9)	N (47) -N (46) -C (48) -N (45)	1.2 (8)
N (52) -N (51) -C (51) -N (54)	-0.2 (5)	N (47) -N (46) -C (48) -C (47)	-179.1 (4)
N (52) -N (51) -C (51) -C (52)	178.3 (10)	C (42) -C (47) -C (48) -N (45)	0.7 (9)
N (53) -N (54) -C (51) -N (51)	0.3 (5)	C (46) -C (47) -C (48) -N (45)	178.7 (5)
N (55) -N (54) -C (51) -N (51)	176.9 (7)	C (42) -C (47) -C (48) -N (46)	-178.9 (4)
N (53) -N (54) -C (51) -C (52)	-178.5 (8)	C (46) -C (47) -C (48) -N (46)	-0.9 (8)
N (55) -N (54) -C (51) -C (52)	-1.9 (11)		
N (51) -C (51) -C (52) -C (57)	-178.5 (7)		
N (54) -C (51) -C (52) -C (57)	-0.1 (15)		
N (51) -C (51) -C (52) -C (53)	4.0 (19)		
N (54) -C (51) -C (52) -C (53)	-177.6 (9)		
C (57) -C (52) -C (53) -C (54)	0.8 (16)		
C (51) -C (52) -C (53) -C (54)	178.2 (9)		
C (52) -C (53) -C (54) -C (55)	0.0 (10)		
C (53) -C (54) -C (55) -C (56)	-0.6 (7)		
C (54) -C (55) -C (56) -C (57)	0.5 (7)		
C (55) -C (56) -C (57) -C (52)	0.3 (10)		
C (55) -C (56) -C (57) -C (58)	178.9 (7)		
C (53) -C (52) -C (57) -C (56)	-0.9 (16)		
C (51) -C (52) -C (57) -C (56)	-178.4 (7)		
C (53) -C (52) -C (57) -C (58)	-179.6 (10)		
C (51) -C (52) -C (57) -C (58)	2.9 (16)		



ORTEP view of the C₉ H₁₀ N₄ O compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

SAINT (2006) Release 7.34A; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2007). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2008). Acta Cryst. A64, 112-122.

SHELXTL (2001) version 6.12; Bruker Analytical X-ray Systems Inc., Madison, WI 53719-1173.

APEX2 (2006) ; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2008). PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.

Maris, T. (2004). UdMX, University of Montréal, Montréal, QC, Canada.

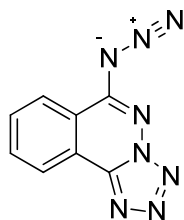
XPREP (2008) Version 2008/2; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₈ H₄ N₈ COMPOUND (bent61)

Equipe Hanessian

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



C₈H₄N₈
4.1

Polymorph D

Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction Université de Montréal by Benoît Deschênes Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₈ H₄ N₈.

Identification code	bent61
Empirical formula	C ₈ H ₄ N ₈
Formula weight	212.19
Temperature	150K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21
Unit cell dimensions	a = 7.4803(2) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 5.1351(1) Å $\beta = 104.152(1)^\circ$ c = 11.9962(2) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	446.814(17) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.577 g/cm ³
Absorption coefficient	0.943 mm ⁻¹
F(000)	216
Crystal size	0.25 x 0.10 x 0.09 mm
Theta range for data collection	3.80 to 72.46°
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -6 ≤ k ≤ 6, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	5911
Independent reflections	979 [R _{int} = 0.033]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9186 and 0.7638
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	979 / 4 / 146
Goodness-of-fit on F ²	1.076
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0327, wR ₂ = 0.0809
R indices (all data)	R ₁ = 0.0328, wR ₂ = 0.0811
Extinction coefficient	0.055(5)
Largest diff. peak and hole	0.169 and -0.216 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C8 H4 N8.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
N(1)	4967(2)	4602(4)	8165(1)	40(1)
N(2)	5204(2)	2532(4)	7499(1)	43(1)
N(3)	3687(2)	1912(4)	6750(1)	38(1)
N(4)	2414(2)	3621(3)	6929(1)	32(1)
N(5)	637(2)	3563(3)	6291(1)	32(1)
N(6)	-2264(2)	5470(3)	6040(1)	37(1)
N(7)	-2838(2)	3552(4)	5404(1)	36(1)
N(8)	-3551(2)	1944(4)	4823(1)	44(1)
C(1)	3207(2)	5255(4)	7795(1)	33(1)
C(2)	2070(2)	7197(4)	8139(1)	32(1)
C(3)	2713(2)	8939(4)	9046(1)	36(1)
C(4)	1495(2)	10711(4)	9320(1)	39(1)
C(5)	-351(2)	10766(4)	8704(1)	37(1)
C(6)	-1002(2)	9042(4)	7815(1)	34(1)
C(7)	210(2)	7230(3)	7520(1)	30(1)
C(8)	-395(2)	5334(3)	6602(1)	31(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C8 H4 N8.

