

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

“Ferramentas experimentais e teóricas aplicadas em elucidação de reações orgânicas”

Ives Antonio Leonarczyk*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA ORGÂNICA.

Orientador: Marco Antonio Barbosa Ferreira

***Bolsista CNPq**

SÃO CARLOS – SP

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Ives Antonio Leonarczyk, realizada em 05/09/2019:

Prof. Dr. Marco Antonio Barbosa Ferreira
UFSCar

Prof. Dr. Emilio Carlos de Lucca Júnior
UNICAMP

Prof. Dr. Ricardo Samuel Schwab
UFSCar

Prof. Dr. Márcio Weber Paixão
UFSCar

Prof. Dr. Claudio Francisco Tormenta
UNICAMP

“Study hard what interests you the most in the most undisciplined, irreverent and original manner possible”

Richard Feynman

“We cannot lower the mountain, therefore we must elevate ourselves”

Todd Skinner

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, aos meus pais por toda a ancestralidade transmitida em minha geração e criação.

Ao professor Marco pela orientação, ensinamentos, críticas, conselhos e amizade. Sou muito grato por tudo que pude experienciar, levarei muitos dos aprendizados para o resto da minha vida.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela bolsa concedida – Processo 140951/2015-6.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

À FAPESP pelo financiamento prestado durante todo o período por meio dos diferentes projetos envolvendo o grupo de pesquisas – Processos: 14/50249-8 e 15/08541-6.

Ao prof. Cláudio Tormena por disponibilizar os recursos computacionais e por toda ajuda prestada pelo seu aluno Renan Vidal

Aos pesquisadores do CERSusChem, que juntamente à FAPESP proporcionam os recursos vitais as pesquisas realizadas.

Aos colegas de LQBO, em especial ao prof. Kleber pelo trabalho em parceria e pelos ensinamentos, ao Aloisio pelo trabalho conjunto e a todos os alunos de pós-graduação e iniciação científica.

Ao prof. Luiz Carlos Dias e a aluna Alessandra Fernandes pelo trabalho em conjunto.

Aos colegas do LACREMM, em especial à Stella e ao prof. Júlio Zukerman pelo espaço concedido, aprendizado e amizade.

Ao prof. Giba, prof. Tiago e técnica Luciana, responsáveis pelo RMN.

À Mari, minha esposa, por todo amor, carinho e acolhimento nos momentos difíceis, infinitos agradecimentos. Ao meu sogro, Wilson pela amizade e pescarias.

Aos meus amigos de Araraquara e São Carlos (ETEC, UNESP, USP e UFSCar), amigos de escalada e da república etanóis.

Aos mestres Léio e Dunai pelos aprendizados e amizade.

LISTA DE ABREVIATURAS

- Bz – Benzil
- Cbz – Grupo protetor Benziloxicarbonil
- δ - deslocamento químico de RMN
- DCE – Dicloroetano
- DFT – Density Functional Theory
- ESI – Eletron Spray Ionization
- GC - Gas Chromatography
- GIAO – gauge-including atomic orbital
- GP – Grupo protetor
- GDE – Grupo Doador de Elétrons
- GRE – Grupo Retirador de Elétrons
- H_a – Hidrogênio do sistema ABX com maior deslocamento químico
- H_b – Hidrogênio do sistema ABX com maior deslocamento químico
- HF –Hartree Fock
- HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital
- H_x – Hidrogênio ligado ao centro quiral do sistema ABX (vizinho de H_a/H_b)
- IE – Impacto eletrônico
- IFA – Ingrediente Farmacêutico Ativo
- IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemsity
- J* – Constante de acoplamento no RMN
- ³*J* - constante de acoplamento no RMN a 3 ligações
- LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital
- MCR – Multicomponente Reactions ou “Reações Multicomponentes”
- MeCN – Acetonitrila
- MP2 – método de teoria de perturbação de Moller-Plesset
- NBSA* – ácido *o*-nitrobenzenosulfônico
- p*-TsOH – ácido *p*-tolueno sulfônico
- RMN – Ressonância Magnética Nuclear
- MS – Mass Spectrometry
- SSCCs – spin-spin coupling constants
- ta – temperatura ambiente
- TES – Trietilsilil
- THF – Tetrahidrofurano

TMS – Trimetilsilil

TS – Trasition State

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1. Resultados obtidos para estudos de marcação isotópica feito com fenilacetileno em diferentes catalisadores.....	48
TABELA 2.2. Energias (em Hartree) para o mecanismo os TS1 ao TS4	92
TABELA 2.3. Energias (em Hartree) para o mecanismo de transferência de hidreto com TS5	93
TABELA 2.4. Energias (em Hartree) para os cálculos de ddp em acetonitrila das relacionado com as oxidações	94
TABELA 2.5. Energias (em Hartree) para os cálculos das etapas oxidativas radicalares em tolueno	95
TABELA 3.1. Energias relativas de Gibbs ($\Delta\Delta G_{rel}$) em kcal mol ⁻¹ , diastereosseletividade teóricas e momento dipolar total para as β -alcóxi metil cetonas.....	116
TABELA 3.2. Energias relativas de Gibbs ($\Delta\Delta G_{rel}$) em kcal mol ⁻¹ , diastereosseletividade teóricas e calculados para as α,β - <i>syn-bis</i> -alcóxi metil cetonas.....	121
TABELA 3.3. Energias relativas de Gibbs ($\Delta\Delta G_{rel}$) em kcal mol ⁻¹ , diastereosseletividade teóricas e calculados para as α,β - <i>anti-bis</i> -alcóxi metil cetonas.....	123
TABELA 3.4. Energias relativas de Gibbs ($\Delta\Delta G_{rel}$) em kcal mol ⁻¹ , diastereosseletividades teóricas calculados para as α,β - <i>bis</i> -alcóxi metil cetonas	126
TABELA 3.5: Energias (em Hartree) para TS1 e TS1' as reações aldólicas com α -alcóxi metil cetonas.	130
TABELA 3.6: Energias (em Hartree) para TS2 e TS2' as reações aldólicas com P = Bn, P' = Bn, α,β - <i>syn-bis</i> -alcóxi metil cetonas.	131
TABELA 3.7. Energias (em Hartree) para TS2 e TS2' as reações aldólicas com P = Bn, P' = TMS, α,β - <i>syn-bis</i> -alcóxi metil cetonas.	132
TABELA 3.8. Energias (em Hartree) para TS2 e TS2' as reações aldólicas com P = TMS, P' = TMS, α,β - <i>syn-bis</i> -alcóxi metil cetonas.	133
TABELA 3.9. Energias (em Hartree) para TS3 e TS3' as reações aldólicas com P = Bn, P' = Bn, α,β - <i>anti-bis</i> -alcóxi metil cetonas.	134
TABELA 3.10.: Energias (em Hartree) para TS3 e TS3' as reações aldólicas com P = Bn, P' = TMS, α,β - <i>anti-bis</i> -alcóxi metil cetonas.	135
TABELA 3.11. Energias (em Hartree) para TS4 e TS4' as reações aldólicas com P = Bn, P' = Bn, α,β - <i>bis</i> -alcóxi metil cetonas.	136
TABELA 3.12. Energias (em Hartree) para TS5 e TS5' as reações aldólicas com P = Bn, P' = Bn, α,β - <i>bis</i> -alcóxi metil cetonas.....	137
TABELA 4.1. Parâmetros de RMN calculados referentes aos núcleos do sistema ABX para adutos β -Ramificados protegidos com TMS.....	166
TABELA 4.2. Conformações para o aduto ad1 (Felkin) com tipo conformação, % de contribuição e seus valores calculados dos parâmetros de RMN.....	170
TABELA 4.3. Conformações para o aduto ad2 (Felkin) com tipo de ligação de H, % de contribuição e seus valores calculados dos parâmetros de RMN.....	172
TABELA 4.4. Conformações para o aduto ad3 (<i>anti</i> -Felkin) com tipo de ligação de H, % de contribuição e seus valores calculados dos parâmetros de RMN.....	175

TABELA 4.5. Conformações para o aduto ad4 (<i>anti</i> -Felkin) com tipo de ligação de H, % de contribuição e seus valores calculados dos parâmetros de RMN.....	177
TABELA 4.6. Parâmetros de RMN calculados referentes aos núcleos do sistema ABX para adutos β -ramificados protegidos com TMS.....	179
TABELA 4.7. Conformações para o aduto ad5 (Felkin) com tipo de ligação de H, % de contribuição e seus valores calculados dos parâmetros de RMN.....	180
TABELA 4.8. Conformações para o aduto ad6 (<i>anti</i> -Felkin) com tipo de ligação de H, % de contribuição e seus valores calculados dos parâmetros de RMN.....	182
TABELA 4.9. Parâmetros de RMN calculados referentes aos núcleos do sistema ABX para adutos β -não ramificados protegidos com TMS.....	185
TABELA 4.10. Conformações para o aduto ad7 com tipo de ligação de H, % de contribuição e seus valores calculados dos parâmetros de RMN.....	187
TABELA 4.11. Conformações para o aduto ad8 com tipo de ligação de H, % de contribuição e seus valores calculados dos parâmetros de RMN.....	190
TABELA 4.12. Parâmetros calculados utilizando DFT para o ad1 (Felkin).	197
TABELA 4.13. Parâmetros calculados utilizando DFT para o ad2 (Felkin).	197
TABELA 4.14. Parâmetros calculados utilizando DFT para o ad3 (<i>anti</i> -Felkin).	198
TABELA 4.15. Parâmetros calculados utilizando DFT para o ad4 (<i>anti</i> -Felkin).	198
TABELA 4.16. Parâmetros calculados utilizando DFT para o ad5 (Felkin).	199
TABELA 4.17. Parâmetros calculados utilizando DFT para o ad6 (<i>anti</i> -Felkin).	199
TABELA 4.18. Parâmetros calculados utilizando DFT para o ad7 (Felkin).	200
TABELA 4.19. Parâmetros calculados utilizando DFT para o ad8 (<i>anti</i> -Felkin).	201

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1. Estado de Transição utilizando o postulado de Hammond para um processo exergônico (a), endergônico (b) e isoenergéticos (c) onde ocorre a transformação do estado A para B passando pelo Estado de Transição (TS_{AB}) de Energia (E_{TS}).	6
FIGURA 1.2. Aplicação do postulado de Hammond nos estados de transição da reação de epoxidação de olefinas usando catálise de Salen-Mn.	7
FIGURA 1.3. Cenário aplicando o Princípio de Curtin-Hammett para a interconversão de dois intermediários I_1 e I_2 , levando a formação de seus respectivos produtos P_1 e P_2	8
FIGURA 1.4. Exemplo ilustrando o Princípio da Reversibilidade Microscópica onde há a possibilidade de interconversão de reagentes e produtos através de caminhos diferentes.	8
FIGURA 1.5. Exemplificação de cenários de processos que passam pela competição do controle cinético versus termodinâmico. A) O produto cinético e termodinâmico são ambos B. B) O produto cinético é A e o termodinâmico é B.	10
FIGURA 2.1. Espectros de RMN- 1H : (A) 2,4-difenil-quinolina; (B) 2,4-difenil-quinolina-D após reação feita com $FeCl_3$	49
FIGURA 2.2. Acompanhamento feito através do uso da técnica de GC-MS na reação multicomponente A3 para formação de quinolina catalisada por $FeCl_3$ durante 24 horas.	52
FIGURA 2.3. Acompanhamento feito através do uso da técnica de GC-MS na reação multicomponente A3 para formação de quinolina catalisada por $Cu(OTf)_2$ durante 12 horas.	53
FIGURA 2.4. Espectros de MS/MS da “solução azul” obtida da reação A3 para preparo de quinolinas catalisada por $FeCl_3$: (A) Fragmentos “filhos” do íon 363 m/z; (B) Fragmentos “filhos” do íon 542 m/z.	58
FIGURA 2.5. IRC para o TS1 do mecanismo tipo-Povarov: Reagentes são III e IV e o intermediário V é o produto dessa etapa.	63
FIGURA 2.6. IRC para o TS2 do mecanismo via formação de acetiletos metálicos, através da transformação entre III-a e IV-a, levando ao intermediário V-a. Destacando-se também, algumas estruturas relacionadas a reorganização ocorrida entre o TS2 e o intermediário V-a.	64
FIGURA 2.7. IRC para o TS3 etapa de cicloisomerização do intermediário VI-a formando a segunda ligação do anel e resultando no intermediário VII-a.	66
FIGURA 2.8. IRC calculado para a formação da 2,3-difenilquinolina.	68
FIGURA 2.9. IRC obtido para o TS4 da reação de cicloadição catalisada por HCl para preparo de 2,4-difenilquinolina através de método multicomponente.	72
FIGURA 2.10. IRC obtido para o TS4 da reação de cicloadição catalisada por HCl para preparo de 2,4-difenilquinolina através de método multicomponente.	74
FIGURA 2.11. Cromatograma resultante da separação das espécies envolvidas nas reações multicomponentes A3 estudadas nessa tese.	90
FIGURA 3.1. Alguns marcos relevantes no desenvolvimento dos modelos estereoquímicos para reações de adição à carbonila.	100

FIGURA 3.2. Diastereosseletividades observadas nas reações aldólicas mediadas por boro envolvendo metil cetonas 10-15	115
FIGURA 3.3. Estruturas representativas dos estados de transição para as α -alcóxi metil cetonas.....	117
FIGURA 3.4. Diastereosseletividade em reações aldólicas mediadas por boro com α,β - <i>bis</i> -alcóxi metil cetonas	120
FIGURA 3.5. Estados de transição calculados representativos para as geometrias das α,β - <i>syn-bis</i> -alcóxi metil cetonas.....	122
FIGURA 3.6. Estados de transição calculados representativos para as geometrias das α,β - <i>anti-bis</i> -alcóxi metil cetonas	124
FIGURA 3.7. Estados de transição calculados representativos para as geometrias das α,β - <i>bis</i> -alcóxi metil cetonas.....	126
FIGURA 4.1. Faixas de $2,3J$ homo- e heteronuclear (X = cadeia carbônica, Y = elemento eletronegativo).	147
FIGURA 4.2. Análise configuracional baseada em J para sistemas 1,2-substituídos.....	148
FIGURA 4.3. Deslocamentos químicos de RMN- ^{13}C originais e reassinalados para a estrutura da “Vannusal B” através da análise da correlação entre dados experimentais e calculados.	153
FIGURA 4.4. Policetídeo de Ardisson assinalado utilizando DP4. O gráfico de barras mostra a probabilidade encontrada para cada estrutura possível em diferentes métodos, onde em branco representa-se a correta.....	154
FIGURA 4.5. Espectros de RMN-H parciais mostrando padrões característicos de deslocamento para os prótons “Ha” e “Hb” do sistema ABX presentes no par dos diastereoisômeros. (<i>Figura adaptada da referência</i> ²⁹¹).	157
FIGURA 4.6. Classificação por clusters de confôrmeros para uma determinada molécula.	164
FIGURA 4.7. Estruturas tridimensionais das conformações calculadas para ad1 (Felkin).	170
FIGURA 4.8. Estruturas tridimensionais das conformações calculadas para ad2 (Felkin).	173
FIGURA 4.9. Estruturas tridimensionais das conformações calculadas para ad3 (<i>anti</i> -Felkin).	175
FIGURA 4.10. Estruturas tridimensionais das conformações calculadas para ad4	177
FIGURA 4.11. Estruturas tridimensionais das conformações calculadas para ad5 (Felkin).....	181
FIGURA 4.12. Estruturas tridimensionais das conformações calculadas para ad6 (<i>anti</i> -Felkin).	183
FIGURA 4.13. Estruturas tridimensionais das conformações calculadas para ad7 (Felkin).	188
FIGURA 4.13 (continuação). Estruturas tridimensionais das conformações calculadas para ad7	189
FIGURA 4.14. Estruturas tridimensionais das conformações calculadas para ad8 (<i>anti</i> -Felkin).	191
FIGURA 4.14. (continuação). Estruturas tridimensionais das conformações calculadas para ad8 (<i>anti</i> -Felkin).	192
FIGURA A1.1. RMN- 1H 2,4-difenil-quinolina 57	229
FIGURA A1.2. COSY 2,4-difenilquinolina 57	230
FIGURA A1.3. RMN- 1H Imina 42	231
FIGURA A1.4. RMN- 1H propargilamina 58	232
FIGURA A1.5. RMN- 1H Amina	233
FIGURA A1.6. RMN-H fenilacetileno-D contendo 93% de deutério.	234

FIGURA A1.7. RMN- ¹ H das reações feitas nos estudos isotópicos com Fenilacetileno-D com diferentes catalisadores.....	235
FIGURA A1.8. Curva Analítica para o Fenilacetileno e seu espectro de massas por IE	236
FIGURA A1.9. Curva Analítica para o Benzaldeído e seu espectro de massas por IE	237
FIGURA A1.10. Curva Analítica para a Anilina e seu espectro de massas por IE	238
FIGURA A1.11. Curva Analítica para a Imina e seu espectro de massas por IE	239
FIGURA A1.12. Curva Analítica para a N-Benzilanilina e seu espectro de massas por IE	240
FIGURA A1.13. Curva Analítica para a Propargilamina e seu espectro de massas por IE	241
FIGURA A1.14. Curva Analítica para a 2,4-Difenilquinolina e seu espectro de massas por IE.....	242

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1.1. Reação de Diels-Alder para o 6,6-pentametilenofulveno (dieno) e anidrido maleico (dienófilo) onde são mostradas as energias de ativação para os estados de transição (TS) que levam a formação dos produtos endo (vermelho) e exo (azul).	11
ESQUEMA 1.2. Quatro propostas de mecanismos da reação de Hajos-Parish. Valores de energia em Kcal.mol ⁻¹ para os mecanismos calculados por Houk em seu trabalho e mecanismos “desconsiderados” baseados em evidências experimentais.....	15
ESQUEMA 2.1. Núcleo estrutural fundamental para quinolinas e sistema de numeração 1 . 2-quinolonas (2) e 4-quinolonas (3) sendo convertidas as respectivas quinolinas (4 e 5).	19
ESQUEMA 2.2. Exemplos de derivados quinólicos com importantes aplicações farmacológicas (A) e aplicações tecnológicas e em química (quelantes e catálise) (B).	21
ESQUEMA 2.3. (A) Métodos clássicos de obtenção de quinolinas e derivados através de estratégias divergentes baseadas em anilinas. (B) Métodos clássicos utilizando diferentes substratos aromáticos funcionalizados para a síntese de núcleos quinolínicos através de uma abordagem convergente.	23
ESQUEMA 2.4. Condições originais da reação de Povarov.	25
ESQUEMA 2.5. Exemplo de versão organocatalisada da reação de Povarov.	26
ESQUEMA 2.6. Versão intramolecular da reação de Povarov aplicada na síntese da Luotonin A.	26
ESQUEMA 2.7. Energias relativas dos orbitais de fronteira de reações de cicloadição do tipo [4+2] com demanda normal, neutra e inversa de elétrons.....	28
ESQUEMA 2.8. Primeiro trabalho na tentativa de racionalizar o mecanismo da reação aza-Diels-alder realizada em condições semelhantes a reação de Povarov. Onde é feita a proposta de mecanismo concertado ou por etapas.	29
ESQUEMA 2.9. Possíveis mecanismos para a reação de Povarov.	30
ESQUEMA 2.10. Cálculos de DFT envolvendo a reação de Povarov entre diferentes iminas e metil-enoléter onde é mostrada a baixa influência do grupo R da imina nas barreiras das etapas do mecanismo. Energias relativas calculadas em MPWB1K/6-311G** e expressas em kcal mol ⁻¹	31
ESQUEMA 2.11. Classificações dos tipos de reações Povarov multicomponentes: ABC (ou A3), ABB' e AA'BB'. ..	32
ESQUEMA 2.12. Primeiros relatos de preparo de propargilaminas. A) Processo patenteado com uso de sais de Cu e b) primeiro uso de quantidades catalíticas de CuCl.	33
ESQUEMA 2.13. Primeira metodologia de preparo de quinolinas usando propargilaminas como precursor e catálise de CuCl.....	33
ESQUEMA 2.14. Proposta de mecanismo de formação de quinolinas a partir de propargilaminas usando complexo de Au.	34
ESQUEMA 2.15. Propargilaminas substituídas 62 usadas na síntese de dihidroquinolinas 63 , através da catálise de Cu(I).	36
ESQUEMA 2.16. Reação multicomponente A3 catalisada por FeCl ₃ usada no preparo de quinolinas.	37
ESQUEMA 2.17. Ciclização da propargilamina sintetizada e submetida as mesmas condições da reação usando-se FeCl ₃ como catalisador.	37

ESQUEMA 2.18. Protocolo A3 também usando FeCl ₃ com aminas secundárias para a síntese de propargilaminas.....	38
ESQUEMA 2.19. Método de preparo de quinolinas a partir de iminas pré-formadas com e catálise de FeCl ₃ . (A) fenilacetileno e oxidantes. (B) Condições com olefinas. (C) Marcação isotópica da imina e justificativa da formação de aminas.	39
ESQUEMA 2.20. Reação multicomponente A3 na presença de I2 como catalisador para o preparo de quinolinas. (A) Escopo geral da metodologia. (B) Tentativa de ciclização de propargilaminas. (C) Reação A3 com acetilenos dissubstituídos para obtenção de quinolinas 2,3,4-substituídas. (D) Auto-condensação da imina para formar quinazolinas.....	40
ESQUEMA 2.21. (A) Reação multicomponente A3 catalisada por B(C ₆ F ₅) ₃ para preparo de quinolinas. (B) Marcação isotópica do fenilacetileno para essa reação. (C) Proposta de mecanismo apontada com estudos de RMN- ¹¹ B.	41
ESQUEMA 2.22. (A) Reação multicomponente A3 para o preparo de quinolinas catalisada por NbCl ₅ . (B) Reação multicomponente A3 para o preparo de dinitriloquinolinas catalisada por NbCl ₅ na presença de <i>p</i> -cloranil como oxidante e proposta de mecanismo feita através de estudos isotópicos.	42
ESQUEMA 2.23. Propostas de mecanismo para a reação multicomponente tipo A3 para a síntese de quinolinas 2,4-substituídas. (A) Mecanismo via formação de acetileno metálico, com formação de propargilaminas. B) mecanismo via cicloadição tipo Povarov, que leva a formação do mesmo produto.	43
ESQUEMA 2.24. Mecanismos de formação de quinolinas via reação multicomponente A3: (A) reação tipo-Povarov sem perda de deutério; (B) reação de acoplamento A3 via formação de acetileno metálico, passando por propargilamina com perda de deutério.....	47
ESQUEMA 2.25. Resumos dos resultados obtidos nos estudos de marcação isotópica com deutério e classificação mecanística de cada reação de acordo com os resultados obtidos de porcentagem de retenção de deutério de cada reação.....	50
ESQUEMA 2.26. Mecanismo proposto para a formação da amina 69 a partir da oxidação da dihidroquinolina 67 , via transferência de hidreto de 67 para 68	52
ESQUEMA 2.27. Reações controles relacionadas a presença da imina. A) Reação sem Adição de Fenilacetileno; B) Imina sintetizada nas condições da reação; C) Imina sintetizada na presença do catalisador e sem aquecimento; D) Imina sem catalisador.	55
ESQUEMA 2.28. Reação multicomponente A3 para formação da quinolina 57 na presença de <i>p</i> -cloroanil (oxidante).	56
ESQUEMA 2.29.. Tentativa de oxidação da <i>N</i> -Benzilanilina na presença das condições de reação multicomponente catalisada por FeCl ₃	57
ESQUEMA 2.30. Oxidação da <i>N</i> -Benzilamina in situ e formação da quinolina com alcinos ou alcenos.	57
ESQUEMA 2.31. Mecanismos de Fragmentação dos íons detectados no experimento de MS/MS: (A) 363 m/z e seus respectivos fragmentos; (B) 542 m/z e seus respectivos fragmentos; (C) mecanismo proposto para obtenção de dímeros e trímeros da imina.....	59

ESQUEMA 2.32. Propostas para o mecanismo da reação multicomponente A3 para a formação da 2,4-difenil-quinolina catalisada por FeCl ₃ e gráfico com as energias relativas para comparação: i) Tipo-Povarov (azul) e ii) Formação de acetilato metálicos (vermelho). Cálculos realizados em B3LYP/6-31+G(d,p) para (H,C,N e O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) // B3LYP/6-31+G(d,p) para (H, C, N e O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) e energias relativas em kcal mol ⁻¹	62
ESQUEMA 2.33. Mecanismos calculados para a obtenção da 2,4-difenil-quinolina (vermelho) e 2,3-difenil-quinolina (azul) através de cicloadição catalisada por FeCl ₃ . Cálculos realizados em B3LYP/6-31+G(d,p) para (H,C,N e O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) // B3LYP/6-31+G(d,p) para (H,C,N e O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) e energias relativas em kcal mol ⁻¹	67
ESQUEMA 2.34. Coeficientes dos orbitalar dq calculados por DFT para os intermediários reativos das reações multicomponentes A3 catalisadas por FeCl ₃	69
ESQUEMA 2.35. Mecanismos calculados para a obtenção da 2,4-difenil-Quinolina (vermelho) e 2,3-difenil-quinolina (azul) através de cicloadição catalisada por HCl. Cálculos realizados em B3LYP/6-31+G(d,p) para (H,C,N e O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) // B3LYP/6-31+G(d,p) para (H,C,N e O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) e Energias relativas em Kcal.mol-1.	71
ESQUEMA 2.36. ESQUEMA 2.35. Mecanismo calculado para a etapa de oxidação da 2,4-difenil-quinolina VIII através da oxidação do intermediário VII via transferência de hidreto para IV , passando por TS5 . Cálculos realizados em B3LYP/6-31+G(d,p) para (H,C,N e O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) // B3LYP/6-31+G(d,p) para (H,C,N e O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) e Energias relativas em Kcal.mol-1, sendo considerada a energia inicial desde os reagente (Aldeído, anilina e alcino).....	73
ESQUEMA 2.37. Potenciais Padrão calculados por DFT. (A) Semireações de redução. (B) Semi-reações de oxidação.	75
ESQUEMA 2.38. Cálculo das possíveis etapas envolvidas oxidativas do processo de produção de quinolinas, com as etapas: A) iniciação; B) formação de superóxido; C) Propagação; D) terminação oxidativa e E) decomposição térmica do peróxido. Em azul são indicados processos espontâneos e em vermelho os não espontâneos.	77
ESQUEMA 2.39. A) etapas de oxidação da <i>N</i> -Benzilanilina e B) etapas de oxidação da dihidroquinolina. Cálculos realizados em B3LYP/6-31+G(d,p) para (H,C,N e O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) // B3LYP/6-31+G(d,p) para (H,C,N e O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) e Energias livres de Gibbs em Kcal.mol-1.....	80
ESQUEMA 2.40. Proposta final de mecanismo baseada nos resultados teóricos-experimentais.....	82
* ΔE _{ele} obtido da Soma em B3LYP/6-31+G(d,p) (H,N,C,O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (acetonitrila)// B3LYP/6-31+G(d,p) (H,N,C,O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) e Correção Termal para Energia livre de Gibbs em B3LYP/6-31+G(d,p) (H,N,C,O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (acetonitrila).	94
* ΔE _{ele} obtido da Soma em (u)B3LYP/6-31+G(d,p) (H,N,C,O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno)// B3LYP/6-31+G(d,p) (H,N,C,O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) e Correção Termal para Energia livre de Gibbs em B3LYP/6-31+G(d,p) (H,N,C,O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno).	95
ESQUEMA 3.1. Eritromicina A.	99

ESQUEMA 3.2. Comparativo entre os modelos de adição à carbonila: A) Modelo de Cram; B) Modelo Quelado de Cram; C) Modelo de Cornforth; D) Modelo de Karabatsos; E) Modelo de Felkin; F) Modelo de Felkin-Ahn.....	101
ESQUEMA 3.3. Modelo de Felkin-Ahn aplicado a adição de um reagente de Grignard a um aldeído quiral.	102
ESQUEMA 3.4. Modelo de Zimmerman-Traxler para reações aldólicas com enolatos pré-formados.	104
ESQUEMA 3.5. Modelo de Zimmerman-Traxler aplicado a adição aldólica de um aldeído a um enolato pré-formado contendo substituição α -carbonílica.....	105
ESQUEMA 3.6. Modelo de Zimmerman-Traxler aplicado a reação aldólica com enolato pré-formado e um aldeído quiral.....	106
ESQUEMA 3.7. Estereoindução de reações aldólicas medias por metais passando por estados de transição do tipo Zimmerman-Traxler.	108
ESQUEMA 3.8. Modelo de Goodman-Paton para indução assimétrica-1,5 para enolatos de boro formados a partir de β -alcóxi metil cetonas.....	108
ESQUEMA 3.9. Exemplos representativos de indução-1,4 assimétrica em reações aldólicas envolvendo enolatos de boro de α -alcóxi metil cetonas	110
ESQUEMA 3.10. Reações aldólicas mediadas por boro com senso de estereoindução-1,4 envolvendo α -alcóxi metil cetonas e α,β -bis-alcóxi metil cetonas	111
ESQUEMA 3.11. Conformações e substituintes considerados nos cálculos dos estados de transição.....	113
ESQUEMA 3.12. Estruturas das α -alcóxi e α,β -bis-alcóxi metil cetonas realizadas experimentalmente.	114
ESQUEMA 3.13. Modelo de indução proposto para α -alcóxi metil cetonas	119
ESQUEMA 3.14. Modelo de indução proposto para o efeito sinérgico entre estereocentros das α,β -syn-bis-alcóxi e α,β -anti-bis-alcóxi metil cetonas.	125
ESQUEMA 3.15. Modelo de indução proposto para o efeito sinérgico entre os estereocentros α -alcóxi, α -metil em metil cetonas.	127
ESQUEMA 4.1 Revisão da estereoquímica da C21-epimuirolida A por síntese química.....	141
ESQUEMA 4.3. Exemplos de moléculas onde é possível observar-se a relação $J_{anti} > J_{syn}$: (A) tetraclorobutano e (B) Epiplakortin e Plakortin.	142
ESQUEMA 4.5. (A) Uso de éster de Mosher na atribuição da estereoquímica absoluta do (-)-mentol. (B) Diferenciação do deslocamento químicos em RMN- ¹³ C para acetonídeos derivados dos díois 1,3-syn e 1,3-anti.....	144
ESQUEMA 4.6. Determinação configuracional usando UDB para a Oasomicina.	145
ESQUEMA 4.7 – Reação aldólica geral para obtenção de β -hidroxi cetonas a partir de metil cetonas e aldeídos, onde é possível obter-se produtos com relação de estereoquímica 3,4-syn (Felkin) ou 3,4-anti (anti-Felkin).....	155
ESQUEMA 4.8. Classificação entre adutos “ β -Ramificado” (vermelho) e “ β -não-Ramificado” (azul), bem como seus respectivos aldeídos que originam essa classificação.	156
ESQUEMA 4.9. Regra de Roush observada para deslocamentos químicos e constantes de acomplamento para uma série de adutos A) Felkin e B) anti-Felkin. (Figura adaptada da referência ²²¹).....	158

ESQUEMA 4.10. Comprimentos de ligação C-H calculados por DFT em A) cicloexano (Efeito Perlin) e B) Efeito homoanomérico. (Figura adaptada da referência ²⁹⁶).....	159
ESQUEMA 4.11. Comportamento de deslocamento químico e constante de acoplamento em RMN-H para adutos formados a partir de aldeídos “β-não Ramificados”. A) adutos 3,4- <i>syn</i> (Felkin) e B) adutos 3,4- <i>anti</i> (<i>anti</i> -Felkin).	160
ESQUEMA 4.12. Conformação de 1,3-dióis com ligação de hidrogênio voltada para um dos oxigênios contendo grupo protetor (TMS ou PMB).	161
ESQUEMA 4.13. Estruturas das β-hidroxi cetonas utilizadas na análise conformacional e cálculos de DFT: para adutos β-Ramificados.	163
ESQUEMA 4.14. Tipos de conformações frequentemente observados para os adutos A) 3,4- <i>syn</i> (Felkin) denominados por ABCDE. B) 3,4- <i>anti</i> (<i>anti</i> -Felkin) denominados por A'B'C'D'E'.	168
ESQUEMA 4.15. Diastereoisômeros ad1 e ad2 com estereoquímica relativa 3,4- <i>syn</i> (Felkin) protegidos com TMS, com alteração no centro (<i>S</i> ou <i>R</i>) relacionado a β-ramificação vinda do aldeído.	169
ESQUEMA 4.16. Diastereoisômeros ad3 e ad4 com estereoquímica relativa 3,4- <i>anti</i> (<i>anti</i> -Felkin) protegidos com TMS, com alteração no centro (<i>S</i> ou <i>R</i>) relacionado a β-ramificação vinda do aldeído.....	174
ESQUEMA 4.17. Diastereoisômeros ad5 e ad6 com estereoquímica relativa 3,4- <i>syn</i> (Felkin) protegidos com metila.	179
ESQUEMA 4.18. Diastereoisômeros ad7 (Felkin) e ad8 (<i>anti</i> -Felkin) provenientes de aldeído β-não ramificado e protegidos com TMS.	184
ESQUEMA 4.19. Considerações gerais sobre as conformações mais estáveis obtidas para os adutos (A) β-ramificados e (B) β-não ramificados.....	194

RESUMO

FERRAMENTAS EXPERIMENTAIS E TEÓRICAS APLICADAS EM ELUCIDAÇÃO DE REAÇÕES ORGÂNICAS. A presente tese explora a resolução de diferentes problemáticas envolvendo reações orgânicas por meio do uso de metodologias experimentais associadas com cálculos teóricos baseados em DFT. No primeiro trabalho, foram reunidas evidências sem precedentes que permitem apontar as diferenças mecanísticas proporcionadas pelo tipo de catalisador empregado na síntese multicomponente A3 de 2,4-difenilquinolinas. Assim, o uso de sais de ferro ou montmorilonita favorecem o mecanismo tipo-Povarov, não sendo presenciado o intermediário propargilamina proposto pela literatura. No segundo trabalho, foram investigados o senso remoto de indução assimétrica 1,4 e 1,5 em reações aldólicas mediadas por boro usando α -alcóxi e α,β -bisalcóxi metil cetonas. Nesse estudo inédito, foram sistematicamente analisadas tanto o papel dos substituintes alquila na posição α quanto a influência estereoelétrica que diferentes protetores de oxigênio nas posições α e β exercem no processo. Os cálculos por DFT mostraram a fonte da seletividade 1,4 em termos do substituinte β , bem como, foram elucidados os efeitos sinérgicos entre os estereocentros α,β -*syn* e α,β -*anti*-bisalcóxi levando a racionalização de um novo modelo. Além disso, no caso da estereoidução 1,5 na presença do centro β -alcóxi a reação segue o modelo análogo ao proposto por Goodman-Paton. No último trabalho, aborda-se o uso combinado de diferentes métodos computacionais visando a análise conformacional seguida do cálculo de parâmetros de RMN (δ e 3J) para adutos de aldol β -ramificados e β -não ramificados, onde a significativa flexibilidade conformacional representa um desafio de elucidação através de métodos diretos. Os resultados revelam um cenário conformacional mais complexo do que o atualmente considerado pela literatura, onde diferentes ligações de hidrogênio competem para estabilizar as estruturas em equilíbrio, revelando as possíveis origens das diferenças observadas nos parâmetros de RMN, onde novas considerações ao modelo da literatura foram apresentadas.

ABSTRACT

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL TOOLS APPLIED FOR ORGANIC REACTIONS ELUCIDATION. The present thesis explore different problems involving organic reactions using the association between experimental methodologies and theoretical calculations based in DFT. The first work has shown unprecedented evidence suggesting mechanistic differences afford by the type of catalyst employed in the A3 multicomponent synthesis of 2,4-diphenylquinolines. Thus, using iron salts or montmorillonite is favorable the Povarov-type mechanism, not have been observed the propargylamine intermediate proposed by literature. The second work investigates the remote sense of 1,4 and 1,5 asymmetric induction in boron mediate aldolic reactions using α -alkoxy and α,β -bis-alkoxy methyl ketones. In this inedited study, was systematically analyzed as well the role of α -alkyl substituents as the stereoelectronic influence of different oxygen protecting groups in α and β positions for the process. DFT calculations have shown the source of 1,4-selectivity in terms of β -substituent as well the synergistic effects between the α,β -*syn* and α,β -*anti*-bis-alkoxy stereocenter was elucidated leading to rationalize a new model. Thus, in case of 1,5-stereoiduction in presence of β -alkoxy center the reaction follows the analogous Goodman-Paton model. The last work, disclose about the combined use of different computational methods aiming conformational analysis and NMR parameters calculations (δ and 3J) for aldol adducts β -branched and β -unbranched where the conformational flexibility shows an elucidation challenge through direct methods. The results shown a more complex conformational scenario than the current accepted by literature, where different hydrogen bonds compete for stabilize the structures in equilibrium, revealing the possible origins observed in NMR parameters, where new considerations were presented to literature model.

SUMÁRIO

Capítulo 1. “Seletividade em reações orgânicas: considerações gerais”	1
1.1.2. Postulado e princípios relacionados com a seletividade de reações	5
1.1.2.1. O Postulado de Hammond	5
1.1.2.2. Princípio de Curtin-Hammett	7
1.1.3. Princípio da reversibilidade microscópica	8
1.1.3.1. Controle cinético versus termodinâmico	9
1.1.3.1.1. Cálculo de estereosseletividade sob condições de controle termodinâmico	12
1.1.3.1.2. Estereosseletividade sob controle cinético	13
1.1.4. Exemplos selecionados de aplicações de ferramentas computacionais em química orgânica	14
1.1.4.1. Contribuições de Houk e col. no mecanismo de catálise com prolina e a reação de Hajos-Parrish	14
Capítulo 2. “Estudos teórico-experimentais em reações multicomponentes do tipo A3 na preparação de 2,4-difenilquinolinas”	17
2.1. Introdução	19
2.1.1. Breve histórico da descoberta de Quinolinas e algumas de suas aplicações	19
2.1.2. Metodologias clássicas para o preparo de quinolinas e derivados	22
2.1.3. Avanços nos métodos e estratégias para sínteses de quinolinas nas últimas décadas	24
2.1.4. Reação de Povarov	25
2.1.4.1. Aspectos mecanísticos da reação de Povarov	27
2.1.4.2. Versão multicomponente da reação de Povarov	31
2.1.5. Propargilaminas como estratégia em potencial na construção de quinolinas	32
2.1.6. Acoplamento metálico <i>versus</i> Povarov	36
2.2. Objetivos	43
2.3. Resultados e Discussão	45
2.3.1. Breve contextualização sobre o início do trabalho	45
2.3.2. Escolha dos catalisadores estudados	45
2.3.3. Estudos de marcação isotópica com diferentes catalisadores	46
2.3.4. Estudos cinéticos com reações catalisadas por Cu(OTf) ₂ e FeCl ₃	50
2.3.5. Cinética da reação multicomponente A3 catalisada por FeCl ₃ para o preparo da 2,4-difenilquinolina	51
2.3.6. Cinética da reação multicomponente A3 catalisada por Cu(OTf) ₂ para o preparo da 2,4-difenilquinolina	53
2.3.7. Experimentos Controle	54
2.3.8. Experimentos de MS/MS	58
2.3.9. Cálculos Teóricos utilizando DFT	61
2.3.9.1. Mecanismo tipo-Povarov versus acetilato metálico	61
2.3.9.2. Regiosseletividade da cicloadição	66
2.3.9.3. Catálise ativada por ácido de Bronsted (próton)	69

2.3.9.4. Cálculos para etapa de formação da <i>N</i> -Benzilanilina.....	72
2.3.9.5. Cálculos envolvendo as etapas oxidativas	74
2.3.9.6. Cálculos das etapas oxidativas radicalares	76
2.3.10. Proposta de mecanismo	81
2.4. Conclusões	83
2.5. Parte Experimental	84
2.5.1. Procedimentos gerais para as reações, purificações e caracterizações	84
2.5.2. Procedimento para síntese através da reação multicomponente A3 para preparo das 2,4-difenil-quinolinas utilizando FeCl ₃ ¹³³	85
2.5.3. Procedimento para síntese através da reação multicomponente A3 para preparo das 2,4-difenil-quinolinas utilizando Cu(OTf) ₂ ¹⁶¹	86
2.5.4. Procedimento para síntese através da reação multicomponente A3 para preparo das 2,4-difenil-quinolinas utilizando Montmorilonita K-10 ⁸⁵	86
2.5.5. Procedimento para síntese através da reação multicomponente A3 para preparo das 2,4-difenil-quinolinas utilizando YCl ₃ ⁸³	87
2.5.6. Estudos Cinéticos	87
2.5.7. Procedimento para síntese de (<i>E</i>)- <i>N</i> ,1-difenilmetanimina ¹⁶²	87
2.5.8. Procedimento para síntese de propargilaminas a partir de iminas ¹⁶³	88
2.5.9. Procedimento para síntese de <i>N</i> -benzilanilina.....	88
2.5.10. Procedimento para acompanhamentos cinéticos das reações multicomponentes A3 ..	89
2.5.11. Procedimentos dos cálculos Teóricos	91
2.5.12. Cálculos da etapa de transferência de hidreto	93
2.5.13. Cálculos de estimativas de potencial redox das etapas radicalares oxidativas.....	94
2.5.14. Cálculos de estimativas de potencial redox e etapas radicalares oxidativas	95
Capítulo 3. “Estudos teóricos sobre a diastereosseletividade em reações aldólica mediada por Boro de α -Alcóxi e α,β -bis-Alcóxi Metil Cetonas”	97
3.1. Introdução	99
3.1.1. A motivação histórica por traz dos avanços dos modelos de predição da estereoquímica de adições à carbonila.....	99
3.1.2. Fundamentos dos modelos de predição de estereoquímica em reações aldólicas	103
3.1.3. Reações aldólicas induzidas por metais	107
3.1.4. Indução assimétrica-1,4 usando α -alcóxi, β -alcóxi e β -bis-alcóxi metil cetonas.....	109
3.2. Objetivos	111
3.3. Resultados e Discussão.....	112
3.3.1. Breve contextualização sobre o trabalho	112
3.3.2. Detalhes computacionais.....	112
3.3.3. Reações Aldólicas com α -alcóxi metil cetonas	114
3.4. Conclusão	128
3.5. Detalhes computacionais.....	129
3.5.1. Valores obtidos dos cálculos Teóricos	130

Capítulo 4. “Análise conformacional baseada em cálculo por DFT aplicada ao assinalamento da estereoquímica relativa de β -hidroxi cetonas derivadas de reações aldólicas com metil cetonas.....	139
4.1. Introdução	141
4.1.1. Diferentes métodos para o assinalamento da estereoquímica em moléculas flexíveis	142
4.1.2. Reagentes derivatizantes como estratégia de assinalamento da estereoquímica	143
4.1.3. Banco de dados de RMN Universal.....	145
4.1.4. Análise configuracional baseada no J	146
4.1.5. Parâmetros de RMN calculados através de abordagens mecânico quânticas	149
4.1.5.1. Busca e análise conformacional	150
4.1.5.2. Cálculos dos parâmetros de RMN.....	151
4.1.5.3. Comparação com os dados experimentais	151
4.1.5.4. Exemplos selecionados da aplicação de cálculos de parâmetros de RMN no assinalamento da estereoquímica de compostos orgânicos	152
4.1.5.5. Reassinalamento de deslocamentos químicos através do uso de parâmetros de RMN- ^{13}C calculados por DFT	153
4.1.5.6. Análise estatística avançada DP4 aplicados ao assinalamento da configuração relativa de moléculas com múltiplos centros quirais	154
4.1.6. Contribuições de Roush na determinação da estereoquímica relativa de β -hidroxi cetonas.....	154
4.2. Objetivos	162
4.3. Resultados e Discussão.....	163
4.3.1. Adutos β -Ramificados	163
4.3.1.1. Detalhes computacionais.....	163
4.3.1.2. Cálculos de parâmetro de RMN para os adutos β -ramificados protegidos com TMS...165	
4.3.1.3. Análise das conformações dos adutos 3,4- <i>syn</i> (Felkin) protegidos com TMS	169
4.3.1.3.1. Análise das conformações do aduto ad1	169
4.3.1.3.2. Análise das conformações do aduto ad2	172
4.3.1.4. Análise das conformações dos adutos 3,4- <i>anti</i> (anti-Felkin) protegidos com TMS	174
4.3.1.4.1. Análise das conformações do aduto ad3	174
4.3.1.4.2. Análise das conformações do aduto ad4	176
4.3.1.5. Cálculos de parâmetro de RMN para os adutos β -ramificados protegidos com Metil ..178	
4.3.1.5.1. Análise das conformações do aduto ad5 3,4- <i>syn</i> (Felkin)	180
4.3.1.5.2. Análise das conformações do aduto ad6 3,4- <i>anti</i> (anti-Felkin).....	182
4.3.2. Adutos β -não ramificados.....	184
4.3.2.1. Detalhes computacionais.....	184
4.3.2.2. Cálculos de parâmetro de RMN para os adutos β -não ramificados protegidos com TMS	184
4.3.2.2.1. Análise das conformações do aduto ad7 3,4- <i>syn</i> (Felkin)	185
4.3.2.2.2. Análise das conformações do aduto ad8 3,4- <i>anti</i> (anti-Felkin).....	189
4.3.3. Considerações gerais sobre as conformações dos adutos	193

4.4. Conclusão	195
4.5. Dados obtidos pelos cálculos teóricos	197
6. Referências	202
APÊNDICE A1– CAPÍTULO 2	229
Espectros de RMN utilizados para a caracterização das moléculas utilizadas nas reações	229
Espectros de RMN- ¹ H realizados nos estudos isotópicos	234
Curvas Analíticas e espectro de massas para cada analito da reação	236
Coordenadas das estruturas calculadas - Capítulo 2	243
Estruturas otimizadas nos cálculos de DDP em acetonitrila para etapas de oxidação	246
APÊNDICE A2 – CAPÍTULO 3	251
Coordenadas cartesianas calculadas.....	251
APÊNDICE A3 - CAPÍTULO 4.....	285
Coordenadas cartesianas calculadas.....	285

Capítulo 1.
**“Seletividade em reações
orgânicas: considerações
gerais”**

1.1. Introdução

1.1.1.A importância e relevância de modelos de seletividade em química orgânica

Um dos feitos mais notáveis do homem moderno tem sido sua capacidade de moldar matérias primas naturais em produtos que ajudem no seu desenvolvimento. Não por acaso, a sofisticação dos processos de manufatura sofreu grande impacto com o advento de processos químicos cada vez mais eficientes, sendo possível hoje a aplicação de diferentes estratégias na síntese de moléculas complexas¹ Já a eficiência é um conceito relativo medido de diversas formas e, particularmente em química orgânica, é um termo que sofreu grandes mudanças no decorrer dos anos. No início do desenvolvimento da química orgânica, uma reação eficiente certamente estaria relacionada com a possibilidade ou não em obter-se um determinado produto de interesse². Diante dos paradigmas atuais que a sociedade moderna impôs sobre os meios produtivos, em particular relacionados a necessidade de criar-se processos cada vez mais sustentáveis, podemos definir eficiência como aqueles processos que não apenas levam a formação do produto desejado, mas que sejam feitos de forma segura, a partir de materiais de partida baratos, que levem a altos rendimentos, com a menor quantidade possível de resíduo. Onde adicionalmente, o conceito de economia atômica pode ser considerado como uma medida importante da eficiência para um processo químico^{3,4}, além de ser desejável que esse ocorra com menor número de etapas possível⁵.

Neste sentido, o conceito de seletividade⁶ tem sido um dos pilares para alcançar reações cada vez mais eficientes. Segundo o *Gold Book* da IUPAC, seletividade pode ser entendido como:

“...a discriminação mostrada por um dado reagente A quando ele reage com dois reagentes alternativos B e C, ou de duas maneiras diferentes (por exemplo, em dois locais diferentes) com um reagente B.”⁷

“... proporção de produtos obtidos de determinados reagentes.”⁷

A partir destas definições, podemos ter processos régio- e quimio-seletivos, sendo suas definições amplamente discutidas em textos introdutórios de química orgânica. Ainda usando o *Gold Book* da IUPAC, definimos estes termos da seguinte forma:

*“A quimiosseletividade é a reação preferencial de um reagente químico com um dentre dois ou mais grupos funcionais diferentes.”*⁸

*“Uma reação regioseletiva é aquela na qual uma direção de ligação ou quebra ocorre preferencialmente em todas as outras direções possíveis.”*⁹

Uma terceira definição também relacionada ao conceito de seletividades relaciona-se a “formação preferencial em uma reação química de um estereoisômero sobre outro”.¹⁰ Nestas circunstâncias, definimos o processo como estereosseletivo.

Nos últimos anos, o estudo de processos estereosseletivos tem ganhado cada vez mais visibilidade, sendo alvo de pesquisa acadêmica e na indústria, dado o grande interesse social devido as aplicações diretas na síntese de novos fármacos, agroquímicos, materiais, etc. Nesse contexto, a catálise assimétrica tem exercido importante papel, visto que uma unidade de um catalisador quiral pode render muitas moléculas de um produto enantiomericamente enriquecido. Os fatores que governam a estereosseletividade dos processos são parte dos desafios que cercam esse campo.

Diante desse grande contexto que persegue os químicos há décadas, é notável o desenvolvimento causado pelo entendimento mecanístico através do uso de ferramentas experimentais e computacionais, sendo possível guiar a preparação de moléculas a partir de modelos preditivos. É notório que o uso de catalisadores para controle de seletividades tem sido uma das estratégias mais empregadas para alcançar processos cada vez mais eficientes¹¹. O prêmio Nobel de 2005, sobre a reação de metátese de olefina, pode ser apontando como um exemplo notável onde a descoberta do mecanismo reacional proposto por Chauvin teve grande impacto no desenvolvimento metodológico dessa química¹².

Vale ressaltar que com o avanço da química computacional, levando ao entendimento teórico dos processos químicos, elevou a novos patamares os modelos preditivos, contribuindo inclusive para o desenvolvimento de novos catalisadores¹³. Ao

final do século XX, tanto a catálise assimétrica com metais de transição, quanto a química computacional, emergiram coincidentemente como áreas proeminentes da pesquisa. Os Prêmios Nobel em química recebidos por pioneiros de teoria e computação como, por exemplo, Kohn¹⁴ e Pople¹⁵ (1998), e depois por Knowles¹⁶ (2001), Noyori¹⁷ e Sharpless¹⁸ pelo descobrimento de métodos sintéticos com catálise assimétrica, mostram tamanha relevância sobre esses temas

Atualmente, diversos campos crescem derivadas dessas temáticas, como por exemplo, a descoberta de novas reações “livre de metais” e organocatalíticas assimétricas. Nas últimas décadas, cabe ressaltar que a química computacional tem sido usada mais como uma ferramenta interpretativa do que preditiva. Os baixos recursos computacionais e implementações ainda rudimentares impediam a consideração mais acurada dos sistemas químicos de estudo, impedindo a criação de modelos interpretativos mais gerais. Entretanto, a implementação de novos métodos teóricos e o aumento exponencial do poderio computacional, tem tornado o poder preditivo muito mais explorado. Isso pode ser visto pelo crescente número de pesquisas que envolvem a combinação de experimentos e computação¹³.

Nesse contexto, o presente trabalho envolveu diferentes temáticas de reações orgânicas onde foram obtidos produtos com elevado grau de seletividade. Dessa maneira serão mostrados, ao longo dos capítulos dessa tese, como ferramentas computacionais e experimentais podem ser usadas para se entender e racionalizar modelos que expliquem a seletividade observada na formação de produtos, bem como métodos de determinação de estereoisômeros.

Motivados pelo fato de que, em grande parte nos valem de ferramentas computacionais, nos próximos itens dessa introdução serão abordados conceitos e exemplos que contextualizam como a química computacional tem sido relevante na construção de novas teorias dentro da área de química orgânica.

1.1.2. Postulado e princípios relacionados com a seletividade de reações

1.1.2.1. O Postulado de Hammond

O postulado de Hammond é um dos princípios utilizados para estimar estruturas em complexos ativados. O valor desse postulado está no fato de que estados de transição (TS) serem de natureza transiente e geralmente não podem ser

diretamente caracterizados experimentalmente. De acordo com Hammond: “se dois estados, por exemplo, um estado de transição e um intermediário, ocorrem consecutivamente durante um processo de reação e tem aproximadamente a mesma energia, sua interconversão envolverá apenas uma pequena reorganização das estruturas moleculares”¹⁹. Em essência, esse postulado aponta que a maior parte dos complexos ativados se assemelha com reagentes ou intermediários/produtos adjacentes que são mais próximos em energia¹⁹.

Na FIGURA 1.1, é mostrado as possibilidades do postulado de Hammond, que pode ser aplicado em um processo exergônico (FIGURA 1.1A) e endergônico (FIGURA 1.1B)

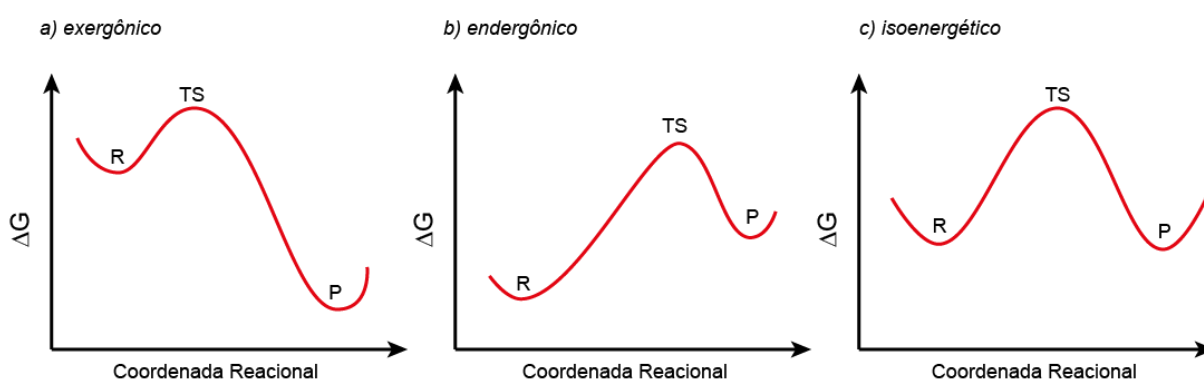


FIGURA 1.1. Estado de Transição utilizando o postulado de Hammond para um processo exergônico (a), endergônico (b) e isoenergéticos (c) onde ocorre a transformação do estado A para B passando pelo Estado de Transição (TS_{AB}) de Energia (E_{TS}).

É possível através da análise da FIGURA 1.1A observar que será esperado ao TS_{AB} a semelhança com a estrutura do reagente R, devido a maior proximidade energética.¹⁹ O oposto será esperado para o processo endergônico representado na FIGURA 1.1B. É importante ressaltar que o eixo x desse gráfico (Coordenada Reacional) está relacionada a mudança progressiva que ocorre na geometria molecular ao longo do processo. Deve-se enfatizar que o postulado de Hammond não prediz a altura da barreira energética comparada com reagentes e produtos, prevendo apenas a sua natureza ao longo da coordenada reacional¹⁹. Desse modo, o postulado de Hammond é muito útil na predição se um estado de transição é precoce ou tardio, possibilitando uma melhor compreensão de sua natureza estrutural.

Uma aplicação deste conceito em catálise estereosseletiva mostra como é possível racionalizar a natureza de um estado de transição com a seletividade do

processo conforme descrito por Jacobsen e col.²⁰ (FIGURA 1.2). Observou-se que a epoxidação de olefinas **1** quando mediadas pelos catalisadores de Salen-Mn contendo grupos retiradores de elétrons **2c**, tornavam o catalisador mais reativo, porém com menor seletividade. A partir de cálculos teóricos, mostrou-se que grupos retiradores ligados ao catalisador formam, comparativamente, um estado de transição precoce, do que quando comparado a catalisadores com grupos doadores de elétrons **3a**, onde esses exibem estados de transição tardios, que teriam uma maior aproximação substrato/catalisador (**1-2a**), aumentando a enantiosseletividade do processo de formação do epóxido **3**²¹.

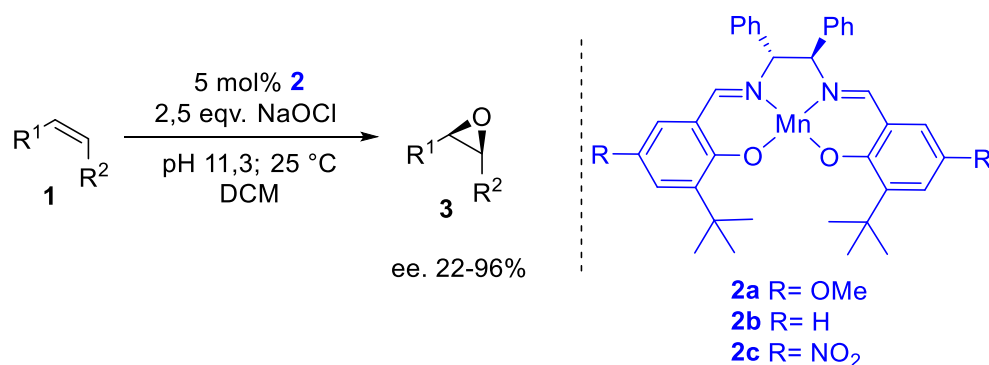


FIGURA 1.2. Aplicação do postulado de Hammond nos estados de transição da reação de epoxidação de olefinas usando catálise de Salen-Mn.

1.1.2.2. Princípio de Curtin-Hammett

O princípio de Curtin-Hammett tem como principal ponto explicar a seletividade na formações de dois produtos envolvendo caminhos reacionais diferentes, em reações irreversíveis, e que sejam precedidas pela interconversão rápida de isômeros, confôrmeros ou intermediários reativos¹⁹. Por este princípio, o que governa a preferência para a formação dos produtos são as diferenças existentes entre as barreiras de ativação que levam a cada respectivo produto. O princípio de Curtin-Hammett é aplicável quando a barreira de interconversão dos diferentes intermediários é muito menor do que as barreiras que levam aos produtos. Caso contrário, esse princípio não é aplicável¹⁹.

Na FIGURA 1.3, é mostrado um primeiro cenário no qual pode-se exemplificar o princípio de Curtin-Hammett. Sendo a energia de interconversão entre os intermediários I_1 e I_2 muito menor do que os estados de transição que levam a formação dos respectivos produtos, a seletividade é governada pela diferença de energia $\Delta\Delta G_{\text{ativação}}$ destes mesmos estados de transição.

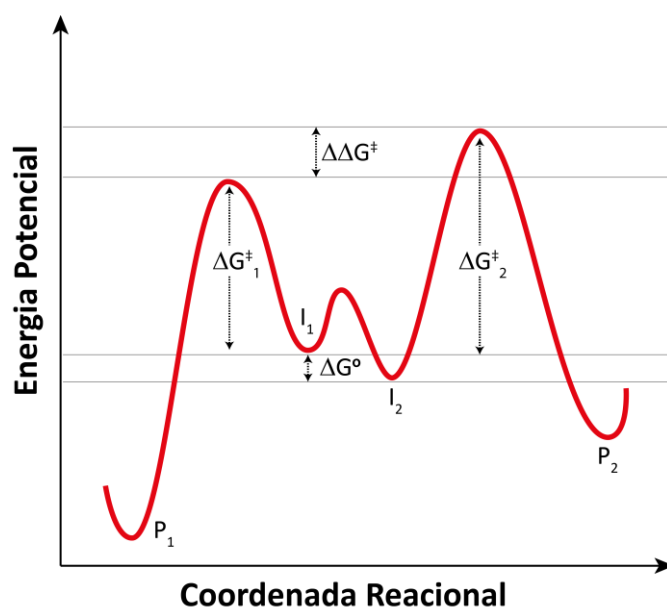


FIGURA 1.3. Cenário aplicando o Princípio de Curtin-Hammett para a interconversão de dois intermediários I_1 e I_2 , levando a formação de seus respectivos produtos P_1 e P_2 .

1.1.3. Princípio da reversibilidade microscópica

O princípio da reversibilidade microscópica está relacionado com a análise dos caminhos individuais que reações químicas são conduzidas quando um reagente é transformado em produto, e quando o produto é transformado de volta aos reagentes, um exemplo pode ser ilustrado na FIGURA 1.4.

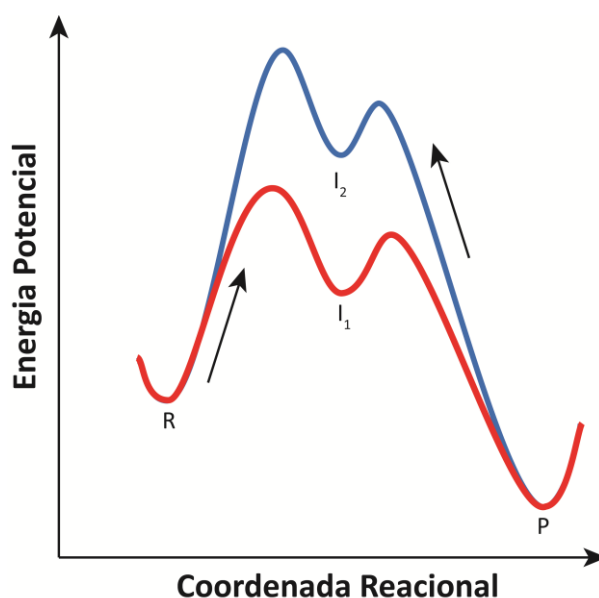


FIGURA 1.4. Exemplo ilustrando o Princípio da Reversibilidade Microscópica onde há a possibilidade de interconversão de reagentes e produtos através de caminhos diferentes.

As implicações desse princípio, conforme ilustrado acima, é a análise de tanto a reação de formação de produto (P) quando a volta para os reagentes (R) podem passar por distintos intermediário (I_1 e I_2) com diferentes energias. Ambos os

processos ocorrem ditados pela taxa relacionada com a altura das barreiras de energia.

O ponto central do princípio de reversibilidade microscópica é que ao longo de um caminho contendo I_1 , os mesmos estados de transição serão formados independentemente da direção do processo. A direção do processo muda o sentido dos movimentos dos átomos envolvidos em cada etapa, mas a estrutura do complexo ativado formado no estado de transição se mantém a mesma. Adicionalmente, se o caminho de menor energia passa por I_1 , o caminho de menor energia para o processo reverso deverá ser o mesmo¹⁹.

1.1.3.1. Controle cinético versus termodinâmico

A seletividade de uma reação química é frequentemente discutida a partir da velocidade relativa de formação dos produtos, ou a partir da estabilidade destes mesmos¹⁹.

Dizemos que uma reação se encontra sob controle cinético, quando a razão de dois ou mais produtos é determinada pela velocidade relativa que leva a formação desses produtos. Indiretamente, portanto, estamos interessados na diferença de energia entre as barreiras energéticas relacionadas aos estados de transição de mais alta energia que levariam a cada um dos produtos respectivos. Nesse cenário, as estabilidades dos produtos não são consideradas¹⁹.

Por outro lado, sob condições de controle termodinâmico, a razão dos produtos é determinada apenas pela energia relativa dos produtos, uma vez que as etapas elementares deverão neste caso estar em equilíbrio sob as condições da reação. Nesse caso, as barreiras energéticas dos caminhos que levam aos produtos não são consideradas¹⁹.

Na FIGURA 1.5 são mostrados dois exemplos ilustrando as diferentes possibilidades envolvendo controle termodinâmico versus cinético.

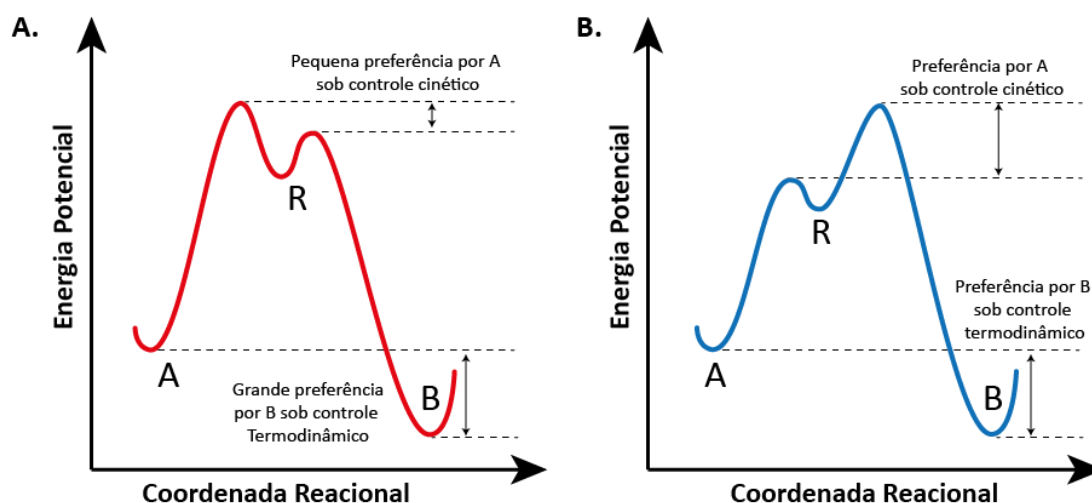


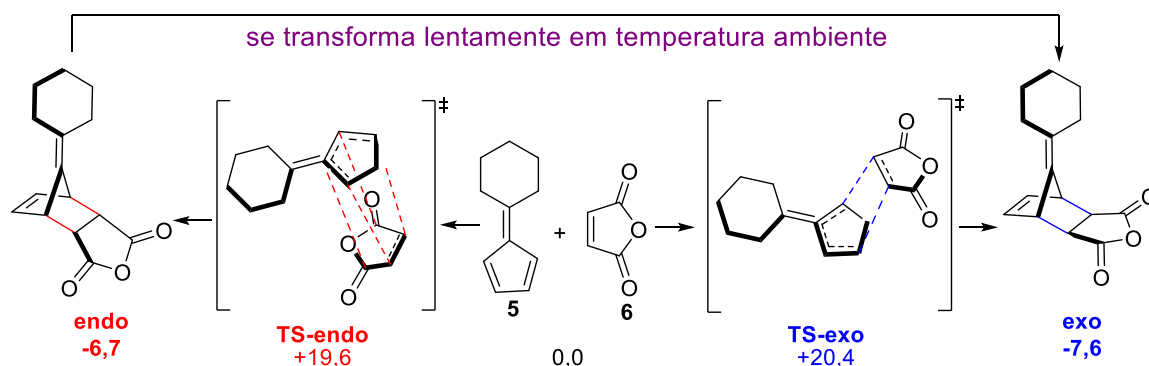
FIGURA 1.5. Exemplificação de cenários de processos que passam pela competição do controle cinético versus termodinâmico. A) O produto cinético e termodinâmico são ambos B. B) O produto cinético é A e o termodinâmico é B.

Frequentemente, o produto com menor energia coincide com o formado pelo caminho que passa pelo estado de transição de mais baixa energia. Nesse caso, o produto termodinâmico e cinético são os mesmos (FIGURA 1.5A – produto B). A temperatura normalmente apresenta-se como fator determinante neste tipo de processo. Se a reação estiver a uma temperatura baixa, as reações se processam de modo irreversível, sendo a razão dos produtos determinada pela diferença na energia de ativação relativas dos dois caminhos possíveis. Nesse caso ilustrado, haverá uma pequena preferência para o produto B. Por outro lado, se a reação for realizada sob temperaturas mais altas que permitam a reversão do processo, as energias relativas de ativação já não importam. Portanto, sob condições reversíveis, o equilíbrio termodinâmico entre A e B será proporcionado, de modo que a estabilidade dos produtos será o ponto mais importante, sendo nesse caso o produto B amplamente favorecido¹⁹.

Na FIGURA 1.5B, ilustra-se um cenário mais interessante onde os produtos cinético e termodinâmico são distintos. Em baixas temperaturas, o produto A é favorecido sob controle cinético, onde as barreiras de formação dos produtos orientam a razão dos produtos. Entretanto, sob temperaturas altas o produto B é favorecido através do estabelecimento de um regime de equilíbrio. Desse modo, todas as moléculas podem encontrar o ponto mais estável da superfície.

Como exemplificação deste tipo de controle, em 1944, Woodward e Baer reportaram a reação de Diels-Alder entre 6,6-pentametilenofulveno **5** e anidrido maleico **6** (ESQUEMA 1.1)²². A reação observada leva a uma mistura *endo/exo* de

diastereoisomêros, inicialmente descritos como adutos α e β onde ambos poderiam ser favorecidos através da mudança das condições experimentais. Por exemplo, enquanto o aduto-*endo* se forma em grandes quantidades em baixas temperaturas, o aduto-*exo* torna-se predominante em altas temperaturas reacionais ou depois de permitir que o licor mãe descanse por várias semanas¹³.



ESQUEMA 1.1. Reação de Diels-Alder para o 6,6-pentametileno-1,3-butadieno (diene) e anidrido maleico (dienófilo) onde são mostradas as energias de ativação para os estados de transição (TS) que levam a formação dos produtos *endo* (vermelho) e *exo* (azul).

A partir de cálculos teóricos, a formação do produto *endo* (ESQUEMA 1.1 – *vermelho*) foi sugerida ter a menor barreira de energia e conseqüentemente o caminho reacional preferível em baixas temperaturas e em curtos períodos de tempo. Por outro lado, o produto *exo* (ESQUEMA 1.1 – *azul*) foi sugerido ser termodinamicamente favorecido¹³.

Embora a terminologia “controle termodinâmico/cinético” não tenha sido usada nesse trabalho original, e apenas começaria a aparecer na literatura anos mais tarde, Woodward forneceu o primeiro uso implícito desses conceitos no campo da química orgânica. Os conceitos foram formalmente definidos por Catchpole, Hughes e Ingold, em 1948²³, os quais enfatizaram as distinções entre controle cinético e termodinâmico em processos de rearranjos alílicos, usando uma ilustração gráfica similar a apresentada por Woodward e Baer. Desde então, esses conceitos tem se tornado parte essencial da léxica química na racionalização de reações e seletividade.

A mudança entre um processo controlado cineticamente para um controlado termodinamicamente pode ser influenciada pela temperatura, mas também pode ser a identidade dos reagentes, catalisadores, e/ou o solvente usado. Adicionalmente, enquanto, seja possível que a diastereosseletividade possa resultar

em ambos os cenários, a enantiosseletividade é restrita apenas a reações sob controle cinético, já que os enantiômeros são isoenergéticos.

1.1.3.1.1. Cálculo de estereosseletividade sob condições de controle termodinâmico

Para quantitativamente ilustrar os conceitos introduzidos anteriormente, será considerado o cenário de uma etapa única ilustrada pelo perfil de energia de Gibbs na FIGURA 1.5, e como seria possível aplicar a química computacional. Nesta situação, um reagente R pode se converter em dois produtos estereoisoméricos (A e B).

Conforme mostrado anteriormente, casos onde as condições proporcionam o controle termodinâmico dos produtos ocorrem quando a reação exibe o equilíbrio entre os produtos formados. Desse modo, se as quantidades relativas das espécies A e B são consideradas independentes do tempo (ou seja, porque eles encontraram o equilíbrio, ou se a competição dos caminhos é de mesma ordem), a razão entre $[A]/[B]$ é determinada pelas suas estabilidades energéticas relativas. Sendo assim, a estereosseletividade pode ser expressa matematicamente em termos de uma constante de equilíbrio dependente da temperatura, a qual é relacionada com energia livre de Gibbs em uma dada temperatura, onde K representa a constante de equilíbrio e R é a constante dos gases:

$$\frac{[A]}{[B]} = K = e^{-\Delta G/RT} \quad (1)$$

Desde que a energia relativa de Gibbs dos estereoisômeros seja idêntica (isto é, $K = 1$) torna-se óbvio que a estereosseletividade é impossível sob essas condições. Em um cenário real para a maioria destes sistemas, deve-se considerar que as espécies existirão em várias conformações que interconvertem-se rapidamente. Estes confôrmeros devem ser considerados para o cálculo da relação de equilíbrio. Computacionalmente, é necessário encontrar e calcular a estabilidade de cada um desses confôrmeros individualmente¹³. Portanto, havendo mais de um confôrmero para cada espécie, é possível calcular-se a razão da população dos produtos como uma função de suas energias livres de Gibbs associando-se esses valores em uma

distribuição de Boltzmann para cada termo, conforme dado pela equação 2, sendo A1, A2, A3 e B1, B2 e B3 confôrmeros das espécies A e B, respectivamente, com A1 como espécie mais estável dentre todas.

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{1 + e^{(\Delta G_{A1} - \Delta G_{A2})/RT} + e^{(\Delta G_{A1} - \Delta G_{A3})/RT}}{e^{(\Delta G_{A1} - \Delta G_{B1})/RT} + e^{(\Delta G_{A1} - \Delta G_{B2})/RT} + e^{(\Delta G_{A1} - \Delta G_{B3})/RT}} \quad (2)$$

Aqui, o numerador soma todos dos fatores de Boltzmann associados com os confôrmeros do produto A e o denominador soma todos aqueles associados aos confôrmeros do produto B.

1.1.3.1.2. Estereosseletividade sob controle cinético

Considerando um processo cineticamente controlado (seção 1.2.4, FIGURA 1.5B) e com o contexto da teoria do estado de transição²⁴, a constante de velocidade macroscópica (k_1 e k_2) para a formação de cada produto (A ou B) pode ser expressa da seguinte maneira:

$$k_1 = \frac{k_b T}{h} e^{-\Delta G_A^\ddagger/RT} \quad k_2 = \frac{k_b T}{h} e^{-\Delta G_B^\ddagger/RT} \quad (3)$$

onde $\Delta G_{A/B}^\ddagger$ é a energia livre de ativação para a formação de A ou B, respectivamente, k_b é a constante de Boltzmann e h é a constante de Plank. Um tratamento similar mostrado acima (equação 2) pode ser usado no caso de várias conformações sendo acessíveis para um reagente e estado de transição.

A aplicação da teoria do estado de transição tem provado ser suficiente para contabilizar quantitativamente as razões e seletividades de muitas reações térmicas. Entretanto, as expressões mostradas na equação 3 são válidas apenas em certas hipóteses²⁴. Trabalhos recentes tem revelado casos onde a teoria do estado de transição é insuficiente para descrever reações orgânicas comuns^{25,26}.

Diante desse contexto, quando a seletividade dos processos é cineticamente controlada, estes podem ser tratados matematicamente da seguinte maneira:

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{k_1}{k_2} = e^{-\Delta\Delta G^\ddagger/RT}; \quad \Delta\Delta G^\ddagger = \Delta G_A^\ddagger - \Delta G_B^\ddagger \quad (4)$$

Uma das aplicações mais importantes desses conceitos está relacionada com os casos de reações enantiosseletivas, onde seus produtos são isoenergéticos. A indução da enantiosseletividade pode ser obtida através do uso de catalisadores quirais. Nesse caso, esse catalisador interage seletivamente com um substrato pró-quiral para gerar um par de estados de transição diastereoisoméricos com diferentes energias, o qual leva a produtos enantioméricos. O produto favorecido no processo é oriundo do estado de transição com menor energia, mesmo os produtos tendo a mesma energia¹³.

1.1.4. Exemplos selecionados de aplicações de ferramentas computacionais em química orgânica

No campo da química orgânica, as ferramentas computacionais tem desempenhado notável papel no entendimento de estruturas e propriedades de moléculas, bem como auxiliado na elucidação de diversos tipos de mecanismos de reações, conhecimento esse que tem proporcionado não só a explicação de transformações, mas também resultado no desenvolvimento de novos catalisadores.

Diante desse breve contexto, foram selecionados alguns exemplos para ilustrar as contribuições que a química computacional tem proporcionado para a química orgânica.

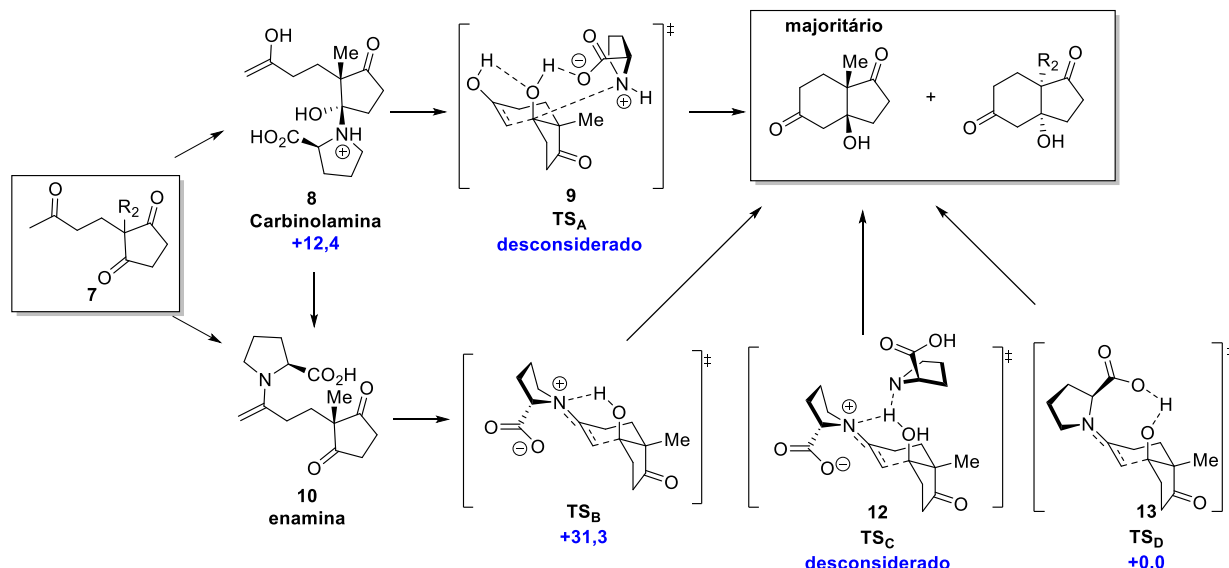
1.1.4.1. Contribuições de Houk e col. no mecanismo de catálise com prolina e a reação de Hajos-Parrish

A reação de Hajos-Parrish pode ser apontada como a primeira reação enantiosseletiva organocatalisada reportada em 1971. Essa reação tornou possível a síntese estereosseletiva de enedionas como, por exemplo, a bem conhecida cetona de Wieland-Miescher, a qual é o intermediário chave para síntese de esteróides, terpenóides e o taxol²⁷.

Inicialmente, quatro mecanismos principais envolvendo a etapa de ligação C-C foram propostos – ESQUEMA 2.1. Dessas, duas propostas foram apresentadas originalmente por Hajos-Parrish²⁸. A primeira é o ataque nucleofílico

feito pelo enol éter exocíclico **7** levando a carbinolamina **8**, seguido da formação de **9** pelo caminho proposto pelo **TS_A**. Embora Hajos tivesse insistido nesse mecanismo com base nos experimentos com água marcada com ^{18}O , não houve incorporação de ^{18}O nos produtos observados. Entretanto, List e col.²⁹ reinvestigaram esses experimentos, sob condições melhores controladas, mostrando 90% de incorporação de ^{18}O .

A segunda proposta original seria a transferência simultânea de próton e o ataque nucleofílico por um íon enamínio, assistido pelo carboxilato (**TS_B**). Agami suportou mecanismos envolvendo intermediários de enamina³⁰, baseado em diferentes trabalhos onde a catálise de amina foi usada em reações similares^{31–33}. Entretanto, o **TS_B** foi criticado pelo fato de que a protonação da enamina deve reduzir sua nucleofilicidade, fato esse que justifica a alta energia observada pelos cálculos (31,3 kcal mol⁻¹ – ESQUEMA 1.2). Desse modo, foi proposto o **TS_C**, o qual envolve duas moléculas de prolina assistindo a transferência do hidrogênio³⁰ (**12**). Porém, List e col.³⁴ reportaram a não existência do efeito não linear, o qual havia sido observado em trabalhos anteriores, descartando a necessidade de duas unidades da prolina no mecanismo³⁴.



ESQUEMA 1.2. Quatro propostas de mecanismos da reação de Hajos-Parish. Valores de energia em Kcal.mol⁻¹ para os mecanismos calculados por Houk em seu trabalho e mecanismos “desconsiderados” baseados em evidências experimentais.

O **TS_D** envolve um intermediário enamina com a formação concertada da ligação C-C e uma transferência de próton do grupo carboxílico ao acceptor carbonílico. Embora, o **TS_D** tenha sido por muito tempo quase abandonado³⁵, ele ressurgiu devido a uma proposta similar feita por List, Barbas e col.^{36,37}, onde Clemente

e Houk³⁸, através de cálculos usando DFT, aponta o **TS_D** como o favorecido (ESQUEMA 1.2). Nesse contexto, é evidente o grande poder que a química computacional aliada a estudos experimentais possui na resolução de mecanismos reacionais complexos, possibilitando assim, o melhor entendimento de diferentes tipos de reações químicas.

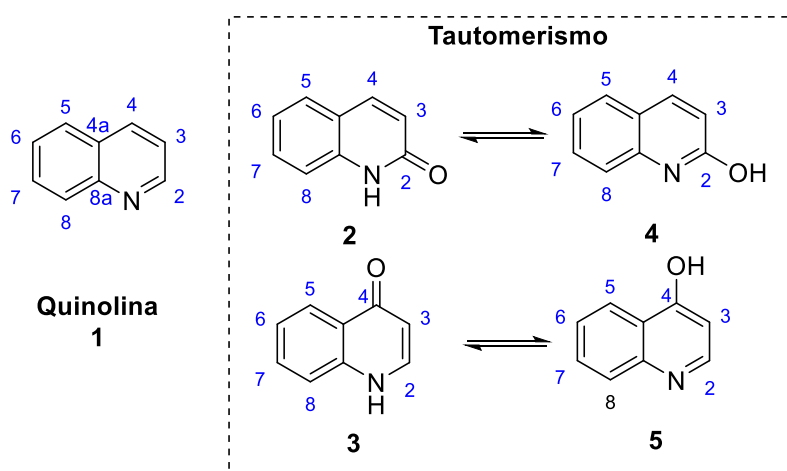
A presente tese foi realizada com diferentes temas envolvendo reações orgânicas seletivas, desse modo os capítulos subsequentes abordarão cada um dos temas trabalhados de maneira separada em capítulos distintos, possibilitando assim uma melhor contextualização de cada assunto e sua relevância.

Capítulo 2.
**“Estudos teórico-experimentais
em reações multicomponentes
do tipo A3 na preparação de 2,4-
difenilquinolinas”**

2.1. Introdução

2.1.1. Breve histórico da descoberta de Quinolinas e algumas de suas aplicações

A molécula da Quinolina **1** foi descoberta em 1834 por Rouge, sendo obtido um líquido incolor e higroscópico através da destilação do alcatrão de hulha³⁹. Entretanto, sua estrutura composta de um anel de benzeno *orto*-fundido ao núcleo piridínico (ESQUEMA 2.1) foi apenas revelado em 1871 quando Dewar observou a similaridade química entre piridina e quinolina³⁹. Quando nos referimos a quinolinas, devemos fazer menção também aos núcleos 2-quinolonas **2** e 4-quinolonas **3**, já que estes esqueletos se convertem em 2-hidroquinolinas **4** e 4-hidroquinolinas **5**, por apresentarem tautomerismo (ESQUEMA 2.1)³⁹. Mais adiante será mencionado exemplos dessas quinolinas que se destacam por terem notáveis aplicações biológicas.



ESQUEMA 2.1. Núcleo estrutural fundamental para quinolinas e sistema de numeração **1**. 2-quinolonas (**2**) e 4-quinolonas (**3**) sendo convertidas as respectivas quinolinas (**4** e **5**).

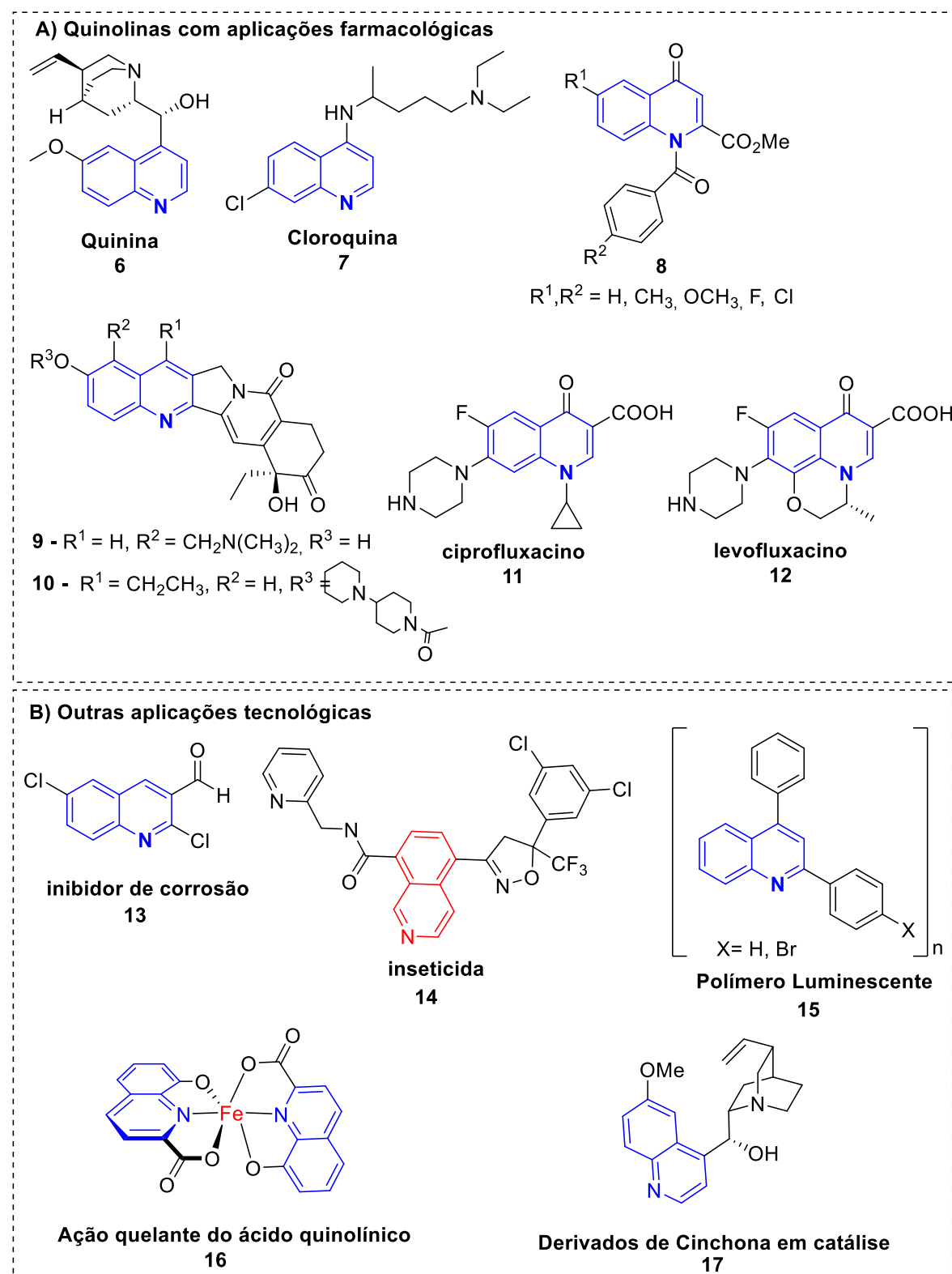
Pouco antes desses fatos, em 1820, Pelletier e Caventou isolaram a molécula de quinina **6** (ESQUEMA 2.2) da casca de Cinchona (planta da família das *Rubiáceas*)⁴⁰. De fato, essa descoberta é considerada como sendo o primeiro relato de uma substância isolada contendo o núcleo quinolínico na história, por isso merece tal menção⁴⁰. Além disso, vale mencionar que as cascas de Cinchona foram usadas para o tratamento contra malária por gerações⁴¹.

Desde então, classes de moléculas contendo o núcleo quinolínico tem sido amplamente estudado ao longo dos últimos dois séculos. Esse longo período de

estudos reflete as diversas aplicações medicinais e industriais desses *N*-heterocíclicos, as quais brevemente serão abordadas na sequência.

O sistema anelar quinolínico ocorre em vários produtos naturais, especialmente em alcaloides, sendo frequentemente usado na elaboração de diversos compostos sintéticos com propriedades farmacológicas destacadas, como antimaláricas, anti-inflamatórias, antitumorais, antibacterianas, antivirais, antifúngico, antitriponossomal, antileishmanial, anticonvulsivantes, cardiovascular, analgésico, anti-hipertensivo, ligante ao DNA, agente anti-HIV, tratamento de lúpus e doenças neurodegenerativas⁴²⁻⁵¹. Além disso, existem numerosas substâncias baseadas no esqueleto quinolínico usadas como fármacos ⁴¹.

A seguir no ESQUEMA 2.2A, para ilustrar e exemplificar, são mostradas as estruturas químicas de alguns desses derivados quinolínicos com expressiva atividade farmacológica. Inúmeras 4-aminoquinolinas seguiram o sucesso da cloroquina **7** como fármaco antimalárico, bem como algumas bisquinolinas e conjugados de ferrocenil-cloroquinas, ambas aplicadas em estudos para o tratamento de cepas resistentes. Além disso, *N*-(1-benzoil)quinolin-4-(1*H*)-ona-2-carboxilatos **8** tem mostrado notável potencial como fármaco anti-inflamatório com reduzidos efeitos colaterais, somada a seletiva inibição de ciclooxigenase-2. Estruturas mais complexas de quinolinas, tais como, topotecan **9** e irinotecan **10**, já estão sendo usadas no tratamento de câncer de ovário e pulmão, respectivamente³⁹. Dentre as quinolonas, a classe farmacológica constituída pelas fluorquinolonas merecem um destaque especial por serem potentes antibióticos constituídos por esse padrão de estrutura, onde fármacos como o ciprofloxacino **11** e levofloxacino **12** (ESQUEMA 2.2A) são moléculas amplamente comercializadas para essa finalidade de tratamentos. Tais estruturas estão relacionadas com as quinolinas devido ao tautomerismo presente nesses compostos, conforme já explicado anteriormente no ESQUEMA 2.1.



ESQUEMA 2.2. Exemplos de derivados quinólicos com importantes aplicações farmacológicas (A) e aplicações tecnológicas e em química (quelantes e catálise) (B).

Além do campo farmacêutico, quinolinas, isoquinolinas e derivados podem ter diferentes aplicações tecnológicas, tais como: inibidores de corrosão⁵² 13,

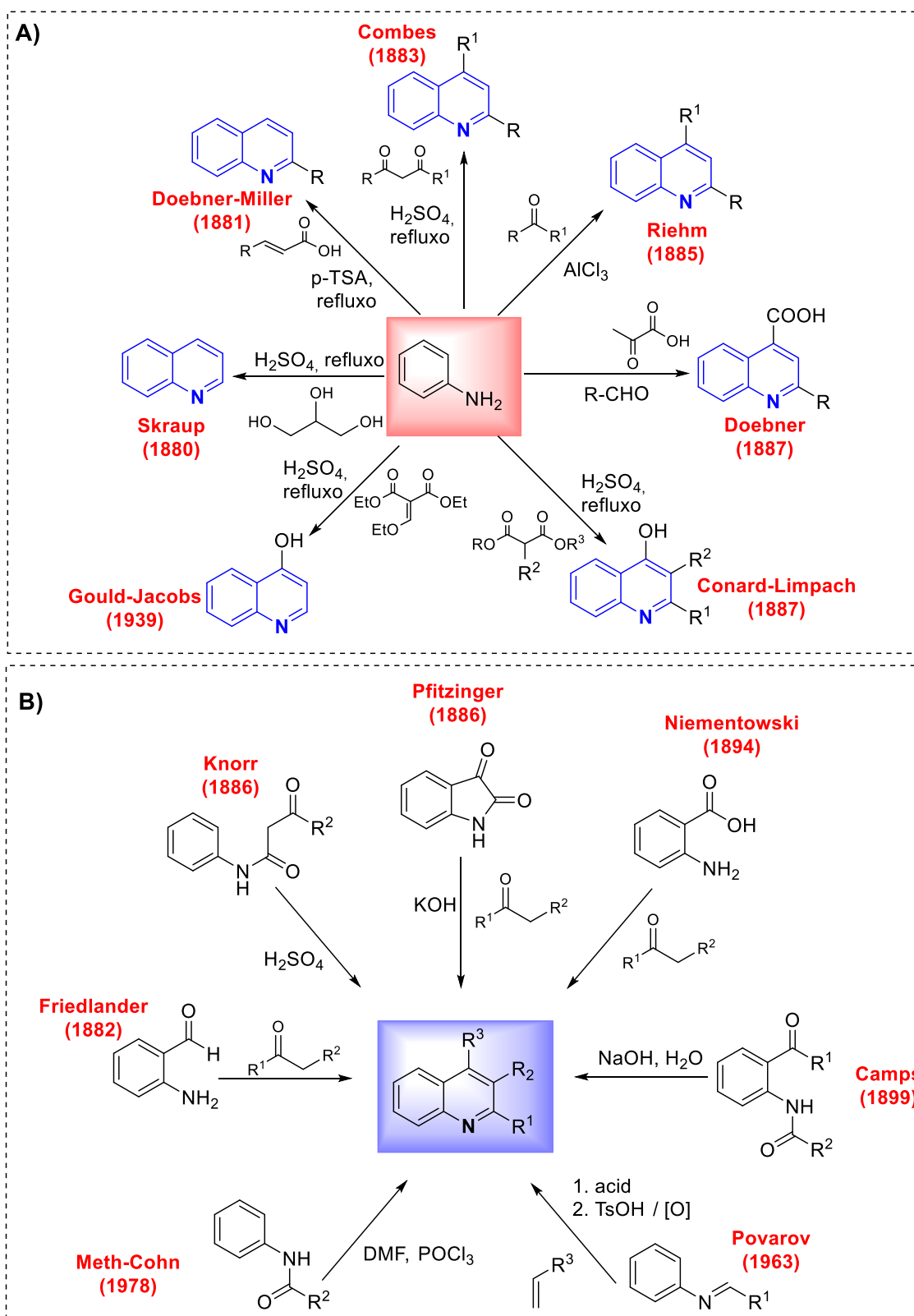
agroquímicos⁵³ **14**, OLED's (*light-emitting diodes*) e luminescência⁵⁴ **15**, pigmentos⁵⁵ – ESQUEMA 2.2B. Ainda dentro de áreas mais fundamentais da química, as quinolinas são utilizadas como ligantes quelantes de íons metálicos⁵⁶ **16**, e como ligantes *N*-doadores⁵⁷ **17**.

2.1.2. Metodologias clássicas para o preparo de quinolinas e derivados

Conforme mostrado na seção anterior, notável é a relevância científica e tecnológica que as quinolinas e seus derivados representam em suas mais variadas aplicações. Juntamente com estas descobertas, as estratégias e metodologias utilizadas para o preparo dessas substâncias também sofreram enormes avanços no último século. Nessa seção, será discorrido, de maneira breve, sobre os primeiros métodos usados para o preparo desses *N*-heterocíclis.

Algumas das primeiras estratégias usadas na construção de núcleos quinolínicos são baseadas no uso de uma anilina, juntamente com diferentes reagentes e condições, conforme mostrados no ESQUEMA 2.3A. Nesse esquema, foram organizados alguns desses métodos seguindo a cronologia das suas descobertas, sendo estes: Reação de Skraup, reação Doebner-Miller, síntese de Combes, síntese de Riehm, reação de Doebner, síntese de Conard-Limpach e reação de Gould-Jacobs⁵⁸⁻⁶¹. Entretanto, existem inúmeras outras reações as quais são necessárias anilinas ou outros reagentes funcionalizados para obtenção do núcleo quinolínic. Incluem-se nesses métodos as reações de Knorr, Pfitzinger, Friedlander, Niementowski, Meth-Cohn, Camps e Povarov⁵⁸⁻⁶¹ (ESQUEMA 2.3B).

Apesar da generalidade, versatilidade e simplicidade, estes métodos têm consideráveis desvantagens como condições reacionais extremas e meios altamente ácidos ou básicos, o que torna difícil e tedioso o processo de isolamento do produto através da mistura bruta da reação. Somado a estes problemas, métodos que utilizam anilinas *meta*- ou 3,4-disubstituídas normalmente resultam em misturas de regioisômeros, o que dificulta a purificação desses produtos⁶². Estas dificuldades técnicas resultam não somente em um processo trabalhoso, mas também, estes fatos podem refletir em preocupantes problemas ambientais³⁹.



ESQUEMA 2.3. (A) Métodos clássicos de obtenção de quinolinas e derivados através de estratégias divergentes baseadas em anilinas. (B) Métodos clássicos utilizando diferentes substratos aromáticos funcionalizados para a síntese de núcleos quinolínicos através de uma abordagem convergente.

2.1.3. Avanços nos métodos e estratégias para sínteses de quinolinas nas últimas décadas

Uma nova era na síntese de quinolinas iniciou-se com o uso de complexos metálicos como catalisadores. Podem ser destacadas pelo menos duas importantes vantagens em relação aos métodos clássicos: maior tolerância de grupos funcionais e aumento nas opções de blocos de construção sintéticos⁶³. Diversos protocolos estão disponíveis para a síntese de quinolinas usando metais ou sais metálicos como catalisadores, como por exemplo: Ru⁶⁴, Pt⁶⁵, Rh⁶⁶, Fe⁶⁷, Co⁶⁸, Ni⁶⁹, Pd⁷⁰, Ti⁷¹, Ir⁷², Au⁷³, Ag⁷⁴, Cu⁷⁵, In⁷⁶, Mo⁷⁷, Nb⁷⁸, Bi⁷⁹, Ga⁸⁰, Sc⁸¹, Hf⁸², Y⁸³ e etc⁶³. Outros tipos de catalisadores também podem ser encontrados em alguns protocolos para síntese de quinolinas, tais como: zeólitas⁸⁴, montinolito K10⁸⁵, sistemas bifásicos⁸⁶, nanopartículas variadas^{39,87} etc.

Recentemente, os protocolos que visam a sustentabilidade dos processos de síntese de quinolinas destacam-se por fazerem parte de um campo em grande ascensão, aliando a catálise com técnicas que visem modos de transferência de energia mais eficientes (irradiação por micro-ondas⁸⁸, ultrassom⁸⁹, fotocatalise⁹⁰), atacando os problemas relacionados ao uso de solventes (aplicação de líquidos iônicos recicláveis⁹¹, reações sem solvente⁹², moinho de bolas de alta velocidade⁹³ e diferentes meios aquosos⁹⁴), além da aplicação de biocatalise⁹⁵.

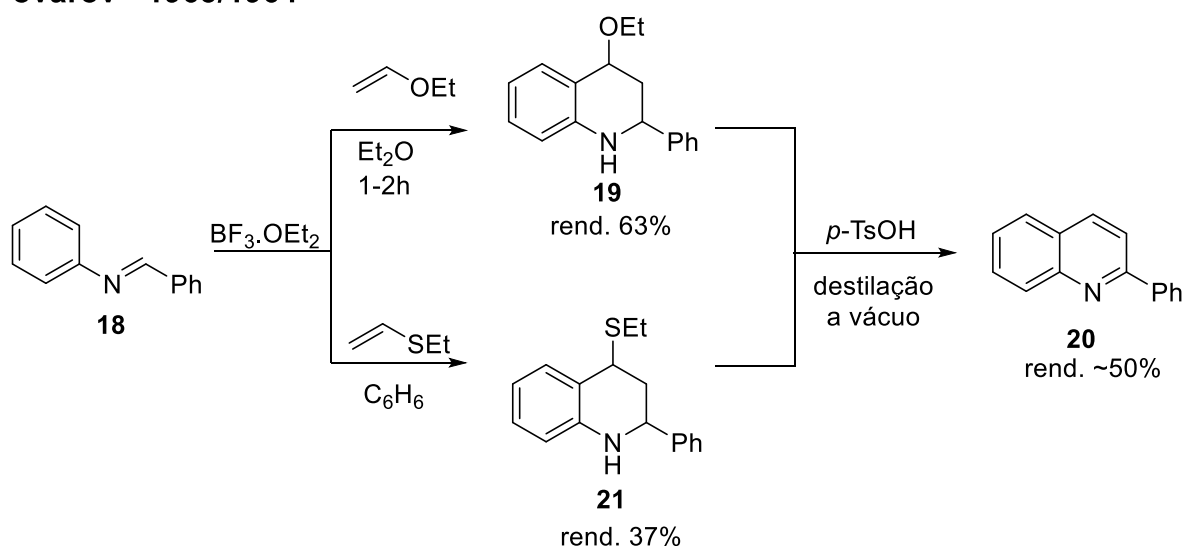
Além dos fatores ambientais minimizados, o tempo reacional, uso de menores temperaturas, menor formação de subprodutos, economia atômica, entre outros fatores puderam ser melhorados por essas novas metodologias. Para maiores detalhes sobre a comparação entre essas metodologias, mostrando as vantagens e desvantagens desses métodos, sugere-se a leitura da revisão publicada por Batista e col. em 2016³⁹. De modo geral, as reações de Friedländer e as Reações Multicomponentes (MCR – Multicomponent Reactions) são apontadas como sendo as estratégias com maiores potenciais de melhoria do ponto de vista da química verde³⁹.

Nas próximas seções, será dado uma ênfase e direcionamento na discussão sobre metodologias multicomponentes para o preparo de quinolinas e tetrahydroquinolinas, já que esse é o tema central desse trabalho por acreditarmos ser a estratégia mais versátil e eficiente para diversificação estrutural^{96–98}.