	x	y	z	U_{eq}
H(3)	3967	8904	9467	43
H(4)	1917	11904	9933	47
H(5)	-1168	12004	8900	45
H(6)	-2261	9082	7406	40

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C8 H4 N8.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

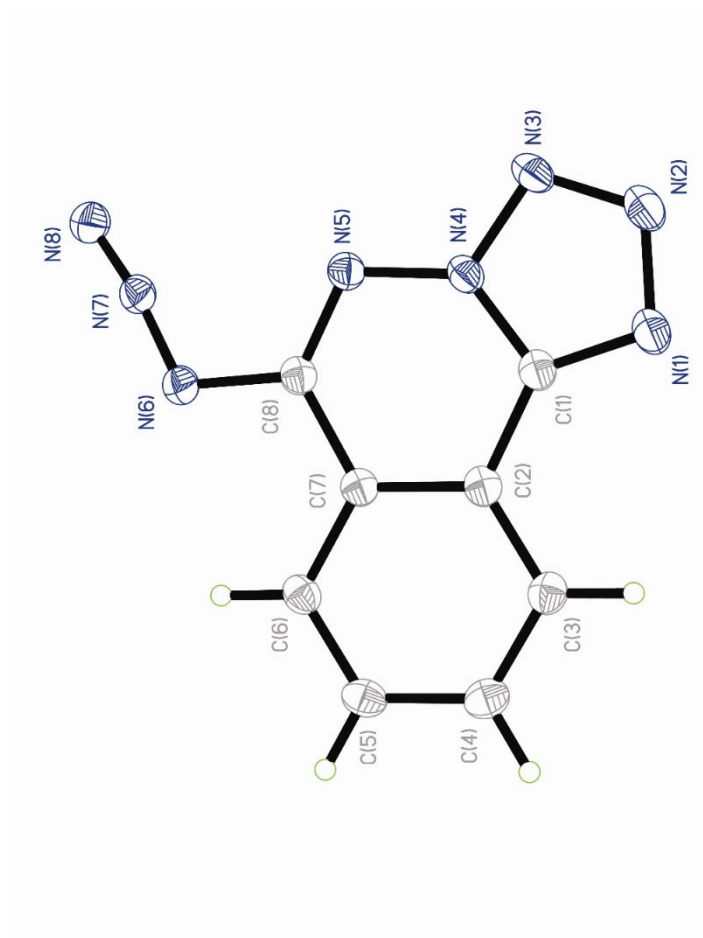
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	31(1)	52(1)	38(1)	4(1)	8(1)	6(1)
N(2)	34(1)	53(1)	42(1)	6(1)	12(1)	12(1)
N(3)	36(1)	43(1)	39(1)	3(1)	15(1)	11(1)
N(4)	29(1)	37(1)	31(1)	2(1)	10(1)	6(1)
N(5)	30(1)	38(1)	30(1)	1(1)	9(1)	2(1)
N(6)	29(1)	43(1)	36(1)	-4(1)	7(1)	2(1)
N(7)	29(1)	43(1)	35(1)	-1(1)	8(1)	2(1)
N(8)	37(1)	48(1)	46(1)	-7(1)	7(1)	-2(1)
C(1)	31(1)	40(1)	27(1)	4(1)	9(1)	2(1)
C(2)	31(1)	38(1)	28(1)	5(1)	11(1)	1(1)
C(3)	35(1)	42(1)	30(1)	1(1)	8(1)	-2(1)
C(4)	48(1)	39(1)	31(1)	-2(1)	13(1)	-3(1)
C(5)	43(1)	36(1)	37(1)	1(1)	19(1)	4(1)
C(6)	33(1)	37(1)	33(1)	3(1)	12(1)	5(1)
C(7)	31(1)	34(1)	28(1)	3(1)	11(1)	0(1)
C(8)	29(1)	36(1)	30(1)	3(1)	10(1)	1(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C8 H4 N8

N(1)-C(1)	1.325(2)	N(3)-N(4)-N(5)	121.66(14)
N(1)-N(2)	1.367(2)	C(1)-N(4)-N(5)	129.00(14)
N(2)-N(3)	1.303(2)	C(8)-N(5)-N(4)	112.82(14)
N(3)-N(4)	1.351(2)	N(7)-N(6)-C(8)	114.02(14)
N(4)-C(1)	1.354(2)	N(8)-N(7)-N(6)	172.02(16)
N(4)-N(5)	1.3629(17)	N(1)-C(1)-N(4)	108.26(15)
N(5)-C(8)	1.305(2)	N(1)-C(1)-C(2)	133.60(16)
N(6)-N(7)	1.256(2)	N(4)-C(1)-C(2)	118.12(13)
N(6)-C(8)	1.3972(19)	C(3)-C(2)-C(7)	120.63(15)
N(7)-N(8)	1.127(2)	C(3)-C(2)-C(1)	123.52(14)
C(1)-C(2)	1.435(2)	C(7)-C(2)-C(1)	115.84(14)
C(2)-C(3)	1.400(2)	C(4)-C(3)-C(2)	118.94(15)
C(2)-C(7)	1.408(2)	C(3)-C(4)-C(5)	120.72(16)
C(3)-C(4)	1.384(3)	C(6)-C(5)-C(4)	120.77(16)
C(4)-C(5)	1.398(2)	C(5)-C(6)-C(7)	119.53(14)
C(5)-C(6)	1.380(2)	C(6)-C(7)-C(2)	119.41(15)
C(6)-C(7)	1.404(2)	C(6)-C(7)-C(8)	122.22(14)
C(7)-C(8)	1.457(2)	C(2)-C(7)-C(8)	118.36(14)
		N(5)-C(8)-N(6)	119.26(15)
C(1)-N(1)-N(2)	105.15(14)	N(5)-C(8)-C(7)	125.85(14)
N(3)-N(2)-N(1)	112.18(14)	N(6)-C(8)-C(7)	114.87(14)
N(2)-N(3)-N(4)	105.08(15)		
N(3)-N(4)-C(1)	109.34(13)		

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C8 H4 N8.

C(1)-N(1)-N(2)-N(3)	0.18(19)
N(1)-N(2)-N(3)-N(4)	-0.12(19)
N(2)-N(3)-N(4)-C(1)	0.01(18)
N(2)-N(3)-N(4)-N(5)	179.90(14)
N(3)-N(4)-N(5)-C(8)	178.95(15)
C(1)-N(4)-N(5)-C(8)	-1.2(2)
N(2)-N(1)-C(1)-N(4)	-0.16(17)
N(2)-N(1)-C(1)-C(2)	178.35(17)
N(3)-N(4)-C(1)-N(1)	0.10(18)
N(5)-N(4)-C(1)-N(1)	-179.78(15)
N(3)-N(4)-C(1)-C(2)	-178.68(13)
N(5)-N(4)-C(1)-C(2)	1.4(2)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.6(3)
N(4)-C(1)-C(2)-C(3)	177.81(15)
N(1)-C(1)-C(2)-C(7)	-179.09(17)
N(4)-C(1)-C(2)-C(7)	-0.7(2)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.5(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-178.95(15)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.1(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.4(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.6(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	0.2(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	179.11(14)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	0.4(2)
C(1)-C(2)-C(7)-C(6)	178.94(14)
C(3)-C(2)-C(7)-C(8)	-178.60(14)
C(1)-C(2)-C(7)-C(8)	-0.1(2)
N(4)-N(5)-C(8)-N(6)	-178.54(13)
N(4)-N(5)-C(8)-C(7)	0.3(2)
N(7)-N(6)-C(8)-N(5)	11.3(2)
N(7)-N(6)-C(8)-C(7)	-167.63(14)
C(6)-C(7)-C(8)-N(5)	-178.68(15)
C(2)-C(7)-C(8)-N(5)	0.3(2)
C(6)-C(7)-C(8)-N(6)	0.2(2)
C(2)-C(7)-C(8)-N(6)	179.13(14)