2.1.4. Reação de Povarov

A reação de Povarov foi reportada em meados dos anos 60, com dois trabalhos iniciais de grande destaque^{99,100}. No primeiro trabalho, é feita a condensação de uma imina aromática (base Schiff) **18** com um enol éter, sendo formado uma tetrahydroquinolina como intermediário **19** que após eliminação e oxidação forma-se a quinolina **20** em rendimentos em torno de 50%⁹⁹. Posteriormente, Povarov expandiu essa aplicação inicial utilizando tioenol éteres, onde é também obtido **20**, passando-se por intermediários análogos ao **21** e com rendimentos similares. Essa reação ocorre via adição de uma imina com uma olefina na presença de um ácido de lewis ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$). Esses dois exemplos são mostrados, a seguir, no ESQUEMA 2.4.

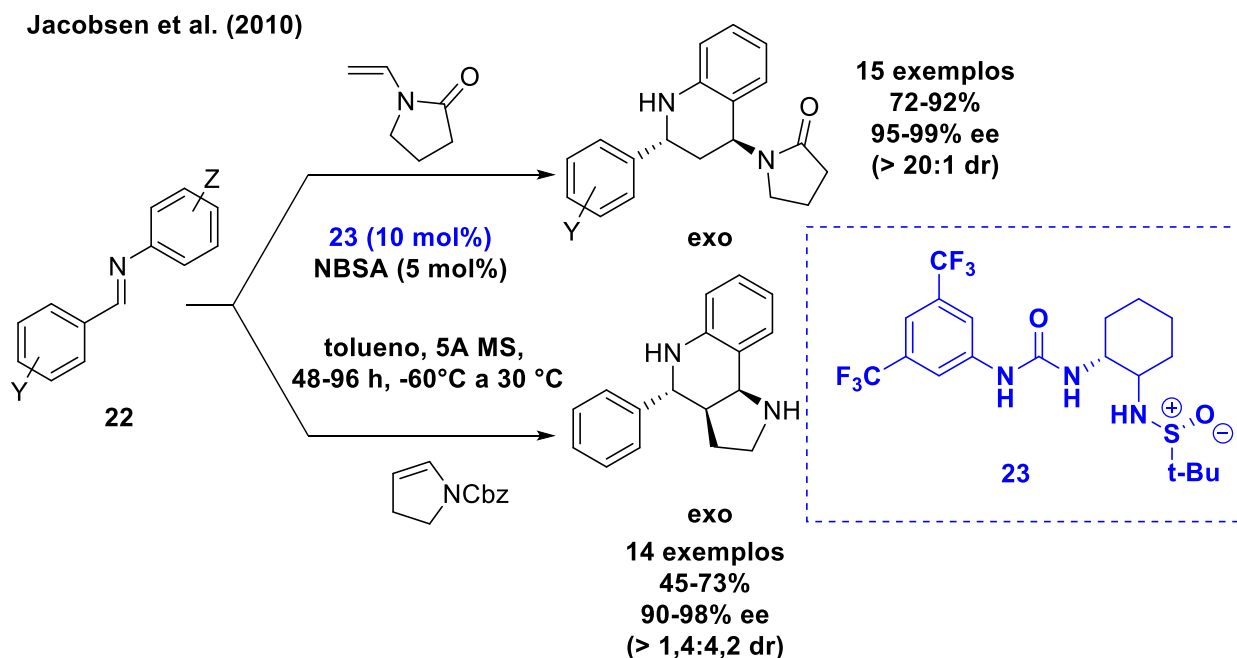
Povarov - 1963/1964



ESQUEMA 2.4. Condições originais da reação de Povarov.

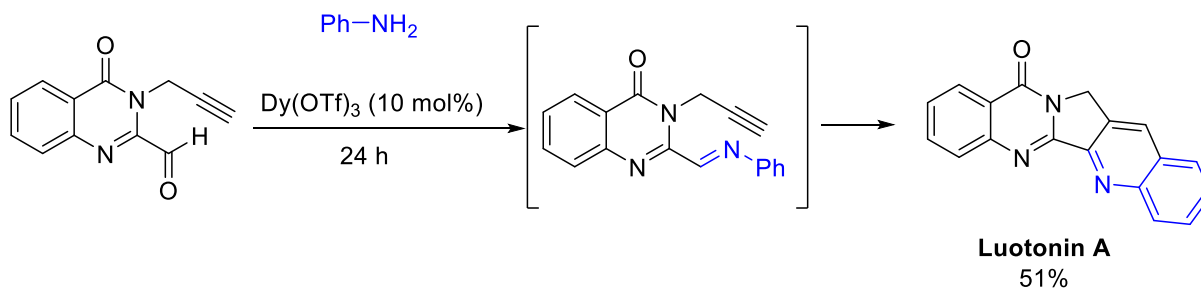
Devido a grande relevância que a síntese de heterocíclis possui, houve um grande interesse na reação de Povarov, impulsionando significantes avanços metodológicos dessa química nas últimas décadas¹⁰¹. Nesse contexto, tem havido inúmeros esforços pela comunidade sintética na busca da ampliação do escopo estrutural possível de ser usado como componente olefínico da reação. Neste sentido, diversas olefinas ricas em elétrons são aceitas, sendo algumas das opções mais comuns vinil (tio)etéres, ciclopentadienos, enaminas/enamidas e estirenos¹⁰¹. Cabe ressaltar que a existência de inúmeros métodos com enfoque na síntese enantiosseletiva de intermediários dihidroquinolínicos. Um exemplo representativo

reportado por Jacobsen pode ser visto no ESQUEMA 2.5, onde diferentes iminas aromáticas (**22**) foram ativadas via organocatálise com o catalisador **23** em processos estereosseletivos, sendo essa um exemplo de condições modernas de realização de reações de Povarov¹⁰².



ESQUEMA 2.5. Exemplo de versão organocatalisada da reação de Povarov.

Números exemplos de variantes intramoleculares também são possíveis para essa reação, usando inclusive alcenos ou alcinos menos ativados, o que origina a construção de estruturas policíclicas complexas, como por exemplo, a Luotonin A (ESQUEMA 2.6)¹⁰³.



ESQUEMA 2.6. Versão intramolecular da reação de Povarov aplicada na síntese da Luotonin A.

Há disponível na literatura diferentes revisões sobre a evolução da reação de Povarov nas últimas décadas, principalmente no que tange ao preparo de tetrahydroquinolinas, onde tais trabalhos são focados em alguns temas específicos,

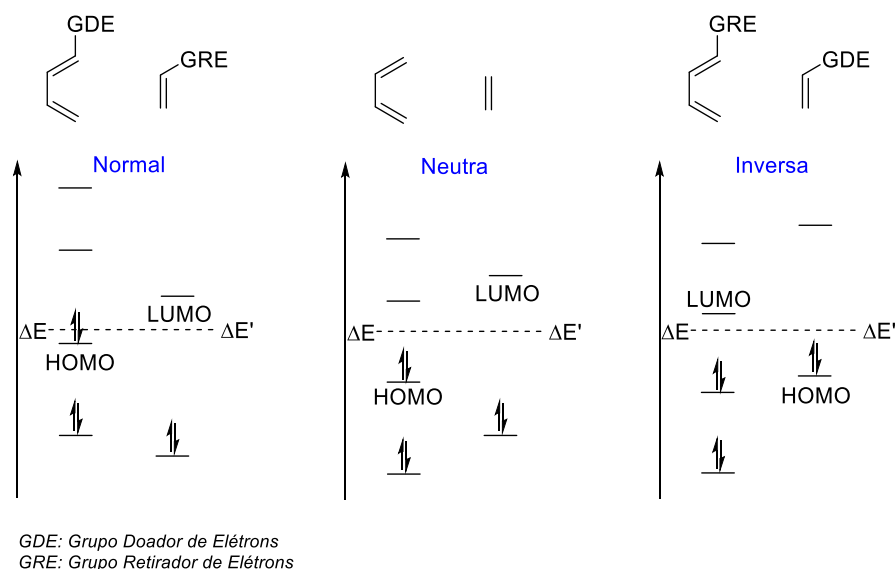
sendo esses: i) desenvolvimento histórico da reação de Povarov frente a diferentes condições para a síntese de tetrahydroquinolinas^{101,104}; ii) contribuições usando iminas tríflicas para catalisar reações de cicloadição¹⁰⁵; iii) métodos envolvendo diferentes ácidos de Lewis, Bronsted, catalisadores assimétricos, versões intramoleculares e produtos da reação de Povarov “interrompidos”¹⁰⁶; iv) contribuições das reações de Povarov em química medicinal⁹⁶; v) reações multicomponentes catalisadas por Lantanídeos¹⁰⁷; vi) reações de demanda inversa de elétrons com catalisadores assimétricos¹⁰⁸; vii) reações de Povarov a partir de α -imino Ésteres¹⁰⁹.

Como apontando anteriormente, as reações de Povarov ganharam importante destaque no preparo de derivados tetrahydroquinolínicos. Desse modo e de tempos em tempos, notáveis revisões sobre os avanços dessa classe de substância foram reportados por Menéndez e col.^{110,111}.

Visto a enorme quantidade de trabalhos que reúnem diferentes condições para a síntese dessa classe de compostos, seja as tetrahydroquinolinas ou as quinolinas, é possível ver que são disponíveis vários tipos de catalisadores metálicos ou organocatalisadores para realizar essa reação.

2.1.4.1. Aspectos mecanísticos da reação de Povarov

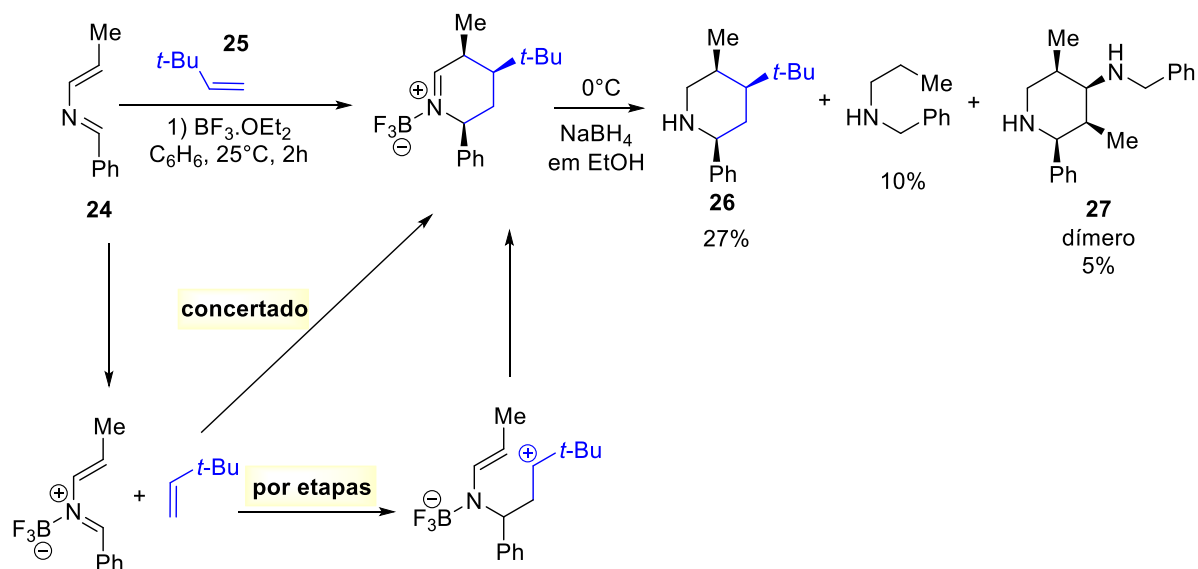
Em geral, as reações de cicloadição do tipo [4+2] podem ser classificadas quanto a sua demanda eletrônica, sendo possível a demanda normal, neutra e inversa de elétrons, estando essa classificação de acordo com a energia relativa dos orbitais moleculares de fronteira do dieno e dienófilo (ESQUEMA 2.7)¹¹².



ESQUEMA 2.7. Energias relativas dos orbitais de fronteira de reações de cicloadição do tipo [4+2] com demanda normal, neutra e inversa de elétrons.

Desse modo, as reações de Povarov são normalmente classificadas como uma cicloadição formal (4+2) do tipo “aza-Diels-Alder”, regidas pela demanda inversa de elétrons. Aqui é preciso mencionar que o uso do termo “cicloadição formal” nessa classe de reações se faz necessário, visto que, não existe um consenso sobre seu mecanismo ser concertado ou por etapas, conforme será discutido a seguir. De modo geral, após as reações de cicloadição clássicas terem tido seus mecanismos norteados por diversos estudos, conforme apontada pela revisão feita por Sustmann e col.¹¹², foi que surgiram os primeiros trabalhos explorando os mecanismos das reações de Povarov.

De fato, a reação de Povarov exibe um mecanismo relativamente complexo e diversas são as tentativas feitas com objetivo de investigá-lo. O primeiro trabalho nesse sentido, fez a investigação do mecanismo da reação de aza-Diels-Alder entre 1-fenil-4-metil-2-aza-1,3-dieno **24** com uma olefina **25** catalisada por $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, conforme mostrado no ESQUEMA 2.8. Nesse trabalho, os autores apontam que o mecanismo preferencial deve ser concertado, visto a estereosseletividade do processo ocorrer com formação do produto **26** com grupos metil e fenil na orientação *syn*. Adicionalmente, ao melhor de nosso conhecimento, esse também é o primeiro trabalho que, dentro dessa classe de reações, apontam a formação de dímeros **27** a partir da auto-condesação da imina¹¹³.

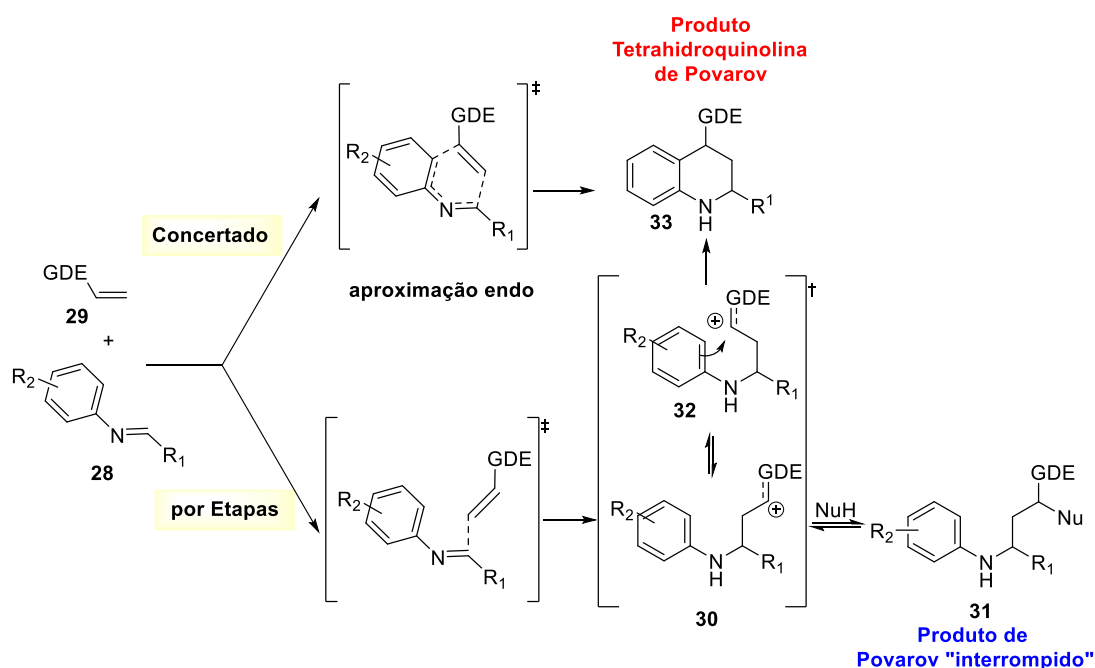


ESQUEMA 2.8. Primeiro trabalho na tentativa de racionalizar o mecanismo da reação aza-Diels-alder realizada em condições semelhantes a reação de Povarov. Onde é feita a proposta de mecanismo concertado ou por etapas.

Entretanto, segundo Franck e col.¹¹⁴ em outro estudo feito a partir de haletos de isoquinolínio reagindo com enoléteres, é mostrado a preferência por um mecanismo por etapas devido, mesmo com a retenção da estereoquímica do alceno no produto, possibilidade da etapa de fechamento do anel ser mais rápida do que a perda da configuração da estereoquímica no intermediário, sendo essa etapa influenciada pelo solvente¹¹⁴. Essas conclusões feitas pelo autor são baseadas em estudos de mecanismos que sugerem o caminho por etapas em reações polares do tipo aza-Diels-Alder e precedem a publicação discutida anteriormente^{115,116}.

Em 1992, Houk e col.¹¹⁷ exploraram reações do 2-azabutadieno com acetileno, acrilonitrila, cloreto de vinila, álcool vinílico, acetileno, cianoacetileno e dicianoacetileno, através de cálculos *ab initio* em HF/6-31G* e MP2/6-31G*. Nesse trabalho, foi possível concluir que os estados de transições presentes nessas reações eram similares aos estudos reportados previamente para reações de Diels-Alder apenas com carbonos. A substituição no nitrogênio do dieno não tinha tanta influência nas energias dos estados de transição encontrados e nem na assincronicidade desse. Entretanto, foi possível observar que a barreira predita para a reação com acetileno é 2,1 kcal mol⁻¹ maior do que quando a reação era feita com etileno. Porém, o aumento da assincronicidade do estado de transição é causado pelos substituintes do dienófilo, bem como devido a complexação com um ácido de Lewis, embora nesse caso a barreira de ativação seja fortemente reduzida.

No trabalho reportado por Lucchini e col. em 1992¹¹⁸ foram abordados os aspectos mecanísticos na reação de Povarov, pela primeira vez, utilizando um modelo reacional onde foram usadas iminas **28** mais similares as utilizadas nos trabalhos originais de Povarov, porém, empregando uma olefina **29** utilizando a catálise com $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Nesse trabalho, é interessante observar a obtenção de produtos oriundos do possível aprisionamento intermolecular de certos intermediários, **30** no caso, através da adição externa de nucleófilos¹¹⁹ (ESQUEMA 2.9.). Dessa maneira, foi possível a obtenção de produtos de Povarov “interrompidos” **31** (ESQUEMA 2.9). Esses fatos sugerem um mecanismo por etapas Mannich/Friedel-Crafts. Cabe ressaltar que a falha em aprisionar o cátion **30** não deve ser considerada como prova de uma via concertada, uma vez que o potencial de conversão de intermediários aprisionados em produtos tetrahydroquinolínicos sob presença de ácido deve ser levado em consideração¹⁰⁶. A adição de um nucleófilo ao intermediário pode, de fato, ser reversível, ao passo que a adição de Friedel-Crafts, etapa de **32** levando a **33**, geralmente não é (ESQUEMA 2.9)¹⁰⁶.

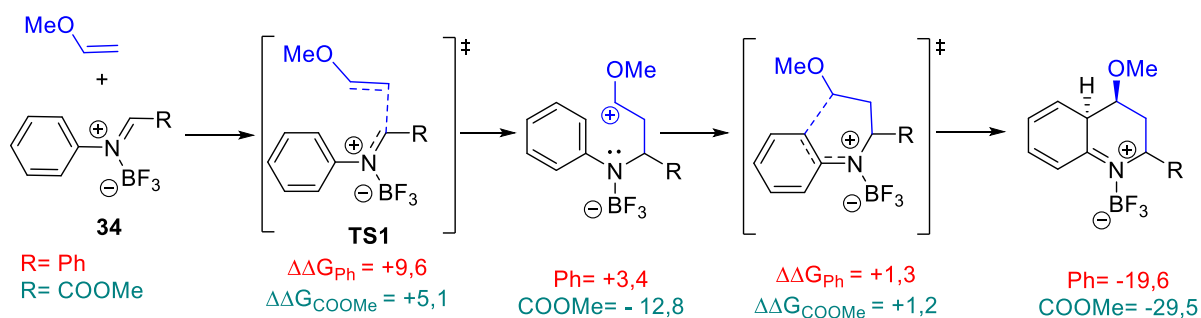


ESQUEMA 2.9. Possíveis mecanismos para a reação de Povarov.

Atualmente, existe um consenso de que ambos os caminhos reacionais sejam possíveis. Entretanto, um maior número de trabalhos apontam a via por etapas como sendo preferencial quando usadas como dienófilo moléculas de olefinas, ciclopentadieno, dihidrofurano ou derivados dessas classes de substâncias¹¹⁹⁻¹²¹, e a via concertada quando usado norboneno como dienófilo¹²². Especificamente se

tratando de reações multicomponentes, uma revisão feita por Lavilla e col. em 2010 reporta algumas variações de mecanismos nessa classe de reações de Povarov¹²³.

Outro importante trabalho reportado por Domingo e col. em 2014, faz uso das ferramentas computacionais baseadas na teoria da densidade funcional (DFT) para estudar alguns aspectos que influenciam na reatividade da seguinte reação de Povarov de Povarov (ESQUEMA 2.10). Dessa maneira, foi feita a análise da nucleofilicidade do dienófilo (olefina) e eletrofilicidade do dieno (imina **34**) considerando-se diversos substituintes. Além disso, foram racionalizados quais fatores influenciam na etapa de migração 1,3 do hidrogênio. Como conclusões gerais, esse trabalho aponta que o substituinte *N*-aril, proveniente da amina usada, tem pequena influência na energia de ativação da reação, independente da etapa envolvida no fechamento do anel (**TS1** ou **TS2** – ESQUEMA 2.10). Por outro lado, a presença do segundo carbono C-aril (α -nitrogênio) tem um papel relevante na velocidade da reação (ESQUEMA 2.10). A análise do índice de eletrofilicidade das *N*-aril iminas estabelecem que existe a necessidade de se formar um complexo com ácidos de Lewis (**34**) para aumentar a eletrofilicidade do correspondente complexo, tornando-o capaz de participar da reação de Povarov. Por outro lado, o uso de alcenos nucleofílicamente ativados é indispensável para favorecer a quantidade de troca de cargas global necessária para essas reações aza-Diels-Alder¹²⁴.

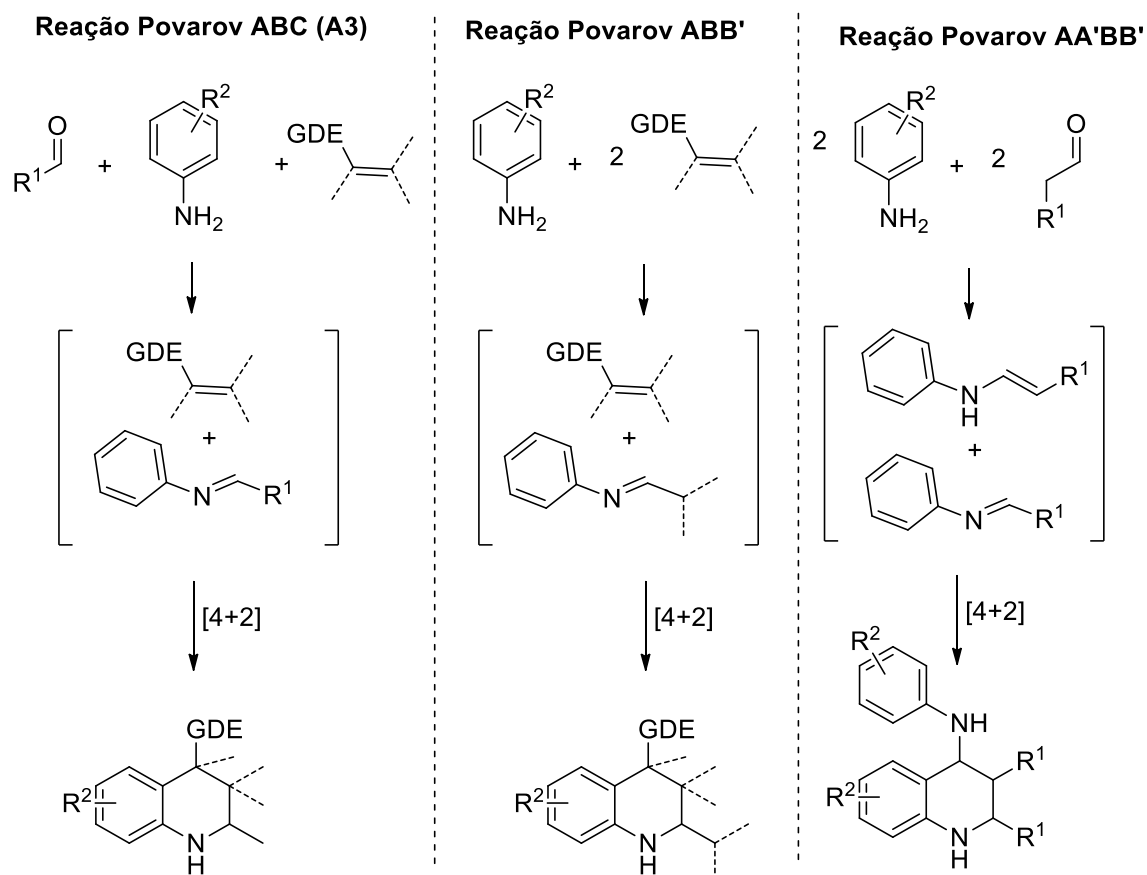


ESQUEMA 2.10. Cálculos de DFT envolvendo a reação de Povarov entre diferentes iminas e metil-enoléter onde é mostrada a baixa influência do grupo R da imina nas barreiras das etapas do mecanismo. Energias relativas calculadas em MPWB1K/6-311G** e expressas em kcal mol⁻¹.

2.1.4.2. Versão multicomponente da reação de Povarov

Devido ao enorme potencial sintético das reações de Povarov, a combinação tri-componente (ou A³) dessa reação é atualmente uma das versões mais populares. As reações de Povarov em suas versões multicomponentes podem ser classificadas de acordo com o ESQUEMA 2.11. Onde são possíveis os seguintes padrões combinatoriais em uma reação de Povarov Multicomponente: ABC (ou A³),

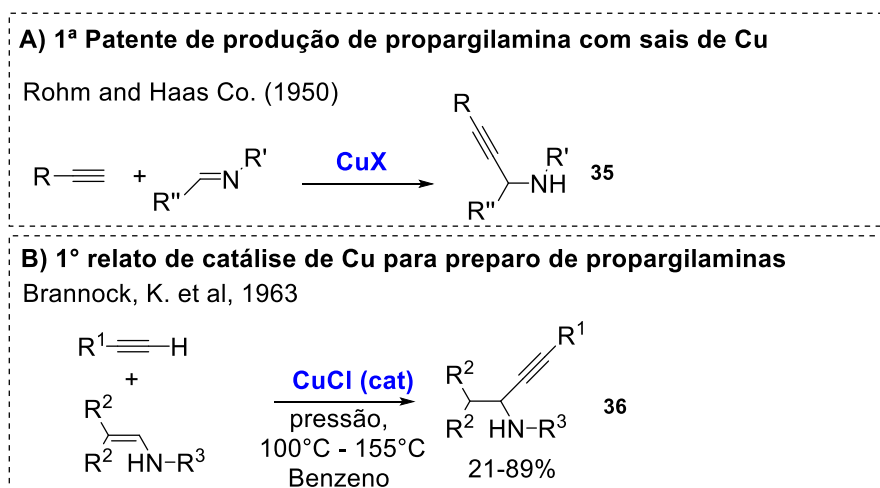
ABB' e AA'BB' (ESQUEMA 2.11). Curiosamente, esse padrão de combinações possíveis para a versão multicomponente havia sido descrito em um dos primeiros trabalhos relatados por Povarov e col. em 1964¹⁰⁰. Além disso, o último processo já era conhecido há mais de um século, ou seja, muito antes dos trabalhos originais descritos por Povarov¹⁰⁶.



ESQUEMA 2.11. Classificações dos tipos de reações Povarov multicomponentes: ABC (ou A3), ABB' e AA'BB'.

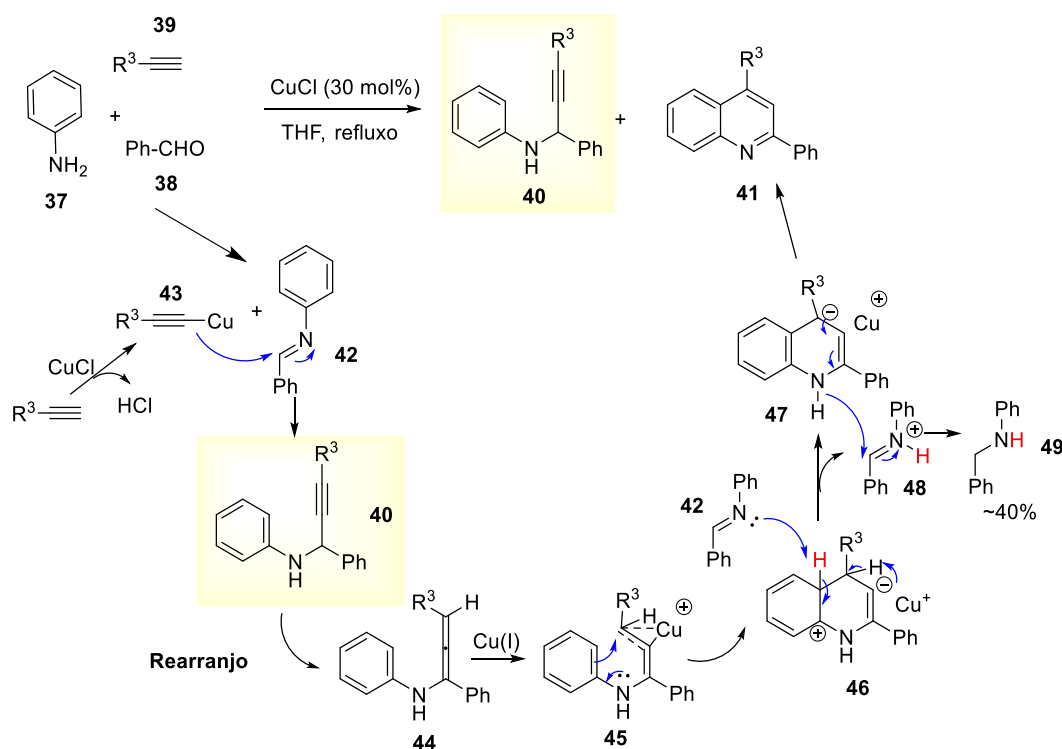
2.1.5. Propargilaminas como estratégia em potencial na construção de quinolinas

Os primeiros trabalhos com o uso de propargilaminas **35** e **36** são das décadas de 50 e 60, e desde então esses compostos orgânicos únicos tem sido largamente usados na síntese de moléculas orgânicas alifáticas e aromáticas, incluindo um grande número de heterocíclicos como oxazóis, imidazóis, pirazóis e quinolinas, através de reações metal-catalisadas¹²⁵ (ESQUEMA 2.12).



ESQUEMA 2.12. Primeiros relatos de preparo de propargilaminas. A) Processo patenteado com uso de sais de Cu e b) primeiro uso de quantidades catalíticas de CuCl.

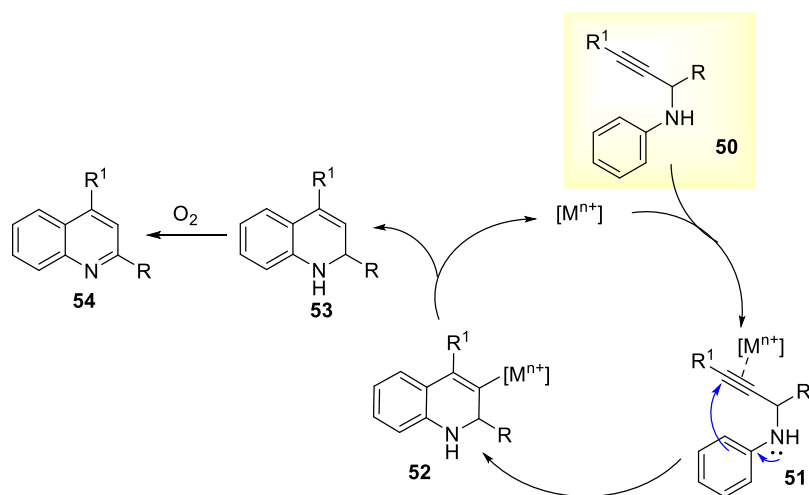
A primeira abordagem de preparo de quinolinas usando *N*-aril-propargilaminas foi reportada por Iqbal e col. em 2002, descobrindo que o tratamento anilina **37**, benzaldeído **38** e alcinos **39**, juntamente com CuCl em refluxo, resultou na formação propargilamina **40** como intermediário chave da reação e, conseqüentemente, formação quinolina **41** com rendimentos na faixa de 34-48%¹²⁶ (ESQUEMA 2.13).



ESQUEMA 2.13. Primeira metodologia de preparo de quinolinas usando propargilaminas como precursor e catálise de CuCl.

Nesse trabalho, os autores propuseram que depois da formação da imina **42** na reação, ocorre a inserção do acetileto metálico **43** formando a propargilamina **40**. Em seguida, ocorre a isomerização do grupo alcinil formando **44**, através de uma migração de hidreto na posição α -nitrogênio de **48**. Dessa maneira, a reação prossegue com a coordenação do Cu(I) na ligação terminal do aleno **44** produzindo **45**, o qual desencadeia um ataque nucleofílico intramolecular para formar **46**. Esse intermediário é então oxidado pela imina **42**, através da retirada de um próton resultando na aromatização do primeiro anel e originando o intermediário **47** e **48**. A finalização da oxidação de **47** ocorre transferindo-se um hidreto de **47** para **48**, formando-se a *N*-benzilanilina **49** como subproduto da reação e a quinolina **41**¹²⁶.

A partir desse trabalho pioneiro, a conversão de *N*-aril-propargilaminas em derivados de quinolinas tem sido amplamente investigado por diversos grupos de pesquisa. Em 2008, Wang et al.¹²⁷ descreveram a síntese de uma variedade de quinolinas pelo tratamento de propargilaminas **50**, como as descritas anteriormente, com AuCl₃ em metanol e temperatura ambiente. Fu e col. em 2012, expandiram o escopo da reação usando o sistema Ph₃PAuCl/AgOTf em refluxo com tolueno¹²⁸, enquanto que Litinas descreveu a síntese de quinolinas usando um sistema catalítico baseado em Au/TiO₂¹²⁹. Em todos os casos, um complexo ouro- π -alcino ($[M^{n+}] = [Au^+]$) **51** é supostamente formado. Então, uma ciclização tipo *6-endo-dig* é realizada, seguida da formação do intermediário dihidroquinolina complexada ao metal **52**, ocorrendo a liberação do catalisador em **53**, o qual é convertido na quinolina **54** após oxidação com ar (ESQUEMA 2.14)¹²⁵.



ESQUEMA 2.14. Proposta de mecanismo de formação de quinolinas a partir de propargilaminas usando complexo de Au.

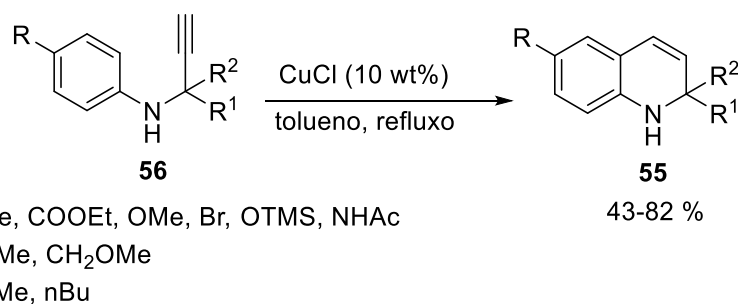
Muitos outros catalisadores têm sido usados para sintetizar quinolinas a partir de propargilaminas. Para consulta de maiores detalhes sobre as diversas opções metodológicas para síntese de propargilaminas e heterocíclis partindo dessa classe de aminas, sugere-se a leitura das revisões mais relevantes sobre o tema^{125,129,130}.

Conforme mencionado acima, quinolinas podem ser construídas diretamente através de uma reação multicomponente de acoplamento A³. Vários exemplos dessa reação têm sido reportados na literatura¹²⁵. É amplamente aceito as propostas que seguem os mecanismos a pouco mencionados (ESQUEMA 2.14 e 2.15). De acordo com as revisões citadas acima sobre o assunto, essa reação pode ser realizada com um número considerável de catalisadores, tais como: CuCl¹²⁶, AuCl₃+CuBr₂¹²⁷, Cu(OTf)₂^{131,132}, FeCl₃¹³³, YCl₃⁸³, montmorilonita CuCl-modificada¹³⁴, B(C₆F₅)₃¹³⁵, montmorilonita K-10⁸⁵, montmorilonita HClO₄-modificada¹³⁶ e nanopartículas de Fe₃O₄¹³⁷.

Outra interessante metodologia, baseada no uso de propargilaminas para formação de quinolinas, foi reportada por Larock e col.¹³⁸ em 2010, onde são utilizados catalisadores como I-Cl, I₂, Br₂, PhSeBr ou *p*-O₂NC₆H₄SCI para promover a etapa de ciclização que leva ao produto¹³⁸, conforme será visto mais adiante. Nesse trabalho em questão, os autores não tentaram um protocolo através de um acoplamento A³, sendo o seu foco a variedade de catalisadores e o escopo estrutural dos reagentes de partida¹³⁸.

Dentro deste contexto, vale a pena mencionar as diversas abordagens visando a síntese de dihidroquinolinas (intermediários comuns na síntese de quinolinas) e essas informações serem relevantes nas discussões que virão a frente.

Algumas destas abordagens sintéticas conseguiram realizar o preparo dessas dihidroquinolinas de maneira seletiva, também através de propargilaminas. O primeiro protocolo, com tal objetivo, foi reportado por Williamson e col. em 1995¹³⁹. Nesse trabalho, os autores descrevem a síntese de **55** através da propargilamina **56** por meio de uma ciclização intramolecular promovida por CuCl (ESQUEMA 2.15). O método é similar a síntese mostrada de quinolinas pelo mesmo catalisador (ESQUEMA 2.13), com a diferença da adição de dois substituintes (R¹ e R²) no esqueleto da propargilamina **56** prevenindo a etapa final de aromatização¹³⁹.



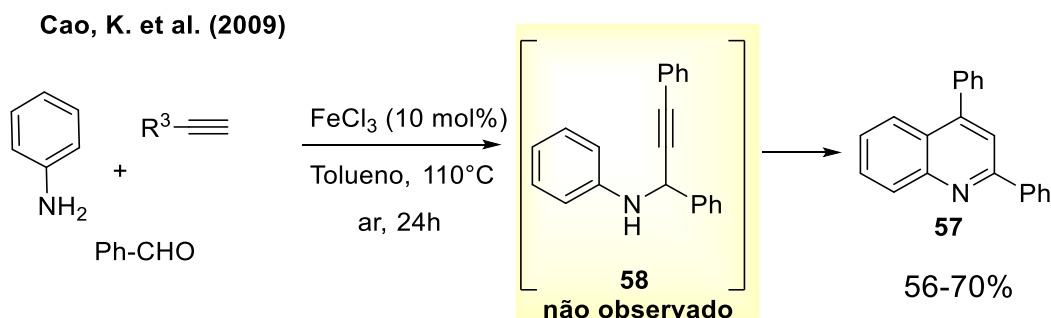
ESQUEMA 2.15. Propargilaminas substituídas **62** usadas na síntese de dihidroquinolinas **63**, através da catálise de Cu(I).

De todos os trabalhos baseados em estratégias tipo A3, apontados a pouco, para síntese de quinolinas, serão destacados quatro deles. Sendo esses, alvos do nosso estudo mecanístico, ao longo desse capítulo apresentado. As metodologias de interesse são as que utilizam Cu(OTf)₂¹³², FeCl₃¹³³, YCl₃⁸³ e montmorilonita K-10⁸⁵. Até o presente momento, os autores desses trabalhos supõem que o mecanismo envolvido nessas transformações passa pela formação de propargilaminas, conforme mostrado anteriormente (ESQUEMAS 2.13 e 2.14).

2.1.6. Acoplamento metálico versus Povarov

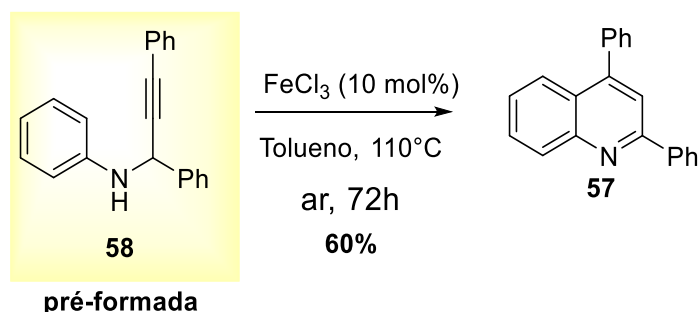
Embora seja natural extrapolar-se a proposta de mecanismo baseada na formação de propargilaminas como intermediário em presença de metais (ESQUEMAS 2.13 e 2.14) aos demais tipos de catalisadores que são possíveis para realizar a reação, não há um consenso sobre essas propostas. Até mesmo autores valendo-se da mesma classe de reação, e usando a mesma classe de catalisadores, estes não apresentam a mesma proposta. Por exemplo, o trabalho usando montmorilonita K-10 propõe a passagem pela propargilamina⁸⁵, enquanto que o trabalho usando montmorilonita HClO₄-modificada propõe um caminho reacional passando por uma cicloadição (4+2), semelhante a reação de Povarov¹³⁶.

O trabalho reportado por Cao e col.¹³³, o qual deve-se dar destaque por ser o tema central da investigação desse capítulo, é baseado na catálise usando-se FeCl₃ para realizar o acoplamento A3 para o preparo de quinolinas **57**. Onde, novamente, propõe-se a passagem por uma propargilamina **58** como intermediário chave, mesmo sem essa ter sido observada durante a reação (ESQUEMA 2.16).



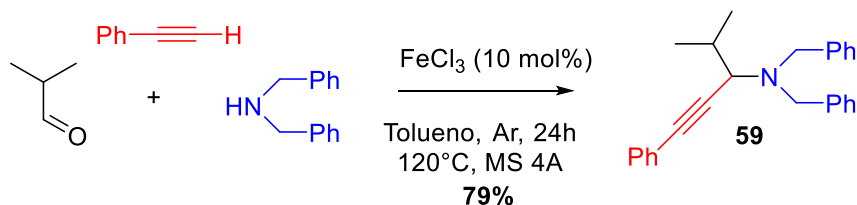
ESQUEMA 2.16. Reação multicomponente A3 catalisada por $FeCl_3$ usada no preparo de quinolinas.

O mecanismo proposto para esta reação chama a atenção pela proposta de formação da propargilamina **58**, sendo ela formada através do acoplamento entre um acetileto de ferro com a imina, mecanismos esses análogos aos citados nos ESQUEMAS 2.13 e 2.14. O argumento citado pelo autor que sustenta essa proposta foi a ciclização de uma propargilamina previamente sintetizada e submetida as mesmas condições reacionais, obtendo-se a quinolina com (ESQUEMA 2.17)¹³³.



ESQUEMA 2.17. Ciclização da propargilamina sintetizada e submetida as mesmas condições da reação usando-se $FeCl_3$ como catalisador.

Cabe ressaltar que uma das motivações mencionadas pelo autor para esse trabalho, além dos mecanismos envolvendo catalisadores de cobre e seus derivados de acetileto de cobre, é que paralelamente a publicação desse estudo foi também reportado uma metodologia multicomponente A3 para formação de propargilaminas **59** também usando $FeCl_3$, porém na presença de aminas secundárias (ESQUEMA 2.18)¹⁴⁰. Nessa trabalho, os autores defendem a ideia da formação intermediário reativo de acetileto de $Fe(II)$, os quais são inseridos à imina para a formação de **59**¹⁴⁰.



ESQUEMA 2.18. Protocolo A3 também usando FeCl₃ com aminas secundárias para a síntese de propargilaminas.

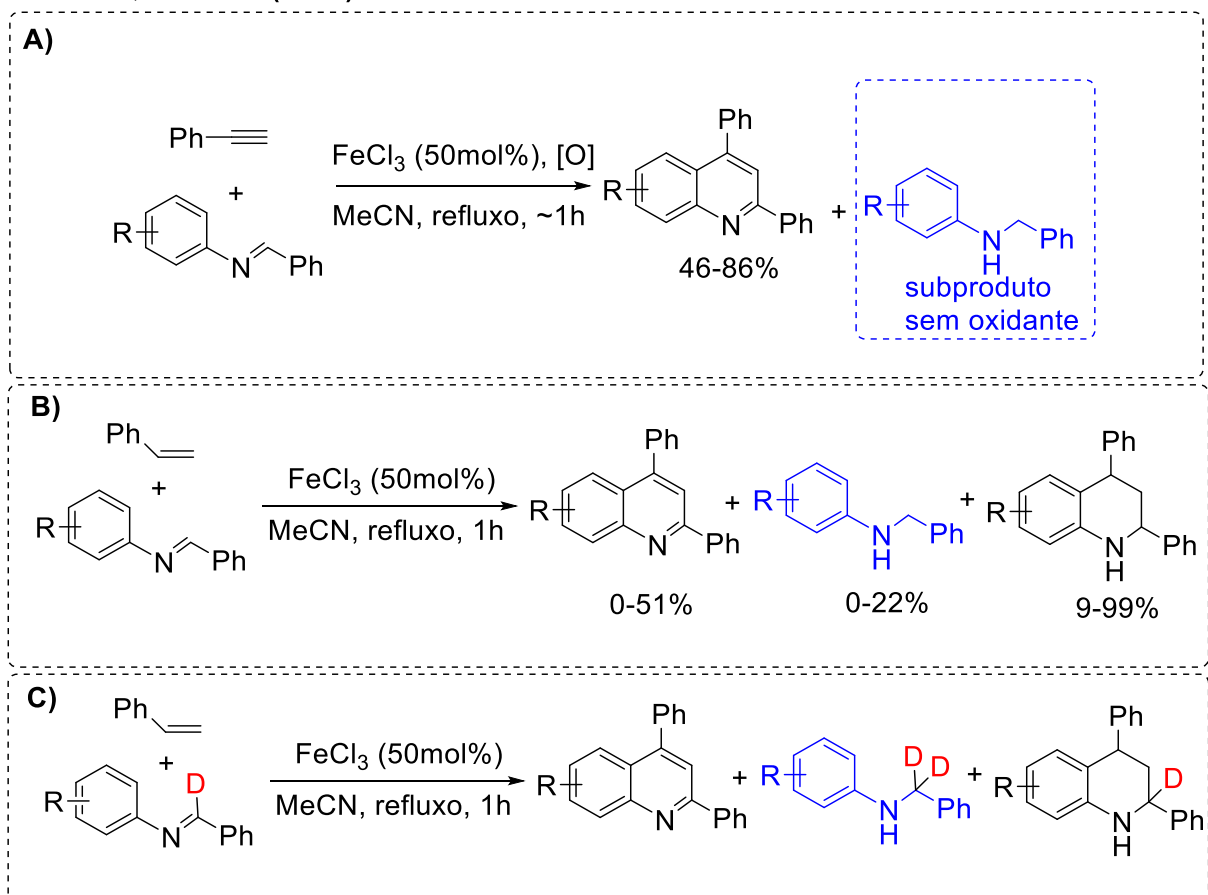
Entretanto, segundo trabalho reportado por Wangelin e col. em 2017, para que o fenilacetileno possa ser desprotonado é necessário o uso de um sal de ferro no estado de oxidação +2, além de um ligante fortemente básico na composição desse sal¹⁴¹. Isso torna-se necessário uma vez que o pKa (em DMSO) do próton ligado a tripla é em torno de 28¹⁴². Em outro trabalho contendo estudos mecanísticos, foi mostrado que apenas ocorre a formação de acetilato de ferro em presença de 1,1,3,3-tetrametilguanidina (pka ~13), a qual tem basicidade suficiente para promover a desprotonação do acetilato seguida da sua complexação terminal ao ferro¹⁴³. Neste sentido, acreditamos ser pouco provável que o mecanismo passe via formação de acetilatos de ferro, apenas em presença de anilina (pka ~4,6).

Recentemente, foram publicados alguns estudos mostrando significativas melhoras nos protocolos multicomponentes utilizando sais de ferro como catalisadores para obtenção de quinolinas: i) métodos sem solvente com microondas¹⁴⁴ ou refluxo¹⁴⁵ e ii) ampliação do escopo com síntese de quinolinas 2,3-substituídas¹⁴⁶.

Embora pouco citado pela literatura dessa área, deve-se mencionar o trabalho feito por Leardini¹⁴⁷ (ESQUEMA 2.19A), onde é proposta uma cicloadição (4+2) catalisada por FeCl₃, muito semelhante a versão multicomponente A3 publicado por Cao e col.¹³³ (ESQUEMA 2.16). A metodologia proposta por Leardini¹⁴⁷ visava o preparo de quinolinas utilizando acetilenos, contudo o autor destaca que suas condições funcionaram com poucos tipos de acetilenos, sendo assim decidiu aplicar os estudos em olefinas (ESQUEMA 2.19A). Cabe ressaltar que além do estudo metodológico visando melhorar a eficiência sintética para obtenção de quinolinas, os autores exploraram alguns aspectos importantes para se entender o mecanismo dessa reação, como por exemplo, foi verificada a formação da *N*-benzilanilina **49** quando a reação não é feita com oxidante (ESQUEMA 2.19A).

Foi feita a marcação isotópica da imina indicando que a N-benzilanilina pode ser formada a partir da ação oxidante da imina para reduzir o intermediário tetrahydroquinolínio, no caso de reações com olefinas (ESQUEMA 2.19B e C). Por fim, os autores sugerem um mecanismo de cicloadição com a formação de cátion radical na imina, visto que foi possível detectar a formação de Fe^{2+} no meio reacional.¹⁴⁷

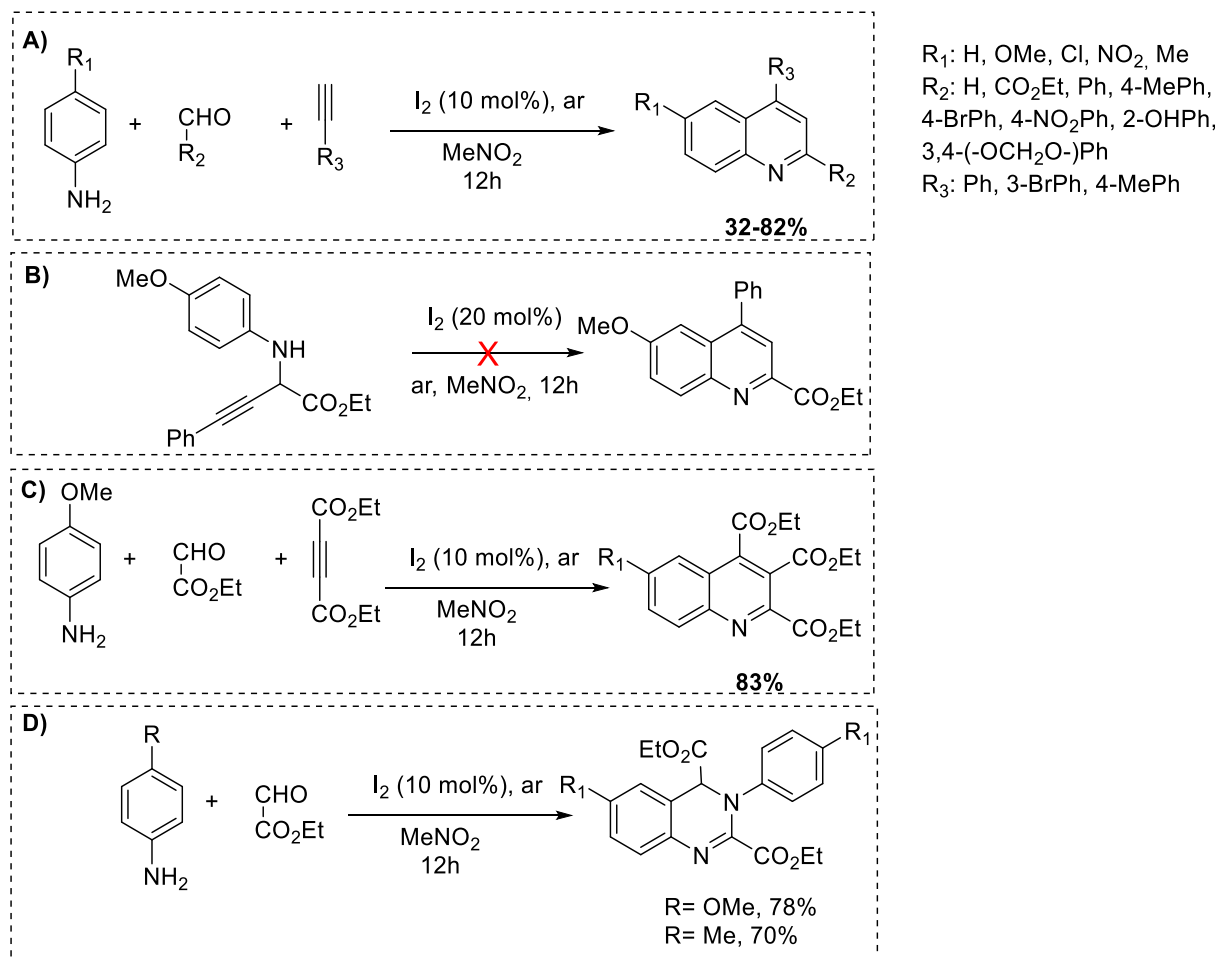
Leardini, R. et al. (1992)



ESQUEMA 2.19. Método de preparo de quinolinas a partir de iminas pré-formadas com e catálise de $FeCl_3$. (A) fenilacetileno e oxidantes. (B) Condições com olefinas. (C) Marcação isotópica da imina e justificativa da formação de aminas.

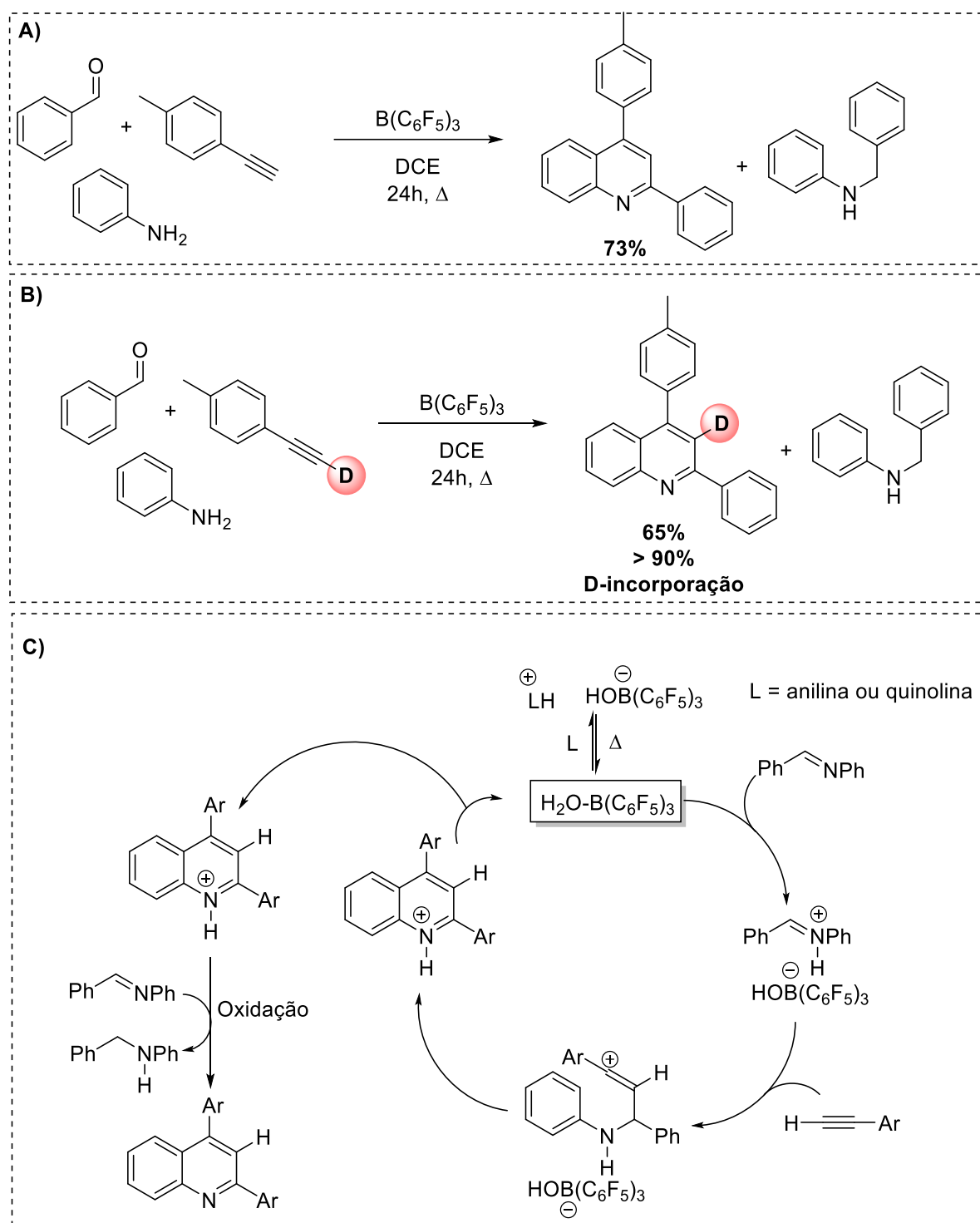
Em 2011, Xufeng e col.¹⁴⁸ publicaram uma interessante metodologia onde a reação multicomponente A3 entre anilinas substituídas, aldeídos e acetilenos foi feita utilizando iodo molecular catalítico, fornecendo quinolinas 2,4-substituídas com rendimentos na faixa de 32-82% (ESQUEMA 2.20A). Nesse mesmo trabalho, os autores testaram a possibilidade de obter tais quinolinas a partir de propargilaminas sob a presença do mesmo catalisador, porém sem sucesso, mostrando que o mecanismo da reação pode não passar pela propargilamina como intermediário (ESQUEMA 2.20B), preferindo um processo de cicloadição. Com esse resultado, os autores testaram a ciclização com acetilenos disubstituídos, sendo obtida uma

quinolinas 2,3,4-substituída com 83% de rendimento (ESQUEMA 2.20C). Por fim, os autores reportaram uma auto-condensação entre a imina que se forma na reação, onde para isso foi retirado o acetileno da reação e realizada a produção de quinazolininas com uma faixa de 70-78% de rendimentos (ESQUEMA 2.20D)¹⁴⁸.



ESQUEMA 2.20. Reação multicomponente A3 na presença de I_2 como catalisador para o preparo de quinolinas. (A) Escopo geral da metodologia. (B) Tentativa de ciclização de propargilaminas. (C) Reação A3 com acetilenos dissustituídos para obtenção de quinolinas 2,3,4-substituídas. (D) Auto-condensação da imina para formar quinazolininas.

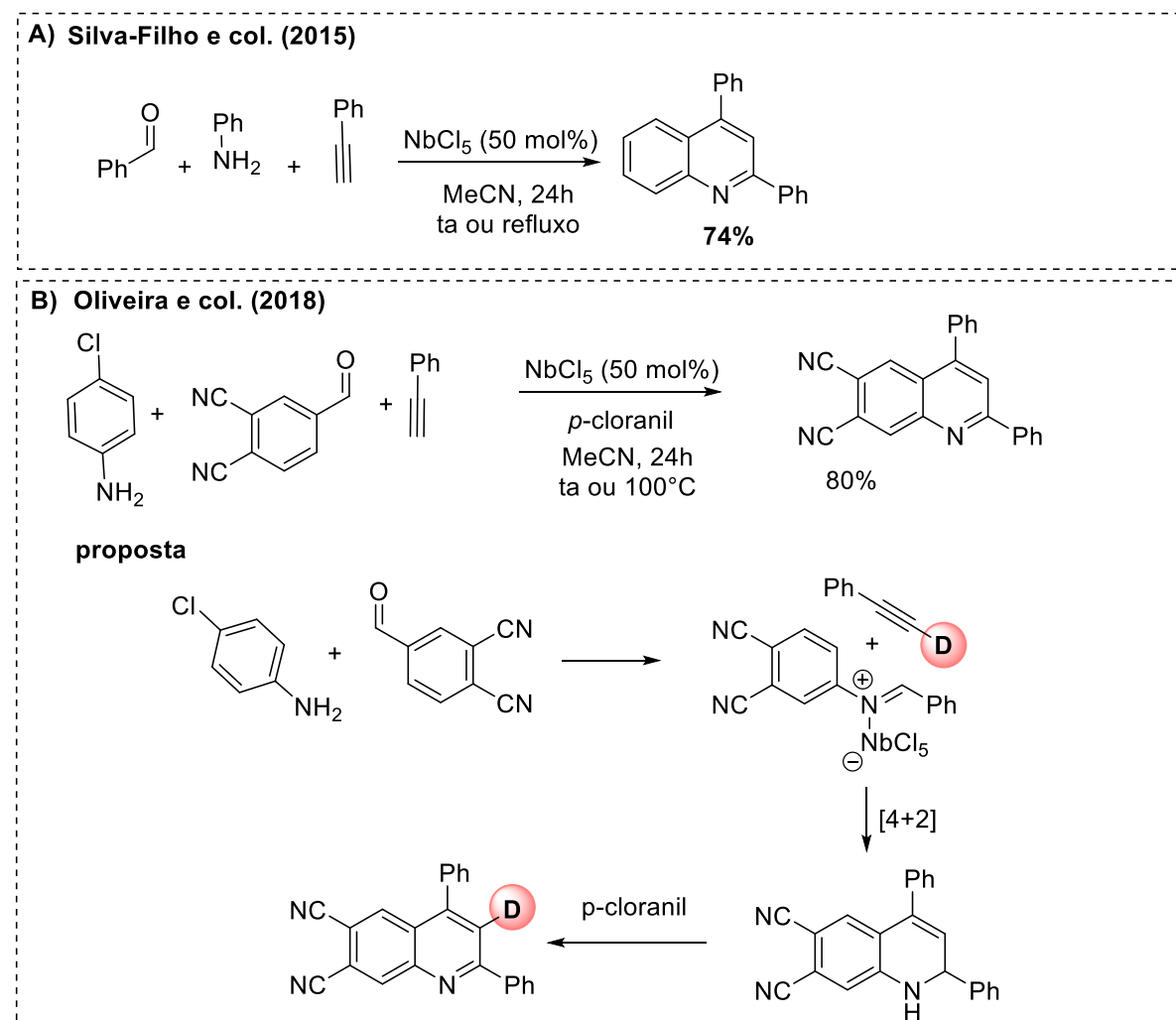
Em 2017, Ingleson e col.¹³⁵ reportaram outro importante estudo mecanístico com a reação multicomponente A3 catalisada com $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, onde é possível formar quinolinas com 73% de rendimento (ESQUEMA 2.21A). Nessa reação foi obtida também a *N*-benzilamina, conforme já havia sido reportado transferência de hidrogênio similar na literatura¹⁴⁹. Os autores deste estudo realizaram experimento de marcação isotópica no acetileno, apontando para um mecanismo de cicloadição (ESQUEMA 2.21B). E através de estudo utilizando RMN-¹¹B foi proposto o mecanismo para reação através de uma cicloadição por etapas envolvendo pares iônicos entre o catalisado de boro e a imina da reação (ESQUEMA 2.21C).



ESQUEMA 2.21. (A) Reação multicomponente A3 catalisada por $B(C_6F_5)_3$ para preparo de quinolinas. (B) Marcação isotópica do fenilacetileno para essa reação. (C) Proposta de mecanismo apontada com estudos de RMN- ^{11}B .

Em 2015, Silva-Filho e col.⁷⁸ publicaram a versão multicomponente dessa reação catalisada com $NbCl_5$ (ESQUEMA 2.22A). Em trabalho posterior, Oliveira e col.¹⁵⁰ aplicaram a catálise com $NbCl_5$ juntamente com p-cloranil como oxidante, para a síntese de quinolinas contendo nitrilas nas posições 6 e 7 (ESQUEMA 2.22B). Além disso, nesse último trabalho foi proposto um mecanismo para essa

reação através de um processo de cicloadição [4+2] a partir de um estudo com fenilacetileno deuterado, o qual resultou em uma quinolina rica em deutério, indicando o caminho sugerido (ESQUEMA 2.22B).

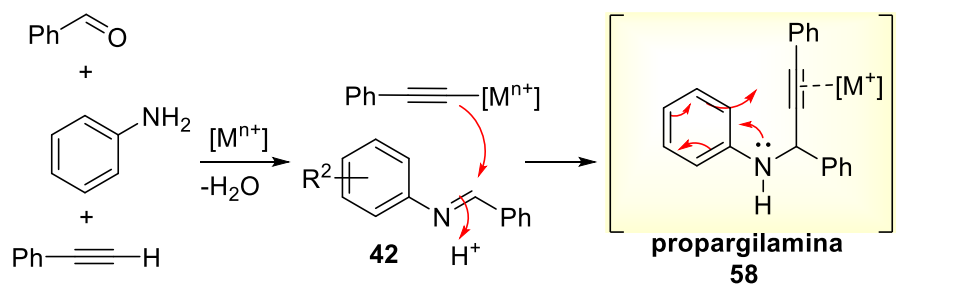


Conforme pôde ser visto através dos trabalhos mencionados a pouco, para essas reações multicomponentes A3 não fica evidente quais condições proporcionam o mecanismo via formação de propargilaminas como intermediários chave da reação, bem como, um número significativo de trabalhos vem mostrando alguns casos onde os catalisadores direcionam a reação para processos de cicloadição. Nesse sentido, é de suma importância um estudo que possa apontar tendências dos mecanismos para algumas classes de catalisadores.

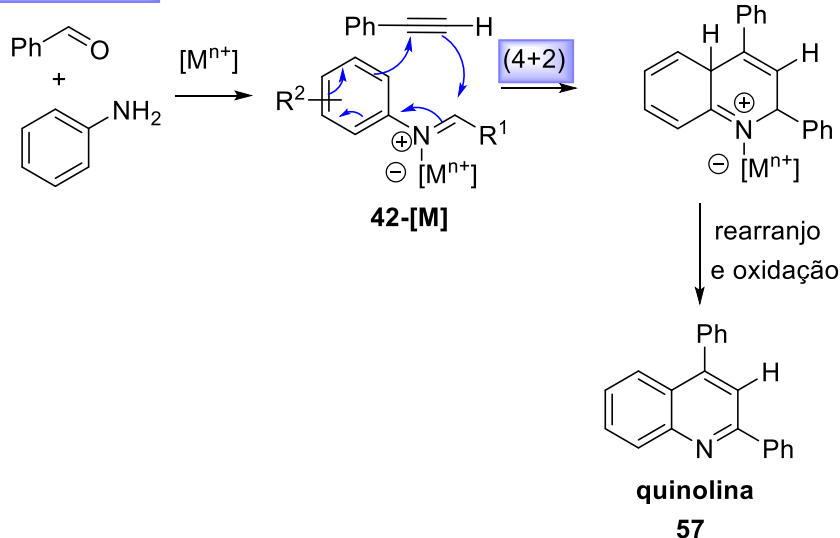
2.2. Objetivos

Baseados nos argumentos apresentados nesta introdução, acreditamos que o preparo de quinolinas usando a estratégia A3 e metais diferentes de Cu^+ , provavelmente não passem pela formação preferencial de propargilaminas via mecanismo de formação de acetileno (ESQUEMA 2.25A). Assim, é possível um mecanismo alternativo denominado tipo Povarov que passariam essencialmente via uma cicloadição formal (4+2) (ESQUEMA 2.23).

A) via Acetileto



B) tipo Povarov



ESQUEMA 2.23. Propostas de mecanismo para a reação multicomponente tipo A3 para a síntese de quinolinas 2,4-substituídas. (A) Mecanismo via formação de acetileno metálico, com formação de propargilaminas. B) mecanismo via cicloadição tipo Povarov, que leva a formação do mesmo produto.

Nossos objetivos nesta parte do trabalho estão centrados em buscar evidências teórico-experimentais que comprovem preferências mecanísticas durante

as reações multicomponentes do tipo A3 (Aldeído-Amina-Acetileno) para a formação de quinolinas. Para isso serão usados os seguintes métodos:

- Estudos com marcação isotópica no derivado acetilênico usando diferentes catalisadores (FeCl_3 , $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, montmorilonita K10 e YCl_3) de acordo com condições reportadas na literatura.
- Cálculos computacionais considerando ambos os caminhos reacionais.
- Estudos cinéticos e reações controle para identificar e racionalizar a participação de intermediários chave e possíveis subprodutos.

2.3. Resultados e Discussão

2.3.1. Breve contextualização sobre o início do trabalho

A ideia por trás desse trabalho surgiu por iniciativa do aluno de doutorado Alúcio Bartolomeu de Andrade, orientado pelo Prof Dr. Kleber Thiago de Oliveira. Alúcio em seu projeto de doutorado usava metodologias de construção de quinolinas-ftalocianinas utilizando catálise de Níbio e curiosamente suspeitou que esse mecanismo deveria passar por cicloadições, conforme demonstrado em estudo publicado na literatura¹⁵⁰. Sendo assim, foram realizados alguns estudos prévios utilizando marcação isotópica na reação catalisado por FeCl₃, sendo esses resultados concordantes com a hipótese inicial, conforme será mostrado a seguir. A partir desse ponto, fomos convidados a participar desse trabalho buscando evidências que sustentassem o mecanismo de cicloadição para essa reação multicomponente.

Visto a ausência de estudos mecanísticos com outras classes de catalisadores na literatura, visualizamos um enorme potencial de contribuir para a elucidação de aspectos mecanísticos nessa classe reações multicomponentes do tipo A3.

2.3.2. Escolha dos catalisadores estudados

Muitos são os catalisadores possíveis para se realizar a reação multicomponente A3 para preparo de quinolinas reportados na literatura conforme discutido na seção 1.5. Diante de diversas escolhas, optamos por realizar o estudo utilizando os seguintes catalisadores comercialmente disponíveis: Cu(OTf)₂, FeCl₃, montmorilonita K-10 e YCl₃. A escolha desses catalisadores foi feita considerando diferentes classes, refletindo reatividades distintas, conforme será explanado adiante.

A escolha de um catalisador de cobre está relacionada com os primeiros métodos utilizando propargilaminas, conforme mostrado no ESQUEMA 2.14. Nesse trabalho pioneiro, os autores comprovaram no seu estudo a passagem pela propargilamina na reação utilizando CuCl. Desse modo, foi escolhido o Cu(OTf)₂ pelos seguintes fatos: i) o átomo de cobre no estado de oxidação +2; ii) o triflato é o contra-íon nessa espécie; iii) não há nenhum estudo mecanístico com esse catalisador na reação em questão¹²⁶.

No grupo, o aluno de doutorado Aloísio havia feito alguns testes utilizando o catalisador de FeCl_3 mostrando indícios de que utilizando-se esse sal o processo se passava por uma cicloadição (4+2).

Comparando-se os diferentes métodos para a reação, decidiu-se incluir no estudo dois outros catalisadores: montmorilonita K10 e YCl_3 . Sabe-se que a montmorilonita tem associado a sua atividade catalítica a forte tendência de doação de prótons, podendo estes serem facilmente trocados por outros ácidos de Lewis⁸⁵. Desse modo, a escolha dessa classe de catalisador foi feita com o intuito de observar-se o comportamento da reação frente ao H^+ , usando K10 não modificado.

O YCl_3 , dentre os catalisadores disponíveis para a realização dessa reação multicomponente, pode ser considerado como o mais “excêntrico”. Embora o elemento ítrio esteja localizado no grupo 3 da tabela periódica, esse pode ser considerado um elemento pertencente aos elementos denominados “terras-raras”, já que sua obtenção é feita comumente em minérios de lantanídeos e possui semelhanças químicas aos elementos dessa série⁸³.

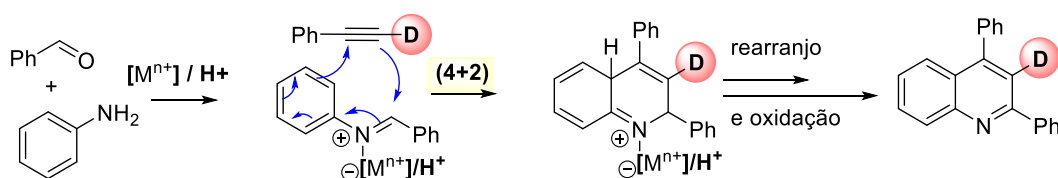
2.3.3. Estudos de marcação isotópica com diferentes catalisadores

Considerando-se a possível competição entre os mecanismos propostos para a reação A3 (ESQUEMA 2.23), experimentos de marcação isotópica com fenilacetileno-D podem fornecer resultados através das seguintes hipóteses:

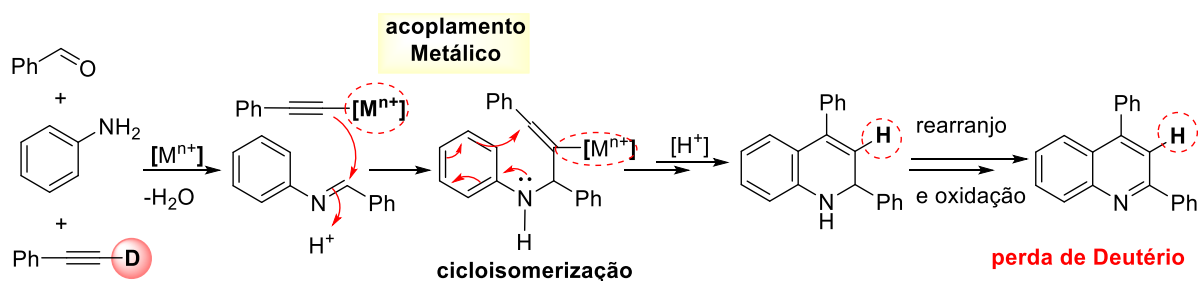
i) se a reação ocorre por mecanismo tipo-Povarov (cicloadição), essa ocorre com a retenção do deutério (ESQUEMA 2.24A);

ii) caso a reação ocorre por um acoplamento, através da formação de acetileno metálico e formação de propargilamina **58**, essa ocorre com devida perda de deutério (ESQUEMA 2.24B).

A) tipo-Povarov



B) via Acoplamento

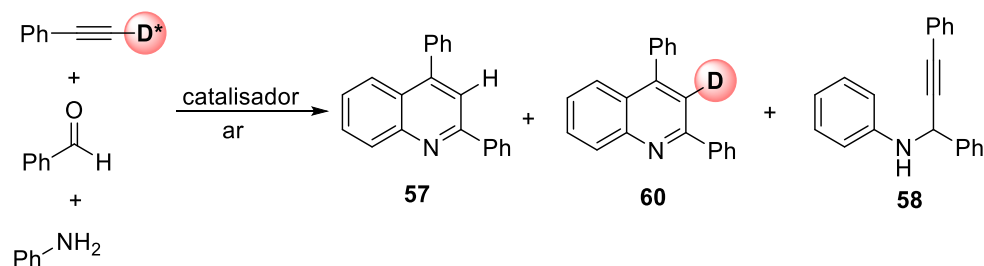


ESQUEMA 2.24. Mecanismos de formação de quinolinas via reação multicomponente A3: (A) reação tipo-Povarov sem perda de deutério; (B) reação de acoplamento A3 via formação de acetileno metálico, passando por propargilamina com perda de deutério.

Considerando-se as escolhas de catalisadores feitas, conforme discutido na **seção 2.1.5**, foram realizadas as reações utilizando-se a marcação isotópica com fenilacetileno-D, sob as mesmas respectivas condições reportadas para cada catalisador. Cabe ressaltar que foram priorizadas condições que utilizam aquecimento convencional, exceto no procedimento usando-se YCl_3 , a qual utiliza apenas aquecimento por micro-ondas em sua descrição metodológica. A descrição de cada metodologia encontra-se como nota da TABELA 2.1 e maiores detalhes podem ser observados na seção 2.5, referente aos procedimentos experimentais.

Na TABELA 2.1 são mostrados os resultados obtidos pelos estudos de marcação isotópica realizados com diferentes catalisadores e condições.

Após o tempo reacional descrito nos diferentes procedimentos (TABELA 2.1), a mistura inseparável de quinolina **57** e quinolina-D **60** formada na reação foi isolada por cromatografia em coluna e a mistura submetida a análise de ^1H RMN para determinar a sua porcentagem de deutério. Na entrada 1 (TABELA 2.1), são mostrados os resultados obtidos na reação realizada com FeCl_3 , sob refluxo a 110°C e tolueno, durante 24 horas. Nesse experimento, foram obtidos 52% de rendimento referente a mistura de quinolinas **57** e **60**.



* >93% incorporado com D

TABELA 2.1. Resultados obtidos para estudos de marcação isotópica feito com fenilacetileno em diferentes catalisadores

Entrada	Cat.	Rendimento	razão	Rentenção
		[literatura] (%)	57:60:58	de deutério (%)
1 ^[a]	FeCl ₃	52 [70] ¹³³	13 : 87 : 0	93
2 ^[b]	Cu(OTf) ₂	48 [87] ¹³²	48 : 0 : 19	0
3 ^[c]	Mont. K10	<52* [40] ⁸⁵	8 : 92 : 0	99
4 ^[d]	YCl ₃	32 [92] ⁸³	68 : 32 : 0	34

[a] PhCHO (1,0 mmol), PhNH₂ (0,096 mmol), PhCCD (1,5 mmol), 10 mol% do catalisador, em tolueno (1 mL) sob refluxo a 110°C por 24h.

[b] PhCHO (1,2 mmol), PhNH₂ (1,0 mmol), PhCCD (1,2 mmol), 5 mol% do catalisador, em CHCl₃ (1 mL) e a 80°C por 12h utilizando-se tubo de alta pressão.

[c] PhCHO (1,2 mmol), PhNH₂ (1,2 mmol), PhCCD (1,0 mmol), 500 mg de montmorilonita K-10 para cada 1mmol de reagente limitante, em (CICH₂)₂ (3 mL) e sob refluxo de 100°C por 3h. *Após algumas tentativas de purificação, o material permaneceu com impurezas difíceis de serem retiradas.

[d] PhCHO (1,0 mmol), PhNH₂ (1,0 mmol), PhCCD (1,5 mmol), 15 mol% do catalisador, sem solvente e aquecimento por micro-ondas à 180°C por 8 min.

A partir da mistura de quinolinas **57** e **60** isoladas (entrada 1, TABELA 2.1), a porcentagem de deutério foi determinada conforme mostrado abaixo na FIGURA 2.1. Para isso, foi feita a determinação do valor da integral do singlete localizado em 7,82 ppm de deslocamento químico, sendo as integrais calibradas em 1,00 a partir do sinal em 8,25 ppm referente ao hidrogênio da posição 8 do anel quinolínico. A FIGURA 2.1A representa a quinolina **57**. Desse modo, como a integral da molécula enriquecida com deutério foi de 0,13, isso significa que a quinolina obtida ainda possui 87% de deutério na posição em questão (FIGURA 2.1B). Por fim, considerando-se a porcentagem de deutério obtida pela integral do espectro, é feita a razão entre o valor obtido da integração (87%) e a porcentagem original de deutério presente no fenilacetileno-D usado na reação (93%), resultando no valor real de deutério ainda incorporado a quinolina **60** de 93,5%. Para todas as outras reações testadas, a porcentagem de deutério foi obtida de maneira similar a descrita acima.

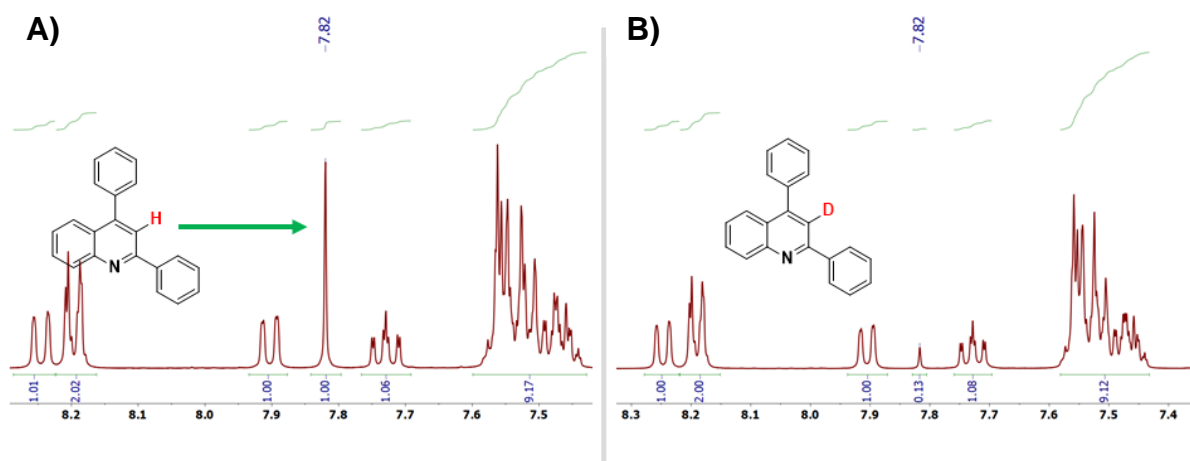


FIGURA 2.1. Espectros de RMN- ^1H : (A) 2,4-difenil-quinolina; (B) 2,4-difenil-quinolina-D após reação feita com FeCl_3

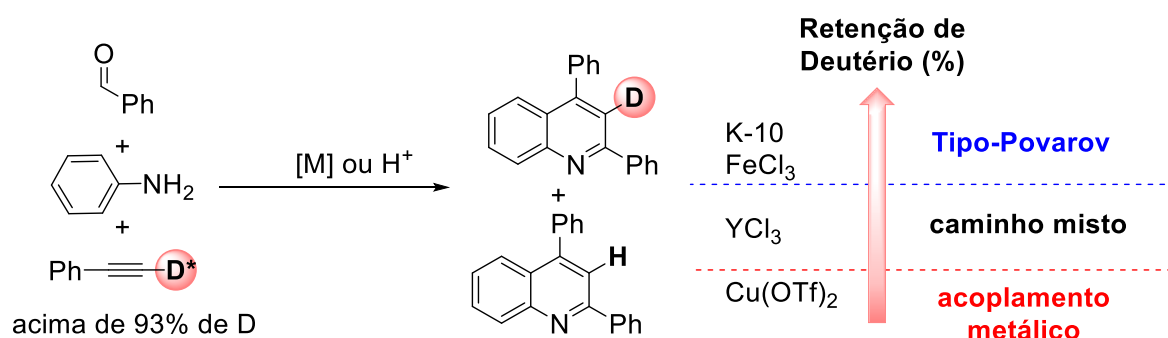
Na entrada 2 da TABELA 2.1, observa-se os resultados obtidos da reação realizada com $\text{Cu}(\text{OTf})_2$. Em nossas mãos, a quinolina **57** formada na reação foi obtida com 48% de rendimento. O principal resultado desse experimento, foi observar-se a total perda de deutério na quinolina **57** obtida, sendo tal resultado já esperado. Na proposta aceita pela literatura, ocorre a formação da propargilamina **58** via formação de um acetileto metálico através da desprotonação, ocorrendo a perda do átomo de deutério na primeira etapa.

Na entrada 3 da TABELA 2.1 são descritos os resultados obtidos para a reação realizada em presença de montmorilonita K-10 como catalisador. Para essa reação foram obtidos rendimentos menores que 52% para a formação da quinolina **60**, com quase total retenção do deutério durante o processo. Supomos que este resultado se deva a catálise mediada tanto por doação de prótons, bem como por ácido de Lewis ($\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$), ativando a imina e passando por um processo de cicloadição (4+2).

Por fim, na entrada 4 da TABELA 2.1, são mostrados os resultados obtidos na reação catalisada por YCl_3 em micro-ondas. Em nossas mãos, foram obtidos apenas 32% de rendimento para formação da mistura de quinolinas **57** e **60**. Dessa massa isolada, em torno de 32% era resultante da formação de **60**, resultando em 34% de retenção do deutério durante a reação. Esses resultados apontam para uma clara competição entre dois possíveis mecanismos onde a formação do acetileto metálico, resultante da perda de deutério, aparenta ser o mais favorecido. O experimento

sugere que ocorra a cicloadição com menor preferência, visto a preservação de um percentual de átomos de deutério.

Portanto, é possível sumarizar os resultados obtidos através dos estudos de marcação isotópica com deutério, conforme mostrado no ESQUEMA 2.25. Desse modo, os catalisadores estudados podem ser classificados quanto ao tipo de mecanismo que ocorre em cada reação: i) tipo-Povarov aos catalisadores de FeCl_3 e montmorilonita K-10; ii) caminho misto ou competitivo ao YCl_3 e iii) acoplamento metálico ao $\text{Cu}(\text{OTf})_2$.



ESQUEMA 2.25. Resumos dos resultados obtidos nos estudos de marcação isotópica com deutério e classificação mecanística de cada reação de acordo com os resultados obtidos de porcentagem de retenção de deutério de cada reação

2.3.4. Estudos cinéticos com reações catalisadas por $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ e FeCl_3

Como base nos resultados dos estudos isotópicos demonstrados e discutidos na **seção 2.3.3**, decidiu-se realizar acompanhamentos cinéticos das reações catalisadas com FeCl_3 e $\text{Cu}(\text{OTf})_2$. Essas reações foram selecionadas já que o comportamento da reação com $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ parece fiel ao mecanismo descrito pela literatura, onde o intermediário formado durante a reação é a propargilamina. Já a reação catalisada com FeCl_3 demonstrou evidências de ocorrer via um mecanismo de cicloadição (4+2) tipo Povarov.

Para esses estudos foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa hifenada com um detector de espectrometria de massas (GC-MS) afim de se destacar os principais intermediários presentes em cada reação, bem como possíveis subprodutos. Os detalhes dos métodos analíticos desenvolvidos para essa finalidade são descritos na **seção 2.6**, referente a “parte experimental”. Além disso,

intermediários, produtos e subprodutos foram sintetizados a fim de obter-se padrões utilizados nas respectivas curvas de calibração.

2.3.5. Cinética da reação multicomponente A3 catalisada por FeCl₃ para o preparo da 2,4-difenilquinolina

Na FIGURA 2.2 são mostrados os resultados obtidos para o acompanhamento da reação catalisada com FeCl₃ durante 24h. Os pontos de cada curva representam os valores obtidos através da curva analítica realizadas para cada analito usando-se a técnica de GC-MS, conforme mencionado acima. A partir desses pontos, foram ajustadas linhas de tendência utilizando ferramentas matemáticas de *regressão não linear*.

Primeiramente, observou-se que a propargilamina **58**, intermediário chave da reação segundo a literatura, não foi detectada em nenhum instante da reação. Esse resultado reforça a proposta que esta reação catalisada por FeCl₃ não passa pelo mecanismo proposto pela literatura¹³³.

Analisando-se os dados obtidos para a cinética da formação de quinolina **57** (FIGURA 2.2) observa-se que tanto o consumo do fenilacetileno (FIGURA 2.2 - preto) quanto a produção de quinolina **57** (FIGURA 2.2 – verde) seguem um perfil cinético com taxas semelhantes, com variação em torno de 0,5 mmol para ambos. Essa variação na quantidade de quinolina **57** está próxima aos rendimentos médios obtidos nas repetições realizadas da reação, com valores em torno 50%. Dessa maneira, a etapa de cicloadição pode ser apontada como etapa lenta do processo.

Em contrapartida, observa-se que o consumo da imina **42** (FIGURA 2.2 – vermelho) é bem mais acentuada do que o consumo do fenilacetileno (FIGURA 2.2- preta) e a formação de quinolina **57** (FIGURA 2.2 – verde). Ao todo a variação de quantidade de imina fica em torno de 0,7 mmol, sendo 0,2 mmol desta, possivelmente, consumidos na formação da *N*-benzilnilina **49** e/ou outro subprodutos, como veremos mais adiante.

Conforme mencionado, o principal subproduto detectado ao longo dessa reação foi a *N*-Benzilanilina **49** (FIGURA 2.2 – azul e ESQUEMA 2.26). A presença desse subproduto **49** na reação é observada de maneira quase constante, atingindo um máximo de 0,2 mmol a partir das primeiras horas de reação. Entretanto, observa-se um leve declínio na presença dessa amina a partir da décima hora da reação. Esse

declínio pode estar associado a oxidação da amina **49** e regeneração da imina **42**. Há ainda a possibilidade de formação de subprodutos de maior massa, não detectáveis pelo GC-MS.

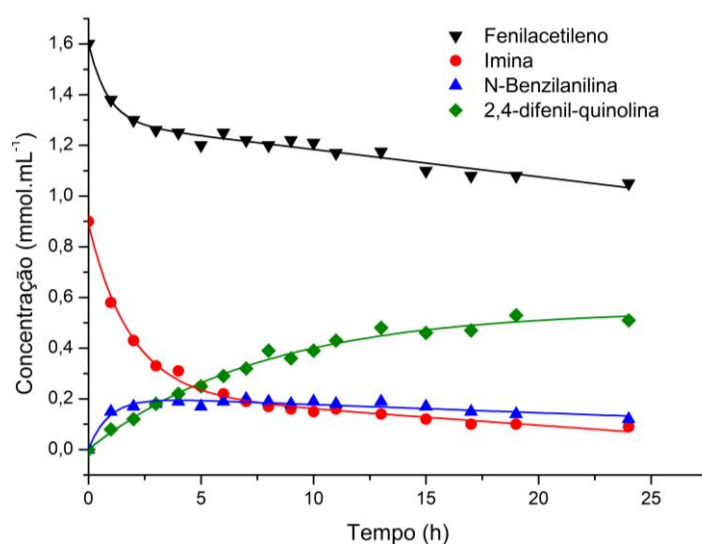
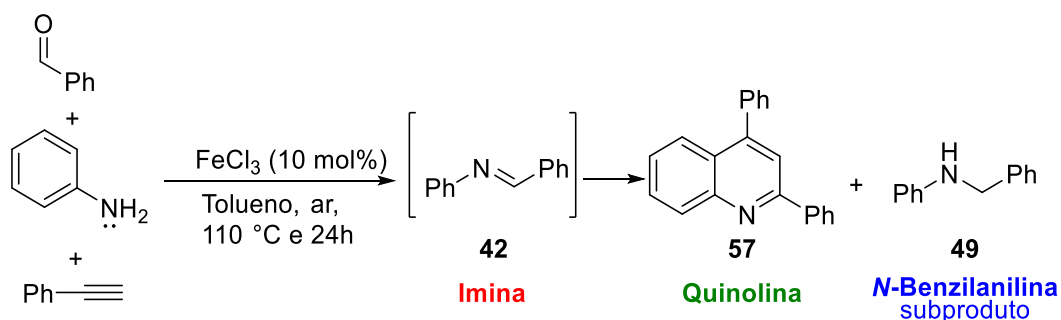
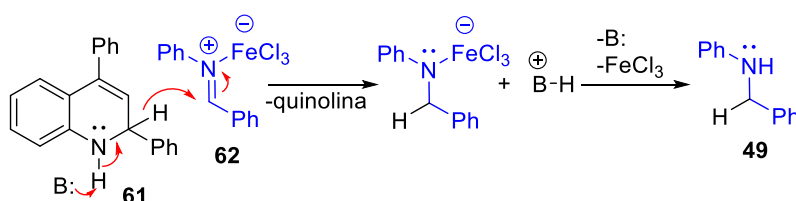


FIGURA 2.2. Acompanhamento feito através do uso da técnica de GC-MS na reação multicomponente A3 para formação de quinolona catalisada por FeCl₃ durante 24 horas.

É possível racionalizar-se um mecanismo no qual o intermediário dihidroquinolínico **61** é oxidado pela imina complexada ao FeCl₃ **62**, através de uma migração de hidreto de **61** para **62**, o que justifica a formação da amina **49** como subproduto – ESQUEMA 2.26.



ESQUEMA. 2.26. Mecanismo proposto para a formação da amina **69** a partir da oxidação da dihidroquinolona **67**, via transferência de hidreto de **67** para **68**.

O mecanismo proposto acima encontra precedentes na literatura¹⁵¹. Sua presença foi inicialmente detectada nos trabalhos já citados anteriormente (ESQUEMAS 2.13 e 2.14), sendo sua formação explicada no ESQUEMA 2.26.

2.3.6. Cinética da reação multicomponente A3 catalisada por $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ para o preparo da 2,4-difenilquinolina

Na FIGURA 2.3 são mostrados os resultados obtidos para o acompanhamento da reação catalisada com $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ durante 12 h. Os pontos de cada curva representam os valores obtidos através da curva analítica realizadas para cada analito usando-se a técnica de GC-MS, conforme mencionado anteriormente.

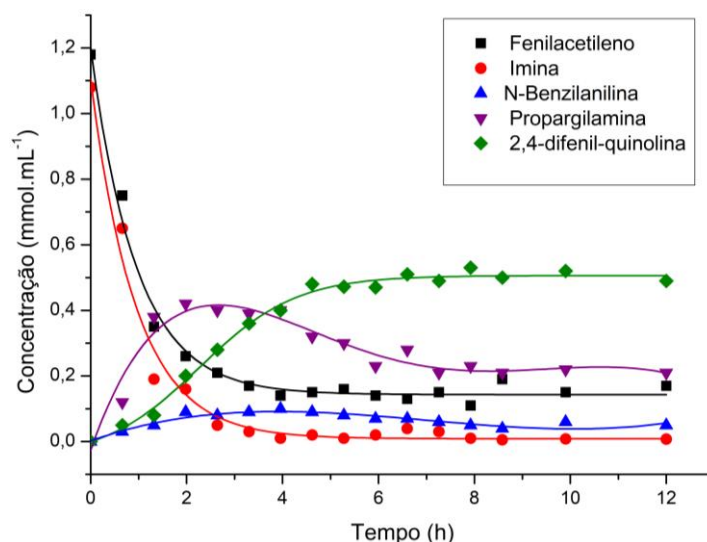
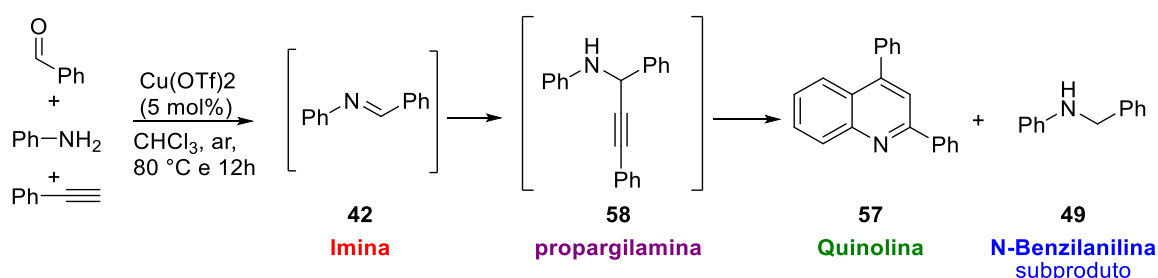


FIGURA 2.3. Acompanhamento feito através do uso da técnica de GC-MS na reação multicomponente A3 para formação de quinolina catalisada por $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ durante 12 horas.

Primeiramente, nota-se durante este acompanhamento cinético (FIGURA 2.3) uma maior reatividade do sistema, visto que a taxa de consumo do fenilacetileno e da imina **42** serem muito mais acentuadas nesta reação do que foi observado na reação catalisada com FeCl_3 (FIGURA 2.2). É possível observar quase total consumo da imina **42** em 4 horas de reação (FIGURA 2.3 – vermelho). Durante o mesmo intervalo de tempo, observou-se que o fenilacetileno (FIGURA 2.3 – preto)

apresentou em torno de 1 mmol de variação, sugerindo-se que apenas o excesso (0,2 equiv.) adicionado na reação não foi consumido.

Foi possível detectar claramente a formação da propargilamina **58** (FIGURA 2.3 -roxa) como intermediário dessa reação, a qual é formada pelo acoplamento metálico entre o fenilacetileno de cobre e a imina, conforme descrito pela literatura (ESQUEMA 2.14). Na curva relacionada a sua cinética (FIGURA 2.3 – roxo), nota-se um máximo de formação em torno de 2 horas, correspondendo a 0,40 mmol de propargilamina **58**, seguido de sua conversão um pouco mais lenta para formação da dihidroquinolina **61** e, conseqüentemente, a formação quinolina **57** (FIGURA 2.3 – verde).

Outro fator bastante importante é que mesmo a reação sendo mantida durante 12 horas, esse tempo foi suficiente para uma maior conversão de propargilamina **58** em quinolina **57**. Além disso, nenhuma destas substâncias teve alteração na sua quantidade, sugerindo-se que a reação tenha alcançado o equilíbrio. Por esse motivo, pode se pressupor-se que a etapa lenta corresponderia a ciclização da propargilamina **58** para formação de quinolina **57**.

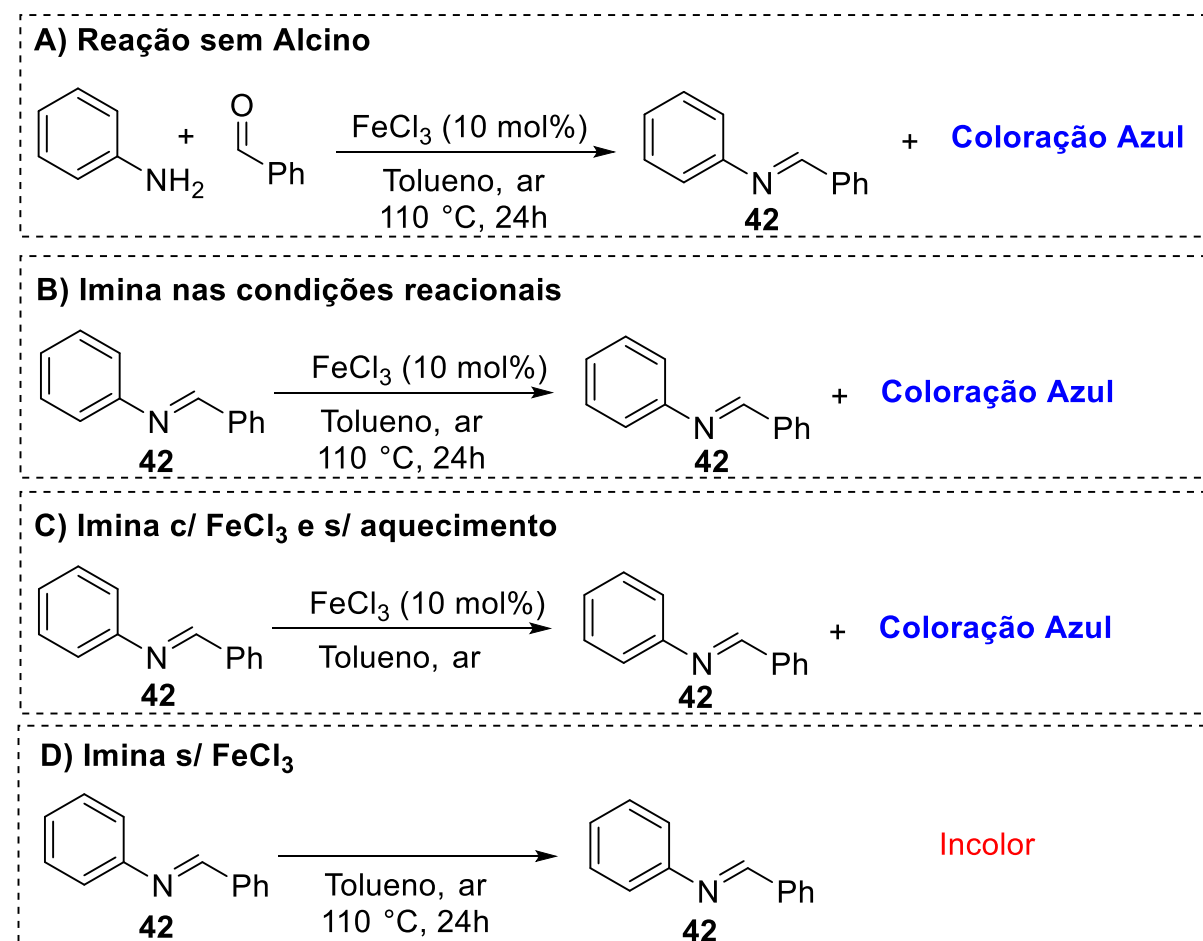
A curva de formação da quinolina **57** (FIGURA 2.3 – verde) apresentou um perfil parecido com a reação catalisada com Ferro, apenas com a diferença de atingir o máximo de formação de quinolina **57** em tempo reduzido (aproximadamente metade), entretanto seu rendimento também ficou em torno dos 50%.

Por fim, nesta reação também observada a formação da *N*-benzilnilina **49** (FIGURA 2.3 – azul), a qual atingiu um máximo em torno de 0,1 mmol por volta de 4 horas de reação. Essa quantidade observada foi um pouco menor que a obtida na reação com FeCl₃ (~0,2 mmol – FIGURA 2.2-azul). Possivelmente, o mesmo mecanismo sugerido deve atuar na sua formação (ESQUEMA 2.26).

2.3.7. Experimentos Controle

Com o objetivo de racionalizar a formação da *N*-benzilnilina **42** na reação, bem como conseguir entender a formação de outros subprodutos, foram feitos alguns experimentos controle variando-se as combinações de reagentes presentes na reação, além de algumas condições da reação.

No ESQUEMA 2.27 apresenta-se o primeiro conjunto de reações controle relacionadas com a presença da imina **42** na reação.