ORTEP view of the C₈ H₄ N₈ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

SAINT (2006) Release 7.34A; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2008). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2008). Acta Cryst. A64, 112-122.

SHELXTL (2001) version 6.12; Bruker Analytical X-ray Systems Inc., Madison, WI 53719-1173.

APEX2 (2009) ; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2008). PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.

Maris, T. (2004). UdmX, University of Montréal, Montréal, QC, Canada.

XPREP (2008) Version 2008/2; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

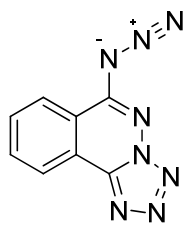
CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF

C₈ H₄ N₈ COMPOUND (bent56)

Equipe Hanessian

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



C₈H₄N₈

4.1

Polymorph E

Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction Université de Montréal by Benoît Deschênes Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₈ H₄ N₈.

Identification code	bent56
Empirical formula	C ₈ H ₄ N ₈
Formula weight	212.19
Temperature	200K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P212121
Unit cell dimensions	a = 4.9818(1) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 12.3160(2) Å $\beta = 90^\circ$ c = 14.6423(3) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	898.39(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.569 g/cm ³
Absorption coefficient	0.938 mm ⁻¹
F(000)	432
Crystal size	0.18 x 0.17 x 0.16 mm
Theta range for data collection	4.69 to 72.68°
Index ranges	-5 ≤ h ≤ 6, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	12054
Independent reflections	1065 [R _{int} = 0.036]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8606 and 0.7650
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1065 / 1 / 146
Goodness-of-fit on F ²	1.122
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0350, wR ₂ = 0.0821
R indices (all data)	R ₁ = 0.0352, wR ₂ = 0.0824
Extinction coefficient	0.062(3)
Largest diff. peak and hole	0.166 and -0.233 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C8 H4 N8.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
N(1)	-1103(3)	9600(1)	7642(1)	47(1)
N(2)	-3151(3)	8875(1)	7723(1)	51(1)
N(3)	-3831(3)	8461(1)	6939(1)	47(1)
N(4)	-2186(2)	8930(1)	6325(1)	39(1)
N(5)	-2271(3)	8664(1)	5421(1)	40(1)
N(6)	-344(3)	8991(1)	3999(1)	44(1)
N(7)	-2244(3)	8432(1)	3691(1)	43(1)
N(8)	-3801(3)	7962(1)	3309(1)	55(1)
C(1)	-515(3)	9625(1)	6758(1)	39(1)
C(2)	1390(3)	10223(1)	6225(1)	37(1)
C(3)	3129(3)	11006(1)	6584(1)	42(1)
C(4)	4859(3)	11546(1)	6006(1)	46(1)
C(5)	4885(3)	11316(1)	5070(1)	45(1)
C(6)	3171(3)	10549(1)	4706(1)	41(1)
C(7)	1401(3)	9991(1)	5278(1)	36(1)
C(8)	-494(3)	9188(1)	4939(1)	37(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C8 H4 N8.

	x	y	z	U_{eq}
H(3)	3119	11164	7219	51
H(4)	6045	12078	6245	55
H(5)	6095	11692	4681	54
H(6)	3196	10402	4069	49

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C8 H4 N8.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