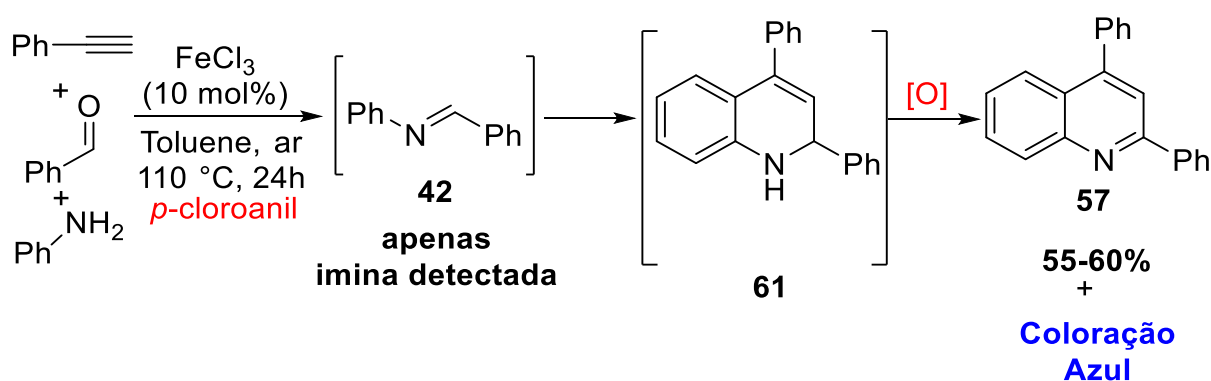
ESQUEMA 2.27. Reações controles relacionadas a presença da imina. A) Reação sem Adição de Fenilacetileno; B) Imina sintetizada nas condições da reação; C) Imina sintetizada na presença do catalisador e sem aquecimento; D) Imina sem catalisador.

A reação apresentada ESQUEMA 2.27A foi realizada misturando-se anilina com benzaldeído nas condições reacionais com catálise de FeCl₃, sem a adição de fenilacetileno. Como é sabido, a formação da imina **42** acontece através da mistura desses dois reagentes e, sob as condições reacionais, foi observada apenas a formação da imina **42**. Adicionalmente, observou-se a coloração azul durante e sua intensificação ao final da reação.

Com esse resultado, foi então realizada a reação partindo-se da imina **42** previamente sintetizada (ESQUEMA 2.27B). Desse modo, ao longo da reação e ao término, apenas foi observada a presença da imina **42** e a coloração azul na reação. Com estes dois primeiros experimentos, pode-se concluir que as condições reacionais não proporcionam a formação da *N*-benzilanilina sem que haja o dihidroquinolina **61** que leva a quinolina **57**. Além disso, as condições reacionais e a imina **42** podem estar relacionadas com a coloração observada.

Com o objetivo de verificar quais fatores favorecem a formação do produto azul: i) presença do FeCl_3 ou ii) aquecimento. Foram realizadas as reações sem aquecimento (ESQUEMA 2.27C) e sem o catalisador (ESQUEMA 2.27d). Desse modo, foi observado que a presença do catalisador é fundamental para a formação do subproduto azul. A presença do FeCl_3 tanto na reação com aquecimento (ESQUEMA 2.27B) quanto sem aquecimento (ESQUEMA 2.27C) resultaram na coloração azul. Portanto, o conjunto destes experimentos indicam a relação da imina **42** juntamente com a presença do FeCl_3 responsáveis pela origem da coloração azul da reação. Cabe ressaltar que os outros catalisadores testados não apresentaram tal coloração, o que reforça a necessidade da presença do FeCl_3 para a formação desses subprodutos.

Como mencionado anteriormente, a última etapa que leva a formação da quinolina **57** no mecanismo é uma oxidação. Essa etapa, como os resultados tem apontado, o consumo da própria imina **42** produz a *N*-benzilanilina **49** como subproduto (ESQUEMA 2.26). Sendo assim, na tentativa de verificar e entender se a oxidação, obrigatoriamente, ocorre com formação de *N*-Benzilanilina **49**, foi realizada a reação controle adicionando-se um oxidante (*p*-cloroanil) desde o início da reação (ESQUEMA 2.28).

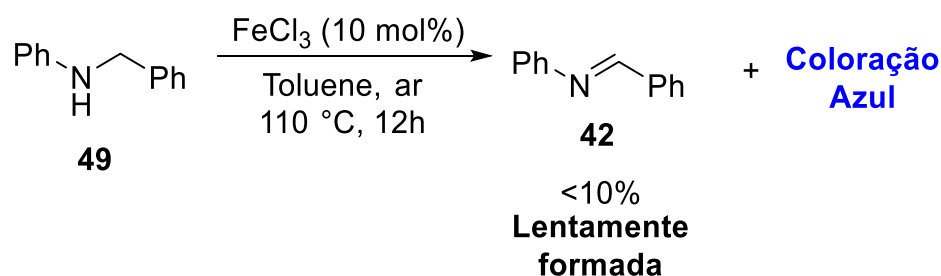


ESQUEMA 2.28. Reação multicomponente A3 para formação da quinolina **57** na presença de *p*-cloroanil (oxidante).

No experimento mostrado no ESQUEMA 2.28, a presença de um oxidante melhorou um pouco o rendimento da reação (55-60%). Entretanto, ao longo da reação apenas a imina **42** foi detectada, não sendo observada nenhuma quantidade da *N*-benzilanilina **49**. Dessa maneira, se a presença do oxidante fosse capaz de oxidar o intermediário **61** levando a formação da quinolina **57** e evitando-se a formação indesejada da amina **49**, teria sido observado um aumento significativo no rendimento da reação. Uma outra possibilidade seria a atuação do oxidante apenas

na oxidação da *N*-benzilamina, regenerando a imina no meio reacional tão rapidamente que não seria possível detectar através do método utilizado.

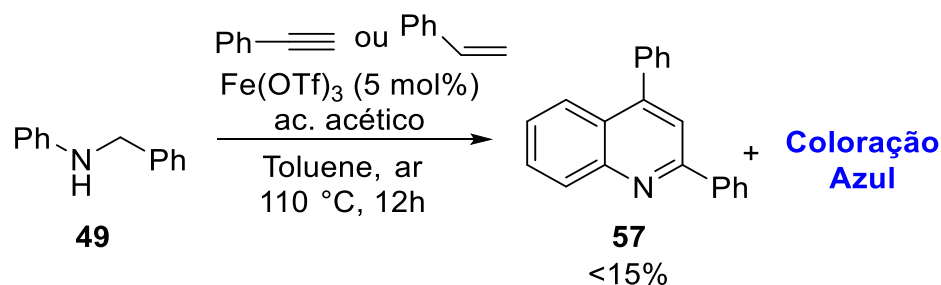
Portanto, uma outra possibilidade que justifique o balanço de massas desta reação é a formação de outros subprodutos que resultem na colocação azul da reação. Para tal, realizou-se um experimento submetendo apenas a *N*-benzilaminilina **49** nas condições reacionais (ESQUEMA 2.29), visto que artigos da literatura apontam que certos sais de ferro, como o FeCl_3 , estão associados a possibilidade reações de oxidação aeróbica¹³³.



ESQUEMA 2.29.. Tentativa de oxidação da *N*-Benzilaminilina na presença das condições de reação multicomponente catalisada por FeCl_3 .

Como pode ser visto no ESQUEMA 2.29, a catálise utilizando FeCl_3 resulta em uma pequena quantidade de imina **42** ao longo de qualquer instante reacional. Dois fatores podem ser apontados como responsáveis por essa baixa eficiência na oxidação: I) de fato o FeCl_3 , em condições aeróbicas, não é eficiente nesse processo ou II) conforme a imina **42** se produz, essa origina seus subprodutos que resultam na coloração azulada.

Diante desse contexto, foi encontrada uma metodologia que aponta que o $\text{Fe}(\text{OTf})_3$, associado com ácido acético, é mais eficiente em realizar a oxidação da *N*-Benzilaminilina **49**. Onde essa oxidação, pode ser aplicada *in situ* para gerar a imina **42** e produzir quinolinas¹⁵² – ESQUEMA 2.30.



ESQUEMA 2.30. Oxidação da *N*-Benzilaminilina *in situ* e formação da quinolina com alcinos ou alcenos.

Conforme mostrado no ESQUEMA 2.30 as tentativas de realização do protocolo de oxidação da amina **49** com $\text{Fe}(\text{OTf})_3$, em ácido acético, resultaram em rendimentos muito abaixo do esperado (<15%), mesmo utilizando-se um alcino e alceno para a formação de quinolinas **57**, conforme descrito pelo mesmo protocolo¹⁵².

2.3.8. Experimentos de MS/MS

Com objetivo detectar possíveis subprodutos não voláteis da reação, os quais não são detectados por GC/MS, foi selecionada uma alíquota em torno da metade do tempo reacional da reação catalisada por FeCl_3 (FIGURA 2.2) e essa foi analisada por ESI-MS/MS por infusão direta.

Na FIGURA 2.4, são mostrados os espectros obtidos de dois íons observados durante a realização do MS-SCAN.

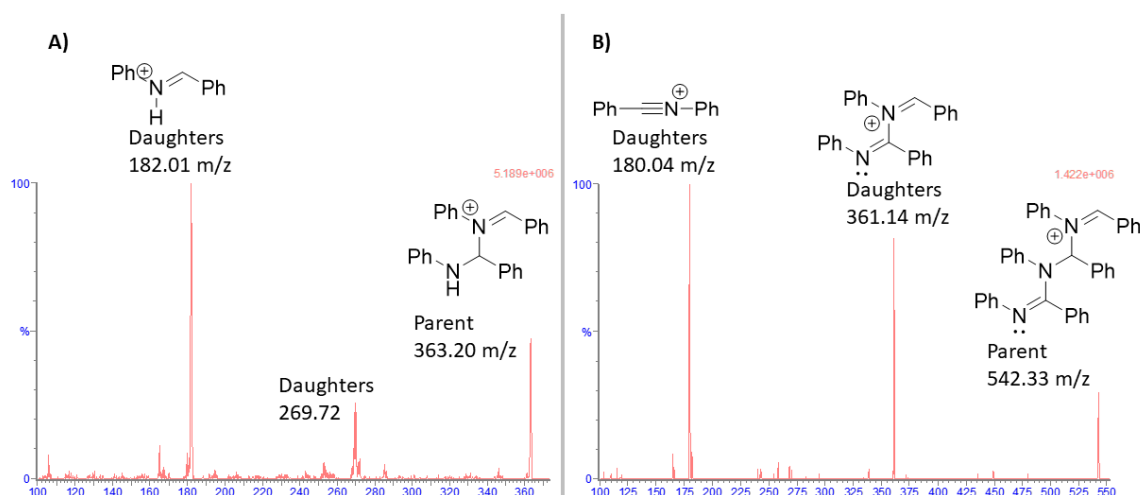
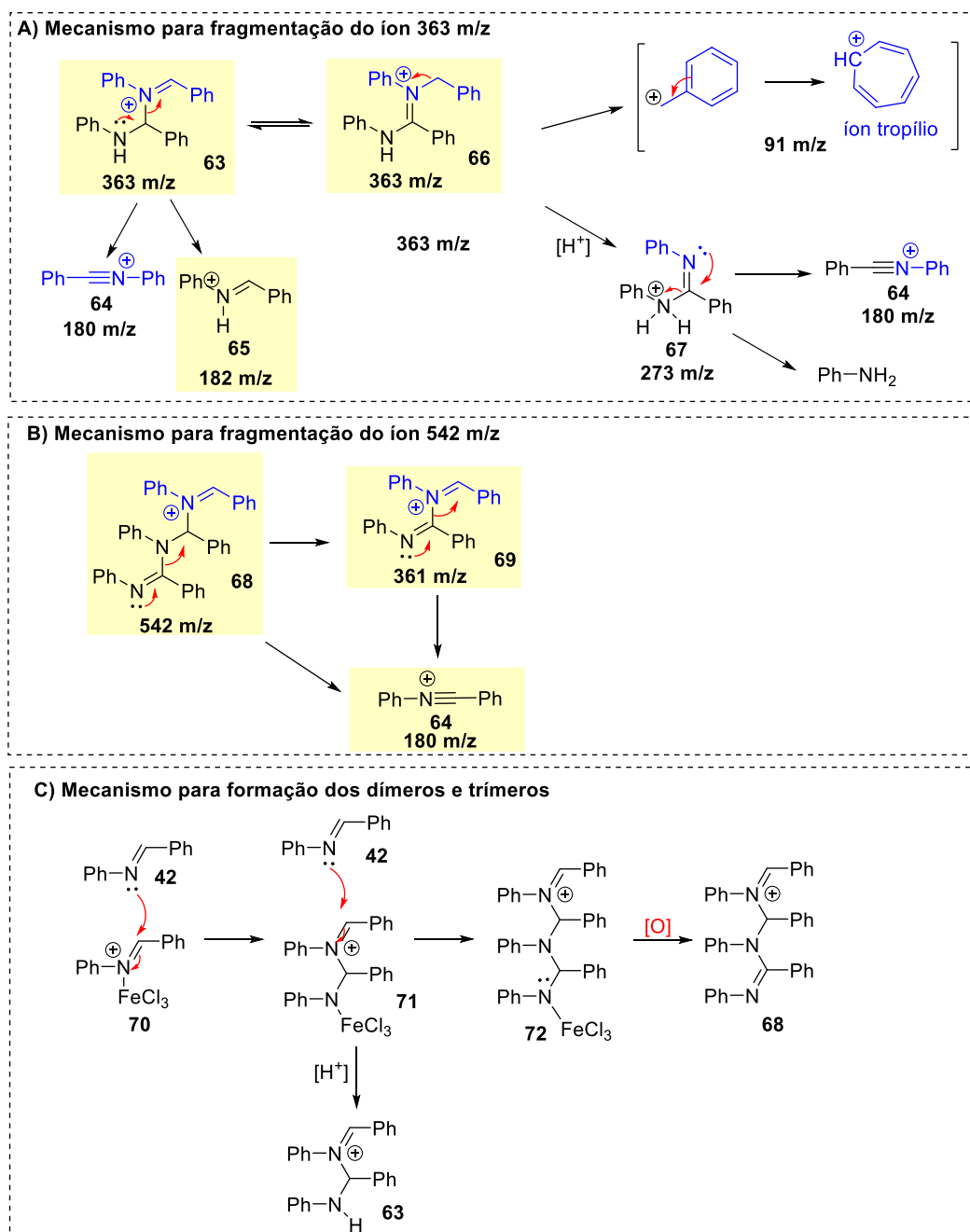


FIGURA 2.4. Espectros de MS/MS da “solução azul” obtida da reação A3 para preparo de quinolinas catalisada por FeCl_3 : (A) Fragmentos “filhos” do íon 363 m/z; (B) Fragmentos “filhos” do íon 542 m/z.

Os íons detectados foram 363,20 m/z (FIGURA 2.4A) e 542,33 m/z (FIGURA 2.4B).

Esses íons foram submetidos à fragmentação e análise no segundo detector de massas, onde foi possível observar os íons “filhos” desses íons selecionados de maior massa. Os fragmentos obtidos pelos experimentos de MS/MS podem ser

justificados através do mecanismo proposto no ESQUEMA 2.31.



ESQUEMA 2.31. Mecanismos de Fragmentação dos íons detectados no experimento de MS/MS: (A) 363 m/z e seus respectivos fragmentos; (B) 542 m/z e seus respectivos fragmentos; (C) mecanismo proposto para obtenção de dímeros e trímeros da imina.

Dessa maneira, no ESQUEMA 2.31A é proposta a fragmentação do íon **63** (363 m/z) através de uma quebra que origina o íon **64** (180 m/z) e o íon **65** (182 m/z), este último detectado em maior intensidade no espectro obtido. Seria também possível o equilíbrio entre **63** e **66**, ambos com 363 m/z, o qual se fragmenta com a perda de um cátion benzílico, originando o fragmento **67** (273 m/z). Esse íon **67** fragmenta-se pela perda de uma anilina, formando novamente o íon **64** (180 m/z).

No ESQUEMA 2.31B, é mostrada a fragmentação proposta para o íon **68** (542 m/z) formando o íon **64** (180 m/z) e **69** (361 m/z), esse se fragmenta em duas unidades do íon **64** (180 m/z), justificando a alta intensidade observada para esse íon.

Com os resultados observados pelos experimentos de MS/MS pode-se afirmar que as espécies observadas podem ser resultantes da dimerização (FIGURA 2.5 – espectro A) e trimerização (FIGURA 2.5 – espectro B) através da auto-condensação da imina **42**, conforme proposto no mecanismo mostrado no ESQUEMA 2.31c.

Lembrando que nos experimentos controles vistos no ESQUEMA 2.31 a presença da imina com o FeCl₃ origina a coloração azulada da reação. Desse modo, a proposta de mecanismo para a formação dos dímeros **63** e trímeros **68** (ESQUEMA 2.31C) leva em conta a presença obrigatória do FeCl₃, o qual cumpre o papel de ácido de Lewis, ativando a imina formando **70**. Em seguida, este íon imínio **70** sofre o ataque de outra unidade da mesma imina **42** formando o dímero **71**, que pode capturar um próton originando **63** (363 m/z). Na sequência, o íon imínio **71** pode sofrer a adição de mais uma unidade da imina **42**, resultando no trímero **72** que após a remoção do FeCl₃ leva ao íon **68** (542 m/z).

Foram realizadas algumas tentativas de se isolar e purificar esses subprodutos, que podem estar relacionados com a coloração azulada da reação. Foi possível isolar-se uma fração azul constituída de uma mistura de subprodutos vistas na placa cromatográfica. Entretanto, não foi possível encontrar condições satisfatórias para a purificação dessa mistura, visto a solubilidade desse material apenas em misturas muito polares de solventes como, por exemplo, misturas de acetato:metanol. Além de que quando aplicados em coluna cromatográfica essa mistura de subprodutos ficou muito retida na coluna. Quando se aumentou a polaridade da fase móvel, resultou-se em uma separação insatisfatória. Desse modo, não foi possível obter um espectro de RMN-¹H que fosse possível caracterizar alguma parte da amostra.

2.3.9. Cálculos Teóricos utilizando DFT

2.3.9.1. Mecanismo tipo-Povarov versus acetileno metálico

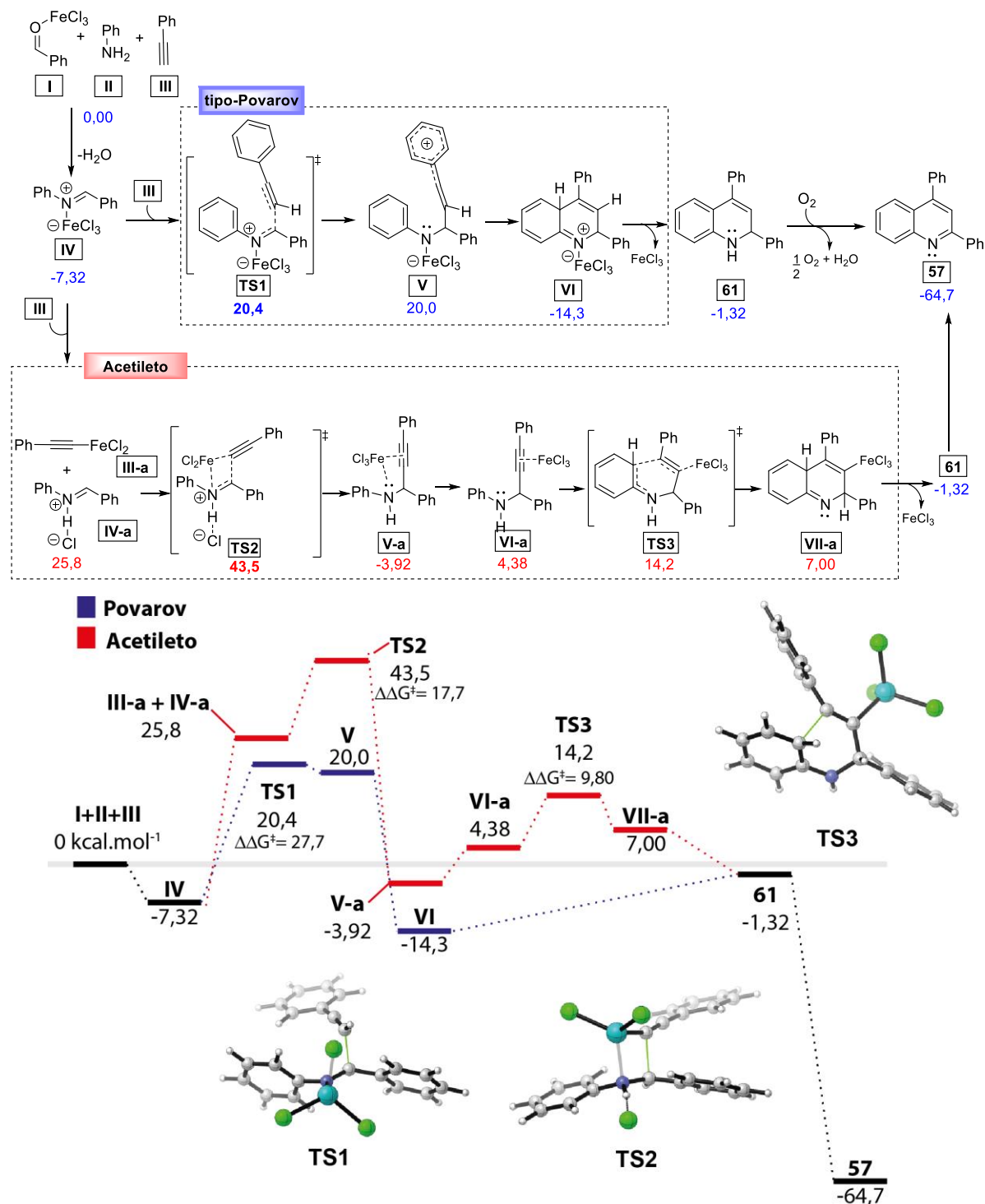
Cálculos de DFT foram realizados buscando-se mais evidências que sustentem o mecanismo tipo Povarov para a reação multicomponente A3 para preparo da quinolina **57** utilizando-se FeCl_3 .

No ESQUEMA 2.32 são mostrados os resultados obtidos através dos cálculos realizados, onde foram consideradas as duas propostas levantadas para o mecanismo. Nem todos os estados de transição foram caracterizados, sendo apenas os mais relevantes a formação de ligações C-C considerados.

O mecanismo se inicia com a reação espontânea entre o benzaldeído **I** e a anilina **II**, formando a imina complexada ao FeCl_3 **IV** e água onde são liberadas $7,32 \text{ kcal mol}^{-1}$ no processo. A seguir são possíveis duas formas de se incorporar o fenilacetileno: i) via mecanismo tipo Povarov **TS1** (azul) ou ii) formando-se acetileno metálico **III-a**.

No mecanismo tipo-Povarov, o fenilacetileno **III** insere-se ao carbono α ao nitrogênio da imina **IV**, visto que essa encontra-se ativada pela complexação com o ácido de Lewis (FeCl_3), o que favorece esse ataque. Essa etapa ocorre da primeira etapa uma cicloadição com formação de um estado de transição por etapas **TS1** com $+20,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ e barreira de $+27 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dessa maneira, é formada a primeira ligação covalente entre a imina **IV** e o fenilacetileno originando o intermediário **V** com $+20,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. É importante observar que após a formação dessa primeira ligação, a parte do intermediário **V** que corresponde ao fenilacetileno se reestrutura como um aleno, essa reestruturação é devida a estabilização do carbocátion originado da quebra de uma das ligações π da tripla do acetileno, essa estabilização ocorre pela ressonância do sistema aromático originária do fenilacetileno. Este estado de transição foi exaustivamente investigado buscando-se encontrar o processo concertado [4+2], não sendo encontrado em nenhuma de nossas tentativas. O intermediário **V** cicloisomeriza-se formando **VI**, sendo essa a segunda etapa de uma cicloadição por etapas, apontada pelos cálculos com preferência termodinâmica ($-14,3 \text{ kcal mol}^{-1}$). A seguir ocorre a saída do FeCl_3 e rearranjo de um próton da posição 4a do anel ao nitrogênio, formando **61** com aumento de energia relativa para $-1,32 \text{ kcal mol}^{-1}$. Por fim, ocorre a aromatização completa do sistema através da oxidação da reação com oxigênio (ou via imínium IV - não representado neste esquema), formando a quinolina **57** com grande estabilização da molécula, conforme apontado

pelos cálculos, indicado pela sua preferência termodinâmica para essa etapa (-64,7 kcal mol⁻¹).



ESQUEMA 2.32. Propostas para o mecanismo da reação multicomponente A3 para a formação da 2,4-difenil-quinolina catalisada por FeCl₃ e gráfico com as energias relativas para comparação: i) Tipo-Povarov (azul) e ii) Formação de acetileto metálicos (vermelho). Cálculos realizados em B3LYP/6-31+G(d,p) para (H,C,N e O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) // B3LYP/6-31+G(d,p) para (H, C, N e O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) e energias relativas em kcal mol⁻¹.

A seguir, na FIGURA 2.5 é exibido o IRC para a etapa de cicloadição que passa pelo estado de transição **TS1** de menor energia, o qual está relacionado

com a formação da primeira etapa da cicloadição. Como a energia do estado de transição **TS1** é extremamente próxima do intermediário **V** da cicloadição por etapas, suas estruturas serão muito semelhantes, conforme enunciado pelo postulado de Hammond-Leffer, resultando assim em um estado de transição “tardio”. Além disso, observa-se claramente a partir do **TS1** a formação dos respectivos intermediários.

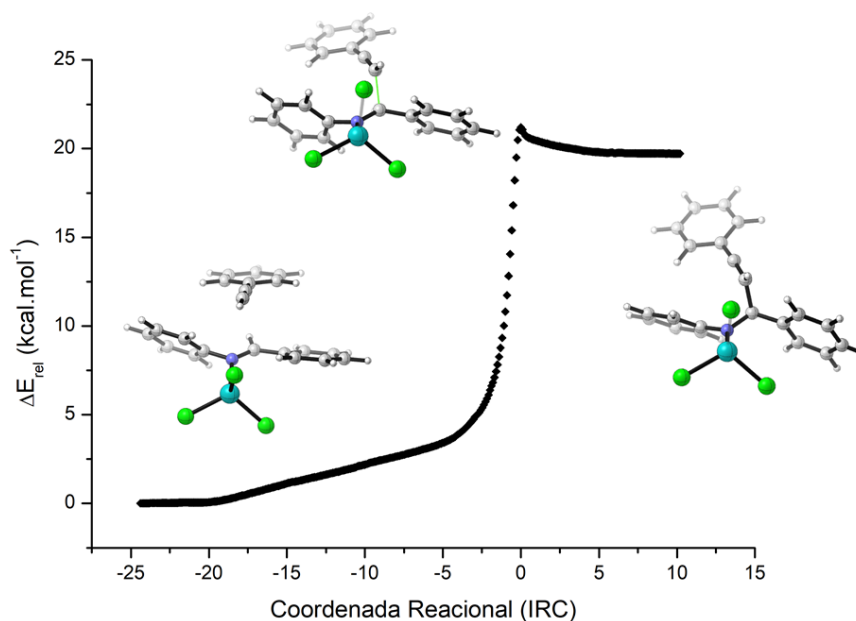


FIGURA 2.5. IRC para o TS1 do mecanismo tipo-Povarov: Reagentes são III e IV e o intermediário V é o produto dessa etapa.

A outra possibilidade para o percurso reacional seria a partir da formação da imina **IV** o mecanismo segue pela formação do acetilato de ferro **IV-a**, juntamente com o par iônico entre a imina protonada e um ânion cloreto **IV-a**, o qual é bem menos favorável que o caminho proposto anteriormente, onde essa etapa ocorre com ganho em energia de 25,8 kcal mol⁻¹. Nota-se que a etapa de formação do acetilato de ferro (**III-a** com **IV-a** já possui uma energia relativa maior que o **TS1** do mecanismo do tipo-Povarov. A seguir, o acetilato **III-a** ataca o par iônico da imina **IV-a** passando pela formação do estado de transição **TS2** alcançando a energia relativa de 43,5 kcal mol⁻¹ (barreira de 17,7 kcal mol⁻¹). Essas duas etapas são bem maiores em energia do que a etapa de cicloadição (**TS1** – 20,4 kcal mol⁻¹), conforme claramente explicitado no ESQUEMA 2.32. Esse fato justifica a preferência pelo mecanismo tipo-Povarov, em acordo com os experimentos isotópicos realizados.

A partir do **TS2** chega-se ao intermediário **V-a** através da formação da ligação entre a imina **IV-a** com o acetileno, resultando em queda na energia relativa

para $-3,92 \text{ Kcal.mol}^{-1}$. O intermediário **V-a** possui uma estrutura onde o ferro se encontra ligado ao sistema π da tripla ligação e do nitrogênio. Cabe ressaltar, que adotou-se apenas acetileto com a complexação realizada na extremidade do alcino, ao invés de complexos π -complexados, visto que há evidências experimentais na literatura que mostram que quando acetiletos são formados com ferro isso ocorre apenas com a desprotonação do alcino¹⁴³.

Na FIGURA 2.6 é mostrado o IRC obtido para o estado de transição **TS2**, formado a partir da reação do acetileto metálico **III-a** e a imina **IV-a**. Primeiramente, observa-se um estado de transição com perfil precoce, visto usa energia mais próxima aos reagentes, consequentemente com semelhança estrutural entre ambos. Após a formação da ligação σ , que leva ao intermediário **V-a**, ocorre uma reestruturação da angulação em torno do átomo do carbono sp da extremidade do acetileto e, simultaneamente, o FeCl_2 ligado a esse carbono sp vai se complexando ao nitrogênio e ao cloreto, resultando no intermediário **V-a** onde a ligação tripla retorna aos 180 graus ideais.

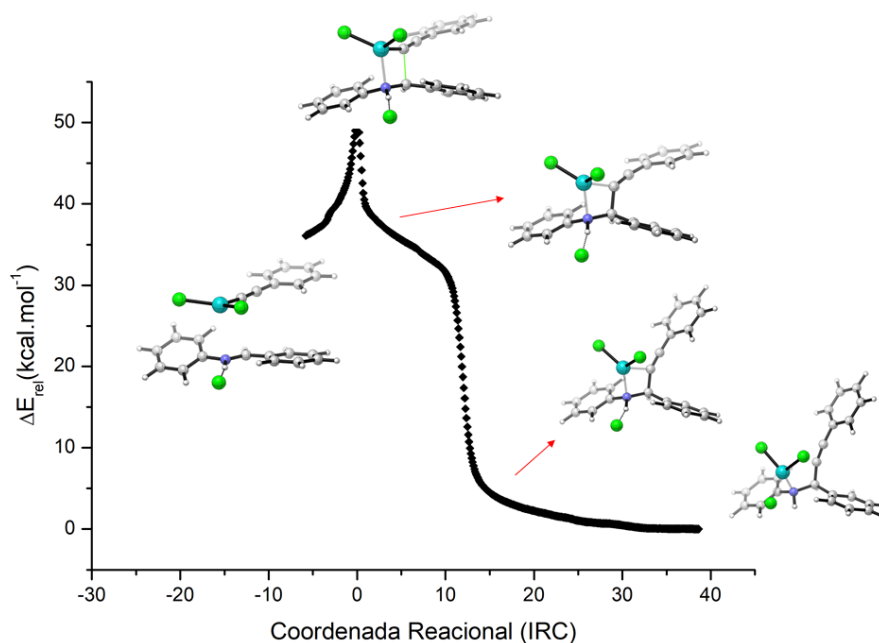


FIGURA 2.6. IRC para o **TS2** do mecanismo via formação de acetiletos metálicos, através da transformação entre **III-a** e **IV-a**, levando ao intermediário **V-a**. Destacando-se também, algumas estruturas relacionadas a reorganização ocorrida entre o **TS2** e o intermediário **V-a**.

Essa distorção ocorrida no sistema π do carbono sp da extremidade, durante o **TS2** (FIGURA 2.6), pode sugerir o motivo pela elevada energia encontrada para esse estado de transição, tornando-o desfavorecido. Além disso, pode-se observar que o IRC resultou na formação dos respectivos intermediários. Outro

aspecto observado, foi que à medida que a nova ligação C-C se forma entre o acetileto metálico e a imina, o cloreto (contra-íon) retorna ao metal, resultando no intermediário **V-a**. Isso pode ocorrer devido ao acetileto deixar de disponibilizar a densidade eletrônica ao ferro(III), pois formou-se a nova ligação C-C, fazendo com que o cloreto seja a única espécie disponível para doar elétrons ao ferro(III).

O mecanismo prossegue pelo giro da ligação σ recém-formada do intermediário **V-a**. Desse modo, ocorre uma necessária mudança conformacional em que a tripla se aproxima do anel aromático ao qual sofrerá um ataque do anel aromático, mantendo-se coordenada ao FeCl_3 , resultando na estrutura **VI-a** com a energia relativa de $4,38 \text{ kcal mol}^{-1}$. A seguir, ocorre a etapa de cicloisomerização, supostamente ativado pela tripla ligação com o ferro, resultando na formação da segunda ligação C-C via **TS3** com respectiva energia de $14,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ e barreira de $9,80 \text{ Kcal.mol}^{-1}$.

Na FIGURA 2.7 é mostrado o IRC da etapa de cicloisomerização do intermediário **VI-a**, passando pelo estado de transição **TS3** e formando o intermediário **VII-a**.

Após o **TS3** chega-se ao intermediário **VII-a**, onde observa-se uma energia relativa de $7,00 \text{ kcal mol}^{-1}$. Comparativamente, após o fechamento do ciclo no mecanismo tipo-Povarov, foi obtido o intermediário **VI** cuja energia relativa observada foi de $-14,3 \text{ kcal mol}^{-1}$.

A seguir, subsequente rearranjo de próton temos a formação do intermediário **61** que, em seguida, é oxidado resultando na formação do produto. Essas duas últimas estruturas são idênticas as mencionadas nas respectivas etapas do mecanismo tipo-Povarov.

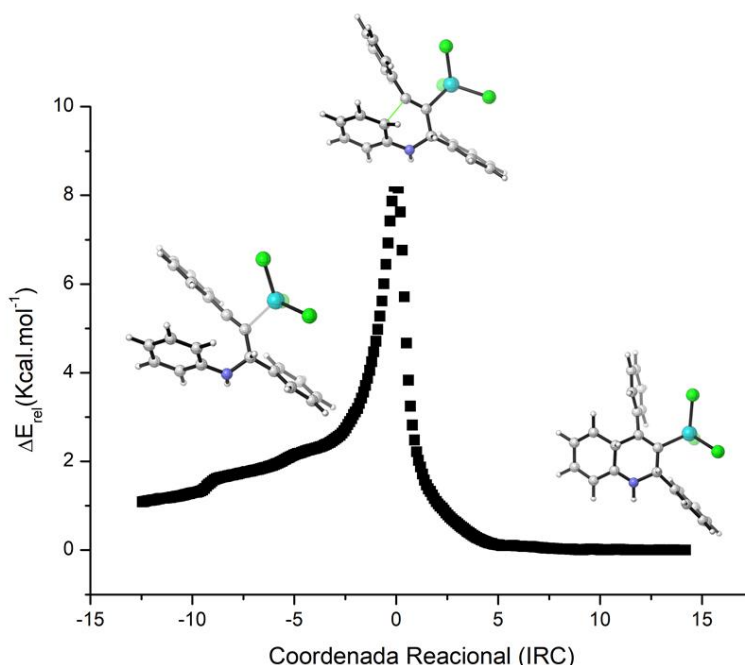


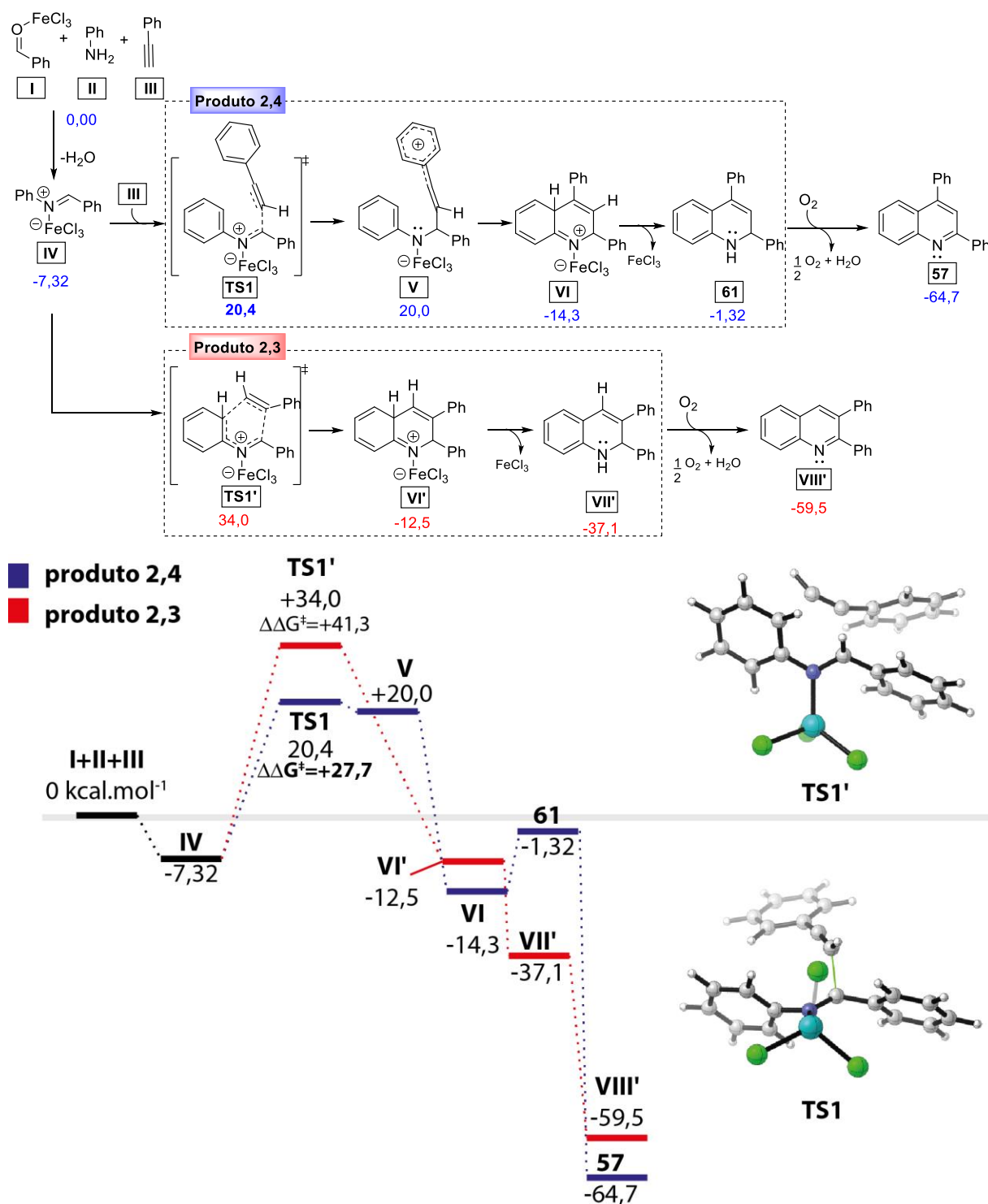
FIGURA 2.7. IRC para o TS3 etapa de cicloisomerização do intermediário **VI-a** formando a segunda ligação do anel e resultando no intermediário **VII-a**.

2.3.9.2. Regiosseletividade da cicloadição

Como temos visto nos conjuntos de resultados, vários indícios vêm apontando que a reação multicomponente A3 deve passar por um mecanismo de cicloadição quando catalisada por FeCl_3 . Embora o regioisômero-2,3 não tenha sido observado durante a reação, esse teoricamente seria possível pela inversão da face de entrada do fenilacetileno (ou imina), conforme podemos ver no mecanismo exibido no ESQUEMA 2.33 (vermelho).

A formação da 2,3-difenilquinolina acontece caso a reação passasse pelo estado de transição **TS1'**, onde o fenilacetileno muda a sua orientação de entrada a imina **IV** tornando o processo uma cicloadição (4+2) concertada com uma energia relativa de 34 kcal mol^{-1} e barreira de $41,3 \text{ Kcal.mol}^{-1}$.

A seguir, é formado o intermediário **VI'** o qual possui as duas ligações do ciclo formadas e resulta em uma energia relativa de $-12,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Comparativamente, o intermediário **VI** observado no mecanismo do produto-2,4 possui energia relativa de $-14,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Desse modo, a 2,4-difenilquinolina em formação passa pelo intermediário **VI** que, além de possuir menor energia que o **VI'**, resulta de um estado de transição com menor energia. Sendo assim, os cálculos apontam um processo favorecido tanto termodinamico quanto cinético.



ESQUEMA 2.33. Mecanismos calculados para a obtenção da 2,4-difenil-quinolina (vermelho) e 2,3-difenil-quinolina (azul) através de cicloadição catalisada por FeCl₃. Cálculos realizados em B3LYP/6-31+G(d,p) para (H,C,N e O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) // B3LYP/6-31+G(d,p) para (H,C,N e O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) e energias relativas em kcal mol⁻¹.

A partir do intermediário VI' o curso reacional segue-se com transferência de próton ao nitrogênio, estabelecendo a aromaticidade de um dos anéis e liberando o FeCl₃, formando o intermediário VII'. Essa etapa ocorre com redução na energia relativa (-37,1 kcal mol⁻¹). Por fim, a última etapa resultada da oxidação do

intermediário **VII'** através do oxigênio molecular, formando a 2,3-difenilquinolina com energia relativa de $-59,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Embora sejam próximas as energias entre os dois regioisômeros, os cálculos apontam o produto 2,4 sendo termodinamicamente mais estável, supostamente devido a proximidade entre os grupos fenila nas posições 2,3 da quinolina.

A seguir, é mostrado o IRC obtido para o estado de transição **TS1'** relacionado a formação do regioisômero-2,3 - FIGURA 2.8. Claramente pode-se notar a formação de um estado de transição da natureza concertadao.

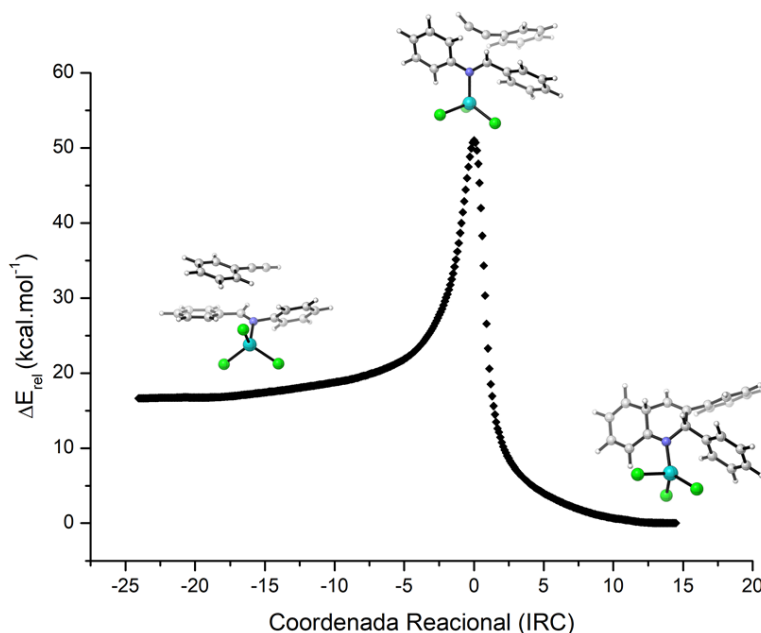


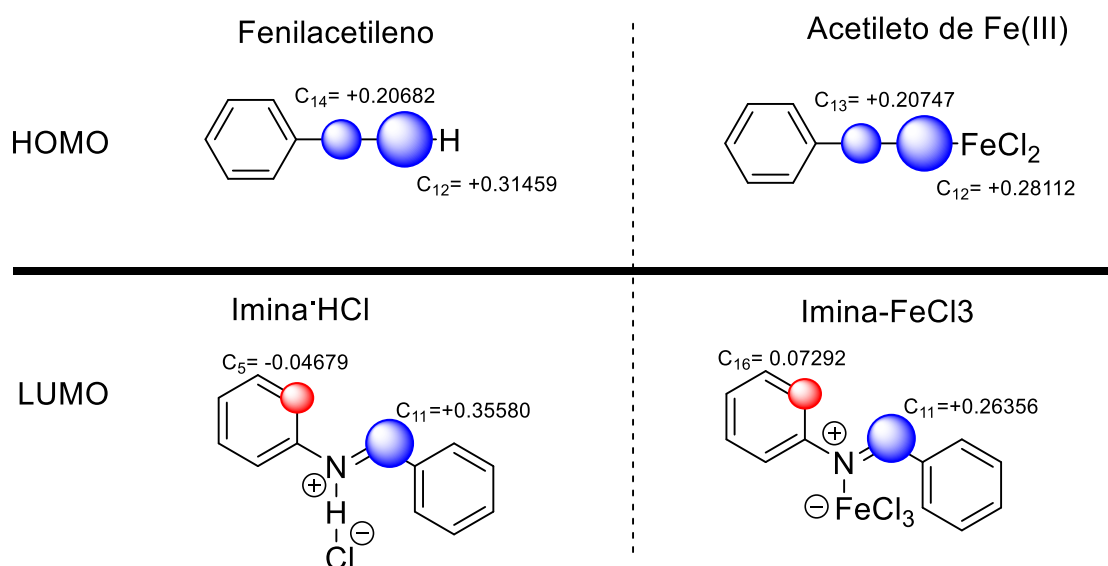
FIGURA 2.8. IRC calculado para a formação da 2,3-difenilquinolina.

Como foi possível observar, a regioseletividade pode ser facilmente explicada pelos fatores energéticos e governam os estados de transição que levam os respectivos isômeros possíveis para a reação.

De um outro ponto de vista, a análise dos coeficientes dos orbitais de fronteira nos reagentes pode ser utilizado para explicar os fatores eletrônicos que regem a reatividade dessa transformação. Diante disso, foram feitos cálculos da população dos orbitais de Kohn–Sham utilizando DFT para a imina ativada com FeCl_3 ou HCl , fenilacetileno e acetileno de ferro(III) - ESQUEMA 2.34.

No ESQUEMA 2.34, em ambos os valores calculados para coeficientes dos orbitais LUMO obtidos, para as diferentes iminas ativadas, demonstraram coeficientes maiores no α -nitrogênio (C11) com valores de +0,358 para ativação com HCl e +0,264 para a imina complexada ao FeCl_3 . Já os valores encontrados no mesmo

orbital LUMO para o outro sítio reativo, localizado ao C5 e C16 no anel aromático dos respectivos intermediários, foram de -0,047 e -0,073. Conforme mencionado, os maiores coeficientes estão presentes na posição α -nitrogênio, justificando a posição preferencial para o ataque nucleofílico ocorre nesse átomo, bem como o tipo de mecanismo por etapas observado nas cicloadições que levam ao produto 2,4-substituído **57**.



ESQUEMA 2.34. Coeficientes dos orbital dq calculados por DFT para os intermediários reativos das reações multicomponentes A3 catalisadas por FeCl_3 .

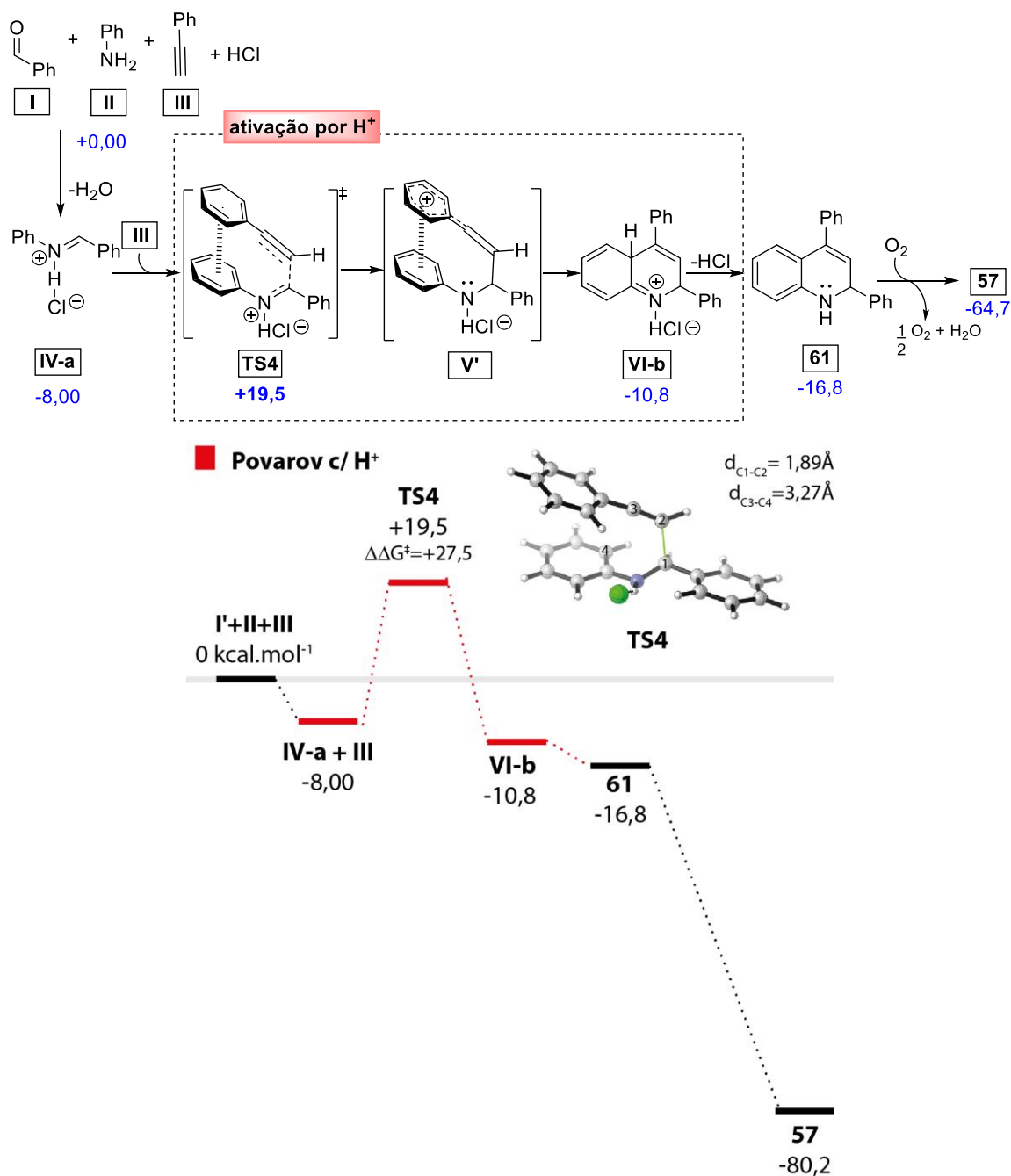
Adicionalmente, os valores obtidos para os coeficientes dos orbitais HOMO do fenilacetileno e de seu respectivo acetileto de ferro(III) são mostrados na parte superior do ESQUEMA 2.34. A análise do coeficientes mostram que, em ambas as espécies, foram obtidos os maiores coeficientes orbitales no carbono sp ligado ao átomo de hidrogênio (C12), sendo seus valores de +0,315 para o fenilacetileno e +0,281. Já o carbono adjacente no sistema π foi observado valores de coeficientes de +0,207 para o fenilacetileno e +0,208 para o acetileto. Desse modo, é possível correlacionar a orientação dos orbitais HOMO e LUMO e a regioseletividade da reação.

2.3.9.3. Catálise ativada por ácido de Bronsted (próton)

Tendo em mente que o FeCl_3 em presença de água pode ocasionar a formação de ácido clorídrico no meio, foram feitos cálculos de DFT considerando a possibilidade de HCl também atuar como catalisador para essa reação ESQUEMA 2.35. Nesses cálculos realizados, foram calculadas as etapas envolvendo o

mecanismo para a reação multicomponente de preparo da 2,4-difenilquinolina utilizando como catalisador o ácido clorídrico. Essa consideração pode ser extrapolada para catalisadores que atuem como fonte de próton, como por exemplo, a montmorilonita K10, também investigada neste trabalho.

No mecanismo apresentado no ESQUEMA 3.35, a primeira etapa constitui-se da formação da imina partindo-se do benzaldeído **I** e anilina **II** na presença do ácido, resultando na imina com seu contra-íon de HCl **IV-a** com $-8,00 \text{ kcal mol}^{-1}$. A seguir, foi encontrado o estado de transição **TS4** para a cicloadição entre a imina **IV-a** com $19,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ de energia relativa e barreira de $27,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Sendo esse valor muito próximo a respectiva barreira obtida para a reação catalisada com ferro ($20,7 \text{ kcal mol}^{-1}$). O estado de transição **TS4** obtido também não foi concertado formando um possível intermediário (seta vermelha – FIGURA 2.9), a qual passa por um rápido processo de fechamento pelo ataque do sistema aromático, formando assim o intermediário **VI-b** com energia relativa de $-10,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Desse modo, destaca-se nesse coordenada reacional calculada a aparição de um “ombro” no gráfico do IRC (FIGURA 2.9), referente a formação do intermediário **V'**. Esse intermediário corresponde a formação da primeira ligação do produto de cicloadição, onde esse tipo de espécie é bastante comum em processos de alta assincronicidade, e possivelmente em duas etapas, onde as distâncias observadas nas ligações que se formando nessas espécies transientes são bem distintas ($1,9 \text{ \AA}$ e $3,2 \text{ \AA}$ – ESQUEMA 2.35), podendo levar a formação de intermediários de tempo de vida muito curtos.



ESQUEMA 2.35. Mecanismos calculados para a obtenção da 2,4-difenil-Quinolina (vermelho) e 2,3-difenil-quinolina (azul) através de cicloadição catalisada por HCl. Cálculos realizados em B3LYP/6-31+G(d,p) para (H,C,N e O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) // B3LYP/6-31+G(d,p) para (H,C,N e O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) e Energias relativas em Kcal.mol⁻¹.

A partir do intermediário V', a cicloadição por etapas prossegue com a formação da segunda ligação, resultando na formação de **VI-b**. Conforme é mostrado na FIGURA 2.9, esse ponto corresponde a estabilização do intermediário **VI-b**. A seguir, ocorre o rearranjo de próton localizado na posição 5a do anel aromático para o nitrogênio e saída do HCl, que atuava como contra-íon, formando o intermediário **61** com -16,8 kcal mol⁻¹. Por fim, a 2,4-difenilquinolína **57** é obtida após a oxidação de **61** com queda na sua energia para -80,2 kcal mol⁻¹.

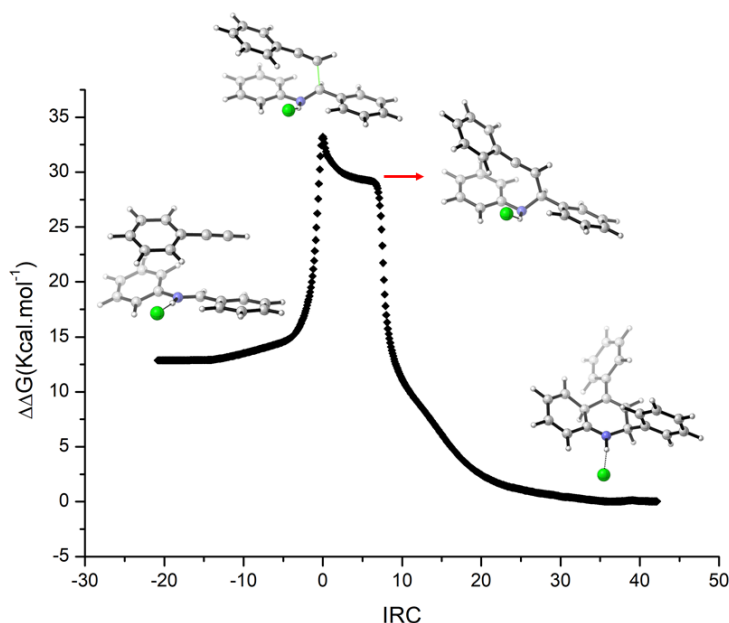
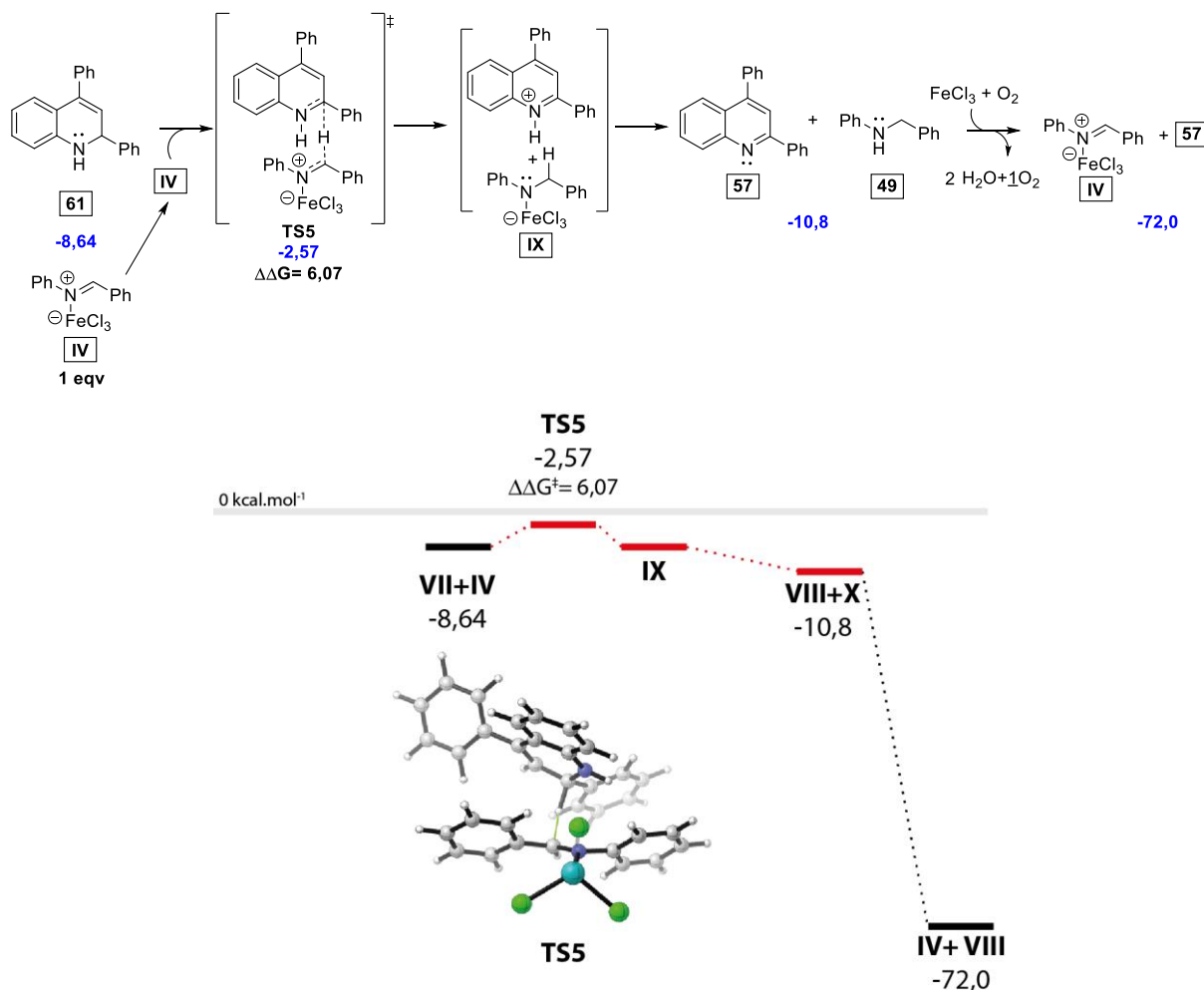


FIGURA 2.9. IRC obtido para o TS4 da reação de cicloadição catalisada por HCl para preparo de 2,4-difenilquinolina através de método multicomponente.

2.3.9.4. Cálculos para etapa de formação da *N*-Benzilanilina

Conforme visto anteriormente nos experimentos cinéticos foi observada a formação da *N*-Benzilanilina ao longo das reações multicomponente A3 para o prepara da 2,4-difenilquinolina tanto na presença de FeCl_3 quanto com $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (FIGURA 2.2 e 2.3). Conforme descrito na literatura¹²⁶, a formação da *N*-benzilanilina **49** durante essa reação pode ocorrer pela transferência de hidreto da dihidroquinolina **61** para a imina **IV** como forma de promover a oxidação necessária à aromatização do sistema heterocíclico resultando na formação da respectiva quinolina substituída, conforme visto anteriormente no ESQUEMA 2.26. Diante desse contexto, foram executados alguns cálculos visando entender como esse mecanismo de transferência de hidreto pode ocorrer ao longo da reação multicomponente em questão – ESQUEMA 2.36.



ESQUEMA 2.36. Mecanismo calculado para a etapa de oxidação da 2,4-difenil-quinolina **VIII** através da oxidação do intermediário **VII** via transferência de hidreto para **IV**, passando por **TS5**. Cálculos realizados em B3LYP/6-31+G(d,p) para (H,C,N e O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) // B3LYP/6-31+G(d,p) para (H,C,N e O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) e Energias relativas em Kcal.mol⁻¹, sendo considerada a energia inicial desde os reagente (Aldeído, anilina e alcino).

No ESQUEMA 2.36, é mostrada a etapa de transferência de hidreto que parte do intermediário **61** com um equivalente adicional da imina **IV** (-8,64 kcal mol⁻¹), sendo obtido através dos cálculos o **TS5** (-2,57 kcal mol⁻¹). Por este estado de transição (**TS5**) ocorre a transferência do hidreto ao carbono α -nitrogênio da imina **IV**, com uma barreira bem pequena de energia em torno de 6,07 kcal mol⁻¹, alcançando os intermediários carregados em **IX**, conforme pode ser visto no IRC – FIGURA 2.10.

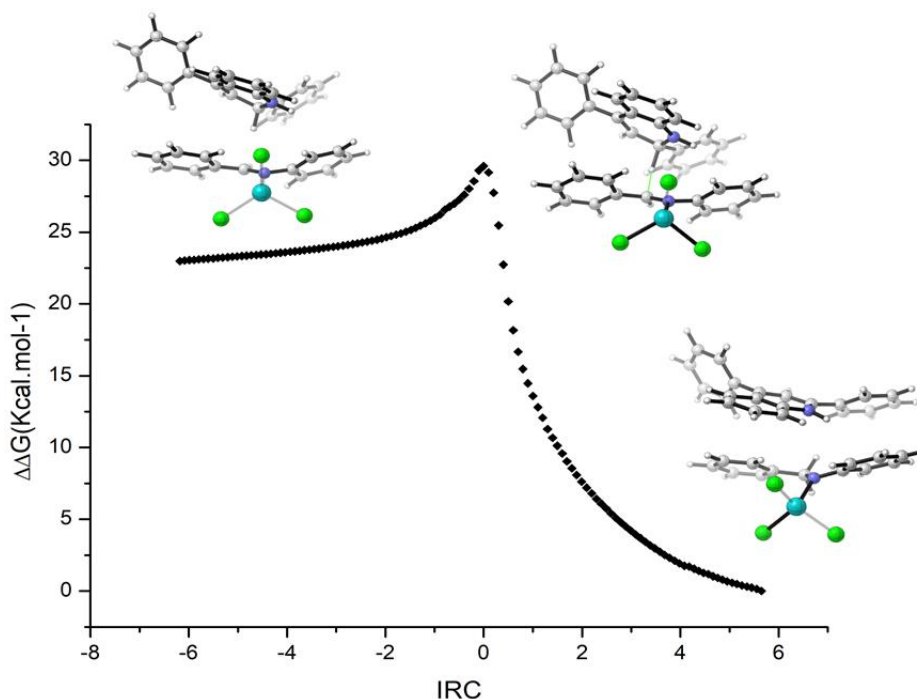


FIGURA 2.10. IRC obtido para o TS4 da reação de cicloadição catalisada por HCl para preparo de 2,4-difenilquinolina através de método multicomponente.

A obtenção da amina por etapas se segue através da transferência de um próton da quinolina protonada em **IX** para o intermediário que precede a amina em **IX**, resultando na *N*-benzilanilina **49** e na quinolina **57** ($-10,8 \text{ kcal mol}^{-1}$). A seguir ocorre a oxidação da *N*-benzilanilina **49** para a imina **IV**, onde somado a energia da quinolina **57**, foi obtida uma energia final de $-72,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Desse modo, a *N*-benzilanilina **49** sendo oxidada pode retornar ao início da reação, realizando a cicloadição (4+2) tipo-Povarov ou atuar oxidando outra unidade intermediário **61** – ESQUEMA 2.36.

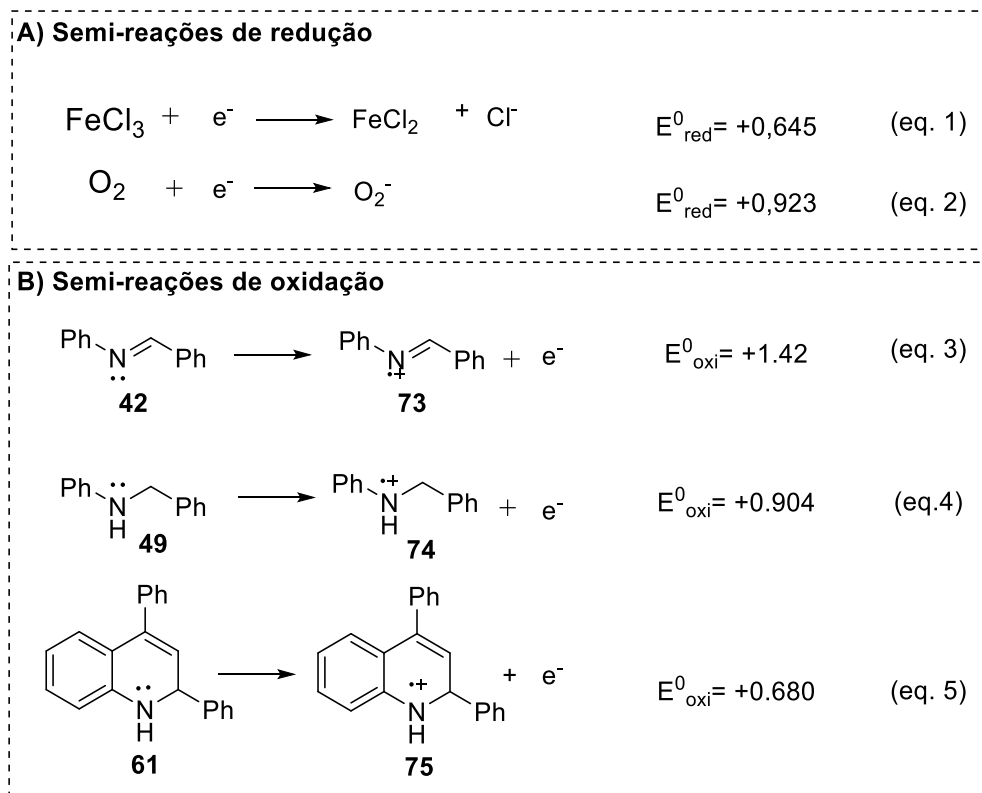
2.3.9.5. Cálculos envolvendo as etapas oxidativas

Tendo em vista a formação da *N*-Benzilanilina em todas as reações estudadas, e esse subproduto estar associado com o processo oxidativo que leva a formação da 2,4-difenilquinolina **57**, decidiu-se investigar os processos oxidativos usando o DFT. Cabe ressaltar que, no melhor de nosso conhecimento, nenhum trabalho da literatura explorou os aspectos oxidativos envolvidos na formação das quinolinas estudadas nessa tese.

Nessa etapa, foram realizados alguns cálculos utilizando DFT com intuito de estimar as tendências de certas espécies em participar de processos de

“single elétron transfer (SET)”. Para isso foi utilizada a abordagem descrita por Nicewicz e col¹⁵³ onde torna-se possível estimar o potencial redox de espécies e processos que envolvam SET. Maiores detalhes são descritos na parte experimental desse texto.

No ESQUEMA 2.37 são exibidos os valores calculados dos potenciais redox para as espécies possivelmente envolvidas na referida etapa de oxidação.



ESQUEMA 2.37. Potenciais Padrão calculados por DFT. (A) Semireações de redução. (B) Semi-reações de oxidação.

De modo geral, os cálculos mostram que todos os processos redox têm certa espontaneidade, visto seus potenciais calculados positivos. Entretanto, nosso intuito é estimar preferências na reatividade, frente a possibilidade de processos competitivos entre essas espécies redox.

Comparando-se os resultados obtidos no ESQUEMA 2.37, mostrados nas equações 1 e 2, é possível apontar que o oxigênio tem uma maior tendência em se reduzir e formar o íon superóxido (+0,923 V) do que o FeCl₃ passando para FeCl₂ e liberação de um cloreto (+0,645 V).

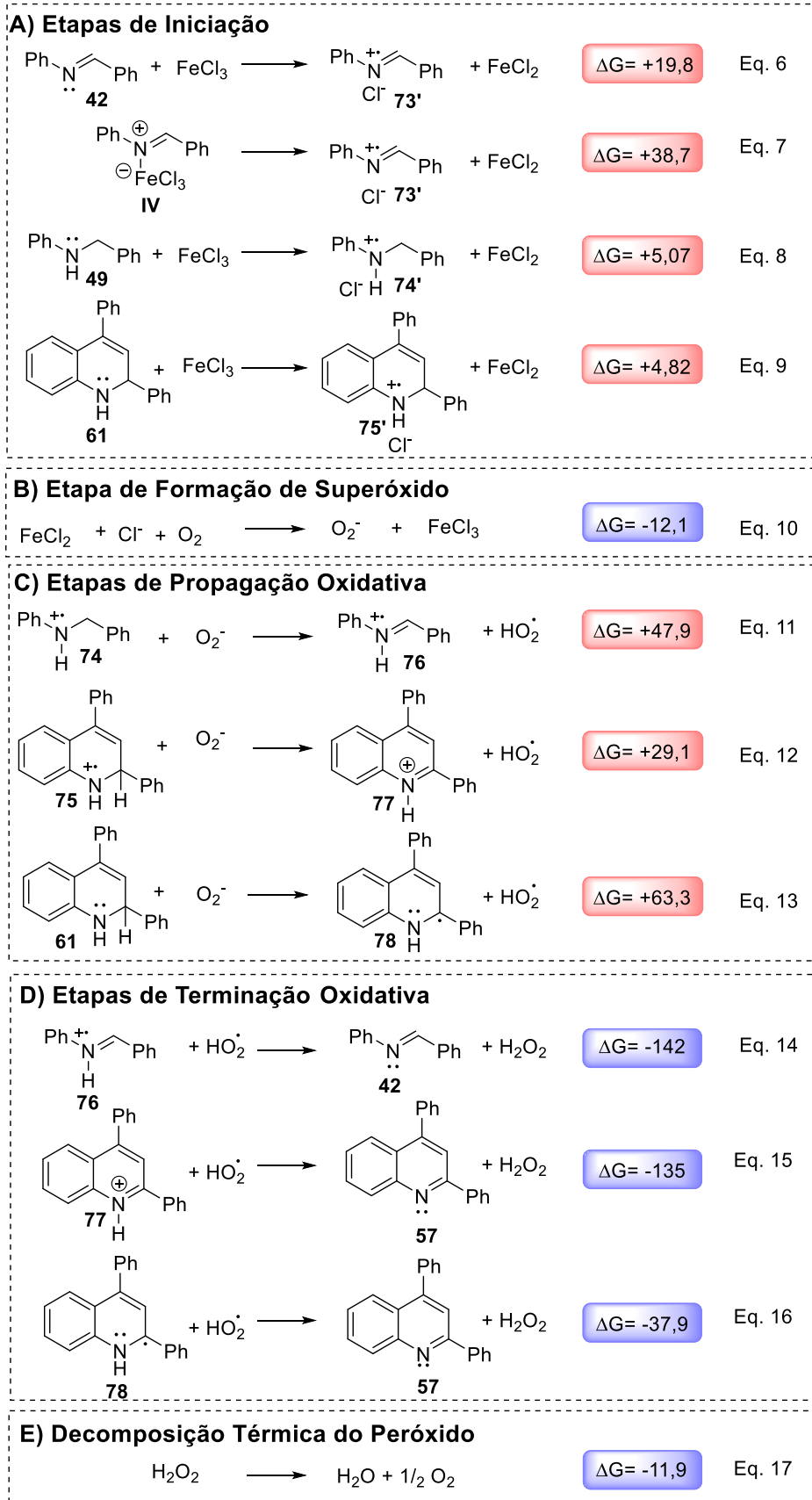
Por outro lado, no conjunto de semi-reações de oxidação (ESQUEMA 2.37 – eq. 3 a 4) são mostrados os valores obtidos para os potenciais calculados da

imina **42** (eq. 3), *N*-benzilanilina **49** (eq. 4) e da dihidroquinolina **61** (eq. 5). Em termos gerais, os valores positivos desses potenciais apontam sua espontaneidade. Mas a imina **42** (+1,42 V - eq. 3) quanto a *N*-benzilanilina **49** (+0,904 - eq. 4) possuem potenciais maiores que a dihidroquinolina **61** (+0,680 V - eq. 5). Esse conjunto de resultados sugere o porquê se observa a formação da *N*-benzilanilina **49** como subproduto nos experimentos feitos, visto a menor tendência do intermediário dihidroquinolina **61** em se oxidar na presença apenas de oxigênio e espécies relacionadas.

Com esses resultados em mãos dos potenciais calculados em acetonitrila, planejamos alguns cálculos para ver a viabilidade desses processos oxidativos em tolueno, uma vez que esse é o solvente usado no método estudado.

2.3.9.6. Cálculos das etapas oxidativas radicalares

Baseados nos cálculos mostrados na seção anterior, há possibilidades de as espécies envolvidas estarem participando de processos oxidativos radicalares envolvendo reações iniciadas por processos de transferência de elétrons^{154,155} (*SET* – *single electron transfer*) mediados pela presença do catalisador de ferro e oxigênio. Essa característica reativa proporcionada pelo FeCl₃, seria uma vantagem metodológica caso a atuação do catalisador possibilite esse tipo de oxidação durante a formação de quinolinas^{92,133}, ou conforme visto em exemplos de ativação CH promovidas por FeCl₃ a partir de aminas em condições aeróbicas¹⁵⁶. Desse modo, foram realizados alguns cálculos de DFT para cada possível etapa oxidativa envolvendo as espécies química presentes na reação multicomponente estudada, considerando o tolueno como solvente, conforme é mostrado no ESQUEMA 2.38.



ESQUEMA 2.38. Cálculo das possíveis etapas envolvidas oxidativas do processo de produção de quinolinas, com as etapas: A) iniciação; B) formação de superóxido; C) Propagação; D) terminação oxidativa e E) decomposição térmica do peróxido. Em azul são indicados processos espontâneos e em vermelho os não espontâneos.

No ESQUEMA 2.38A são mostrados os resultados para quatro possíveis etapas de iniciação do processo radicalar. A eq. 6 mostra que o processo de formação do radical imínio **73'** e FeCl_2 a partir da imina **42**, em presença de FeCl_3 , ocorre através de um processo endergônico ($\Delta G = 19,8 \text{ kcal mol}^{-1}$). Na eq. 7 mostra a reação anterior ocorrendo a partir do complexo formado entre a imina e FeCl_3 **IV**, onde os cálculos apontam um processo ainda mais endergônico ($\Delta G = 38,7 \text{ kcal mol}^{-1}$) que o anterior. A seguir, na Eq. 8 mostra-se a formação do cátion radical aminium **74'** a partir da *N*-benzilanilina **49** com FeCl_3 , onde esse processo também exibiu perfil endergônico ($\Delta G = 5,07 \text{ kcal mol}^{-1}$). Por fim, a última etapa de iniciação que foi considerada seria o intermediário dihidroquinolínico **61** (eq. 9) para formar seu respectivo cátion radical aminio **75'**, na presença de FeCl_3 ($\Delta G = 4,82 \text{ kcal mol}^{-1}$). De todas essas possíveis etapas as que ocorrem com menor variação de energia livre são as duas últimas (eq. 8 e 9).

Embora processos endergônicos, em geral, não sejam termodinamicamente favoráveis, esses podem ocorrer quando encontram-se acoplados por processos altamente exergônicos. Isso torna-se possível pois, aplicando-se a lei de Hess, o processo global envolvendo etapas iniciais endergônicas é direcionado à minimização de energia que o processo exergônico proporciona na sequência. Esse tipo de acoplamento de etapas endergônicas com exergônicas é muito comum em sistemas biológicos, como por exemplo na síntese de proteínas¹⁵⁷.

Desse modo, as reações propostas no ESQUEMA 2.38A nas eq. 6 e 7 quando combinadas com a reação de produção do superóxido (ESQUEMA 2.38B) são capazes de fornecer um possível sistema inicial de reações acopladas que combinadas resultam em ainda em um processo endergônico. Assim, a eq. 8 ($\Delta G = 5,07 \text{ kcal mol}^{-1}$) combinada com a eq. 10 ($\Delta G = -12,1 \text{ kcal mol}^{-1}$) fornece um processo exergônico para produção de superóxido e cátion radical da *N*-benzilanilina **74'** ($\Delta G_{\text{total}} = -7,01 \text{ kcal mol}^{-1}$). E a outra possibilidade seria a combinação da eq. 9 ($\Delta G = -4,82 \text{ kcal mol}^{-1}$) e eq. 10 ($\Delta G = -12,1 \text{ kcal mol}^{-1}$).

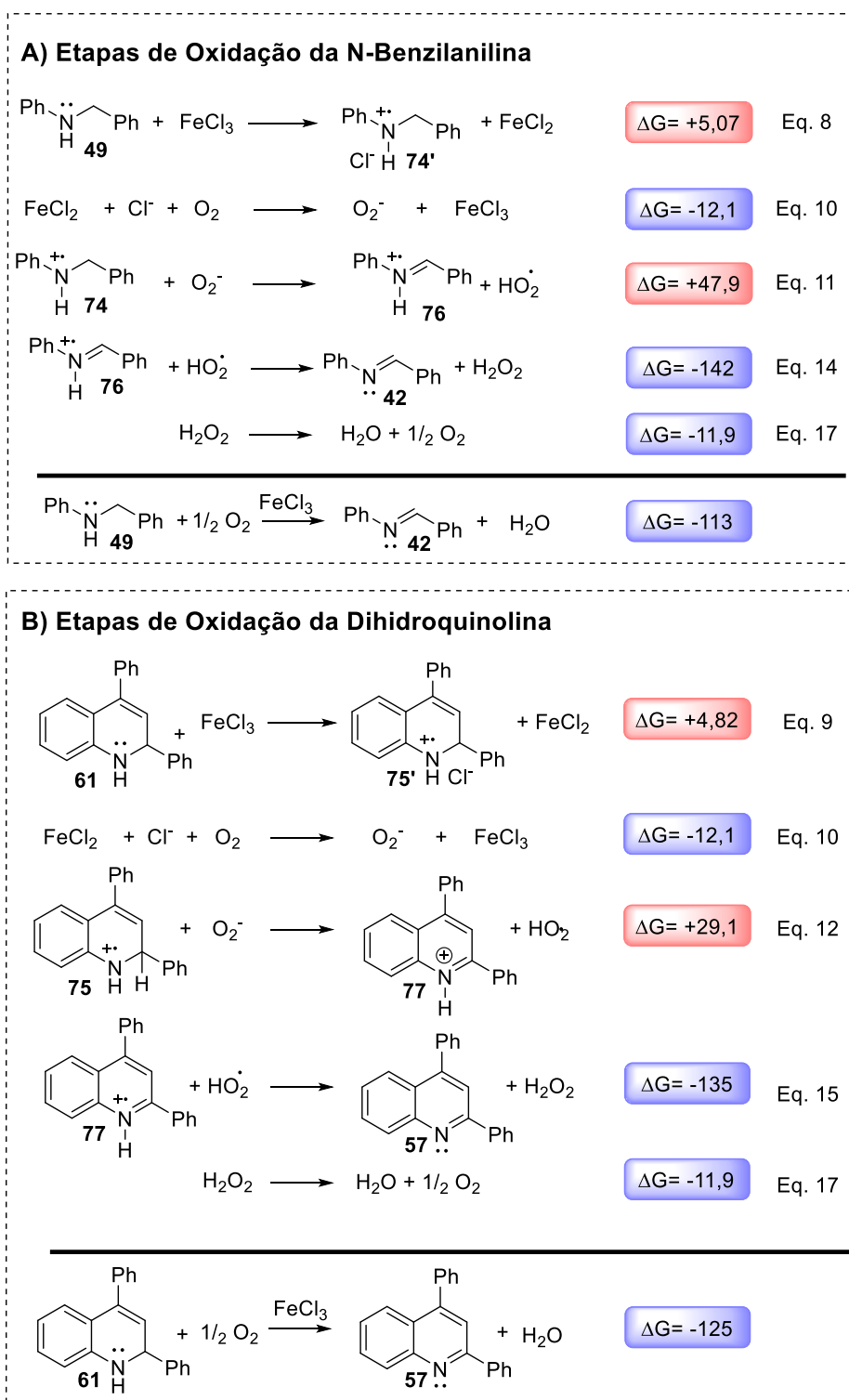
No ESQUEMA 2.38C são mostrados os processos de propagação oxidativa, onde os cátions radicais ou intermediários do processo são oxidados pelo íon superóxido, formados anteriormente. Na eq. 11 o cátion radical **75** é formado a partir da oxidação com íon superóxido resultando na abstração de um hidrogênio do cátion radical imínio **76** e hidroperóxido (eq. 11), essa etapa ocorre de maneira

endergônica ($\Delta G = 47,9 \text{ kcal mol}^{-1}$). Na eq. 12 mostra-se a abstração de hidrogênio radicalar do intermediário cátion radical dihidroquinolínico **75**, por meio do íon superóxido, essa etapa também ocorre de maneira endergônica ($\Delta G = 29,1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Por fim, seria possível a abstração de hidrogênio radicalar diretamente do intermediário dihidroquinolínico **61** (eq. 13) com superóxido, resultando na formação do radical neutro da dihidroquinolina **78** (eq. 13), essa etapa ocorre de maneira endergônica ($\Delta G = 63,3 \text{ kcal mol}^{-1}$). Do mesmo modo que foi sugerido nas etapas iniciais desses processos oxidativos, estas etapas comentadas no ESQUEMA 2.38C por serem endergônicas, podem ocorrer se estiverem acopladas a etapas altamente exergônicas.

No ESQUEMA 2.38D são mostradas as etapas de terminação oxidativa, as quais resultam na formação dos produtos finais da oxidação do processo. Na eq. 14 ocorre a abstração do último hidrogênio do cátion radical da *N*-benzilnilina **76**, resultando na formação da imina **42** e peróxido de hidrogênio ($\Delta G = -142 \text{ kcal mol}^{-1}$). Na eq. 15 é formada a quinolina **57** e peróxido de hidrogênio através da abstração do último hidrogênio do cátion radical dihidroquinolínico ($\Delta G = -135 \text{ kcal mol}^{-1}$). E por fim, na eq. 16 ocorre a abstração do último hidrogênio do radical neutro **78**, levando a formação da quinolina **57** e peróxido de hidrogênio ($\Delta G = -37 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Combinando-se as respectivas equações, tem-se processos com as energias livres totais considerando as duas etapas: i) Eq. 11 e Eq. 14 ($\Delta G_{\text{total}} = -95,4 \text{ kcal mol}^{-1}$); ii) Eq. 13 e Eq. 15 ($\Delta G_{\text{total}} = -105,9 \text{ kcal mol}^{-1}$); iii) Eq. 13 e Eq. 16 ($\Delta G_{\text{total}} = 25,4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Dessas combinações mostradas, apenas a iii fornece um processo endergônico, o qual não seria espontâneo ($\Delta G_{\text{total}} > 0$). Por fim, as etapas de terminação consideradas no ESQUEMA 2.37D produzem peróxido de hidrogênio, o qual em condições de aquecimento sofre decomposição térmica (ESQUEMA 2.38E).

Desse modo, sugere-se que seriam possíveis termodinamicamente os processos envolvendo a combinação, em sequência, das seguintes equações químicas: i) Eq. 8, Eq. 10, Eq. 11, Eq. 14 e Eq. 17; e ii) Eq. 9, Eq. 10, Eq. 12 e Eq. 15 e Eq. 17, conforme ilustrado a seguir no ESQUEMA 3.39.



ESQUEMA 2.39. A) etapas de oxidação da N-Benzilanilina e B) etapas de oxidação da dihidroquinolina. Cálculos realizados em B3LYP/6-31+G(d,p) para (H,C,N e O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) // B3LYP/6-31+G(d,p) para (H,C,N e O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) e Energias livres de Gibbs em Kcal.mol⁻¹.

Assim, os processos de oxidação da N-benzilamina (ESQUEMA 2.39A) e da dihidroquinolina (ESQUEMA 2.39B) podem ser apontados como possíveis

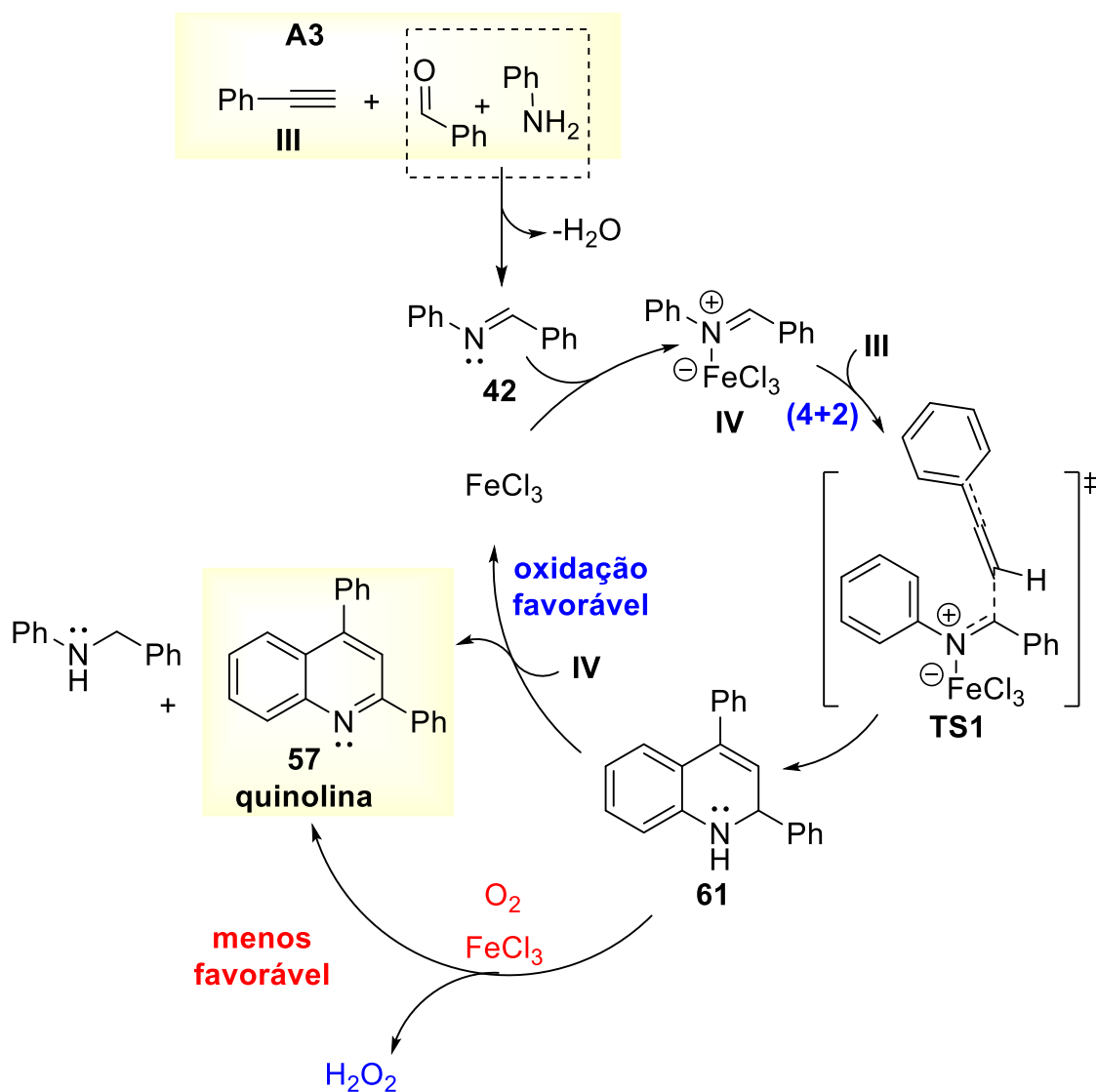
processos oxidativos espontâneos durante a reação, pois resultam em na redução DG ao longo do processo todo.

Através da teoria de Marcus tentou-se realizar cálculos para estimar as energias de estado de transição para cada uma dessas etapas, porém esses cálculos tiveram diversos problemas em suas convergências, impossibilitando sua concretização. Entretanto, alguns autores apontam que a equação de Marcus quando aplicada a processos endergônicos pode resultar em valores superestimados de energias de estado de transição¹⁵⁸, onde esses estados de transição na realidade possuem energias de ativação próximas aos valores de ΔG da etapa¹⁵⁸, onde esses valores para as energias de ativação podem ficar na faixa de 7 a 14 kcal mol⁻¹ em processos de transferência de elétrons (*SET*)¹⁵⁹. Assim como existe relato de processos envolvendo SET que podem ocorrer através de um mecanismo sem barreira de energia¹⁶⁰.

2.3.10. Proposta de mecanismo

Os experimentos de marcação isotópica, acompanhamento cinético, reações controle juntamente com a análise computacional apontam para a proposta de mecanismo mostrado no ESQUEMA 2.40. A reação multicomponente A3 se inicia a partir da formação da imina **42**, a qual coordena-se prontamente ao FeCl₃ tornando-se a imina ativa **IV**. Em seguida, ocorre a cicloadição por (4+2) tipo-Povarov entre **IV** e **III**, processo esse que ocorre por etapas através do **TS1** produzindo a dihidroquinolina **61**, após algumas etapas. A partir do intermediário **61** torna-se mais favorável a própria imina **IV** atuar na oxidação de **61**, através de um processo de transferência de hidreto, resultando na formação da quinolina **57** e o subproduto *N*-benzilanilina **49**. Os cálculos não descartam a possibilidade do O₂, juntamente com FeCl₃, em realizar a mesma oxidação, embora as etapas iniciais do processo *SET* tenham sido apontados como endergônicos. Experimentalmente, os estudos cinéticos mostraram que há um grande acúmulo da *N*-Benzilanilina **49**. Essa pode ser oxidada novamente a imina **42** através do mesmo tipo de processo *SET* com O₂ e FeCl₃, embora experimentalmente verificou-se esse processo ser lento. Paralelamente, tanto a imina **42** quanto a *N*-benzilanilina em presença de FeCl₃ sofrem processos de formação de dímeros e trímeros, conforme sugeridos por experimentos de ESI-MS/MS. Adicionalmente, em nenhum instante da reação foi

observada a presença da propargilamina **58**, bem como, os estudos isotópicos dessa reação com fenilacetileno deuterado demonstram a não formação de acetiletos de ferro.



ESQUEMA 2.40. Proposta final de mecanismo baseada nos resultados teórico-experimentais.

2.4. Conclusões

Nesse trabalho, foram apresentadas evidências inéditas que apoiam o caminho preferencial “tipo-Povarov” nas condições catalíticas empregando-se FeCl_3 e K-10 para formação de quinolinas 2,4-substituídas através de estratégias multicomponentes do tipo A3 (aldeído-amina-alcino).

Os estudos isotópicos mostram alta retenção do átomo de deutério nos casos mencionados acima, demonstrando a baixa ou total preferência destas reações não formarem acetiletos, nessas condições. Porém, protocolos que utilizam $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ ou YCl_3 apresentam total ou parcial perda do isótopo, respectivamente. Resultados esses que reforçam nossa proposta de mecanismo.

Estudos cinéticos, para o protocolo reacional com FeCl_3 , sustentam a nossa proposta mecanística, visto que não se observou a formação da propargilamina durante os experimentos cinéticos. No acompanhamento reacional observou-se indícios de que a própria imina, formada na reação, é responsável pela etapa oxidativa. A propargilamina foi observada durante os experimentos com $\text{Cu}(\text{OTf})_2$,

Cálculos realizados em DFT mostraram a preferência energética do mecanismo “tipo-Povarov” frente ao mecanismo de acoplamento por inserção do acetileto metálico, revelando detalhes sobre o comportamento das espécies envolvidas em cada mecanismo. Cálculos também apontaram a imina como preferida para realizar a etapa oxidativa que leva a formação de quinolinas, onde os processos envolvendo oxigênio e radicais são observados como sendo menos espontâneo, justificando o rendimento mediano desses processos e a lenta oxidação da *N*-Benzilanilina, detecta durante todas as reações.

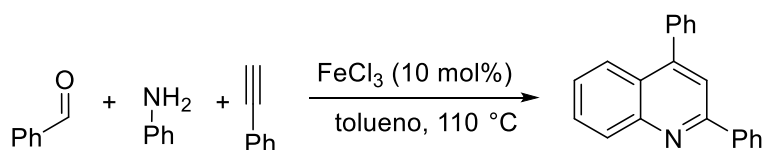
2.5. Parte Experimental

2.5.1. Procedimentos gerais para as reações, purificações e caracterizações

As reações descritas a seguir foram feitas utilizando-se benzaldeído e anilina recém destilados. Foi utilizado o fenilacetileno da marca Sigma-Aldrich e para os estudos isotópicos esse foi adquirido na sua forma deuterada em ampolas de 1 mL. O FeCl_3 , $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ e YCl_3 , ambos anidros, foram adquiridos da marca Sigma-Aldrich em frascos de 1g e armazenados em dessecador. O montmorilonito K-10 foi adquirido da marca Sigma-Aldrich em frasco de 100g. Tolueno usado nas reações foi destilado e armazenado em peneira molecular (4 mesh). Para reações com diclorometano, esse foi seco em presença de hidreto de cálcio, sob atmosfera inerte em sistema de refluxo. O clorofórmio e 1,2-dicloroetano utilizado foi da marca Sigma-Aldrich. Etanol e Metanol foram adquiridos da marca Synth e grau P.a.. Quando necessário, as reações foram monitoradas por Cromatografia de Camada Delgada (CCD, Supelco/Sigma-Aldrich, matriz de sílica gel, suporte de alumínio, com indicador fluorescente na região de 254 nm e 340 nm, e espessura de 200 μm). As placas foram preparadas com 2-10 cm de largura e 4 cm de comprimento para eluição do solvente. Foram utilizados como reveladores a solução de ácido fosfomolibdico e vanilina. As purificações por cromatográfica de coluna “flash” foram realizadas com sílica gel de 60 \AA . Na maioria dos casos, o sistema de eluente foi feito com misturas de Hexano e Acetato de Etila recém destilados. As moléculas sintetizadas foram caracterizadas por RMN- ^1H com amostras preparadas com em torno de 7 mg em 500 μL de CDCl_3 . Os espectros foram obtidos em um equipamento Bruker modelo AVANCE III de 9.4 Tesla (400 MHz para frequência do hidrogênio), equipado com carrossel automático de amostras e sonda BBFO com ATMA[®] de 5 mm. Espectro de COSY realizado no mesmo equipamento e condições. Análises utilizando GC-MS foram realizadas em equipamento da marca Shimadzu constituído de cromatógrafo gasoso modelo GC-2010 Plus acoplado ao espectrômetro de massas modelo QP-2010SE contendo analisador de íons do tipo quadrupolo e ionização por impacto de elétrons (EI). O equipamento conta com injetor capilar do tipo split/splitless, sendo as amostradas injetadas por auto injetor modelo AOC-20i. As análises foram realizadas em coluna da marca Shimadzu modelo SH-Rtx-5MS (5% de difenil/95% dimetil-polisiloxano) de dimensões (30m x 0,25 mm x 0,25 μm). Utilizou-se como gás de arraste Hélio 5.0 adquirido da White Martins. O

equipamento utilizado para tal finalidade foi um cromatógrafo de fluido supercrítico da marca Waters modelo ACQUITY UPC² acoplado a um detector de espectrometria de massas da mesma marca e modelo Xevo TQD. As análises foram realizadas no método de infusão direta ao espectrômetro de massas com método de ionização por ESI-positivo, utilizando uma alíquota de 1 µL da amostra reacional diluídos em 1 mL de solução de metanol contendo 0,1% de ácido fórmico. A amostra foi inicialmente submetida ao modo scan e depois os íons de interesse foram selecionados para otimização de seus parâmetros e aquisição do espectro do tipo “daughters” (MS/MS).

2.5.2. Procedimento para síntese através da reação multicomponente A3 para preparo das 2,4-difenil-quinolinas utilizando FeCl₃¹³³



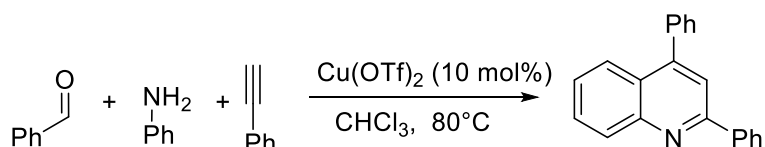
Foi adicionado FeCl₃ (16,2 mg; 0,1 mmol) em um balão contendo 1 mL de tolueno. Em seguida, foram adicionados o aldeído (104 µL; 1,00 mmol), a anilina (0,096 µL; 1,05 mmol) e o fenilacetileno (168 µL; 1,5 mmol) sob atmosfera ambiente. A mistura foi agitada à 110 °C por 24h, e ao final a reação apresentou coloração azulada. Após esse período, a reação foi resfriada até a temperatura ambiente e filtrada em pequena coluna cromatográfica com CH₂Cl₂. Após evaporação em pressão reduzida, o bruto da reação foi purificado em coluna cromatográfica utilizando como eluente hexano:acetato de etila (20:1) fornecendo a 2,4-difenil-quinolina como um sólido branco-amarelado com rendimentos na faixa de 50-60% (140-170 mg), rendimento por GC-MS: 53% (145 mg). Em escalas maiores para essa reação, é possível realizar a recristalização do material bruto, após filtração em coluna, utilizando-se etanol ou hexano como solvente, sendo obtido 45% de rendimento (126 mg) após recristalização do material por 3 vezes consecutivas. RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 8,25 (dd, *J* = 8,3, 1,0 Hz, 1H); 8,22 – 8,19 (m, 2H); 7,91 (dd, *J* = 8,4, 1,7 Hz, 1H); 7,82 (s, 1H); 7,73 (ddd, *J* = 8,4, 6,8, 1,4 Hz, 1H); 7,60 – 7,43 (m, 10H).

Estudo isotópico: realizado utilizando o procedimento anterior com Fenilacetileno-D. Após reação o produto foi purificado seguindo o mesmo

procedimento e seu espectro de RMN-H foi analisado para determinação da razão entre produto H/D.

Estudo Cinético: Para a realização do acompanhamento cinético a mesma reação foi executada em escala de 5 mmol.

2.5.3. Procedimento para síntese através da reação multicomponente A3 para preparo das 2,4-difenil-quinolinas utilizando $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ ¹⁶¹

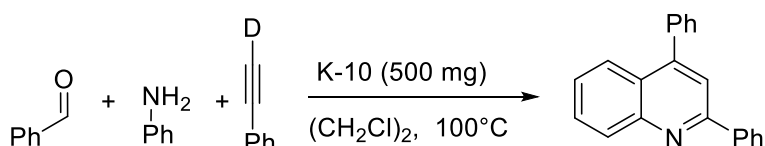


Em um balão de fundo redondo foi adicionado 5 mol% de $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (18,1 mg), seguido de 1 mL de CHCl_3 , anilina (92 μL ; 1 mmol), benzaldeído (122 μL ; 1,2 mmol), fenilacetileno (132 μL ; 1,2 mmol). A reação foi agitada e mantida a 80 °C por um período de 12 h. Após esse período, a reação possuía um aspecto amarelado-translucido tendo sido resfriada até a temperatura ambiente e aplicada no topo da coluna cromatográfica para purificação, essa sendo feita seguindo as condições de separação descritas anteriormente. A 2,4-difenil-quinolina foi obtida como um sólido branco-amarelado com rendimento medido por GC-MS de 48% (135 mg).

Estudo isotópico: realizado utilizando o procedimento anterior com Fenilacetileno-D. Após término da reação, o produto foi purificado seguindo o mesmo procedimento e seu espectro de RMN-H foi analisado para determinação da razão entre produto H/D.

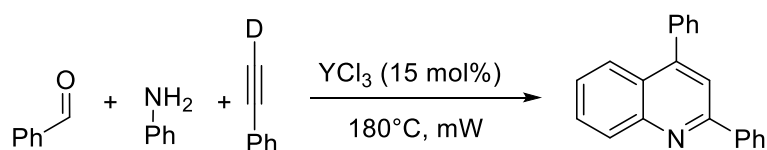
Estudo Cinético: Para a realização do acompanhamento cinético a mesma reação foi executada em escala de 5 mmol.

2.5.4. Procedimento para síntese através da reação multicomponente A3 para preparo das 2,4-difenil-quinolinas utilizando Montmorilonita K-10⁸⁵



Em um balão de fundo redondo foi pesado 500 mg de K-10 e adicionados 3 mL de 1,2-dicloroetano ao balão. Em seguida, foram adicionados a anilina (109 μ L; 1,2 mmol), benzaldeído (122 μ L; 1,2 mmol) e o fenilacetileno-D (110 μ L; 1 mmol). A reação foi agitada e aquecida por 100°C durante 3 h. Após esse período a reação possuía um aspecto amarelado-translucido e foi resfriada a temperatura ambiente e a mistura de produtos foi purificada por cromatografia de coluna, conforme descrito anteriormente. A mistura de quinolinas H/D foi obtida em 53% (149 mg) de rendimento como um sólido branco-amarelado e sua proporção foi determinada por RMN-H.