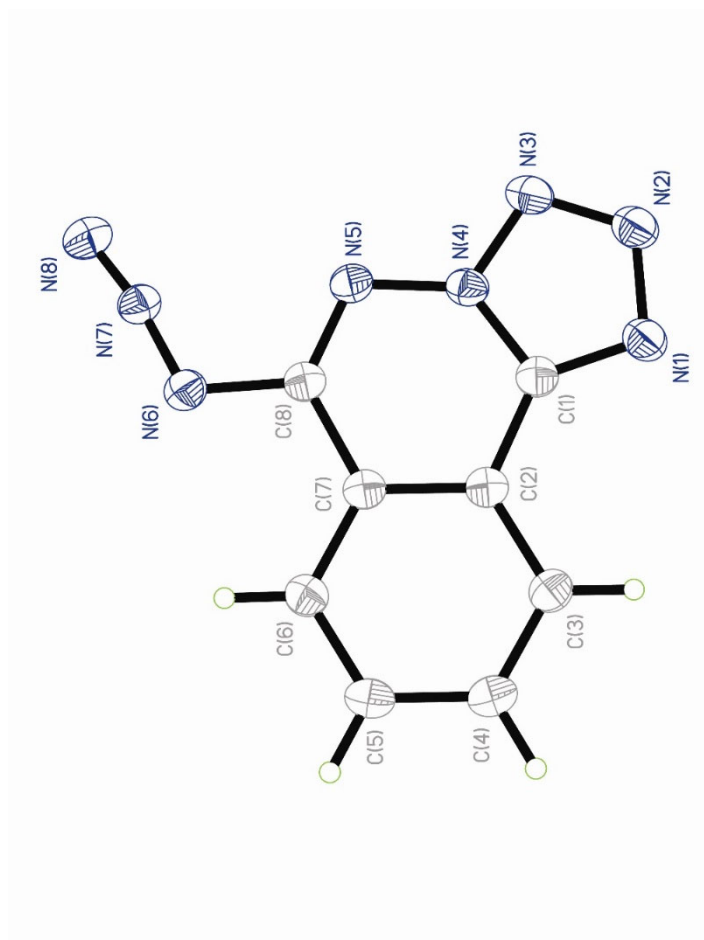
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	54(1)	43(1)	44(1)	1(1)	8(1)	-1(1)
N(2)	59(1)	44(1)	50(1)	2(1)	12(1)	-2(1)
N(3)	49(1)	38(1)	55(1)	4(1)	12(1)	-2(1)
N(4)	40(1)	33(1)	45(1)	2(1)	4(1)	0(1)
N(5)	41(1)	34(1)	46(1)	0(1)	0(1)	0(1)
N(6)	45(1)	43(1)	43(1)	-1(1)	-3(1)	-5(1)
N(7)	45(1)	37(1)	47(1)	1(1)	-3(1)	-2(1)
N(8)	53(1)	48(1)	63(1)	-3(1)	-8(1)	-7(1)
C(1)	40(1)	34(1)	43(1)	1(1)	0(1)	4(1)
C(2)	35(1)	33(1)	43(1)	2(1)	-1(1)	4(1)
C(3)	41(1)	40(1)	46(1)	-3(1)	-2(1)	2(1)
C(4)	41(1)	38(1)	58(1)	-2(1)	-3(1)	-3(1)
C(5)	40(1)	39(1)	56(1)	6(1)	4(1)	-2(1)
C(6)	41(1)	38(1)	44(1)	2(1)	2(1)	2(1)
C(7)	35(1)	30(1)	43(1)	2(1)	-1(1)	5(1)
C(8)	36(1)	32(1)	43(1)	2(1)	-2(1)	4(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C8 H4 N8

N(1)-C(1)	1.3277(17)	N(3)-N(4)-N(5)	121.69(12)
N(1)-N(2)	1.3607(19)	C(1)-N(4)-N(5)	128.73(12)
N(2)-N(3)	1.3009(19)	C(8)-N(5)-N(4)	112.59(12)
N(3)-N(4)	1.3471(17)	N(7)-N(6)-C(8)	114.12(12)
N(4)-C(1)	1.3515(18)	N(8)-N(7)-N(6)	171.05(15)
N(4)-N(5)	1.3657(16)	N(1)-C(1)-N(4)	107.78(12)
N(5)-C(8)	1.3029(18)	N(1)-C(1)-C(2)	133.59(13)
N(6)-N(7)	1.2548(18)	N(4)-C(1)-C(2)	118.63(11)
N(6)-C(8)	1.4004(16)	C(3)-C(2)-C(7)	120.32(13)
N(7)-N(8)	1.1175(18)	C(3)-C(2)-C(1)	124.07(13)
C(1)-C(2)	1.4315(18)	C(7)-C(2)-C(1)	115.60(12)
C(2)-C(3)	1.3985(19)	C(4)-C(3)-C(2)	119.23(13)
C(2)-C(7)	1.4170(17)	C(3)-C(4)-C(5)	120.66(14)
C(3)-C(4)	1.379(2)	C(6)-C(5)-C(4)	120.71(14)
C(4)-C(5)	1.399(2)	C(5)-C(6)-C(7)	119.72(12)
C(5)-C(6)	1.380(2)	C(6)-C(7)-C(2)	119.34(12)
C(6)-C(7)	1.3972(19)	C(6)-C(7)-C(8)	122.72(11)
C(7)-C(8)	1.4538(19)	C(2)-C(7)-C(8)	117.92(12)
		N(5)-C(8)-N(6)	118.82(12)
C(1)-N(1)-N(2)	105.47(12)	N(5)-C(8)-C(7)	126.46(12)
N(3)-N(2)-N(1)	112.04(11)	N(6)-C(8)-C(7)	114.71(12)
N(2)-N(3)-N(4)	105.18(12)		
N(3)-N(4)-C(1)	109.53(11)		

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C8 H4 N8.

C(1)-N(1)-N(2)-N(3)	0.11(17)
N(1)-N(2)-N(3)-N(4)	-0.21(16)
N(2)-N(3)-N(4)-C(1)	0.23(16)
N(2)-N(3)-N(4)-N(5)	178.07(12)
N(3)-N(4)-N(5)-C(8)	-178.78(12)
C(1)-N(4)-N(5)-C(8)	-1.39(19)
C(8)-N(6)-N(7)-N(8)	173.0(9)
N(2)-N(1)-C(1)-N(4)	0.04(15)
N(2)-N(1)-C(1)-C(2)	178.97(15)
N(3)-N(4)-C(1)-N(1)	-0.17(16)
N(5)-N(4)-C(1)-N(1)	-177.81(13)
N(3)-N(4)-C(1)-C(2)	-179.29(11)
N(5)-N(4)-C(1)-C(2)	3.1(2)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-2.3(2)
N(4)-C(1)-C(2)-C(3)	176.57(13)
N(1)-C(1)-C(2)-C(7)	178.90(15)
N(4)-C(1)-C(2)-C(7)	-2.26(18)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.2(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.00(12)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.0(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.3(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.4(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	0.1(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	178.78(12)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	0.19(19)
C(1)-C(2)-C(7)-C(6)	179.07(12)
C(3)-C(2)-C(7)-C(8)	-178.55(12)
C(1)-C(2)-C(7)-C(8)	0.33(17)
N(4)-N(5)-C(8)-N(6)	179.70(12)
N(4)-N(5)-C(8)-C(7)	-0.94(19)
N(7)-N(6)-C(8)-N(5)	10.04(18)
N(7)-N(6)-C(8)-C(7)	-169.39(12)
C(6)-C(7)-C(8)-N(5)	-177.31(13)
C(2)-C(7)-C(8)-N(5)	1.4(2)
C(6)-C(7)-C(8)-N(6)	2.08(19)
C(2)-C(7)-C(8)-N(6)	-179.22(11)



ORTEP view of the C₈ H₄ N₈ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

SAINT (2006) Release 7.34A; Integration Software for Single Crystal Data.
Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2007). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections.
Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2008). Acta Cryst. A64, 112-122.

SHELXTL (2001) version 6.12; Bruker Analytical X-ray Systems Inc.,
Madison, WI 53719-1173.

APEX2 (2009) ; Bruker Molecular Analysis Research Tool.
Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2008). PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool,
Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.

Maris, T. (2004). UdMX, University of Montréal, Montréal, QC, Canada.

XPREP (2008) Version 2008/2; X-ray data Preparation and Reciprocal space
Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.