2.5.5. Procedimento para síntese através da reação multicomponente A3 para preparo das 2,4-difenil-quinolinas utilizando YCl_3 ⁸³

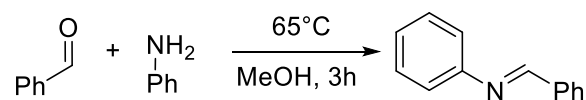


Em um frasco para realização de reações em micro-ondas foi adicionado o YCl₃ (29,3 mg; 0,15 mmol), seguido do aldeído (104 μ L; 1 mmol), anilina (92 μ L; 1 mmol) e fenilacetileno-D (110 μ L; 1 mmol). A reação foi aquecida sob irradiação de micro-ondas até atingir 180 °C, durante 8 min. Após esse período a reação possuía coloração escura e foi resfriada a temperatura ambiente e a mistura de produtos foi purificada por cromatografia de coluna, conforme descrito anteriormente. A mistura de quinolinas H/D foi obtida em 30% (84 mg) de rendimento como um sólido branco-amarelado e sua proporção foi determinada por RMN-H.

2.5.6. Estudos Cinéticos

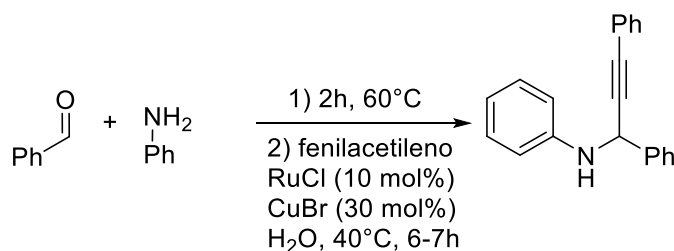
Para realização dos estudos cinéticos, primeiramente foram sintetizadas as espécies observadas ao longo da reação, conforme procedimentos descritos a seguir.

2.5.7. Procedimento para síntese de (E)-N,1-difenilmetanimina¹⁶²



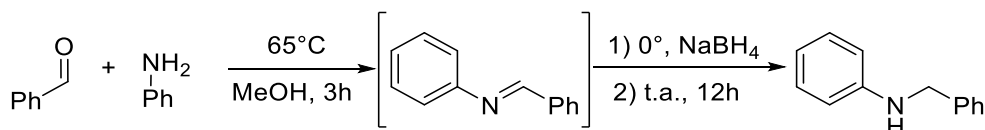
Uma solução de anilina (901 μL ; 9,9 mmol) e benzaldeído (1 mL; 9,9 mmol) foi agitada em metanol (20 mL) e aquecida até 65°C por 3 h. Após esse período, o solvente foi removido sob pressão reduzida. O material bruto foi recristalizado 3x com hexano para fornecer a imina com 75% (134 mg) de rendimento, na forma de cristais amarelos. RMN-1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8,46 (s, 1H), 7,91 (dd, $J = 6,7, 2,9$ Hz, 2H), 7,48 (m, 1,7 Hz, 3H), 7,40 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,28 – 7,17 (m, 3H).

2.5.8. Procedimento para síntese de propargilaminas a partir de iminas¹⁶³



Uma mistura de aldeído (10 mmol) e anilina (11 mmol) foi aquecida a 60 °C por 2h. A seguir, uma mistura de RuCl_2 (10 mol%) e CuBr (30 mol%) e 20 mL de água foram adicionados ao frasco reacional sob atmosfera inerte. A mistura resultante da reação foi aquecida a 40 °C por 6-7 h. Após o término da reação, essa foi extraída utilizando-se dietiléter. A fase orgânica foi lavada com água e seca com Na_2SO_4 anidro. O solvente foi removido sob pressão reduzida e o produto foi isolado por cromatografia de coluna flash utilizando mistura de hexano:acetato de etila (50:1). **Observação:** Molécula disponível na biblioteca de compostos do laboratório, tendo sua síntese sido feita pelo aluno de doutorado Aloísio Bartolomeu de Andrade. RMN-¹H: 1H NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ 7,69 – 7,62 (m, 2H), 7,44 – 7,16 (m, 11H), 6,83 – 6,74 (m, 3H), 5,50 (s, 1H), 4,15 (s, 1H).

2.5.9. Procedimento para síntese de N-benzilanilina



Uma solução contendo benzaldeído (1 mL; 9,9 mmol) e anilina (901 μL ; 9,9 mmol) em metanol (20 mL) foi agitada a 65 °C por 3h para a formação da respectiva imina. Após esse período, a solução foi levada a temperatura ambiente e depois resfriada em banho de gelo, seguiu-se com a adição de pequenas porções de

NaBH₄ (1,5 equiv). A reação foi agitada por 12h em temperatura ambiente até total formação da amina. Após essa etapa, a mistura reacional foi extraída com água e acetato de etila, lavada com solução saturada de NaCl e seca com Na₂SO₄ e evaporada sob pressão reduzida. O material bruto foi recristalizado 3x com hexano, sendo obtido a respectiva amina com 70% de rendimento (1,27 g). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 7,40 – 7,24 (m, 5H), 7,17 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H), 6,71 (t, *J* = 7,3 Hz, 1H), 6,64 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H), 4,33 (s, 2H), 4,03 (s, 1H).

2.5.10. Procedimento para acompanhamentos cinéticos das reações multicomponentes A3

-Desenvolvimento do método cromatográfico

Após purificação e caracterização de todas as moléculas envolvidas na reação, foi preparada uma solução contendo a mistura dos analitos em concentração na faixa de 0,1-0,5 mg.mL⁻¹ para o desenvolvimento do método de separação no GC-MS.

O método otimizado consiste da injeção de 1 µL com taxa de split de 1:50 utilizando Hélio como gás de arraste. A amostra foi injetada em uma coluna capilar (conforme especificado anteriormente), seguindo do aquecimento da coluna em 50 °C nos primeiros 5 min. Após esse tempo, foi iniciada a rampa de aquecimento até atingir 300 °C a uma taxa de 20 °C.min⁻¹. O método permaneceu nessa temperatura por mais 3 min até o término da análise. O espectrômetro de massas monitorou os íons no modo SCAN, sendo utilizada a faixa massas de 55-400 m/z com velocidade de scan em 1250 e tempo de aquisição de 3,50-20,50 min. A interface entre o cromatógrafo e o espectrômetro de massas foi mantida a 300 °C e a fonte de ionização foi mantida a 260 °C.

A seguir é mostrado um cromatograma exemplificando a separação realizada com essas condições do método utilizado para as análises das reações multicomponentes – FIGURA 2.11.

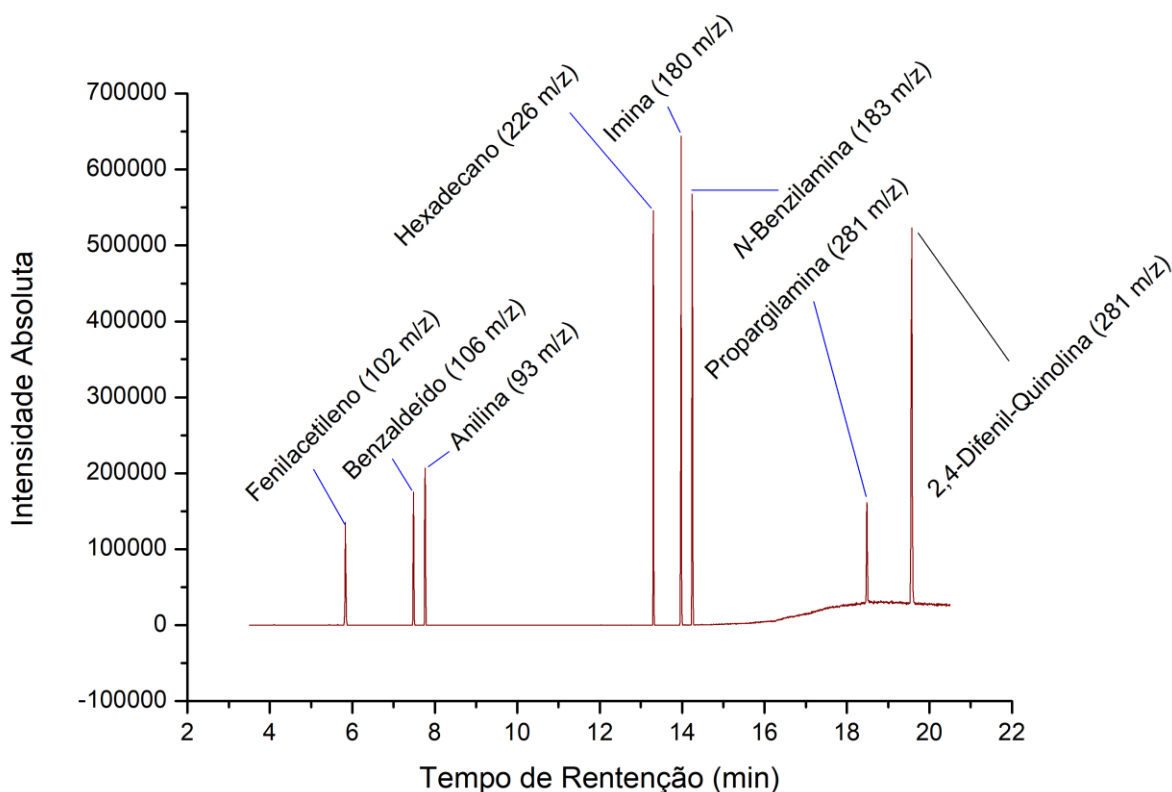


FIGURA 2.11. Cromatograma resultante da separação das espécies envolvidas nas reações multicomponentes A3 estudadas nessa tese.

Preparo das curvas de calibração

A partir de uma mesma solução estoque de cada analito foram preparadas três séries de diluição para cada analito nas faixas de 0,25-10 $\mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$. Foi preparada uma solução estoque de hexadecano (Padrão Interno) contendo 19,25 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (25 μL). Para a construção das curvas de calibração foram adicionados em todas as amostras a quantidade de 10 μL da solução de padrão interno. As curvas de calibração (Anexos) foram calculadas levando em conta a razão entre as áreas de cada analito com a área do padrão e as respectivas concentrações, de acordo seguinte expressão:

$$\frac{A_{\text{analito}}}{A_{\text{padrão}}} = RF \cdot \frac{C_{\text{analito}}}{C_{\text{padrão}}} \Rightarrow \frac{A_{\text{analito}}}{A_{\text{padrão}}} \cdot C_{\text{padrão}} = RF \cdot C_{\text{analito}}$$

Procedimento de acompanhamento cinético das reações

As reações monitoradas foram executadas na escala de 5 mmol de reagentes e foi adicionado 125 μL do hexadecano (padrão interno) para a quantificação das espécies. Ao logo dos tempos reacionais, foram retiradas alíquotas de 20 μL das reações em intervalos de tempos regulares e analisados no GC-MS de acordo com o método descrito anteriormente.

2.5.11. Procedimentos dos cálculos Teóricos

Os cálculos foram realizados usando-se o pacote de software Gaussian 09¹⁶⁴ no nível de teoria B3LYP^{165,166} juntamente com a função de base 6-31+G(d,p)^{167,168}. Para as estruturas contendo Fe ou Cl, foi utilizado a função de base LanL2DZ¹⁶⁹⁻¹⁷¹ em conjunto com a função mencionada anteriormente para os outros átomos. Além disso, as espécies de ferro foram calculadas em estados sexteto para FeCl₃ e quinteto para espécies de FeCl₂. Foram considerados nos cálculos o modelo de solvatação IEF-PCM levando em conta a tolueno como solvente e fator de dispersão empírica de Grimme (GD3)¹⁷². Todos cálculos foram realizados com grid de integração ultrafino (int=ultrafine) Todas as estruturas calculadas foram verificadas de modo que apenas os estados de transição apresentaram um único valor negativo para as frequências imaginárias, o restante das estruturas não apresentou esse valor negativo.

TABELA 2.2. Energias (em Hartree) para o mecanismo os **TS1** ao **TS4**.

<i>em B3LYP/6-31+G(d,p) (H,N,C, O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno)</i>				
Estrutura	ΔE_{el}	Correção Térmica a Energia livre de Gibbs	Frequência Imaginária (cm^{-1})	ΔG^*
I	-514,0615983680	0,067110	-	-513,9944884
II	-287,6321126310	0,087659	-	-287,5444536
III	-308,4266854560	0,078935	-	-308,3477505
FeCl ₃	-168,4092865640	-0,030200	-	-168,4394866
IV	-725,2731888890	0,157584	-	-725,1156049
H ₂ O	-76,43796307270	0,002955	-	-76,4350081
TS1	-1033,677970310	0,258800	-339,88	-1033,4191703
V	-1033,680346660	0,260544	-	-1033,4198027
VI	-1033,739570830	0,265067	-	-1033,4745038
61	-865,2884870210	0,274186	-	-865,0143010
57	-864,104964266	0,252745	-	-863,8522193
III-a	-461,254544768	0,059803	-	-461,1947418
IV-a	-572,391148364	0,175325	-	-572,2158234
TS2	-1033,63991193	0,257638	-405,06	-1033,3822739
V-a	-1033,71933343	0,261395	-	-1033,4579384
VI-a	-1033,70453121	0,259828	-	-1033,4447032
TS3	-1033,69205706	0,262987	-342,50	-1033,4290701
VII-a	-1033,70533952	0,264821	-	-1033,4405185
O ₂	-150,327631576	-0,016241	-	-150,3438726
TS1'	-1033,65659412	0,259133	-502,93	-1033,3974611
V'	-1033,73789200	0,266275	-	-1033,4716170
I'	-345,988275413	0,092089	-	-345,8961864
TS4	-880,796030418	0,276342	-389,04	-880,5196884
V-b	-880,849023597	0,28094	-	-880,5680836
HCl	-15,5518447221	-0,011427	-	-15,5632717

* ΔE_{ele} obtido da Soma em B3LYP-D3/6-31+G(d,p) (H,N,C,O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno)// B3LYP-D3/6-31+G(d,p) (H,N,C,O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) e Correção Termal para Energia livre de Gibbs em B3LYP/6-31+G(d,p) (H,N,C, O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno).

2.5.12. Cálculos da etapa de transferência de hidreto

Os cálculos foram realizados usando-se o pacote de software Gaussian 09¹⁶⁴ no nível de teoria B3LYP^{165,166} juntamente com a função de base 6-31+G(d,p)^{167,168}. Para as estruturas contendo Fe ou Cl, foi utilizado a função de base LanL2DZ¹⁶⁹⁻¹⁷¹ em conjunto com a função mencionada anteriormente para os outros átomos. Foram considerados nos cálculos o modelo de solvatação IEF-PCM levando em conta a tolueno como solvente. Todas as estruturas calculadas foram verificadas de modo que apenas os estados de transição apresentaram um único valor negativo para as frequências imaginárias, o restante das estruturas não apresentou esse valor negativo.

TABELA 2.3. Energias (em Hartree) para o mecanismo de transferência de hidreto com **TS5**.

<i>em B3LYP/6-31+G(d,p) (H,N,C, O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno)</i>				
Estrutura	ΔE_{el}	Correção Térmica a Energia livre de Gibbs	Frequência Imaginária (cm⁻¹)	ΔG^*
TS5	-1590,58660336	0,452595	-1014,23	-1590,1340084
49	-558,027841431	0,186224	-	-557,8416174

* ΔE_{ele} obtido da Soma em B3LYP-D3/6-31+G(d,p) (H,N,C,O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno)// B3LYP-D3/6-31+G(d,p) (H,N,C,O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) e Correção Termal para Energia livre de Gibbs em B3LYP/6-31+G(d,p) (H,N,C, O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno).

2.5.13. Cálculos de estimativas de potencial redox das etapas radicalares oxidativas

Todos os cálculos foram realizados seguindo os parâmetros pré-estabelecidos pelo trabalho proposto por Nicewicz e col¹⁵³. Desse modo, os cálculos foram realizados usando-se o pacote de software Gaussian 09¹⁶⁴ no nível de teoria (U)B3LYP^{165,166} juntamente com a função de base 6-31+G(d,p)^{167,168}. Para as estruturas contendo Fe ou Cl, foi utilizado a função de base LanL2DZ^{169–171} em conjunto com a função mencionada anteriormente para os outros átomos. Foram considerados nos cálculos com modelo de solvatação IEF-PCM levando em conta a acetonitrila como solvente.

TABELA 2.4. Energias (em Hartree) para os cálculos de ddp em acetonitrila das relacionado com as oxidações

<i>em B3LYP/6-31+G(d,p) (H,N,C, O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (acetonitrila)</i>				
Estrutura	ΔEel	Correção Térmica a Energia livre de Gibbs	Frequência Imaginária (cm⁻¹)	ΔG*
Cl⁻	-15,1155250733	-0,015023	-	-9494,56100697271
FeCl₃	-168,433815556	-0,030200	-	-96228,9704871917
FeCl₂	-153,462105163	-0,026893	-	-96335,0299419809
42	-556,796695737	0,164439	-	-349302,482724812
73	-556,579638250	0,161966	-	-349167,7702819690
61	-865,288253256	0,272745	-	-542805,354791278
75	-865,101111654	0,273097	-	-542687,700795271
49	-558,011888142	0,186307	-	-350040,790706637
74	-557,816427639	0,186594	-	-349917,957310240
O₂	-150,266936690	-0,015227	-	-94303,4690152742
O₂⁻	-150,461492794	-0,017093	-	-94426,7257301342

* ΔE_{ele} obtido da Soma em B3LYP/6-31+G(d,p) (H,N,C,O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (acetonitrila)// B3LYP/6-31+G(d,p) (H,N,C,O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) e Correção Termal para Energia livre de Gibbs em B3LYP/6-31+G(d,p) (H,N,C,O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (acetonitrila).

Para os cálculos dos potenciais redox foi considerada a seguinte equação, onde são inseridas energias calculadas por DFT em Kcal.mol⁻¹:

$$E_{1/2}^{0,calc} = - \frac{G_{298}[reduzido] - G_{298}[oxidado]}{n_e F} - E_{1/2}^{0,EPH} + E_{1/2}^{0,EPC}$$

n_e = n° de elétrons transferidos

$EPH_{(eletrodo\ Padrão\ H)} = 4,281\ V$

$F = 23,061\ Kcal.mol^{-1}.V^{-1}$ $ESC_{(eletrodo\ saturado\ Calomelano)} = -0,141\ V$

2.5.14. Cálculos de estimativas de potencial redox e etapas radicalares oxidativas

Todos os cálculos foram realizados seguindo os parâmetros pré-estabelecidos pelo trabalho proposto por Nicewicz e col¹⁵³. Desse modo, os cálculos foram realizados usando-se o pacote de software Gaussian 09¹⁶⁴ no nível de teoria (U)B3LYP^{165,166} juntamente com a função de base 6-31+G(d,p)^{167,168}. Para as estruturas contendo Fe ou Cl, foi utilizado a função de base LanL2DZ¹⁶⁹⁻¹⁷¹ em conjunto com a função mencionada anteriormente para os outros átomos. Foram considerados nos cálculos com modelo de solvatação IEF-PCM levando em conta a tolueno como solvente.

TABELA 2.5. Energias (em Hartree) para os cálculos das etapas oxidativas radicalares em tolueno

<i>em (u)B3LYP/6-31+G(d,p) (H,N,C, O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno)</i>				
Estrutura	ΔE_{el}	Correção Térmica a Energia livre de Gibbs	Frequência Imaginária (cm⁻¹)	ΔG*
Cl⁻	-15,0682390	-0,015023	-	-15,0832620
FeCl₃	-168,4092866	-0,030851	-	-168,4401376
FeCl₂	-153,4626468	-0,019770	-	-153,4824168
42	-556,8099234	0,164585	-	-556,6453384
76	-556,5695430	0,162199	-	-556,4073440
73'	-571,7265154	0,161577	-	-571,5649384
61	-865,3195436	0,273535	-	-865,0460086
75	-865,1097834	0,273816	-	-864,8359674
75'	-880,2588039	0,269352	-	-879,9894519
77	-864,5623863	0,266538	-	-864,2958483
78	-864,7131290	0,261678	-	-864,4514510
57	-864,1342161	0,252352	-	-863,8818641
49	-558,0278369	0,186617	-	-557,8412199
74	-557,8069557	0,187865	-	-557,6190907
74'	-572,9678475	0,183567	-	-572,7842805
O₂	-150,2664583	-0,015229	-	-150,2816873
O₂⁻	-150,4160055	-0,017092	-	-150,4330975
H₂O₂	-151,5610360	0,004185	-	-151,5568510
HO₂⁻	-150,9187202	-0,008082	-	-150,9268022
H₂O	-76,4379632	0,002944	-	-76,4350192

* ΔE_{ele} obtido da Soma em (u)B3LYP/6-31+G(d,p) (H,N,C,O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno)// B3LYP/6-31+G(d,p) (H,N,C,O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno) e Correção Termal para Energia livre de Gibbs em B3LYP/6-31+G(d,p) (H,N,C,O) e LANL2DZ (Fe e Cl)/IEF-PCM (tolueno).

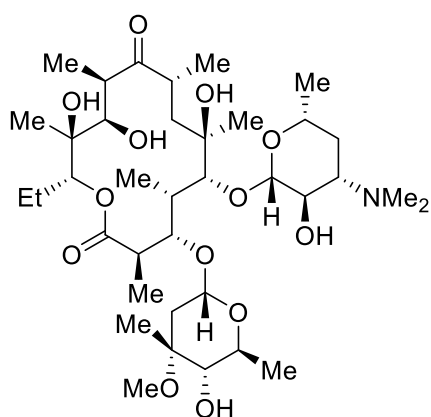
Capítulo 3.

“Estudos teóricos sobre a diastereosseletividade em reações aldólica mediada por Boro de α -Alcóxi e α,β -bis-Alcóxi Metil Cetonas”

3.1. Introdução

3.1.1. A motivação histórica por traz dos avanços dos modelos de predição da estereoquímica de adições à carbonila

Durante o último século, diversos foram os desafios sintéticos que permitiram não só a construção de moléculas complexas, mas também o desenvolvimento de conceitos fundamentais ao entendimento de reações com moléculas orgânicas. Como exemplos, podemos apontar os desafios relacionados a síntese de esteroides com o desenvolvimento da reação de Diels-Alder. Assim como os desafios sintéticos associados com os antibióticos macrolídeos como, por exemplo, a Eritromicina A (ESQUEMA 3.1). Sendo essa classe de antibióticos responsável por proporcionar a motivação no desenvolvimento do pleno potencial das adições aldólicas como estratégia para sua construção. Tamanha a relevância dessa classe de substâncias, atualmente ainda há esforços na pesquisa por novas estruturas derivadas da Eritromicina¹⁷³.



ESQUEMA 3.1. Eritromicina A.

Em 1956, Woodward comentou a respeito da estrutura da Eritromicina A: “looks at the presente time quite hopelessly complex, particularly in view of its plethora of asymmetric centers”¹⁷⁴. Nesse sentido, vale complementar que apenas em 1981, a Eritromicina teve sua primeira síntese total publicada pelo grupo de Woodward¹⁷⁵. E, considerando-se a sua descoberta em 1952¹⁷⁶, a Eritromicina permaneceu por quase 40 anos como único representante dessa classe de antibióticos, surgindo no final dos anos noventa a Eritromicina B. Tais fatos, demonstram a complexidade estrutural e a dificuldade de se realizar derivados

sintéticos eficazes dessa classe de substâncias, os quais ainda são atualmente esforços de pesquisa e desenvolvimento¹⁷⁷.

Diante desse contexto, alguns marcos pertinentes ao desenvolvimento da química orgânica como ciência, podem ser correlacionados com esses desafios sintéticos. Como exemplo, podemos citar desde a sistematização de estereodescritores descritas por Cahn-Ingold-Prelog¹⁷⁸, até a proposição de diferentes modelos de adição à carbonila¹⁷⁹⁻¹⁸², conforme abordaremos a seguir na FIGURA 3.1. A descoberta de modelos capazes de explicar o controle da estereoquímica durante uma reação, possibilitou o avanço de diversas teorias que cercam reações orgânicas, tornando-os ferramentas que, aliadas ao planejamento sintético, possibilitaram grandes avanços no passado e nos dias de hoje.

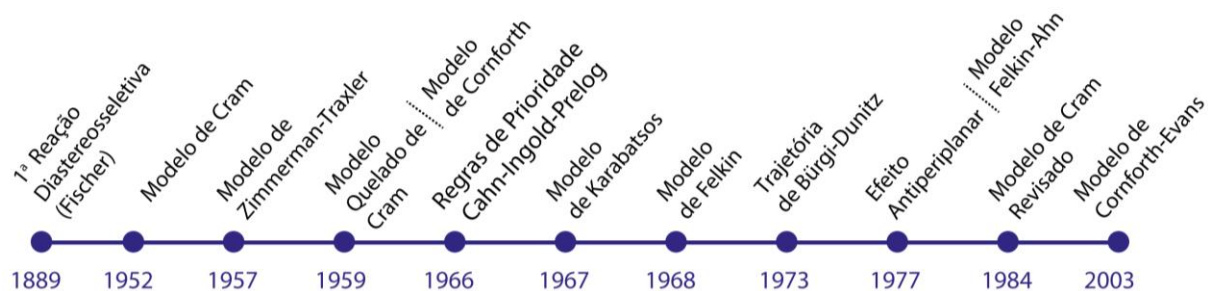
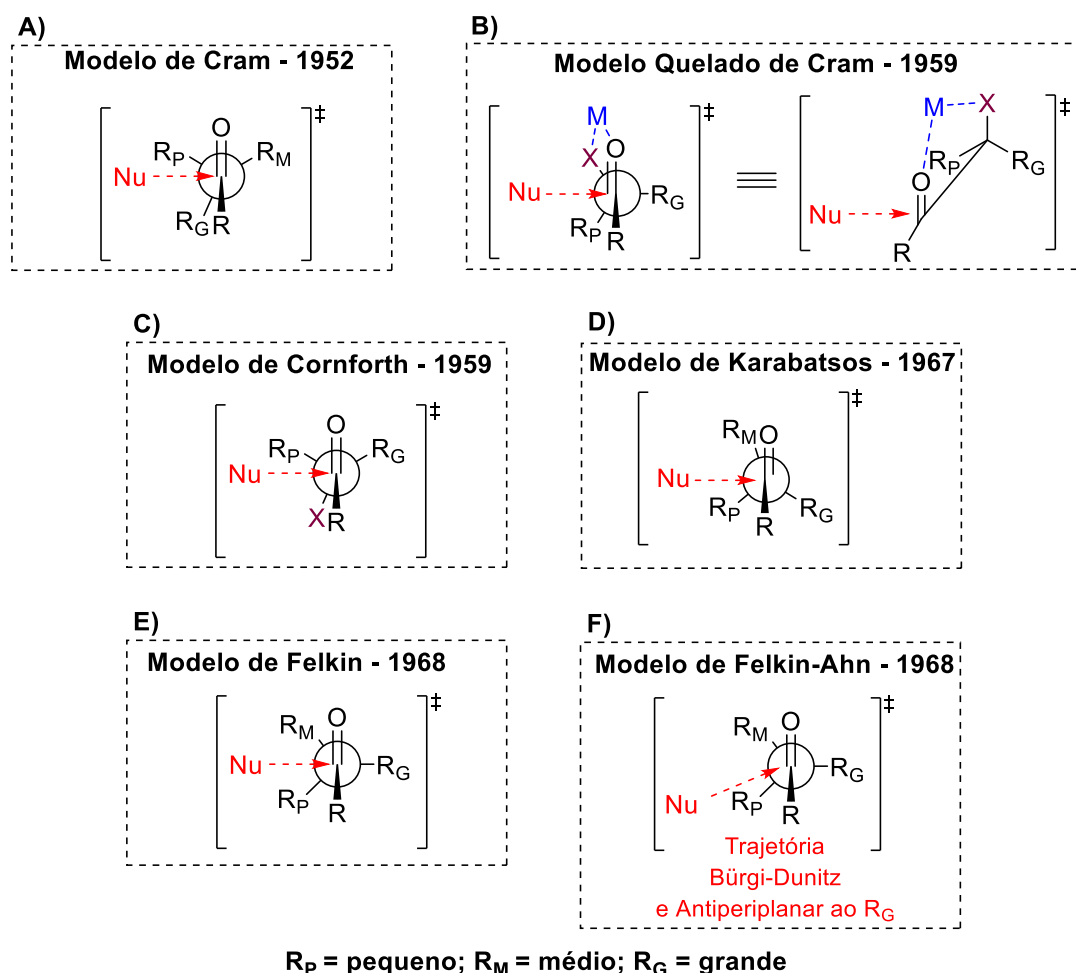


FIGURA 3.1. Alguns marcos relevantes no desenvolvimento dos modelos estereoquímicos para reações de adição à carbonila.

Voltando agora para uma descrição mais analítica relacionado aos modelos de adição a carbonilas, temos que em 1889 a descrição da primeira reação diastereosseletiva, feita por Fischer e relacionada a química de carboidratos^{183,184}. Em 1952, Cram¹⁸⁵ propôs seu modelo, praticamente meio século após as descobertas de Fischer, sendo apontado como o primeiro modelo a adição de carbonilas com intuito de explicar seletividades. O modelo relata que o ataque ocorre preferencialmente pela face menos impedida da carbonila, tendo a conformação preferencial dos substituintes em alfa mantendo o grupo mais volumoso (R_G) eclipsado com ao substituinte R – ESQUEMA 3.2A.



ESQUEMA 3.2. Comparativo entre os modelos de adição à carbonila: A) Modelo de Cram; B) Modelo Quelado de Cram; C) Modelo de Cornforth; D) Modelo de Karabatsos; E) Modelo de Felkin; F) Modelo de Felkin-Ahn.

Em 1959, apenas alguns anos depois de seu primeiro modelo, Cram propôs o seu modelo quelado¹⁸⁶ para sistemas contendo grupos X contendo pares de elétrons não ligante, sugerindo que o comportamento conformacional dos substituintes da posição alfa seriam regidos pela quelação entre um metal e os grupos carbonila e o grupo X – ESQUEMA 3.2B.

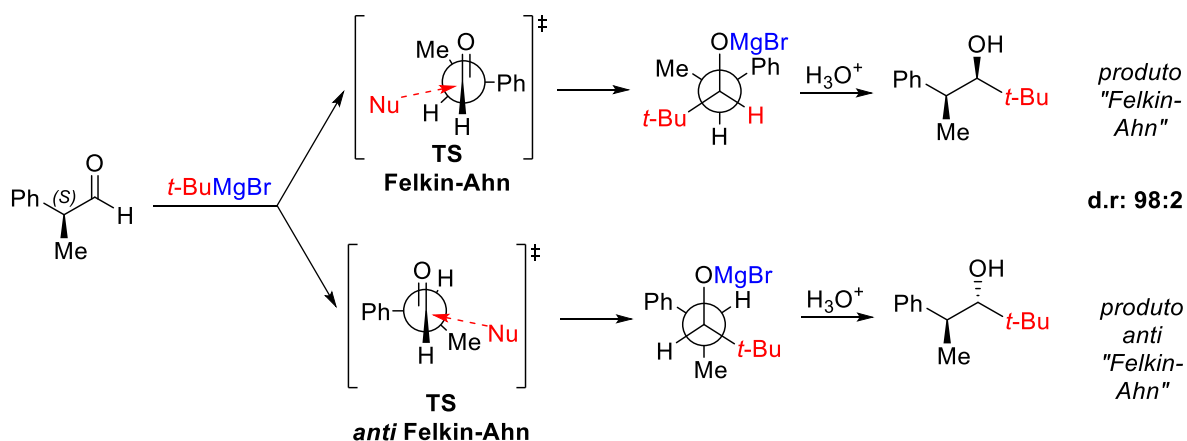
No mesmo ano, surgiu o modelo de Cornforth¹⁸⁷ (ESQUEMA 3.2C), o qual baseia-se na minimização do dipolo mantendo os grupos carbonila e -X em posição *anti*-periplanar.

Cabe ressaltar que em 1967, praticamente junto com esses modelos iniciais mostrados a pouco, surgiu o modelo de Zimmermann-Traxler onde originalmente foi aplicado para explicar a reação de Ivanov, o qual será melhor explicado na próxima seção.

No ano de 1967, Karabatsos¹⁸⁸ propôs em seu modelo a permanência do grupo médio (R_M) eclipsado a carbonila, e o grupo mais volumoso em *anti* ao nucleófilo, com a justificativa de que nesta conformação a energia de seu estado de transição para a adição seria menor em função da minimização de repulsões estéricas – ESQUEMA 3.2D.

Em 1968 surge o modelo de Felkin¹⁸⁹, considerando agora os efeitos torcionais do estado de transição, os quais levou Felkin a propor um modelo onde os grupos não estariam eclipsados a carbonila. Além disso, a orientação da entrada do nucleófilo foi considerada *anti*-periplanar ao grupo mais volumoso, orientando-se entre os grupos de menor volume – ESQUEMA 3.2E. Esse modelo obteve sucesso em explicar uma série de resultados de adições em cetonas¹⁷⁹. Entretanto haviam algumas incoerências no modelo de Felkin, tais como, o *efeito polar* e outras conformações possíveis para o estado de transição quando a adição é feita em aldeídos¹⁷⁹. Tais fatos levaram, em 1977, Ahn e Eisenstein aperfeiçoar o modelo de Felkin. Esses pesquisadores levaram consideração a trajetória de Bürgi-Dunitz^{190,191} (1973) e o efeito *anti*-periplanar (1977) ao modelo de Felkin. Desse modo, surgiu o modelo de Felkin-Ahn¹⁹² (ESQUEMA 3.2F), o qual se difundiu amplamente como um dos modelos de estereoquímica mais aceitos pela comunidade científica à adição de carbonilas¹⁷⁹.

Tamãha é importância do modelo de Felkin-Ahn que o produto previsto pelo seu modelo foi chamado de “produto de Felkin-Ahn” ou, simplesmente, “produto Felkin”. Um exemplo dessa nomenclatura pode ser ilustrado de acordo com a reação do ESQUEMA 3.3¹⁷⁹.



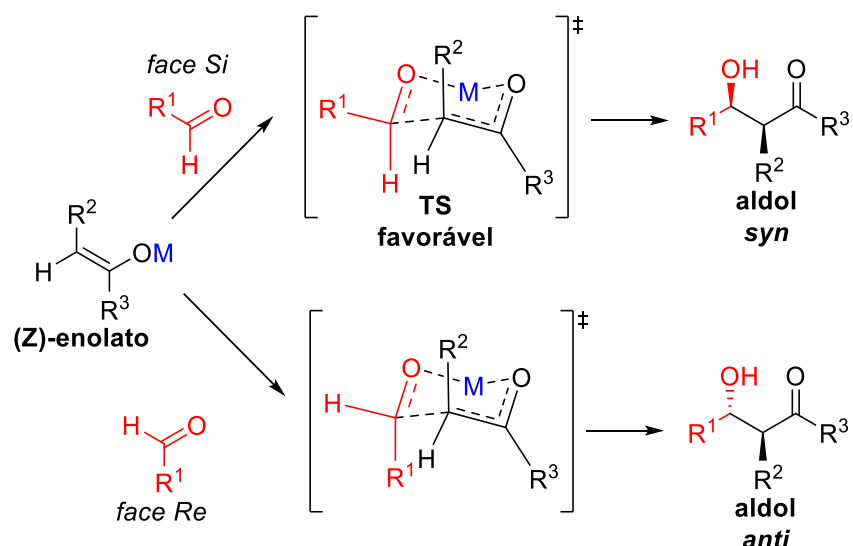
A partir de então, alguns modelos que ainda eram aplicáveis em certos sistemas foram também aprimorados com a adição da trajetória de Bürgi-Dunitz e pelo uso das conformações alternadas, como exemplo desses modelos aprimorados temos o modelo de Cram quelado atualizado¹⁷⁹ e o modelo de Cornforth-Evans¹⁹³. Para maiores detalhes sobre as descobertas dos desenvolvimentos desses modelos de adição à carbonila, recomenda-se a leitura das seguintes revisões¹⁷⁹⁻¹⁸².

Desse modo, os três últimos modelos mostrados: i) Felkin-Ahn; ii) Cram Quelado (atualizado) e iii) Modelo de Cornforth-Evans, são os mais utilizados para explicar reações de adições a carbonila.

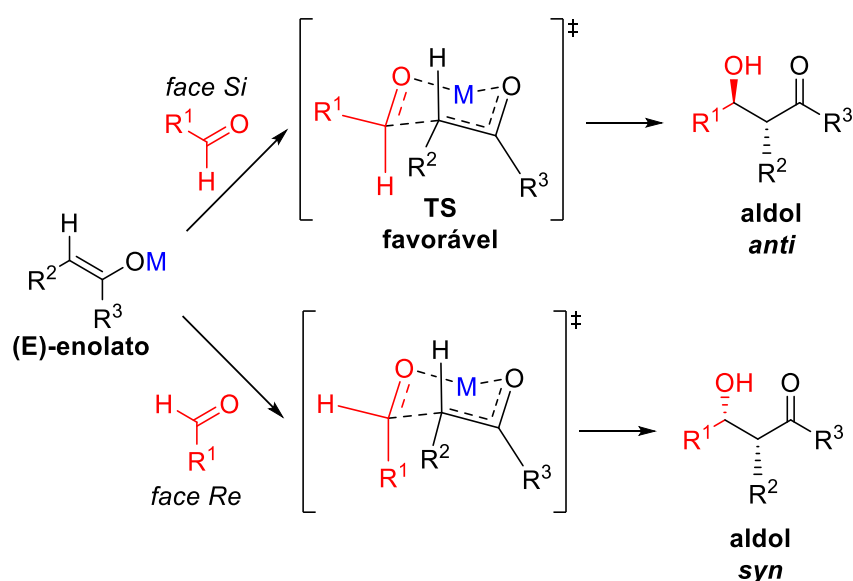
3.1.2. Fundamentos dos modelos de predição de estereoquímica em reações aldólicas

Uma das maneiras mais comuns de se formar uma ligação C-C através de uma adição nucleofílica em compostos carbonílicos é através de uma reação aldólica. Boa parte das reações aldólicas podem ser racionalizadas empregando-se o modelo de estado de transição de Zimmerman-Traxler¹⁹⁴, o qual envolve um arranjo cíclico de 6 membros dos átomos na conformação cadeira, acomodando os substituintes volumosos nas posições equatoriais quando possível – ESQUEMA 3.4. Os arranjos mais favoráveis destes estados de transição geram, a partir de enolatos *Z* e *E*, adutos *syn* e *anti*, respectivamente. Em geral, estas reações apresentam alta diastereosseletividade.

Modelo de Zimmerman-Traxler aplicado a adição do enolato Z



Modelo de Zimmerman-Traxler aplicado a adição do enolato E

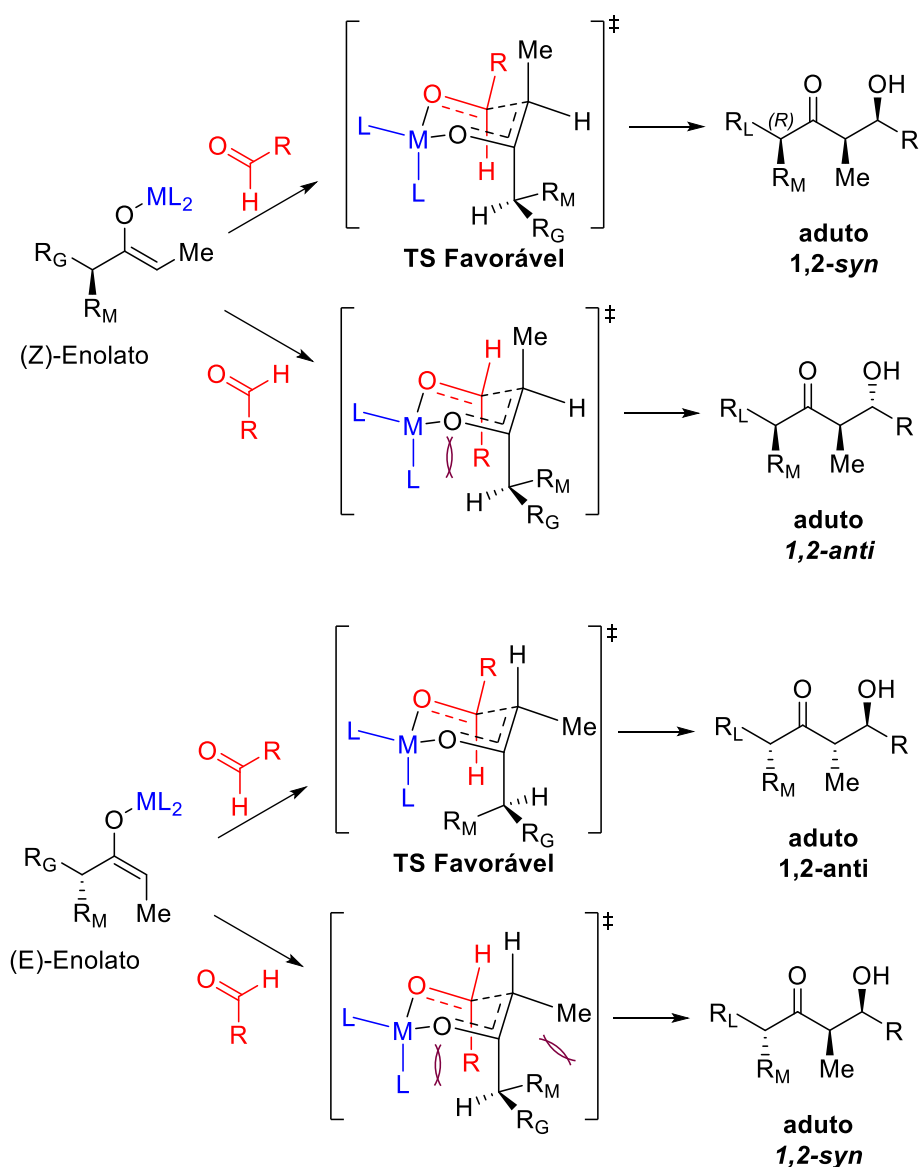


ESQUEMA 3.4. Modelo de Zimmerman-Traxler para reações aldólicas com enolatos pré-formados.

O modelo de Zimmerman-Traxler inicialmente foi pensado para explicar as reações aldólicas via enolatos de magnésio, sendo posteriormente aplicado com grande êxito aos enolatos de boro e titânio. Isso se deve, ao fato desses enolatos serem monoméricos, ao passo que lítio e magnésio serem conhecidos por poderem formar agregados¹⁹⁵ durante suas reações, devido à forte eletropositividade dos metais alcalinos, o que ocasiona formação de ligações com maior caráter iônico-agregado¹⁷³.

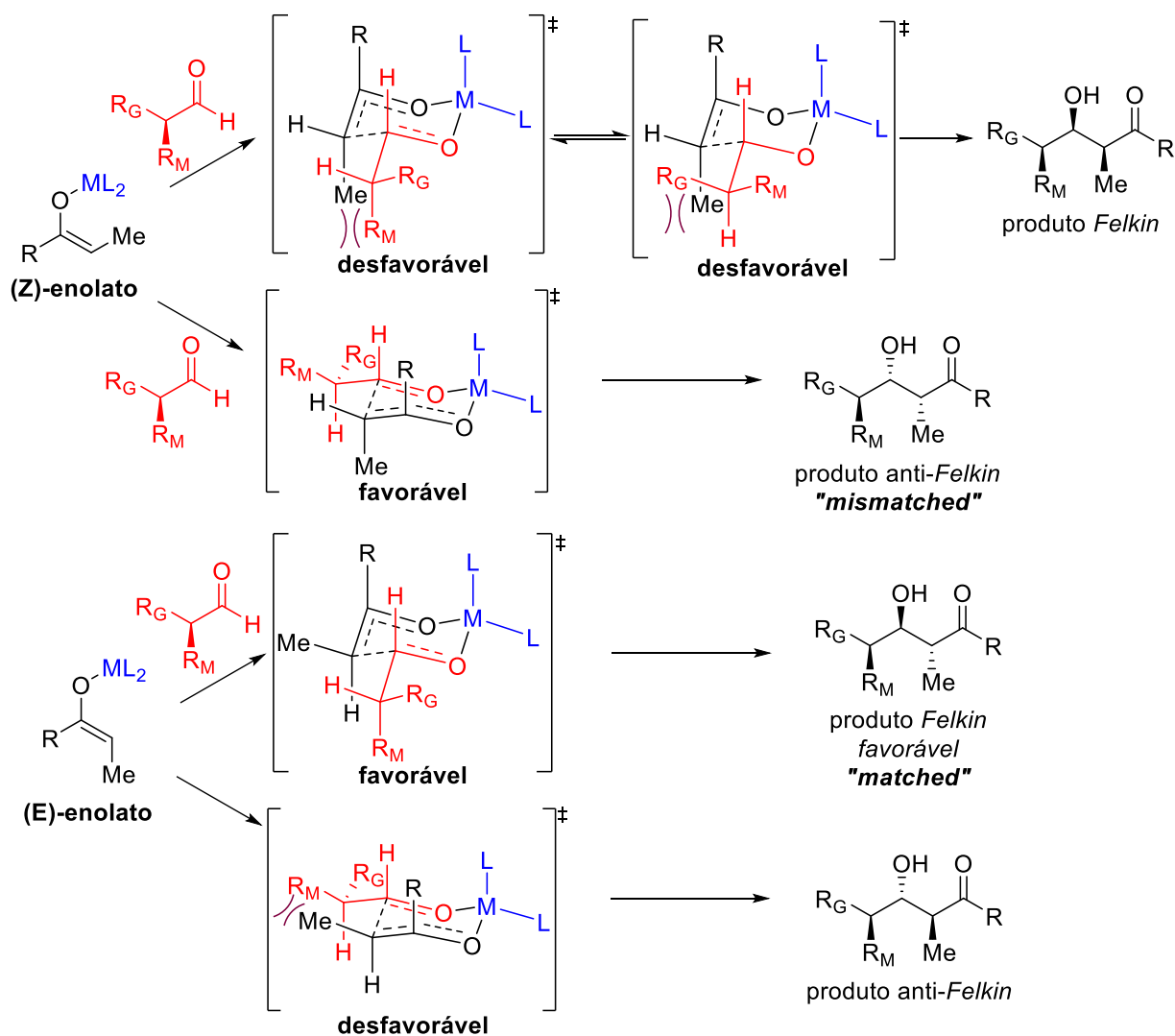
Ao se considerar a presença de um centro estereogênico na posição α -carbonílico dos enolatos, este passa a favorecer apenas uma das faces do enolato,

conforme pode ser visto no ESQUEMA 3.5¹⁹⁶. Nesses casos, o enolato-*Z* favorece a formação do aduto com relação 1,2-*syn*, visto que o ataque pela outra face geraria um estado de transição desfavorável, conforme previsto pelo modelo de Zimmerman-Traxler, onde pode ser considerada a tensão 1,3-alílica¹⁹⁷ como fator de desfavorecimento¹⁹⁸. Para enolato-*E*, o aduto 1,2-*anti* é obtido preferencialmente. Estas reações passam a ter um controle do substrato na geração dos novos estereocentros, e quando utilizado enolatos enantiomericamente puros, podem ser classificados como um processo diastereosseletivo.



ESQUEMA 3.5. Modelo de Zimmerman-Traxler aplicado a adição aldólica de um aldeído a um enolato pré-formado contendo substituição α -carbônica.

Outro exemplo que demonstra uma maior complexidade desse sistema, pode ser observado quando são utilizados aldeídos quirais com substituintes na posição α -carbonila. Nesta situação, os produtos podem ser correlacionados de acordo com o modelo combinado de Felkin-Ahn – ESQUEMA 3.6^{199,200}. Curiosamente, nesse caso, a adição aldólica realizada com aldeídos quirais e enolatos-Z favorece a formação do produto de adição *anti-Felkin* com relação 1,2-*syn* entre metil e hidroxila. Isso ocorre pois o estado de transição que levaria ao produto Felkin tem fortes repulsões *syn*-pentano. Por outro lado, quando são utilizados na mesma reação os enolatos com geometria *E*, esses proporcionam a formação favorável do produto *Felkin* com relação 1,2-*anti* entre metila e hidroxila. Os produtos desfavorecidos não ocorrem devido as interações repulsivas entre o grupo metil e R_G e/ou R_M , em cada caso, conforme mostrado no ESQUEMA 3.6¹⁹⁸.



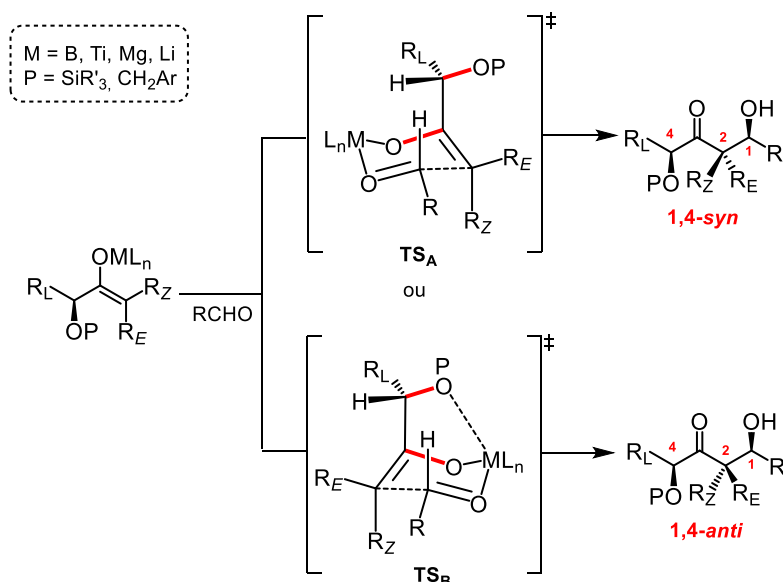
ESQUEMA 3.6. Modelo de Zimmerman-Traxler aplicado a reação aldólica com enolato pré-formado e um aldeído quiral.

3.1.3. Reações aldólicas induzidas por metais

A seletividade das reações aldólicas empregando o uso de enolatos cinéticos está relacionada a diferentes fatores, tais como, a natureza do ácido de Lewis (Li, B, Mg, Ti, Al, Sn, etc), a presença de centros estereogênicos em ambos os substratos e reagentes, a gemometria do enolato (E/Z), a natureza dos substituintes e as condições reacionais²⁰¹. Desse modo, a escolha do ácido de Lewis usado na reação influencia diretamente a natureza do estado de transição.

Embora o modelo de Zimmerman-Traxler tenha sido inicialmente desenvolvido para enolatos de magnésio, este modelo tem sido utilizado frequentemente para explicar a estereosseletividade de reações aldólicas mediadas por enolatos de boro e titânio. Esses ácidos de Lewis originam estados de transição monoméricos, onde geralmente são observadas maiores estereosseletividades induzidas. Isso pode ser explicado considerando-se o fato de que boro e titânio são ácidos de Lewis mais fortes do que Li e Mg, tornando o estado de transição de seis membros mais compacto, maximizando as interações estéricas repulsivas. Por outro lado, utilizando-se lítio e magnésio é sabido que são formadas espécies agregadas²⁰², os quais envolvem estados de transições quelados, resultando em diastereosseletividade opostas¹⁷³. Para os metais mencionados anteriormente, presume-se que a estereosseletividade observada seja consequência dos estados de transição assumirem as conformações tipo-cadeira propostas pelo modelo Zimmerman-Traxler (ESQUEMA 3.7), sendo que dependendo do tipo de grupo de proteção e metal envolvido, quelações adicionais podem participar do processo¹⁷³.

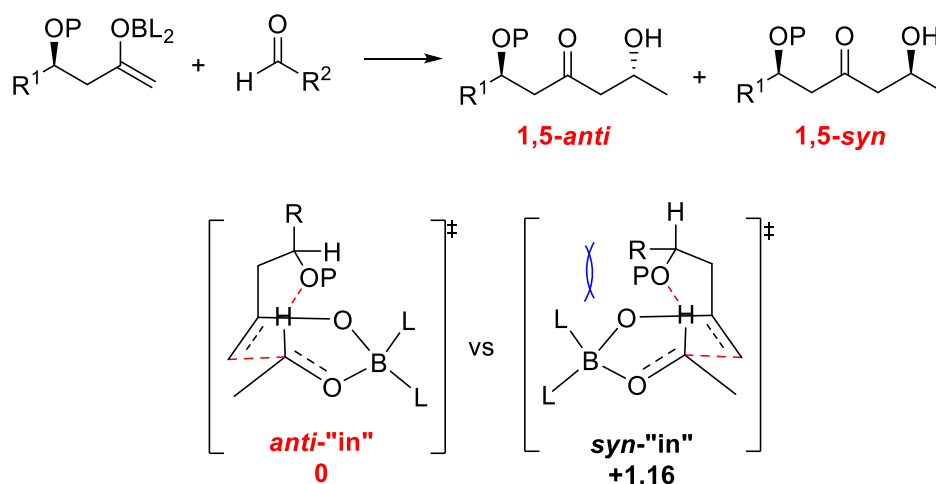
Reações Aldólicas estabelecidas para α -alcóxi metilcetonas mediadas por metal



ESQUEMA 3.7. Estereoindução de reações aldólicas mediadas por metais passando por estados de transição do tipo Zimmerman-Traxler.

Os trabalhos mecanísticos feitos por Goodman e Paton abordaram a indução assimétrica-1,5 em β -alcóxi metil cetonas através de estudo teórico usando DFT. Estes trabalhos demonstraram que através do estado de transição do tipo bote, as interações repulsivas são aliviadas, além de que a conformação assumida existe uma ligação de hidrogênio entre o oxigênio do grupo protetor e o CH-formil, o que contribui com a estabilização dessas conformações - ESQUEMA 3.8^{203, 204}.

Modelo de Goodman-Paton



ESQUEMA 3.8. Modelo de Goodman-Paton para indução assimétrica-1,5 para enolatos de boro formados a partir de β -alcóxi metil cetonas.

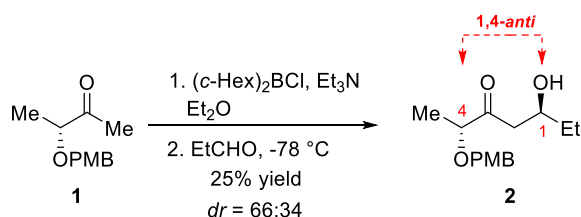
Posteriormente, o modelo de Goodman-Paton foi aplicado para explicar as enantioseletividades observadas em reações aldólicas com enolatos de etil cetonas com boranas quirais. Através de cálculos foi visto que em condições de formação de enolatos-*E* os estados de transição favorecidos seguem esse modelo baseado em conformação bote. Por outro lado, quando a geometria do enolato formado é *Z* ou quando trata-se de uma metil cetona, esse passa por um estado de transição tipo-cadeira, semelhante ao modelo de Zimmerman-traxler²⁰⁵.

Dentre os ácidos de Lewis citados anteriormente, o boro tem sido um dos elementos mais versáteis para o emprego em reações aldólicas²⁰¹. Destaca-se como vantagens sua fácil preparação, processos de enolização brandos, e principalmente, a possibilidade de controle da geometria dos enolatos formados a partir de reagentes de boro distintos.

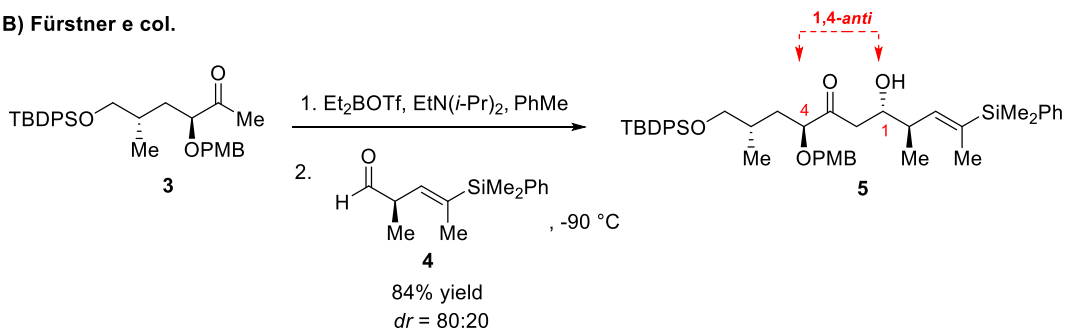
3.1.4. Indução assimétrica-1,4 usando α -alcóxi, β -alcóxi e β -bis-alcóxi metil cetonas

Em 1999, Evans e col.²⁰⁶ reportaram a primeira evidência desse tipo de indução assimétrica, durante a síntese do fragmento C23-C24 da briostatina 2 (ESQUEMA 3.9A), onde baixos níveis de diastereosseletividade foram obtidos usando $(c\text{-Hex})_2\text{BCl}$, ao passo que usando boranas quirais foram obtidos os adutos 1,4-*syn* e 1,4-*anti* com controle estereoquímico sinteticamente úteis²⁰⁶. Ainda no contexto da síntese total, Fürstener²⁰⁷ (ESQUEMA 3.9B), Kalesse²⁰⁸ (ESQUEMA 3.9C) e Burch²⁰⁹ (ESQUEMA 3.9D) descrevem a aplicação deste tipo de estereoindução, onde predominantemente foi verificada a relação 1,4-*anti* nos adutos formados.

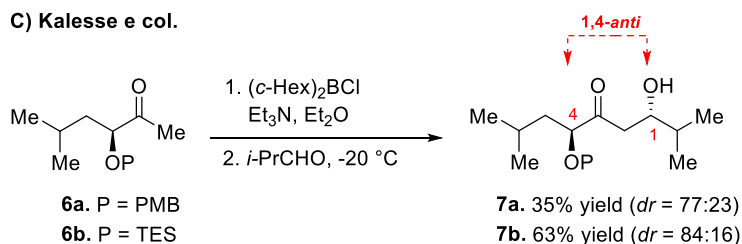
A) Evans e col. Primeira evidência de estereosseletividade 1,4



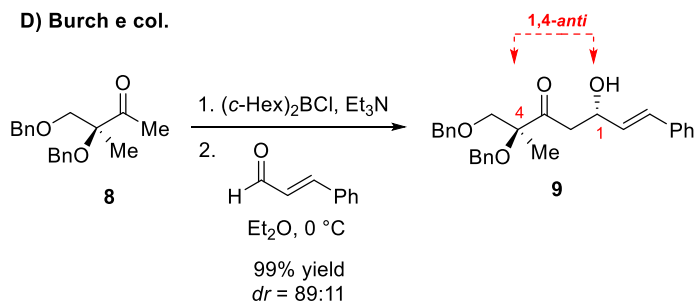
B) Fürstner e col.



C) Kalesse e col.



D) Burch e col.

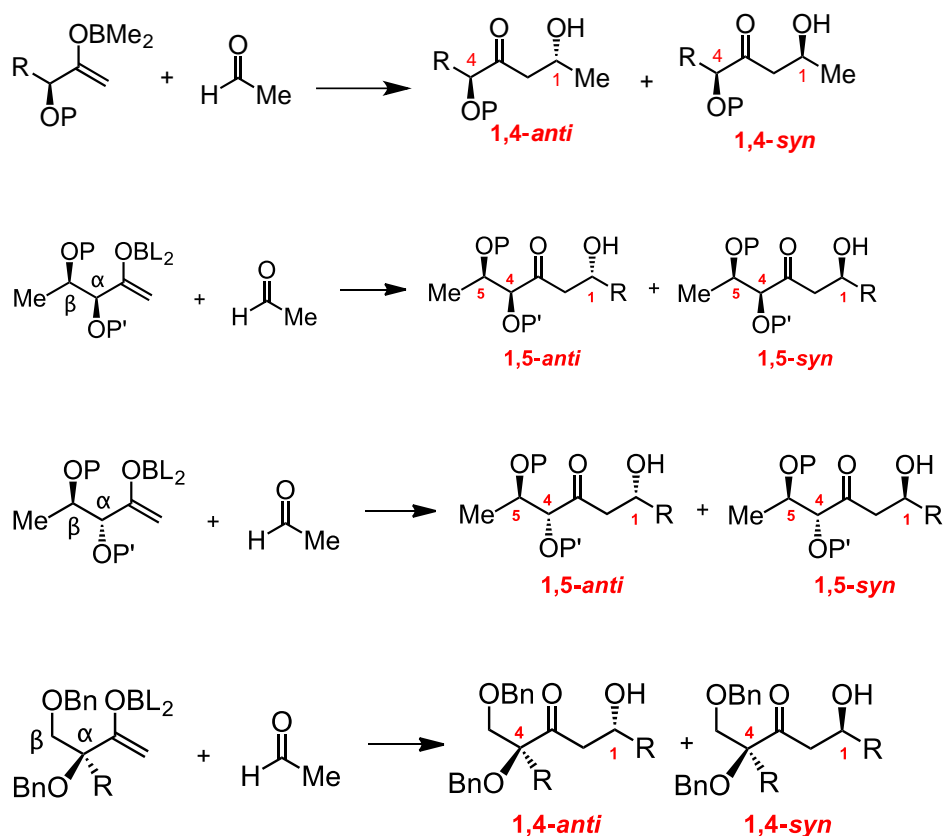


ESQUEMA 3.9. Exemplos representativos de indução-1,4 assimétrica em reações aldólicas envolvendo enolatos de boro de α -alcóxi metil cetonas

Até a publicação do nosso trabalho²¹⁰ não havia nenhum relato de estudo teórico considerando os fatores que influenciam a estereoindução 1,4- assimétrica em metil cetonas para reações aldólicas mediadas por boro usando α -alcóxi metil cetonas e quais seriam os efeitos sinérgicos nas α,β -bis-alcóxi metil cetonas. Neste sentido, será explanado como foi possível essa racionalização aplicando-se o uso de cálculos teóricos.

3.2. Objetivos

Conforme mostrado nessa introdução, até o momento, nenhum trabalho havia explorando os fatores que governam o senso remoto de estereoindução-1,4 observado nas reações aldólicas mediadas envolvendo α -alcóxi metil cetonas e α,β -*bis*-alcóxi metil cetonas – ESQUEMA 3.10. Desse modo, foi decidido estudar, através de cálculos usando DFT, a influência dos grupos substituintes alquil na posição α , bem como sobre a natureza dos grupos protetores do oxigênio nas posições α e β .



ESQUEMA 3.10. Reações aldólicas mediadas por boro com senso de estereoindução-1,4 envolvendo α -alcóxi metil cetonas e α,β -*bis*-alcóxi metil cetonas

3.3. Resultados e Discussão

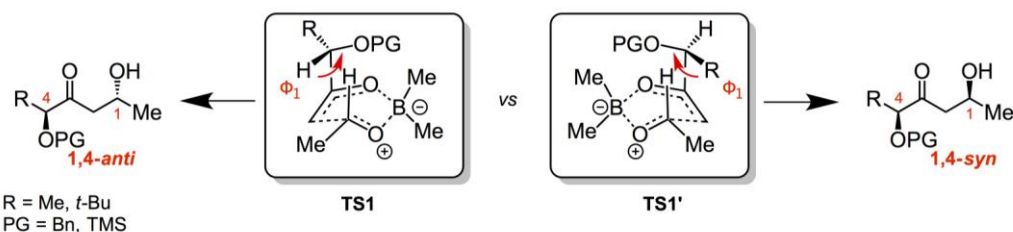
3.3.1. Breve contextualização sobre o trabalho

Todo o trabalho que será apresentado neste capítulo foi realizado em parceria com o grupo do prof. Luiz Carlos Dias (UNICAMP), envolvendo os resultados experimentais do trabalho de mestrado da aluna Alessandra A. G. Fernandes²¹¹, a qual fez todas as reações e caracterizações necessárias para esse trabalho.

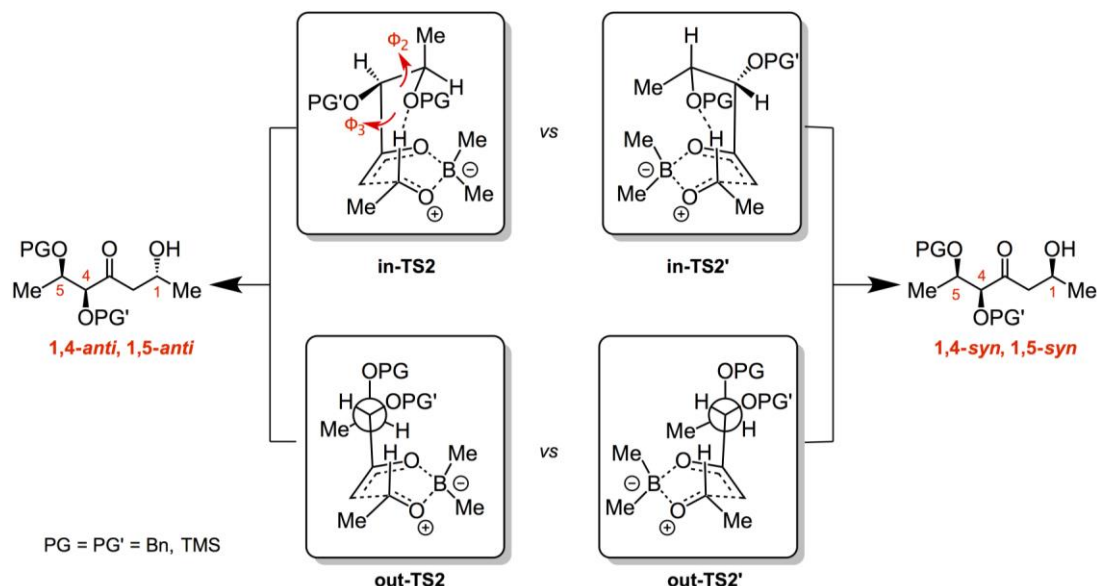
3.3.2. Detalhes computacionais

Todos os cálculos computacionais foram realizados usando fator de dispersão de Grimme (GD3)¹⁷². Foram substituídos os ligantes de boro com objetivo de minimizar os custos computacionais, levando em conta que os trabalhos prévios mostraram que não há mudanças nas energias relativas ou nas geometrias²¹². Durante os cálculos foi considerado o bem conhecido modelo de Goodman-Paton para descrever a indução-1,5 assimétrica em reações aldólicas mediadas por boro envolvendo metil cetonas^{203,204}. Apenas as geometrias tipo-bote foram consideradas, as quais previnem as interações 1,3-di-axiais apresentadas em conformações tipo-cadeira. O *input* das geometrias para os estados de transição diastereoisoméricos **TS1** e **TS1'** foram designados considerando-se a rotação do diédro Φ_1 resultando em 3 geometrias iniciais para cada diastereoisômero (ESQUEMA 3.11A). Para os α,β -*bis*-alcóxi metil enolatos, adicionalmente foram incluídos os confôrmeros “**in**” e “**out**”, gerando pelo menos 9 geometrias iniciais para cada diastereoisômero pela rotação dos diédros Φ_2 e Φ_3 . O ESQUEMA 3.11B descreve os α,β -*syn-bis*-alcóxi metil enolatos. Cabe ressaltar que os prefixos “**in**” e “**out**” referem-se à posição relativa dos beta-substituintes e ao anel durante o estado de transição. Foram assumidas algumas simplificações nas estruturas moleculares através do encurtamento de alguns substituintes com o objetivo de diminuir os custos computacionais, sem que fosse prejudicada a qualidade dos resultados. . Outras modificações envolveram a mudança de substituintes dos grupos de proteção mais tradicionais TBS- e PMB- por TMS- e Bn-, respectivamente. Uma vez que a diastereosseletividade é principalmente controlada pelas características das metil cetonas, foi escolhido o acetaldeído para os cálculos.

A) α -alcóxi metil cetona



B) α,β -*syn*-bis-alcóxi metil cetona



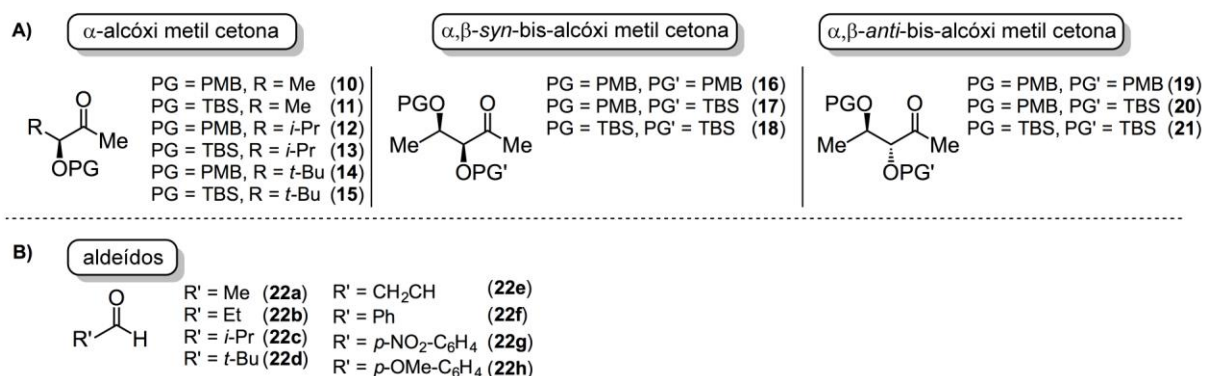
ESQUEMA 3.11. Conformações e substituintes considerados nos cálculos dos estados de transição.

Como as reações aldólicas mediadas por boro são tipicamente governadas cineticamente, para avaliar-se a diastereosseletividade teórica foram computadas as razões no equilíbrio teóricas entre os diastereoisômeros [A]:[B] considerando-se a distribuição de Boltzmann associada com as energias de Gibbs dos estados de transição respectivos¹³, conforme mostrado na equação a seguir e na seção 1.2.4:

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{1 + e^{(\Delta G^\ddagger_{A1} - \Delta G^\ddagger_{A2})/RT} + e^{(\Delta G^\ddagger_{A1} - \Delta G^\ddagger_{A3})/RT} + \dots + e^{(\Delta G^\ddagger_{A1} - \Delta G^\ddagger_{Ai})/RT}}{e^{(\Delta G^\ddagger_{A1} - \Delta G^\ddagger_{B1})/RT} + e^{(\Delta G^\ddagger_{A1} - \Delta G^\ddagger_{B2})/RT} + \dots + e^{(\Delta G^\ddagger_{A1} - \Delta G^\ddagger_{Bj})/RT}} \quad (1)$$

Os modelos teóricos foram validados usando os valores das seletividades experimentais obtidas através de reagentes selecionados (ESQUEMA 3.14). O uso desta mesma seletividade na literatura envolvendo a indução assimétrica α -alcóxi e α,β -bis-alcóxi metilcetonas são geralmente escassos e empregam cetonas estruturalmente diversas, e/ou envolvem dupla estéreo-diferenciação com aldeídos

quirais, os quais não permitem uma racionalização fácil por conta dos seus efeitos estéricos e eletrônicos. Sendo assim, nesse trabalho, são apresentadas uma série de experimentos contendo metil cetonas (ESQUEMA 3.12A), as quais foram sistematicamente avaliadas quanto a natureza do grupo de proteção e dos substituintes nas posições α e β . A mesma atenção foi tomada com a série dos aldeídos aquirais empregados (ESQUEMA 3.12B), mostrando a variação lógica nos seus efeitos estéricos e das suas propriedades eletrônicas.



ESQUEMA 3.12. Estruturas das α -alcóxi e α,β -bis-alcóxi metil cetonas realizadas experimentalmente.

3.3.3. Reações Aldólicas com α -alcóxi metil cetonas

Os enolatos foram preparados *in situ* usando $(c\text{-Hex})_2\text{BCl}$, Et_3N juntamente com as correspondentes α -alcóxi metil cetonas **10-15** em éter dietílico a $-30\text{ }^\circ\text{C}$. As reações aldólicas foram executadas com os respectivos aldeídos aquirais **20a-h**, os quais resultaram nos correspondentes adutos 1,4-*anti* e 1,4-*syn* – FIGURA 3.2.

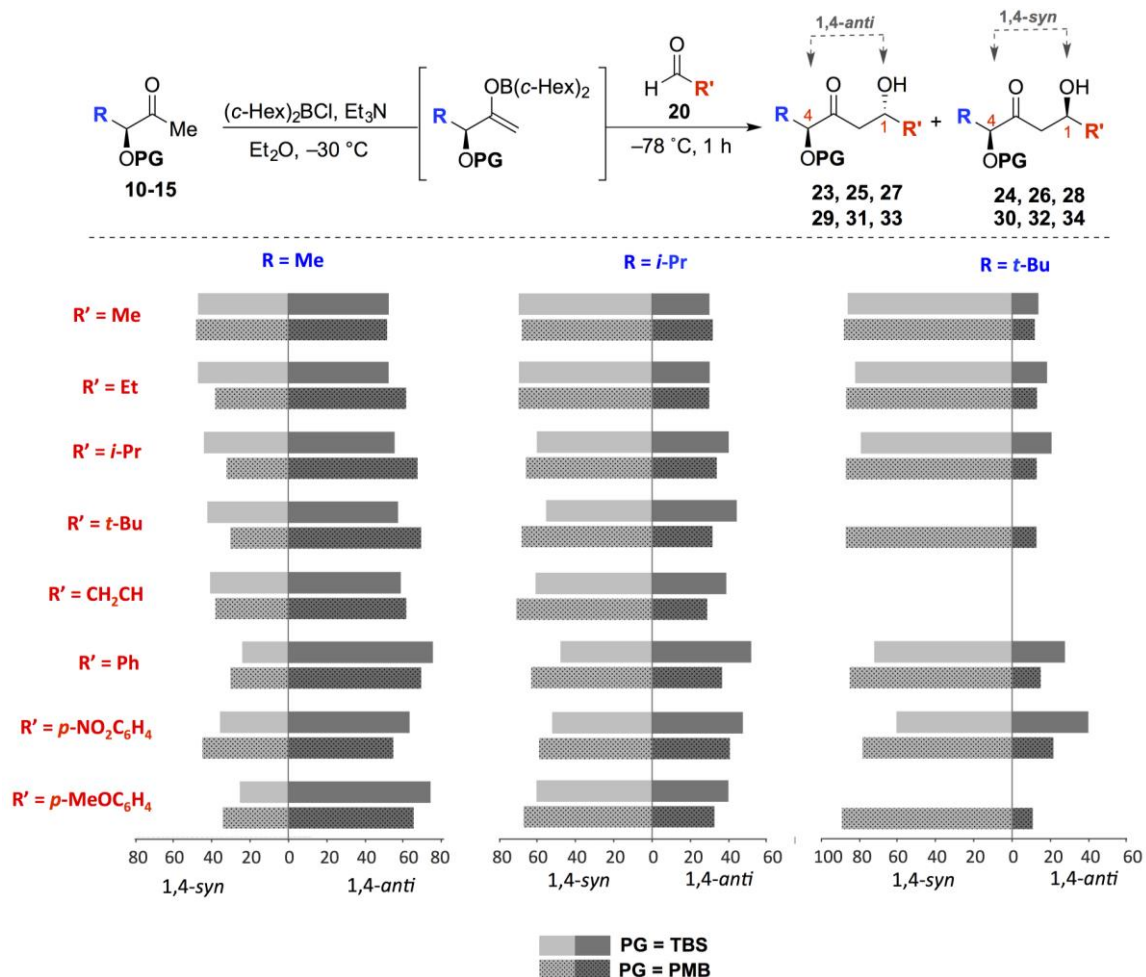
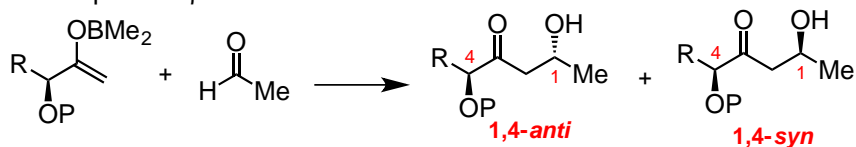


FIGURA 3.2. Diastereosseletividades observadas nas reações aldólicas mediadas por boro envolvendo metil cetonas **10-15**.

As investigações teóricas começaram pela busca dos estados de transição dos produtos **1,4-syn** e **1,4-anti** mostrados, no ESQUEMA 3.11A. Foi adotada a nomenclatura **TS1** e **TS1'** para os estados de transição **1,4-anti** e **1,4-syn**, respectivamente. Foram localizados os estados de transição para $R = \text{Me}$ e $P = \text{TMS}$ (**TS1_{Me,Bn}** e **TS1'_{Me,Bn}**), para $R = t\text{-Bu}$ e $P = \text{Bn}$ (**TS1_{t-Bu,Bn}** e **TS1'_{t-Bu,Bn}**), para $R = \text{Me}$ e $P = \text{TMS}$ (**TS1_{Me,TMS}** e **TS1'_{Me,TMS}**), e para $R = t\text{-Bu}$ e $P = \text{TMS}$ (**TS1_{t-Bu,Bn}** e **TS1'_{t-Bu,Bn}**). Os resultados desses cálculos estão sumarizados na TABELA 3.1 e alguns estados de transição selecionados são apresentados, na sequência, na FIGURA 3.3.

TABELA 3.1. Energias relativas de Gibbs ($\Delta\Delta G_{rel}$) em kcal mol⁻¹, diastereosseletividade teóricas e momento dipolar total para as β -alcóxi metil cetonas.



Enolato	$\Delta\Delta G_{rel}$ (kcal mol ⁻¹) ¹⁾	$d_{teor}(1,4\text{-anti}:1,4\text{-syn})$ [exp]	Dipolo (D)	
R = Me, P = Bn	TS1 _{Me,Bn} -a (1,4- <i>anti</i>)	1,4	96:4 [52:48]	4,8
	TS1 _{Me,Bn} -b (1,4- <i>anti</i>)	1,4		6,0
	TS1 _{Me,Bn} -c (1,4- <i>anti</i>)	0,0		4,0
	TS1' _{Me,Bn} -a (1,4- <i>syn</i>)	1,3		5,0
R = <i>t</i>-Bu, P = Bn	TS1 _{<i>t</i>-Bu,Bn} -a (1,4- <i>anti</i>)	1,3	6:94 [21:88]	3,8
	TS1 _{<i>t</i>-Bu,Bn} -b (1,4- <i>anti</i>)	1,4		3,8
	TS1' _{<i>t</i>-Bu,Bn} -a (1,4- <i>syn</i>)	7,3		3,8
	TS1' _{<i>t</i>-Bu,Bn} -b (1,4- <i>syn</i>)	0,0		5,4
R = Me, P = TMS	TS1 _{Me,TMS} -a (1,4- <i>anti</i>)	0,0	62:38 [53:47]	4,2
	TS1 _{Me,TMS} -b (1,4- <i>anti</i>)	0,6		6,4
	TS1' _{Me,TMS} -a (1,4- <i>syn</i>)	2,8		5,6
	TS1' _{Me,TMS} -b (1,4- <i>syn</i>)	0,1		4,2
	TS1' _{Me,TMS} -c (1,4- <i>syn</i>)	1,6		4,5
R = <i>t</i>-Bu, P = TMS	TS1 _{<i>t</i>-Bu,TMS} -a (1,4- <i>anti</i>)	1,3	53:47 [14:86]	6,1
	TS1 _{<i>t</i>-Bu,TMS} -b (1,4- <i>anti</i>)	0,0		4,0
	TS1' _{<i>t</i>-Bu,TMS} -a (1,4- <i>syn</i>)	0,0		5,3
	TS1' _{<i>t</i>-Bu,TMS} -b (1,4- <i>syn</i>)	4,4		4,4
	TS1' _{<i>t</i>-Bu,TMS} -c (1,4- <i>syn</i>)	1,9		5,4

Os cálculos teóricos (TABELA 3.1) produziram as mesmas tendências qualitativas e predisseram corretamente o diastereoisômero majoritário para os 3 casos (P = Bn para R = Me, *t*-Bu; P = TMS para R = Me). Entretanto, falharam para o sistema mais impedido (P = TMS para R = *t*-Bu) indicando nenhuma diastereosseletividade (53:47). Provavelmente, nesse caso específico, a demanda estérica do grupo protetor e os ligantes da borana deveriam ser melhores descritos, considerando-se grupos mais volumosos (*c*-Hex), para haver a correta predição deste processo de estereodiferenciação.

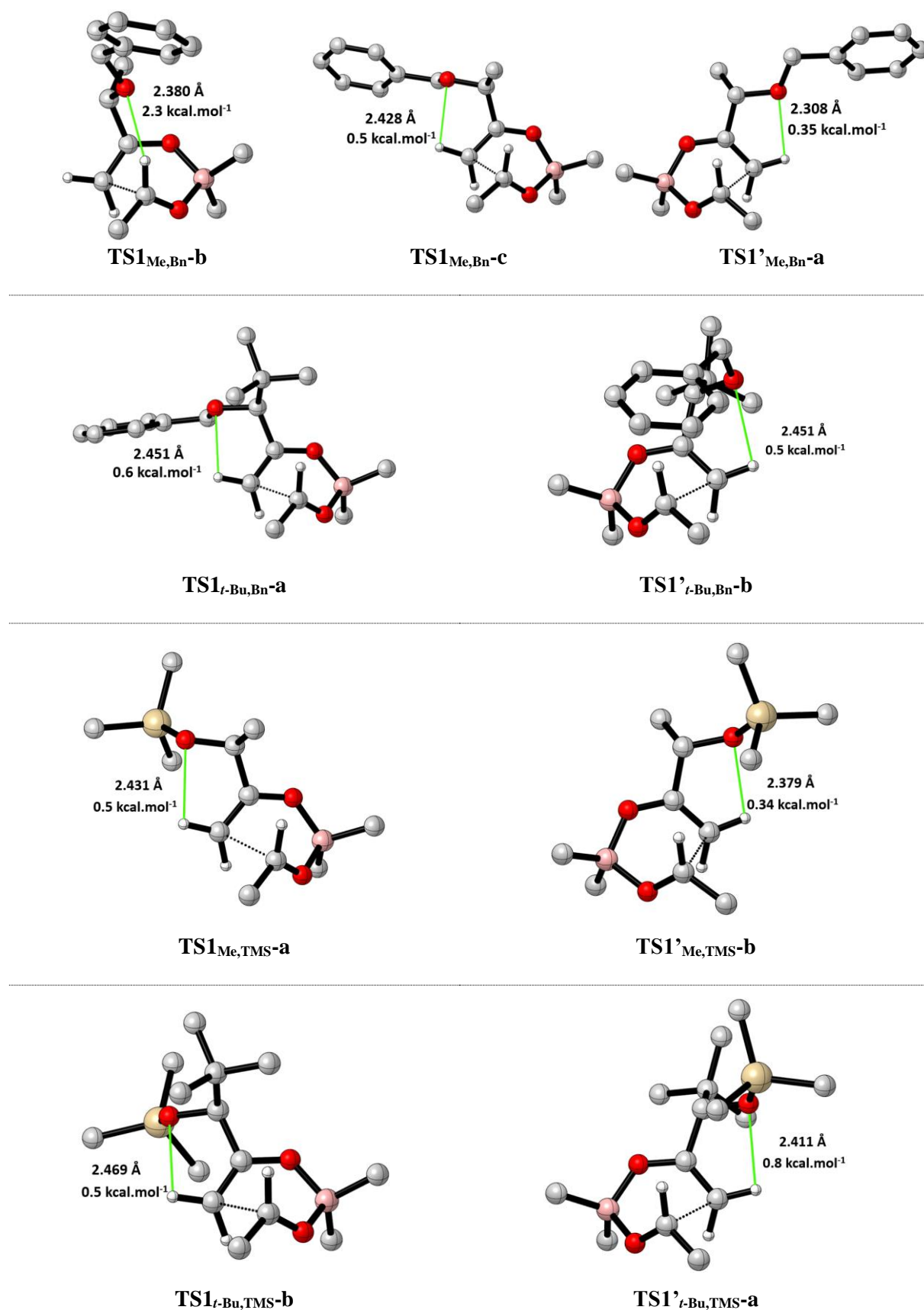
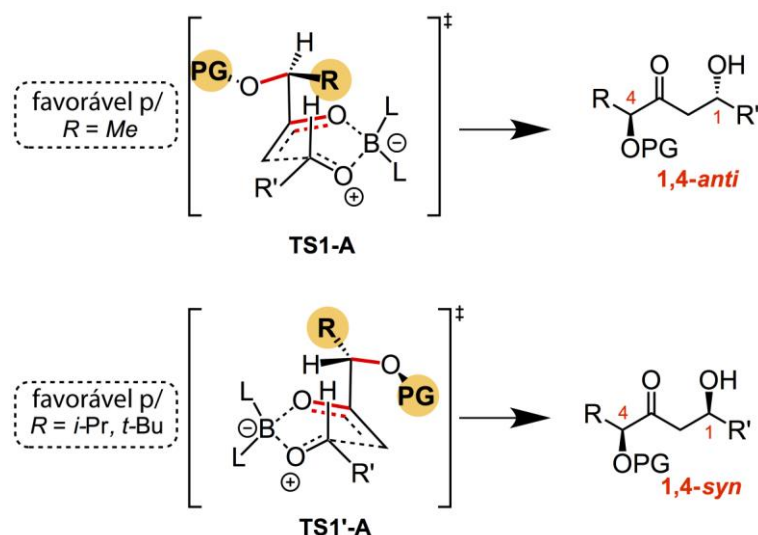


FIGURA 3.3. Estruturas representativas dos estados de transição para as α -alcóxi metil cetonas.

Uma análise mais profunda revela conformações não esperadas, as quais apresentam uma conformação “in” como foram retratadas pelo modelo de Goodman-Paton em estruturas de transição das β -alcóxi metil cetonas, sendo responsáveis pela estereoindução-1,5²⁰⁵. Tomando como exemplo o **TS1_{Me,Bn-b}** (FIGURA 3.3), nessa estrutura o grupo α -OP se mantém direcionados a ligação C-H formil, participando na estabilização através de um ligação de hidrogênio de 2,3 kcal mol⁻¹ entre os pares não-ligantes do oxigênio α (LP_{O1} and LP_{O2}) e com σ^*_{C-H} do formil. Porém, essa interação não foi suficiente para estabilizar esse estado de transição, sendo 1.4 kcal mol⁻¹ maior em energia que o **TS1_{Me,Bn-c}**. Estruturas similares foram encontradas em outros sistemas e também não se apresentaram como um mínimo em termos de energia relativa.

Uma análise geral dos resultados apresentados mostram que os estados de transição diastereoisoméricos de menor energia, que levam aos produtos 1,4-*anti* e 1,4-*syn*, assumem uma orientação antiperiplanar das ligações C-O (TABELA 3.1 e FIGURA 3.3), muito similares ao estado de transição tipo-cadeira das etil cetonas α -OP quirais, provavelmente pelas mesmas razões dipolares. A análise dos cálculos de NBO mostraram que em todos os casos a estabilização energética é muito próxima (0,4-0,8 kcal mol⁻¹) envolvendo interações entre os orbitais LP_O de α -OP e σ^*_{C-H} vinílico, não havendo explicação para essa preferência. Considerando a magnitude do dipolo molecular (TABELA 3.1), foi possível concluir que a minimização do dipolo atua como o principal responsável pela orientação *anti*-periplanar das ligações C-O, as quais, na maior parte dos casos, os confôrmeros com C-O *anti*-periplanares possuíam os menores momentos de dipolo.

Outra observação geral dos estados de transição com menores energias demonstrou a orientação dos grupos α -R apontados para o interior do anel do estado de transição (ESQUEMA 3.13). Essa orientação se diferencia muito das estabelecidas para as etil cetonas. Isso acontece devido a conformação tipo-bote reduzir drasticamente as interações repulsivas 1,3-di-axiais. Uma análise mais detalhada também mostra que as ligações α -O-P e α -C-R se movem o mais distante possível uma da outra, prevenindo severas interações de repulsões vicinais, e em alguns casos, assumindo uma conformação *anti*-periplanar.



ESQUEMA 3.13. Modelo de indução proposto para α -alcóxi metil cetonas

Portanto, através dos resultados teóricos, pode-se concluir que a formação dos diastereoisômeros 1,4-*anti* e 1,4-*syn* são consequência das energias relativas entre **TS1-A** e **TS1'-A**, respectivamente, conforme representado no ESQUEMA 3.16. A preferência entre eles varia de acordo com a natureza estérica entre os grupos R e P, onde o menor grupo se vira em direção ao ciclo do estado de transição, o qual está em posição mais impedida. Consequentemente, em termos estéricos, quando $R = Me$ tem-se $R < \alpha\text{-OP}$, favorecendo **TS1-A** ao invés de **TS1'-A**, produzindo o produto 1,4-*anti*. No caso de $R = i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$, tem-se que $R > \alpha\text{-OP}$ desde que o diedro $\angle C\text{-O}(\alpha\text{-C})\text{-O-P}$ pode ser ajustado a fim de minimizar as repulsões estéricas do grupo protetor com o anel do estado de transição. Nessa situação, a estereosseletividade esperada é oposta – produto 1,4-*syn* – e **TS1'-A** torna-se menor em energia. Por esse modelo, melhores níveis de seletividade dependem apenas das diferenças de volume estérico dos grupos α -R e β -OP, que não são normalmente tão volumosos como nos sistemas estudados nesse trabalho e presentes na literatura.

3.3.4. Reações Aldólicas com α,β -bis-alcóxi metil cetonas

Uma vez que a base para o entendimento da diastereosseleção das α -alcóxi metil cetonas foi formado, nossa próxima incursão buscou desvendar o sinergismo entre os estereocentros α -alcóxi e β -alcóxi. Esta etapa iniciou-se através da obtenção das seletividades experimentais para as reações aldólicas entre as *bis*-alcóxi metil cetonas α,β -*syn* (**16-18**) e α,β -*anti* (**19-21**), gerando seus respectivos

enolatos *in situ* usando $(c\text{-Hex})_2\text{BCl}$, Et_3N em éter dietílico a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ e aldeídos aquirais **20a-h**, produzindo os respectivos produtos de aldol (FIGURA 3.4).

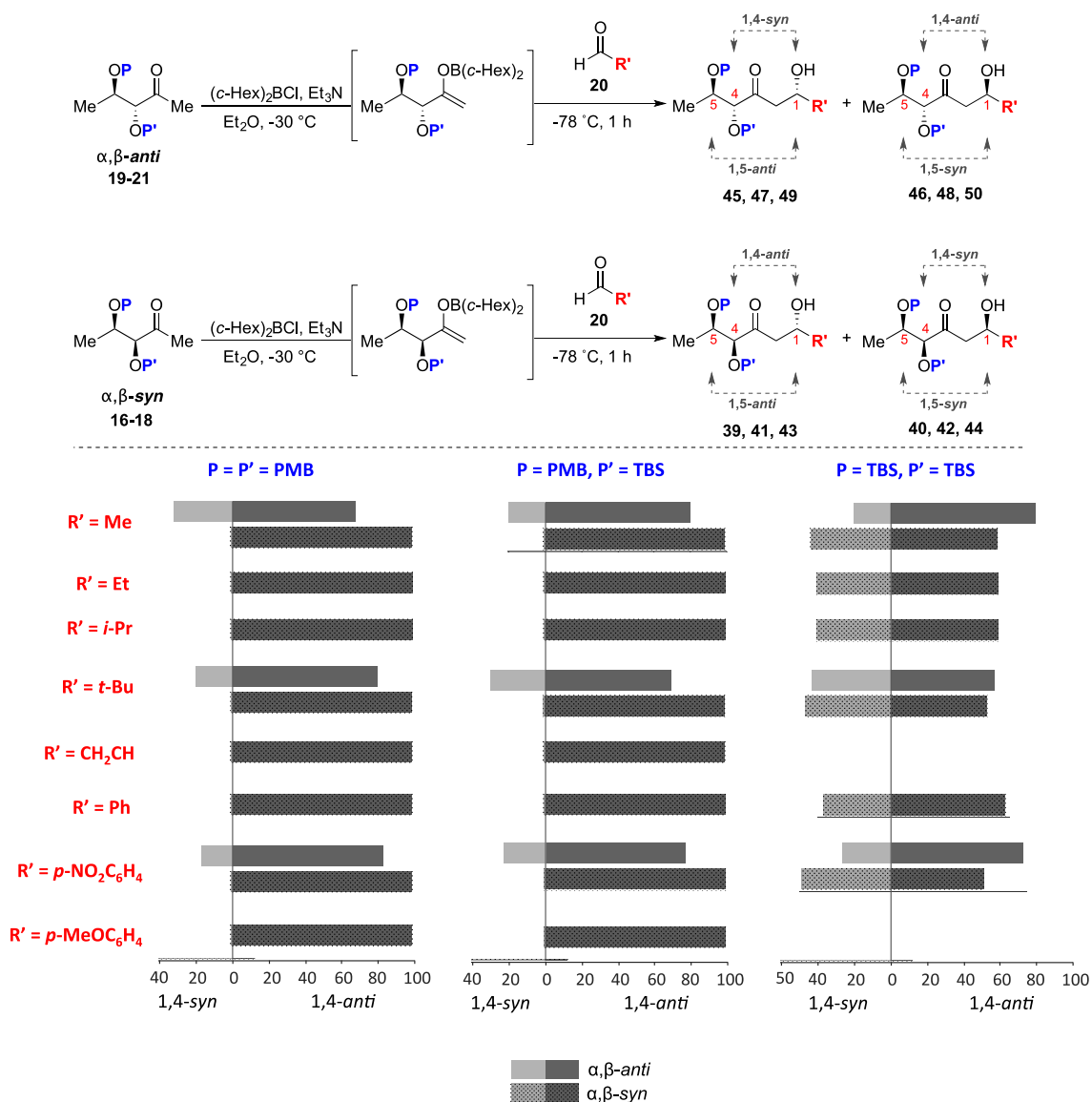


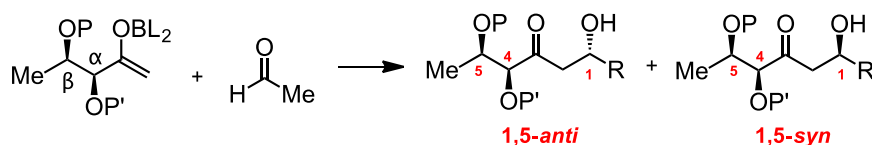
FIGURA 3.4. Diastereosseletividade em reações aldólicas mediadas por boro com α,β -*bis*-alcóxi metil cetonas

A alta diastereosseletividade observada ($dr > 95:05$) para α,β -*bis*-alcóxi metil cetonas **16-17** sugere que o grupo protetor PMB na posição β tem papel preponderante para os altos valores de seletividade $1,5\text{-anti}$ observados. A presença do grupo TBS na posição β causa queda na seletividade ($dr = 59:41$ a $51:49$). Diversos estudos tem também sido publicados pelos grupos de Paterson^{213,214}, Evans²¹⁵⁻²¹⁷ e Dias^{211,212,218-224} sobre as reações aldólicas com enolatos de boro de β -alcóxi metil cetonas, mostrando a maior influência dos grupos beta na diastereosseletividade-1,5. No presente caso, os substituintes na posição β superam o senso de indução $1,4\text{-syn}$

da posição α . Intrigantemente, os adutos de aldol das α,β -*anti-bis*-alcóxi metil cetonas (**18-21**) mostraram baixas diastereosseletividade quando comparadas com seus análogos α,β -*syn* (**16-18**) mostrando que a estereoquímica relativa entre os substituintes alcóxi influenciam o percurso reacional.

Seguindo o protocolo delineado no ESQUEMA 3.14, foram mapeados todos os estados de transição relevantes, incluindo α,β -*syn-bis*-alcóxi metil cetonas, com os resultados mais importantes mostrados na TABELA 2 e FIGURA 3.4 (para todas as energias encontradas para os estados de transição diastereoisoméricos, veja a seção experimental).

TABELA 3.2. Energias relativas de Gibbs ($\Delta\Delta G_{rel}$) em kcal mol⁻¹, diastereosseletividade teóricas e calculados para as α,β -*syn-bis*-alcóxi metil cetonas



Enolato		$\Delta\Delta G_{rel}$ (kcal/mol)	$dr_{teór}(1,5\text{-anti}:1,5\text{-syn})^*$ [exp]
α -OBn, β -OBn- <i>syn</i>	in-TS2 _{Bn,Bn-<i>syn</i>-c} (1,5-<i>anti</i>)	0,0	>99:5 [>95:5]
	in-TS2' _{Bn,Bn-<i>syn</i>-a} (1,5-<i>syn</i>)	1,9	
α -OTMS, β -OBn- <i>syn</i>	in-TS2 _{TMS,Bn-<i>syn</i>-c} (1,5-<i>anti</i>)	0,0	>99:5 [>95:5]
	in-TS2' _{TMS,Bn-<i>syn</i>-a} (1,5-<i>syn</i>)	1,9	
α -OTMS, β -OTMS- <i>syn</i>	in-TS2 _{TMS,TMS-<i>syn</i>-c} (1,5-<i>anti</i>)	0,0	74:26 [56:44]
	in-TS2' _{TMS,TMS-<i>syn</i>-a} (1,5-<i>syn</i>)	0,3	

*Determinado considerando a distribuição de Boltzmann associada com a energia de Gibbs para todos os estados de transição diastereoisoméricos.

Os resultados mostrados na TABELA 3.2 mostram uma excelente correlação entre os resultados das diastereosseletividade experimentais e teóricos. Um fato marcante foi que para as três cetonas investigadas - α -OBn, β -OBn-*syn*, α -OTMS, β -OBn-*syn*, e α -OTMS, β -OTMS-*syn* – os estados de transição observados **in-TS2** e **in-TS2'** apresentaram energias menores, produzindo os diastereoisômeros 1,5-*anti* e 1,5-*syn*, respectivamente.

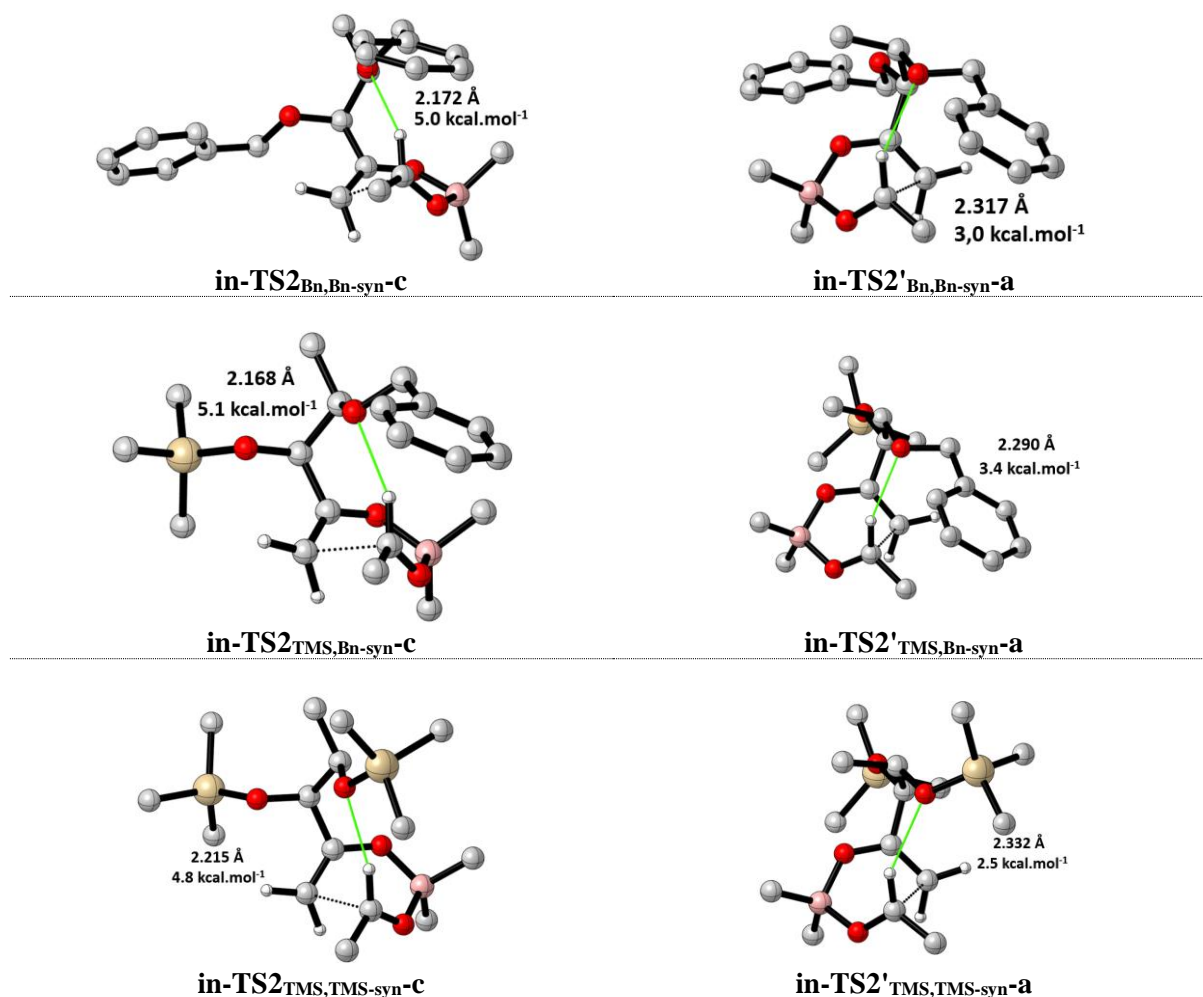


FIGURA 3.5. Estados de transição calculados representativos para as geometrias das α,β -*syn-bis*-alcóxi metil cetonas.

As análises das geometrias apresentadas na FIGURA 3.5 revelam que esses estados de transição se encaixam com o modelo de Goodman-Paton para as seletividades 1,5-*anti*²⁰⁵. Como foi discutido antes, nesse modelo de estados de transição de menor energia, os quais resultam nos adutos aldólicos 1,5-*anti* e 1,5-*syn*, estão organizados de modo que mantenha-se o grupo α -OP apontando a direção do C-H formil e participando na ligação de hidrogênio estabilizante. A preferência pelo produto 1,5-*anti* é dada por causa do estado de transição menor em energia com o grupo β -R orientado o mais distante dos ligantes da borana, comparado ao estado de transição competitivo 1,5-*syn*. Em particular, os estados de transição **in-TS2_{Bn,Bn-syn-c}** e **in-TS2_{TMS,Bn-syn-c}** de menores energias foram encontrados para cetonas α -OBn, β -OBn-*syn* e α -OTMS, β -OBn-*syn*, respectivamente, predizendo o produto majoritário como sendo 1,5-*anti*. A análise de NBO permitiu calcular a energia associada com a estabilização feita pela ligação de hidrogênio, sendo em torno de 5 kcal mol⁻¹. Outra

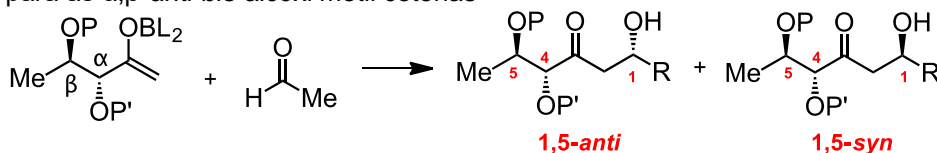
característica dessas reações foram que poderiam ser descritas teoricamente a não influencia do grupo protetor α -alcóxi na determinação da diastereosseletividade. Isso pode ser estimado pela mesma energia relativa ($1,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) entre os estados de transição de menor energia **in-TS2** e **in-TS2'** para cetonas α -OBn, β -OBn-*syn* and α -OTMS, β -OBn-*syn* (TABELA 3.2).

Uma outra compreensão obtida dos resultados teóricos mostrou que as ligações C-O do enolato/ α -alcóxi estão em orientação *anti*-periplanar em ambos **in-TS2**_{Bn,Bn-*syn*-c and **in-TS2**_{TMS,Bn-*syn*-c o que configura um caso “match” no qual a indução 1,5-*anti* é reforçada pelo centro α -alcóxi. Por outro lado, nos estados de transição com maiores energias **in-TS2'**_{Bn,Bn-*syn*-a e **in-TS2'**_{TMS,Bn-*syn*-a, essas mesmas ligações são orientadas menos favoravelmente, cancelando o efeito estabilizante da minimização de dipolo. Em contraste, a perda de diastereosseletividade para cetonas α -OTMS, β -OTMS-*syn* podem ser entendida de maneira análoga ao já visto no modelo de Goodman-Paton, onde o grupo protetor β -OSiR₃ exerce uma repulsão estérica severa com os ligantes do anel da borana, em ambos os estados de transição “in”, gerando uma queda na diastereosseletividade. Foi-se capaz de capturar esse efeito, como pode ser visto, na diferença de energia de $0,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ entre **in-TS2**_{TMS,TMS-*syn*-c and **in-TS2'**_{TMS,TMS-*syn*-a}.}}}}}

O modelo retratado no ESQUEMA 3.14A sumariza todas as observações a respeito do efeito sinérgico entre os estereocentros α,β -*syn-bis*-alcóxi.

A próxima etapa do estudo envolveu as α,β -*anti-bis*-alcóxi metil cetonas, com o objetivo de encontrar as origens da queda nas diastereosseletividades 1,5-*anti* – FIGURA 3.3. O resultado mais importante pode ser visto na TABELA 3.3 e FIGURA 3.6 (para as energias de todos os estados de transição, veja seção experimental).

TABELA 3.3. Energias relativas de Gibbs ($\Delta\Delta G_{rel}$) em kcal mol^{-1} , diastereosseletividade teóricas e calculados para as α,β -*anti-bis*-alcóxi metil cetonas



Enolato	$\Delta\Delta G_{rel}$ (kcal/mol)	$d_{teór}(1,5\text{-anti}:1,5\text{-syn})^*$ [exp]
α -OBn, β -OBn- <i>anti</i>	in-TS3 _{Bn,Bn-<i>anti</i>-c (1,5-<i>anti</i>)}	0,0
	in-TS3' _{Bn,Bn-<i>anti</i>-b (1,5-<i>syn</i>)}	0,6
α -OTMS, β -OBn- <i>anti</i>	in-TS3 _{TMS,Bn-<i>anti</i>-b (1,5-<i>anti</i>)}	0,0
	in-TS3' _{TMS,Bn-<i>anti</i>-a (1,5-<i>syn</i>)}	0,7

*Determinado considerando a distribuição de Boltzmann associada com a energia de Gibbs para todos os estados de transição diastereoisoméricos.

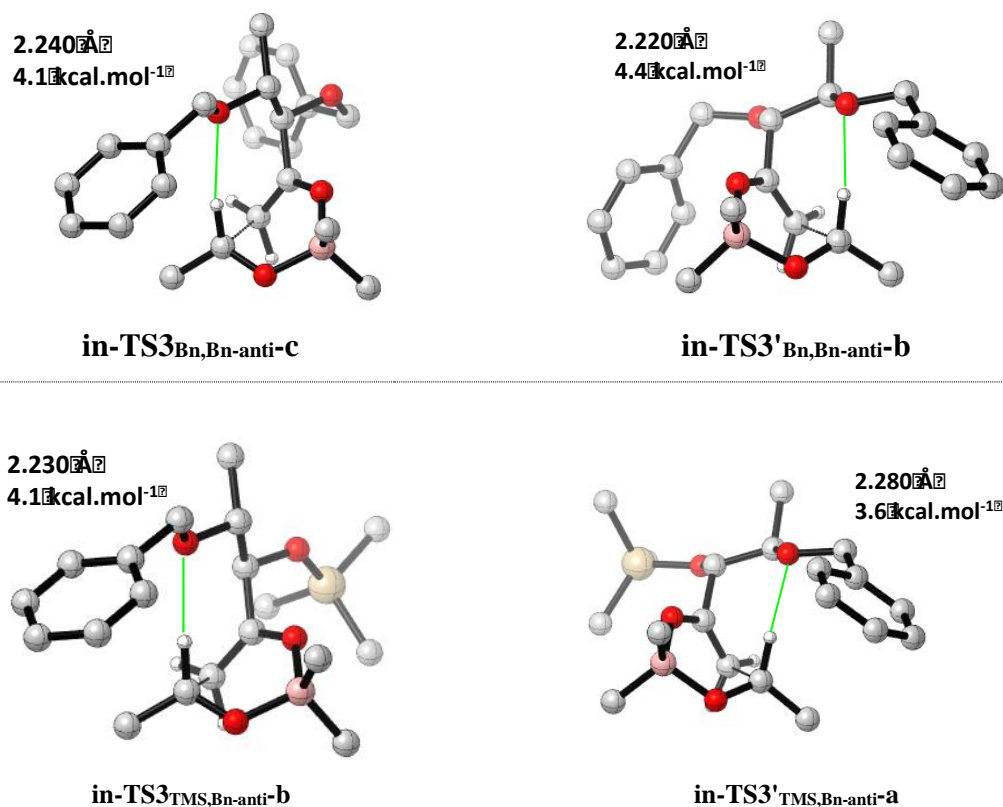
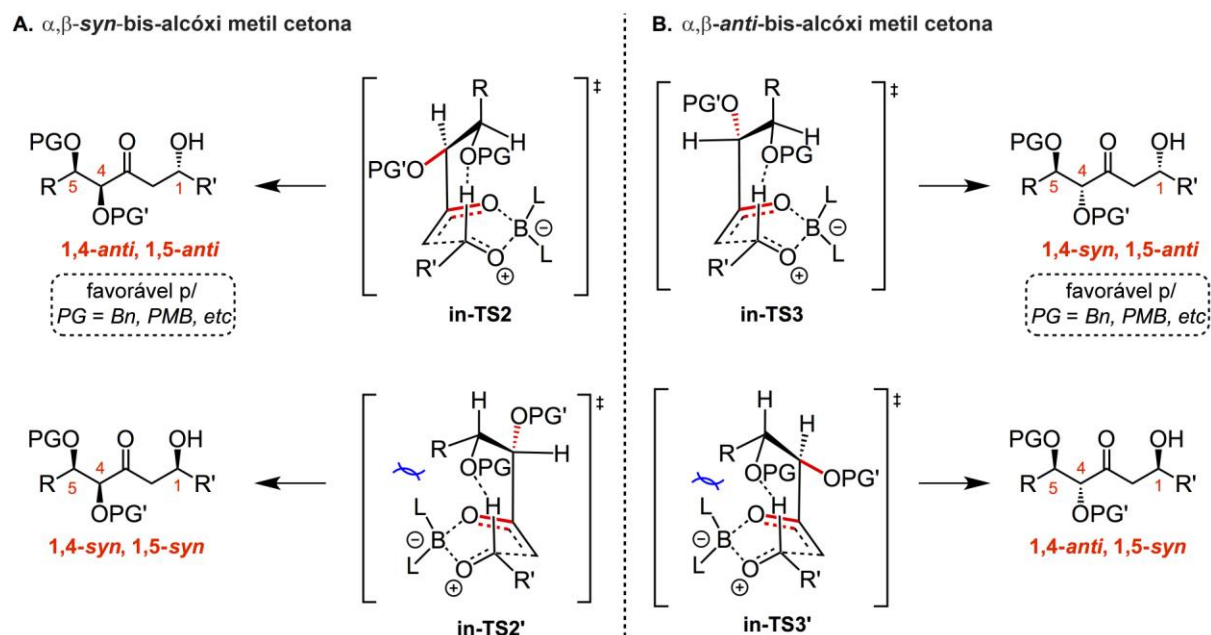


FIGURA 3.6. Estados de transição calculados representativos para as geometrias das α,β -*anti-bis*-alcóxi metil cetonas

As principais características observadas das α,β -*syn-bis*-alcóxi metil cetonas foram também observadas para as das α,β -*anti-bis*-alcóxi metil cetonas. A análise das geometrias dos estados de transição de menores energias **in-TS3** e **in-TS3'** revelaram que esses estados de transição também se encaixam no modelo de Goodman-Paton para a seletividade 1,5-*anti*, apresentando a ligação de hidrogênio estabilizante (em torno de 4,1 kcal mol⁻¹ para 1,5-*anti* e 3,6-4,4 kcal mol⁻¹ 1,5-*syn*), com nenhuma influencia do grupo protetor α -alcóxi, e predizendo as diastereosseletividade experimentais com razoável concordância (TABELA 3.3 e FIGURA 3.5). As origens para as quedas de diastereosseletividade 1,5-*anti* para as α,β -*bis*-alcóxi cetonas podem ser entendidas considerando-se que o centro α -alcóxi no estado de transição **in-TS3** orienta as ligações C-O dos enolatos/ α -alcóxi de maneira menos favorável em relação ao efeito de minimização de dipolo. O oposto é esperado para o **in-TS3'**, ajudando a estabilizar esse estado de transição o qual seria supostamente responsável pelo produto 1,5-*syn*, sendo o responsável pelo decréscimo observado na diastereosseletividade 1,5-*anti*.

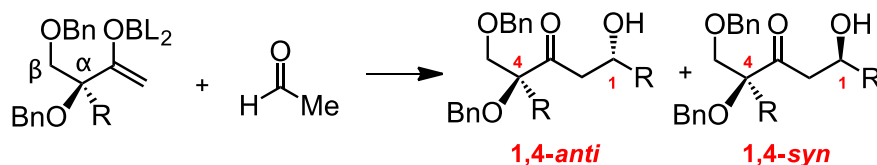
O modelo no ESQUEMA 3.14 sumariza todas as observações prévias a respeito do efeito sinérgico entre os estereocentros das α,β -*syn-bis*-alcóxi e α,β -*anti-bis*-alcóxi cetonas.



ESQUEMA 3.14. Modelo de indução proposto para o efeito sinérgico entre estereocentros das α,β -*syn-bis*-alcóxi e α,β -*anti-bis*-alcóxi metil cetonas.

Previamente, o modelo de Goodman-Paton foi usado para racionalizar as diastereosseletividade 1,4-*syn* das α -metil metil cetonas trazendo um grupo β -alcóxi^{203,204}. Essa diferenciação diastereoisomérica é originada pela interação estérica entre a ligação dupla do enolato e o grupo α -metil. Por fim, a última parte desse trabalho teórico foi investigar os efeitos da indução-1,4 em α -alcóxi, α -metil metil cetonas, conforme descrito no ESQUEMA 3.14B. Foram considerados nesses cálculos dois modelos, α,β -*bis*-alcóxi, α -metil e α,β -*bis*-alcóxi metil cetonas, conforme descrito na TABELA 3.4 e FIGURA 3.7.

TABELA 3.4. Energias relativas de Gibbs ($\Delta\Delta G_{rel}$) em kcal mol⁻¹, diastereosseletividades teóricas calculados para as α,β -*bis*-alcóxi metil cetonas



Enolato	$\Delta\Delta G_{rel}$ (kcal/mol)	$dr_{teór}(1,5\text{-anti}:1,5\text{-syn})^*$ [exp]
R = H	in-TS4_{Bn,Bn-a} (1,4-anti)	0,0
	in-TS4'_{Bn,Bn-a} (1,4-syn)	2,0
R = Me	in-TS5_{Bn,Bn-a} (1,4-anti)	0,0
	in-TS5'_{Bn,Bn-a} (1,4-syn)	2,7

*Determinado considerando a distribuição de Boltzmann associada com a energia de Gibbs para todos os estados de transição diastereoisoméricos.

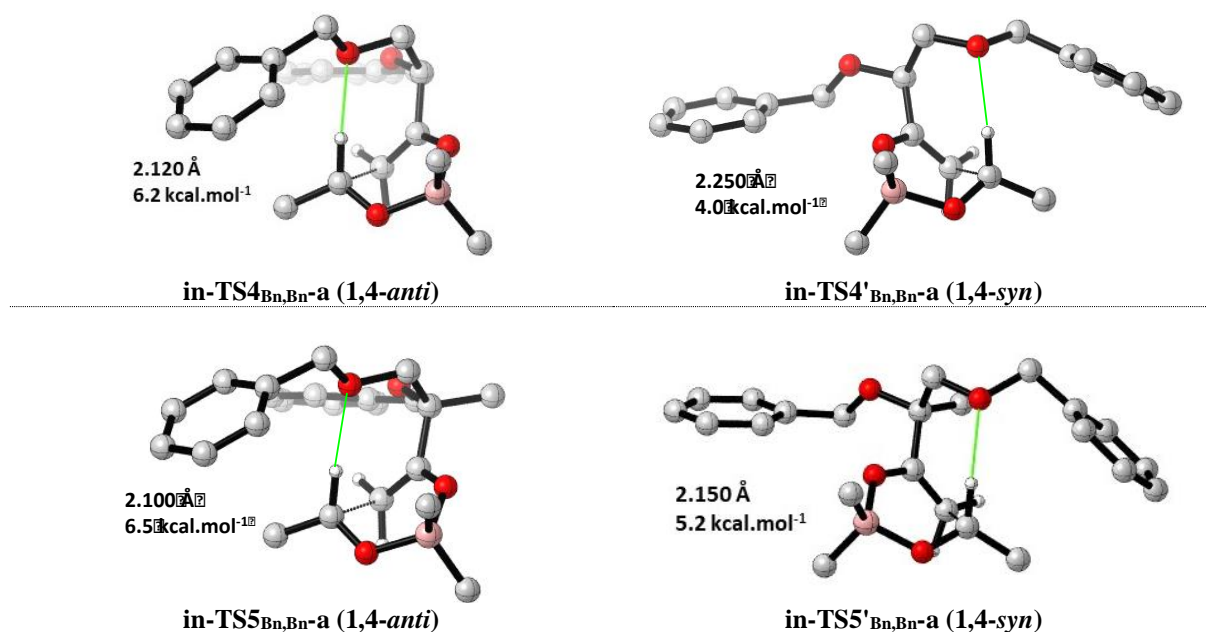
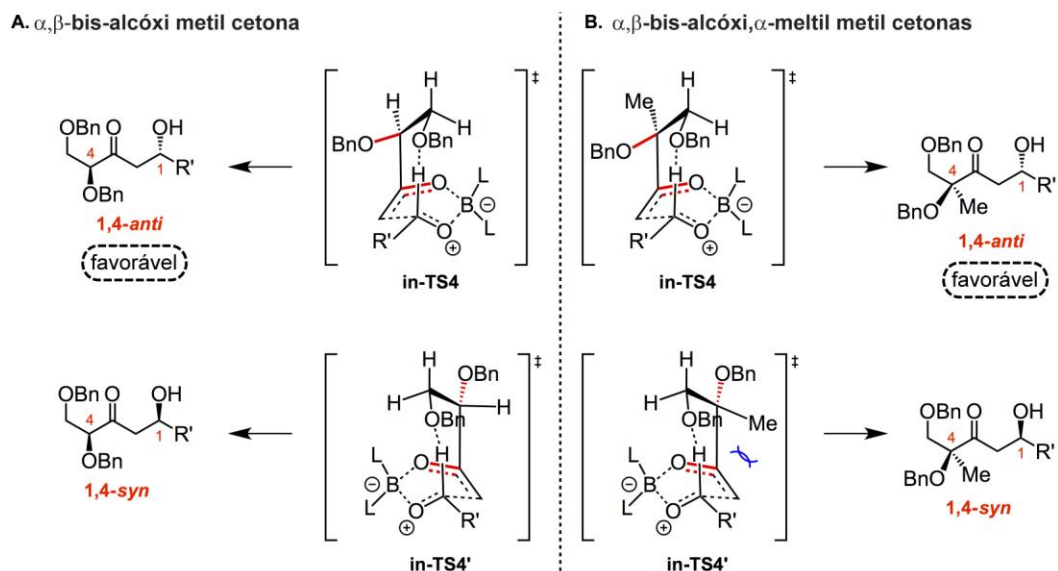


FIGURA 3.7. Estados de transição calculados representativos para as geometrias das α,β -*bis*-alcóxi metil cetonas.

Em nosso primeiro modelo, foram excluídos os substituintes α -metil, e os resultados indicaram prevalência do modelo de Goodman-Paton para descrever a seletividade. Os estados de transição **in-TS4_{Bn-Bn-a}** de menor energia foi encontrado predizendo o produto 1,4-*anti* como sendo majoritário. Em particular, essa geometria dirige o grupo O-P eclipsado a dupla ligação do enolato, buscando a redução do dipolo do sistema, refletindo o efeito dipolar discutido anteriormente.

No caso da α,β -*bis*-alcóxi, α -metil metilcetona, os cálculos revelaram o **in-TS5_{Bn-Bn-a}** com menor energia conduzindo ao produto 1,4-*anti* como sendo o

diastereoisômero majoritário. Como esperado, um grupo α -Me adicional reforça o senso de indução 1,4-*anti* com preferencia por um alinhamento ortogonal em relação a dupla ligação do enolato, alinhado com o estado de transição similar reportado na literatura^{203,204}. Assim, conclui-se que o **in-TS5'**_{Bn-Bn-a} é 2,7 kcal mol⁻¹ maior em energia que **in-TS5**_{Bn,Bn-a} frente as razões estéricas e dipolares. Todas essas observações podem ser claramente vistas no ESQUEMA 3.15.



ESQUEMA 3.15. Modelo de indução proposto para o efeito sinérgico entre os estereocentros α -alcóxi, α -metil em metil cetonas.

3.4. Conclusão

Nesse trabalho, foi investigado o senso de indução assimétrica 1,4 e 1,5 apresentados nas reações de enolatos de boro de α -alcóxi e α,β -*bis*-alcóxi metil cetonas com aldeídos acirais disponíveis comercialmente.

Foram racionalizadas as influências estéricas dos substituintes alquílicos na posição α , bem como as influências estereoeletrônicas dos oxigênios nos grupos protetores das posições α e β onde foram investigados teoricamente. Nossas descobertas apontam preponderantemente as origens da indução assimétrica 1,4 em termos da natureza dos substituintes em beta.

Por fim, na presença do estereocentro β -alcóxi, os cálculos teóricos ajudaram a entender o efeito sinérgico entre os estereocentros α,β -*syn* e α,β -*anti-bis*-alcóxi. Nesses casos, o curso reacional vai através do modelo de estereo-indução-1,5 de Goodman-Paton, onde ocorre apenas uma menor influência do grupo α -alcóxi.

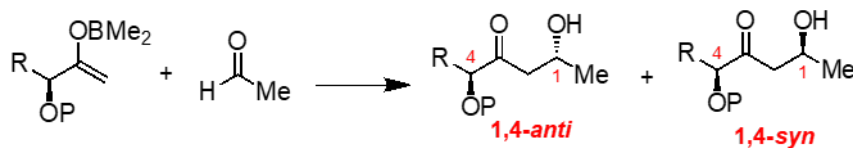
3.5. Detalhes computacionais

Todos os cálculos foram realizados com o Gaussian 09 usando “grid” ultrafino¹⁶⁴. A escolha do nível de teoria seguiu os resultados prévios da literatura^{203,204}, usando o funcional B3LYP juntamente com o nível de base 6-31g(d,p) com otimizações feitas em vácuo, adicionando-se fator de dispersão empírica de Grimme (GD3).

As estruturas foram visualizadas usando-se a versão beta do CYLview²²⁵. Os cálculos de frequências (296.15 K a 1 atm) confirmaram que os pontos estacionários calculados denotam tantos o mínimo (sem frequências imaginárias) ou estados de transição (única frequência imaginária) nas superfícies de energia potencial, fornecendo também as energias de vibrações do ponto zero e foram determinadas as correções termais e entrópicas das energias livre de Gibbs. Para o refino das energias eletrônicas, cálculos de “single-point” foram realizados em B3LYP/6-31g(d,p)/IEF-PCM para que fosse considerado o efeito de solvente. Os cálculos de NBO (*Natural Bond Orbital*) foram feitos utilizando-se NBO 6.0^{226–233}, no mesmo nível de teoria e com efeito de solvente. A análise de perturbação de segunda ordem (E2PERT=0,05 keyword) estimou a deslocalização eletrônica $LP_O \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ associado as energias de estabilização das ligações de hidrogênio.

3.5.1. Valores obtidos dos cálculos Teóricos

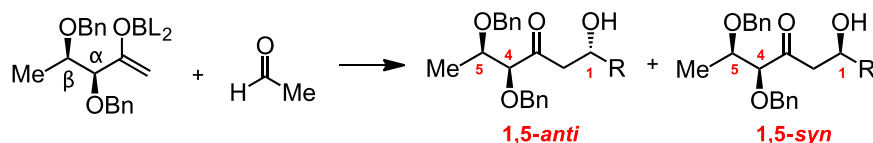
TABELA 3.5: Energias (em Hartree) para **TS1** e **TS1'** as reações aldólicas com α -alcóxi metal cetonas.



		B3LYP-D3/6-31G(d,p)			B3LYP-D3/6-31G(d,p)/IEF-PCM// B3LYP-D3/6-31G(d,p)	
		ΔE_{ele}	Thermal correction to Gibbs Free Energy	Imaginary Frequency (cm^{-1})	ΔE_{ele}	ΔG^*
R = Me PG = Bn	TS1 _{Me,Bn-a}	-836,0595597	0,305152	-173,4373	-836,0655458	-835,7603938
	TS1 _{Me,Bn-b}	-836,0596615	0,305167	-214,8475	-836,0655544	-835,7603874
	TS1 _{Me,Bn-c}	-836,0623801	0,305540	-177,0263	-836,0682215	-835,7626815
	TS1' _{Me,Bn-a}	-836,0589116	0,304230	-169,0489	-836,0648461	-835,7606161
R = t-Bu PG = Bn	TS1 _{t-Bu,Bn-a}	-954,0242623	0,386498	-195,9995	-954,0295711	-953,6430731
	TS1 _{t-Bu,Bn-b}	-954,0242695	0,386633	-195,3649	-954,0296128	-953,6429798
	TS1 _{t-Bu,Bn-a}	-954,0154995	0,387474	-127,9480	-954,0209678	-953,6334938
	TS1' _{t-Bu,Bn-b}	-954,0301140	0,390191	-172,4241	-954,0353782	-953,6451872
R = Me PG = TMS	TS1 _{Me,TMS-a}	-974,4241043	0,296922	-173,1041	-974,4291274	-974,1322054
	TS1 _{Me,TMS-b}	-974,4222268	0,296586	-213,3076	-974,4278197	-974,1312337
	TS1' _{Me,TMS-a}	-974,4202080	0,297431	-148,5357	-974,4252281	-974,1277971
	TS1' _{Me,TMS-b}	-974,4241803	0,297324	-179,6111	-974,4293294	-974,1320054
	TS1' _{Me,TMS-c}	-974,4243357	0,299021	-222,8029	-974,4286520	-974,1296310
R = t-Bu PG = TMS	TS1 _{t-Bu,TMS-a}	-1092,3840817	0,378959	-213,8511	-1092,3892713	-1092,0103123
	TS1 _{t-Bu,TMS-b}	-1092,3868797	0,378887	-182,3791	-1092,3912114	-1092,0123244
	TS1' _{t-Bu,TMS-a}	-1092,3871121	0,379313	-192,9889	-1092,3915980	-1092,0122850
	TS1' _{t-Bu,TMS-b}	-1092,3822960	0,380868	-200,3945	-1092,3862054	-1092,0053374
	TS1' _{t-Bu,TMS-c}	-1092,3821775	0,377679	-210,9305	-1092,3869189	-1092,0092399

* Obtido através da soma da ΔE_{ele} em B3LYP-D3/6-31G(d,p)/IEF-PCM// B3LYP-D3/6-31G(d,p) e Correção térmica da correção da Energia livre de em B3LYP-D3/6-31G(d,p).

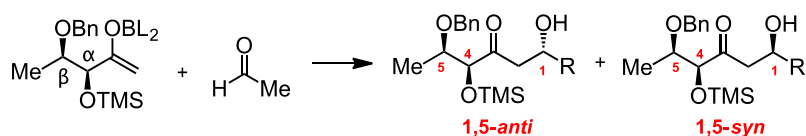
TABELA 3.6: Energias (em Hartree) para TS2 e TS2' as reações aldólicas com P = Bn, P' = Bn, α,β -*syn-bis*-alcóxi metil cetonas.



	B3LYP-D3/6-31G(d,p)			B3LYP-D3/6-31G(d,p)/IEF-PCM// B3LYP-D3/6-31G(d,p)	
	ΔE_{ele}	Thermal correction to Gibbs Free Energy	Imaginary Frequency (cm^{-1})	ΔE_{ele}	ΔG^*
out-TS2 _{Bn,Bn-syn-a}	-1220,9770717	0,436279	-181,600	-1220,9841107	-1220,5478317
in-TS2 _{Bn,Bn-syn-b}	-1220,9809941	0,439141	-176,124	-1220,9876231	-1220,5484821
in-TS2 _{Bn,Bn-syn-c}	-1220,9812030	0,436580	-210,446	-1220,9882321	-1220,5516521
out-TS2 _{Bn,Bn-syn-b}	-1220,9786506	0,440103	-201,482	-1220,9868325	-1220,5467295
in-TS2 _{Bn,Bn-syn-c}	-1220,9858140	0,437846	-191,764	-1220,9926106	-1220,5547646
in-TS2 _{Bn,Bn-syn-d}	-1220,9831225	0,438266	-245,137	-1220,9899873	-1220,5517213
out-TS2 _{Bn,Bn-syn-c}	-1220,9775875	0,439203	-131,557	-1220,9854877	-1220,5462847
in-TS2 _{Bn,Bn-syn-e}	-1220,9721243	0,435044	-208,643	-1220,9808638	-1220,5458198
out-TS2' _{Bn,Bn-syn-a}	-1220,9847795	0,440812	-215,665	-1220,9910930	-1220,5502810
out-TS2' _{Bn,Bn-syn-b}	-1220,9781377	0,437989	-210,831	-1220,9848465	-1220,5468575
out-TS2' _{Bn,Bn-syn-c}	-1220,9754238	0,435393	-138,238	-1220,9830040	-1220,5476110
out-TS2' _{Bn,Bn-syn-d}	-1220,9795947	0,438978	-182,187	-1220,9869655	-1220,5479875
out-TS2' _{Bn,Bn-syn-e}	-1220,9753672	0,436695	-187,963	-1220,9821825	-1220,5454875
in-TS2' _{Bn,Bn-syn-a}	-1220,9827934	0,439161	-283,483	-1220,9895625	-1220,5504015
out-TS2' _{Bn,Bn-syn-f}	-1220,9802416	0,438469	-146,668	-1220,9876973	-1220,5492283
in-TS2' _{Bn,Bn-syn-b}	-1220,9765541	0,441743	-251,455	-1220,9828574	-1220,5411144

* Obtido através da soma da ΔE_{ele} em B3LYP-D3/6-31G(d,p)/IEF-PCM// B3LYP-D3/6-31G(d,p) e Correção térmica da correção da Energia livre de em B3LYP-D3/6-31G(d,p).

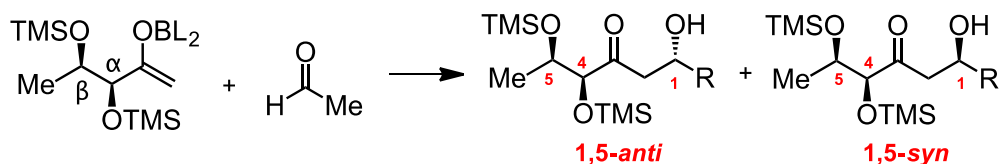
TABELA 3.7. Energias (em Hartree) para TS2 e TS2' as reações aldólicas com P = Bn, P' = TMS, α,β -*syn-bis*-alcóxi metil cetonas.



	B3LYP-D3/6-31G(d,p)			B3LYP-D3/6-31G(d,p)/IEF-PCM// B3LYP-D3/6-31G(d,p)	
	ΔE_{ele}	Thermal correction to Gibbs Free Energy	Imaginary Frequency (cm^{-1})	ΔE_{ele}	ΔG^*
in-TS2 _{TMS,Bn-syn-a}	-1359,3409193	0,427756	-176,217	-1359,3469982	-1358,9192422
in-TS2 _{TMS,Bn-syn-b}	-1359,3395521	0,431187	-212,607	-1359,3457160	-1358,9145290
in-TS2 _{TMS,Bn-syn-c}	-1359,3478513	0,429308	-202,979	-1359,3539870	-1358,9246790
out-TS2 _{TMS,Bn-syn-a}	-1359,3424267	0,430069	-235,167	-1359,3484541	-1358,9183851
out-TS2 _{TMS,Bn-syn-b}	-1359,3372240	0,429914	-218,183	-1359,3444295	-1358,9145155
in-TS2 _{TMS,Bn-syn-d}	-1359,3403684	0,431018	-172,382	-1359,3458115	-1358,9147935
out-TS2 _{TMS,Bn-syn-c}	-1359,3340821	0,426644	-198,526	-1359,3419826	-1358,9153386
in-TS2 _{TMS,Bn-syn-e}	-1359,3465449	0,430830	-238,750	-1359,3521139	-1358,9212839
out-TS2' _{TMS,Bn-syn-a}	-1359,3424406	0,428633	-191,447	-1359,3482714	-1358,9196384
out-TS2' _{TMS,Bn-syn-b}	-1359,3411978	0,429911	-210,350	-1359,3470869	-1358,9171759
out-TS2' _{TMS,Bn-syn-c}	-1359,3365896	0,427727	14,479	-1359,3434871	-1358,9157601
out-TS2' _{TMS,Bn-syn-d}	-1359,3404296	0,428839	-170,086	-1359,3476150	-1358,9187760
out-TS2' _{TMS,Bn-syn-e}	-1359,3360271	0,428755	-182,615	-1359,3422071	-1358,9134521
in-TS2' _{TMS,Bn-syn-a}	-1359,3452407	0,430845	-168,272	-1359,3509281	-1358,9200831
out-TS2' _{TMS,Bn-syn-f}	-1359,3421571	0,430497	-273,919	-1359,3485516	-1358,9180546
in-TS2' _{TMS,Bn-syn-b}	-1359,3396040	0,432917	-155,151	-1359,3451573	-1358,9122403

* Obtido através da soma da ΔE_{ele} em B3LYP-D3/6-31G(d,p)/IEF-PCM// B3LYP-D3/6-31G(d,p) e Correção térmica da correção da Energia livre de em B3LYP-D3/6-31G(d,p).

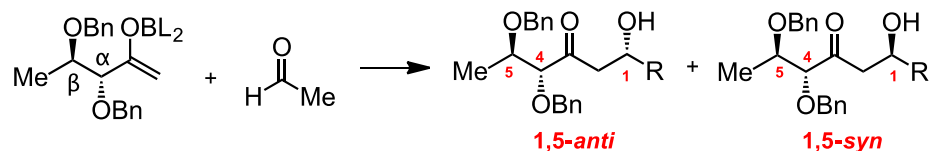
TABELA 3.8. Energias (em Hartree) para **TS2** e **TS2'** as reações aldólicas com P = TMS, P' = TMS, α,β -*syn-bis*-alcóxi metil cetonas.



	B3LYP-D3/6-31G(d,p)			B3LYP-D3/6-31G(d,p)/IEF-PCM// B3LYP-D3/6-31G(d,p)	
	ΔE_{ele}	Thermal correction to Gibbs Free Energy	Imaginary Frequency (cm^{-1})	ΔE_{ele}	ΔG^*
in-TS2 _{TMS,TMS-<i>syn</i>-a}	-1497,7025296	0,420569	-167,744	-1497,7078885	-1497,2873195
in-TS2 _{TMS,TMS-<i>syn</i>-b}	-1497,7001831	0,421049	-208,619	-1497,7053514	-1497,2843024
out-TS2 _{TMS,TMS-<i>syn</i>-a}	-1497,7038557	0,421663	-231,450	-1497,7091418	-1497,2874788
in-TS2 _{TMS,TMS-<i>syn</i>-c}	-1497,7052817	0,420377	-143,715	-1497,7109921	-1497,2906151
in-TS2 _{TMS,TMS-<i>syn</i>-d}	-1497,6968550	0,420827	-169,866	-1497,7039020	-1497,2830750
in-TS2 _{TMS,TMS-<i>syn</i>-e}	-1497,7080537	0,422178	-231,041	-1497,7125400	-1497,2903620
out-TS2 _{TMS,TMS-<i>syn</i>-b}	-1497,7000187	0,420433	-139,630	-1497,7053159	-1497,2848829
out-TS2 _{TMS,TMS-<i>syn</i>-c}	-1497,6985999	0,418073	-189,212	-1497,7055274	-1497,2874544
out-TS2' _{TMS,TMS-<i>syn</i>-a}	-1497,7036427	0,420366	-189,345	-1497,7088121	-1497,2884461
out-TS2' _{TMS,TMS-<i>syn</i>-b}	-1497,7027730	0,421307	-205,026	-1497,7078497	-1497,2865427
out-TS2' _{TMS,TMS-<i>syn</i>-c}	-1497,7001953	0,421179	-209,604	-1497,7057380	-1497,2845590
out-TS2' _{TMS,TMS-<i>syn</i>-d}	-1497,7028781	0,420680	-180,689	-1497,7085577	-1497,2878777
out-TS2' _{TMS,TMS-<i>syn</i>-e}	-1497,6994823	0,420062	-180,286	-1497,7044367	-1497,2843747
in-TS2' _{TMS,TMS-<i>syn</i>-a}	-1497,7044055	0,419456	-255,984	-1497,7096380	-1497,2901820
out-TS2' _{TMS,TMS-<i>syn</i>-f}	-1497,7019740	0,419986	-136,819	-1497,7086780	-1497,2886920
in-TS2' _{TMS,TMS-<i>syn</i>-b}	-1497,7063345	0,424096	-238,860	-1497,7102064	-1497,2861104

* Obtido através da soma da ΔE_{ele} em B3LYP-D3/6-31G(d,p)/IEF-PCM// B3LYP-D3/6-31G(d,p) e Correção térmica da correção da Energia livre de em B3LYP-D3/6-31G(d,p).

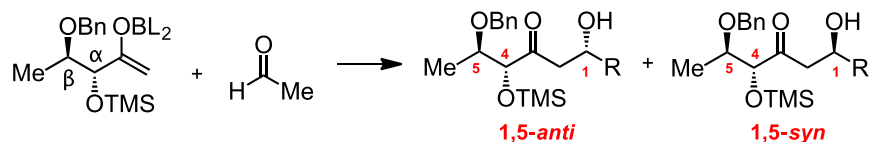
TABELA 3.9. Energias (em Hartree) para **TS3** e **TS3'** as reações aldólicas com P = Bn, P' = Bn, α,β -*anti-bis*-alcóxi metil cetonas.



	B3LYP-D3/6-31G(d,p)			B3LYP-D3/6-31G(d,p)/IEF-PCM// B3LYP-D3/6-31G(d,p)	
	ΔE_{ele}	Thermal correction to Gibbs Free Energy	Imaginary Frequency (cm^{-1})	ΔE_{ele}	ΔG^*
in-TS3 _{Bn,Bn-anti-a}	-1220,9704503	0,437491	-225,988	-1220,9791304	-1220,5416394
in-TS3 _{Bn,Bn-anti-b}	-1220,9771907	0,438307	-268,942	-1220,9848054	-1220,5464984
in-TS3 _{Bn,Bn-anti-c}	-1220,9866352	0,437981	-254,340	-1220,9931008	-1220,5551198
out-TS3 _{Bn,Bn-anti-a}	-1220,9818608	0,436692	-165,840	-1220,9886612	-1220,5519692
out-TS3 _{Bn,Bn-anti-b}	-1220,9746980	0,436041	-144,490	-1220,9828404	-1220,5467994
out-TS3 _{Bn,Bn-anti-c}	-1220,9780138	0,439723	-215,329	-1220,9848150	-1220,5450920
out-TS3 _{Bn,Bn-anti-d}	-1220,9856584	0,442129	-183,993	-1220,9913908	-1220,5492618
out-TS3 _{Bn,Bn-anti-e}	-1220,9835893	0,440123	-211,456	-1220,9911399	-1220,5510169
in-TS3' _{Bn,Bn-anti-a}	-1220,9822854	0,439924	-204,850	-1220,9890065	-1220,5490825
in-TS3' _{Bn,Bn-anti-b}	-1220,9845528	0,437581	-223,958	-1220,9916814	-1220,5541004
in-TS3' _{Bn,Bn-anti-c}	-1220,9892981	0,441551	-188,930	-1220,9953496	-1220,5537986
out-TS3' _{Bn,Bn-anti-a}	-1220,9784559	0,443250	-263,719	-1220,9862357	-1220,5429857
out-TS3' _{Bn,Bn-anti-b}	-1220,9807805	0,439925	-177,478	-1220,9877867	-1220,5478617
out-TS3' _{Bn,Bn-anti-c}	-1220,9709297	0,435936	-161,673	-1220,9794135	-1220,5434775
out-TS3' _{Bn,Bn-anti-d}	-1220,9673180	0,435912	-219,315	-1220,9750442	-1220,5391322
in-TS3' _{Bn,Bn-anti-d}	-1220,9687306	0,437919	-176,065	-1220,9765946	-1220,5386756

* Obtido através da soma da ΔE_{ele} em B3LYP-D3/6-31G(d,p)/IEF-PCM// B3LYP-D3/6-31G(d,p) e Correção térmica da correção da Energia livre de em B3LYP-D3/6-31G(d,p).

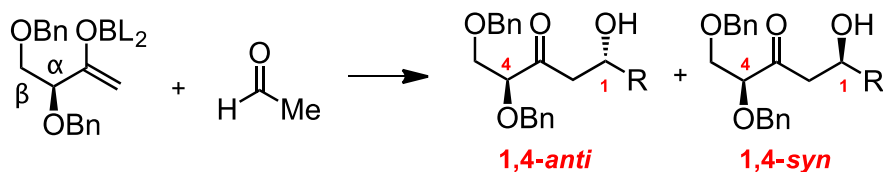
TABELA 3.10.: Energias (em Hartree) para **TS3** e **TS3'** as reações aldólicas com P = Bn, P' = TMS, α,β -*anti-bis*-alcóxi metil cetonas.



	B3LYP-D3/6-31G(d,p)			B3LYP-D3/6-31G(d,p)/IEF-PCM// B3LYP-D3/6-31G(d,p)	
	ΔE_{ele}	Thermal correction to Gibbs Free Energy	Imaginary Frequency (cm^{-1})	ΔE_{ele}	ΔG^*
out-TS3 _{TMS,Bn-anti-a}	-1359,335924	0,428655	-224,11	-1359,34357	-1358,914915
in-TS3 _{TMS,Bn-anti-a}	-1359,346265	0,431256	-272,27	-1359,351546	-1358,920290
in-TS3 _{TMS,Bn-anti-b}	-1359,347994	0,429489	-253,27	-1359,353467	-1358,923978
out-TS3 _{TMS,Bn-anti-b}	-1359,342385	0,427392	-180,75	-1359,348877	-1358,921485
out-TS3 _{TMS,Bn-anti-c}	-1359,339885	0,428591	-152,68	-1359,346963	-1358,918372
out-TS3 _{TMS,Bn-anti-d}	-1359,339892	0,428698	-152,98	-1359,346968	-1358,918270
out-TS3 _{TMS,Bn-anti-e}	-1359,338966	0,429387	-218,73	-1359,345305	-1358,915918
out-TS3 _{TMS,Bn-anti-f}	-1359,344356	0,432498	-202,37	-1359,349458	-1358,916960
out-TS3 _{TMS,Bn-anti-g}	-1359,338997	0,428639	-199,63	-1359,345309	-1358,916670
out-TS3' _{TMS,Bn-anti-a}	-1359,341763	0,432488	-184,80	-1359,347853	-1358,915365
in-TS3' _{TMS,Bn-anti-a}	-1359,346111	0,428860	-239,44	-1359,352019	-1358,923159
int-TS3' _{TMS,Bn-anti-b}	-1359,348488	0,431012	-203,54	-1359,353874	-1358,922862
out-TS3' _{TMS,Bn-anti-b}	-1359,337104	0,432101	-210,74	-1359,342681	-1358,910580
out-TS3' _{TMS,Bn-anti-c}	-1359,338872	0,430712	-195,13	-1359,345115	-1358,914403
out-TS3' _{TMS,Bn-anti-d}	-1359,335330	0,428921	-224,37	-1359,343228	-1358,914307
out-TS3' _{TMS,Bn-anti-e}	-1359,336986	0,432182	-209,30	-1359,343184	-1358,911002

* Obtido através da soma da ΔE_{ele} em B3LYP-D3/6-31G(d,p)/IEF-PCM// B3LYP-D3/6-31G(d,p) e Correção térmica da correção da Energia livre de em B3LYP-D3/6-31G(d,p).

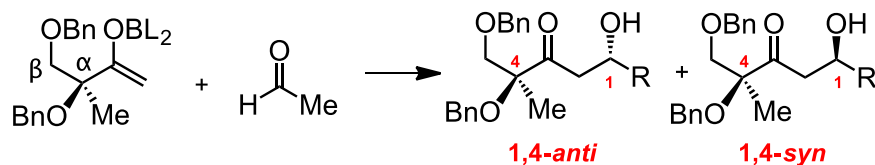
TABELA 3.11. Energias (em Hartree) para **TS4** e **TS4'** as reações aldólicas com P = Bn, P' = Bn, α,β -bis-alcóxi metil cetonas.



	B3LYP-D3/6-31G(d,p)			B3LYP-D3/6-31G(d,p)/IEF-PCM// B3LYP-D3/6-31G(d,p)	
	ΔE_{ele}	Thermal correction to Gibbs Free Energy	Imaginary Frequency (cm^{-1})	ΔE_{ele}	ΔG^*
in-TS4_{Bn,Bn-a}	-1181,660126	0,411072	-184,73	-1181,667219	-1181,256147
out-TS4_{Bn,Bn-a}	-1181,658842	0,412975	-184,60	-1181,665757	-1181,252782
out-TS4_{Bn,Bn-b}	-1181,654521	0,410524	-209,74	-1181,661751	-1181,251227
out-TS4_{Bn,Bn-c}	-1181,652076	0,409609	-182,35	-1181,659373	-1181,249764
out-TS4_{Bn,Bn-d}	-1181,652737	0,413654	-212,45	-1181,661321	-1181,247667
in-TS4_{Bn,Bn-b}	-1181,655449	0,409197	-256,51	-1181,662892	-1181,253695
out-TS4_{Bn,Bn-e}	-1181,648229	0,412093	-225,23	-1181,656318	-1181,244225
out-TS4_{Bn,Bn-f}	-1181,648288	0,409239	-232,11	-1181,656715	-1181,247476
in-TS4_{Bn,Bn-c}	-1181,657622	0,411138	-245,44	-1181,664696	-1181,253558
in-TS4_{Bn,Bn-d}	-1181,659975	0,411056	-252,22	-1181,666607	-1181,255551
out-TS4'_{Bn,Bn-a}	-1181,653836	0,410780	-224,89	-1181,660631	-1181,249851
out-TS4'_{Bn,Bn-b}	-1181,651313	0,409101	-198,70	-1181,659152	-1181,250051
out-TS4'_{Bn,Bn-c}	-1181,659714	0,414355	-205,88	-1181,666438	-1181,252083
out-TS4'_{Bn,Bn-d}	-1181,652042	0,409039	-202,56	-1181,659162	-1181,250123
in-TS4'_{Bn,Bn-a}	-1181,656850	0,411378	-281,18	-1181,664208	-1181,252830
out-TS4'_{Bn,Bn-e}	-1181,654066	0,412848	-186,14	-1181,661641	-1181,248793
out-TS4'_{Bn,Bn-f}	-1181,654149	0,411549	-136,08	-1181,66178	-1181,250231
out-TS4'_{Bn,Bn-g}	-1181,650689	0,415324	-249,91	-1181,657327	-1181,242003
out-TS4'_{Bn,Bn-h}	-1181,654149	0,411550	-136,08	-1181,66178	-1181,250230

* Obtido através da soma da ΔE_{ele} em B3LYP-D3/6-31G(d,p)/IEF-PCM// B3LYP-D3/6-31G(d,p) e Correção térmica da correção da Energia livre de em B3LYP-D3/6-31G(d,p).

TABELA 3.12. Energias (em Hartree) para TS5 e TS5' as reações aldólicas com P = Bn, P' = Bn, α,β -bis-alcóxi metil cetonas.



	B3LYP-D3/6-31G(d,p)			B3LYP-D3/6-31G(d,p)/IEF-PCM// B3LYP-D3/6-31G(d,p)	
	ΔE_{ele}	Thermal correction to Gibbs Free Energy	Imaginary Frequency (cm^{-1})	ΔE_{ele}	ΔG^*
in-TS5_{Bn,Bn-a}	-1220,983429	0,438140	-159,47	-1220,990141	-1220,552001
out-TS5_{Bn,Bn-a}	-1220,980519	0,440019	-178,95	-1220,987160	-1220,547141
out-TS5_{Bn,Bn-b}	-1220,975939	0,438238	-164,87	-1220,982543	-1220,544305
out-TS5_{Bn,Bn-c}	-1220,973157	0,437145	-171,63	-1220,980033	-1220,542888
out-TS5_{Bn,Bn-d}	-1220,97338	0,441307	-201,67	-1220,982193	-1220,540886
in-TS5_{Bn,Bn-b}	-1220,9801	0,436983	-241,54	-1220,987187	-1220,550204
in-TS5_{Bn,Bn-c}	-1220,974547	0,438172	-230,46	-1220,981422	-1220,543250
in-TS5_{Bn,Bn-d}	-1220,978498	0,438984	-239,32	-1220,985147	-1220,546163
in-TS5_{Bn,Bn-e}	-1220,9823	0,439310	-245,04	-1220,988361	-1220,549051
out-TS5'_{Bn,Bn-a}	-1220,972865	0,437274	-227,93	-1220,979689	-1220,542415
out-TS5'_{Bn,Bn-b}	-1220,974477	0,440274	-174,44	-1220,981968	-1220,541694
out-TS5'_{Bn,Bn-c}	-1220,978369	0,441183	-170,02	-1220,984755	-1220,543572
in-TS5'_{Bn,Bn-a}	-1220,978426	0,438198	-253,09	-1220,985863	-1220,547665
out-TS5'_{Bn,Bn-d}	-1220,975761	0,440316	-177,16	-1220,98297	-1220,542654
out-TS5'_{Bn,Bn-e}	-1220,974716	0,438985	-152,33	-1220,982063	-1220,543078
out-TS5'_{Bn,Bn-f}	-1220,971403	0,440836	-258,60	-1220,978189	-1220,537353
out-TS5'_{Bn,Bn-g}	-1220,974716	0,438986	-152,34	-1220,982063	-1220,543077

* Obtido através da soma da ΔE_{ele} em B3LYP-D3/6-31G(d,p)/IEF-PCM// B3LYP-D3/6-31G(d,p) e Correção térmica da correção da Energia livre de em B3LYP-D3/6-31G(d,p).

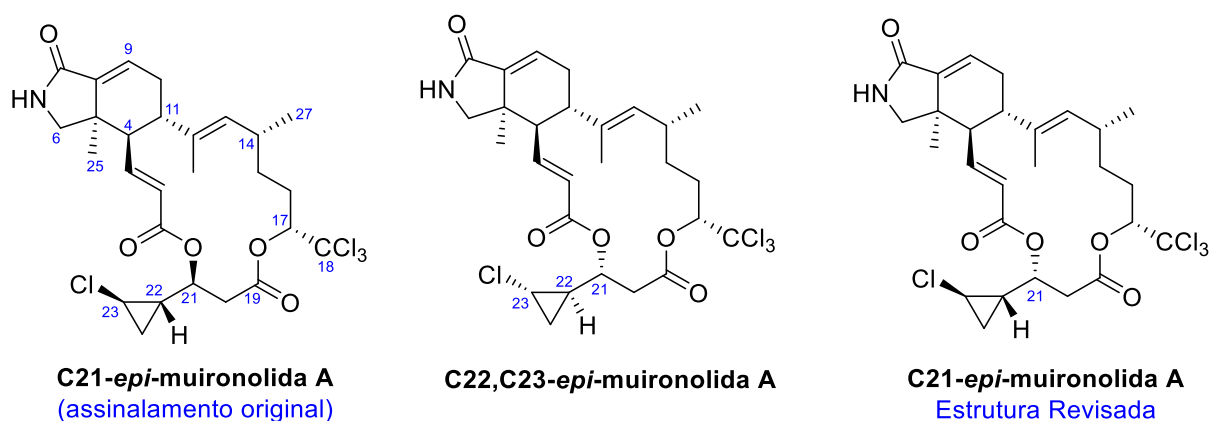
Capítulo 4.

“Análise conformacional baseada em cálculo por DFT aplicada ao assinalamento da estereoquímica relativa de β -hidroxi cetonas derivadas de reações aldólicas com metil cetonas”

4.1. Introdução

Sabe-se que a disposição espacial específica que diferentes grupos funcionais assumem ao longo de estrutura química é responsável por suas propriedades moleculares, tais como, reatividade química, atividade catalítica, biológica e farmacológica. Diante disso, a compreensão do comportamento químico de determinada substância pode ser melhor compreendida conhecendo-se informações estruturais fundamentais, tais como, configuração e conformação destes grupos.

Quando se fala de determinação estrutural de compostos orgânicos, especialmente no campo dos produtos naturais, a síntese química tem sido aliada fundamental na complexa tarefa do assinalamento e revisão dessas estruturas, por meio do emprego de inúmeros e diferentes métodos estereosseletivos. A seguir no ESQUEMA 4.1 é mostrado o exemplo da revisão no assinalamento da Muirolida A, onde sua síntese total foi realizada por Zacarian e col.²³⁴.



ESQUEMA 4.1 Revisão da estereoquímica da C21-epimuirolida A por síntese química.

Embora na execução de uma síntese e isolamento sejam utilizadas diversas técnicas de caracterização (RMN, DR-X, MS, IV e etc), a determinação exata da estrutura e sua respectiva configuração nem sempre é uma tarefa simples. Nesse sentido, cabe destacar a técnica de RMN como uma das mais utilizadas para tal finalidade, tanto para substâncias orgânicas quanto para inorgânicas.

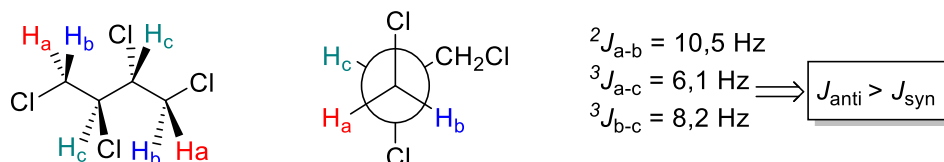
Nos últimos anos, muitos métodos em RMN vêm sendo desenvolvidos e/ou aprimorados, tornando-se possível empregar a aquisição de espectros com menores quantidades de amostra e com maior rapidez. Em muitos casos, não se faz necessário um profundo conhecimento da técnica, sendo necessário apenas uma

simples análise dos deslocamentos químicos e constantes de acoplamento para se obter as informações necessárias à elucidação. Um grande diferencial dos experimentos de ressonância é a pequena quantidade de amostra, que inclusive pode ser recuperada ao final, bem como a possibilidade de realização de experimentos também na fase sólida. Esses fatores fazem da RMN uma das técnicas preferidas pelos químicos durante a etapa de caracterização e elucidação estrutural.

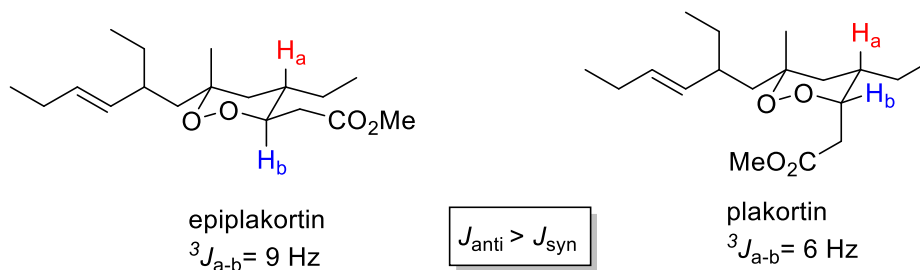
4.1.1. Diferentes métodos para o assinalamento da estereoquímica em moléculas flexíveis

O assinalamento da estereoquímica relativa de moléculas acíclicas e conformacionalmente flexíveis ainda é um problema desafiador em química orgânica. Para se cumprir esse propósito, métodos baseados em RMN tem sido extensivamente propostos, baseados no reconhecimento que as constantes de acoplamento ^1H - ^1H para prótons adjacentes tipicamente possuem a relação $J_{\text{anti}} > J_{\text{syn}}$. Essa relação pode ser observada em alguns sistemas acíclicos (ESQUEMA 4.3A) e mais frequentemente em sistema cíclicos (ESQUEMA 4.3B)²³⁵:

A) Tetraclorobutano



B) Epiplakortin e plakortin



ESQUEMA 4.3. Exemplos de moléculas onde é possível observar-se a relação $J_{\text{anti}} > J_{\text{syn}}$: (A) tetraclorobutano e (B) Epiplakortin e Plakortin.

No ESQUEMA 4.3A, é visto que o tetraclorobutano assume uma conformação com os átomos de cloro alternados para que sejam minimizados os efeitos dipolares e estéricos, desse modo a maior constante de acoplamento observada é a geminal $J_{ab} = 10,5 \text{ Hz}$. Já no sistema ABC, os prótons que exibem

maiores valores de constante de acoplamento são os com relação *anti* ${}^3J_{bc} = 8,2$ Hz, sendo os prótons *syn* com ${}^3J_{ac} = 6,1$ Hz. No outro exemplo, visto no ESQUEMA 4.3B, é mostrado a comparação nas constantes de acoplamento dos prótons nas posições equatorial e axial do Plakortine (${}^3J_{ae} = 6$ Hz) e Epiplakortin (${}^3J_{ae} = 9$ Hz), onde mais uma vez a relação $J_{anti} > J_{syn}$ é observada. Esse comportamento previsível das constantes de acoplamento ($J_{anti} > J_{syn}$) pode ser aplicado facilmente em ciclos de 3 a 6 membro. Por outro lado, a caracterização de macrocíclos representa um desafio, visto a maior quantidade de confôrmeros e a incerteza geométrica existe nesses sistemas.

Além disso, a análise direta dos valores de J para moléculas que possuem três ou mais centros estereogênicos não é uma tarefa fácil, visto a necessidade de serem minimizadas as interações gauche de pentano²³⁶, moléculas que possuem heteroátomos vicinais preferem adotar uma relação gauche^{237,238} e, moléculas com grupos funcionais podem participar em redes de ligações de hidrogênio²³⁹. Desse modo, moléculas com tais características tendem a ter seus equilíbrios conformacionais perturbados, podendo a “regra” $J_{anti} > J_{syn}$ ser infringida.

Quando a determinação da estereoquímica não é possível de ser feita de maneira direta, conforme visto no exemplo anterior, algumas estratégias clássicas podem ser úteis com tal objetivo, conforme abordaremos na sequência.

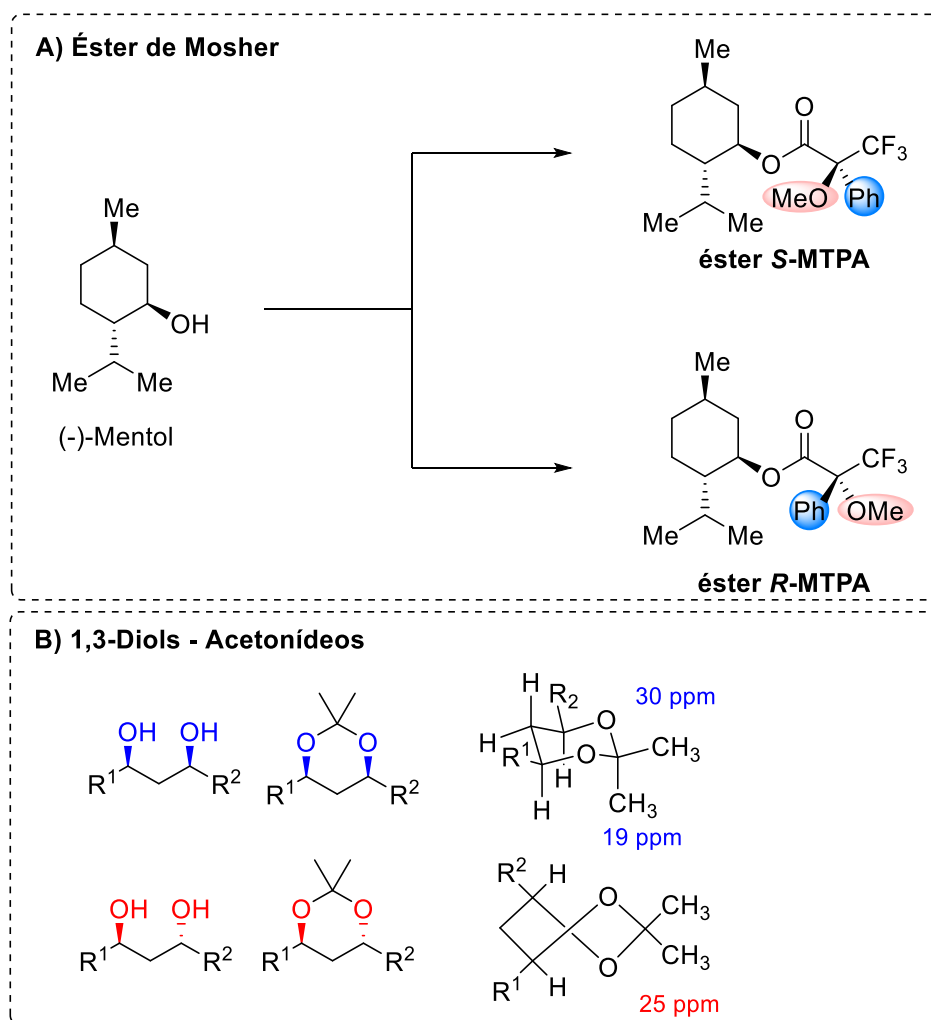
4.1.2. Reagentes derivatizantes como estratégia de assinalamento da estereoquímica

Um dos métodos mais populares para a determinação da estereoquímica absoluta de moléculas quirais é baseada na utilização de reagentes derivatizantes quirais (CDAs – “*chiral derivatizing reagents*”)²⁴⁰, que em sua maior parte são derivados do reagente de Mosher (ácido metoxitri-fluoroacético – MTPA)²⁴¹ -ESQUEMA 4.5A. Outra opção bastante empregada é a preparação de acetonídeos a partir de 1,3-dióis, os quais possuem relações de deslocamento químico de RMN-¹³C bem definidos, permitindo a fácil diferenciação entre dióis 1,3-*syn* dos 1,3-*anti*²⁴² – ESQUEMA 4.5.

Embora o uso de reagente derivatizantes seja eficiente, abordagens utilizando métodos de RMN que mantenham a molécula intacta são melhores estimadas, visto que, a possibilidade da recuperação da amostra sob investigação é

uma enorme vantagem, especialmente quando se possui apenas uma pequena quantidade da substância. Desse modo, uma das grandes motivações por novos métodos de análise em RMN é o desafio inerente ao assinalamento da estereoquímica relativa (e/ou absoluta) existente em moléculas quirais²⁴³.

Atualmente, a análise do acoplamento residual dipolar (RDC) tem sido eficientemente aplicada no estudo conformacional de proteínas e na determinação configuracional de pequenas moléculas²⁴⁴. Entretanto, essa técnica ainda se apresenta como um desafio na investigação da estereoquímica relativa de sistemas flexíveis de grande porte²⁴⁵.



ESQUEMA 4.5. (A) Uso de éster de Mosher na atribuição da estereoquímica absoluta do (-)-mentol. (B) Diferenciação do deslocamento químicos em RMN-¹³C para acetonídeos derivados dos dióis 1,3-*syn* e 1,3-*anti*.

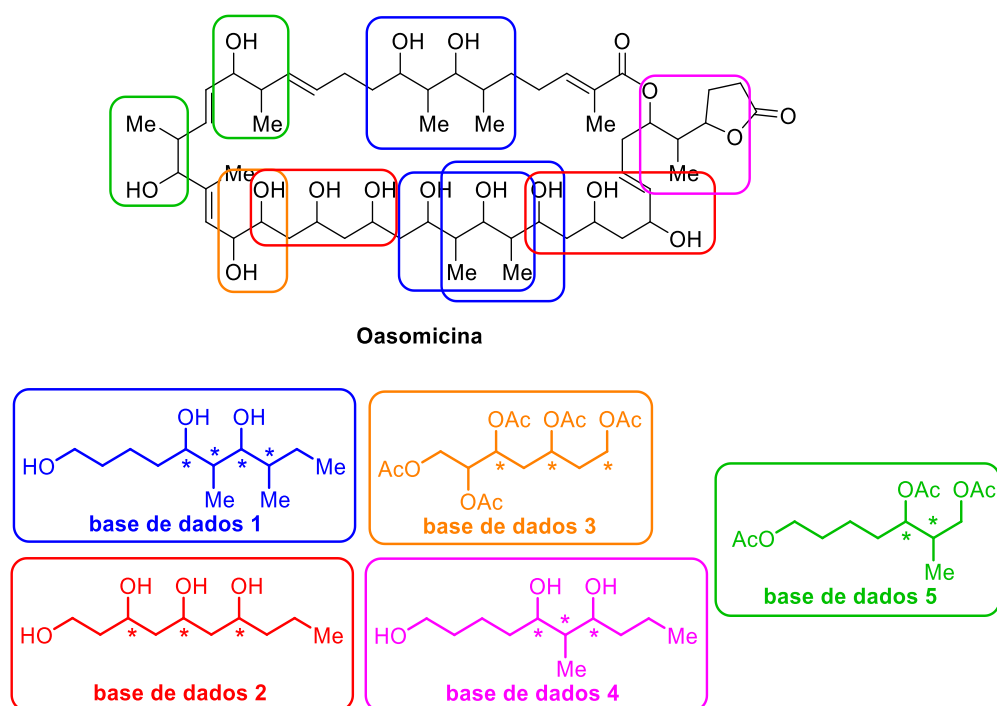
O assinalamento da configuração relativa de compostos orgânicos flexíveis utilizando RMN pode ser baseado em dois grupos de técnicas. O primeiro grupo faz uso de um banco de dados que podem incluir valores de deslocamento

químico (Banco de dados de RMN Universal ou UDB – “*Universal NMR Database*”) ou de constante de acoplamento (Análise configuracional baseada no J – “*J-Based Configurational Analysis*”). O outro grupo baseia-se na aplicação de cálculos mecânico quânticos dos parâmetros de RMN (tensor blindagem e deslocamento químico, constante de acoplamento, efeito NOE, acoplamento dipolar residual) os quais auxiliam na interpretação dos resultados experimentais observados.

4.1.3. Banco de dados de RMN Universal

Essa abordagem é baseada na comparação de parâmetros de RMN de moléculas de configuração desconhecida com bibliotecas de compostos modelos onde suas estereoestruturas são bem conhecidas. Nestes casos, uma molécula altamente funcionalizada pode ser considerada, de um ponto de vista estrutural, como a soma de subunidades independentes.

A primeira base de dados “*UDB*” originou-se do trabalho de Kishi e col.^{246–248} com objetivo de elucidar a estrutura e sintetizar uma série de policetídeos complexos e toxinas marinhas. No ESQUEMA 4.6 é representado o caso da elucidação da Oasomicina, na qual essa estratégia baseada em UDBs foi aplicada²⁴⁹.



ESQUEMA 4.6. Determinação configuracional usando UDB para a Oasomicina.

Esse método tem tido avanços pelo uso de perfis de RMN baseado em dados de $^3J_{HH}$, os quais são uma poderosa ferramenta no assinalamento da estereoquímica relativa sendo menos afetados pelo padrão de deslocamento químico dos solventes e pelas substituições nas cadeias laterais^{250–252}.

4.1.4. Análise configuracional baseada no J

Os valores das constantes de acoplamento obtidas através desse fenômeno de acoplamento escalar pode ser considerado como um dos principais parâmetros obtidos através de técnicas de RMN, as quais são muito importantes para a estudos conformacionais e estereoquímicos de moléculas orgânicas, fornecendo informações geométricas cruciais para a caracterização de um dado composto.

As constante de acoplamento entre prótons separados por três ligações ($^3J_{HH}$) são diretamente relacionadas com seus respectivos ângulos diedros através da equação de Karplus^{253,254}. Equações empíricas adicionais tem sido elaboradas, levando em conta o padrão de substituição, permitindo uma predição mais acurada dos valores de J através dos ângulos diedros e vice-versa²⁵⁵. Dessa maneira, as constantes de acoplamento ($^3J_{HC}$) heteronucleares (1H - ^{13}C) também seguem uma relação tipo Karplus e podem ser usadas como forma de derivar restrições angulares adicionais ao sistema. Onde a magnitude de cada J para todos os possíveis rotâmeros, são divididos em faixas (pequeno, médio e grande), conforme demonstrado na FIGURA 4.1.

Com essa abordagem proposta por Murata e col.²⁵⁶ é possível o assinalamento configuracional de dois centros adjacentes (1,2) ou alternados (1,3) ao longo de uma cadeia acíclica. Onde o assinalamento configuracional resultante decorre da profunda análise conformacional de dois ou três carbonos do segmento molecular de interesse realizado através da comparação com os valores previamente estimado do J de todos os rotâmeros com as constantes de acoplamento medidas para o composto a ser assinalado. Em casos onde a molécula tem mais de dois centros estereogênicos, a análise é realizada levando em conta um fragmento por vez²⁴³.

As primeiras contribuições dessa abordagem foram feitas pelo grupo de Murata e Yasumoto, onde essa estratégia foi aplicada para elucidar as relações

diastereoisoméricas entre os fragmentos C27-C29 do ácido okadáico²⁵⁷ diversas porções da maitotoxinaya²⁵⁸⁻²⁶⁰, fragmento C2-C4 da dysiherbaina²⁶¹ e porções acíclicas do amphidinol 3²⁶².

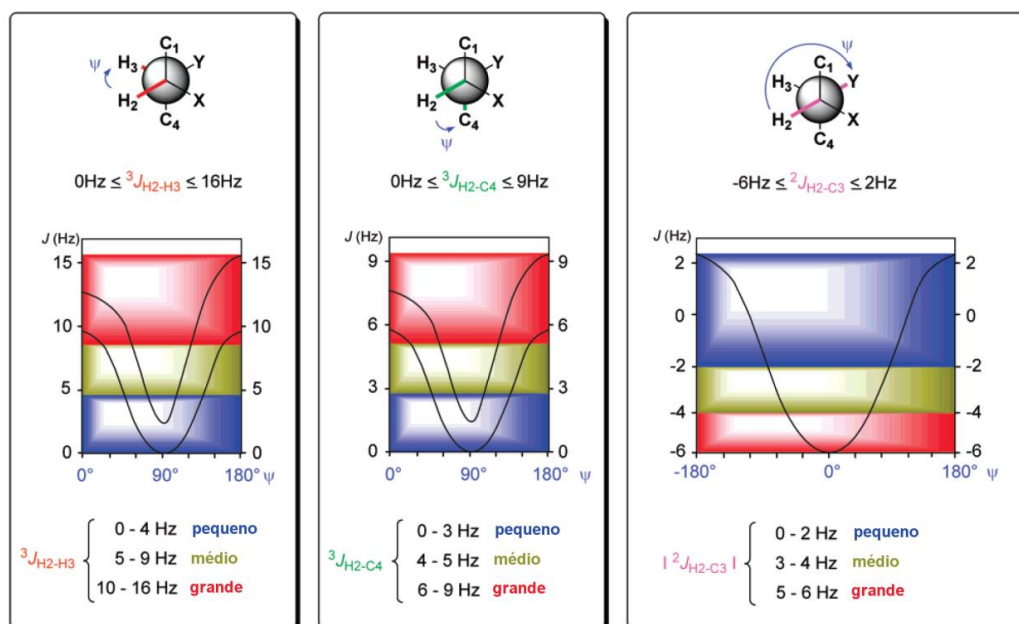


FIGURA 4.1. Faixas de $2,3J$ homo- e heteronuclear (X = cadeia carbônica, Y = elemento eletronegativo).

Hoje em dia, a análise conformacional baseada no J é considerada uma técnica robusta, sendo encontradas inúmeras sequências de pulso para tal finalidade, fazendo esse método ser amplamente utilizado no assinalamento da configuração relativa de cadeias de carbono acíclicas polisubstituídas²⁴³.

Conforme mencionado anteriormente, as constantes de acoplamento possuem dependência angular, a qual é descrita pela equação de Karplus. Desse modo, a análise conformacional baseada no J considera apenas conformações alternadas para seus rotâmeros em um determinado estereo par (1,2-*syn* e 1,2-*anti*), conforme pode ser visto na FIGURA 4.2.

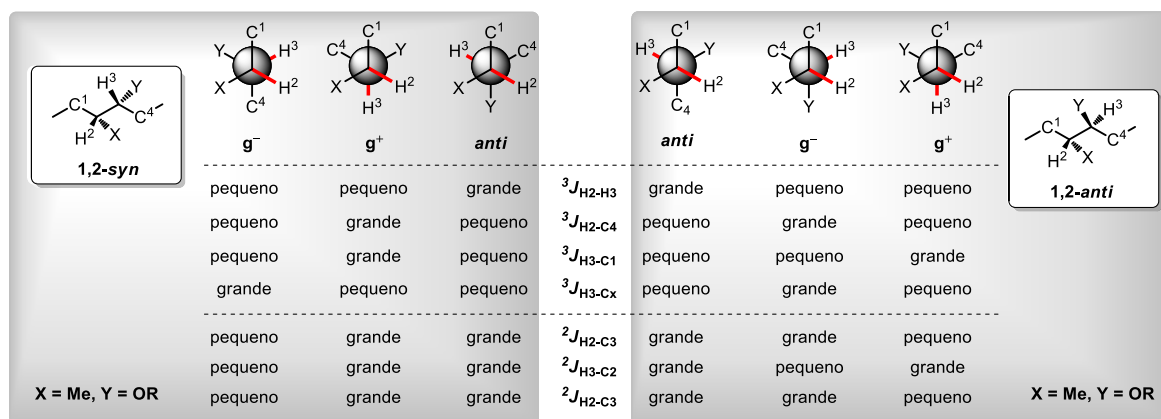


FIGURA 4.2. Análise configuracional baseada em J para sistemas 1,2-substituídos.

No exemplo acima, um total de 6 conformações alternadas são representadas com sua respectiva projeção de Newman, três para cada arranjo diastereoisomérico. Basicamente, o método depende de padrões únicos de acoplamentos spin-spin obtido para cada rotâmero, onde são avaliados o conjunto completo de valores de J homo- (H,H) e heteronuclear (H,C) ${}^{2,3}J$. Os rotâmeros em gauche (g^+ e g^-) apresentam valores de ${}^{2,3}J$ distintos para cada um dos estereopares, os rotâmeros em *anti* são indistinguíveis se não houver informações espaciais adicionais tais como NOE/ROE. Sendo assim, em tese existe uma relação inconfundível para cada um dos seis rotâmeros e a avaliação dos valores experimentais de ${}^{2,3}J$ deve fornecer de forma inquévoca apenas um dos seis rotâmeros e conseqüentemente, o assinalamento da estereoquímica relativa²⁴³.

Por outro lado, este método não considera conformações eclipsadas, hipótese essa plausível e aceitável apenas em cadeias acíclicas. Considerando-se a possibilidade de um dado confômero desviar mais do que 15° de uma conformação alternada, a análise pode falhar, podendo levar a resultados errôneos²⁵⁷. Além disso, a análise proposta por esta metodologia não permite o assinalamento de sistemas que apresentem a coexistência de mais de um confômero.

Durante a análise dos valores de ${}^{2,3}J_{CH}$, outro fator que pode levar a erros vem da presença de mais de um substituinte eletronegativo ao longo da estrutura. Com intuito de contornar esse problema, Gomez-Paloma e col²⁶³. propõe o cálculo mecânico quântico de ${}^{2,3}J$ criando uma base de dados a partir de pequenos fragmentos levando-se em conta as populações de cada confômero, excluindo a avaliação ambígua de J em faixas. E, posteriormente, foram criadas equações empíricas baseadas em valores de constantes de acoplamentos calculadas por

mecânica quântica, onde torna-se possível prever os mesmos valores de acoplamento²⁶⁴.

4.1.5. Parâmetros de RMN calculados através de abordagens mecânico quânticas

Desde o início dos anos 2000, os cálculos de propriedades magnéticas de moléculas através do uso de abordagens mecânico-quânticas têm emergido pelas diversas aplicações em variados segmentos da química orgânica. O grande desenvolvimento das técnicas aliadas a computação está relacionado aos recursos computacionais cada dia mais modernos, bem como a criação de diferentes pacotes de softwares para cálculos mecânico-quânticos que permitem o acesso facilitado a esses métodos e a criação de protocolos mais precisos e confiáveis. Esses resultados podem ser conferidos visto a quantidade trabalhos na literatura que utilizam essas ferramentas para elucidação estrutural de produtos naturais, estudos mecanísticos e química orgânica sintética²⁶⁵.

A importância do uso de dados RMN computados auxilia a proposta estrutural a ser confirmada, visto o preocupante número de estruturas que tem sido incorretamente assinaladas nos últimos tempos²⁶⁶⁻²⁷⁰. Tais equívocos afetam diferentes segmentos científicos envolvidos, onde apenas quando se tenta sintetizar uma substância alvo em potencial é que são verificados os erros no assinalamento da estrutura, tornando a síntese total da substância etapa decisiva no problema relacionado a elucidação estrutural. Durante a última década, mais de 300 produtos naturais tiveram suas estruturas revisadas por síntese²⁷¹.

Métodos computacionais baseados em química quântica podem ser aliados indispensáveis na prevenção de assinalamentos estruturais ou estereoquímicos incorretos, onde tais cálculos oferecem precisão nas propriedades relacionadas aos dados de RMN.

As abordagens, de maneira geral, baseiam-se no cálculo dos deslocamentos químicos de cada confômero, mediante a média ponderada destes valores via distribuição de Boltzmann, seguido da comparação com os parâmetros de RMN experimentais, verificando aquele que apresente a melhor correspondência.

Deste processo, as maiores diferenças entre os protocolos já existentes estão: na forma em que cada um deles escolhe os candidatos à confôrmero, assim como nos critérios utilizados para a comparação. As execuções dos protocolos disponíveis seguem basicamente os seguintes passos: i) busca e análise conformacional; ii) cálculos dos parâmetros de RMN e iii) comparação com dados experimentais. A seguir, serão abordados alguns pontos relacionados aos métodos utilizados em cada uma dessas três etapas mencionadas.

4.1.5.1. Busca e análise conformacional

Essa etapa tem por objetivo obter o conjunto de confôrmeros que descrevem o sistema molecular de estudo, comparando-se suas respectivas energias relativas. Tendo em vista as diversas combinações dos ângulos diedros de uma molécula, uma busca conformacional manual torna-se inviável. Para isso, são usados diferentes algoritmos como, por exemplos, métodos de Monte Carlos²⁷² e dinâmica molecular^{273,274}. Em seguida, as geometrias obtidas são otimizadas por métodos empíricos (mecânica molecular – MM) ou semi-empíricos (AM1, PM3, etc).

Essas estruturas obtidas são submetidas a cálculos de energia mais precisos, onde emprega-se métodos baseados em mecânica quântica. Nesse estágio, a complexidade da estrutura a ser estudada determina se uma etapa de otimização das geometrias é necessária, ou se apenas o *single point* para cálculo das energias já é o suficiente. Em geral, uma otimização com mecânica quântica é necessária em sistemas flexíveis, ou quando são possíveis conformações com interações não-covalentes, as quais não são reconhecidas por métodos empíricos ou semi-empíricos.

Os dados de energia obtidos por mecânica quântica são aplicados em uma distribuição de Boltzmann associada aos confôrmeros onde, dessa maneira, é obtido o peso de cada conformação que será considerada nas etapas de cálculos dos parâmetros espectroscópicos²⁶⁵. Situações envolvendo moléculas flexíveis e de grande porte exigem estratégias focas na redução do custo computacional, visto que a otimização de inúmeros confôrmeros não é viável. Para isso, a busca conformacional é direcionada a fragmentos contendo os estereocentros da molécula de interesse, sendo cada subunidade tratada como uma molécula independente²⁷⁴.

4.1.5.2. Cálculos dos parâmetros de RMN

Esses cálculos conduzidos com métodos de mecânica quântica, onde a opção mais comum são com DFT, teoria da perturbação (MP2) ou métodos pós-HF de alto nível [CCSD(T)]²⁶⁵. Atualmente, a técnica mais empregada nos cálculos dos parâmetros de RMN baseia-se na abordagem denominada GIAO (*gauge-including atomic orbital*)²⁷⁵. Detalhes sobre o histórico do desenvolvimento das abordagens de cálculo de RMN podem ser encontrados nas seguintes referências sugeridas²⁷⁶⁻²⁸¹.

4.1.5.3. Comparação com os dados experimentais

Pioneiramente, Bifulco e col. utilizaram a correlação linear entre os valores calculados de deslocamentos químicos com os valores experimentais na determinação estrutural de produtos naturais²⁸² e moléculas flexíveis²⁸³. Desse modo, através da comparação dos valores obtidos nos coeficientes de correlação foi possível averiguar qual assinalamento de estrutura melhor correspondia com os dados experimentais obtidos. Outros parâmetros como MAE (erro médio absoluto) e CMAE (erro médio absoluto corrigido) são geralmente empregados em conjunto para a comparação de parâmetros de RMN²⁶⁵.

Recentemente, Goodman e col. desenvolveram alguns parâmetros estatísticos capazes de avaliar estatisticamente a probabilidade de os resultados calculados estarem associados com uma determinada estrutura. A primeira abordagem com esse objetivo foi o CP3²⁸⁴, o qual visa assinalar dentre dois conjuntos de dados experimentais de RMN qual se relaciona com duas estruturas plausíveis. Situação essa comum em química orgânica sintética, onde é possível obter-se dois ou mais isômeros através de uma reação e nem sempre os experimentos de RMN podem ser conclusivos a respeito da estereoquímica obtida no produto²⁷¹.

A desafiadora tarefa de elucidar a estrutura correta frente a diversos candidatos, quando apenas um conjunto de dados experimentais estão disponíveis, é possível pelo uso do parâmetro chamado DP4 proposto também pelo grupo do prof. Goodman²⁸⁵. Em resumo, a diferença entre dados experimentais e calculados são relacionados através do teorema de Bayes, resultando no cálculo da probabilidade de cada estrutura candidata corresponder aos dados experimentais.

Atualmente, destaca-se dois aprimoramento feitos ao DP4. O primeiro, desenvolvido por Sarotti e col. foi nomeado DP4+, adiciona a otimização das geometrias em DFT antes dos cálculos dos parâmetros de RMN²⁸⁶. O segundo incremento, realizado por Goodman e col., foi intitulado de DP4.2, o qual consiste em realizar os cálculos dos parâmetros de RMN em mPW1PW91/6-311G* com otimizações em M06-2X/6-31G**²⁸⁷. Entretanto, essas melhorias estão acompanhadas de aumentos significativos ao custo computacional.

Recentemente, Sarotti e col. integraram a abordagem do DP4 para o cálculos de constantes de acoplamento através de duas técnicas nomeadas dJ-DP4 (direto) ou iJ-DP4 (indireta), onde até técnica denominada “indireta” adiciona restrições geométricas na amostragem conformacional, onde apenas conformações compatíveis são consideradas nos cálculos de parâmetros de RMN²⁸⁸.

Cabe ressaltar que essas técnicas baseadas nas abordagens CP3 ou DP4 são úteis quando os parâmetros de correlação linear obtidos não são capazes de apontar a possíveis estruturas com segurança²⁶⁵.

Para maiores detalhes técnicos relacionados a execução de cálculos de RMN por DFT, recomenda-se a leitura da revisão feita por Tantilo e Lowdwick. Nessa revisão, são encontradas diversas recomendações quanto a escolha dos níveis de teoria para o cálculo de cada parâmetro de RMN, além de uma riquíssima discussão destacando diferentes abordagens para minimização de erros durante os cálculos²⁶⁵.

Quanto aos fundamentos matemáticos relacionados aos diferentes parâmetros estatísticos avançados (CP3, DP4 e etc) e suas respectivas aplicações, indica-se a revisão feita por Grimblat e Sartoti²⁷¹.

4.1.5.4. Exemplos selecionados da aplicação de cálculos de parâmetros de RMN no assinalamento da estereoquímica de compostos orgânicos

Nessa seção serão mostrados alguns exemplos capazes de demonstrar a relevância dos cálculos de parâmetros de RMN durante a elucidação estrutural de moléculas com diversos centros estereogênicos. A seguir, foram selecionados dois exemplos utilizando técnicas diferentes de comparação dos valores calculados com os experimentais.

4.1.5.5. Reassinalamento de deslocamentos químicos através do uso de parâmetros de RMN- ^{13}C calculados por DFT

Em 1998, Facelli reportou uma das primeiras aplicações representativas de cálculos de parâmetros de RMN no reassinalamento de um espectro complexo relacionado a estrutura da metil “bacterifeforbida a”²⁸⁹. A seguir, é mostrado um exemplo onde essa estratégia foi utilizada com sucesso por Bagno e col.²⁹⁰ para o reassinalamento de diferentes centros estereogênicos presentes na estrutura da Vannusal B, onde originalmente tais centros estereogênicos foram atribuídos equivocadamente.

Nesse trabalho, através da comparação entre a correlação linear obtida entre o conjunto de dados experimentais com os valores calculados e o conjunto de dados experimentais reassinalados com os valores calculados, onde foi possível propor uma melhor atribuição dos estereocentros da Vannusal B – FIGURA 4.3.

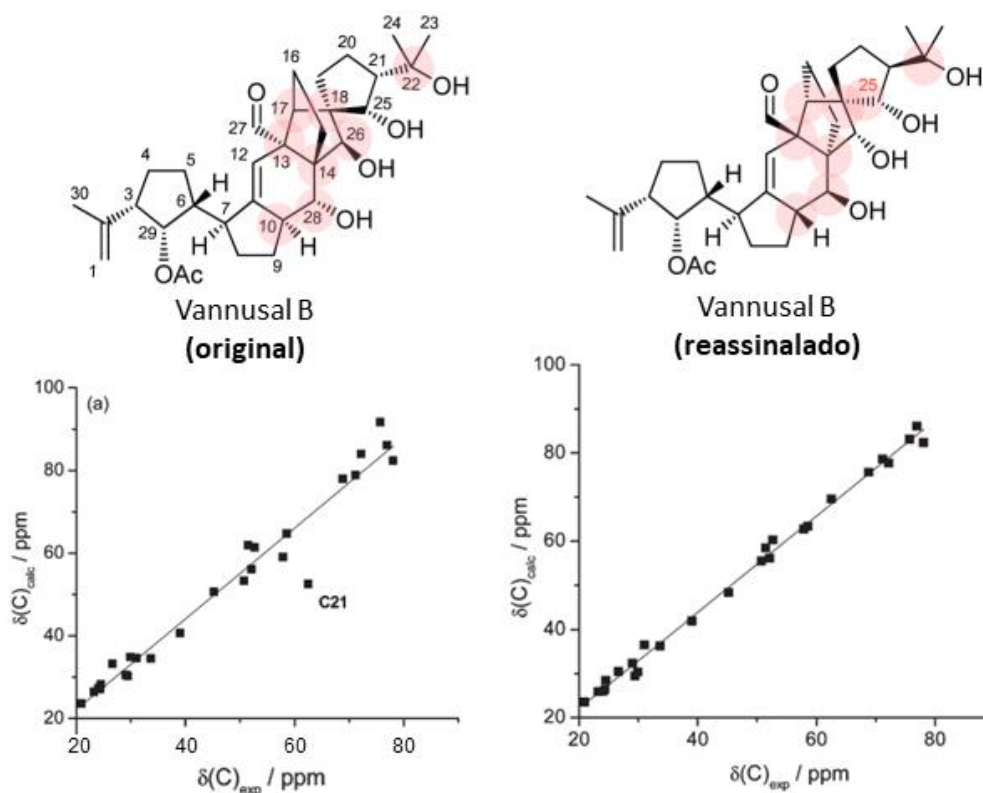


FIGURA 4.3. Deslocamentos químicos de RMN- ^{13}C originais e reassinalados para a estrutura da “Vannusal B” através da análise da correlação entre dados experimentais e calculados.

4.1.5.6. Análise estatística avançada DP4 aplicados ao assinalamento da configuração relativa de moléculas com múltiplos centros quirais

Um dos exemplos notáveis no uso dessa técnica foi reportado por Goodman e col. para elucidar a estrutura do policetídeo de Ardisson. Nesse trabalho, o cálculo do parâmetro DP4 guiou a atribuição da estereoquímica relativa nessa molécula onde seriam possíveis 32 diastereoisômeros, dos quais a análise baseada nos parâmetros de correlação linear, MAE e CMAE entre valores experimentais e calculados de RMN foram insatisfatórios para a solução do problema.

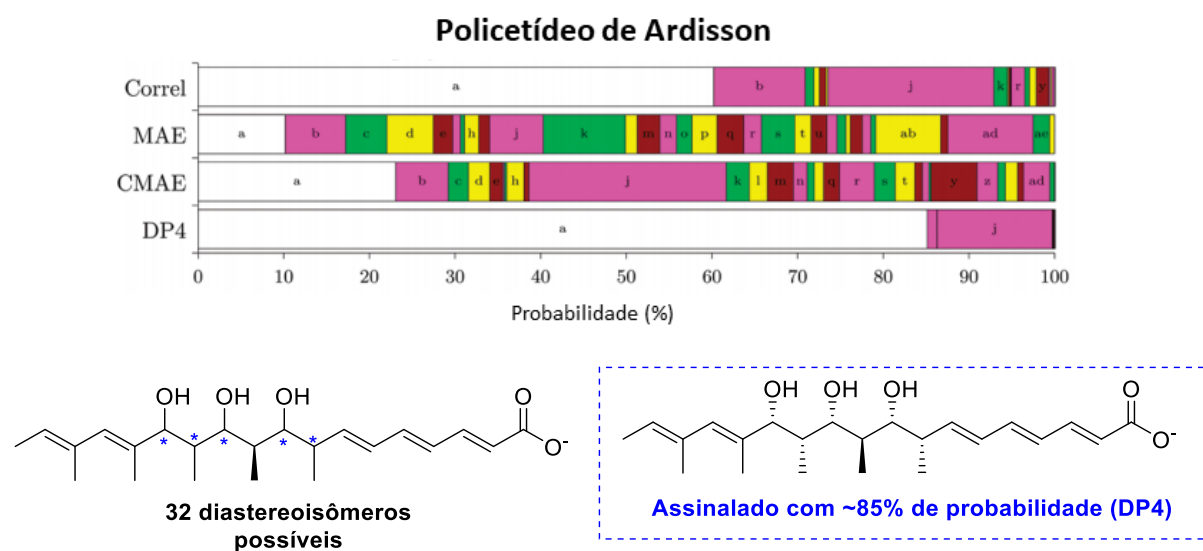


FIGURA 4.4. Policetídeo de Ardisson assinalado utilizando DP4. O gráfico de barras mostra a probabilidade encontrada para cada estrutura possível em diferentes métodos, onde em branco representa-se a correta.

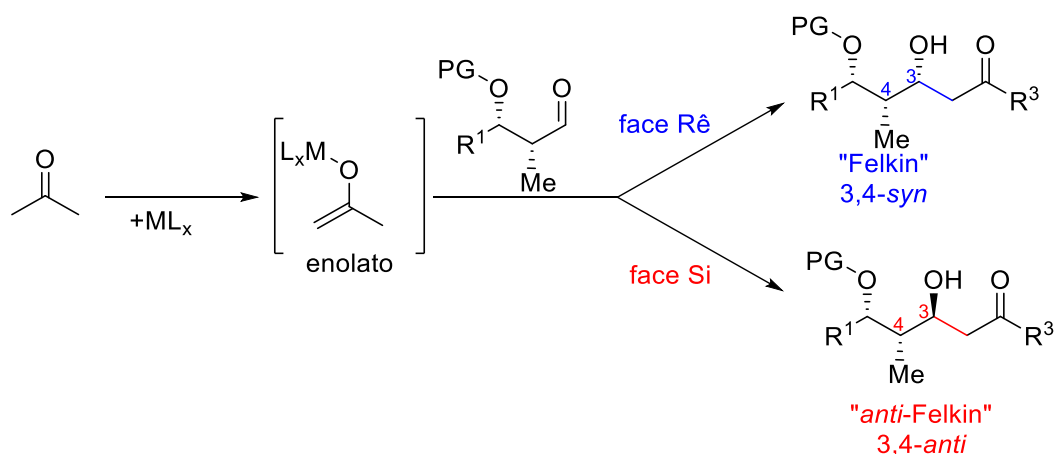
Desse modo, nota-se a superioridade do método DP4 em relação a outras abordagens de correlação para apontar-se a estrutura correta dentre um número grande de isômeros em uma molécula com centros estereogênicos consecutivos em uma porção flexível.

4.1.6. Contribuições de Roush na determinação da estereoquímica relativa de β -hidroxi cetonas

Após a explanação sobre o estado da arte de técnica envolvendo a RMN e cálculos teóricos, realizada nas sessões anteriores, fica claro os conceitos e possibilidades que a união dessas técnicas permite no auxílio de diferentes situações-problema envolvendo a caracterização estrutural de moléculas orgânicas.

Nessa seção, serão apresentadas as contribuições feitas por Roush e col. sobre a atribuição da estereoquímica relativa de β -hidroxi cetonas, formadas a partir de reações aldólicas com metil cetonas, por RMN. Antes de adentrar as especificidades desses trabalhos, serão introduzidos alguns aspectos sobre as estruturas envolvidas nesse trabalho.

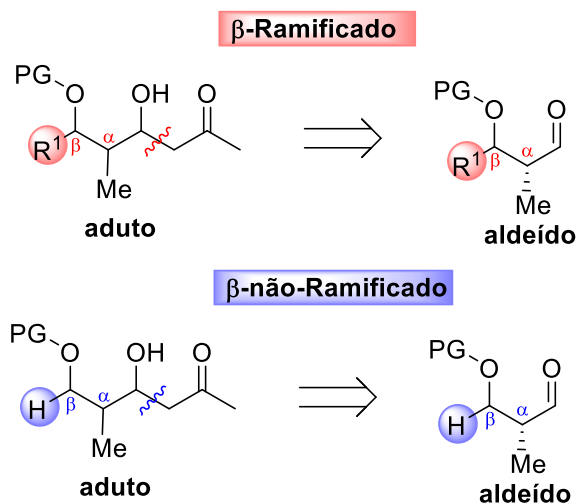
A seguir é mostrado um esquema geral representando como são obtidas as β -hidroxi cetonas através de uma reação aldólica entre um aldeído quiral e uma metil cetona – ESQUEMA 4.7:



ESQUEMA 4.7 – Reação aldólica geral para obtenção de β -hidroxi cetonas a partir de metil cetonas e aldeídos, onde é possível obter-se produtos com relação de estereoquímica 3,4-*syn* (Felkin) ou 3,4-*anti* (anti-Felkin).

Nessas reações aldólicas é possível a obtenção de produtos com estereoquímica relativa 3,4-*syn*, denominados como produto de “Felkin”, ou produtos 3,4-*anti*, os quais são nomeados por “*anti*-Felkin”. Os detalhes sobre as questões mecanísticas que direcionam as seletividades para obtenção dessa classe de moléculas foi abordada no capítulo 3.

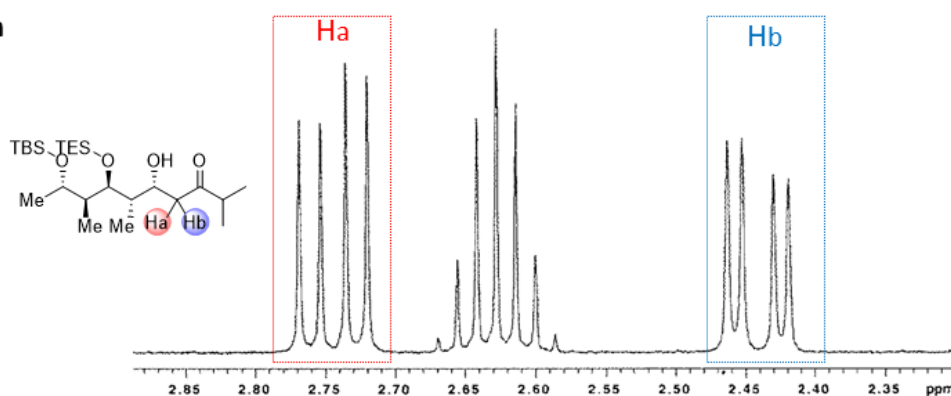
Outra denominação que comumente é mencionada por cerca dessas moléculas diz respeito a ramificação presente na posição β do aldeído utilizado para formar o respectivo aduto. Assim, classifica-se o aduto em questão como sendo “ β -Ramificado” ou “ β -não-Ramificado” – ESQUEMA 4.8.



ESQUEMA 4.8. Classificação entre adutos “ β -Ramificado” (vermelho) e “ β -não-Ramificado” (azul), bem como seus respectivos aldeídos que originam essa classificação.

Na obtenção desses adutos, não só é importante a escolha do método adequado para a produção seletiva das β -hidroxi cetonas, conforme visto no capítulo 3, mas também a caracterização da estereoquímica relativa observadas nesses produtos é fundamental para o sucesso na execução da rota sintética. Entretanto, comumente as β -hidroxi cetonas apresentam em sua estrutura vários centros estereogênicos consecutivos que, somada a liberdade conformacional intrínseca as ligações σ , confere a esse sistema uma grande problemática em termos de assinalamento da estereoquímica relativa do sistema ABX, de modo que seja necessária a derivatização da estrutura para determinação da estereoquímica, na maior parte dos casos. Para exemplificar o contexto mencionado, na FIGURA 4.5 é mostrada a estrutura dos pares de diastereisômeros possíveis para uma reação aldólica para obtenção desse tipo de β -hidroxi cetonas, juntamente com seus respectivos espectros de RMN- ^1H , os quais foram obtidos por Roush e col.²⁹¹ – FIGURA 4.5.

A) Aduto Felkin



B) Aduto anti-Felkin

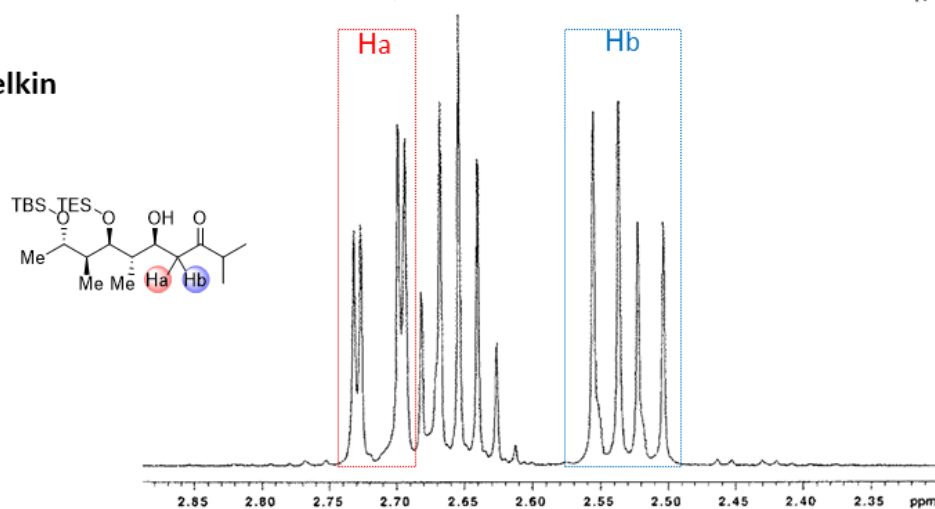
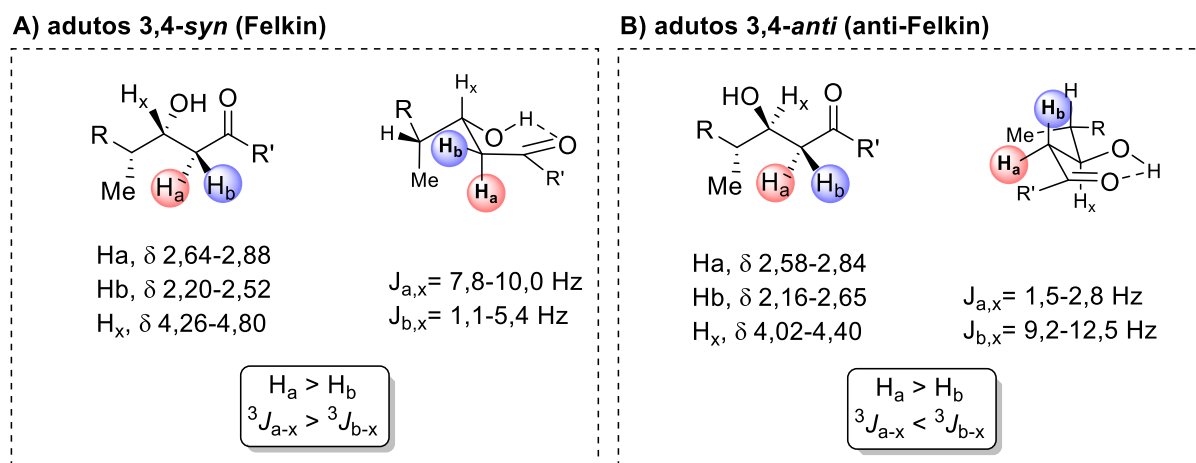


FIGURA 4.5. Espectros de RMN-H parciais mostrando padrões característicos de deslocamento para os prótons “Ha” e “Hb” do sistema ABX presentes no par dos diastereoisômeros. (Figura adaptada da referência ²⁹¹).

Na FIGURA 4.5, são observados a região do espectro de RMN-H referente aos prótons situados no sistema ABX, vizinhos ao centro quiral formado pela adição aldólica, para o par de diastereoisôros com estereoquímica relativa 3,4-*syn* (Felkin) e 3,4-*anti* (*anti*-Felkin). Adota-se como convenção chamar-se o sinal do próton mais desblindado do sistema ABX por “Ha” (FIGURA 4.5 – vermelho) e o sinal mais blindado por “Hb”, cabe ressaltar que essa convenção será usada ao decorrer dessa introdução e nas discussões desse capítulo.

Baseados em uma biblioteca com número considerável de exemplos de β -hidroxi cetonas, contendo relação 3,4-*syn* (Felkin) e 3,4-*anti* (*anti*-Felkin), Roush e col.²⁹¹ observaram que esses adutos possuem uma correlação característica entre os deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento para esses prótons Ha e Hb, onde foram propostas conformações tipo meia-cadeira com ligação de hidrogênio voltada à carbonila que são condizentes com os resultados obtidos²⁹¹ (ESQUEMA

4.9). Desse modo, foi possível racionalizar uma regra empírica levando em conta essas conformações, tornando essa regra muito útil na caracterização dessa classe de moléculas – Esquema 4.9.



ESQUEMA 4.9. Regra de Roush observada para deslocamentos químicos e constantes de acoplamento para uma série de adutos A) Felkin e B) anti-Felkin. (Figura adaptada da referência ²²¹).

Nesse trabalho Roush e col.²⁹¹ compararam os dados experimentais de mais de 80 adutos provenientes de reações aldólicas, cujas estereoquímicas foram confirmadas por derivatização. Além do grande número de exemplos, as moléculas consideradas nesse estudo possuíam os grupos protetores comumente usados durante as rotas sintéticas como, por exemplo, protetores baseados em éteres de sílcio (TBS e TES), éteres benzílicos (PMB) e acetais (MOM e BOM), permitindo a racionalização feita pela regra empírica ser aplicada independentemente do protetor.

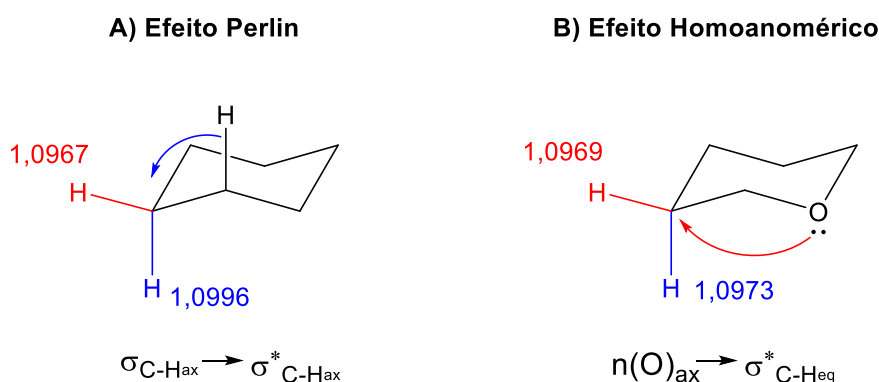
De acordo com a regra, o comportamento esperado em adutos Felkin é o próton com maior deslocamento químico (H_a) possuir também a maior constante de acoplamento ${}^3J_{a-x}$ (7,8-10 Hz). Já para o outro diastereoisômero (*anti*-Felkin) observa-se relação contrária, o próton com menor deslocamento químico (H_b) fornece a maior constante de acoplamento ${}^3J_{b-x}$ (9,2-12,5 Hz)²⁹¹. Ressalta-se que essa regra é observada com esse padrão apenas em adutos formados a partir de aldeídos β-ramificados.

Embora os resultados experimentais aparentemente sejam condizentes com as propostas de conformações apresentadas por Roush e col.²⁹¹ (ESQUEMA 4.9), estas não são suficientes para explicar o padrão de deslocamentos químicos observados capazes de diferenciar adutos Felkin dos anti-Felkin. Apenas as

constantes de acoplamento (${}^3J_{a-x}$ e ${}^3J_{b-x}$) podem ser explicadas com as conformações propostas²⁹¹.

Nestas conformações propostas por Roush (ESQUEMA 4.9), a relação entre a posição da metila (posição 4) eclipsada ao H_a e o deslocamento químico não é clara. Na literatura observa-se que a vizinhança de uma metila aos hidrogênios equatorial e axial em cicloexanos torna esses sinais mais blindados²⁹².

Uma explicação para a diferenciação dos deslocamentos químicos dos hidrogênios em posições axiais/equatoriais de sistemas cíclicos pode ser associada ao *Efeito Perlin*²⁹³, o qual refere-se a diferença entre os valores observados de ${}^1J_{CH}$ SSCCs em axial e equatorial. A explicação para esse efeito é baseada no fato que a ligação C-H axial ser mais longa (1,089 Å) e fraca do que em equatorial (1,087 Å), devido a possível interação conjugativa dos orbitais $\sigma_{C-H} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ ^{294,295} – ESQUEMA 4.10a. Em 2003, Alabugin e col. demonstraram que esse efeito ocorre também em hidrogênios β-posicionados a um heteroátomo como, por exemplo, na estrutura do pirano²⁹⁶ – ESQUEMA 4.10B. Nesse trabalho, os autores denominaram esse efeito de *homoanomérico*, onde é possível observar o aumento da ligação equatorial dos hidrogênios β-posicionados ao oxigênio do pirano. Essa interação orbitalar ocorre devido a hibridização da ligação C-O ser $sp^{2,6}$ ao invés do sp^3 ideal. Desse modo, o aumento do caráter “s” dos orbitais híbridos na ligação C-O torna os orbitais os pares isolados do oxigênio com maior carácter “p”. Um orbital p (ao invés de sp^3) mais alto em energia torna-se favorável as interações hiperconjugativas mencionadas²⁹⁶.

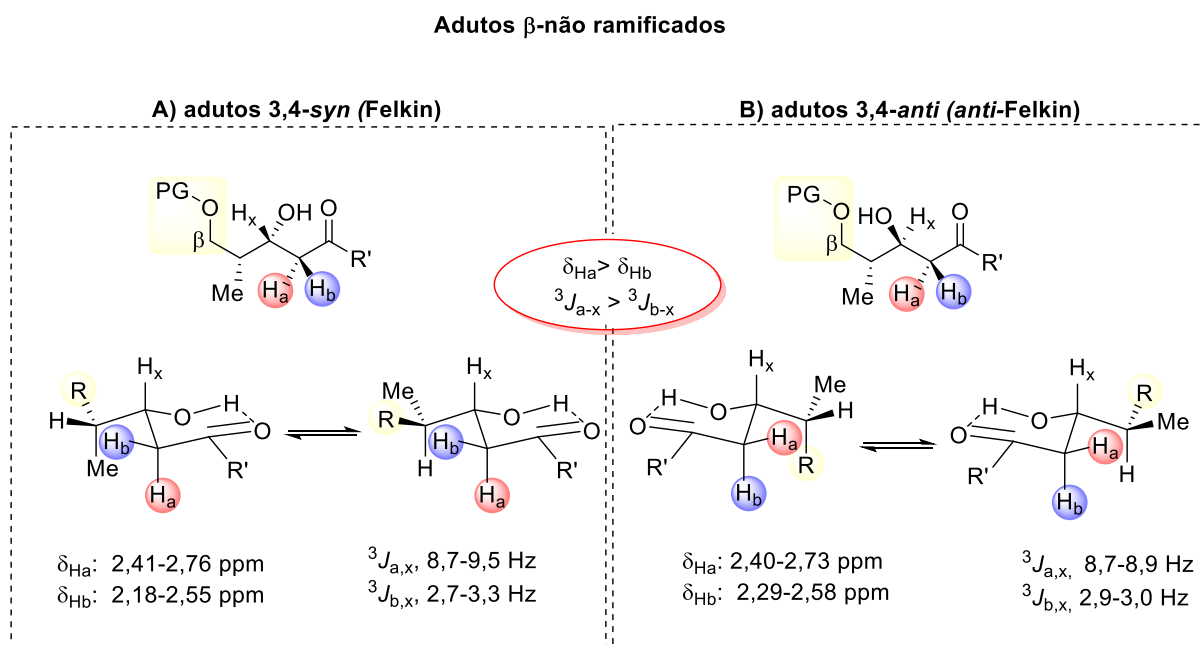


ESQUEMA 4.10. Comprimentos de ligação C-H calculados por DFT em A) cicloexano (Efeito Perlin) e B) Efeito homoanomérico. (Figura adaptada da referência ²⁹⁶).

Entretanto, a complexidade existente nas estruturas dos adutos, devido a presença das diferenças funções oxigenadas, pode dificultar a racionalização dos

deslocamentos químicos observados em cada conformação aplicando-se os conceitos mencionados a pouco.

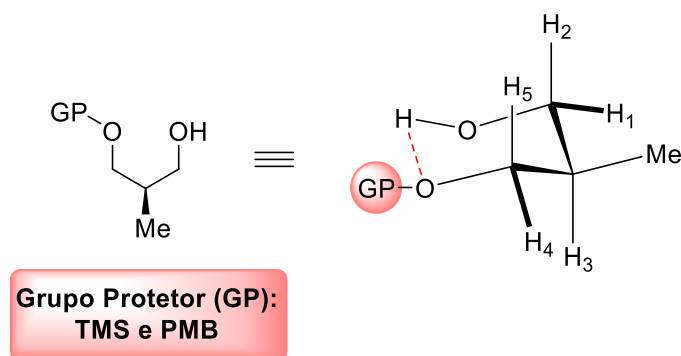
Para os adutos β -não ramificados, o trabalho publicado em parceria entre os grupos de Roush e Dias mostrou que, independentemente da estereoquímica dos adutos (Felkin ou *anti*-Felkin), sempre o sinal do próton com maior deslocamento químico (H_a) está correlacionado com o valor de ${}^3J_{a-x}$ exibido pelos núcleos do sistema ABX. As únicas diferenças observadas entre os tipos de diastereoisômeros (Felkin ou *anti*-Felkin) é a faixa de valores desses dados²²¹, conforme mostrado a seguir no ESQUEMA 4.11.



ESQUEMA 4.11. Comportamento de deslocamento químico e constante de acoplamento em RMN- 1H para adutos formados a partir de aldeídos “ β -não Ramificados”. A) adutos 3,4-*syn* (Felkin) e B) adutos 3,4-*anti* (*anti*-Felkin).

Portanto, para o caso dos adutos “ β -não Ramificados” torna-se difícil diferenciar-se o deslocamento químico e constantes de acoplamento apenas pelo espectro de RMN- 1H da molécula inalterada. Para isso, faz-se necessário o uso de agentes derivatizantes, possibilitando um assinalamento mais seguro²²¹.

Dias e col.²⁹⁷ também mostraram em 2008 através de análises de RMN e cálculos teóricos a possibilidade que a ligação de hidrogênio seja realizada voltada para oxigênios protegidos com grupos alquílicos ou de silício – ESQUEMA 4.12.



ESQUEMA 4.12. Conformação de 1,3-dióis com ligação de hidrogênio voltada para um dos oxigênios contendo grupo protetor (TMS ou PMB).

Desse modo, alguns pontos devem ser repensados sobre as considerações em relação aos trabalhos de Roush e col.^{221,291}. Primeiro, sabe-se que numa medida de espectro de RMN a molécula está sujeita a diferentes conformações em solução, de modo ao espectro resultante da medida feita é composto pela média ponderada relacionada a distribuição de Boltzmann para cada conformação existente. Segundo, nos trabalhos em questão foi considerada que a conformação de menor energia para as β -hidroxi cetonas sempre corresponde a estrutura onde a ligação de hidrogênio é realizada com a carbonila. Entretanto, como mostrado no ESQUEMA 4.12 há estudos que demonstram outras ligações de hidrogênio com os oxigênio protegidos²⁹⁷, resultando em diferentes conformações não consideradas por Roush e col.^{221,291}.

Portanto, no melhor do nosso conhecimento, até o presente momento nenhum trabalho da literatura explorou essas considerações para entender o comportamento conformacional das β -hidroxi cetonas formadas por reações aldólicas estereosseletivas entre metil cetonas e aldeídos quirais contendo além da carbonila, pelo menos um oxigênio protegido em sua estrutura ao longo da cadeia.

4.2. Objetivos

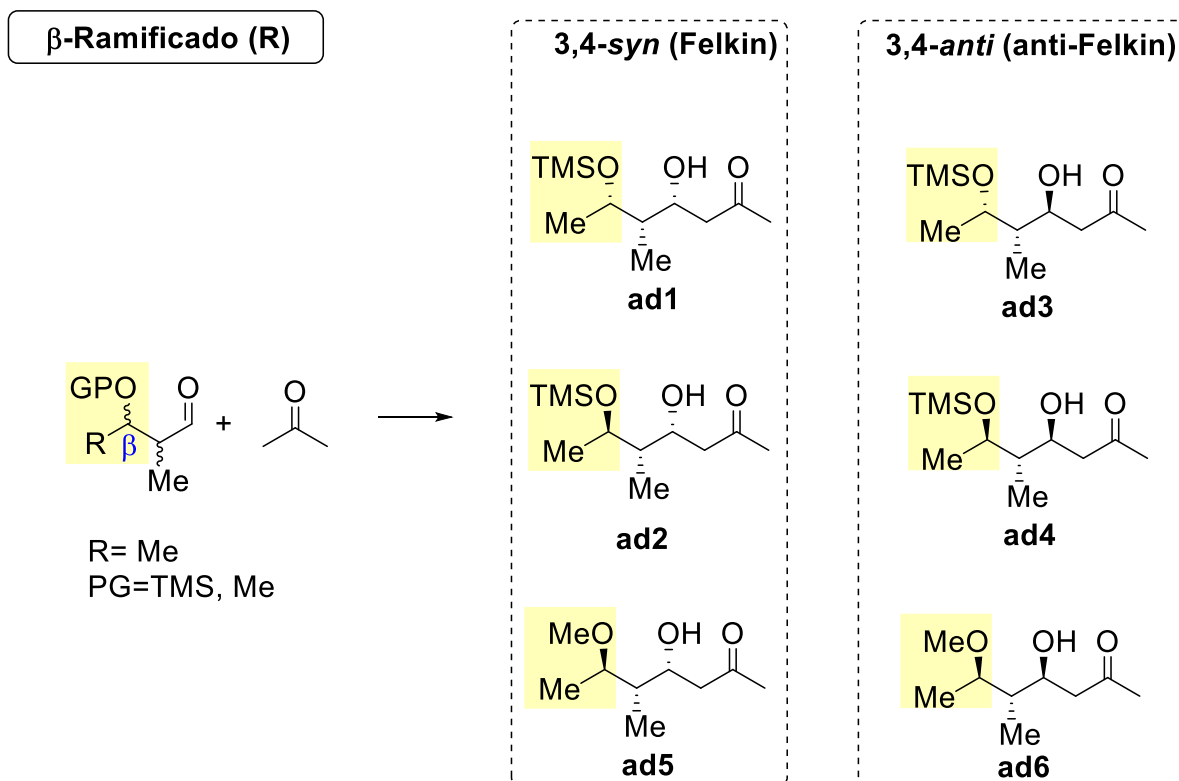
Nosso principal objetivo será investigar a validade do modelo de Roush e colaboradores para adutos de aldol β -ramificados, bem como β -não-ramificados. Para isso, serão realizadas análise conformacional de diferentes estruturas de β -hidroxi cetonas utilizando para tal, diferentes técnicas computacionais para busca conformacional, otimização e cálculo de energia, bem como, realizar cálculos dos parâmetros de RMN (deslocamentos químicos de hidrogênio e constantes de acoplamento) dos confôrmeros representativos para cada molécula.

4.3. Resultados e Discussão

4.3.1. Adutos β -Ramificados

4.3.1.1. Detalhes computacionais

A seguir são mostradas as estruturas escolhidas para os estudos computacionais das β -hidroxi cetonas com ou sem β -Ramificação do aldeído precursor– ESQUEMA 4.13.



ESQUEMA 4.13. Estruturas das β -hidroxi cetonas utilizadas na análise conformacional e cálculos de DFT: para adutos β -Ramificados.

A escolha dessas estruturas levou em conta os tipos de grupos protetores mais comuns presentes no referido trabalho. Visando a redução do custo computacional, a simplificação escolhida para representar os éteres de sílcio foi o grupo TMS (**ad1-ad4**), e o Me para os éteres protetores alquílicos ou benzílicos (**ad5** e **ad6**). Para o carbono ligado ao oxigênio protegido com TMS variamos a sua estereoquímica (*R/S*) de modo a cobrir todas as combinações que resultam nos adutos Felkin e *anti*-Felkin (**ad1** até **ad4**),²⁹¹ conforme presentes nos trabalhos de Roush e col.^{221,291}. Uma vez que os dados experimentais não indicam variações significativas entre adutos contendo protetores benzílicos e de sílcio, como controle

foram selecionados apenas os adutos **ad5** e **ad6**, não sendo considerado todas as combinações conformacionais existentes.

A etapa de busca conformacional das moléculas estudadas foi feita em fase gasosa utilizando os métodos Monte Carlo Multiple Minimum (MCMM) implementado no pacote de programas Macromodel (versão 9.1), usando o campo de força MMFF^{298,299}, e uma janela de energia de 5 kcal/mol (~10 kJ/mol), utilizando um número de etapas suficiente para encontrar ao menos 5-10 vezes os confôrmeros de menor energia. Os confôrmeros obtidos nessa etapa foram submetidos a classificação por clusters, usando a opção “average” e a função de penalidade de Kelley³⁰⁰ para escolha do número ótimo de clusters, conforme implementado no Macromodel (versão 9.1). Dos clusteres gerados, foi escolhido pelo menos um confôrmero de menor energia (MMFF) para a etapa de otimização por DFT. Uma inspeção rigorosa foi feita em cada cluster onde confôrmeros incluídos pelo algoritmo, mas geometricamente não pertencidos ao mesmo, foram também submetidos a otimização por DFT. A seguir, na FIGURA 4.6 é ilustrada a estratégia de classificação por clusters, sendo essa estratégia útil para identificar conformações redundantes, levando a redução do número de conformações de modo a contribuir para a redução do custo computacional.

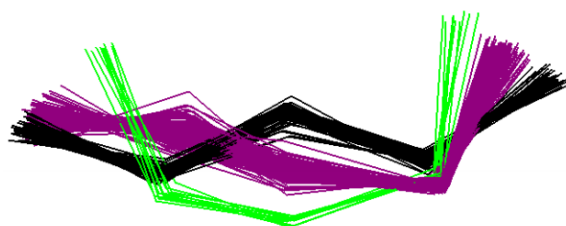


FIGURA 4.6. Classificação por clusters de confôrmeros para uma determinada molécula.

Todos os cálculos utilizando DFT foram realizados pelo programa Gaussian 09¹⁶⁴. As otimizações das geometrias e cálculos das frequências foram realizadas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p) considerando-se o efeito de solvente no modelo IEF-PCM em clorofórmio. As energias para o conjunto de confôrmeros de cada molécula foi calculada pela soma entre a energia eletrônica e a correção térmica de Gibbs obtida pela frequência. As conformações foram classificadas de acordo com a porcentagem obtida pela distribuição de Boltzmann associada aos valores de energia. Para a próxima etapa, foram selecionadas as conformações que somadas contribuíssem com pelo menos 95% em energia através

da distribuição de Boltzmann associada. É importante ressaltar que não existe na literatura a aplicação da Análise de Cluster, no contexto de análise configuracional ou estrutural utilizando cálculos de parâmetros de RMN com mecânica quântica.

Os cálculos dos tensores blindagem foram realizados com método GIAO, utilizando para tal o nível de teoria mPW1PW91/6-311+(2d,p) considerando-se o efeito de solvente com o modelo IEF-PCM em clorofórmio, conforme recomendação da literatura²⁶⁵. As constantes de acoplamento foram calculadas utilizando-se o nível de teoria B3LYP com EPR-III para os átomos de CHO e aug-cc-pvtz para moléculas contendo Si. Os valores dos deslocamentos químicos não escalonados foram calculados considerando-se como referência o TMS (onde $\delta_{TMS} = 0$), sendo os valores obtidos pela seguinte equação 5:

$$\delta_{\text{não-escalonado}} = \sigma_{TMS} - \sigma_x + \delta_{TMS} \quad (1)$$

4.3.1.2. Cálculos de parâmetro de RMN para os adutos β -ramificados protegidos com TMS

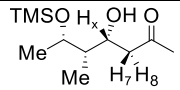
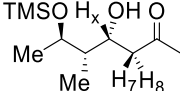
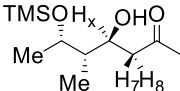
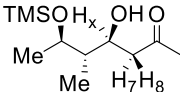
Após realizadas as etapas mencionadas acima de busca conformacional, classificação por cluster e otimização das geometrias por DFT, as conformações selecionadas (95% da distribuição de Boltzmann) foram submetidas aos cálculos dos deslocamentos químicos e constantes de acoplamento.


Na TABELA 4.1 são exibidos os valores médios obtidos para os parâmetros de RMN calculados para cada aduto. Esses valores são obtidos através da média aritmética ponderada, onde a porcentagem de contribuição obtida pela distribuição de Boltzmann foi considerada como peso para o cada valor absoluto do parâmetro calculado para um determinado confômero.

Os valores médios calculados para os deslocamento químicos e constantes de acoplamento dos hidrogênios do sistema ABX, para esses adutos β -Ramificados protegidos com TMS (TABELA 4.1), estão de acordo com a mesma tendência descrita pela regra “empírica” proposta no primeiro trabalho reportado por Roush e col.²⁹¹ (ESQUEMA 4.9). A concordância dos cálculos foi vista em todos os aduto β -ramificados tipo Felkin (**ad1** e **ad2**), onde o hidrogênio com maior deslocamento químico observado (H_a) exibe a maior constante de acoplamento observada ($^3J_{a-x}$) do sistema ABX, respeitando assim a regra empírica. Por fim, os adutos tipo *anti*-Felkin (**ad3** e **ad4**) também obedeceram ao comportamento inverso e

previsto pela regra empírica, onde H_a (maior δ) exibe sua constante de acoplamento ${}^3J_{a-x}$ como sendo a menor dentre as observadas para H_a e H_b , respectivamente. Cabe ressaltar que o **ad3** também foi a única molécula que apresentou um dos valores de constante de acoplamento muito acima do esperado (${}^3J_{\beta-x} = {}^3J_{a-x} = 4,48$ Hz), sendo o esperado na faixa dos 3 Hz.

TABELA 4.1. Parâmetros de RMN calculados referentes aos núcleos do sistema ABX para adutos β -Ramificados protegidos com TMS.

aduto	Estereoquímica relativa	δ_{H7} (ppm)	${}^3J_{7-x}$ (Hz)	δ_{H8} (ppm)	${}^3J_{\beta-x}$ (Hz)
 AD1	3,4- <i>syn</i> (Felkin)	2,65	2,0	2,70	11
 AD2		2,38	1,6	2,75	11
 AD3	3,4- <i>anti</i> (<i>anti</i> -Felkin)	2,44	7,2	2,93	4,5
 AD4		2,93	3,3	2,56	8,6

 Representa H_a (H com maior δ)

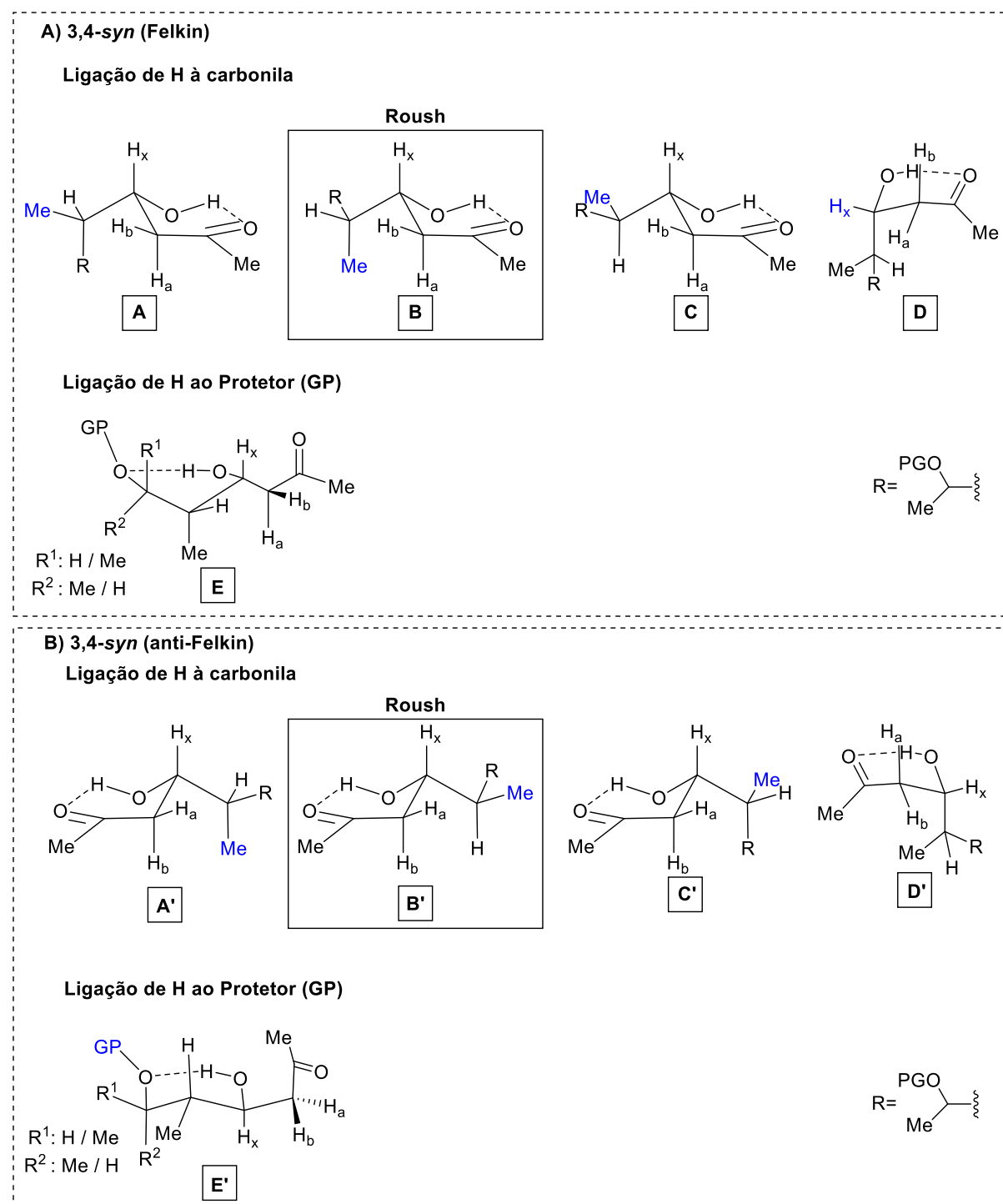
Em busca do entendimento dos resultados favoráveis a regra empírica de Roush, as conformações de menor energia foram analisadas e classificadas de duas maneiras: I) Conformações “OH-carbonila”, exibindo a ligação de hidrogênio entre a hidroxila e a carbonila, conforme previsto no modelo empírico; II) OH-OTMS, a qual exibe a ligação de hidrogênio voltada ao oxigênio protegido por TMS. Na FIGURA 4.6 para cada aduto (**ad1** ao **ad4**) a porcentagem de distribuição das suas conformações de acordo com esses dois tipos observados.

A seguir, serão discutidas as análises feitas para os principais tipos de conformações que apareceram durante as análises conformacionais, de modo que possam ser esclarecidos certos aspectos conformacionais presentes em cada caso.

No ESQUEMA 4.14 são apresentados os tipos de conformações mais frequentes para os adutos 3,4-*syn* (Felkin) e 3,4-*anti* (*anti*-Felkin), onde foi possível reunir em 5 tipos principais de conformações que foram obtidas nos cálculos. As conformações denominadas por ABC, A'B'C' para os *anti*-Felkin, são as conformações obtidas quando ocorre a ligação de hidrogênio voltada à carbonila, resultando em uma meia-cadeira. A diferença entre essas três conformações vem do giro da ligação σ entre o carbono 3 e 4, fazendo com que a metila da posição 4 (azul) seja alterada de posição. É importante ressaltar que as conformações B ou B' referem-se as que foram previstas pelo modelo de Roush.

As conformações D e D' são correspondentes a adutos, respectivamente, Felkin e *anti*-Felkin resultantes da mudança do átomo H_x, antes em axial (ABC), assumindo nessas conformações a posição equatorial.

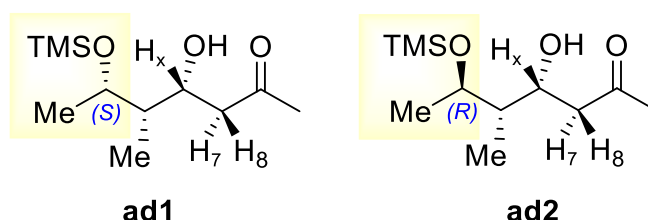
Por fim, as conformações E e E' são relacionadas a adutos, respectivamente, Felkin e *anti*-Felkin originando-se da ligação de hidrogênio quando realizada voltada ao grupo protetor. Quando for necessário ao longo das discussões serão apresentadas as características de conformações que, por ventura, fujam desses tipos apresentados.



ESQUEMA 4.14. Tipos de conformações frequentemente observados para os adutos A) 3,4-syn (Felkin) denominados por ABCDE. B) 3,4-anti (anti-Felkin) denominados por A'B'C'D'E'.

4.3.1.3. Análise das conformações dos adutos 3,4-*syn* (Felkin) protegidos com TMS

Nas próximas duas seções serão feitas as análises conformacionais para os adutos com estereoquímica relativa 3,4-*syn* (Felkin) protegidos com TMS. Estes dois primeiros adutos analisados correspondem aos diastereoisômeros **ad1** e **ad2**, onde a diferença estrutural entre os dois consta na mudança da estereoquímica do centro contendo a β -ramificação proveniente do aldeído usado na reação – ESQUEMA 4.15.



ESQUEMA 4.15. Diastereoisômeros **ad1** e **ad2** com estereoquímica relativa 3,4-*syn* (Felkin) protegidos com TMS, com alteração no centro (*S* ou *R*) relacionado a β -ramificação vinda do aldeído.

4.3.1.3.1. Análise das conformações do aduto **ad1**

Na TABELA 4.2 são mostrados o tipo de conformação (ESQUEMA 4.14), energia relativa, a porcentagem de contribuição de cada conformação e os valores dos parâmetros de RMN calculados para cada conformação considerada para **ad1** (Felkin). Na FIGURA 4.7 foram colocadas as estruturas tridimensionais obtidas pela otimização de cada conformação considerada nos cálculos dos valores dos parâmetros de RMN.

Para melhor o entendimento dos valores espectroscópicos obtidos através dos cálculos, foram analisadas individualmente cada conformação presente na Figura 4.7, buscando observar quais fatores estereoeletrônicos podem influenciar o ambiente químico dos núcleos do sistema ABX (H_7 e H_8), bem como suas respectivas constantes de acoplamento ($^3J_{a-x}$ e $^3J_{b-x}$).

A seguir, serão discutidos os aspectos das conformações mais relevantes, ou seja, com maiores contribuições para os valores dos parâmetros de RMN observados. Desse modo, não serão discutidas as conformações com menores porcentagens de contribuição, a não ser que essas sejam relevantes.

TABELA 4.2. Conformações para o aduto **ad1** (Felkin) com tipo conformação, % de contribuição e seus valores calculados dos parâmetros de RMN.

Aduto	Tipo de conformação	E_{rel} (kcal mol ⁻¹)	% contribuição	mPW1PW91/ 6-311+(2d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)		B3LYP/ EPR-III (CHO) aug-cc-pvtz (Si) IEF/PCM (CHCl ₃)	
				δ_{H7} (ppm)	δ_{H8} (ppm)	$^3J_{7-x}$ (Hz)	$^3J_{8-x}$ (Hz)
ad1_c5	E	0,0	26%	1,80	3,00	3,13	12
ad1_c14	B	0,15	19%	2,68	2,57	1,15	11
ad1_c9	B	0,25	16%	2,50	2,73	1,56	11
ad1_c10	C	0,36	14%	3,8	2,39	1,56	11
ad1_c12	A	0,70	8,0%	3,00	2,68	1,08	11
ad1_c4	D	0,93	5,4%	2,6	3,33	4,88	3,0
ad1_c2	C	0,98	4,9%	3,28	2,18	0,88	9,8
ad1_c1	C	1,1	4,0%	3,28	2,17	0,89	9,8
Total			100%	2,65	2,70	1,97	11

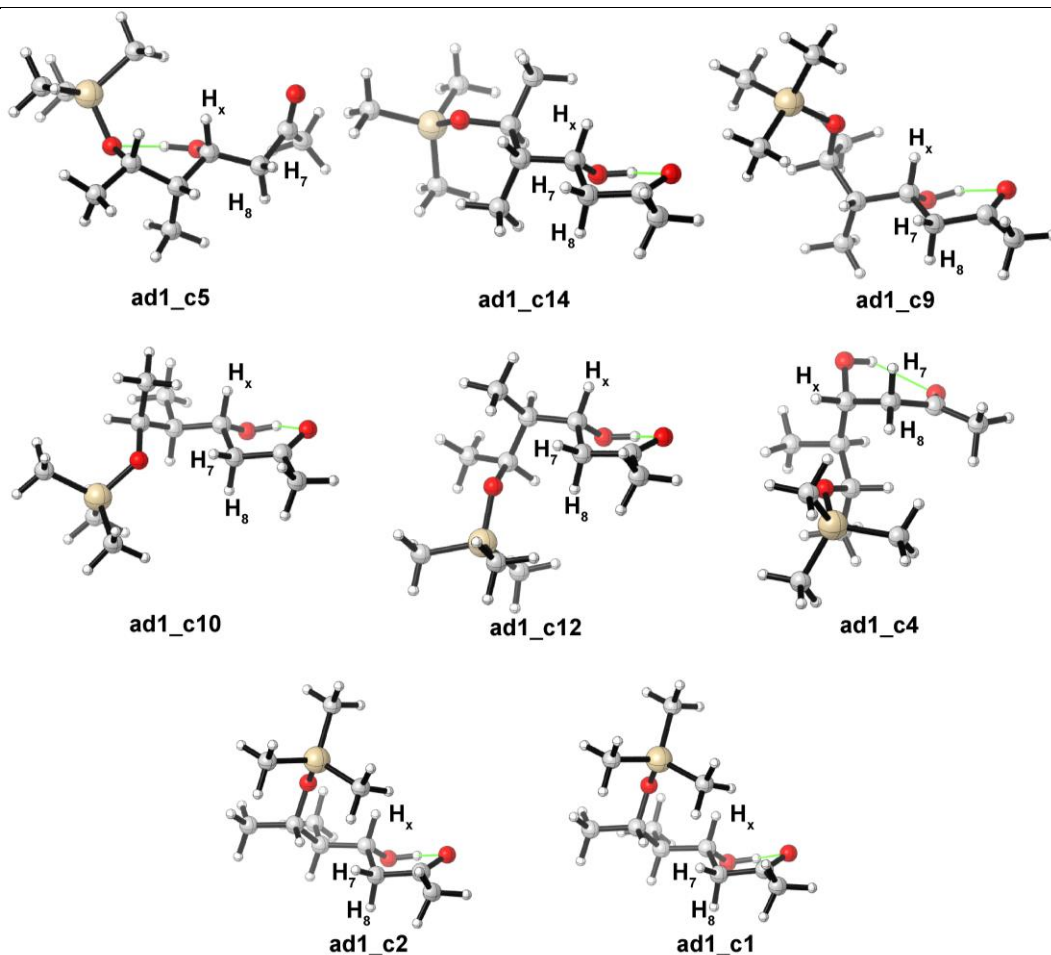


FIGURA 4.7. Estruturas tridimensionais das conformações calculadas para **ad1** (Felkin).

Conforme mencionado a pouco, a conformação de menor energia (**ad1_c5**) representa 26% da contribuição na distribuição de Boltzmann, onde sua estrutura apresenta a ligação de H voltada ao grupo protetor (tipo-E). Esta conformação não fora prevista nos trabalhos de Roush e colaboradores. Surpreendentemente, os valores observados para essa estrutura se encaixam nos valores médios observados, onde o núcleo H₈ (H_a) corresponde o maior deslocamento químico observado, além de que esse núcleo apresentar a maior constante de acoplamento (${}^3J_{8-x} > {}^3J_{7-x}$) no sistema ABX.

Já os confôrmeros **ad1_c14** e **ad1_c9** possuem suas conformações de acordo com o previsto por Roush²⁹¹ (tipo-B), com ligação de hidrogênio voltada para a carbonila, e dão conta de 37% das conformações encontradas. Curiosamente, a conformação **ad1_c14** apresentou o deslocamento químico de H₈ (H_b) mais blindado, o que não corresponde ao proposto por Roush²⁹¹. Por outro lado, a conformação **ad1_c9** apresentou comportamento inverso para os deslocamentos químicos, onde o H₈ (H_a) apresentou maior δ . Desse modo, embora tenham conformações semelhantes, essas duas geometrias apresentam valores distintos de deslocamentos químicos. Aparentemente, a rotação do grupo protetor, mesmo estando distante, influencia o comportamento do deslocamento químico. Entretanto, os valores observados para J em ambas as conformações são similares, onde H₈ ocupa uma posição *anti* ao H_x, tornando sua constante de acoplamento a maior observada (${}^3J_{8-x} > {}^3J_{7-x}$) nas duas conformações.

Por outro lado, as conformações observadas do tipo-C (**ad1_c10**, **ad1_c2**, **ad1_c1** – correspondendo a 23% dos confôrmeros) possuem H₇(H_b) com deslocamento químico mais desblindado do que o normal ($\delta > 3$ ppm), isso pode ser explicado por conformações do tipo-C afastarem a metila da posição 4 de H_a e H_b, permitindo a aproximação do oxigênio ligado ao TMS, o qual desblinda H₇. Tal conformação interfere no valor de deslocamento químico.

Quando o aduto assume conformações do tipo-D como, por exemplo, em **ad1_c4**, a mudança do H_x para a posição equatorial interfere na diferenciação dos valores das constantes de acoplamento ${}^3J_{8-x}$ e ${}^3J_{7-x}$, respectivamente, 2,98 e 4,88 Hz. Nessa conformação, o ângulo diedro de H₈ (H_a) ou H₇ (H_b) com H_x passam a ter menor diferença.

4.3.1.3.2. Análise das conformações do aduto ad2

Na TABELA 4.3 são mostrados o tipo de conformação (ESQUEMA 4.14), energia relativa, a porcentagem de contribuição de cada conformação e os valores dos parâmetros de RMN calculados para cada conformação considerada para **ad2** (Felkin). Na FIGURA 4.8 foram colocadas as estruturas tridimensionais obtidas pela otimização de cada conformação considerada nos cálculos dos valores dos parâmetros de RMN.

TABELA 4.3. Conformações para o aduto **ad2** (Felkin) com tipo de ligação de H, % de contribuição e seus valores calculados dos parâmetros de RMN.

M062x/6-31+G(d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)				mPW1PW91/ 6-311+(2d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)		B3LYP/ EPR-III (CHO) aug-cc-pvtz (Si) IEF/PCM (CHCl ₃)	
Aduto	Tipo de conformação	E _{rel} (kcal mol ⁻¹)	% contribuição	δ_{H7} (ppm)	δ_{H8} (ppm)	³ J _{7-x} (Hz)	³ J _{8-x} (Hz)
ad2_c5	B	0,0	69%	2,57	2,67	1,3	11
ad2_c12	E	0,85	16%	1,72	2,93	2,3	11
ad2_c10	E*	1,0	12%	2,13	2,97	2,2	12
ad2_c6	B	1,7	3,5%	2,64	2,60	1,2	11
Total			100%	2,38	2,75	1,6	11

*Corresponde a mudança equatorial/axial dos grupos na conformação tipo-E.

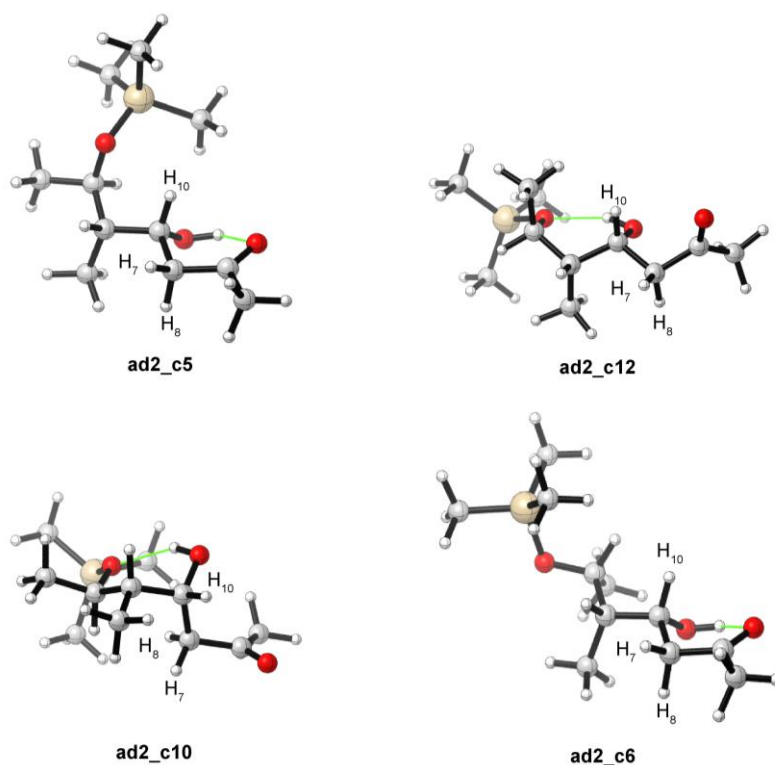


FIGURA 4.8. Estruturas tridimensionais das conformações calculadas para **ad2** (Felkin).

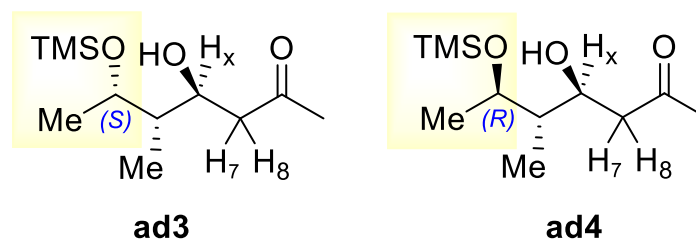
Quando os adutos **ad1** e **ad2** são comparados, observa-se que quando foi alterada a estereoquímica relativa do carbono ligado ao oxigênio protegido de S para R, respectivamente, isso alterou a preferência sobre a ligação de H. Agora, o **ad2** apresentou a conformação **ad2_c5** (Tipo-B) representando 69% de contribuição contra 16% para a conformação **ad2_c12** (Tipo-E). Comparando-se essas duas estruturas mencionadas, observa-se que **ad2_c12** é menos estável por manter a metilas da posição 4 em axial, o que implica em interações repulsivas no anel. Entretanto, ambas as conformações contribuem tanto para os valores de δ calculados quanto para a diferenciação dos valores calculados de 3J ($^3J_{8-x} > ^3J_{7-x}$).

A conformação **ad2_c10** (tipo-E*), corresponde com 12% de contribuição, onde nessa conformação são minimizadas as interações 1,3-diaxiais observadas na conformação **ad2_c12**, passando a metila da posição 4 para a posição equatorial. Essa mudança, troca a posição de todos os grupos, onde agora a carbonila passa a ocupar a posição axial. Mesmo assim, essa mudança de posições não interferiu nos valores calculados de δ e 3J do sistema ABX. Dos quais, apenas a conformação **ad2_c6**, mesmo sendo do tipo-B (previsto por Roush), prejudica o valor

dos deslocamentos químicos, embora essa seja a conformação menos estável (3,5% de contribuição).

4.3.1.4. Análise das conformações dos adutos 3,4-*anti* (*anti-Felkin*) protegidos com TMS

Nas próximas duas seções serão feitas as análises conformacionais para os adutos com estereoquímica relativa 3,4-*anti* (*anti-Felkin*) protegidos com TMS. Estes dois primeiros adutos analisados correspondem aos diastereoisômeros **ad3** e **ad4**, onde a diferença estrutural entre esses está presente na mudança da estereoquímica do centro contendo a β -ramificação proveniente do aldeído usado na reação – ESQUEMA 4.16.



ESQUEMA 4.16. Diastereoisômeros **ad3** e **ad4** com estereoquímica relativa 3,4-*anti* (*anti-Felkin*) protegidos com TMS, com alteração no centro (*S* ou *R*) relacionado a β -ramificação vinda do aldeído.

4.3.1.4.1. Análise das conformações do aduto **ad3**

Na TABELA 4.4 são mostrados o tipo de conformação (ESQUEMA 4.14), energia relativa, a porcentagem de contribuição de cada conformação e os valores dos parâmetros de RMN calculados para cada conformação considerada para **ad3** (*anti-Felkin*). Na FIGURA 4.9 foram colocadas as estruturas tridimensionais obtidas pela otimização de cada conformação considerada nos cálculos dos valores dos parâmetros de RMN.

TABELA 4.4. Conformações para o aduto **ad3** (*anti*-Felkin) com tipo de ligação de H, % de contribuição e seus valores calculados dos parâmetros de RMN.

M062x/6-31+G(d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)				mPW1PW91/ 6-311+(2d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)		B3LYP/ EPR-III (CHO) aug-cc-pvtz (Si) IEF/PCM (CHCl ₃)	
Aduto	Tipo de conformação	E _{rel} (kcal mol ⁻¹)	% contribuição	δ_{H7} (ppm)	δ_{H8} (ppm)	³ J _{7-x} (Hz)	³ J _{8-x} (Hz)
ad3_c2	B'	0,0	39%	2,38	2,92	11	1,8
ad3_c6	E'	0,22	27%	2,28	2,83	4,5	4,4
ad3_c5	E'	0,60	14%	2,47	2,86	1,8	11
ad3_c25	A'	0,91	8,4%	2,43	3,75	10	1,1
ad3_c3	D'	1,1	5,7%	3,01	2,57	3,0	5,0
ad3_c7	E' *	1,2	5,2%	3,09	2,78	6,0	12
Total			100%	2,44	2,93	7,2	4,5

*Corresponde a mudança equatorial/axial dos grupos na conformação tipo-E'.

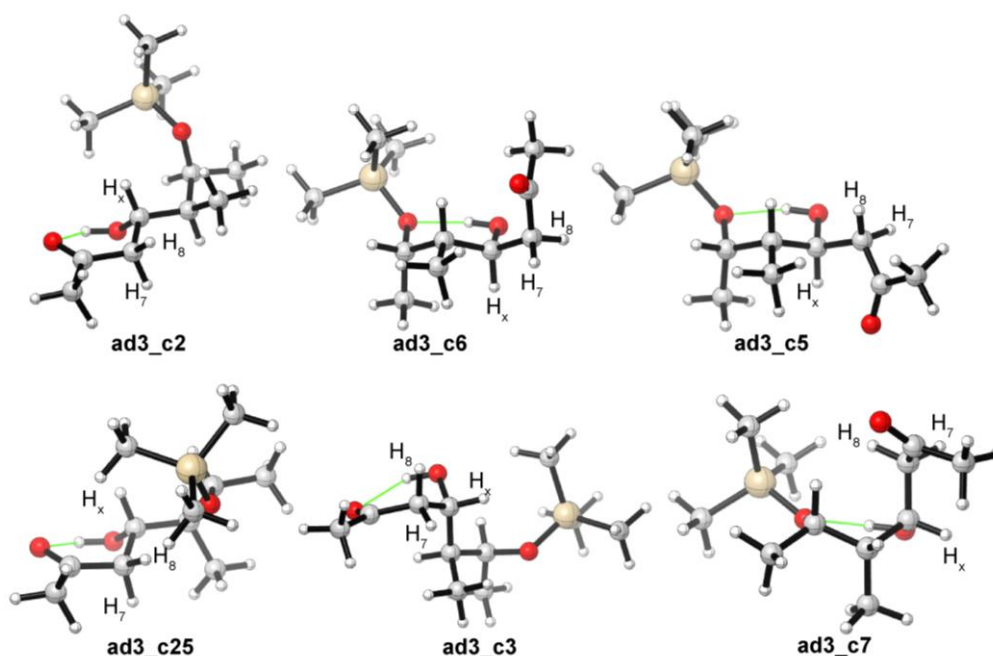


FIGURA 4.9. Estruturas tridimensionais das conformações calculadas para **ad3** (*anti*-Felkin).

A conformação **ad3_c2** apresentou o tipo-B', o qual é previsto por Roush, e correspondendo a 39% da contribuição. Os valores de δ calculados para essa conformação estão dentro do esperado, visto que H₈ (H_a) apresentou maior deslocamento químico.

Entretanto, a conformação **ad3_c6** (tipo-E'), correspondendo com 27% de contribuição, a qual apresentou grande desvio ao modelo de Roush, para os valores das constantes de acoplamento calculadas, visto que nessa conformação os hidrogênios do sistema ABX (H_7 e H_8) não se diferenciam significativamente, exibindo valores muito próximos de 3J . A contribuição de 26% dessa conformação interfere muito no peso considerado na média do valor total observado. Esse último fato justifica o valor de 4,48 Hz observados na média para $^3J_{\beta-x}$, onde esse valor está acima da faixa experimental observada para essa classe de compostos. A proximidade que H_8 possui da hidroxila pode estar relacionada com seu maior deslocamento químico nesses casos.

A conformação **ad3_c5** (tipo-E'), contribui com 14%, sendo encontrada através do giro do diedro ABX tornando o grupo -CH₂-Carbonila na posição equatorial, resultando em sinais mais desblindados em ambos os hidrogênios H_7 e H_8 .

As demais conformações (**ad3_c25**, **ad3_c3** e **ad3_c7**), quando somadas, contribuem com 19,2%. A conformação **ad3_c25** (tipo-A' e 8,4%) foi a única que apresentou valores de δ e 3J dentro do esperado. As outras duas conformações mencionadas possuem valores de δ interferentes, além de que a conformação **ad3_c3** também possui valores que atrapalham o valor de 3J .

4.3.1.4.2. Análise das conformações do aduto **ad4**

Na TABELA 4.5 são mostrados o tipo de conformação (ESQUEMA 4.14), energia relativa, a porcentagem de contribuição e os valores dos parâmetros de RMN calculados para cada conformação considerada para **ad4** (Felkin). Na FIGURA 4.10 foram colocadas as estruturas tridimensionais obtidas pela otimização de cada conformação considerada nos cálculos dos valores dos parâmetros de RMN.

TABELA 4.5. Conformações para o aduto **ad4** (*anti*-Felkin) com tipo de ligação de H, % de contribuição e seus valores calculados dos parâmetros de RMN.

M062x/6-31+G(d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)				mPW1PW91/ 6-311+(2d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)		B3LYP/ EPR-III (CHO) aug-cc-pvtz (Si) IEF/PCM (CHCl ₃)	
Aduto	Tipo de conformação	E _{rel} (kcal mol ⁻¹)	% contribuição	δ_{H7} (ppm)	δ_{H8} (ppm)	³ J _{7-x} (Hz)	³ J _{8-x} (Hz)
ad4_c29	B'	0,0	49%	2,97	2,29	1,7	11
ad4_c26	D'	0,80	12%	2,57	3,05	5,1	2,7
ad4_c15	A'	0,85	12%	3,49	2,44	1,4	11
ad4_c32	E'	0,88	11%	2,78	2,48	5,1	4,1
ad4_c17	C'	1,0	8,5%	2,73	3,78	1,7	11
ad4_c33	E'	1,3	4,9%	2,88	2,46	11	2,1
ad4_c6	A'	1,6	3,2%	2,86	2,35	1,5	11
Total			100%	2,93	2,56	2,9	8,6

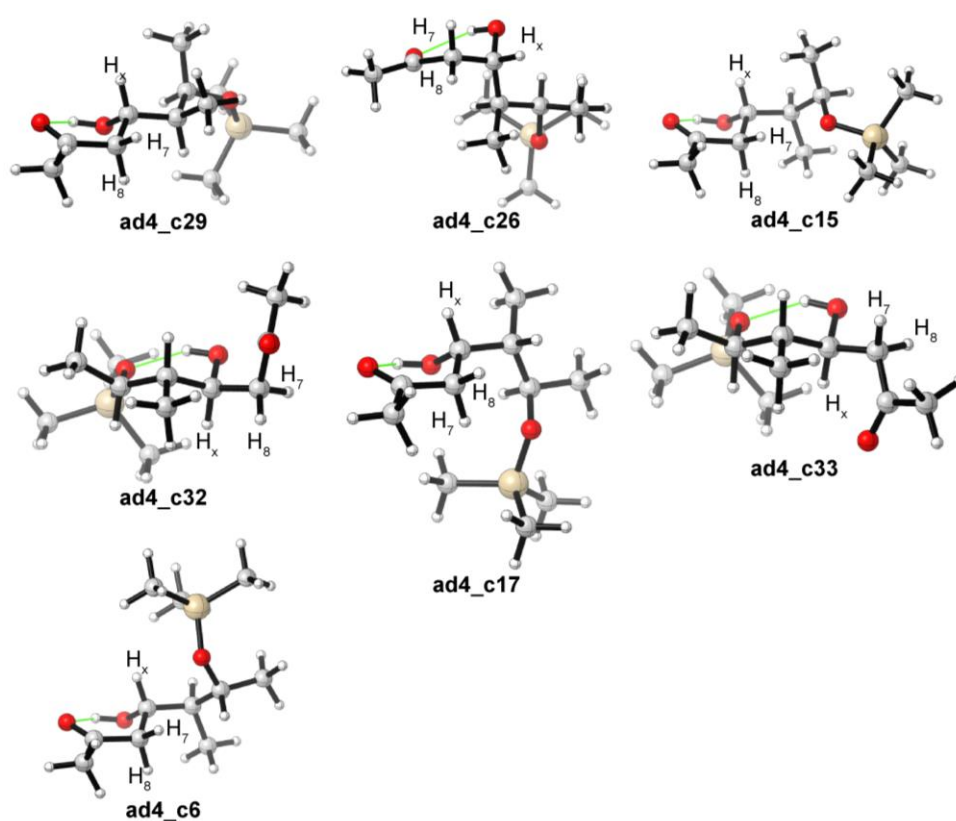


FIGURA 4.10. Estruturas tridimensionais das conformações calculadas para **ad4**.

Conforme pode ser visto FIGURA 4.10 a conformação **ad4_c29** é do tipo-B' prevista pelo modelo de Roush²⁹¹, sendo a menor em energia com contribuição de 49%. Nessa conformação, os valores de δ e 3J foram obtidos com valores dentro do esperado.

A conformação **ad4_c26** apresentou o tipo-D' e contribui com 12%. Dessa maneira H_x sendo colocado na posição equatorial prejudica os valores de 3J , conforme discutido anteriormente em conformações similares.

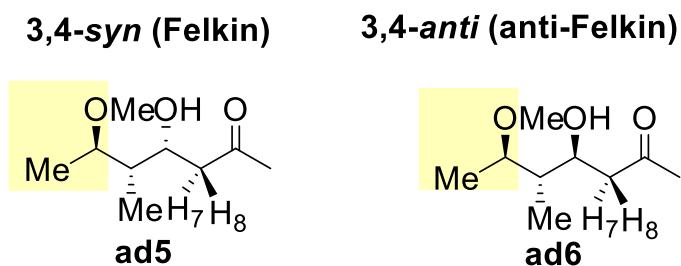
A conformação **ad4_c15**, tipo-A' e 12% de contribuição. Nesta conformação o grupo OTMS se aproxima de H₇ (H_a) tornando-o mais desblindado.

As conformações **ad4_c32** e **ad4_c33** são do tipo-E', as quais contribuem com 11% e 4,9%, respectivamente. Apenas na conformação **ad4_32** foi observada interferência nos valores de 3J devido ao posicionamento de H₇ (H_a) e H₈ (H_b) não ser favorável a diferenciação dos acoplamentos. Entretanto, os deslocamentos químicos para ambas as estruturas mencionadas estão condizentes com o valor esperado.

As conformações **ad4_c17** do tipo-C' e 8,5% de contribuição, possui valores de deslocamento químico interferentes. Onde foi observado que H₈ (H_b) torna-se mais desblindado do que H₇ (H_a). Esse comportamento ocorre devido à proximidade da metila ou do OTMS desse hidrogênio, tornando-o desblindado – FIGURA 4.10.

4.3.1.5. Cálculos de parâmetro de RMN para os adutos β -ramificados protegidos com Metil

Nessa seção serão feitas as análises conformacionais para os adutos com protegidos com Metil. Foram escolhidos apenas um par de diastereoisômeros afim de avaliar quais os efeitos que a troca de grupo de proteção pudesse causar na distribuição das conformações e, conseqüentemente, no cálculo dos parâmetros de RMN. Estes dois primeiros adutos analisados correspondem aos diastereoisômeros **ad5** (Felkin) e **ad6** (*anti*-Felkin), conforme representados a seguir no ESQUEMA 4.17.



ESQUEMA 4.17. Diastereoisômeros **ad5** e **ad6** com estereoquímica relativa 3,4-*syn* (Felkin) protegidos com metila.

Na TABELA 4.6 são exibidos os valores médios obtidos para os parâmetros de RMN calculados para cada aduto. Esses valores são obtidos através da média aritmética ponderada, onde a porcentagem de contribuição obtida pela distribuição de Boltzmann foi considerada como peso para o cada valor absoluto do parâmetro calculado para um determinado confômero.

Conforme pode ser observado os valores, apresentados na TABELA 4.6, obtidos para ambas as moléculas estão condizentes com a regra proposta por Roush²⁹¹. Onde, os adutos com estereoquímica relativa 3,4-*syn* (Felkin) correlacionam o hidrogênio com maior deslocamento químico (H_a) com o maior valor de constante de acoplamento (${}^3J_{a-x} > {}^3J_{b-x}$). Já para os adutos com estereoquímica relativa 3,4-*anti* (*anti*-Felkin) é observado o compartimento inverso, correlacionando-se H_b (menor δ) com a maior constante de acoplamento (${}^3J_{b-x} > {}^3J_{a-x}$).

TABELA 4.6. Parâmetros de RMN calculados referentes aos núcleos do sistema ABX para adutos β-ramificados protegidos com TMS.

aduto	Estereoquímica relativa	δ_{H7} (ppm)	${}^3J_{7-x}$ (Hz)	δ_{H8} (ppm)	${}^3J_{8-x}$ (Hz)
 AD5	3,4- <i>syn</i> (Felkin)	2,49	3,8	2,65	9,8
 AD6	3,4- <i>anti</i> (<i>anti</i> -Felkin)	2,48	9,2	2,87	2,5

 Representa H_a (H com maior δ)

4.3.1.5.1. Análise das conformações do aduto **ad5** 3,4-*syn* (Felkin)

Na TABELA 4.7 são mostrados o tipo de conformação (ESQUEMA 4.14), energia relativa, a porcentagem de contribuição e os valores dos parâmetros de RMN calculados para cada conformação considerada para **ad5** (Felkin). Na FIGURA 4.17 foram colocadas as estruturas tridimensionais das respectivas conformações calculadas.

TABELA 4.7. Conformações para o aduto **ad5** (Felkin) com tipo de ligação de H, % de contribuição e seus valores calculados dos parâmetros de RMN.

M062x/6-31+G(d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)				mPW1PW91/ 6-311+(2d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)		B3LYP/ EPR-III IEF/PCM (CHCl ₃)	
Aduto	Tipo de conformação	E _{rel} (kcal mol ⁻¹)	% contribuição	δ_{H7} (ppm)	δ_{H8} (ppm)	$^3J_{7-x}$ (Hz)	$^3J_{8-x}$ (Hz)
ad5_c2	B	0,0	39%	2,56	2,62	1,2	11
ad5_c20	E	0,11	32%	2,12	2,70	2,2	12
ad5_c5	E*	0,48	17%	2,99	2,61	12	4,6
ad5_c14	C	1,4	3,2%	2,85	2,30	1,5	11
ad5_c9	D	1,4	3,2%	2,58	2,87	4,6	3,0
ad5_c18	E	1,6	2,5%	2,51	3,11	12	5,6
ad5_c6	E*	1,9	1,6%	3,01	2,07	5,3	4,7
ad5_c1	E*	1,9	1,5%	1,78	2,86	2,5	12
Total			100%	2,49	2,65	3,8	10

*Corresponde a mudança equatorial/axial dos grupos na conformação E.

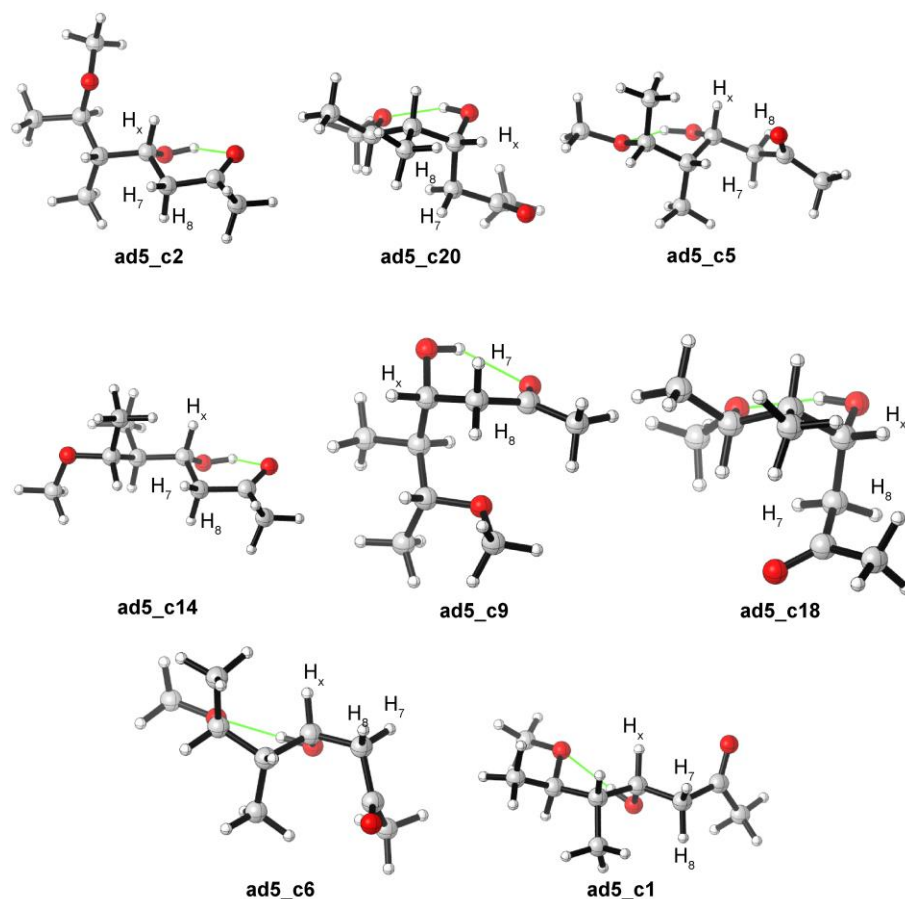


FIGURA 4.11. Estruturas tridimensionais das conformações calculadas para ad5 (Felkin).

A conformação **ad5_c2** apresentou o tipo-B previsto por Roush, com contribuição de 39%. Nessa conformação H₈ (H_a) está posicionado de maneira antiperiplanar ao núcleo H_x, resultando no maior valor observado para a constante de acoplamento ($^3J_{a-x}$), além dos dos valores de δ calculados estarem dentro do esperado.

A conformação **ad5_c20** corresponde ao tipo-E e com contribuição de 32%. Nessa conformação, o átomo H₈ (H_a) volta-se a parte inferior do anel formado, tornando-se próximo aos oxigênios o que pode sugerir seu valor desblindado. A carbonila se volta ao lado oposto dos outros oxigênios da molécula, sugerindo uma minimização do dipolo, essa conformação torna H₈ numa posição antiperiplanar ao H_x, resultando na maior constante de acoplamento observada entre esses núcleos.

As conformações **ad5_c5**, **ad5_c6** podem ser classificadas como tipo-E*, as quais contribuem com 17% e 1,5%, respectivamente. Essas conformações exibem situações onde H₇ (H_b) tornou-se mais desblindado, o que vai contra aos

valores médios obtidos. Além disso, essas conformações prejudicarem os valores das constantes de acoplamento observadas.

Por fim, as conformações **ad5_c14**, **ad5_c9**, **ad5_c18** e **ad5_c1** possuem somadas 10,4% de contribuição. Das quais, a apenas a conformação **ad5_c1** apresentou valores correlacionados para os parâmetros observado. As demais conformações interferem em algum dos parâmetros calculados.

4.3.1.5.2. Análise das conformações do aduto **ad6** 3,4-*anti* (anti-Felkin)

Na TABELA 4.8 são mostrados o tipo de conformação (ESQUEMA 4.14), energia relativa, a porcentagem de contribuição e os valores dos parâmetros de RMN calculados para cada conformação considerada para **ad6** (*anti*-Felkin). Na FIGURA 4.12 foram colocadas as estruturas tridimensionais das respectivas conformações calculadas.

TABELA 4.8. Conformações para o aduto **ad6** (*anti*-Felkin) com tipo de ligação de H, % de contribuição e seus valores calculados dos parâmetros de RMN.

M062x/6-31+G(d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)				mPW1PW91/ 6-311+(2d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)		B3LYP/ EPR-III IEF/PCM (CHCl ₃)	
Aduto	Tipo de conformação	E _{rel} (kcal mol ⁻¹)	% contribuição	δ _{H7} (ppm)	δ _{H8} (ppm)	³ J _{7-x} (Hz)	³ J _{8-x} (Hz)
ad6_c6	A'	0,0	34%	2,39	2,65	11	1,5
ad6_c28	B'	0,29	20%	2,33	3,00	10	1,6
ad6_c20	E	0,59	12%	2,47	2,77	4,4	4,6
ad6_c15	C'	0,60	12%	2,74	2,96	11	1,1
ad6_c1	A'	0,63	12%	2,44	3,37	11	1,3
ad6_c26	D'	1,2	4%	3,04	2,62	2,8	5,0
ad6_c21	E'	1,3	4%	2,47	2,92	1,9	11
ad6_c14	D'	1,7	2%	2,92	2,67	1,6	7,9
Total			100%	2,48	2,87	9,2	2,5

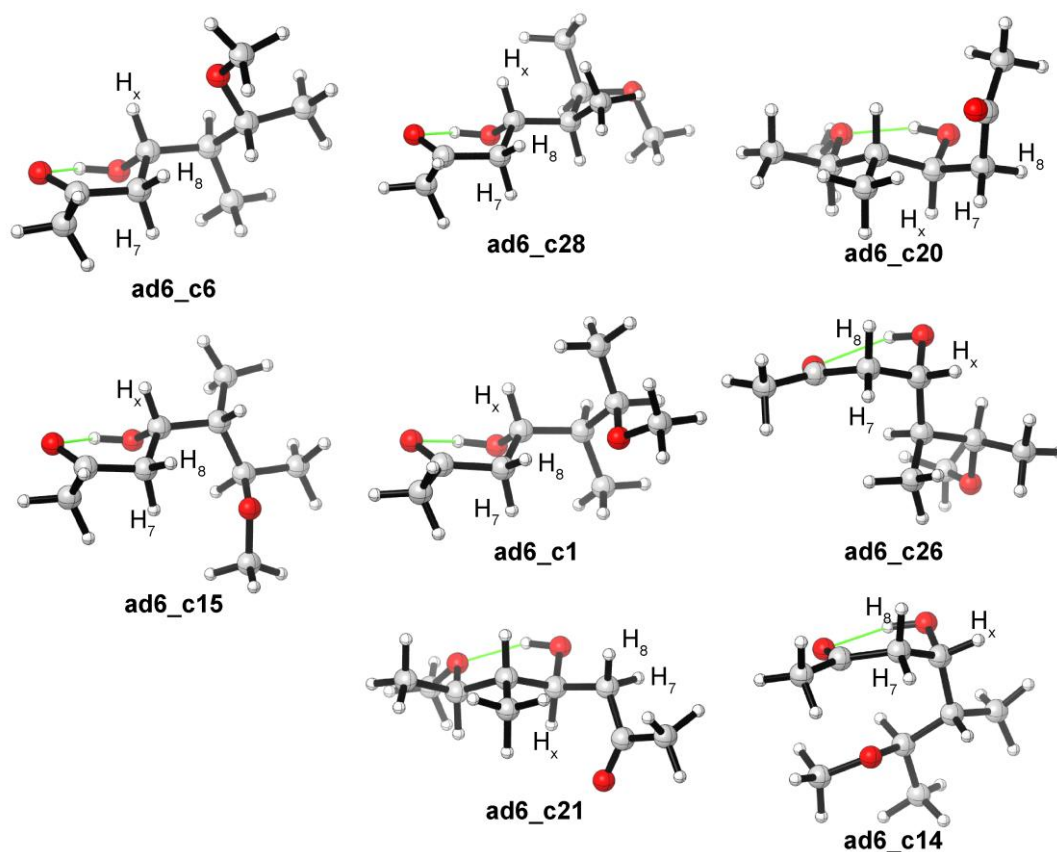


FIGURA 4.12. Estruturas tridimensionais das conformações calculadas para **ad6** (*anti*-Felkin).

A conformação **ad6_c6**, do tipo-A' e contribuição de 34%, possui a metila da posição 4 voltada para cima, tornando esta conformação diferente da prevista pelo modelo de Roush²⁹¹. Aqui o hidrogênio H₈ (H_a) tornou-se mais desblindado devido à proximidade do oxigênio protegido com a metila.

A conformação **ad6_c28**, do tipo-B' e prevista pelo modelo de Roush, apresentou 20% de contribuição e valores esperados para os parâmetros calculados.

A conformação **ad6_c20** do tipo-E' contribui com 12%, apresentando valores de δ dentro do esperado. Entretanto, nessa conformação as constantes de acoplamento (3J) para os hidrogênios do sistema ABX, possuem valores muito próximos (4,39 vs 4,63 Hz).

Na conformação **ad6_c15**, do tipo-C' com contribuição de 12%, a proximidade do oxigênio protegido com metil é capaz de influenciar o ambiente químico dos dois hidrogênios do sistema ABX (H₇ e H₈). Entretanto, o H₈ (H_a) resulta no mais desblindado nessa conformação, correspondendo ao valor médio observado.

A conformação **ad6_c1**, do tipo-A', contribui com 12% e o hidrogênio onde H₈ (H_a) é influenciado pela proximidade do oxigênio protegido, tornando-se mais desblindado, de acordo com a expectativa para os valores observados.

As demais conformações (**ad6_c26**, **ad6_c21** e **ad6_c4**) apresentaram valores de contribuição entre 4,0-2,0%, sendo essas menos significativas para os valores calculados.

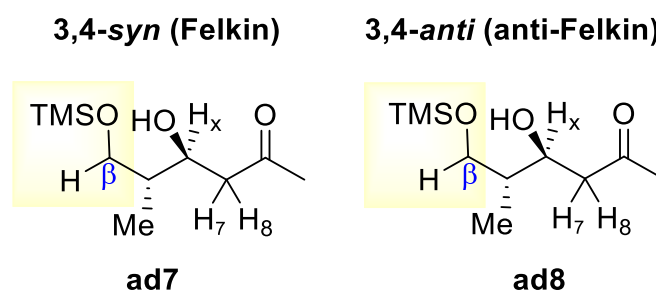
4.3.2. Adutos β -não ramificados

4.3.2.1. Detalhes computacionais

Para que os cálculos dos parâmetros de RMN feitos com os adutos β -não ramificados alcançassem resultados satisfatórios, foi necessário durante a etapa de busca conformacional que a janela de energia utilizada fosse aumentada para 15 kcal mol⁻¹ (~30 kJ/mol), resultando em um maior número de conformações obtidas. Todas as conformações obtidas foram submetidas à etapa de otimização por DFT, utilizando os mesmos níveis de teorias descritos anteriormente. As conformações que representam em torno de 95% da distribuição de Boltzmann foram selecionadas para os cálculos dos parâmetros de RMN, conforme mencionado anteriormente.

4.3.2.2. Cálculos de parâmetro de RMN para os adutos β -não ramificados protegidos com TMS

A seguir, no ESQUEMA 4.17 são mostradas as estruturas dos adutos β -não ramificados diastereoisoméricos **ad7** 3,4-*syn* (Felkin) e **ad8** 3,4-*anti* (*anti*-Felkin), as quais foram consideradas na realização dos cálculos dessa etapa do trabalho.

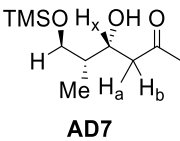
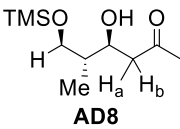



ESQUEMA 4.18. Diastereoisômeros **ad7** (Felkin) e **ad8** (*anti*-Felkin) provenientes de aldeído β -não ramificado e protegidos com TMS.

Na TABELA 4.9 são exibidos os valores médios obtidos para os parâmetros de RMN calculados para cada aduto. Esses valores são obtidos através da média aritmética ponderada, onde a porcentagem de contribuição obtida pela distribuição de Boltzmann foi considerada como peso para o cada valor absoluto do parâmetro calculado para um determinado confômero.

Na TABELA 4.9 são mostrados os valores totais (médios) dos parâmetros de RMN calculados para ambos os adutos, os quais apresentaram a mesma correlação experimental observada pela literatura²²¹, onde o hidrogênio com maior deslocamento químico (H_a) se correlaciona com a maior constante de acoplamento (${}^3J_{a-x}$), conforme esperado.

TABELA 4.9. Parâmetros de RMN calculados referentes aos núcleos do sistema ABX para adutos β -não ramificados protegidos com TMS.

aduto	Estereoquímica relativa	δ_{H7} (ppm)	${}^3J_{7-x}$ (Hz)	δ_{H8} (ppm)	${}^3J_{8-x}$ (Hz)
 <p>AD7</p>	3,4- <i>syn</i> (Felkin)	2,81	9,6	2,41	3,4
 <p>AD8</p>	3,4- <i>anti</i> (<i>anti</i> -Felkin)	2,41	4,6	2,61	9,6

 Representa H_a (H com maior δ)

4.3.2.2.1. Análise das conformações do aduto ad7 3,4-*syn* (Felkin)

Na TABELA 4.10 são mostrados o tipo de conformação (ESQUEMA 4.14), energia relativa, a porcentagem de contribuição e os valores dos parâmetros de RMN calculados para cada conformação considerada para **ad7** (Felkin). Na FIGURA 4.13 foram colocadas as estruturas tridimensionais das respectivas conformações calculadas.

O primeiro ponto que chama atenção diante da distribuição conformacional obtida para o aduto **ad7** (Felkin) foi o grande número de conformações do tipo-E, as quais exibem ligação de H voltada ao grupo protetor. Dessas, inclui-se boa parte das conformações de menor energia, conforme será discutido a seguir. As conformações **ad7_c55**, **ad7_c57**, **ad7_c56**, **ad7_c54**, **ad7_c77**, **ad7_c63**, **ad7_c81** e **ad7_c48**, as quais apresentaram o tipo-E contabilizando algo em torno de 53% da contribuição. Dessas apenas as conformações **ad7_55** e **ad7_57** com 15% e 12%, apresentaram valores de δ e 3J dentro dos valores médios calculados. As demais conformações mencionadas interferem nos valores dos deslocamentos químicos e acoplamentos calculados, especialmente, as conformações do tipo-E* por posicionar o grupo -CH₂-Carbonila na posição axial do bote, o que inverte a relação dos δ e 3J .

As conformações **ad7_c50** e **ad7_c58** são do tipo-B, previstas por Rosuh e Dias²²¹, contribuindo com apenas 10% e 5,6%, respectivamente. Entretanto, apenas a primeira conformação possui H₈(H_a) com maior deslocamento químico relacionado com o modelo. O comportamento inverso é observado para **ad7_c58**. Esses resultados sugerem uma dificuldade em associar apenas uma conformação com os valores espectroscópicos observados, onde um cenário conformacional mais complexo tem papel fundamental nos valores médios observados.

As conformações **ad7_c13**, **ad7_c4** e **ad7_c28** são do tipo-C, as quais contribuem com 6,9%, 3,2% e 1,0%, respectivamente. Todas apresentaram padrão inverso ao sistema beta-ramificado em termos de δ , embora os valores para os 3J estejam dentro da média observada.

As conformações **ad7_c21**, **ad7_c26**, **ad7_c22**, **ad7_c20**, **ad7_c24** e **ad7_c45** são do tipo D, as quais colocam o H_x na posição equatorial, tornando a relação dos acoplamentos dos núcleos do sistema ABX com valores inversos aos observados pela média calculada das conformações.

TABELA 4.10. Conformações para o aduto **ad7** com tipo de ligação de H, % de contribuição e seus valores calculados dos parâmetros de RMN.

M062x/6-31+G(d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)				mPW1PW91/ 6-311+(2d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)		B3LYP/ EPR-III (CHO) aug-cc-pvtz (Si) IEF/PCM (CHCl ₃)	
Aduto	Tipo de conformação	E _{rel} (kcal mol ⁻¹)	% contribuição	δ _{H7} (ppm)	δ _{H8} (ppm)	³ J _{7-x} (Hz)	³ J _{8-x} (Hz)
ad7_c55	E	0,00	15%	2,96	1,77	12	2,6
ad7_c57	E	0,14	12%	2,96	1,77	12	2,6
ad7_c50	B	0,22	10%	2,68	2,61	11	1,2
ad7_c56	E	0,22	10%	2,96	1,77	12	2,6
ad7_c54	E	0,25	10%	2,61	2,98	3,6	12
ad7_c13	C	0,46	6,9%	2,43	3,26	11	1,9
ad7_c58	B	0,58	5,6%	2,62	2,69	11	1,2
ad7_c85	A	0,61	5,3%	2,92	2,93	11	1,2
ad7_c77	E*	0,86	3,5%	2,90	2,02	12	2,6
ad7_c4	C	0,91	3,2%	2,47	3,73	11	1,7
ad7_c21	D	0,94	3,0%	3,13	2,55	2,9	4,8
ad7_c38	B	0,95	3,0%	2,62	2,64	2,9	4,8
ad7_c63	E*	1,2	1,9%	2,95	2,12	12	2,3
ad7_c51	B	1,2	1,8%	2,57	2,67	11	1,2
ad7_c26	D	1,3	1,7%	3,37	2,61	2,7	5,0
ad7_c22	D	1,3	1,6%	3,21	2,67	3,0	4,7
ad7_c65	A	1,5	1,1%	2,13	2,86	11	1,1
ad7_c20	D	1,5	1,0%	3,21	2,67	3,0	4,7
ad7_c28	C	1,6	1,0%	2,50	2,63	11	2,0
ad7_c24	D	1,6	0,90%	3,31	2,64	2,8	5,0
ad7_c45	D	1,9	0,58%	2,74	2,97	5	12
ad7_c81	E	1,9	0,55%	2,97	2,37	1,6	7,7
ad7_c48	E	1,9	0,53%	2,88	1,87	12	2,6
Total			100%	2,81	2,41	10	3,4

*Corresponde a mudança equatorial/axial dos grupos na conformação E.

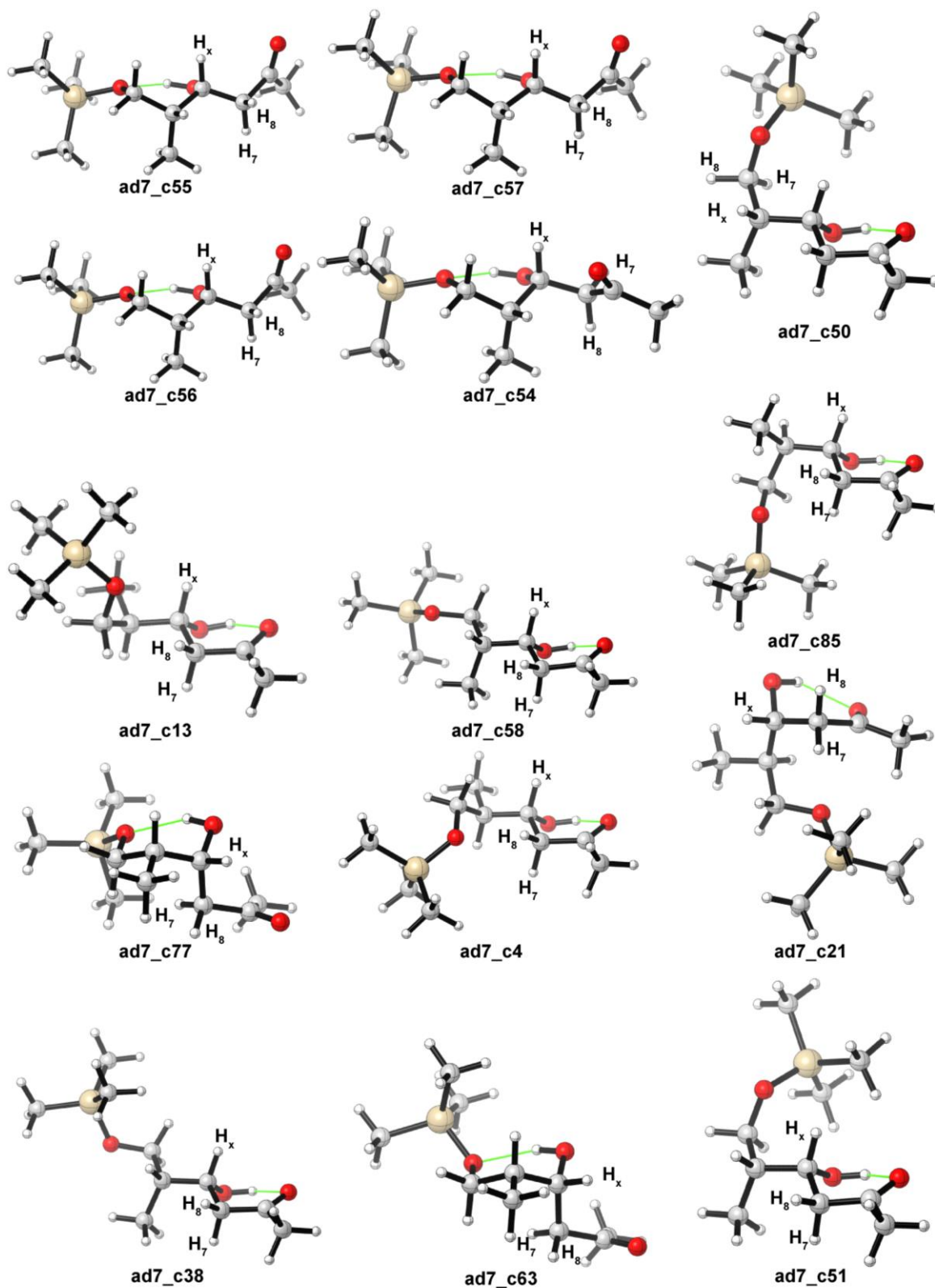


FIGURA 4.13. Estruturas tridimensionais das conformações calculadas para **ad7** (Felkin).

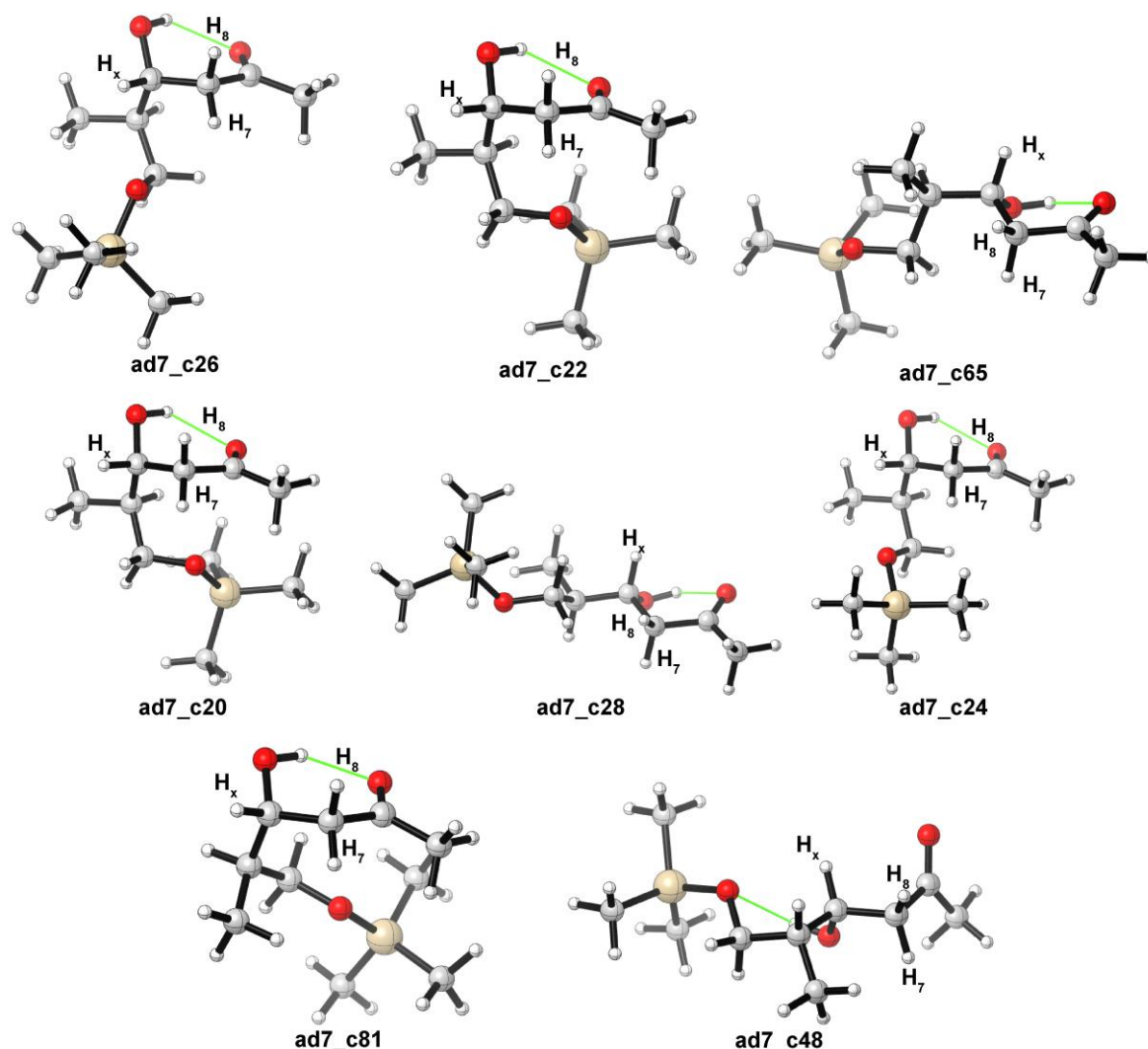


FIGURA 4.13 (continuação). Estruturas tridimensionais das conformações calculadas para **ad7**.

4.3.2.2.2. Análise das conformações do aduto **ad8** 3,4-*anti* (anti-Felkin)

Na TABELA 4.10 são mostrados o tipo de conformação (ESQUEMA 4.14), energia relativa, a porcentagem de contribuição e os valores dos parâmetros de RMN calculados para cada conformação considerada para **ad8** (*anti*-Felkin). Na FIGURA 4.14 foram colocadas as estruturas tridimensionais das respectivas conformações calculadas.

TABELA 4.11. Conformações para o aduto **ad8** com tipo de ligação de H, % de contribuição e seus valores calculados dos parâmetros de RMN.

Aduto	Tipo de conformação	M062x/6-31+G(d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)		mPW1PW91/ 6-311+(2d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)		B3LYP/ EPR-III (CHO) aug- cc-pvtz (Si) IEF/PCM (CHCl ₃)	
		E _{rel} (kcal mol ⁻¹)	% contribuição	δ_{H7} (ppm)	δ_{H8} (ppm)	³ J _{7-x} (Hz)	³ J _{8-x} (Hz)
ad8_c74	E'	0,00	52%	2,14	2,66	3,5	12
ad8_c69	E'	1,03	9,2%	2,92	2,46	11	1,8
ad8_c73	E'	1,15	7,4%	2,14	2,66	3,5	12
ad8_c72	E'	1,41	4,9%	2,57	2,22	3,8	12
ad8_c67	E'	1,57	3,7%	2,97	2,29	5,8	3,2
ad8_c48	D'	1,66	3,1%	2,83	3,14	1,2	11
ad8_c70	E'	1,72	2,8%	2,92	2,45	11	1,8
ad8_c49	E'	1,84	2,3%	2,09	3,16	2,0	12
ad8_c95	B'	1,87	2,2%	2,92	2,38	1,7	11
ad8_c63	E'	2,02	1,7%	2,83	2,41	4,4	4,6
ad8_c32	A'	2,19	1,3%	3,71	2,43	1,3	11
ad8_c51	E*	2,20	1,3%	3,24	2,84	12	4,5
ad8_c75	E'	2,20	1,3%	2,14	2,64	3,5	12
ad8_c87	D'	2,27	1,1%	2,59	3,10	5,0	2,8
ad8_c71	E'	2,34	1,0%	2,58	2,21	3,8	12
ad8_c80	E'	2,44	0,85%	2,90	2,45	11	1,6
ad8_c102	B'	2,50	0,77%	2,92	2,37	1,8	11
ad8_c78	E'	2,51	0,75%	2,90	2,45	11	1,6
ad8_c31	A'	2,66	0,58%	2,88	2,23	0,8	10
ad8_c50	E' *	2,70	0,55%	2,70	3,10	12	6,0
ad8_c12	A'	2,71	0,54%	2,81	2,33	1,3	11
ad8_c13	A'	2,79	0,47%	2,87	2,24	0,81	10
Total			100%	2,41	2,61	4,6	9,6

*Corresponde a mudança equatorial/axial dos grupos na conformação E'.

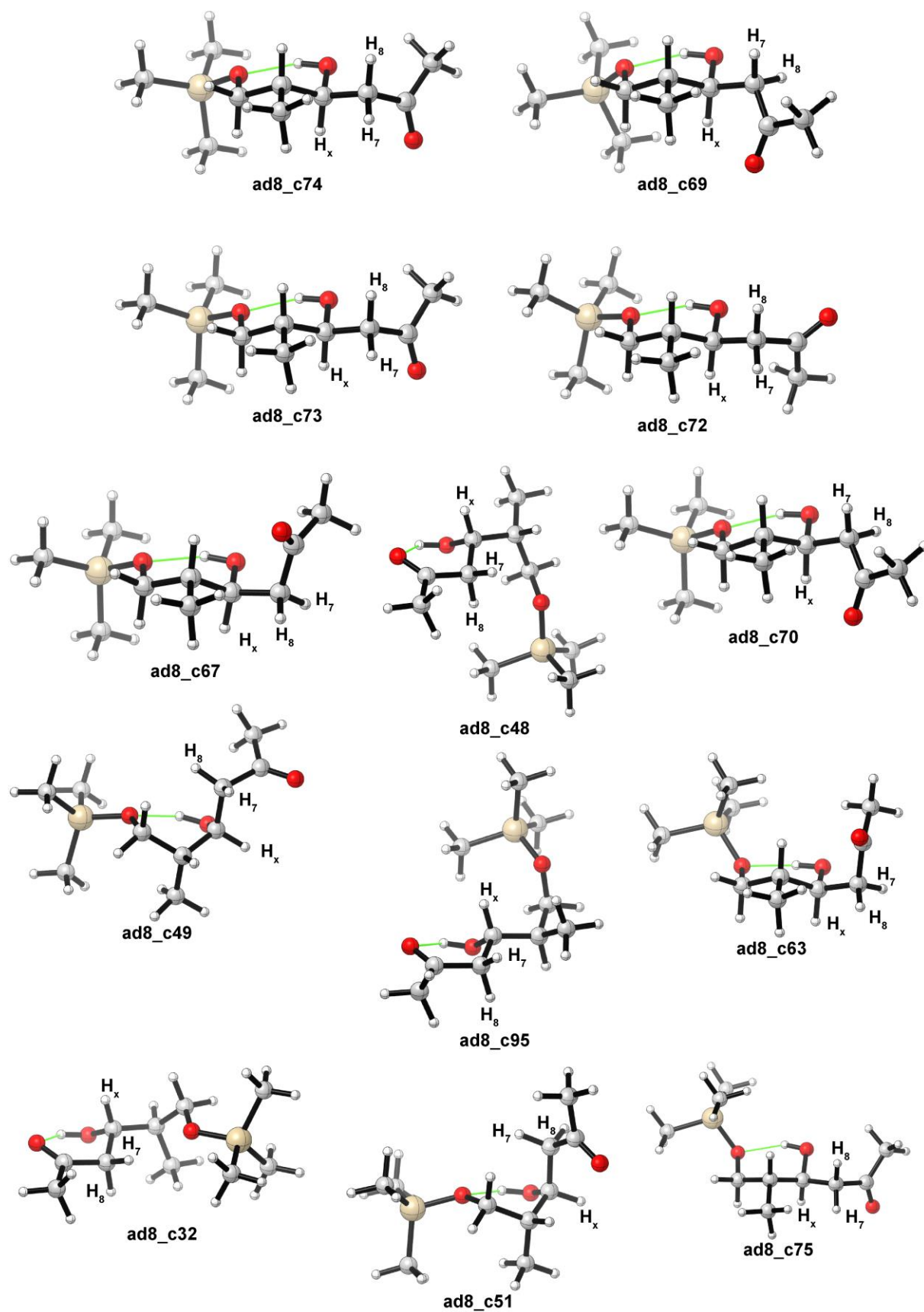


FIGURA 4.14. Estruturas tridimensionais das conformações calculadas para **ad8** (*anti*-Felkin).

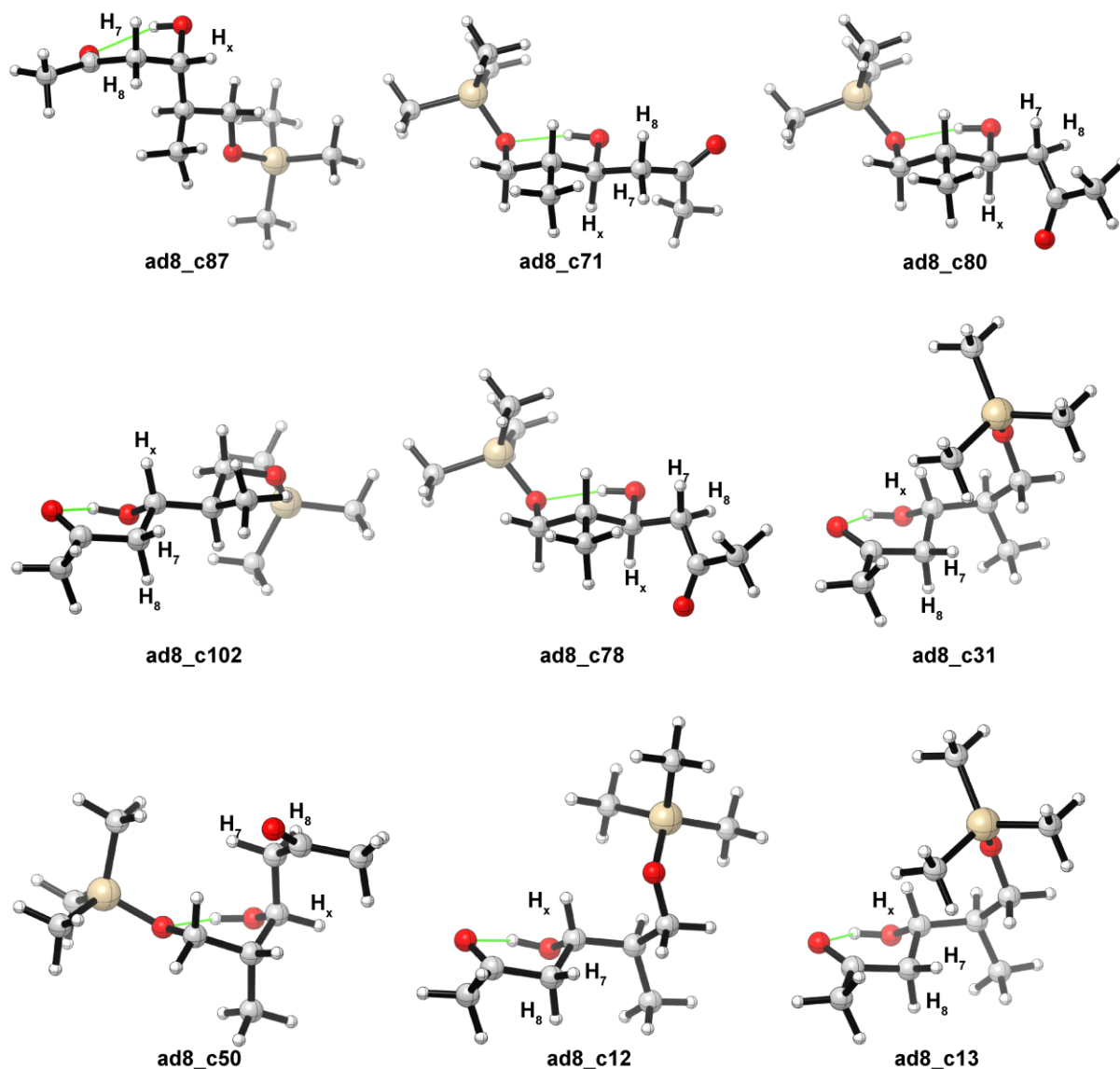


FIGURA 4.14. (continuação). Estruturas tridimensionais das conformações calculadas para **ad8** (*anti*-Felkin).

Novamente, ponto que chama atenção diante da distribuição conformacional obtida para o aduto **ad7** (Felkin) foi o grande número de conformações do tipo-E', as quais exibem ligação de H voltada ao grupo protetor. Dessas, inclui-se boa parte das conformações de menor energia, conforme será discutido a seguir.

As seguintes conformações **ad8_c74**, **ad8_c69**, **ad8_c73**, **ad8_c72**, **ad8_c67**, **ad8_c70**, **ad8_c49**, **ad8_c63**, **ad8_c51**, **ad8_c71**, **ad8_c80**, **ad8_c78**, **ad8_c50** são do tipo-E', as quais contribuem somadas a cerca de 89%. Dessas, as conformações **ad8_c74** e **ad8_c49** contribuem com 52% e 2,3%, respectivamente. Onde os valores de δ e 3J calculados estão de acordo com o esperado, sendo **ad8_c74** é a que mais impacta o cálculo da média dos parâmetros. As demais conformações

ad8_c73, ad8_c72, ad8_c49, ad8_c71 estão de acordo com os valores para 3J para sistemas beta-ramificados, entretanto interferem no valor dos deslocamentos químicos observados. As demais estruturas interferem em ambos os parâmetros.

As conformações **ad8_c95** e **ad8_c102** pertencem ao tipo-B', previsto por Rosuh e Dias²²¹, contribuem apenas com 2,2% e 0,77%, respectivamente. Embora o deslocamento químico observado em cada uma dessas conformações de H₇ seja o mais desblindado, esse não condiz com a hidrogênio apontado pela média (H₈/H_a). Esse resultado demonstra novamente a complexidade conformacional existente e como diferentes estruturas podem impactar a resultado dos parâmetros de RMN observados, em conformidade com o aduto discutido anteriormente

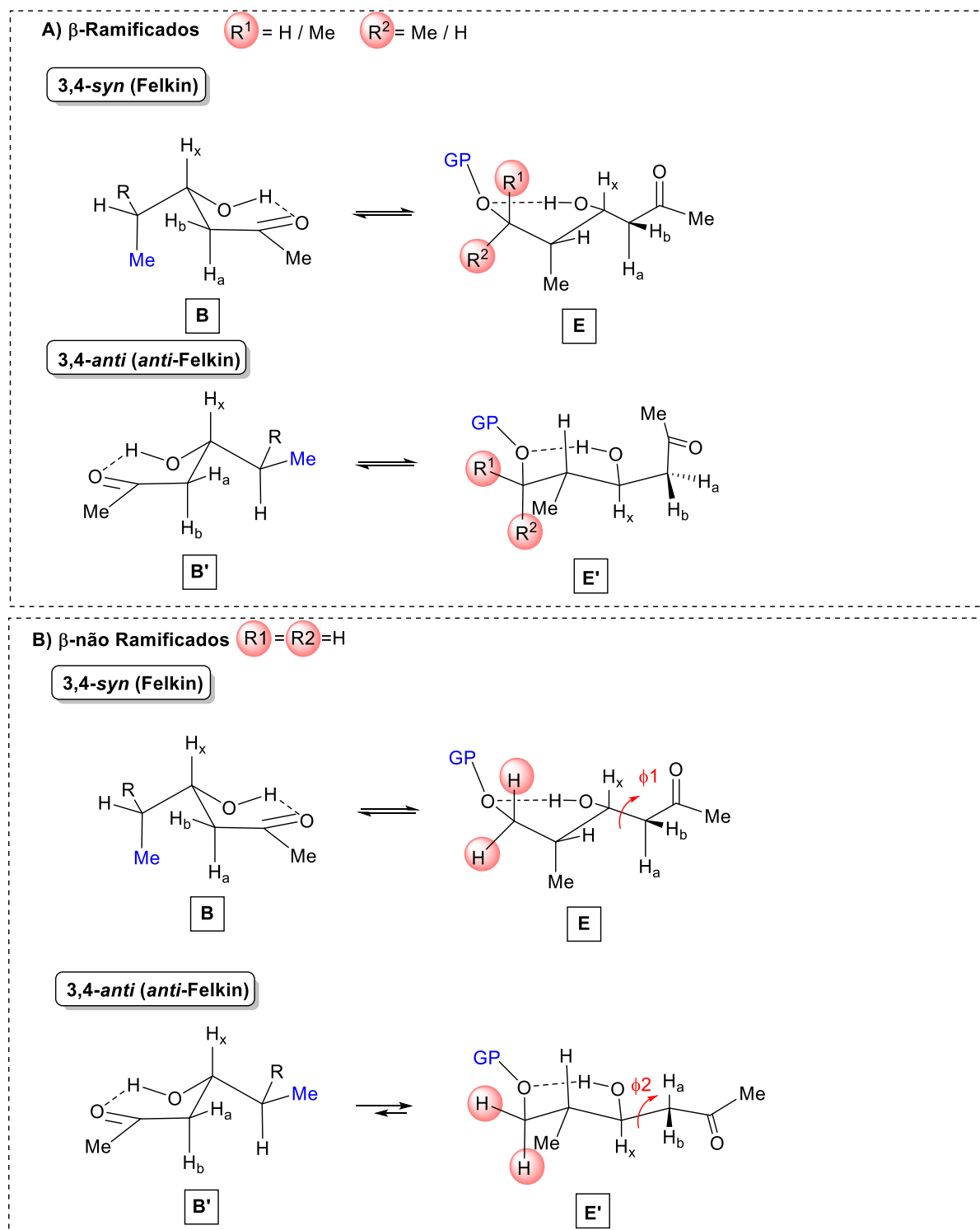
As conformações **ad8_c48, ad8_c32, ad8_c87, ad8_c31, ad8_c12, ad8_c13** somadas representam apenas 6,8% da contribuição, sendo essas menos relevantes para a diferenciação dos parâmetros calculados.

4.3.3. Considerações gerais sobre as conformações dos adutos

Considerando-se as discussões apresentadas nas seções anteriores, é possível fazer algumas generalizações com base nas conformações mais estáveis que foram obtidas em cada caso analisado. De modo geral, em todos os adutos apresentaram em suas conformações as ligações de H voltadas para ambos os lados, sendo essas distribuídas entre os padrões conformacionais observados, conforme descrito no ESQUEMA 4.14. Desses padrões conformacionais, as mais importantes observadas em todos os adutos se resumem ao tipo-B/B' e tipo-E/E' – ESQUEMA 4.19. Foi possível observar que os adutos β -ramificados possuem uma distribuição conformacional menor, onde os parâmetros calculados tem excelente correlação com as conformações do tipo-B/B' e tipo-E/E' que apresentam as menores energias.

No caso dos adutos β -não ramificados a ausência de uma ramificação na posição 5 (ESQUEMA 4.19 – vermelho) confere uma maior flexibilidade conformacional para esses adutos, resultando em um aumento significativo nas conformações encontradas, bem como uma frequência maior de conformações do tipo-E/E'. Nesse ultimo ponto, pode estar associado a dificuldade da diferenciação dos diastereoisômeros pela regra de Roush, visto a maior quantidade de conformações obtidas do tipo-E/E' onde se diferenciam apenas por posições diferentes dos giros dos

diedros ϕ_1 e ϕ_2 , o que pode resultar em conformações problemáticas para a diferenciação dos parâmetros de RMN – ESQUEMA 4.19B.



ESQUEMA 4.19. Considerações gerais sobre as conformações mais estáveis obtidas para os adutos (A) β -ramificados e (B) β -nã ramificados

4.4. Conclusão

A combinação das diferentes ferramentas computacionais, usadas nesse trabalho, foram aplicadas com sucesso para assinalar a estereoquímica relativa de β -hidroxi metil cetonas, oriundas tanto de aldeídos com ou sem a β -ramificação, permitindo a diferenciação de produtos 3,4-*syn* (Felkin) dos 3,4-*anti* (*anti*-Felkin) através dos parâmetros de RMN calculados por DFT.

Observou-se que os valores médios calculados por DFT possuem o mesmo comportamento observado nos trabalhos empíricos de Roush e col.^{221,291}, independente do grupo de proteção presente na molécula (TMS ou Me), bem como da estereoquímica relativa desse grupo (*syn/anti*).

Uma visão mais detalhada sobre as conformações obtidas demonstrou um cenário conformacional bem mais complexo, onde coexistem conformações com ligações de H voltadas para a carbonila (Tipo-E) e outras voltadas para o oxigênio protegido (tipos ABCD). Ambos os tipos de conformação possuem em sua distribuição conformacional estruturas principais que reforçam os valores espectroscópicos médios observados, os quais se correlacionam com as faixas de valores previstas experimentalmente por Roush e col.^{221,291}. Além disso, embora tenham sido encontradas conformações que interferem no valor total (médio) dos parâmetros de RMN, essas conformações coexistem em menor porcentagem da distribuição, o que minimiza tal interferência.

Em comparação, os aduto “ β -ramificados” possuem uma quantidade mais limitada de conformações, o que sugere a facilidade da diferenciação dos valores de 3J , sendo possível a atribuição direta da estereoquímica relativa para essa classe de moléculas. Entretanto os adutos “ β -não ramificados” exibem uma liberdade conformacional maior, tornando a análise conformacional utilizando cálculos computacional uma ferramenta indispensável na correta atribuição da estereoquímica relativa. Um ponto fundamenta foi que para ambos os sistemas investigados, a conformação fazendo ligação de hidrogênio voltada para o grupo protetor foi preponderante, tornando a ligação C(Ha)(Hb)-COMe com rotação livre, não sendo possível a diferenciação entre adutos Felkin e *anti*-Felkin.

Concluimos que nossos resultados se desviam de forma significativa as racionalizações propostas por Roush e Dias, em especial para estes adutos “ β -não ramificados”, onde a química computacional teve papel fundamental no entendimento

deste sistema de alta flexibilidade e complexidade conformacional como os mostrados neste trabalho.

4.5. Dados obtidos pelos cálculos teóricos

TABELA 4.12. Parâmetros calculados utilizando DFT para o **ad1** (Felkin).

M062x/6-31+G(d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)				mPW1PW91/ 6-311+(2d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)	
Conformação	ΔE_{el} (Hartree)	Correção Térmica a Energia livre de Gibbs	ΔG^* (Hartree)	σ_{H7} (ppm)	σ_{H8} (ppm)
ad1_c5	-948,5801075	0,290495	-948,2896125	29,9549	28,7542
ad1_c14	-948,5797442	0,29037	-948,2893742	29,0662	29,1796
ad1_c9	-948,5774354	0,288225	-948,2892104	29,2604	29,0208
ad1_c10	-948,5779894	0,288955	-948,2890344	27,9573	29,3621
ad1_c12	-948,5786142	0,290118	-948,2884962	28,7551	29,0770
ad1_c4	-948,5789402	0,290819	-948,2881212	29,1561	28,4243
ad1_c2	-948,578613	0,290572	-948,2880410	28,4789	29,5807
ad1_c1	-948,5786274	0,290778	-948,2878494	28,4745	29,5837

* σ_{TMS} = 31,7558 (média)

TABELA 4.13. Parâmetros calculados utilizando DFT para o **ad2** (Felkin).

M062x/6-31+G(d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)				mPW1PW91/ 6-311+(2d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)	
Conformação	ΔE_{el} (Hartree)	Correção Térmica a Energia livre de Gibbs	ΔG^* (Hartree)	σ_{H7} (ppm)	σ_{H8} (ppm)
ad2_c5	-948,5808052	0,289498	-948,2913072	29,1900	29,0858
ad2_c12	-948,5802507	0,290298	-948,2899527	30,0395	28,8236
ad2_c10	-948,5802174	0,290577	-948,2896404	29,6294	28,7851
ad2_c6	-948,5770431	0,288532	-948,2885111	29,1202	29,1540

* σ_{TMS} = 31,7558 (média)

TABELA 4.14. Parâmetros calculados utilizando DFT para o **ad3** (*anti*-Felkin).

M062x/6-31+G(d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)				mPW1PW91/ 6-311+(2d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)	
Conformação	ΔE_{el} (Hartree)	Correção Térmica a Energia livre de Gibbs	ΔG^* (Hartree)	σ_{H7} (ppm)	σ_{H8} (ppm)
ad3_c2	-948,5803672	0,289872	-948,2904952	29,3777	28,8403
ad3_c6	-948,5800385	0,289895	-948,2901435	29,4722	28,9297
ad3_c5	-948,5786414	0,289103	-948,2895384	29,2816	28,8995
ad3_c25	-948,5799085	0,290866	-948,2890425	29,3289	28,0043
ad3_c3	-948,5795479	0,290879	-948,2886689	28,7487	29,1823
ad3_c7	-948,5797008	0,291112	-948,2885888	28,6690	28,9764

* σ_{TMS} = 31,7558 (média)

TABELA 4.15. Parâmetros calculados utilizando DFT para o **ad4** (*anti*-Felkin).

M062x/6-31+G(d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)				mPW1PW91/ 6-311+(2d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)	
Conformação	ΔE_{el} (Hartree)	Correção Térmica a Energia livre de Gibbs	ΔG^* (Hartree)	σ_{H7} (ppm)	σ_{H8} (ppm)
ad4_c29	-948,5790244	0,288646	-948,2903784	28,7817	29,4678
ad4_c26	-948,5780221	0,288932	-948,2890901	29,1853	28,7069
ad4_c15	-948,5788721	0,289844	-948,2890281	28,2615	29,3153
ad4_c32	-948,5787515	0,289779	-948,2889725	28,9772	29,2755
ad4_c17	-948,5778415	0,289106	-948,2887355	29,0289	27,9757
ad4_c33	-948,5788686	0,290662	-948,2882066	28,8724	29,2953
ad4_c6	-948,5781223	0,290319	-948,2878033	28,8999	29,4044

* σ_{TMS} = 31,7558 (média)

TABELA 4.16. Parâmetros calculados utilizando DFT para o **ad5** (Felkin).

M062x/6-31+G(d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)				mPW1PW91/ 6-311+(2d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)	
Conformação	ΔE _{el} (Hartree)	Correção Térmica a Energia livre de Gibbs	ΔG* (Hartree)	σ _{H7} (ppm)	σ _{H8} (ppm)
ad5_c2	579,240674675	0,223806	-579,0168687	29,1992	29,1369
ad5_c20	579,240990671	0,224305	-579,0166857	29,6397	29,0581
ad5_c5	579,240648844	0,224548	-579,0161008	28,7664	29,1462
ad5_c14	579,239478927	0,224971	-579,0145079	28,9038	29,4539
ad5_c9	579,241013583	0,226506	-579,0145076	29,1752	28,8876
ad5_c18	579,240045184	0,225778	-579,0142672	29,2461	28,6436
ad5_c6	579,238196690	0,224362	-579,0138347	28,7477	29,6858
ad5_c1	579,238787298	0,224973	-579,0138143	29,9773	28,8918

*σ_{TMS} = 31,7558 (média)

TABELA 4.17. Parâmetros calculados utilizando DFT para o **ad6** (*anti*-Felkin).

M062x/6-31+G(d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)				mPW1PW91/ 6-311+(2d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)	
Conformação	ΔE _{el} (Hartree)	Correção Térmica a Energia livre de Gibbs	ΔG* (Hartree)	σ _{H7} (ppm)	σ _{H8} (ppm)
ad6_c6	-579,2400865	0,223461	-579,0166255	29,3674	29,1038
ad6_c28	-579,2406812	0,224531	-579,0161502	29,4233	28,7528
ad6_c20	-579,2395516	0,223874	-579,0156776	29,2843	28,9865
ad6_c15	-579,2396619	0,223997	-579,0156649	29,0113	28,7921
ad6_c1	-579,2395475	0,223931	-579,0156165	29,3132	28,3856
ad6_c26	-579,2388743	0,224261	-579,0146133	28,7125	29,1376
ad6_c21	-579,2395337	0,224996	-579,0145377	29,2813	28,8386
ad6_c14	-579,2419578	0,228019	-579,0139388	28,8330	29,0905

*σ_{TMS} = 31,7558 (média)

TABELA 4.18. Parâmetros calculados utilizando DFT para o **ad7** (Felkin).

M062x/6-31+G(d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)				mPW1PW91/ 6-311+(2d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)	
Conformação	ΔE_{el} (Hartree)	Correção Térmica a Energia livre de Gibbs	ΔG^* (Hartree)	σ_{H7} (ppm)	σ_{H8} (ppm)
ad7_c55	-909,2794927	0,262046	-909,0174467	28,7921	29,9833
ad7_c57	-909,2794795	0,262266	-909,0172135	28,7911	29,9829
ad7_c50	-909,2801429	0,263042	-909,0171009	29,0783	29,1464
ad7_c56	-909,2794952	0,262408	-909,0170872	28,7922	29,9831
ad7_c54	-909,2792198	0,262178	-909,0170418	29,1447	28,7708
ad7_c13	-909,2786931	0,261979	-909,0167141	29,3263	28,5000
ad7_c58	-909,2787556	0,262233	-909,0165226	29,1337	29,0664
ad7_c85	-909,2786184	0,262144	-909,0164744	28,8330	28,8301
ad7_c77	-909,2798335	0,26376	-909,0160735	28,8537	29,7367
ad7_c4	-909,2778277	0,261829	-909,0159987	29,2875	28,0242
ad7_c21	-909,2798009	0,263862	-909,0159389	28,6211	29,2017
ad7_c38	-909,2776665	0,261742	-909,0159245	29,1402	29,1191
ad7_c63	-909,2786304	0,263142	-909,0154884	28,8045	29,6384
ad7_c51	-909,2800673	0,264606	-909,0154613	29,1906	29,0811
ad7_c26	-909,2781629	0,262781	-909,0153819	28,3903	29,1444
ad7_c22	-909,2815142	0,266202	-909,0153122	28,5484	29,0823
ad7_c65	-909,2775225	0,262507	-909,0150155	29,6239	28,8924
ad7_c20	-909,281496	0,266568	-909,0149280	28,5459	29,0849
ad7_c28	-909,2767241	0,261871	-909,0148531	29,2539	29,1252
ad7_c24	-909,2785494	0,263751	-909,0147984	28,4486	29,1134
ad7_c45	-909,2763348	0,261955	-909,0143798	29,0174	28,7813
ad7_c81	-909,2799653	0,265637	-909,0143283	28,7904	29,3838
ad7_c48	-909,2765079	0,262216	-909,0142919	28,8733	29,8855

* σ_{TMS} = 31,7558 (média)

TABELA 4.19. Parâmetros calculados utilizando DFT para o **ad8** (*anti*-Felkin).

M062x/6-31+G(d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)				mPW1PW91/ 6-311+(2d,p) IEF-PCM (CHCl ₃)	
Conformação	ΔE_{el} (Hartree)	Correção Térmica a Energia livre de Gibbs	ΔG^* (Hartree)	σ_{H7} (ppm)	σ_{H8} (ppm)
ad8_c74	-909,2795476	0,259957	-909,0195906	29,6126	29,0931
ad8_c69	-909,2785419	0,260587	-909,0179549	28,8343	29,2985
ad8_c73	-909,2795424	0,261792	-909,0177504	29,6140	29,0980
ad8_c72	-909,2793855	0,262035	-909,0173505	29,1881	29,5322
ad8_c67	-909,2792329	0,262142	-909,0170909	28,7861	29,4618
ad8_c48	-909,2785345	0,261596	-909,0169385	28,9239	28,6113
ad8_c70	-909,2784802	0,261638	-909,0168422	28,8368	29,3059
ad8_c49	-909,2789955	0,262335	-909,0166605	29,6702	28,5968
ad8_c95	-909,2797488	0,263140	-909,0166088	28,8332	29,3769
ad8_c63	-909,2794852	0,263118	-909,0163672	28,9211	29,3456
ad8_c32	-909,2782887	0,262181	-909,0161077	28,0419	29,3236
ad8_c51	-909,2788916	0,262800	-909,0160916	28,5141	28,9151
ad8_c75	-909,2793461	0,263261	-909,0160851	29,6142	29,1201
ad8_c87	-909,2771464	0,261181	-909,0159654	29,1688	28,6595
ad8_c71	-909,2794615	0,263600	-909,0158615	29,1759	29,5428
ad8_c80	-909,2783713	0,262666	-909,0157053	28,8597	29,3046
ad8_c102	-909,2782942	0,262687	-909,0156072	28,8396	29,3818
ad8_c78	-909,2783561	0,262762	-909,0155941	28,8585	29,3030
ad8_c31	-909,2791788	0,263835	-909,0153438	28,8723	29,5281
ad8_c50	-909,2791777	0,263883	-909,0152947	29,0526	28,6594
ad8_c12	-909,2789518	0,263675	-909,0152768	28,9503	29,4216
ad8_c13	-909,2792044	0,264053	-909,0151514	28,8820	29,5168

* σ_{TMS} = 31,7558 (média)

6. Referências

1. WENDER, P. A.; MILLER, B. L. "Synthesis at the molecular frontier". *Nature*. July 9, 2009, pp 197–201.
2. HENDRICKSON, J. B. "Systematic Synthesis Design. IV. Numerical Codification of Construction Reactions". *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (20), 5784–5800, 1975.
3. TROST, B. M. "The atom economy - A search for synthetic efficiency". *Science*, 254 (5037), 1471–1477, 1991.
4. TROST, B. M. "Atom Economy—A Challenge for Organic Synthesis: Homogeneous Catalysis Leads the Way". *Angewandte Chemie International Edition in English*. February 21, 1995, pp 259–281.
5. WENDER, P. A.; VERMA, V. A.; PAXTON, T. J.; PILLOW, T. H. "Function-oriented synthesis, step economy, and drug design". *Accounts of Chemical Research*. January 2008, pp 40–49.
6. TROST, B. M. "Selectivity: A key to synthetic efficiency". *Science*. 1983, pp 245–250.
7. "selectivity." Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/S05563.html> Acessado: Apr 22, 2019.
8. "chemoselectivity." Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/C01051.html> Acessado: Apr 22, 2019.
9. "regioselectivity." Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/R05243.html> Acessado: Apr 22, 2019.
10. "stereoselectivity." Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/S05991.html> Acessado: Apr 22, 2019.
11. WYATT, P.; WARREN, S. G. *Organic Synthesis : Strategy and Control*; John Wiley.
12. CHAUVIN, Y. "Nobel Lectures Angewandte Olefin Metathesis : The Early Days (Nobel Lecture)**". 3740–3747.
13. PENG, Q.; DUARTE, F.; PATON, R. S. "Computing organic stereoselectivity – from concepts to quantitative calculations and predictions". *Chem. Soc. Rev.*, 45 (22), 6093–6107, 2016.
14. KOHN, W. "Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals". *Rev. Mod. Phys.*, 71 (5), 1253–1266, 1999.
15. POPLE, J. A. "Quantum Chemical Models (Nobel Lecture)". *Angew. Chem., Int. Ed.*, 38 (13–14), 1894–1902, 1999.

16. KNOWLES, W. S. "Asymmetric Hydrogenations (Nobel Lecture)". *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41 (12), 1998–2007, 2002.
17. NOYORI, R. "Asymmetric Catalysis: Science and Opportunities (Nobel Lecture)". *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41 (12), 2008, 2002.
18. SHARPLESS, K. B. "Searching for New Reactivity (Nobel Lecture)". *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41 (12), 2024, 2002.
19. ANSLYN, E. V.; DOUGHERTY, D. A. *Modern Physical Organic Chemistry*, 1^a ed.; University Science, 2007. 1095 p.
20. ZHANG, W.; LOEBACH, J. L.; WILSON, S. R.; JACOBSEN, E. N. "Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by salen manganese complexes". *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (7), 2801–2803, 1990.
21. CAVALLO, L.; JACOBSEN, H. "Electronic Effects in (salen)Mn-Based Epoxidation Catalysts". *J. Org. Chem.*, 68 (16), 6202–6207, 2003.
22. WOODWARD, R. B.; BAER, H. "Studies on Diene-addition Reactions. II. ¹ The Reaction of 6,6-Pentamethylenefulvene with Maleic Anhydride". *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (4), 645–649, 1944.
23. CATCHPOLE, A. G.; HUGHES, E. D.; INGOLD, C. K. "3. Rearrangement and substitution in anionotropic systems. Part III. Mechanism of, and equilibrium in, anionotropic change". *J. Chem. Soc.*, 0 (0), 8, 1948.
24. TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C.; KLIPPENSTEIN, S. J. "Current Status of Transition-State Theory". *J. Phys. Chem.*, 100 (31), 12771–12800, 1996.
25. CARPENTER, B. K.; HARVEY, J. N.; ORR-EWING, A. J. "The Study of Reactive Intermediates in Condensed Phases". *J. Am. Chem. Soc.*, 138 (14), 4695–4705, 2016.
26. HARE, S. R.; TANTILLO, D. J. "Dynamic behavior of rearranging carbocations – implications for terpene biosynthesis". *Beilstein J. Org. Chem.*, 12 (1), 377–390, 2016.
27. BAHMANYAR, S.; HOUK, K. N.; MARTIN, H. J.; LIST, B. "Quantum mechanical predictions of the stereoselectivities of proline-catalyzed asymmetric intermolecular aldol reactions.". *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (9), 2475–2479, 2003.
28. HAJOS, Z. G.; PARRISH, D. R. "Asymmetric synthesis of bicyclic intermediates of natural product chemistry". *J. Org. Chem.*, 39 (12), 1615–1621, 1974.
29. LIST, B.; HOANG, L.; MARTIN, H. J. "Asymmetric Catalysis Special Feature Part II:

- New mechanistic studies on the proline-catalyzed aldol reaction". *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 101 (16), 5839–5842, 2004.
30. AGAMI, C. "Mechanism of the proline-catalyzed enantioselective aldol reaction. Recent advances.". *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3, 499–507, 1988.
 31. SPENCER, T. A.; NEEL, H. S.; FLECHTNER, T. W.; ZAYLE, R. A. "Observations on amine catalysis of formation and dehydration of ketols". *Tetrahedron Lett.*, 6 (43), 3889–3897, 1965.
 32. MOLINES, H.; WAKSELMAN, C. "Annelation fluorante de composes carbonyles par la fluoro-1 vinylmethylcetone". *Tetrahedron*, 32 (17), 2099–2103, 1976.
 33. BROWN, K. L.; DAMM, L.; DUNITZ, J. D.; ESCHENMOSER, A.; HOBI, R.; KRATKY, C. "Structural Studies of Crystalline Enamines". *Helv. Chim. Acta*, 61 (8), 3108–3135, 1978.
 34. HOANG, L.; BAHMANYAR, S.; HOUK, K. N.; LIST, B. "Kinetic and Stereochemical Evidence for the Involvement of Only One Proline Molecule in the Transition States of Proline-Catalyzed Intra- and Intermolecular Aldol Reactions". *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (1), 16–17, 2002.
 35. JUNG, M. E. "A review of annulation". *Tetrahedron*, 32 (1), 3–31, 1976.
 36. BENJAMIN LIST; LERNER, R. A.; BARBAS, C. F. "Proline-Catalyzed Direct Asymmetric Aldol Reactions". *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (10), 2395–2396, 2000.
 37. SAKTHIVEL, K.; NOTZ, W.; BUI, T.; BARBAS, C. F. "Amino Acid Catalyzed Direct Asymmetric Aldol Reactions: A Bioorganic Approach to Catalytic Asymmetric Carbon–Carbon Bond-Forming Reactions". *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (22), 5260–5267, 2001.
 38. CLEMENTE, F. R.; HOUK, K. N. *Computational Evidence for the Enamine Mechanism of Intramolecular Aldol Reactions Catalyzed by Proline*; John Wiley & Sons, Ltd; Vol. 43.
 39. BATISTA, V. F.; PINTO, D. C. G. A.; SILVA, A. M. S. "Synthesis of Quinolines: A Green Perspective". *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 4 (8), 4064–4078, 2016.
 40. BRAY, P. G.; WARD, S. A.; O'NEILL, P. M. "Quinolines and Artemisinin: Chemistry, Biology and History". *Curr Top Microbiol Immunol.*, 295, 3–38, 2005.
 41. KUMAR, S.; BAWA, S.; GUPTA, H. "Biological Activities of Quinoline Derivatives". *Mini-Reviews Med. Chem.*, 9 (14), 1648–1654, 2009.
 42. ZABLOTSKAYA, A.; SEGAL, I.; GERONIKAKI, A.; SHESTAKOVA, I.; NIKOLAJEVA, V.;

- MAKARENKOVA, G. "N-Heterocyclic choline analogues based on 1,2,3,4-tetrahydro(iso)quinoline scaffold with anticancer and anti-infective dual action". *Pharmacol. Reports*, 69 (3), 575–581, 2017.
43. SUN, N.; DU, R.-L.; ZHENG, Y.-Y.; HUANG, B.-H.; GUO, Q.; ZHANG, R.-F.; WONG, K.-Y.; LU, Y.-J. "Antibacterial activity of N-methylbenzofuro[3,2-b]quinoline and N-methylbenzoindolo[3,2-b]-quinoline derivatives and study of their mode of action". *Eur. J. Med. Chem.*, 135, 1–11, 2017.
44. GARCÍA, E.; COA, J. C.; OTERO, E.; CARDA, M.; VÉLEZ, I. D.; ROBLEDO, S. M.; CARDONA, W. I. "Synthesis and antiprotozoal activity of furanchalcone–quinoline, furanchalcone–chromone and furanchalcone–imidazole hybrids". *Med. Chem. Res.*, 27 (2), 497–511, 2018.
45. NATHUBHAI, A.; HAIKARAINEN, T.; KOIVUNEN, J.; MURTHY, S.; KOUMANOV, F.; LLOYD, M. D.; HOLMAN, G. D.; PIHLAJANIEMI, T.; TOSH, D.; LEHTIÖ, L.; ET AL. "Highly Potent and Isoform Selective Dual Site Binding Tankyrase/Wnt Signaling Inhibitors That Increase Cellular Glucose Uptake and Have Antiproliferative Activity". *J. Med. Chem.*, 60 (2), 814–820, 2017.
46. NAINWAL, L. M.; TASNEEM, S.; AKHTAR, W.; VERMA, G.; KHAN, M. F.; PARVEZ, S.; SHAQUIQUZZAMAN, M.; AKHTER, M.; ALAM, M. M. "Green recipes to quinoline: A review". *Eur. J. Med. Chem.*, 164, 121–170, 2019.
47. FOUDA, A. M. "Halogenated 2-amino-4H-pyrano[3,2-h]quinoline-3-carbonitriles as antitumor agents and structure–activity relationships of the 4-, 6-, and 9-positions". *Med. Chem. Res.*, 26 (2), 302–313, 2017.
48. PINZ, M. P.; REIS, A. S.; DE OLIVEIRA, R. L.; VOSS, G. T.; VOGT, A. G.; SACRAMENTO, M. DO; ROEHR, J. A.; ALVES, D.; LUCHESE, C.; WILHELM, E. A. "7-Chloro-4-phenylsulfonyl quinoline, a new antinociceptive and anti-inflammatory molecule: Structural improvement of a quinoline derivate with pharmacological activity". *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 90, 72–77, 2017.
49. BEN YAAKOV, D.; SHADKCHAN, Y.; ALBERT, N.; KONTOYIANNIS, D. P.; OSHEROV, N. "The quinoline bromoquinol exhibits broad-spectrum antifungal activity and induces oxidative stress and apoptosis in *Aspergillus fumigatus*". *J. Antimicrob. Chemother.*, 72 (8), 2263–2272, 2017.
50. MURUGAVEL, S.; JACOB PRASANNA STEPHEN, C. S.; SUBASHINI, R.; ANANTHAKRISHNAN, D. "Synthesis, structural elucidation, antioxidant, CT-DNA

- binding and molecular docking studies of novel chloroquinoline derivatives: Promising antioxidant and anti-diabetic agents". *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, 173, 216–230, 2017.
51. ZHONG, F.; GENG, G.; CHEN, B.; PAN, T.; LI, Q.; ZHANG, H.; BAI, C. "Identification of benzenesulfonamide quinoline derivatives as potent HIV-1 replication inhibitors targeting Rev protein". *Org. Biomol. Chem.*, 13 (6), 1792–1799, 2015.
 52. LAVANYA, K.; SARANYA, J.; CHITRA, S. "Recent reviews on quinoline derivatives as corrosion inhibitors". *Corros. Rev.*, 36 (4), 365–371, 2018.
 53. XU, M.; WAGERLE, T.; LONG, J. K.; LAHM, G. P.; BARRY, J. D.; SMITH, R. M. "Insecticidal quinoline and isoquinoline isoxazolines". *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 24 (16), 4026–4030, 2014.
 54. PIMPALSHENDE, D. M.; DHOBLE, S. J. "Synthesis and characterization of diphenyl quinoline and bromine-activated diphenyl quinoline organic phosphors". *Luminescence*, 29 (5), 451–455, 2014.
 55. MAO, M.; ZHANG, X.; ZHU, B.; WANG, J.; WU, G.; YIN, Y.; SONG, Q. "Comparative studies of organic dyes with a quinazoline or quinoline chromophore as π -conjugated bridges for dye-sensitized solar cells". *Dye. Pigment.*, 124, 72–81, 2016.
 56. GAMA, S.; FRONTAURIA, M.; UEBERSCHAAR, N.; BRANCATO, G.; MILEA, D.; SAMMARTANO, S.; PLASS, W. "Thermodynamic study on 8-hydroxyquinoline-2-carboxylic acid as a chelating agent for iron found in the gut of Noctuid larvae". *New J. Chem.*, 42 (10), 8062–8073, 2018.
 57. YOON, T. P.; JACOBSEN, E. N. "Privileged chiral catalysts.". *Science*, 299 (5613), 1691–1693, 2003.
 58. MANSKE, R. H. "The Chemistry of Quinolines.". *Chem. Rev.*, 30 (1), 113–144, 1942.
 59. KÜRTI, L.; CZAKÓ, B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis: Background and Detailed Mechanisms*, 1^a ed.; Elsevier Academic Press, 2005. 758 p.
 60. LI, J. J. *Name Reactions: A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications*, 5^a ed.; Springer International Publishing, 2016. 704 p.
 61. LAUE, T.; PLAGENS, A. *Named Organic Reactions*, 2^a ed.; Wiley-Interscience, 2005. 320 p.

62. KOUZNETSOV, V.; MENDEZ, L.; GOMEZ, C. "Recent Progress in the Synthesis of Quinolines". *Curr. Org. Chem.*, 9 (2), 141–161, 2005.
63. KHUSNUTDINOV, R. I.; BAYGUZINA, A. R.; DZHEMILEV, U. M. "Metal complex catalysis in the synthesis of quinolines". *J. Organomet. Chem.*, 768, 75–114, 2014.
64. CHO, C. S.; OH, B. H.; KIM, J. S.; KIM, T.-J.; SHIM, S. C. "Synthesis of quinolines via ruthenium-catalysed amine exchange reaction between anilines and trialkylamines". *Chem. Commun.*, 0 (19), 1885–1886, 2000.
65. ANGUILLE, S.; BRUNET, J.-J.; CHU, N. C.; DIALLO, O.; PAGES, C.; VINCEDEAU, S. "Platinum-Catalyzed Formation of Quinolines from Anilines. Aliphatic α -C–H Activation of Alkylamines and Aromatic ortho-C–H Activation of Anilines". *Organometallics*, 25 (12), 2943–2948, 2006.
66. BELLER, M.; THIEL, O. R.; TRAUTHWEIN, H.; HARTUNG, C. G. "Amination of Aromatic Olefins with Anilines: A New Domino Synthesis of Quinolines". *Chem. - Eur. J.*, 6 (14), 2513–2522, 2000.
67. ZHONG, M.; SUN, S.; CHENG, J.; SHAO, Y. "Iron-Catalyzed Cyclization of Nitrones with Geminal-Substituted Vinyl Acetates: A Direct [4 + 2] Assembly Strategy Leading to 2,4-Disubstituted Quinolines". *J. Org. Chem.*, 81 (22), 10825–10831, 2016.
68. IOSUB, A. V.; STAHL, S. S. "Catalytic Aerobic Dehydrogenation of Nitrogen Heterocycles Using Heterogeneous Cobalt Oxide Supported on Nitrogen-Doped Carbon". *Org. Lett.*, 17 (18), 4404–4407, 2015.
69. AND, R. P. K.; CHENG, C.-H. "Nickel-Catalyzed Cyclization of 2-Iodoanilines with Aroylalkynes: An Efficient Route for Quinoline Derivatives". *J. Org. Chem.*, 71 (18), 7079–7082, 2006.
70. MATSUBARA, Y.; HIRAKAWA, S.; YAMAGUCHI, Y.; YOSHIDA, Z. "Assembly of Substituted 2-Alkylquinolines by a Sequential Palladium-Catalyzed C–N and C–C Bond Formation". *Angew. Chem., Int. Ed.*, 50 (33), 7670–7673, 2011.
71. AGASAR, M.; PATIL, M. R.; KERI, R. S. "Titanium-based nanoparticles: A novel, facile and efficient catalytic system for one-pot synthesis of quinoline derivatives". *Chem. Data Collect.*, 17–18, 178–186, 2018.
72. CHEN, S.; LU, G.; CAI, C. "Synthesis of Quinolines from Allylic Alcohols via Iridium-Catalyzed Tandem Isomerization/Cyclization Combined with Potassium

- Hydroxide". *Synthesis (Stuttg.)*, 47 (07), 976–984, 2015.
73. PATIL, N. T.; RAUT, V. S.; SHINDE, V. S.; GAYATRI, G.; SASTRY, G. N. "Gold(I)-Catalyzed Unprecedented Rearrangement Reaction Between 2-Aminobenzaldehydes with Propargyl Amines: An Expedient Route to 3-Aminoquinolines". *Chem. - Eur. J.*, 18 (18), 5530–5535, 2012.
74. ZHANG, X.; LIU, B.; SHU, X.; GAO, Y.; LV, H.; ZHU, J. "Silver-Mediated C–H Activation: Oxidative Coupling/Cyclization of *N*-Arylimines and Alkynes for the Synthesis of Quinolines". *J. Org. Chem.*, 77 (1), 501–510, 2012.
75. YAN, R.; LIU, X.; PAN, C.; ZHOU, X.; LI, X.; KANG, X.; HUANG, G. "Aerobic Synthesis of Substituted Quinoline from Aldehyde and Aniline: Copper-Catalyzed Intermolecular C–H Active and C–C Formative Cyclization". *Org. Lett.*, 15 (18), 4876–4879, 2013.
76. OTANI, T.; KUNIMATSU, S.; NIHEI, H.; ABE, Y.; SAITO, T. "Synthesis of Quinoline-2-thiones via Tandem Indium(III)-Promoted Friedel–Crafts Alkenylation–Cyclization of 2-Alkynylphenyl Isothiocyanates". *Org. Lett.*, 9 (26), 5513, 2007.
77. RUBIO-PRESA, R.; SUÁREZ-PANTIGA, S.; PEDROSA, M. R.; SANZ, R. "Molybdenum-Catalyzed Sustainable Friedländer Synthesis of Quinolines". *Adv. Synth. Catal.*, 360 (11), 2216–2220, 2018.
78. DE ANDRADE, A.; DOS SANTOS, G. C.; DA SILVA-FILHO, L. C. "Synthesis of Quinoline Derivatives by Multicomponent Reaction Using Niobium Pentachloride as Lewis Acid". *J. Heterocycl. Chem.*, 52 (1), 273–277, 2015.
79. YADAV, J. S.; REDDY, B. V.; PREMALATHA, K. "Bi(OTf)₃-Catalyzed Friedländer Hetero-Annulation: A Rapid Synthesis of 2,3,4-Trisubstituted Quinolines". *Synlett*, 2004 (6), 963–966, 2004.
80. MAMANE, V.; HANNEN, P.; FÜRSTNER, A. "Synthesis of Phenanthrenes and Polycyclic Heteroarenes by Transition-Metal Catalyzed Cycloisomerization Reactions". *Chem. - Eur. J.*, 10 (18), 4556–4575, 2004.
81. KIKUCHI, S.; IWAI, M.; FUKUZAWA, S. "A Novel and Facile Method for the Synthesis of 2,3-Disubstituted Quinolines by a Three-Component Coupling Reaction". *Synlett*, 2007 (17), 2639–2642, 2007.
82. SHEN, M.-G.; CAI, C.; YI, W.-B. "Hafnium (IV) bis(perfluorooctanesulfonyl)amide-catalyzed one-pot synthesis of substituted quinolines in fluorous media". *J.*

- Heterocycl. Chem.*, 46 (4), 796–799, 2009.
83. ZHANG, L.; WU, B.; ZHOU, Y.; XIA, J.; ZHOU, S.; WANG, S. "Rare-Earth Metal Chlorides Catalyzed One-pot Syntheses of Quinolines under Solvent-free Microwave Irradiation Conditions". *Chin. J. Chem.*, 31 (4), 465–471, 2013.
84. OLMOS, A.; SOMMER, J.; PALE, P. "Scandium(III) Zeolites as New Heterogeneous Catalysts: [4+2] Cyclocondensation of in situ Generated Aryl Imines with Alkenes". *Chem. - Eur. J.*, 17 (6), 1907–1914, 2011.
85. KULKARNI, A.; TÖRÖK, B.; SOLOMON, V. R.; HAQ, W.; SRIVASTAVA, K.; PURI, S. K.; KATTI, S. B.; CHAUHAN, P. M. S.; SRIVASTAVA, S. K.; MICHAEL, J. P.; ET AL. "Microwave-assisted multicomponent domino cyclization–aromatization: an efficient approach for the synthesis of substituted quinolines". *Green Chem.*, 12 (5), 875, 2010.
86. SIDDIQUI, I. R.; RAI, P.; RAHILA, R.; SAGIR, H.; SINGH, P. "Sustainable construction: admicellar catalysed synthesis of pyrimido[4,5-b]quinolines in an aqueous system". *RSC Adv.*, 5 (35), 27603–27609, 2015.
87. ANGAJALA, G.; SUBASHINI, R. "Nickel nanoparticles: a highly efficient and retrievable catalyst for the solventless Friedlander annulation of quinolines and their in silico molecular docking studies as histone deacetylase inhibitors". *RSC Adv.*, 5 (57), 45599–45610, 2015.
88. MUSCIA, G. C.; BOLLINI, M.; CARNEVALE, J. P.; BRUNO, A. M.; ASÍS, S. E. "Microwave-assisted Friedländer synthesis of quinolines derivatives as potential antiparasitic agents". *Tetrahedron Lett.*, 47 (50), 8811–8815, 2006.
89. SIDDEKHA, A.; AZZAM, S. H. S.; PASHA, M. A. "Ultrasound-Assisted, One-Pot, Four-Component Synthesis of 1,4,6,8-Tetrahydroquinolines in Aqueous Medium". *Synth. Commun.*, 44 (3), 424–432, 2014.
90. JIANG, H.; AN, X.; TONG, K.; ZHENG, T.; ZHANG, Y.; YU, S. "Visible-Light-Promoted Iminyl-Radical Formation from Acyl Oximes: A Unified Approach to Pyridines, Quinolines, and Phenanthridines". *Angew. Chem., Int. Ed.*, 54 (13), 4055–4059, 2015.
91. BHARATE, J. B.; BHARATE, S. B.; VISHWAKARMA, R. A. "Metal-Free, Ionic Liquid-Mediated Synthesis of Functionalized Quinolines". *ACS Comb. Sci.*, 16 (11), 624–630, 2014.
92. YAO, C.; QIN, B.; ZHANG, H.; LU, J.; WANG, D.; TU, S. "One-pot solvent-free

- synthesis of quinolines by C–H activation/C–C Bond formation catalyzed by recyclable iron(III) triflate". *RSC Adv.*, 2 (9), 3759, 2012.
93. YU, J.; LI, Z.; SU, W. "Synthesis of Quinolines by *N*-Deformylation and Aromatization via Solvent-Free, High-Speed Ball Milling". *Synth. Commun.*, 43 (3), 361–374, 2013.
 94. ZOLFIGOL, M. A.; SALEHI, P.; GHADERI, A.; SHIRI, M. "A catalytic and green procedure for Friedlander quinoline synthesis in aqueous media". *Catal. Commun.*, 8 (8), 1214–1218, 2007.
 95. NIEWERTH, H.; BERGANDER, K.; CHHABRA, S. R.; WILLIAMS, P.; FETZNER, S. "Synthesis and biotransformation of 2-alkyl-4(1H)-quinolones by recombinant *Pseudomonas putida* KT2440". *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 91 (5), 1399–1408, 2011.
 96. "Recent advances of the Povarov reaction in medicinal chemistry". *Drug Discov. Today Technol.*, 29, 71–79, 2018.
 97. SCHREIBER, S. L. "Target-oriented and diversity-oriented organic synthesis in drug discovery". *Science*, 287 (5460), 1964–1969, 2000.
 98. TOURÉ, B. B.; HALL, D. G. "Natural Product Synthesis Using Multicomponent Reaction Strategies". *Chem. Rev.*, 109 (9), 4439–4486, 2009.
 99. POVAROV, L. S.; GRIGOS, V. I.; MIKHAILOV, B. M. "Reaction of benzylideneaniline with some unsaturated compounds". *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 12 (11), 1878–1880, 1963.
 100. POVAROV, L. S.; MIKHAILOV, B. M. "Reaction of aromatic amines with vinyl alkyl ethers". *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, 13 (12), 2121–2122, 1964.
 101. KOUZNETSOV, V. V. "Recent synthetic developments in a powerful imino Diels–Alder reaction (Povarov reaction): application to the synthesis of *N*-polyheterocycles and related alkaloids". *Tetrahedron*, 65 (14), 2721–2750, 2009.
 102. XU, H.; ZUEND, S. J.; WOLL, M. G.; TAO, Y.; JACOBSEN, E. N. "Asymmetric Cooperative Catalysis of Strong Brønsted Acid-Promoted Reactions Using Chiral Ureas". *Science*, 327 (5968), 986–990, 2010.
 103. TWIN, H.; BATEY, R. A. "Intramolecular Hetero Diels–Alder (Povarov) Approach to the Synthesis of the Alkaloids Luotonin A and Camptothecin". *Org. Lett.*, 6 (26), 4913–4916, 2004.
 104. GLUSHKOV, V. A.; TOLSTIKOV, A. G. "Synthesis of substituted 1,2,3,4-

- tetrahydroquinones by the Povarov reaction. New potentials of the classical reaction". *Russ. Chem. Rev.*, 77 (2), 137, 2008.
105. TAKASU, K. "Thieme Chemistry Journal Awardees-Where Are They Now? Triflic Imide Catalyzed Cycloaddition Reactions". *Synlett*, 12, 1905–1914, 2009.
106. FOCHI, M.; CARUANA, L.; BERNARDI, L. "Catalytic Asymmetric Aza-Diels–Alder Reactions: The Povarov Cycloaddition Reaction". *Synthesis (Stuttg.)*, 46 (02), 135–157, 2014.
107. TAMBADE, P.; PATIL, Y.; BHANAGE, B. "Multicomponent Reactions Catalyzed by Lanthanides". *Curr. Org. Chem.*, 13 (18), 1805–1819, 2009.
108. JIANG, X.; WANG, R. "Recent Developments in Catalytic Asymmetric Inverse-Electron-Demand Diels–Alder Reaction". *Chem. Rev.*, 113 (7), 5515–5546, 2013.
109. EFTEKHARI-SIS, B.; ZIRAK, M. "α-Imino Esters in Organic Synthesis: Recent Advances". *Chem. Rev.*, 117 (12), 8326–8419, 2017.
110. MUTHUKRISHNAN, I.; SRIDHARAN, V.; MENÉNDEZ, J. C. "Progress in the Chemistry of Tetrahydroquinolines". *Chem. Rev.*, 119 (8), 5057–5191, 2019.
111. SRIDHARAN, V.; SURYAVANSHI, P. A.; MENÉNDEZ, J. C. "Advances in the Chemistry of Tetrahydroquinolines". *Chem. Rev.*, 111 (11), 7157–7259, 2011.
112. SAUER, J.; SUSTMANN, R. "Mechanistic Aspects of Diels-Alder Reactions: A Critical Survey". *Angew. Chem., Int. Ed.*, 19 (10), 779–807, 1980.
113. CHENG, Y. S.; HO, E.; MARIANO, P. S.; AMMON, H. L. "Mechanistic aspects of the boron trifluoride catalyzed, intermolecular Diels-Alder cycloaddition of an unactivated 2-aza 1,3-diene with electron-donating-substituted dienophiles". *J. Org. Chem.*, 50 (26), 5678–5686, 1985.
114. GUPTA, R. B.; FRANCK, R. W. "Cycloadditions of isoquinolinium salts: evidence for a two-step mechanism in a stereocontrolled synthesis of substituted tetralins". *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (18), 5393–5403, 1987.
115. SCHMIDT, R. R.; MACHAT, R. "Geometry of the Transition State in Polar Cycloadditions". *Angew. Chem., Int. Ed.*, 9 (4), 311–312, 1970.
116. PADIAS, A. B.; HEDRICK, S. T.; HALL, H. K. "Transition from concerted to stepwise [2 + 4] cycloaddition reactions of .alpha.,.beta.-unsaturated carboxylic esters". *J. Org. Chem.*, 48 (21), 3787–3792, 1983.
117. GONZALEZ, J.; HOUK, K. N. "Ab initio transition structures for Diels-Alder reactions

- of 2-azabutadiene with alkenes and alkynes: Effects of substituents, the aza group, and catalysis on reactivity". *J. Org. Chem.*, 57 (11), 3031–3037, 1992.
118. LUCCHINI, V.; PRATO, M.; SCORRANO, G.; STIVANELLO, M.; VALLE, G. "Acid-catalysed addition of N-aryl imines to dihydrofuran. Postulated dependence of the reaction mechanism on the relative face of approach of reactants". *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, No. 2, 259, 1992.
119. HERMITAGE, S.; HOWARD, J. A. K.; JAY, D.; PRITCHARD, R. G.; PROBERT, M. R.; WHITING, A.; ISHITANI, H.; KOBAYASHI, S.; KOBAYASHI, S.; KOMIYAMA, S.; ET AL. "Mechanistic studies on the formal aza-Diels–Alder reactions of N-aryl imines: evidence for the non-concertedness under Lewis-acid catalysed conditions". *Org. Biomol. Chem.*, 2 (17), 2451–2460, 2004.
120. HERMITAGE, S.; JAY, D. A.; WHITING, A. *Evidence for the Non-Concerted [4+2]-Cycloaddition of N-Aryl Imines When Acting as Both Dienophiles and Dienes under Lewis Acid-Catalysed Conditions*; Vol. 43.
121. ALVES, M. J.; AZOIA, N. G.; FORTES, A. G. "Regio- and stereo-selective aza-Diels–Alder reaction of ethyl glyoxylate 4-methoxyphenylimine with 1,3-dienes in the presence of $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Evidence for a non-concerted mechanism". *Tetrahedron*, 63 (3), 727–734, 2007.
122. SMITH, C. D.; GAVRILYUK, J. I.; LOUGH, A. J.; BATEY, R. A. "Lewis Acid Catalyzed Three-Component Hetero-Diels–Alder (Povarov) Reaction of N-Arylimines with Strained Norbornene-Derived Dienophiles". *J. Org. Chem.*, 75 (3), 702–715, 2010.
123. BELLO, D.; RAMON, R.; LAVILLA, R. "Mechanistic Variations of the Povarov Multicomponent Reaction and Related Processes". *Curr. Org. Chem.*, 14 (4), 332–356, 2010.
124. DOMINGO, L. R.; AURELL, M. J.; SÁEZ, J. A.; MEKELLECHE, S. M. "Understanding the mechanism of the Povarov reaction. A DFT study". *RSC Adv.*, 4 (48), 25268, 2014.
125. LAUDER, K.; TOSCANI, A.; SCALACCI, N.; CASTAGNOLO, D. "Synthesis and Reactivity of Propargylamines in Organic Chemistry". *Chem. Rev.*, 117 (24), 14091–14200, 2017.
126. SYEDA HUMA, H. Z.; HALDER, R.; SINGH KALRA, S.; DAS, J.; IQBAL, J. *Cu(I)-Catalyzed Three Component Coupling Protocol for the Synthesis of Quinoline*

- Derivatives*; Vol. 43.
127. XIAO, F.; CHEN, Y.; LIU, Y.; WANG, J. "Sequential catalytic process: synthesis of quinoline derivatives by AuCl₃/CuBr-catalyzed three-component reaction of aldehydes, amines, and alkynes". *Tetrahedron*, 64 (12), 2755–2761, 2008.
 128. ZHU, M.; FU, W.; ZOU, G.; XUN, C.; DENG, D.; JI, B. "An efficient synthesis of 2-trifluoromethyl quinolines via gold-catalyzed cyclization of trifluoromethylated propargylamines". *J. Fluor. Chem.*, 135, 195–199, 2012.
 129. VESSALLY, E.; EDJLALI, L.; HOSSEINIAN, A.; BEKHRADNIA, A.; ESRAFILI, M. D.; ISOBE, M.; NISHIKAWA, T.; YAMAMOTO, N.; TSUKIYAMA, T.; INO, A.; ET AL. "Novel routes to quinoline derivatives from N-propargylamines". *RSC Adv.*, 6 (55), 49730–49746, 2016.
 130. PESHKOV, V. A.; PERESHIVKO, O. P.; VAN DER EYCKEN, E. V.; MAGUEUR, G.; CROUSSE, B.; BONNET-DELPON, D.; MA, Y.; LOBKOVSKY, E.; COLLUM, D. B.; AUBRECHT, K. B.; ET AL. "A walk around the A₃-coupling". *Chem. Soc. Rev.*, 41 (10), 3790, 2012.
 131. HUANG, H.; JIANG, H.; CHEN, K.; LIU, H. "A Simple and Convenient Copper-Catalyzed Tandem Synthesis of Quinoline-2-carboxylates at Room Temperature". *J. Org. Chem.*, 74 (15), 5476–5480, 2009.
 132. MEYET, C. E.; LARSEN, C. H. "One-Step Catalytic Synthesis of Alkyl-Substituted Quinolines". *J. Org. Chem.*, 79 (20), 9835–9841, 2014.
 133. CAO, K.; ZHANG, F.-M.; TU, Y.-Q.; ZHUO, X.-T.; FAN, C.-A. "Iron(III)-Catalyzed and Air-Mediated Tandem Reaction of Aldehydes, Alkynes and Amines: An Efficient Approach to Substituted Quinolines". *Chem. - Eur. J.*, 15 (26), 6332–6334, 2009.
 134. CHEN, X.-L.; ZHANG, J.-M.; SHANG, W.-L.; LU, B.-Q.; JIN, J.-A. "Microwave promoted one-pot preparation of fluorinated propargylamines and their chemical transformation". *J. Fluor. Chem.*, 133, 139–145, 2012.
 135. FASANO, V.; RADCLIFFE, J. E.; INGLESÓN, M. J. "Mechanistic Insights into the B(C₆F₅)₃-Initiated Aldehyde–Aniline–Alkyne Reaction To Form Substituted Quinolines". *Organometallics*, 36 (8), 1623–1629, 2017.
 136. GUCHHAIT, S. K.; JADEJA, K.; MADAAN, C. *A New Process of Multicomponent Povarov Reaction–Aerobic Dehydrogenation: Synthesis of Polysubstituted Quinolines*; Vol. 50.
 137. KAUR, S.; KUMAR, M.; BHALLA, V.; YAMAGUCHI, J.; YAMAGUCHI, A. D.; ITAMI, K.; WEI,

- C.; LI, C.-J.; WEI, C.; LI, Z.; ET AL. "Aggregates of perylene bisimide stabilized superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles: an efficient catalyst for the preparation of propargylamines and quinolines via C–H activation". *Chem. Commun.*, 51 (91), 16327–16330, 2015.
138. ZHANG, X.; YAO, T.; CAMPO, M. A.; LAROCK, R. C. "Synthesis of substituted quinolines by the electrophilic cyclization of n-(2-alkynyl)anilines". *Tetrahedron*, 66 (6), 1177–1187, 2010.
139. WILLIAMSON, N. M.; MARCH, D. R.; DAVID WARD, A. "An improved synthesis of 2,2-disubstituted-1,2-dihydroquinolines and their conversion to 3-chloro-2,2-disubstituted-tetrahydroquinolines". *Tetrahedron Lett.*, 36 (42), 7721–7724, 1995.
140. LI, P.; ZHANG, Y.; WANG, L. "Iron-Catalyzed Ligand-Free Three-Component Coupling Reactions of Aldehydes, Terminal Alkynes, and Amines". *Chem. - Eur. J.*, 15 (9), 2045–2049, 2009.
141. BRENNA, D.; VILLA, M.; GIESHOFF, T. N.; FISCHER, F.; HAPKE, M.; JACOBI VON WANGELIN, A. "Iron-Catalyzed Cyclotrimerization of Terminal Alkynes by Dual Catalyst Activation in the Absence of Reductants". *Angew. Chem., Int. Ed.*, 56 (29), 8451–8454, 2017.
142. BORDWELL, F. G.; DRUCKER, G. E.; ANDERSEN, N. H.; DENNISTON, A. D. "Acidities of hydrocarbons and sulfur-containing hydrocarbons in dimethyl sulfoxide solutions". *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (23), 7310–7313, 1986.
143. GAO, J.; SONG, Q. W.; HE, L. N.; YANG, Z. Z.; DOU, X. Y. "Efficient iron(iii)-catalyzed three-component coupling reaction of alkynes, CH₂Cl₂ and amines to propargylamines". *Chem. Commun.*, 48 (14), 2024–2026, 2012.
144. JEENA, V.; NAIDOO, S. "A Green, Solvent-Free One-Pot Synthesis of Disubstituted Quinolines via A₃-Coupling Using 1 Mol% FeCl₃". *Heterocycles*, 92 (9), 1655, 2016.
145. YAO, C.; QIN, B.; ZHANG, H.; LU, J.; WANG, D.; TU, S. "One-pot solvent-free synthesis of quinolines by C–H activation/C–C Bond formation catalyzed by recyclable iron(iii) triflate". *RSC Adv.*, 2 (9), 3759, 2012.
146. LI, Y.; WU, Z.; SHI, J.; PAN, Y.; BU, H.; MA, H.; GU, J.; HUANG, H.; WANG, Y.; WU, L. "FeCl₃-promoted formation of C–C bonds: synthesis of substituted quinolines from imines and electron-deficient alkynes". *Tetrahedron*, 70 (46), 8971–8975,

- 2014.
147. LEARDINI, R.; NANNI, D.; TUNDO, A.; ZANARDI, G.; RUGGIERI, F. "Annulation reactions with iron(III) chloride: oxidation of imines". *J. Org. Chem.*, 57 (6), 1842–1848, 1992.
148. LI, X.; MAO, Z.; WANG, Y.; CHEN, W.; LIN, X. "Molecular iodine-catalyzed and air-mediated tandem synthesis of quinolines via three-component reaction of amines, aldehydes, and alkynes". *Tetrahedron*, 67 (21), 3858–3862, 2011.
149. FARRELL, J. M.; HEIDEN, Z. M.; STEPHAN, D. W. "Metal-Free Transfer Hydrogenation Catalysis by $B(C_6F_5)_3$ ". *Organometallics*, 30 (17), 4497–4500, 2011.
150. BARTOLOMEU, A. DE A.; BROCKSOM, T. J.; DA SILVA FILHO, L. C.; DE OLIVEIRA, K. T. "Multicomponent reactions mediated by $NbCl_5$ for the synthesis of phthalonitrile-quinoline dyads: Methodology, scope, mechanistic insights and applications in phthalocyanine synthesis". *Dye. Pigment.*, 151, 391–402, 2018.
151. SYEDA HUMA, H. Z.; HALDER, R.; SINGH KALRA, S.; DAS, J.; IQBAL, J. "Cu(I)-catalyzed three component coupling protocol for the synthesis of quinoline derivatives". *Tetrahedron Lett.*, 43 (36), 6485–6488, 2002.
152. YANG, J.; MENG, X.; LU, K.; LU, Z.; HUANG, M.; WANG, C.; SUN, F. "Acid-promoted iron-catalysed dehydrogenative [4 + 2] cycloaddition for the synthesis of quinolines under air". *RSC Adv.*, 8 (55), 31603–31607, 2018.
153. ROTH, H.; ROMERO, N.; NICEWICZ, D. "Experimental and Calculated Electrochemical Potentials of Common Organic Molecules for Applications to Single-Electron Redox Chemistry". *Synlett*, 27 (05), 714–723, 2015.
154. HOUMAM, A. "Electron transfer initiated reactions: Bond formation and bond dissociation". *Chem. Rev.*, 108 (7), 2180–2237, 2008.
155. ZHANG, N.; SAMANTA, S. R.; ROSEN, B. M.; PERCEC, V. "Single electron transfer in radical ion and radical-mediated organic, materials and polymer synthesis". *Chem. Rev.*, 114 (11), 5848–5958, 2014.
156. RATNIKOV, M. O.; XU, X.; DOYLE, M. P. "Simple and sustainable iron-catalyzed aerobic C-H functionalization of N, N-dialkylanilines". *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (25), 9475–9479, 2013.
157. ALEDO, J. C. "Coupled reactions versus connected reactions: Coupling concepts with terms". *Biochem. Mol. Biol. Educ.*, 35 (2), 85–88, 2007.

158. CROFTS, A. R.; ROSE, S. "Marcus treatment of endergonic reactions: A commentary". *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.*, 1767 (10), 1228–1232, 2007.
159. ROSOKHA, S. V.; KOCHI, J. K. "Fresh look at electron-transfer mechanisms via the donor/acceptor bindings in the critical encounter complex". *Acc. Chem. Res.*, 41 (5), 641–653, 2008.
160. ROSOKHA, S. V.; DIBROV, S. M.; ROSOKHA, T. Y.; KOCHI, J. K. "Electronic structures of intermolecular charge-transfer states in fast electron transfers with tetrathiafulvalene donor. Thermal and photoactivation of [2 + 4] cycloaddition to o-chloranil acceptor". *Photochem. Photobiol. Sci.*, 5 (10), 914–924, 2006.
161. MEYET, C. E.; LARSEN, C. H. "One-Step Catalytic Synthesis of Alkyl-Substituted Quinolines". *J. Org. Chem.*, 79 (20), 9835–9841, 2014.
162. MALIG, T. C.; YU, D.; HEIN, J. E. "A Revised Mechanism for the Kinugasa Reaction". *J. Am. Chem. Soc.*, 140 (29), 9167–9173, 2018.
163. HU, Y.; WANG, C.; WANG, D.; WU, F.; WAN, B. "Synthesis of Tetrasubstituted Pyrroles from Terminal Alkynes and Imines". *Org. Lett.*, 15 (12), 3146–3149, 2013.
164. M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, X. LI, M. CARICATO, A. MARENICH, J. BLOINO, B. G. JANESKO, R. GOMPERTS, B. MENNUCCI, H. P. HRATCHIAN, J. V. ORT, AND D. J. F. "Gaussian 09, Revision A.02.". Gaussian Inc.: Wallingford CT 2016.
165. LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". *Phys. Rev. B*, 37 (2), 785–789, 1988.
166. BECKE, A. D. "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange". *J. Chem. Phys.*, 98 (7), 5648–5652, 1993.
167. KRISHNAN, R.; BINKLEY, J. S.; SEEGER, R.; POPLE, J. A. "Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions". *J. Chem. Phys.*, 72 (1), 650–654, 1980.
168. MCLEAN, A. D.; CHANDLER, G. S. "Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, $Z = 11-18$ ". *J. Chem. Phys.*, 72 (10), 5639–5648, 1980.
169. WADT, W. R.; HAY, P. J. "Ab initio effective core potentials for molecular

- calculations. Potentials for main group elements Na to Bi". *J. Chem. Phys.*, 82 (1), 284–298, 1985.
170. HAY, P. J.; WADT, W. R. "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg". *J. Chem. Phys.*, 82 (1), 270–283, 1985.
171. HAY, P. J.; WADT, W. R. "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals". *J. Chem. Phys.*, 82 (1), 299–310, 1985.
172. GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRlich, S.; KRIEG, H. "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu". *J. Chem. Phys.*, 132 (15), 2010.
173. MAHRWALD, R. *Modern Aldol Reactions*, 1^a ed.; Wiley-VCH, 2004. 699 p.
174. TODD, A. *Perspectives in Organic Chemistry*, 1st (1956).; International Arts and Science Press, 1956. 527 p.
175. WOODWARD, R. B.; LOGUSCH, E.; NAMBIAR, K. P.; SAKAN, K.; WARD, D. E.; AU-YEUNG, B. W.; BALARAM, P.; BROWNE, L. J.; CARD, P. J.; CHEN, C. H. "Asymmetric total synthesis of erythromycin. 3. Total synthesis of erythromycin". *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (11), 3215–3217, 1981.
176. MCGUIRE, J. M.; BUNCH, R. L.; ANDERSON, R. C.; BOAZ, H. E.; FLYNN, E. H.; POWELL, H. M.; SMITH, J. W. "Ilotycin, a new antibiotic.". *Antibiot. Chemother.*, 2 (6), 281–283, 1952.
177. SEIPLE, I. B.; ZHANG, Z.; JAKUBEC, P.; LANGLOIS-MERCIER, A.; WRIGHT, P. M.; HOG, D. T.; YABU, K.; ALLU, S. R.; FUKUZAKI, T.; CARLSEN, P. N.; ET AL. "A platform for the discovery of new macrolide antibiotics". *Nature*, 533 (7603), 338–345, 2016.
178. CAHN, R. S.; INGOLD, C.; PRELOG, V. "Specification of Molecular Chirality". *Angew. Chem., Int. Ed.*, 5 (4), 385–415, 1966.
179. MARTINS, B. S.; LÜDTKE, D. S.; MORO, A. V. "Modelos estereoquímicos de adição à carbonila". *Quim. Nova*, 40 (3), 342–352, 2017.
180. AND, A. M.; REISER, O. "Around and beyond Cram's Rule". *Chem. Rev.*, 99 (5), 1191–1224, 1999.
181. GUNG, B. W. "Diastereofacial selection in nucleophilic additions to unsymmetrically substituted trigonal carbons". *Tetrahedron*, 52 (15), 5263–5301, 1996.

182. REETZ, M. T. "Chelation or Non-Chelation Control in Addition Reactions of Chiral α - and β - Alkoxy Carbonyl Compounds [New Synthetic Methods (44)]". *Angew. Chem., Int. Ed.*, 23 (8), 556–569, 1984.
183. FISCHER, E. "Ueber die Configuration des Traubenzuckers und seiner Isomeren". *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, 24 (1), 1836–1845, 1891.
184. FISCHER, E. "Ueber die Configuration des Traubenzuckers und seiner Isomeren. II". *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, 24 (2), 2683–2687, 1891.
185. CRAM, D. J.; ELHAFEZ, F. A. A. "Studies in Stereochemistry. X. The Rule of "Steric Control of Asymmetric Induction" in the Syntheses of Acyclic Systems". *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (23), 5828–5835, 1952.
186. CRAM, D. J.; KOPECKY, K. R. "Studies in Stereochemistry. XXX. Models for Steric Control of Asymmetric Induction ¹". *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (11), 2748–2755, 1959.
187. CORNFORTH, J. W.; CORNFORTH, R. H.; MATHEW, K. K. "24. A general stereoselective synthesis of olefins". *J. Chem. Soc.*, No. 0, 112, 1959.
188. KARABATSOS, G. J. "Asymmetric Induction. A Model for Additions to Carbonyls Directly Bonded to Asymmetric Carbons". *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (6), 1367–1371, 1967.
189. CHÉREST, M.; FELKIN, H.; PRUDENT, N. "Torsional strain involving partial bonds. The stereochemistry of the lithium aluminium hydride reduction of some simple open-chain ketones". *Tetrahedron Lett.*, 9 (18), 2199–2204, 1968.
190. BURGI, H. B.; DUNITZ, J. D.; SHEFTER, E. "Geometrical reaction coordinates. II. Nucleophilic addition to a carbonyl group". *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (15), 5065–5067, 1973.
191. BURGI, H. B.; DUNITZ, J. D.; LEHN, J. M.; WIPFF, G. "Stereochemistry of reaction paths at carbonyl centres". *Tetrahedron*, 30 (12), 1563–1572, 1974.
192. ANH, N. T.; EISENSTEIN, O. "Induction asymetrique 1–2: comparaison ab initio des modeles de cram, de cornforth, de karabatsos et de felkin.". *Tetrahedron Lett.*, 17 (3), 155–158, 1976.
193. EVANS, D. A.; SISKI, S. J.; CEE, V. J. "Resurrecting the Cornforth Model for Carbonyl Addition: Studies on the Origin of 1,2-Asymmetric Induction in Enolate Additions to Heteroatom-Substituted Aldehydes". *Angew. Chem., Int. Ed.*, 42 (15), 1761–1765, 2003.

194. ZIMMERMAN, H. E.; TRAXLER, M. D. "The Stereochemistry of the Ivanov and Reformatsky Reactions. I". *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (8), 1920–1923, 1957.
195. LARA R. LIOU; ANNE J. MCNEIL; ANTONIO RAMIREZ; GILMAN E. S. TOOMBES; JOCELYN M. GRUVER, A.; COLLUM, D. B. "Lithium Enolates of Simple Ketones: Structure Determination Using the Method of Continuous Variation". *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (14), 4859–4868, 2008.
196. EVANS, D. A.; RIEGER, D. L.; BILODEAU, M. T.; URPI, F. "Stereoselective aldol reactions of chlorotitanium enolates. An efficient method for the assemblage of polypropionate-related synthons". *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (3), 1047–1049, 1991.
197. HOFFMANN, R. W. "Allylic 1,3-strain as a controlling factor in stereoselective transformations". *Chem. Rev.*, 89 (8), 1841–1860, 1989.
198. DIAS, L. C.; AGUILAR, A. M. "Indução assimétrica 1,5-anti na adição de enolatos de boro de metilcetonas β -oxigenadas a aldeídos". *Quim. Nova*, 30 (8), 2007–2015, 2007.
199. ROUSH, W. R. "Concerning the Diastereofacial Selectivity of the Aldol Reactions of α -Methyl Chiral Aldehydes and Lithium and Boron Propionate Enolates". *J. Org. Chem.*, 56 (3), 4151–4157, 1991.
200. GENNARI, C.; VIETH, S.; COMOTTI, A.; VULPETTI, A.; GOODMAN, J. M.; PATERSON, I. "Diastereofacial selectivity in the aldol reactions of chiral α -methyl aldehydes: a computer modelling approach.". *Tetrahedron*, 48 (21), 4439–4458, 1992.
201. MAHRWALD, R. *Modern Methods in Stereoselective Aldol Reactions*, 1^a ed.; Wiley-VCH, 2013. 548 p.
202. LARRAÑAGA, O.; DE CÔZAR, A.; BICKELHAUPT, F. M.; ZANGI, R.; COSSÍO, F. P. "Aggregation and cooperative effects in the aldol reactions of lithium enolates". *Chem. - Eur. J.*, 19 (41), 13761–13773, 2013.
203. PATON, R. S.; GOODMAN, J. M. "Understanding the Origins of Remote Asymmetric Induction in the Boron Aldol Reactions of β -Alkoxy Methyl Ketones". *Org. Lett.*, 8 (19), 4299–4302, 2006.
204. PATON, R. S.; GOODMAN, J. M. "1,5-Anti Stereocontrol in the Boron-Mediated Aldol Reactions of β -Alkoxy Methyl Ketones: The Role of the Formyl Hydrogen Bond". *J. Org. Chem.*, 73 (4), 1251–1263, 2008.
205. GOODMAN, J. M.; PATON, R. S. "Enantioselectivity in the boron aldol reactions of

- methyl ketones". *Chem. Commun.*, 0 (21), 2124, 2007.
206. EVANS, D. A.; CARTER, P. H.; CARREIRA, E. M.; CHARETTE, A. B.; PRUNET, J. A.; LAUTENS, M. "Total Synthesis of Bryostatin 2". *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (33), 7540–7552, 1999.
207. FÜRSTNER, A.; KATTNIG, E.; LEPAGE, O. "Total Syntheses of Amphidinolide X and Y". *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (28), 9194–9204, 2006.
208. LORENZ, M.; BLUHM, N.; KALESSE, M. "Studies on the C22-C23 Aldol Coupling of Spirangien". *Synthesis (Stuttg.)*, 2009 (18), 3061–3066, 2009.
209. COWPER, N.; AZZI, S.; DUPONT-GAUDET, K.; BURCH, J. D. "1,4-Induction in aldol reactions of (tertiary α' -alkoxy)methyl ketones: synthesis of the C8–C11 stereotriad of ent-fostriecin". *Tetrahedron Lett.*, 53 (14), 1837–1839, 2012.
210. FERNANDES, A. A. G.; LEONARCZYK, I. A.; FERREIRA, M. A. B.; DIAS, L. C. "Diastereoselectivity in the boron aldol reaction of α -alkoxy and α,β -bis-alkoxy methyl ketones". *Org. Biomol. Chem.*, 17 (12), 3167–3180, 2019.
211. FERNANDES, A. A. DE G. "Estudo do efeito de substituintes em alfa nas reações aldólicas envolvendo enolatos de boro de metilcetonas.", (Dissertação). Orientador: Luiz Carlos Dias. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas-SP, 2017.
212. DIAS, L. C.; PINHEIRO, S. M.; DE OLIVEIRA, V. M.; FERREIRA, M. A. B.; TORMENA, C. F.; AGUILAR, A. M.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; TIEKINK, E. R. T. "Addition of kinetic boron enolates generated from β -alkoxy methyl ketones to aldehydes. Density functional theory calculations on the transition structures". *Tetrahedron*, 65 (42), 8714–8721, 2009.
213. PATERSON, I.; GIBSON, K. R.; OBALLA, R. M. "Remote, 1,5-anti stereoiduction in the boron-mediated aldol reactions of β -oxygenated methyl ketones". *Tetrahedron Lett.*, 37 (47), 8585–8588, 1996.
214. PATERSON, I.; OBALLA, R. M.; NORCROSS, R. D. "Studies in marine macrolide synthesis: Stereocontrolled synthesis of the AB-spiroacetal subunit of spongistatin 1 (althoyrtin A)". *Tetrahedron Lett.*, 37 (47), 8581–8584, 1996.
215. EVANS, D. A.; COLEMAN, P. J.; CÔTÉ, B. "1,5-Asymmetric Induction in Methyl Ketone Aldol Addition Reactions". *J. Org. Chem.*, 62 (4), 788–789, 1997.
216. EVANS, D. A.; CÔTÉ, B.; COLEMAN, P. J.; CONNELL, B. T. "1,5-Asymmetric Induction in Boron-Mediated β -Alkoxy Methyl Ketone Aldol Addition Reactions". *J. Am.*

- Chem. Soc.*, 125 (36), 10893–10898, 2003.
217. EVANS, D. A.; CONNELL, B. T. "Synthesis of the antifungal macrolide antibiotic (+)-roxaticin". *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (36), 10899–10905, 2003.
218. DIAS, L. C.; DE LUCCA, E. C.; FERREIRA, M. A. B.; GARCIA, D. C.; TORMENA, C. F. "Influence of β -Substituents in Aldol Reactions of Boron Enolates of β -Alkoxy Methylketones". *Org. Lett.*, 12 (21), 5056–5059, 2010.
219. DIAS, L. C.; DE LUCCA, E. C.; FERREIRA, M. A. B.; GARCIA, D. C.; TORMENA, C. F. "The Role of β -Bulky Substituents in Aldol Reactions of Boron Enolates of Methylketones with Aldehydes: Experimental and Theoretical Studies by DFT Analysis". *J. Org. Chem.*, 77 (4), 1765–1788, 2012.
220. DIAS, L. C.; BAÚ, R. Z.; DE SOUSA, M. A.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. "High 1,5-anti stereinduction in boron-mediated aldol reactions of methyl ketones". *Org. Lett.*, 4 (24), 4325–4327, 2002.
221. DIAS, L. C.; AGUILAR, A. M.; SALLES, A. G.; STEIL, L. J.; ROUSH, W. R. "Concerning the application of the ^1H NMR ABX analysis for assignment of stereochemistry to aldols deriving from aldehydes lacking beta-branches.". *J. Org. Chem.*, 70 (25), 10461–10465, 2005.
222. DIAS, L. C.; AGUILAR, A. M. "Chiral boron enolate aldol additions to chiral aldehydes". *Org. Lett.*, 8 (20), 4629–4632, 2006.
223. DIAS, L. C.; SALLES, A. G. "Studies on the total synthesis of sanglifehrin A: Stereoselective synthesis of the C(29)-C(39) fragment". *Tetrahedron Lett.*, 47 (13), 2213–2216, 2006.
224. LUIZ C. DIAS, *; ANDERSON A. DE MARCHI; MARCO A. B. FERREIRA, AND; AGUILAR†, A. M. "The Influence of a β -Electron Withdrawing Substituent in Aldol Reactions of Methylketone Boron Enolates". 2007.
225. LEGAULT, C. Y. "CYLview. version 1.0b". Université de Sherbrooke: Canada 2008.
226. CARPENTER, J. E. "Extension of Lewis structure concepts to open-shell and excited-state molecular species", University of Wisconsin, WI.
227. CARPENTER, J. E.; WEINHOLD, F. "Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the "different hybrids for different spins" natural bond orbital procedure". *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 169 (C), 41–62, 1988.
228. FOSTER, J. P.; WEINHOLD, F. "Natural Hybrid Orbitals". *J. Am. Chem. Soc.*, 102

- (24), 7211–7218, 1980.
229. REED, A. E.; WEINHOLD, F. "Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer". *J. Chem. Phys.*, 78 (6), 4066–4073, 1983.
230. REED, A. E.; WEINHOLD, F. "Natural localized molecular orbitals". *J. Chem. Phys.*, 83 (4), 1736–1740, 1985.
231. REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. "Natural population analysis". *J. Chem. Phys.*, 83 (2), 735–746, 1985.
232. REED, A. E.; CURTISS, L. A.; WEINHOLD, F. "Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor—Acceptor Viewpoint". *Chem. Rev.*, 88 (6), 899–926, 1988.
233. WEINHOLD, F.; CARPENTER, J. E. "The Natural Bond Orbital Lewis Structure Concept for Molecules, Radicals, and Radical Ions". In *The Structure of Small Molecules and Ions*; Springer US; pp 227–236.
234. XIAO, Q.; YOUNG, K.; ZAKARIAN, A. "Total Synthesis and Structural Revision of (+)-Muironolide A". *J. Am. Chem. Soc.*, 2015.
235. CREWS, P.; RODRÍGUEZ, J.; JASPARS, M. *Organic Structure Analysis*, 1^a ed.; Oxford University Press, 2010. 636 p.
236. HOFFMANN, R. W. "Flexible Molecules with Defined Shape—Conformational Design". *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1992.
237. WOLFE, S. "The Gauche Effect. Some Stereochemical Consequences of Adjacent Electron Pairs and Polar Bonds". *Acc. Chem. Res.*, 1972.
238. JUARISTI, E. "The attractive and repulsive gauche effects". *J. Chem. Educ.*, 56 (7), 438, 2009.
239. LANDMANN, B.; HOFFMANN, R. W. "Diagnostic OH 1H-NMR shift differences in syn and anti β -Hydroxy Ethers". *Chem. Ber.*, 120, 331, 1987.
240. SECO, J. M.; QUIÑOÁ, E.; RIGUERA, R. "Assignment of the Absolute Configuration of Polyfunctional Compounds by NMR Using Chiral Derivatizing Agents". *Chem. Rev.*, 112 (8), 4603–4641, 2012.
241. HOYE, T. R.; JEFFREY, C. S.; SHAO, F. "Mosher ester analysis for the determination of absolute configuration of stereogenic (chiral) carbinol carbons". *Nature*, 2, 2451–2458, 2007.
242. RYCHNOVSKY, S. D.; SKALITZKY, D. J. "Stereochemistry of alternating polyol chains: ¹³C NMR analysis of 1,3-diol acetonides". *Tetrahedron Lett.*, 31 (7),

- 945–948, 1990.
243. BIFULCO, G.; DAMBRUOSO, P.; GOMEZ-PALOMA, L.; RICCIO, R. "Determination of Relative Configuration in Organic Compounds by NMR Spectroscopy and Computational Methods". *Chem. Rev.*, 107 (9), 3744–3779, 2007.
244. PRESTEGARD, J. H.; BOUGAULT, C. M.; KISHORE, A. I. "Residual Dipolar Couplings in Structure Determination of Biomolecules". *Chem. Rev.*, 104 (8), 3519–3540, 2004.
245. SUN, H.; REINSCHIED, U. M.; WHITSON, E. L.; D'AUVERGNE, E. J.; IRELAND, C. M.; NAVARRO-VÁZQUEZ, A.; GRIESINGER, C. "Challenge of Large-Scale Motion for Residual Dipolar Coupling Based Analysis of Configuration: The Case of Fibrosterol Sulfate A". *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (37), 14629–14636, 2011.
246. YOSHIHISA KOBAYASHI; JINHWA LEE; KENICHI TEZUKA, A.; KISHI*, Y. "Toward Creation of a Universal NMR Database for the Stereochemical Assignment of Acyclic Compounds: The Case of Two Contiguous Propionate Units". *Org. Lett.*, 1 (13), 2177–2180, 1999.
247. LEE, J.; KOBAYASHI, Y.; TEZUKA, K.; KISHI, Y. "Toward Creation of a Universal NMR Database for the Stereochemical Assignment of Acyclic Compounds: Proof of Concept". *Org. Lett.*, 1 (13), 2181–2184, 1999.
248. KOBAYASHI, Y.; TAN, C.-H.; KISHI, Y. "Toward Creation of a Universal NMR Database for Stereochemical Assignment: The Case of 1,3,5-Trisubstituted Acyclic Systems". *Helv. Chim. Acta*, 83 (9), 2562–2571, 2000.
249. KOBAYASHI, Y.; TAN, C.-H.; KISHI, Y. "Toward Creation of a Universal NMR Database for Stereochemical Assignment: Complete Structure of the Desertomycin/Oasomycin Class of Natural Products". *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (9), 2076–2078, 2001.
250. HIGASHIBAYASHI, S.; CZECHTIZKY, W.; KOBAYASHI, Y.; KISHI, Y. "Universal NMR Databases for Contiguous Polyols". *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (47), 14379–14393, 2003.
251. SEIKE, H.; GHOSH, I.; KISHI, Y. "Attempts to Assemble a Universal NMR Database without Synthesis of NMR Database Compounds". *Org. Lett.*, 8 (17), 3861–3864, 2006.
252. HIROFUMI SEIKE; INDRANATH GHOSH, AND; KISHI*, Y. "Stereochemistry of Sagittamide A: Prediction and Confirmation". 2006.

-
253. KARPLUS, M. "Contact Electron-Spin Coupling of Nuclear Magnetic Moments". *J. Chem. Phys.*, 30 (1), 11–15, 1959.
254. KARPLUS, M. "Vicinal proton coupling in nuclear magnetic resonance". *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (18), 2870–2871, 1963.
255. HAASNOOT, C. A. G.; DE LEEUW, F. A. A. M.; ALTONA, C. "The relationship between proton-proton NMR coupling constants and substituent electronegativities—I: An empirical generalization of the karplus equation". *Tetrahedron*, 36 (19), 2783–2792, 1980.
256. MATSUMORI, N.; KANENO, D.; MURATA, M.; NAKAMURA, H.; TACHIBANA, K. "Stereochemical Determination of Acyclic Structures Based on Carbon-Proton Spin-Coupling Constants. A Method of Configuration Analysis for Natural Products". *J. Org. Chem.*, 64 (3), 866–876, 1999.
257. MATSUMORI, N.; MURATA, M.; TACHIBANA, K. "Conformational analysis of natural products using long-range carbon-proton coupling constants: Three-dimensional structure of okadaic acid in solution". *Tetrahedron*, 51 (45), 12229–12238, 1995.
258. SASAKI, M.; MATSUMORI, N.; MARUYAMA, T.; NONOMURA, T.; MURATA, M.; TACHIBANA, K.; YASUMOTO, T. "The Complete Structure of Maitotoxin, Part I: Configuration of the C1-C14 Side Chain". *Angew. Chem., Int. Ed.*, 35 (15), 1672–1675, 1996.
259. NONOMURA, T.; SASAKI, M.; MATSUMORI, N.; MURATA, M.; TACHIBANA, K.; YASUMOTO, T. "The Complete Structure of Maitotoxin, Part II: Configuration of the C135-C142 Side Chain and Absolute Configuration of the Entire Molecule". *Angew. Chem., Int. Ed.*, 35 (15), 1675–1678, 1996.
260. MATSUMORI, N.; NONOMURA, T.; SASAKI, M.; MURATA, M.; TACHIBANA, K.; SATAKE, M.; YASUMOTO, T. "Long-range carbon-proton coupling constants for stereochemical assignment of acyclic structures in natural products: Configuration of the C5–C9 portion of maitotoxin". *Tetrahedron Lett.*, 37 (8), 1269–1272, 1996.
261. SAKAI, R.; KAMIYA, H.; MURATA, M.; SHIMAMOTO, K. "Dysiherbaine: A New Neurotoxic Amino Acid from the Micronesian Marine Sponge *Dysidea herbacea*". *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (18), 4112, 1997.
262. MURATA, M.; SHIGERU MATSUOKA; NOBUAKI MATSUMORI; GOPAL K. PAUL; TACHIBANA, K. "Absolute Configuration of Amphidinol 3, the First Complete

- Structure Determination from Amphidinol Homologues: Application of a New Configuration Analysis Based on Carbon–Hydrogen Spin-Coupling Constants". *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (4), 870–871, 1999.
263. GIUSEPPE BIFULCO; CARLA BASSARELLO; RICCIO, R.; GOMEZ-PALOMA, L. "Quantum Mechanical Calculations of NMR J Coupling Values in the Determination of Relative Configuration in Organic Compounds". *Org. Lett.*, 6 (6), 1025–1028, 2004.
264. PALERMO, G.; RICCIO, R.; BIFULCO, G. "Effect of Electronegative Substituents and Angular Dependence on the Heteronuclear Spin–Spin Coupling Constant $3J_{C-H}$: An Empirical Prediction Equation Derived by Density Functional Theory Calculations". *J. Org. Chem.*, 75 (6), 1982–1991, 2010.
265. LODEWYK, M. W.; SIEBERT, M. R.; TANTILLO, D. J. "Computational prediction of 1H and ^{13}C chemical shifts: a useful tool for natural product, mechanistic, and synthetic organic chemistry.". *Chem. Rev.*, 112 (3), 1839–1862, 2012.
266. NICOLAOU, K. C.; SNYDER, S. A. "Chasing molecules that were never there: Misassigned natural products and the role of chemical synthesis in modern structure elucidation". *Angew. Chem., Int. Ed.*, 44 (7), 1012–1044, 2005.
267. SUYAMA, T. L.; GERWICK, W. H.; MCPHAIL, K. L. "Survey of marine natural product structure revisions: A synergy of spectroscopy and chemical synthesis". *Bioorganic Med. Chem.*, 19 (22), 6675–6701, 2011.
268. MAIER, M. E. "Structural revisions of natural products by total synthesis". *Nat. Prod. Rep.*, 26 (9), 1105–1124, 2009.
269. NICOLAOU, K. C.; SHAH, A. A.; KORMAN, H.; KHAN, T.; SHI, L.; WORAWALAI, W.; THEODORAKIS, E. A. "Total Synthesis and Structural Revision of Antibiotic CJ-16,264". *Angew. Chem., Int. Ed.*, 127 (32), 9335–9340, 2015.
270. NICOLAOU, K. C.; HALE, C. R. H.; NILEWSKI, C.; IOANNIDOU, H. A.; ELMARROUNI, A.; NILEWSKI, L. G.; BEABOUT, K.; WANG, T. T.; SHAMOO, Y. "Total synthesis of viridicatumtoxin B and analogues thereof: Strategy evolution, structural revision, and biological evaluation". *J. Am. Chem. Soc.*, 2014.
271. GRIMBLAT, N.; SAROTTI, A. M. "Computational Chemistry to the Rescue: Modern Toolboxes for the Assignment of Complex Molecules by GIAO NMR Calculations". *Chem. - Eur. J.*, 22 (35), 12246–12261, 2016.
272. CHANG, G.; GUIDA, W. C.; STILL, W. C. "An Internal Coordinate Monte Carlo

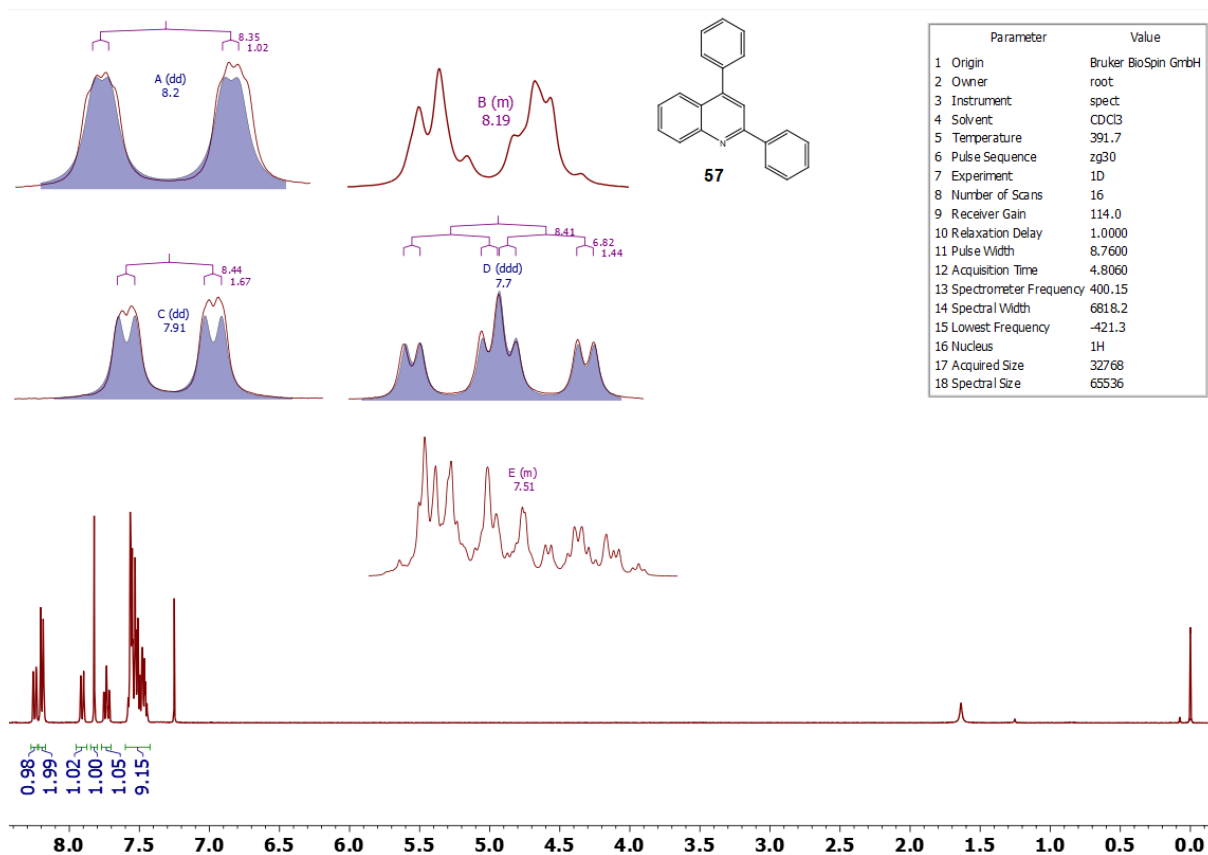
- Method for Searching Conformational Space". *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (12), 4379–4386, 1989.
273. NAMBA, A. M.; LEÓN, S.; JOSÉ DA SILVA, G. V.; ALEMÁN, C. "Dynamics of p-menthan-3,9-diols. A computational study in aqueous and chloroform solutions of two epimers". *Tetrahedron*, 56 (11), 6089–6097, 2000.
274. STAHL, M.; SCHOPFER, U.; FRENKING, G.; HOFFMANN, R. W. "Assignment of Relative Configuration to Acyclic Compounds Based on ^{13}C NMR Shifts. A Density Functional and Molecular Mechanics Study". *J. Org. Chem.*, 61 (23), 8083–8088, 2002.
275. DITCHFIELD, R. "Self-consistent perturbation theory of diamagnetism I. A gauge-invariant LCAO method for N.M.R. Chemical shifts". *Mol. Phys.*, 27 (4), 789–807, 1974.
276. SCHLEYER, P. V. R.; MAERKER, C. "Exact structures of carbocations established by combined computational and experimental methods". *Pure Appl. Chem*, 67 (5), 755–760, 1995.
277. SIEHL, H. U. "The interplay between experiment and theory: computational NMR spectroscopy of carbocations". *Adv. Phys. Org. Chem.*, 42, 125–165, 2007.
278. BÜHL, M.; SCHLEYER, P. V. R. "Application and Evaluation of ab Initio Chemical Shift Calculations for Boranes and Carboranes. How reliable Are "accurate" Experimental Structures?". *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (2), 477–491, 1992.
279. KAUPP, MARTIN; BÜHL, MICHAEL; MALKIN, V. G. *Calculation of NMR and EPR Parameters*, 1^a e.; Wiley-VCH, 2004. 621 p.
280. HARDING, M. E.; GAUSS, J.; VON RAGUÉ SCHLEYER, P. "Why Benchmark-quality computations are needed to reproduce 1-adamantyl cation NMR chemical shifts accurately". *J. Phys. Chem. A*, 2011.
281. GRUNENBERG, J. *Computational Spectroscopy: Methods, Experiments and Applications*; Wiley-VCH.
282. BARONE, G.; GOMEZ-PALOMA, L.; DUCA, D.; SILVESTRI, A.; RICCIO, R.; BIFULCO, G. "Structure validation of natural products by quantum-mechanical GIAO calculations of ^{13}C NMR chemical shifts.". *Chemistry*, 8 (14), 3233–3239, 2002.
283. DUCA, D.; SILVESTRI, A.; BARONE, G.; GOMEZ-PALOMA, L.; BIFULCO, G.; RICCIO, R. "Determination of the Relative Stereochemistry of Flexible Organic Compounds by Ab Initio Methods: Conformational Analysis and Boltzmann-Averaged GIAO

- 13C NMR Chemical Shifts GIAO=gauge including atomic orbitals". *Chem. - Eur. J.*, 8 (14), 3240–3245, 2002.
284. SMITH, S. G.; GOODMAN, J. M. "Assigning the stereochemistry of pairs of diastereoisomers using GIAO NMR shift calculation". *J. Org. Chem.*, 74 (12), 4597–4607, 2009.
285. SMITH, S. G.; GOODMAN, J. M. "Assigning stereochemistry to single diastereoisomers by GIAO NMR calculation: The DP4 probability". *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (37), 12946–12959, 2010.
286. GRIMBLAT, N.; ZANARDI, M. M.; SAROTTI, A. M. "Beyond DP4: An Improved Probability for the Stereochemical Assignment of Isomeric Compounds using Quantum Chemical Calculations of NMR Shifts". *J. Org. Chem.*, 80 (24), 12526–12534, 2015.
287. ERMANIS, K.; PARKES, K. E. B.; AGBACK, T.; GOODMAN, J. M. "Doubling the power of DP4 for computational structure elucidation". *Org. Biomol. Chem.*, 15 (42), 8998–9007, 2017.
288. GRIMBLAT, N.; GAVÍN, J. A.; HERNÁNDEZ DARANAS, A.; SAROTTI, A. M. "Combining the Power of J Coupling and DP4 Analysis on Stereochemical Assignments: The J -DP4 Methods". *Org. Lett.*, 21 (11), 4003–4007, 2019.
289. FACELLI, J. C. "Density Functional Theory Calculations of the Structure and the 15 N and 13 C Chemical Shifts of Methyl Bacteriopheophorbide a and Bacteriochlorophyll a". *J. Phys. Chem. B*, 102 (11), 2111–2116, 1998.
290. SAIELLI, G.; NICOLAOU, K. C.; ORTIZ, A.; ZHANG, H.; BAGNO, A. "Addressing the stereochemistry of complex organic molecules by density functional theory-NMR: Vannusal B in retrospective". *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (15), 6072–6077, 2011.
291. ROUSH, W. R.; BANNISTER, T. D.; WENDT, M. D.; VANNIEUWENHZE, M. S.; GUSTIN, D. J.; DILLEY, G. J.; LANE, G. C.; SCHEIDT, K. A.; SMITH, W. J. "An NMR method for assigning relative stereochemistry to β -hydroxy ketones deriving from aldol reactions of methyl ketones". *J. Org. Chem.*, 67 (12), 4284–4289, 2002.
292. ABRAHAM, R. J.; WARNE, M. A.; GRIFFITHS, L. "Proton chemical shifts in NMR spectroscopy. Part 7.1 C–C anisotropy and the methyl effect". *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, No. 1, 31–40, 1997.
293. PERLIN, A. S.; CASU, B. "Carbon-13 and proton magnetic resonance spectra of

- D-glucose-13C". *Tetrahedron Lett.*, 10 (34), 2921–2924, 1969.
294. CUEVAS, G.; JUARISTI, E.; VELA, A. "Rationalization of the anomalous ¹H NMR chemical shifts in 1,3-diheterocyclohexanes". *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 418 (2–3), 231–241, 1997.
295. ALABUGIN, I. V. "Stereo-electronic Interactions in Cyclohexane, 1,3-Dioxane, 1,3-Oxathiane, and 1,3-Dithiane: W-Effect, $\sigma_{C-X} \leftrightarrow \sigma^*_{C-H}$ Interactions, Anomeric Effect What Is Really Important?". *J. Org. Chem.*, 65 (13), 3910–3919, 2000.
296. ALABUGIN, I. V.; MANOHARAN, M.; ZEIDAN, T. A. "Homoanomeric Effects in Six-Membered Heterocycles". *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (46), 14014–14031, 2003.
297. DIAS, L. C.; FERREIRA, M. A B.; TORMENA, C. F. "Intra- and intermolecular hydrogen bonds in alkyl and silyl ethers: experimental and theoretical analysis.". *J. Phys. Chem. A*, 112 (2), 232–237, 2008.
298. HALGREN, T. A. "Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94". *J. Comput. Chem.*, 17 (5–6), 490–519, 1996.
299. HALGREN, T. A. "MMFF VII. Characterization of MMFF94, MMFF94s, and other widely available force fields for conformational energies and for intermolecular-interaction energies and geometries". *J. Comput. Chem.*, 20 (7), 730–748, 1999.
300. KELLEY, L. A.; GARDNER, S. P.; SUTCLIFFE, M. J. "An automated approach for clustering an ensemble of NMR-derived protein structures into conformationally related subfamilies.". *Protein Eng.*, 9 (11), 1063–1065, 1996.

APÊNDICE A1– CAPÍTULO 2

Espectros de RMN utilizados para a caracterização das moléculas utilizadas nas reações

FIGURA A1.1. RMN- ^1H 2,4-difenil-quinolina **57**.

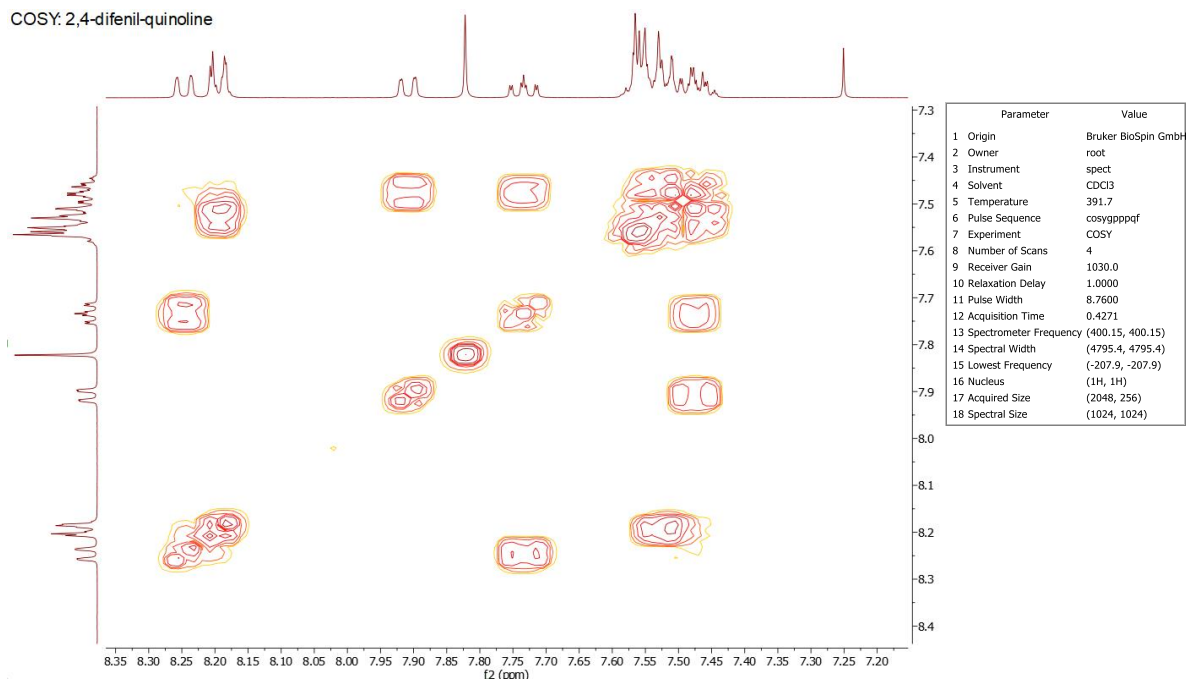


FIGURA A1.2. COSY 2,4-difenilquinolina **57**.

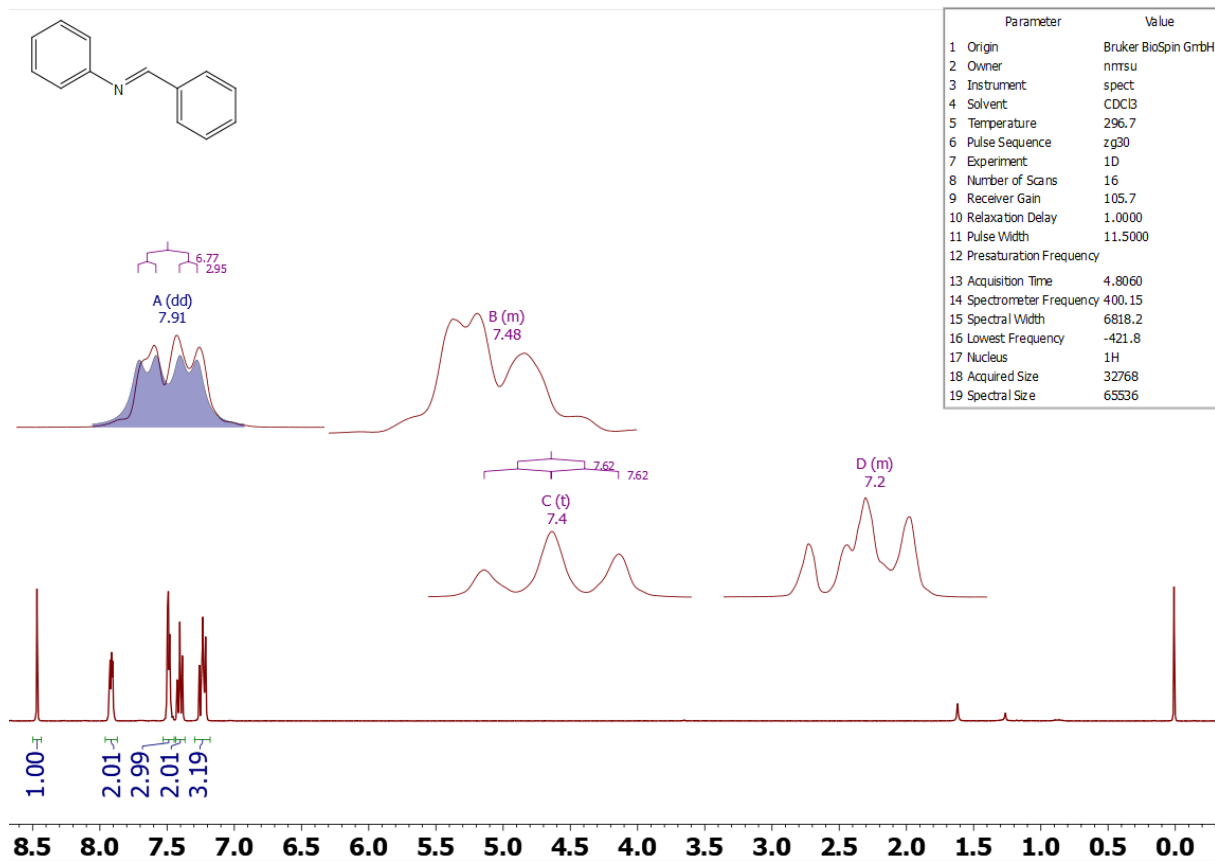


FIGURA A1.3. RMN-¹H Imina 42

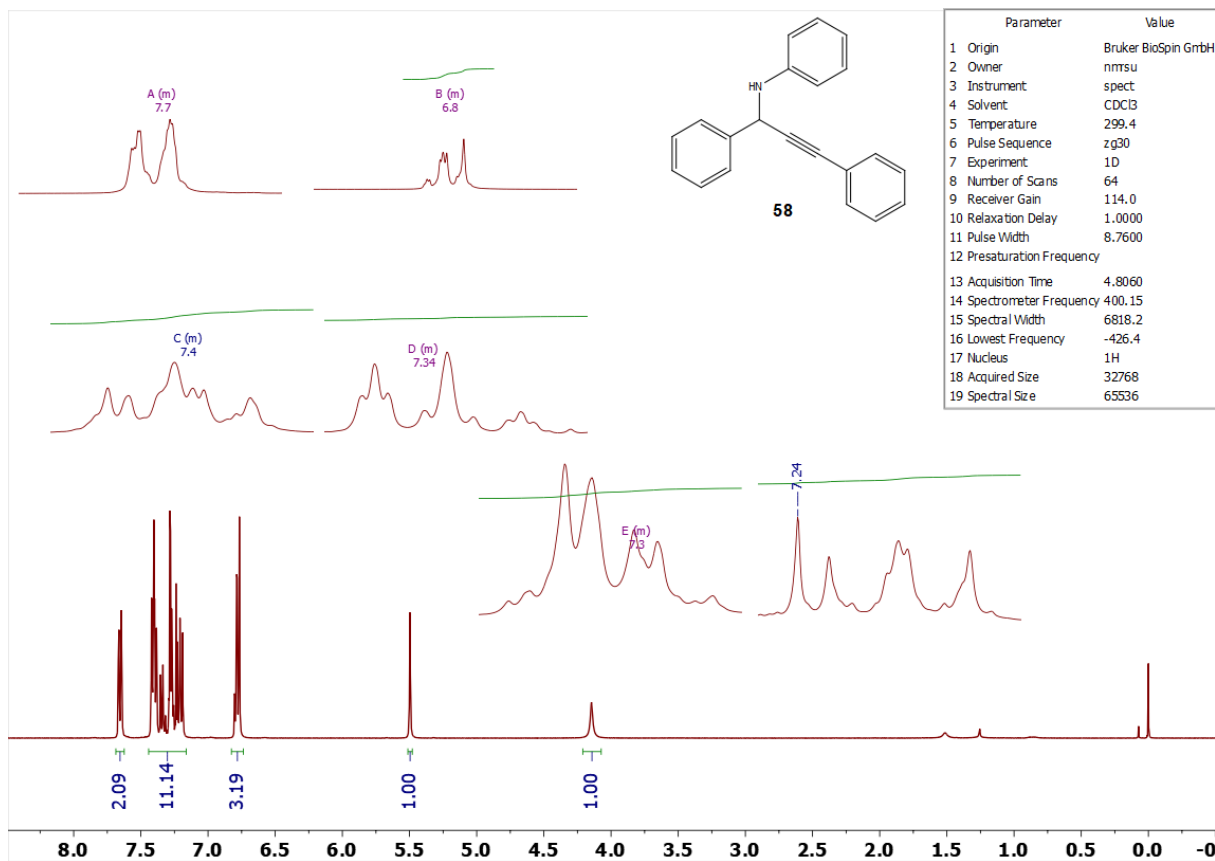


FIGURA A1.4. RMN-¹H propargilamina **58**

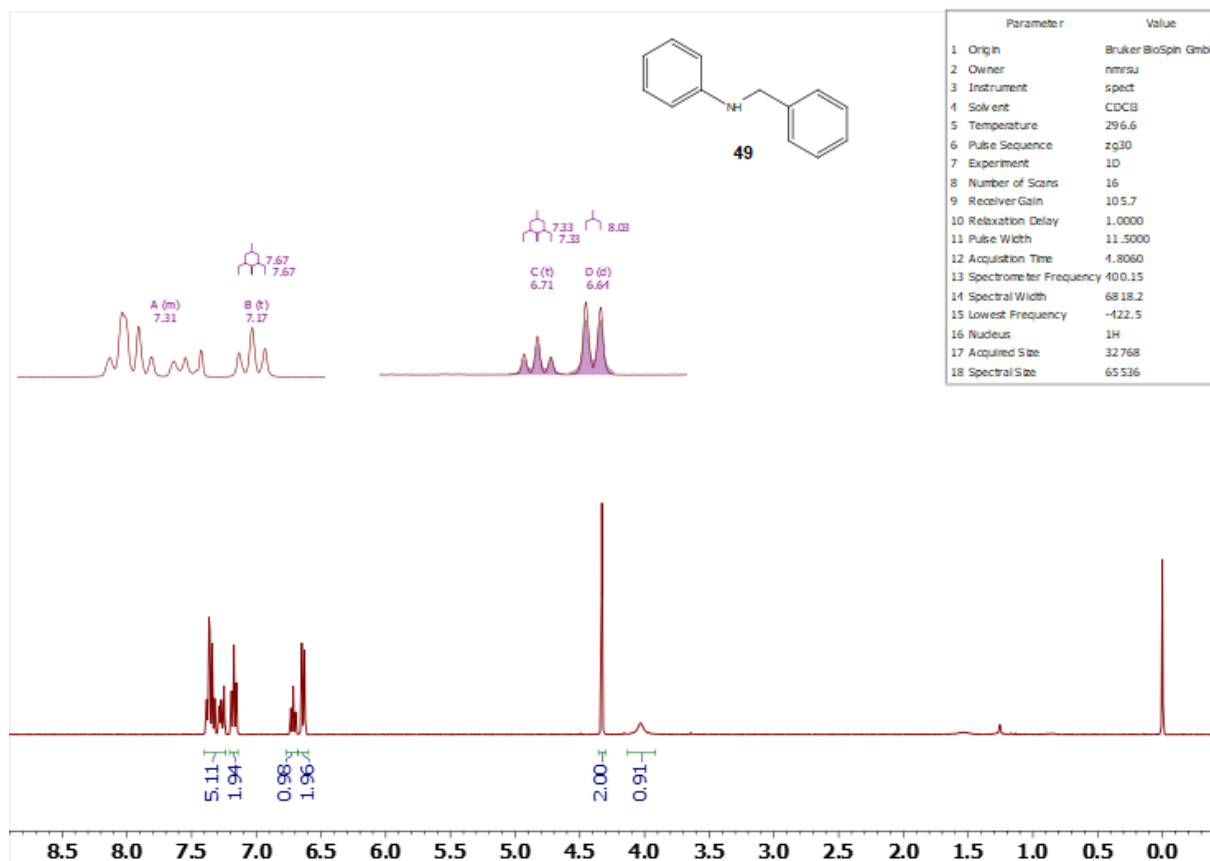


FIGURA A1.5. RMN-¹H Amina

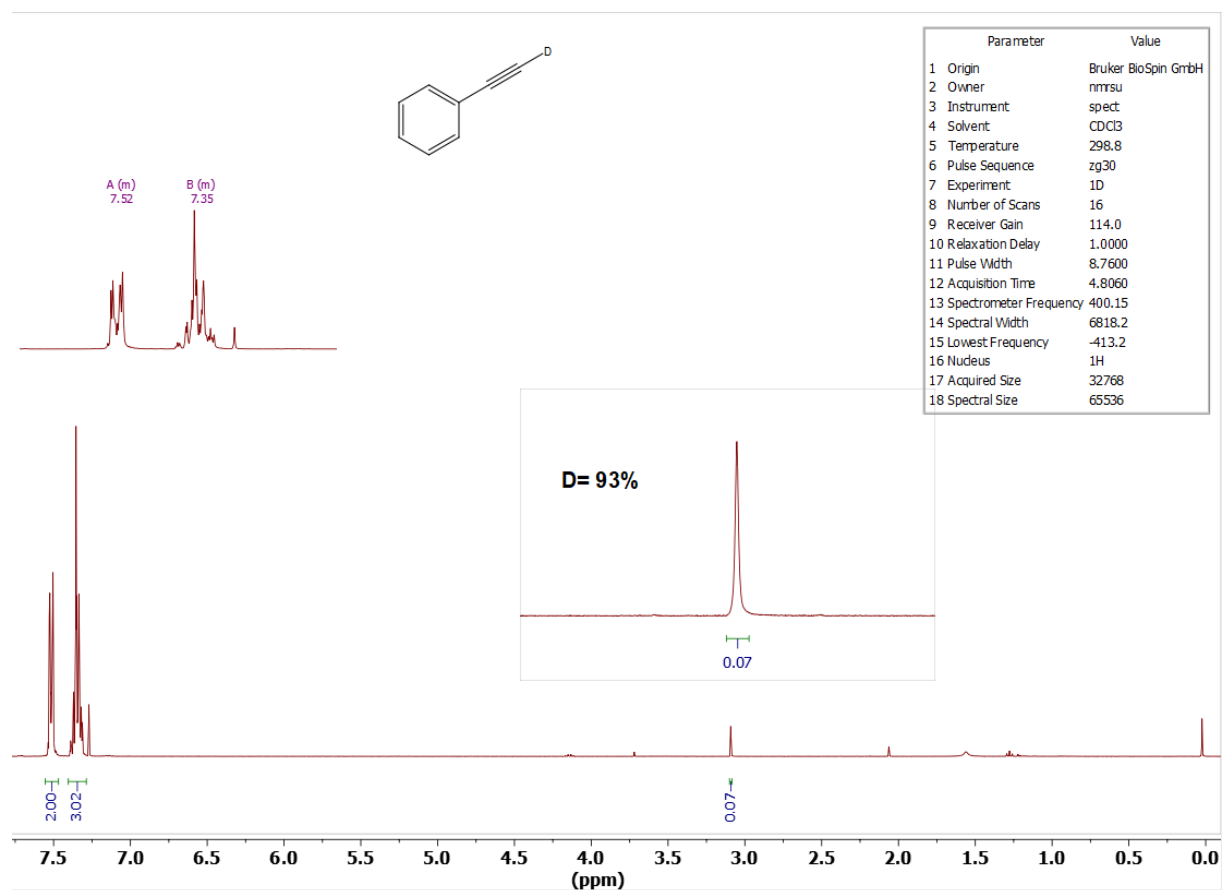
Espectros de RMN-¹H realizados nos estudos isotópicos

FIGURA A1.6. RMN-H fenilacetileno-D contendo 93% de deutério.

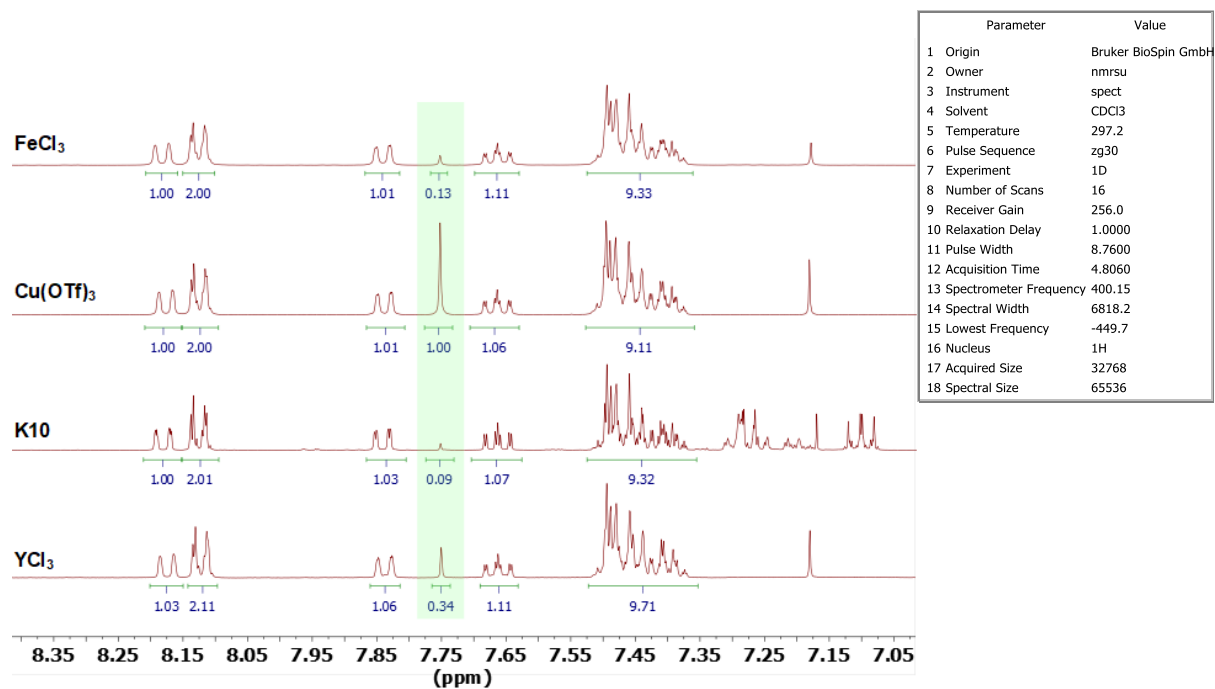


FIGURA A1.7. RMN- ^1H das reações feitas nos estudos isotópicos com Fenilacetileno-D com diferentes catalisadores.

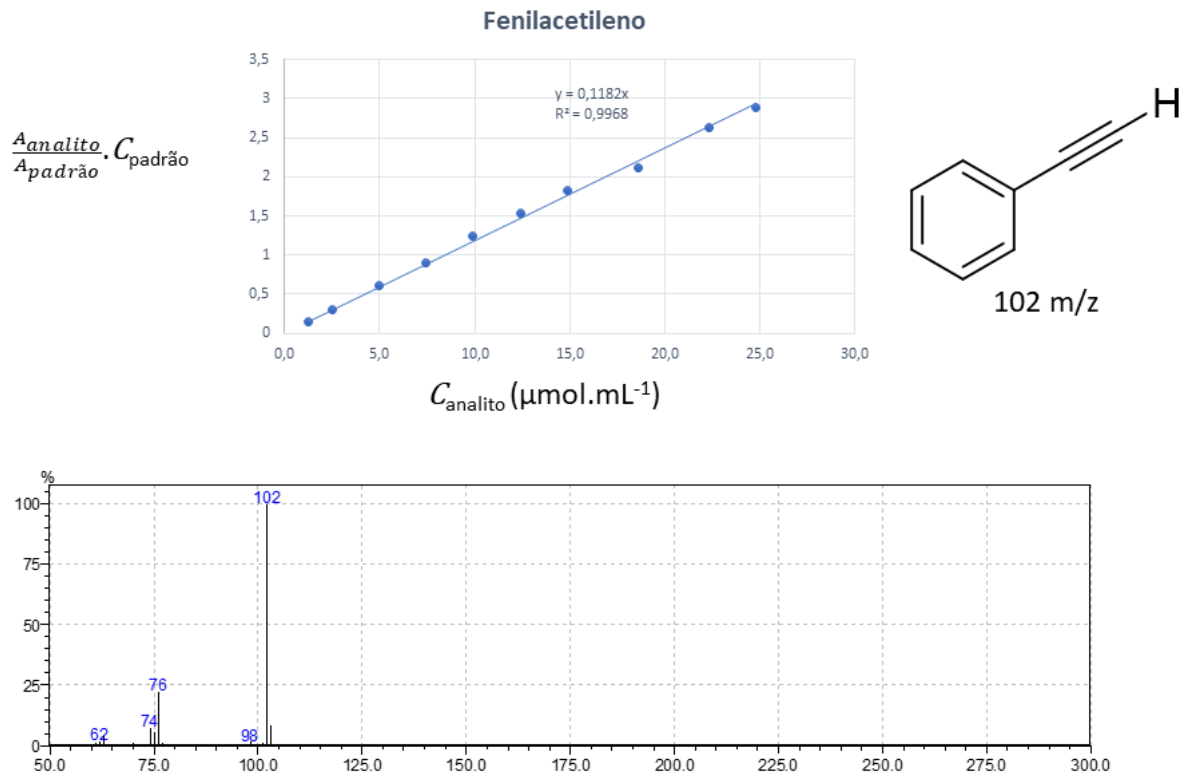
Curvas Analíticas e espectro de massas para cada analito da reação

FIGURA A1.8. Curva Analítica para o Fenilacetileno e seu espectro de massas por IE

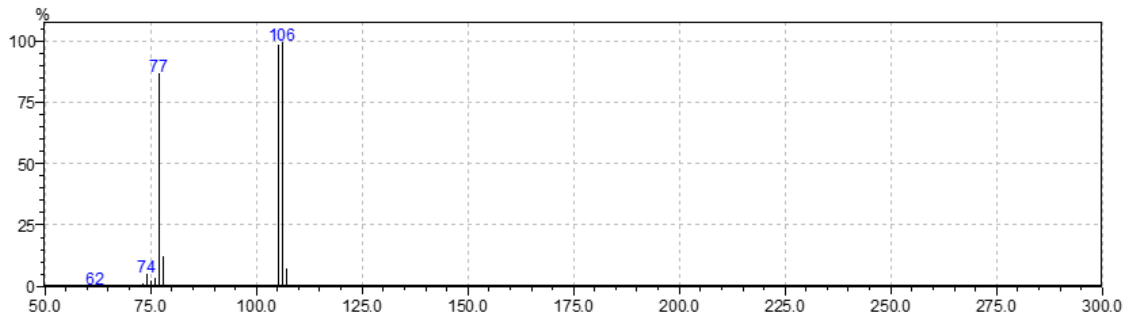
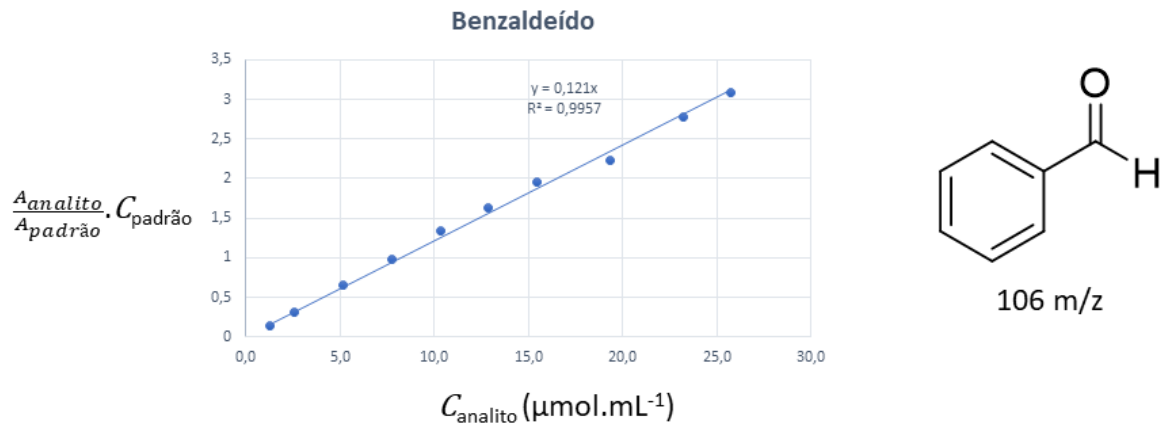


FIGURA A1.9. Curva Analítica para o Benzaldeído e seu espectro de massas por IE

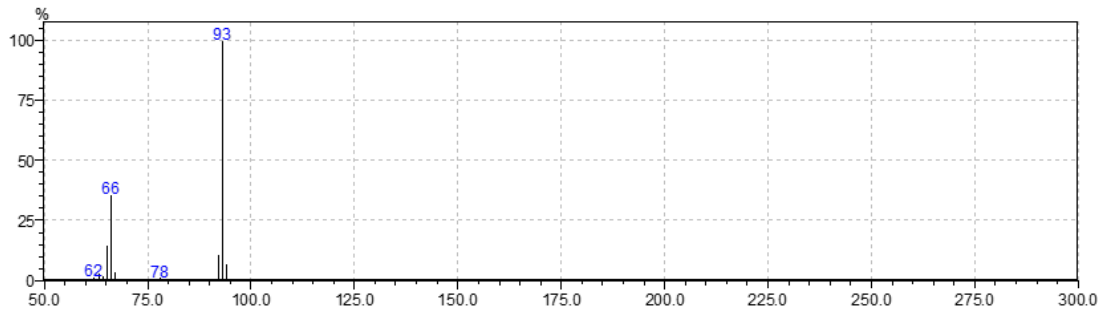
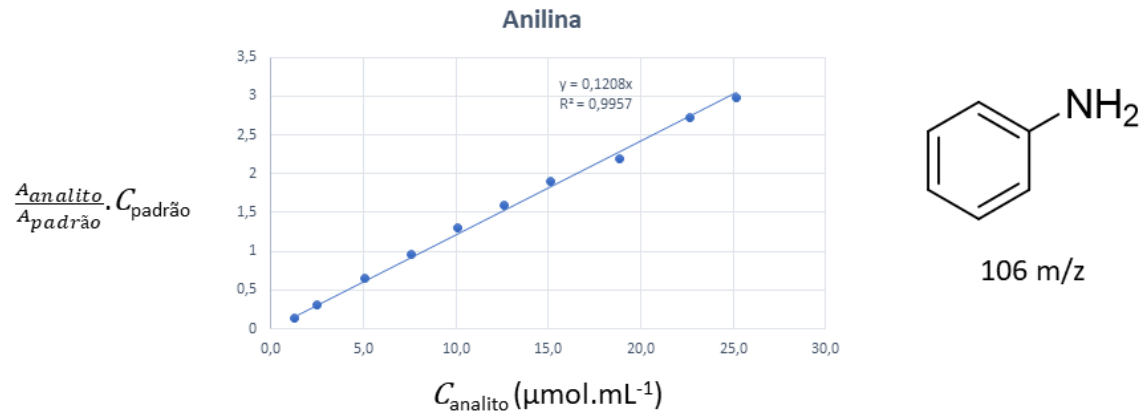


FIGURA A1.10. Curva Analítica para a Anilina e seu espectro de massas por IE

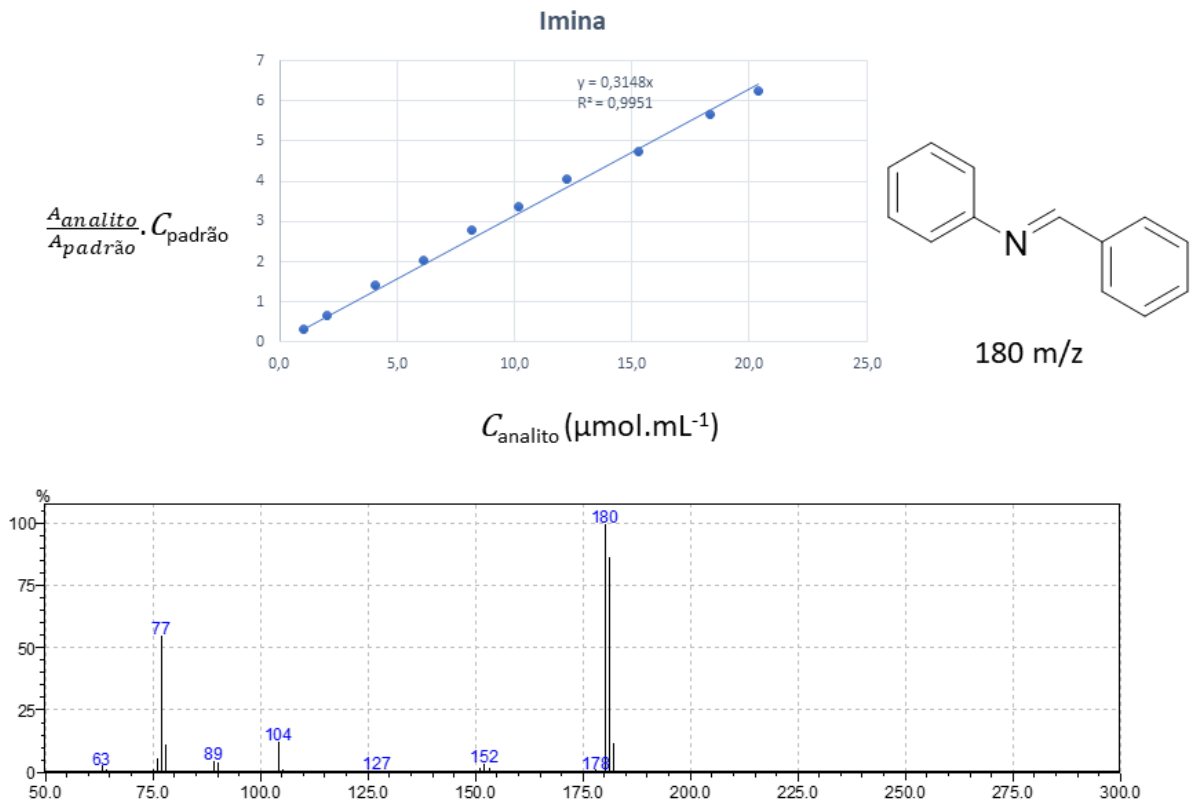


FIGURA A1.11. Curva Analítica para a Imina e seu espectro de massas por IE

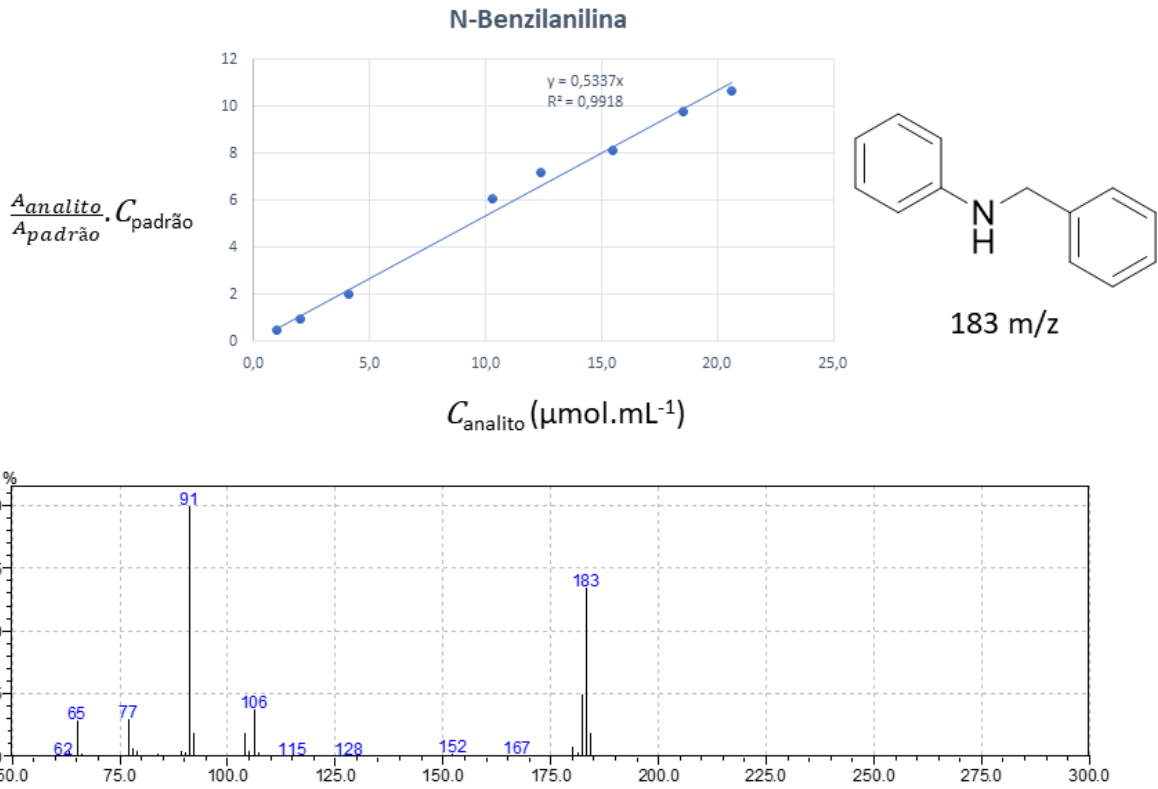


FIGURA A1.12. Curva Analítica para a N-Benzilanilina e seu espectro de massas por IE

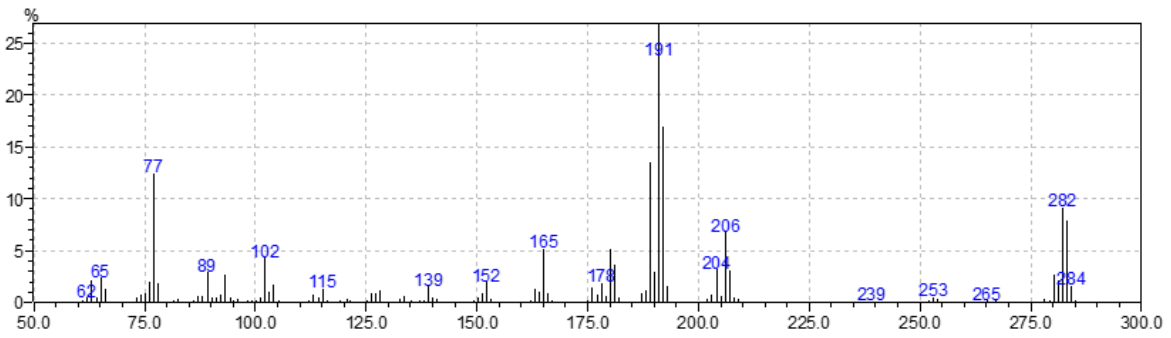
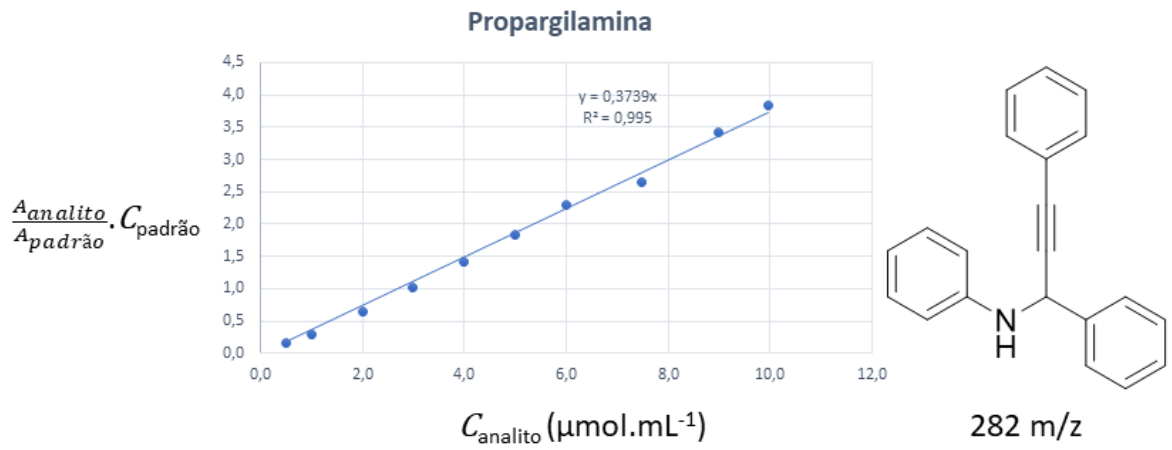


FIGURA A1.13. Curva Analítica para a Propargilamina e seu espectro de massas por IE

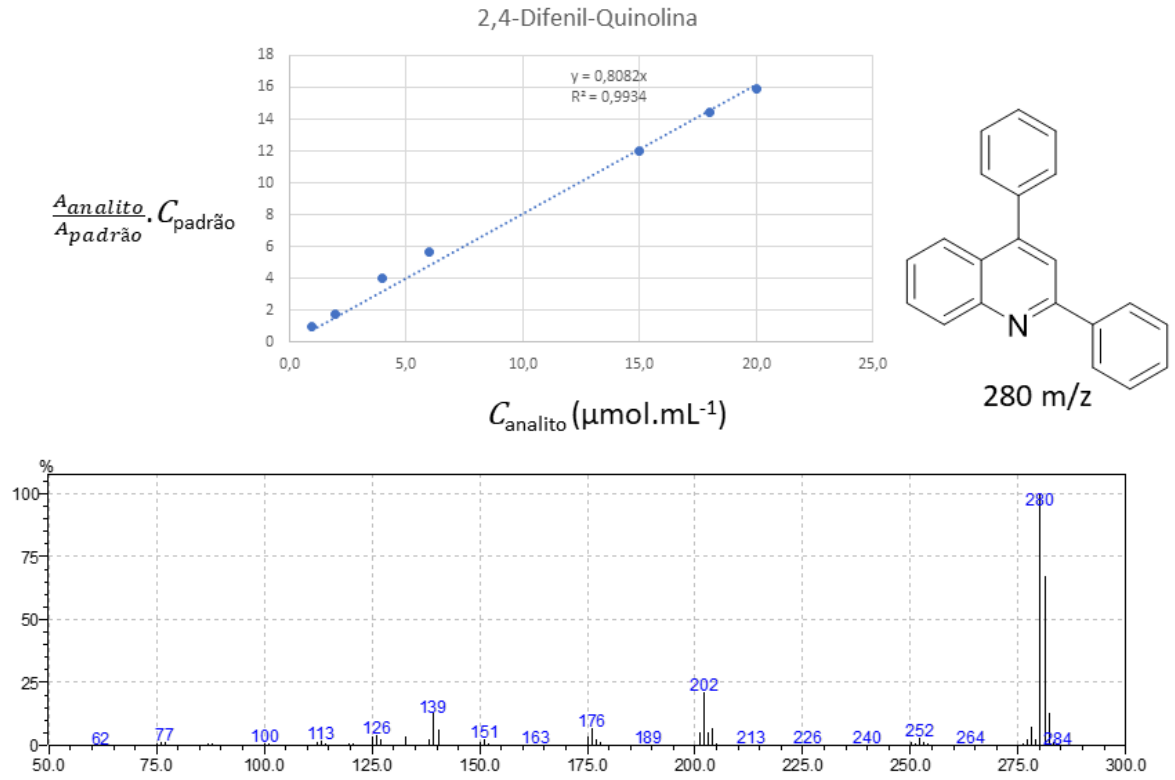


FIGURA A1.14. Curva Analítica para a 2,4-Difenilquinolina e seu espectro de massas por IE

Coordenadas das estruturas calculadas - Capítulo 2

FeCl3

Fe	0.02300400	1.32857000	0.36997400
Cl	-1.06017100	3.28502900	0.36997400
Cl	-1.06017100	-0.62788900	0.36997400
Cl	2.26096300	1.32857000	0.36997400

H2O

O	-0.65145000	1.27233100	0.00000000
H	0.31359100	1.30653100	0.00000000
H	-0.94134100	2.19342700	0.00000000

I

C	-2.47823000	1.33155500	-0.04974700
C	-1.07802800	1.31120500	-0.04871700
C	-0.37380600	2.51145100	-0.04921400
C	-1.07674800	3.73520300	-0.05073600
C	-2.48953000	3.74998600	-0.05171700
C	-3.18274000	2.54711700	-0.05122500
H	-3.02739700	0.39466900	-0.04938600
H	-0.54521500	0.36612400	-0.04754300
H	0.71251600	2.51190200	-0.04836700
H	-3.01001800	4.70186000	-0.05284400
H	-4.26780300	2.54381800	-0.05198400
C	-0.31708900	4.95704600	-0.05123200
H	0.77830400	4.87837900	-0.05075300
O	-0.84344200	6.09472400	-0.05210200
Fe	0.24157600	7.78442200	-0.05208600
Cl	1.50359300	7.46661800	1.80737800
Cl	1.50414000	7.46654500	-1.91110100
Cl	-1.11328600	9.59052800	-0.05220100

II

C	-1.41969900	0.59695400	0.00008600
C	-0.02187600	0.59006100	0.00066000
C	0.69706600	1.79536200	0.00015100
C	-0.00611100	3.00552100	-0.00094700
C	-1.40503800	3.01439900	-0.01154300
C	-2.11569800	1.81059400	-0.00102600
H	-1.96381700	-0.34345400	0.00049300
H	0.52014900	-0.35254900	0.00150600
H	0.55838700	3.93284900	-0.00131500
H	-1.93778000	3.96116400	-0.00239300
H	-3.20181900	1.81657500	-0.00147700
N	2.14052100	1.83979800	0.00072900
H	2.51531500	1.36351900	0.81774500
H	2.51598400	1.36334800	-0.81588200

III-a

C	-1.04002700	0.59459500	0.38567900
C	0.34744400	0.63485800	0.42419000
C	1.03251400	1.81598100	0.03228700
C	0.28898600	2.94871300	-0.39293400
C	-1.09834800	2.89344500	-0.42333100
C	-1.76425500	1.72004100	-0.03669000
H	-1.56352800	-0.30874800	0.68201500
H	0.92209200	-0.22669600	0.74733600
H	0.81822200	3.84761800	-0.69087700
H	-1.66734100	3.75867400	-0.74806300
H	-2.84908300	1.68246200	-0.06496400
C	3.68084400	1.86949100	0.07772400
C	2.43538700	1.85479200	0.05925600
Fe	5.59512100	1.78853900	0.06389700
Cl	6.61608400	-0.13828100	0.69193900
Cl	6.79661600	3.50728300	-0.80511800

III

C	-1.07179300	0.55469700	-0.00003300
C	0.32286900	0.54986200	0.00057000
C	1.03644200	1.76518900	0.00010000
C	0.32295100	2.98056100	-0.00098900
C	-1.07171400	2.97581800	-0.00158200
C	-1.77315900	1.76528200	-0.00110600
H	-1.61177100	-0.38749500	0.00033600
H	0.86947100	-0.38777000	0.00140000

H	0.86961100	3.91815900	-0.00135600
H	-1.61162800	3.91804600	-0.00241600
H	-2.85907800	1.76531600	-0.00157400
C	3.68045800	1.76508600	0.00121600
H	4.74755600	1.76504600	0.00167100
C	2.46739500	1.76513300	0.00070200

IV-a

C	-1.20657600	1.21763500	-0.32985800
H	-0.83746100	0.85233200	-1.28650100
H	-1.95872400	2.90351000	0.60991500
C	-1.34256100	3.41343700	-1.33352400
C	-0.34735800	3.25079200	-2.30754700
C	-2.21351400	4.51145400	-1.37112300
C	-0.24450100	4.18182700	-3.34107200
H	0.36430100	2.43369400	-2.24564900
C	-2.09370500	5.43717000	-2.40801600
H	-2.95603400	4.63272200	-0.58955900
C	-1.11954100	5.27267700	-3.39778300
H	0.53113200	4.06339900	-4.09136800
H	-2.76630000	6.28859200	-2.44026500
H	-1.03051200	5.99816900	-4.20064000
C	-1.31825600	0.24481500	0.73228600
C	-0.96048600	-1.08509100	0.41143800
C	-1.76087700	0.55302700	2.03940100
C	-1.04481400	-2.08875300	1.37152700
H	-0.61858400	-1.32401600	-0.59222200
C	-1.84410000	-0.46017800	2.98898300
H	-2.04651300	1.56778900	2.30253000
C	-1.48788700	-1.77581800	2.66209000
H	-0.76869100	-3.10745700	1.11872300
H	-2.18801600	-0.22305800	3.99078000
H	-1.55581300	-2.55684900	3.41376300
N	-1.51035100	2.48104300	-0.26967800
Cl	-2.84362100	3.87829100	2.03836600

IV

C	4.47000100	1.89072800	-0.76107800
C	3.10235000	2.14899400	-0.74363000
C	2.21914600	1.26581100	-0.08549200
C	2.74100700	0.15701600	0.61101600
C	4.11063700	-0.08222300	0.61054500
C	4.97491500	0.77527100	-0.08152300
H	5.14223900	2.55994900	-1.28838500
H	2.70786200	3.02093400	-1.25844000
H	2.08650400	-0.49427800	1.17540100
H	4.50537300	-0.93530100	1.15270600
H	6.04305300	0.57929300	-0.08341300
C	0.80824600	1.59580000	-0.11646300
H	0.57076700	2.63841700	-0.34691100
N	-0.19985400	0.80816600	0.11401900
C	-1.52158200	1.37672200	0.09263200
C	-2.01936900	1.96756600	-1.07400200
C	-2.30406400	1.29271200	1.24968600
C	-3.31292300	2.49177800	-1.07484100
H	-1.40980000	1.98475200	-1.97232000
C	-3.59390100	1.82463700	1.23902500
H	-1.90068800	0.81042600	2.13462600
C	-4.09935000	2.42464100	0.08036900
H	-3.70823300	2.94266200	-1.97987600
H	-4.20477600	1.76539700	2.13430800
H	-5.10700600	2.82862300	0.07400900
Fe	-0.34882400	-1.23995600	0.07291600
Cl	0.14314800	-1.98845400	2.17249500
Cl	-2.41724800	-1.90881800	-0.55077700
Cl	1.16426700	-1.93206200	-1.46819200

O2

O	-1.50080700	1.78092400	0.00000000
O	-2.71593400	1.78092400	0.00000000

TS1'

C	-2.79295500	1.90521100	-2.15467600
C	-1.80079200	1.74510200	-1.15040800

C	-0.42574600	1.91537600	-1.50878200
C	-0.10187000	2.41181400	-2.80884400
C	-1.08391500	2.57691300	-3.75616500
C	-2.43767200	2.29967700	-3.42583300
H	-3.82692700	1.68290900	-1.92232500
H	0.31007000	2.07838500	-0.72768000
H	0.93713100	2.62630900	-3.04007800
H	-0.83428200	2.92758600	-4.75277400
H	-3.20713300	2.40324200	-4.18441100
N	-2.15743400	1.26610100	0.08798300
C	-1.55445700	0.08248500	2.14753400
C	-2.62957500	-0.82362100	2.19262000
C	-0.77592900	0.28889100	3.29914500
C	-2.93832500	-1.48523500	3.37769700
H	-3.20475600	-1.02357200	1.29534600
C	-1.09518100	-0.36496900	4.48694500
H	0.06470800	0.97700600	3.26527900
C	-2.17754800	-1.25293400	4.52695100
H	-3.77076600	-2.18091600	3.40288700
H	-0.50451600	-0.18506000	5.37997400
H	-2.42220600	-1.76628200	5.45211600
C	-1.19473300	0.77054000	0.90799000
H	-0.22003200	1.25505800	0.91583400
C	0.02894500	-0.16382000	-1.46080400
H	0.45190600	-0.21535900	-2.44467400
C	-0.40733800	-2.01547400	0.30236900
C	-1.42393700	-2.91369600	-0.07554600
C	0.43829500	-2.34059600	1.37783900
C	-1.57771200	-4.12132200	0.60538800
H	-2.08933700	-2.65251500	-0.89232800
C	0.27550600	-3.54960600	2.05351000
H	1.21226300	-1.64377100	1.68246100
C	-0.73238800	-4.44232200	1.67261300
H	-2.36504700	-4.80721800	0.30689700
H	0.93153700	-3.79101600	2.88453500
H	-0.86053400	-5.37900800	2.20677900
C	-0.28705500	-0.75890400	-0.40136500
Fe	-4.00177600	1.71838700	0.86237700
Cl	-5.42315500	0.17328000	-0.05315900
Cl	-4.50399100	3.77842800	0.01128400
Cl	-4.27730400	1.95173300	3.10173400

TS1

C	-0.68498100	3.16343800	-1.16340600
C	-0.08570300	2.42566700	-0.13119600
C	-0.80836600	2.14985500	1.04050100
C	-2.11898100	2.60913900	1.17487500
C	-2.71817100	3.34177300	0.14341400
C	-1.99551500	3.62124600	-1.02176100
H	-0.12040300	3.36384500	-2.06801000
H	-2.66842500	2.40470000	2.08903000
H	-3.73632000	3.70306500	0.25294600
H	-2.45113700	4.19413800	-1.82379900
C	1.35945900	0.56162100	-0.30017400
H	0.55533800	0.06963800	0.24768700
C	0.91710800	0.12631600	-0.28947000
C	-0.21391300	-0.40367700	-2.10495700
C	-1.49389900	-0.94492400	-1.95843600
C	-1.68662700	-2.35138300	-1.98034600
C	-2.60693000	-0.07934400	-1.78502200
C	-2.96619600	-2.87221300	-1.83524200
H	-0.82940600	-3.00299800	-2.11416800
C	-3.87861300	-0.61860400	-1.63943700
H	-2.44507100	0.99274900	-1.75078500
C	-4.05938800	-2.00912400	-1.66672300
H	-3.11943500	-3.94640100	-1.85275500
H	-4.73097800	0.03856400	-1.50022500
H	-5.05682300	-2.42340300	-1.55363800
C	2.66185300	-0.13668000	-0.06387000
C	2.70574800	-1.06050200	0.99329100
C	3.80901200	0.06839500	-0.84319600
C	3.88850100	-1.73878500	1.29124800
H	1.81718800	-1.23627400	1.59421400
C	4.98702800	-0.61696600	-0.55085000
H	3.79379100	0.76571700	-1.67298600
C	5.03183200	-1.51949400	0.51627100
H	3.91531200	-2.43778500	2.12178500

H	5.87169300	-0.43828800	-1.15378900
H	5.95253000	-0.04904500	0.74270300
N	1.24408000	1.93606600	-0.29742000
H	1.68274500	0.52570500	-2.67710600
H	-0.33066600	1.60301900	1.84810200
Fe	2.60715500	3.28649900	-0.67860900
Cl	2.95708600	2.95434500	-2.96210800
Cl	4.52707700	3.00985900	0.51766600
Cl	1.85412800	5.40659300	-0.32172700

TS2

C	-0.92889600	1.37671100	-0.24266800
H	-0.83119300	1.07472600	-1.27983900
H	-2.01403900	2.99285900	0.61041800
C	-1.04890400	3.64935400	-1.16341900
C	-0.23430300	3.36122900	-2.27023700
C	-1.71194500	4.88411200	-1.06748100
C	-0.10688400	4.30291200	-3.29079800
H	0.32744400	2.43666900	-2.33107100
C	-1.57144000	5.81287500	-2.09494400
H	-2.33493600	5.09066700	-0.20427100
C	-0.77120800	5.52972100	-3.20816700
H	0.53037600	4.08171000	-4.14112600
H	-2.08921800	6.76411500	-2.02300500
H	-0.66145200	6.26231700	-4.00169000
C	-1.47366200	0.36494800	0.65317100
C	-1.56829600	-0.94954800	0.14524800
C	-1.88333800	0.63462300	1.97235400
C	-2.09490600	1.96831400	0.93012700
H	-1.23357600	-1.16287100	-0.86655600
C	-2.40852900	-0.39307900	2.75232200
H	-1.80317100	1.63014900	2.38647700
C	-2.51571300	-1.68947900	2.23838200
H	-2.17796900	-2.97389500	0.52999800
H	-2.73399400	-0.17773200	3.76470400
H	-2.92503100	-2.48417300	2.85513900
C	1.09287100	1.28465300	0.08606600
C	1.68465200	0.24148700	-0.24282700
C	2.27247000	-0.98876300	-0.57474100
C	2.94080400	-1.16447400	-1.81186800
C	2.17126500	-2.07385600	0.33284700
C	3.48903600	-2.40157300	-2.12957900
H	3.02095100	-0.32687700	-2.49693700
C	2.72317700	-3.30544600	-0.00133600
H	1.66004500	-1.92780200	1.27853200
C	3.38051300	-3.47059400	-1.22826000
H	4.00339400	-2.53837300	-3.07542100
H	2.64647900	-4.13765000	0.69110500
H	3.81227100	-4.43402400	-1.48229800
N	-1.17746500	2.73830600	-0.05373900
Fe	0.75782800	3.06081900	0.91471400
Cl	0.62250700	2.85820100	3.15381700
Cl	2.08236000	4.73417400	0.18207600
Cl	-3.49933600	3.56834600	1.58568400

TS3

C	-3.33420000	0.36807300	-2.33668300
C	-2.19078500	-0.01466700	-3.04180800
C	-0.95972400	-0.10176800	-2.38498900
C	-0.87381100	0.19901800	-1.02216200
C	-2.01657100	0.58496000	-0.31971000
C	-3.25309600	0.66511200	-0.97345400
H	-4.29342300	0.41647600	-2.84502000
H	-2.26419400	-0.25715500	-4.09770700
H	-0.07348700	-0.41335400	-2.92997100
H	0.07469800	0.11383700	-0.50076700
H	-1.95432000	0.77530400	0.74772400
C	-4.48890300	1.09878200	-0.21191700
H	-5.36219000	0.99393500	-0.86878000
C	-5.61706600	0.70592300	1.99537700
C	-6.08463200	0.43088400	3.33297600
C	-5.16107100	0.46507000	4.39349600
C	-7.42847200	0.09951600	3.58377300
C	-5.58004700	0.15783600	5.68826500
H	-4.12149400	0.69447600	4.18637800
C	-7.83836600	-0.20444800	4.87770900
H	-8.13307500	0.05506100	2.75935500
C	-6.91523500	-0.17514300	5.93229500
H	-4.86078700	0.26569600	6.50132400

H	-8.87150900	-0.48003100	5.06586500
H	-7.23764200	-0.42081500	6.93980700
N	-4.33485500	2.51092100	0.15849900
H	-3.38014000	2.85047800	0.12646900
C	-5.15047600	3.07820900	1.07825800
C	-4.72123300	4.17788400	1.86866600
C	-6.43635800	2.48805900	1.32199500
C	-5.55560600	4.68753300	2.83864100
H	-3.73124800	4.59529400	1.70913600
C	-7.29470000	3.10023300	2.29120300
H	-6.91370900	1.94061400	0.51393900
C	-6.85504400	4.14763200	3.05987700
H	-5.21288800	5.51573100	3.45178200
H	-8.29193100	2.69664200	2.42754300
H	-7.49464100	4.58282300	3.82044600
C	-4.83641000	0.28703200	1.04956500
Fe	-4.15998600	-1.64390000	1.43416300
Cl	-3.79660700	-2.70121700	-0.54945900
Cl	-5.67145500	-2.87891300	2.61917800
Cl	-2.27313100	-1.28134300	2.69990700

V'

C	-1.47548300	2.55637300	-2.41378200
C	-0.46097500	1.89771300	-1.63351000
C	0.83634700	1.49573100	-2.31219400
C	0.88977400	1.71024100	-3.79316700
C	-0.10524400	2.32876600	-4.45775600
C	-1.29426900	2.75684500	-3.74847700
H	-2.40160300	2.84711000	-1.93915400
H	1.59123800	2.18506700	-1.87845700
H	1.78482200	1.36410300	-4.30286500
H	-0.04139900	2.49937300	-5.52755800
H	-2.08823900	3.23505500	-4.31498300
N	-0.62019800	1.61642200	-0.36459800
C	-0.18515800	0.25821400	1.60322200
C	-1.34481200	-0.53123000	1.52737900
C	0.40543300	0.49976900	2.84753200
C	-1.90448200	-1.07145200	2.68602100
H	-1.80211100	-0.72351700	0.56169400
C	-0.14988500	-0.04680300	4.00421500
H	1.29371200	1.12277700	2.91198800
C	-1.30498800	-0.83256300	3.92440500
H	-2.80921500	-1.66719300	2.61967500
H	0.30559000	0.15389600	4.96910300
H	-1.74286400	-1.24519200	4.82822000
C	0.42023700	0.80758600	0.32831500
H	1.23554300	1.50182500	0.58877900
C	1.20600900	0.09233000	-1.87524800
H	1.62663300	-0.58748400	-2.60914900
C	1.28562300	-1.64006600	-0.11597200
C	0.78062500	-2.75130900	-0.81187600
C	2.07184700	-1.85963300	1.02788600
C	1.05686700	-0.40501500	-0.37748100
H	0.15120300	-2.59073800	-1.68234700
C	2.34916400	-3.15692100	1.46071700
H	2.47138000	-1.01424000	1.57822900
C	1.84057200	-4.25700200	0.76138000
H	0.65042600	-4.89750200	-0.92218600
H	2.96037100	-3.30886900	2.34560800
H	2.04996100	-5.26595800	1.10450500
C	0.99362700	-0.26999200	-0.60529800
Fe	-2.12743300	2.35535600	0.83091000
Cl	-3.98806400	1.40587600	-0.11448900
Cl	-1.98469600	4.57541400	0.21674600
Cl	-2.42588800	2.50197200	3.07402000

V-a

C	-1.16184100	-0.17641200	-0.21740000
H	-1.62811000	-0.11557100	-1.20661700
H	-1.54997700	1.51330300	0.94053900
C	-0.90593600	2.26084900	-0.82839900
C	-0.24651500	2.03447700	-2.04131200
C	-1.58649600	3.46058600	-0.59842200
C	-0.29000200	3.01192800	-3.03535100
H	0.31643100	1.12074200	-2.19671500
C	-1.61422000	4.43665300	-1.59552600
H	-2.07287000	3.63636300	0.35615800
C	-0.97119600	4.21418700	-2.81709900
H	0.02447200	2.83804400	-3.97521800

H	-2.13904200	5.36946800	-1.41473300
H	-0.99364000	4.97524100	-3.59087400
C	-2.15391100	-0.80258800	0.74901800
C	-3.52377500	-0.68940800	0.47000400
C	-1.73515100	-1.42307700	1.93301700
C	-4.46808900	-1.19609200	1.36594500
H	-3.85125800	-0.21140000	-0.45012400
C	-2.68175000	-1.92938600	2.82697000
H	-0.67706900	-1.51705400	2.15110300
C	-4.04729300	-1.81499300	2.54772600
H	-5.52679400	-1.11153000	1.13976900
H	-2.35016700	-2.41026200	3.74229300
H	-4.78021400	-2.21107400	3.24441400
C	0.11872400	-0.87354900	-0.31661000
C	1.22683600	-1.37093200	-0.34579100
C	2.52748000	-1.95194200	-0.33826800
C	3.48638000	-1.56204900	-1.29322800
C	2.86526500	-2.90028900	0.64722300
C	4.76170500	-2.12323400	-1.26434800
H	3.22798300	-0.81255200	-2.03313200
C	4.14355200	-3.45491400	0.66720300
H	1.22846500	-3.17956700	1.39255200
C	5.09226600	-3.06912800	-0.28693300
H	5.50109500	-1.81629700	-1.99779800
H	4.40287700	-4.18149000	1.43124000
H	6.08894000	-3.50015400	-0.26511500
N	-0.87260400	1.26040100	0.21931900
Fe	1.02236200	1.37203900	1.25222600
Cl	1.61418300	-0.14790700	2.83393700
Cl	2.71239500	1.80213800	-0.19577500
Cl	0.36650900	3.24643100	2.39413200

V

C	-0.99023900	2.63288600	-0.30557300
C	-0.35073500	1.75538600	0.59164400
C	-1.06494200	1.28967600	1.71373000
C	-2.38272100	1.69094700	1.92927300
C	-3.01239700	2.56029900	1.03055800
C	-2.30684000	3.03349100	-0.08222200
H	-0.44886900	2.98534500	-1.17569900
H	-2.91418400	1.33541100	2.80721300
H	-4.03698400	2.87594100	1.20307100
H	-2.78338600	3.71234500	-0.78324300
C	1.12799500	-0.10707500	0.27725000
H	0.45841300	-0.59031400	0.99210700
C	0.57929200	-0.50475100	-1.17516100
C	-0.59621600	-0.98304600	-1.28264300
C	-1.89838600	-1.43722400	-1.28840700
C	-2.17938200	-2.83398300	-1.37259100
C	-2.97015500	-0.49610800	-1.21357300
C	-3.49545800	-3.26575600	-1.38728000
H	-1.35525200	-3.53737600	-1.42722300
C	-4.27902100	-0.95096200	-1.23548200
H	-2.73965900	0.56005900	-1.12608700
C	-4.54034200	-2.32773900	-1.32207100
H	-3.72064800	-4.32506300	-1.45099700
H	-5.09984900	-0.24392600	-1.17672900
H	-5.56902100	-2.67567900	-1.33551500
C	2.52181800	-0.65743300	0.51244500
C	2.84891100	-1.01016900	1.83020400
C	3.48071200	-0.81658500	-0.49439100
C	4.11722100	-1.49966200	2.13997400
H	2.11374700	-0.88068300	2.62047200
C	4.74833800	-1.31618100	-0.18612600
H	3.26723900	-0.52448700	-1.51585800
C	5.07075500	-1.65690500	1.12874600

C	-2.73750900	0.99540300	-0.12704200
C	-2.09728200	2.21525600	-0.38754200
C	-2.88062000	3.37734300	-0.59633200
C	-4.28044700	3.28813500	-0.54606800
C	-4.89549200	2.06158100	-0.28508400
H	-4.61237900	-0.04189600	0.13488800
H	-2.12795300	0.10850400	0.02916600
H	-4.88182200	4.17811700	-0.71468700
H	-5.97988900	2.00944400	-0.24494400
C	-0.65361800	2.34719400	-0.48405800
C	-0.02344000	3.54154200	-0.57049400
C	-0.85049100	4.82986700	-0.49507600
H	-0.83904100	5.17781700	0.55685200
N	-2.22774800	4.55359000	-0.92806600
C	-0.31535800	5.96835100	-1.35571000
C	-0.11601000	7.23840700	-0.80719800
C	-0.04912000	5.76416400	-2.71632900
C	0.35322300	8.29230900	-1.59974100
H	-0.31951700	7.40483800	0.24836700
C	0.42120800	6.81020500	-3.51000100
H	-0.20692800	4.77874900	-3.14496900
C	0.62531300	9.07886400	-2.95274800
H	0.50668700	9.27345800	-1.15952000
H	0.63294100	6.63767900	-4.56137700
H	0.99418500	8.89264300	-3.57039800
H	-0.06540200	1.43356500	-0.44430900
C	1.45312400	3.63257100	-0.61466100
C	2.14727800	4.62934200	0.09739200
C	2.20759700	2.70806000	-1.36176700
C	3.54142700	4.68596700	0.07954600
H	1.59671900	5.36229400	0.67707200
C	3.60195600	2.76458700	-1.38079000
H	1.69243200	1.95553600	-1.95137300
C	4.27709600	3.75392900	-0.65891500
H	4.05336900	5.46134100	0.64243200
H	4.16050600	2.04405200	-1.97167900
H	5.36182300	3.80357900	-0.67892800
H	-2.80990000	5.38017800	-0.96744700

VI-a

C	1.92098800	-0.03238400	-3.61193300
C	3.17473400	-0.24854100	-4.18424800
C	4.22762100	-0.73724800	-3.40117900
C	4.01982400	-1.00415000	-2.04624700
C	2.76349800	-0.78450000	-1.47214900
C	1.71026200	-0.29946100	-2.25293300
H	1.09949800	0.33623900	-4.22010000
H	3.32746800	-0.04808800	-5.24061400
H	5.20088200	-0.91617600	-3.84881500
H	4.82749600	-1.39628500	-1.43553300
H	2.60482200	-1.01610400	-0.42382100
C	0.33756200	-0.01578300	-1.66308200
H	-0.41786100	-0.33005900	-2.38962200
C	-0.20254800	-0.77443000	0.81506000
C	-0.53122300	-0.83181400	2.18338200
C	0.38676800	-1.37156000	3.11396000
C	-1.78929200	-0.34799600	2.61359300
C	0.04166500	-1.42352800	4.45968000
H	1.33415600	-1.76454600	2.76132900
C	-2.11190900	-0.39701200	3.96450800
H	-2.47827100	0.06479900	1.88434100
H	-1.20175500	-0.93602600	4.88490400
H	0.73486000	-1.84850400	5.17838800
H	-3.07244500	-0.02268800	4.30379700
H	-1.46457600	-0.98027000	5.93764800
N	0.19327300	1.40733400	-1.40153500
H	1.05688800	1.82955400	-1.07875100
C	-0.95459200	1.92918100	-0.79419500
C	-0.85641300	3.12047900	-0.04774600
C	-2.21147200	1.30302400	-0.91332600
C	-1.98379100	3.66954700	0.55902600
H	0.10941300	3.60905300	0.05491000
C	-3.33317300	1.86223400	-0.29885300
H	-2.31913900	0.38129200	-1.47403300
C	-3.23124300	3.04326800	0.44299000
H	-1.88558200	4.58678000	1.13250800
H	-4.29261500	1.36302900	-0.39992600
H	-4.10722900	3.46971700	0.92158000
C	0.05947100	-0.81101300	-0.39906100
Fe	-0.12914900	-2.96763200	-0.49024200

VI

C	-0.31285400	3.06452300	1.00547600
C	-0.19488400	1.62391000	1.00018300
C	-1.40733800	0.85486600	0.50816800
C	-2.21900400	1.59307300	-0.52632600
C	-2.16645900	2.93728200	-0.61268600
C	-1.24773300	3.67668400	0.22659000
H	0.42421300	3.65665900	1.53194400
H	-2.90364600	1.01255100	-1.13421800
H	-2.79688300	3.47759700	-1.31136700
H	-1.26238600	4.76210700	0.18618100
C	1.18707600	-0.38119100	1.14859600
H	1.45744600	-0.84998700	2.10132500
C	0.04386200	-1.13997700	0.54067600
C	-1.13995100	-0.61037800	0.21368700
C	-2.22490500	-1.43559400	-0.37600300
C	-3.54682400	-1.34584800	0.09707200
C	-1.94286900	-2.34174800	-1.41309300
C	-4.55285700	-2.15141800	-0.44035700
H	-3.79230500	-0.65581300	0.89964800
C	-2.94929300	-3.14732500	-1.95040500
H	-0.93264600	-2.39975600	-1.80767200
C	-4.25797100	-3.05571600	-1.46603600
H	-5.56562700	-2.07476800	-0.05544500
H	-2.71235700	-3.83895300	-2.75374200
H	-5.04163000	-3.67889400	-1.88659100
C	2.40869200	-0.45295400	0.22731600
C	3.44746100	-1.34689300	0.50676200
C	2.47716400	0.34962300	-0.91845900
C	4.53995800	-1.44832000	-0.35839800
H	3.41326100	-1.94688200	1.41122200
C	3.57215100	0.25596600	-1.77883700
H	1.68445900	1.06100500	-1.13110600
C	4.60553700	-0.64536800	-1.50123800
H	5.34590400	-2.13920100	-0.12922100
H	3.62421600	0.89323300	-2.65660400
H	5.46159800	-0.71345000	-2.16617400
N	0.88598200	1.03802100	1.44503400
H	0.23904700	-2.19541300	0.37323100
H	-2.05437000	0.89793300	1.41284000
Fe	2.29863400	1.95555800	2.58374000
Cl	3.35353200	3.44539100	1.22707600
Cl	3.63370000	0.38059300	3.52477600
Cl	1.12060200	3.05927500	4.20243200

VII-a

C	1.49236100	-0.69456200	-3.76150400
C	2.69484300	-1.02455400	-4.39058300
C	3.87995400	-1.07561700	-3.64989400
C	3.85992800	-0.79211700	-2.28075400
C	2.65869600	-0.45533700	-1.65430200
C	1.46879100	-0.41677200	-2.39131300
H	0.56674800	-0.68532000	-4.33093700
H	2.70310700	-1.25933700	-5.45076900
H	4.81247600	-1.34930000	-4.13475900
H	4.77279000	-0.85081500	-1.69597300
H	2.63721900	-0.27256300	-0.58462800
C	0.16887300	-0.02659100	-1.71241500
H	-0.66954000	-0.24706600	-2.38982500
C	-0.93441500	-0.05446600	0.49833500
C	-1.27215400	-0.56628100	1.85271600
C	-0.25234600	-0.74674500	2.79808500
C	-2.59021900	-0.91285900	2.19249900
C	-0.54547700	-1.26494900	4.06229100
H	0.77076000	-0.50897200	2.52791800
C	-2.88135200	-1.42860800	3.45406300
H	-3.38063500	-0.82197600	1.45188100
C	-1.85873400	-1.60368000	4.39405500
H	0.25701700	-1.41797300	4.77760100
H	-3.89995200	-1.71702700	3.69660700
H	-2.08477900	-2.01746500	5.37242400
N	0.21669300	1.44951200	-1.53901300
H	0.97365100	1.93112200	-2.01553300
C	-0.50690100	2.10525600	-0.66045500
C	-0.27795500	3.48746800	-0.38614500

C	-1.55979200	1.32682300	0.06603500
C	-1.00247900	4.10639100	0.59244700
H	0.49215200	4.01719900	-0.93835900
C	-2.26514200	2.10726500	1.12789300
H	-2.32693700	1.05812400	-0.68499200
C	-2.00579300	3.41224500	1.36265500
H	-0.81119500	5.15362200	0.80813500
H	-3.02486100	1.58708200	1.69760900
H	-2.54782000	3.95478200	2.12983100
C	-0.14127700	-0.69248300	-0.37602400
Fe	0.43887700	-2.64038300	-0.02441700
Cl	0.69422700	-3.65890400	-2.06743800
Cl	-1.12961700	-3.89414700	1.08037900
Cl	2.41021300	-2.60001800	1.17657700

61

C	-4.31522200	0.94064600	-0.10320700
C	-2.92783600	1.00964000	0.02161500
C	-2.22620800	2.19121000	-0.25226800
C	-2.95937400	3.34517000	-0.63339100
C	-4.35261000	3.26670000	-0.77438600
C	-5.02233900	2.07269600	-0.51454300
H	-4.83640000	0.01435200	0.11616700
H	-2.37284500	0.13288200	0.33780200
H	-4.90675200	1.15055100	-1.08085900
H	-6.10258300	2.03361800	-0.62230200
C	-0.75795500	2.31187900	-0.16722500
C	-0.19469200	3.53691300	-0.17085300
H	0.88382400	3.64854400	-0.51451500
C	-1.01275300	4.80971600	-0.22970400
H	-1.19935500	5.15788500	0.80627700
N	-2.27195700	4.51750100	-0.91957100
C	-0.27111800	5.92105500	-0.95907700
C	0.23308800	7.02012600	-0.25871800
C	-0.06121100	5.83855600	-2.34188300
C	0.93984500	8.02425900	-0.92574600
H	0.07009400	7.09269100	0.81384900
C	0.64017600	6.84074100	-3.01036200
H	-0.45851600	4.98507000	-2.88246900
C	1.14415600	7.93670100	-2.30320800
H	1.32468800	8.87445400	-0.36999600
H	0.79622700	6.76756900	-4.08288100
H	1.69046100	8.71747300	-2.82435100
C	0.10375200	1.09977500	-0.09973500
C	1.12704600	1.00716600	0.85663400
C	-0.05552200	0.04395800	-1.01350000
C	1.97237000	-0.10208900	0.89477800
H	1.24675300	1.80844700	1.57962100
C	0.78942600	-1.06426300	-0.97622700
H	-0.84085900	0.10313000	-1.76054300
C	1.80684000	-1.14192100	-0.02178200
H	2.75542200	-0.15673400	1.64561100
H	0.65580500	-1.86665500	-1.69607800
H	2.46211600	-2.00743500	0.00905800
H	-2.85788400	5.33202500	-1.04989500

VIII'

C	-3.78363000	0.87771700	0.73869600
C	-2.43920200	0.74949800	0.45883100
C	-1.70078300	1.86021600	-0.03041800
C	-2.36277100	3.11127600	-0.22921500
C	-3.74929200	3.21423800	0.06481800
C	-4.44212800	2.11931200	0.53806600
H	-4.34530700	0.02701100	1.11287400
H	-1.92966100	-0.19939400	0.60548700
H	-4.23535000	4.17223500	-0.09051600
H	-5.50144800	2.20384300	0.76218600
C	-0.32915700	1.79795700	-0.37257200
C	0.33773700	2.90757800	-0.85596700
C	-0.40883000</		

H	-0.39039100	8.09963400	-3.40805100
H	2.96169300	7.37790900	-0.80443000
H	1.79461900	8.82615100	-2.45982600
H	0.19569200	0.84946500	-0.28939100
C	1.75622200	2.77208500	-1.28689300
C	2.16339400	3.16838400	-2.57210500

57

C	-3.91371900	0.83367500	0.53260400
C	-2.57092500	0.68113400	0.26297900
C	-1.77563800	1.79402000	-0.12016200
C	-2.40623100	3.07465900	-0.25746100
C	-3.79103200	3.19938700	0.03682300
C	-4.52773500	2.10486600	0.42767700
H	-4.50773200	-0.02832200	0.82085500
H	-2.11387800	-0.29949300	0.32846700
H	-4.23796300	4.18265900	-0.06711200
H	-5.58610100	2.21058400	0.64673700
C	-0.37809600	1.71978900	-0.42826700
C	0.25109900	2.86841600	-0.86346100
H	1.30198800	2.82511400	-1.12390600
C	-0.45776700	4.09799900	-0.96622700
N	-1.74545100	4.19257900	-0.66563500
C	0.22339600	5.33881200	-1.42523800
C	-0.53594800	6.38409700	-1.97831700
C	1.61383800	5.50577000	-1.31660300
C	0.07818400	7.55266500	-2.42095500
H	-1.61026000	6.26000600	-2.05418500
C	2.22741600	6.67861800	-1.75612300
H	2.22323600	4.73135600	-0.86212800
C	1.46338700	7.70494100	-2.31383900
H	-0.52432800	8.34649600	-2.85296500
H	3.30284200	6.79212800	-1.65566600
H	1.94193800	8.61686300	-2.65858900
C	0.40472400	0.46169400	-0.30528900
C	0.43940900	-0.25766300	0.90064500
C	1.16752800	-0.00134300	-1.38884600
C	1.21349800	-1.41175400	1.01628800
H	-0.12951700	0.10233000	1.75218100
C	1.93747300	-1.15854900	-1.27357100
H	1.14094300	0.54448900	-2.32727400
C	1.96252400	-1.86751100	-0.07090200
H	1.23564600	-1.95189600	1.95815000
H	2.51498100	-1.50772500	-2.12440900
H	2.56247100	-2.76809100	0.01932300

Transferência de Hidreto

TS5

C	-6.49041900	5.52116000	-1.95946500
C	-5.67396900	4.42953300	-1.68822200
C	-4.33891700	4.60456400	-1.27532100

Estruturas otimizadas nos cálculos de DDP em acetonitrila para etapas de oxidação

Cl-

Cl	-0.38003000	0.35022400	0.00000000
----	-------------	------------	------------

FeCl3

Fe	-0.01091200	1.32857000	0.36997400
Cl	-1.05377700	3.37634200	0.36997400
Cl	-1.05377700	-0.71920200	.36997400
Cl	2.28209100	1.32857000	0.36997400

FeCl2

Fe	-0.69484100	1.32857000	0.36997400
Cl	-0.69484100	3.63826600	0.36997400
Cl	-0.69484100	-0.98112600	0.36997400

42

C	-1.27058600	1.25415500	-0.38078700
H	-0.96568300	0.86364700	-1.36126800
C	-1.38312700	3.40266000	-1.28070400

C	2.70777500	2.20419100	-0.42438400
C	3.48675800	3.00341700	-2.98116300
H	1.43864500	3.61001300	-3.24882200
C	4.03475000	2.04245900	-0.83199800
H	2.40824900	1.90579700	0.57649200
C	4.42896500	2.44266200	-2.11172200
C	-3.85938900	5.93237300	-1.10321500
C	-4.68572400	7.03353900	-1.38829000
C	-5.98786700	6.82517100	-1.81849000
H	-7.51882900	5.36479100	-2.26840500
H	-6.06914300	3.42487500	-1.78248100
H	-4.31038400	8.03987700	-1.23517200
H	-6.62704800	7.67988700	-2.01455100
C	-3.43040300	3.50530500	-0.97904900
C	-2.19089600	3.77255100	-0.47865500
H	-1.49963900	2.96324400	-0.27531800
C	-1.73916300	5.12900100	-0.15191600
H	-1.90485000	5.17231900	1.11268600
N	-2.56926700	6.13890100	-0.65793200
C	-0.25264400	5.39781400	-0.23264500
C	0.61922800	4.63628500	0.56135800
C	0.27385200	6.38835600	-1.06954900
C	1.99347300	4.86702700	0.52513000
H	0.22210600	3.86436400	1.21553700
C	1.65142000	6.62390400	-1.09933100
H	-0.38126000	6.97227700	-1.70743000
C	2.51417900	5.86876900	-0.30242000
H	2.65645300	4.27181200	1.14600400
H	2.04692900	7.39980000	-1.74870700
H	3.58356000	6.05557200	-0.32601200
C	-3.81872200	2.09012400	-1.21492200
C	-3.72406800	1.16422900	-0.16282900
C	-4.25122300	1.64794000	-2.47693400
C	-4.05913300	-0.17629600	-0.36734600
H	-3.41376500	1.50547900	0.81960900
C	-4.57640500	0.30575400	-2.68160700
H	-4.31674800	2.35421100	-3.29931600
C	-4.48470000	-0.60951000	-1.62673000
H	-3.99260100	-0.87901100	0.45835200
H	-4.89950500	-0.02582800	-3.66411300
H	-4.74449100	-1.65195000	-1.78624300
H	-2.29379100	7.09550100	-0.46637900
C	-2.18203500	5.44677900	2.51210300
H	-1.15416200	5.20519500	2.79662600
C	-3.16615100	4.37753600	2.74091900
C	-2.78022600	3.22027200	3.43749900
C	-4.45638400	4.45223500	2.18711500
C	-3.68883200	2.17773400	3.62378300
H	-1.77986800	3.15239000	3.85713900
C	-5.35751900	3.40790800	2.36652600
H	-4.75068000	5.32709400	1.61593200
C	-4.97948400	2.27193100	3.09088900
H	-3.39300300	1.29662600	4.18514200
H	-6.35235400	3.47982500	1.93891800
H	-5.68494800	1.45846100	3.23143000
C	-0.30285200	3.34330500	-2.18227400
C	-2.31870200	4.44556400	-1.40554600
C	-0.18565600	4.29060100	-3.20223500
H	0.45723100	2.57669300	-2.06594500
C	-2.20467800	5.37858500	-2.43668800
H	-3.13662100	4.50218700	-0.69348100
C	-1.13764100	5.30627200	-3.34030600
H	0.65790900	4.23911900	-3.88483300
H	-2.94378400	6.16918600	-2.52926700
H	-1.04158900	6.04142600	-4.13361900
C	-1.35628300	0.25846700	0.69571000
C	-1.06587700	-1.08509400	0.39982400
C	-1.71941400	0.60696300	2.01098700
C	-1.13662500	-2.06298300	1.39454300
H	-0.78405700	-1.36098600	-0.61314900
C	-1.79032000	-0.36961200	3.00153900
H	-1.94258200	1.64391200	2.23920800
C	-1.49914000	-1.70716800	2.69690200
H	-0.90996600	-3.09730000	1.15413000
H	-2.07138000	-0.09322600	4.01351900
H	-1.55481500	-2.46530100	3.47251600
N	-1.54685000	2.49668500	-0.21257100

73

C	-1.50440300	0.80050500	-0.75567700
---	-------------	------------	-------------

H	3.78299700	3.31354000	-3.97906000
H	4.75917800	1.60972300	-0.14795700
H	5.46020700	2.31977800	-2.42946500

N	-2.53844500	6.76030000	2.48683000
C	-1.54554600	7.71045500	2.10419300
C	-0.19244700	7.60046300	2.46422000
C	-1.96068800	8.79927000	1.31569800
C	0.72888300	8.54250400	2.01022200
H	0.14465900	6.79208500	3.10321900
C	-1.03210000	9.73687400	0.86465700
H	-3.01410800	8.90084300	1.07182000
C	0.31842700	9.60847100	1.20241300
H	1.77275900	8.44349400	2.29155000
H	-1.36819000	10.57114400	0.25622100
H	1.04268800	10.33683600	0.85057000
Fe	-4.11881600	7.54242400	3.40688300
Cl	-5.02099200	6.21577400	5.03672900
Cl	-3.39103000	9.47068700	4.40720400
Cl	-5.63813200	8.04293100	1.72408600

49

C	0.52513	1.95106	1.19200
H	1.56705	2.09821	0.88053
H	0.55061	1.53712	2.21273
C	-0.19415	3.28145	1.19179
C	-0.94513	3.69422	2.29921
C	-0.13428	4.11401	0.06370
C	-1.62044	4.91986	2.28612
H	-1.00050	3.05543	3.17717
C	-0.80889	5.33621	0.04580
H	0.44374	3.79679	-0.80026
C	-1.55383	5.74290	1.15919
H	-2.19653	5.22840	3.15378
H	-0.75135	5.97277	-0.83255
H	-2.07651	6.69496	1.14712
C	0.30180	-0.29433	0.13721
C	-0.51747	-1.21988	-0.54669
C	1.53664	-0.74400	0.64639
C	-0.11078	-2.53973	-0.71840
H	-1.47306	-0.88870	-0.94671
C	1.93474	-2.07202	0.46132
H	2.18911	-0.06584	1.18463
C	1.12204	-2.98129	-2.21825
H	-0.76176	-3.23023	-1.24791
H	2.89246	-2.39371	0.86185
H	1.43667	-4.01120	-0.35438
N	-0.11317	1.02909	0.25527
H	-1.11046	1.17002	0.15823

H	-1.70134600	0.23807700	-1.67649500
C	-1.27056300	3.17668600	-1.55155700
C	-0.00421500	3.65095900	-2.03531000
C	-2.45757800	3.96131100	-1.74649000
C	0.04819700	4.84764600	-2.71839200
H	0.88113100	3.05063300	-1.86018600
C	-2.36971600	5.15341800	-2.43375300
H	-3.39854900	3.59129700	-1.35616900
C	-1.12504400	5.60434000	-2.92131900
H	0.99615900	5.20940600	-3.10139600
H	-3.26165600	5.74749400	-2.59999300
H	-1.06905200	6.54617100	-3.45675700
C	-1.45747000	0.05493900	0.49347300
C	-1.68117900	-1.33356300	0.44273700
C	-1.19800800	0.68574500	1.72706300
C	-1.64606900	-2.08533500	1.61619200
H	-1.88132800	-1.81462600	-0.51005400
C	-1.16411400	-0.07144500	2.89210700
H	-1.02545800	1.75686500	1.76044300
C	-1.38782200	-1.45551200	2.83762100
H	-1.81861300	-3.15578600	1.57891000
H	-0.96403300	4.09235000	3.84412900
H	-1.35968200	-2.04122100	3.75126000
N	-1.33267500	2.05052000	0.86418100

61

C	-4.32153	0.95461	-0.03479
C	-2.92826	1.01167	0.05202
C	-2.22150	2.18534	-0.25240
C	-2.95435	3.34102	-0.63382
C	-4.35414	3.27622	-0.73418
C	-5.03015	2.09117	-0.44028
H	-4.84525	0.03543	0.20847
H	-2.37639	0.13024	0.36168
H	-4.90758	4.16143	-1.03769
H	-6.11343	2.06208	-0.51714
C	-0.74860	2.29414	-0.20176
C	-0.17753	3.51744	-0.23696
H	0.90262	3.62302	-0.20048
C	-0.99295	4.79364	-0.28727
H	-1.17641	5.13262	0.75132
N	-2.26281	4.50258	-0.96590
C	-0.26075	5.92413	-1.00057
C	0.17905	7.04157	-0.28054
C	0.00311	5.85773	-2.37723
C	0.87477	8.07502	-0.91880
H	-0.02451	7.10634	0.78558
C	0.69378	6.88877	-3.01811
H	-0.33847	4.99731	-2.94511
C	1.13336	8.00103	-2.28987
H	1.20769	8.93572	-0.34581
H	0.89036	6.82483	-4.08465
H	1.67037	8.80259	-2.78879
C	0.10579	1.07320	-0.11910
C	1.09334	0.96118	0.87469
C	-0.02479	0.02818	-1.05206
C	1.93173	-0.15641	0.93089
H	1.19658	1.75138	1.61272
C	0.81472	-1.08659	-0.99948
H	-0.77779	0.09700	-1.83169
C	1.79601	-1.18437	-0.00646
H	2.68575	-0.22441	1.70994
H	0.70415	-1.87776	-1.73563
H	2.44564	-2.05371	0.03641
H	-2.85354	5.31864	-1.07564

75

C	-4.23462500	1.01460000	-0.55665900
C	-2.86057800	1.03251200	-0.35223000
H	0.66579000	-0.58445700	0.32687400
C	-1.38948300	-1.34991500	2.93244200
H	-3.44529900	-0.71521100	3.11348900
H	0.66263800	-1.83274200	2.46770100
H	-1.39219200	-1.90051300	3.86835600
N	-1.06707000	2.26057700	-0.54830800
H	-0.71923600	2.48681800	0.38112000
C	-1.38249700	0.83916900	-0.78702400
H	-0.63579900	0.43998200	-1.48295500
H	-2.36024300	0.78684800	-1.27368600

O2

O	-3.34259	3.48440	0.00000
O	-2.12791	3.48440	0.00000

O2-

O	-3.40940200	3.48439800	0.00000000
O	-2.06108900	3.48439800	0.00000000

Estruturas otimizadas para os cálculos das etapas radiculares oxidativas em tolueno

Cl-

Cl	-0.38003000	0.35022400	0.00000000
----	-------------	------------	------------

FeCl3

Fe	0.02286400	1.32857000	0.36997400
Cl	-1.06007700	3.28524000	0.36997400
Cl	-1.06007700	-0.62810000	0.36997400

C	-2.15454600	2.24345500	-0.26368300
C	-2.91665200	3.47011800	-0.35936000
C	-4.32373100	3.43474500	-0.58826700
C	-4.96502800	2.22398100	-0.68595000
H	-4.75613000	0.06546700	-0.61634700
H	-2.32179100	0.09834300	-0.25542300
H	-4.86894400	4.36950800	-0.66725100
H	-6.03648000	2.19137000	-0.85080700
C	-0.71765200	2.32997200	-0.05963300
C	-0.14513200	3.55417900	0.10761500
H	0.92389900	3.63918300	0.27080300
C	-0.88738700	4.84897700	0.07503000
H	-0.84100000	5.28714800	1.08731400
N	-2.29932000	4.65318700	-0.23062600
C	-0.26218900	5.87249900	-0.88119400
C	0.31271600	7.04132200	-0.37107100
C	-0.24952700	5.63498200	-2.26300900
C	0.90211500	7.96838400	-1.23681800
H	0.30280900	7.22995900	0.69892100
C	0.33404100	6.56454000	-3.12563000
H	-0.69342400	4.72900600	-2.66599100
C	0.91237700	7.73178400	-2.61374400
H	1.34756500	8.87281500	-0.83398000
H	0.33993500	6.37635800	-4.19489600
H	1.36753200	8.45248100	-3.28629300
C	0.13648100	1.10806500	-0.02952900
C	0.94251400	0.84254200	1.08967700
C	0.18558900	0.23296200	-1.12866900
C	1.77574000	-0.27876600	1.11238400
H	0.90645800	1.50774000	1.94738000
C	1.02498900	-0.88259200	-1.10648800
H	-0.41726700	0.43494400	-2.00903000
C	1.81934600	-1.14353200	0.01487500
H	2.38754800	-0.47569800	1.98752500
H	1.06017500	-1.54476000	-1.96627700
H	2.46837900	-2.01384700	0.03185400
H	-2.86070700	5.49607100	-0.31302200

49

C	-1.27409	3.34220	-1.35770
C	-0.82594	4.63745	-1.01178
C	-1.66709	3.10599	-2.69116
C	-0.78326	5.65427	-1.96195
H	-0.51581	4.83631	0.01132
C	-1.62315	4.13871	-3.63416
Cl	2.26091600	1.32857000	0.36997400

FeCl2

Fe	0.39920500	0.70797900	0.36997400
Cl	-1.43897900	-0.35340200	0.36997400
Cl	2.23749300	1.76917800	0.36997400

42

C	-1.27514	1.24880	-0.39024
H	-0.98529	0.85751	-1.37675
C	-1.37747	3.40065	-1.27727
C	-0.28852	3.35547	-2.16888
C	-2.32558	4.43053	-1.40941
C	-0.17504	4.30325	-3.18827
H	0.48110	2.60020	-2.04045
C	-2.21527	5.36311	-2.44052
H	-3.14780	4.47472	-0.70185
C	-1.14002	5.30469	-3.33527
H	0.67568	4.26418	-3.86293
H	-2.96383	6.14398	-2.54015
H	-1.04743	6.04082	-4.12816
C	-1.35797	0.25408	0.68715
C	-1.08287	-1.09275	0.39485
C	-1.70458	0.61295	2.00363
C	-1.15197	-2.06516	1.39477
H	-0.81434	-1.37678	-0.61982
C	-1.77404	-0.35813	2.99910
H	-1.91519	1.65417	2.22412
C	-1.49791	-1.69960	2.69864
H	-0.93721	-3.10282	1.15738
H	-2.04244	-0.07418	4.01251
H	-1.55245	-2.45350	3.47860
N	-1.53752	2.49156	-0.21457

H	-2.00802	2.12338	-2.99738
C	-1.18397	5.41785	-3.28481
H	-0.43302	6.63996	-1.66727
H	-1.93315	3.93072	-4.65488
H	-1.14951	6.21272	-4.02335
C	-1.43321	0.08742	0.53515
C	-2.57318	-0.04400	1.34326
C	-0.25560	-0.57064	0.91621
C	-2.53653	-0.81546	2.50746
H	-3.49327	0.45814	1.05523
C	-0.21481	-1.34482	2.08117
H	0.63302	-0.48046	0.29634
C	-1.35548	-1.46818	2.87955
H	-3.42812	-0.91136	3.12052
H	0.70447	-1.85114	2.36126
H	-1.32698	-2.07094	3.78267
N	-1.35103	2.36042	-0.37254
H	-0.76293	2.53583	0.43296
C	-1.47087	0.94077	-0.71459
H	-0.67136	0.62650	-1.40364
H	-2.42367	0.78561	-1.23343

74

C	-1.16609400	3.27038300	-1.42709200
C	-0.79591300	4.58898700	-0.99746900
C	-1.62378100	3.06113500	-2.76752300
C	-0.88435600	5.64493800	-1.87831800
H	-0.44870200	4.73654800	0.02005500
C	-1.70120200	4.13577700	-3.62778000
H	-1.90210000	2.06974700	-3.10213700
C	-1.33632200	5.42961400	-3.19618100
H	-0.60567400	6.64220200	-1.55680300
H	-2.04527900	3.98568400	-4.64504100
H	-1.40468000	6.26451700	-3.88532800
C	-1.38473800	0.06608100	0.51107800
C	-2.54207500	1.032100800	1.30247200
C	-0.23179700	-0.60686100	0.93895600
C	-2.54390400	-0.68313800	2.50913200
H	-3.44259500	0.53187600	0.97242000
C	-0.23396900	-1.31179000	2.14600600

76

C	-0.47539	0.44625	-0.09181
H	-0.15817	1.46311	-0.30563
C	1.89134	-0.18428	0.04887
C	2.41698	1.06522	0.39862
C	2.72639	-1.24477	-0.32301
C	3.79711	1.25451	0.34218
H	1.77542	1.86933	0.74212
C	4.10502	-1.04158	-0.36867
H	2.30573	-2.20990	-0.59104
C	4.64175	0.20755	-0.04289
H	4.21343	2.21750	0.61833
H	4.75622	-1.85814	-0.66162
H	5.71508	0.36226	-0.07637
C	-1.88373	0.17946	-0.02852
C	-2.75110	1.25408	-0.33502
C	-2.43126	-1.08210	0.30852
C	-4.12964	1.07010	-0.31693
H	-2.33658	2.22521	-0.58891
C	-3.80707	-1.25582	0.32490
H	-1.79541	-1.92271	0.56957
C	-4.65707	-0.18282	0.01059
H	-4.79018	1.89663	-0.55506
H	-4.22683	-2.22134	0.58571
H	-5.73251	-0.32816	0.02730
N	0.48418	-0.42927	0.06727
H	0.22464	-1.40359	0.20373

73'

C	-1.00938700	1.41906600	-0.14250100
H	-0.14227700	1.28224800	-0.80250200
C	-1.49126800	3.40853700	-1.33205400
C	-1.42173900	2.95769500	-2.66390900
C	-1.38113300	4.77986300	-1.04471200
C	-1.20253500	3.87356200	-3.69384000

H -1.55603900 1.90208800 -2.87936400
 C -1.15341200 5.68190000 -2.08144100
 H -1.47913600 5.11070700 -0.01767500
 C -1.06268500 5.23534100 -3.40678200
 H -1.15019100 3.52281900 -4.72033500
 H -1.05635400 6.73994500 -1.85716000
 H -0.89831700 5.94655500 -4.21067400
 C -1.23562900 0.33839800 0.81442500
 C -0.23805200 -0.65328100 0.90783300
 C -2.39383400 0.22900800 1.60807500
 C -0.38178500 -1.72240800 1.79082300
 H 0.65289100 -0.57992900 0.28908000
 C -2.53374100 -0.84464700 2.48473500
 H -3.16603700 0.98348600 1.53450900
 C -1.53152000 -1.81871500 2.58190300
 H 0.39537800 -2.47742100 1.85953300
 H -3.42879200 -0.92421000 3.09433300
 H -1.64921100 -2.65192900 3.26876400
 N -1.68992700 2.49536300 -0.28917700
 CI -3.34919300 3.48389200 1.33643700

61

C -4.31059 0.95067 -0.03837
 C -2.91974 1.01726 0.06674
 C -2.21744 2.19127 -0.24336
 C -2.95151 3.33831 -0.64547
 C -4.34833 3.26307 -0.76606
 C -5.02023 2.07700 -0.46849
 H -4.83224 0.03162 0.20939
 H -2.36462 0.14444 0.39421
 H -4.90369 4.14049 -1.08878
 H -6.10197 2.03910 -0.56138
 C -0.74679 2.30523 -0.18559
 C -0.17829 3.52871 -0.21975
 H 0.90137 3.63958 -0.19287
 C -1.00322 4.79802 -0.27526
 H -1.20495 5.13161 0.76255
 N -2.25892 4.49951 -0.97334
 C -0.26868 5.92640 -0.98395
 C 0.18970 7.03635 -0.26600
 C -0.01744 5.85494 -2.36203
 C 0.89295 8.06087 -0.09985
 H -0.00373 7.10159 0.80211
 C 0.68028 6.87704 -3.00792
 H -0.37582 4.99503 -2.91988
 C 1.13908 7.98343 -2.28275
 H 1.24202 8.91731 -0.34003
 H 0.86855 6.81084 -4.07581
 H 1.68233 8.77829 -2.78569
 C 0.10653 1.08667 -0.11130
 C 1.11409 0.98013 0.86128
 C -0.05002 0.03616 -1.03287
 C 1.94952 -0.13939 0.90726
 H 1.23199 1.77685 1.59001
 C 0.78547 -1.08106 -0.98985
 H -0.82407 0.10555 -1.79136
 C 1.78859 -1.17389 -0.01854
 H 2.72029 -0.20504 1.67000
 H 0.65538 -1.87838 -1.71615
 H 2.43563 -2.04554 0.01717
 H -2.84336 5.31395 -1.11652

75

C -3.90912400 0.82542000 0.54112900
 C -2.56464800 0.67847700 0.26781700
 C -1.77424000 1.79593000 -0.11696900
 C -2.40920800 3.07563800 -0.24939400
 C -3.79466900 3.19599100 0.04912700
 C -4.52774500 2.09643800 0.43992900
 H -4.49922000 -0.03923300 0.82999100
 H -2.10408400 -0.30079600 0.33326900
 H -4.24837800 4.17704600 -0.04944400
 H -5.58593700 2.19890000 0.66204300
 C -0.37716200 1.72507500 -0.42835600
 C 0.25090700 2.87621500 -0.86049900
 H 1.30150100 2.83694300 -1.12418300
 C -0.46193400 4.10519600 -0.96006500
 N -1.74965000 4.19584300 -0.65783500

C 0.22073800 5.34618600 -1.41887500
 C -0.52229900 6.36311400 -2.04454100
 C 1.60183500 5.53760100 -1.23868100
 C 0.09977200 7.53024300 -2.48715400
 H -1.58905700 6.22247400 -2.17997500
 C 2.22297800 6.70964400 -1.67600600
 H 2.19608000 4.78436500 -0.73100700
 C 1.47577900 7.70892700 -2.30575300
 H -0.48907400 8.30110600 -2.97613300
 H 3.28921800 6.84354700 -1.51784400
 H 1.95951300 8.61887000 -2.64886500
 C 0.40430900 0.46405500 -0.31267100
 C 0.47708700 -0.23430100 0.90466800
 C 1.12221700 -0.02462400 -1.41642400
 C 1.24839700 -1.39304800 1.01371500
 H -0.05980300 0.14347000 1.76969000
 C 1.88812400 -1.18803300 -1.30888000
 H 1.06655900 0.50467800 -2.36333500
 C 1.95362900 -1.87573900 -0.09354500
 H 1.30115600 -1.91631600 1.96403500
 H 2.43048300 -1.55720200 -2.17447400
 H 2.55014900 -2.77930100 -0.00890600

75'

C 1.41545 3.39823 1.31733
 C 1.85096 2.17031 0.81892
 C 0.95302 1.27141 0.22869
 C -0.43282 1.67186 0.13805
 C -0.86498 2.93868 0.64354
 C 0.05469 3.77921 1.22745
 H 2.13353 4.07579 1.76831
 H 2.90124 1.91090 0.87889
 H -1.91256 3.20343 0.53690
 H -0.26219 4.74243 1.61409
 C 1.33938 -0.00884 -0.35617
 C 0.39126 -0.78734 -0.93477
 H 0.66637 -1.74200 -1.37198
 C -1.06225 -0.45577 -0.95493
 H -1.41735 -0.45094 -1.99793
 N -1.33661 0.87248 -0.42972
 C -1.93688 -1.47352 -0.19049
 C -3.32126 -1.47360 -0.41163
 C -1.38086 -2.35380 0.74546
 C -4.13651 -2.36891 0.28347
 H -3.76236 -0.76009 -1.10211
 C 2.20142 -3.25053 1.43759
 H -0.31187 -2.34711 0.93571
 C -3.57927 -3.26232 1.20513
 H -5.20814 -2.36218 0.10798
 H -1.76175 -3.93618 2.15628
 H -4.21639 -3.95895 1.74240
 C 2.75858 -0.46398 -0.33526
 C 3.43533 -0.71937 -1.53771
 C 3.42293 -0.68645 0.88268
 C 4.75293 -1.18578 -1.52393
 H 2.92851 -0.54243 -2.48208
 C 4.73800 -1.15612 0.89533
 H 2.90286 -0.50436 1.81905
 C 5.40729 -1.40462 -0.30808
 H 5.26662 -1.37490 -2.46196
 H 5.23743 -1.33202 1.84362
 H 6.43085 -1.76737 -0.29724
 H -2.32252 1.25264 -0.59602
 CI -3.97397 2.04196 -1.15941

77

C -3.93020 0.88724 0.58117
 C -2.59768 0.73367 0.25685
 C -1.80415 1.85509 -0.10301
 C -2.44815 3.12489 -0.16505
 C -3.80391 3.27847 0.18271
 C -4.53174 2.16603 0.55871
 H -4.52414 0.01988 0.84835
 H -2.14947 -0.25172 0.25811
 H -4.26708 4.25964 0.14183
 H -5.57846 2.27446 0.82266
 C -0.41008 1.78107 -0.44398
 C 0.23096 2.92983 -0.89595
 H 1.27100 2.88439 -1.19146

C -0.42822 4.16655 -0.97029
 N -1.71770 4.21730 -0.58105
 C 0.21613 5.40155 -1.44185
 C -0.50280 6.33872 -2.20861
 C 1.56577 5.65186 -1.13180
 C 0.11841 7.50549 -2.65077
 H -1.52961 6.14060 -2.50371
 C 2.17783 6.82409 -1.57139
 H 2.12459 4.94942 -0.52199
 C 1.45728 7.75183 -2.33060
 H -0.43766 8.21451 -3.25529
 H 3.21495 7.01602 -1.31644
 H 1.93865 8.66134 -2.67560
 C 0.36338 0.52422 -0.33961
 C 0.37291 -0.21909 0.85526
 C 1.14382 0.08904 -1.42566
 C 1.14894 -1.37344 0.95788
 H -0.20030 0.12476 1.71057
 C 1.90204 -1.07737 -1.32439
 H 1.13372 0.64953 -2.35575
 C 1.90857 -1.80894 -0.13260
 H 1.16224 -1.93034 1.88942
 H 2.48622 -1.41435 -2.17482
 H 2.50474 -2.71253 -0.05293
 H -2.17820 5.12250 -0.56569

78

C -4.34407900 0.93532600 -0.25214100
 C -2.95457800 0.94988700 -0.13089900
 C -2.18979600 2.08353200 -0.48037300
 C -2.90218900 3.23634300 -0.92559100
 C -4.29764000 3.21624700 -1.05241200
 C -5.01817500 2.06706200 -0.72263800
 H -4.89903800 0.04502200 0.02738800
 H -2.44715000 0.07484200 2.5752600
 H -4.81414900 4.10669600 -1.40268300
 H -6.09921100 2.06282500 -0.82291400
 C -0.74197800 2.16971400 -0.36255100
 C -0.12880700 3.40585700 -0.61219300
 H 0.95117600 3.47097400 -0.55254000
 C -0.82618600 4.53191300 -1.03525500
 N -2.19889600 4.39727800 -1.22276600
 C -0.20712600 5.81278900 -1.36929400
 C 1.00686300 6.21177800 -0.76327300
 C -0.80114300 6.70088500 -2.29558800
 C 1.59961700 7.43101900 -1.07810800
 H 1.47241200 5.57143200 -0.02089000
 C -0.20654000 7.92581900 -2.60086300
 H -1.70914600 6.41713700 -2.81994300
 C 0.99694000 8.30113600 -1.99699300
 H 2.52948500 7.71311800 -0.59237700
 H -0.68054900 8.58283700 -3.32469100
 H 1.45814500 9.25468200 -2.23514700
 C 0.10115000 1.00835400 -0.01019400
 C 1.11771700 1.13283400 0.95858200
 C -0.03970500 -0.23543400 -0.65980200
 C 1.95706300 0.06062300 1.26634100
 H 1.23430500 2.07592500 1.48516700
 C 0.79892900 -1.30706100 -0.35186300
 H -0.79527900 -0.35013600 -1.43096200
 C 1.80142400 -1.16693600 0.61459100
 H 2.72751600 0.18185400 2.02286000
 H 0.67598600 -2.25131800 -0.87517800
 H 2.45223500 -2.00245600 0.85499900
 H -2.74214900 5.23371900 -1.38210900

57

C -3.90912400 0.82542000 0.54112900
 C -2.56464800 0.67847700 0.26781700
 C -1.77424000 1.79593000 -0.11696900
 C -2.40920800 3.07563800 -0.24939400
 C -3.79466900 3.19599100 0.04912700
 C -4.52774500 2.09643800 0.43992900
 H -4.49922000 -0.03923300 0.82999100
 H -2.10408400 -0.30079600 0.33326900
 H -4.24837800 4.17704600 -0.04944400
 H -5.58593700 2.19890000 0.66204300
 C -0.37716200 1.72507500 -0.42835600
 C 0.25090700 2.87621500 -0.86049900
 H 1.30150100 2.83694300 -1.12418300
 C -0.46193400 4.10519600 -0.96006500
 N -1.74965000 4.19584300 -0.65783500

H 1.30150100 2.83694300 -1.12418300
 C -0.46193400 4.10519600 -0.96006500
 N -1.74965000 4.19584300 -0.65783500
 C 0.22073800 5.34618600 -1.41887500
 C -0.52229900 6.36311400 -2.04454100
 C 1.60183500 5.53760100 -1.23868100
 C 0.09977200 7.53024300 -2.48715400
 H -1.58905700 6.22247400 -2.17997500
 C 2.22297800 6.70964400 -1.67600600
 H 2.19608000 4.78436500 -0.73100700
 C 1.47577900 7.70892700 -2.30575300
 H -0.48907400 8.30110600 -2.97613300
 H 3.28921800 6.84354700 -1.51784400
 H 1.95951300 8.61887000 -2.64886500
 C 0.40430900 0.46405500 -0.31267100
 C 0.47708700 -0.23430100 0.90466800
 C 1.12221700 -0.02462400 -1.41642400
 C 1.24839700 -1.39304800 1.01371500
 H -0.05980300 0.14347000 1.76969000
 C 1.88812400 -1.18803300 -1.30888000
 H 1.06655900 0.50467800 -2.36333500
 C 1.95362900 -1.87573900 -0.09354500
 H 1.30115600 -1.91631600 1.96403500
 H 2.43048300 -1.55720200 -2.17447400
 H 2.55014900 -2.77930100 -0.00890600

49

C -1.29660 3.34140 -1.34994
 C -0.93920 4.65572 -0.97506
 C -1.59528 3.09093 -2.70436
 C -0.89091 5.67714 -1.91907
 H -0.70651 4.86626 0.06626
 C -1.54780 4.12860 -3.64103
 H -1.86516 2.09353 -3.03251
 C -1.19712 5.42621 -3.26377
 H -0.61205 6.67860 -1.60241
 H -1.78431 3.91018 -4.67904
 H -1.15908 6.22518 -3.99754
 C -1.40847 0.08058 0.52058
 C -2.49119 0.09219 1.41334
 C -0.29419 -0.71378 0.81750
 C -2.46080 -0.67817 2.57732
 H -3.35697 0.71000 1.19009
 C -0.26127 -1.48957 1.98174
 H 0.55120 -0.72787 0.13409
 C -1.34437 -1.47274 2.86401
 H -3.30705 -0.66265 3.25823
 H 0.60859 -2.10338 2.19732
 H -1.32129 -2.07452 3.76794
 N -1.37785 2.35065 -0.37570
 H -0.84808 2.53906 0.46551
 C -1.44462 0.93412 -0.72745
 H -0.62375 0.64655 -1.40367
 H -2.38244 0.75303 -1.26794

74

C -1.20930100 3.27586400 -1.40634800
 C -0.81689100 4.58421900 -0.96358300
 C -1.59567800 3.07184500 -2.77038600
 C -0.81429700 5.63498000 -1.85471800
 H -0.52492700 4.73080300 0.07191200
 C -1.58435900 4.14094600 -3.64057100
 H -1.89225300 2.08817300 -3.11313800
 C -1.19627600 5.42467500 -3.19619800
 H -0.51791800 6.62436300 -1.52438300
 H -1.87497200 3.99577000 -4.67524500
 H -1.19211100 6.25578800 -3.89356600
 C -1.47263900 0.05904100 0.49980000

C -2.59881200 -0.08988100 1.32087000
 C -0.25114400 -0.50834200 0.88862100
 C -2.50298800 -0.79678500 2.52220400
 H -3.55114100 0.33804800 1.01879200
 C -0.15586500 -1.21325500 2.09111000
 H 0.62187600 -0.40694800 0.24880500
 C -1.28143700 -1.35674800 2.90847300
 H -3.38007800 -0.91437100 3.15075900
 H 0.79114000 -1.65499200 2.38480800
 H -1.20840700 -1.90902100 3.84017900
 N -1.20326200 2.26663400 -0.52135200
 H -0.91844900 2.47639900 0.43316700
 C -1.56464900 0.85601500 -0.77680900
 H -0.88188900 0.46842600 -1.54169600
 H -2.57984800 0.83561800 -1.18705600

74'

C -1.10822700 2.85389200 -1.48222100
 C -0.35408600 4.07316300 -1.46605900
 C -2.52593500 2.89918600 -1.65577200
 C -1.00406600 5.27972500 -1.64322600
 H 0.71747300 4.01462700 -1.29986100
 C -3.14902400 4.12056200 -1.83027600
 H -3.10576900 1.98467400 -1.64082600
 C -2.39869900 5.31438500 -1.82815500
 H -0.43616700 6.20424300 -1.63117700
 H -4.22528400 4.16104600 -1.96342700
 H -2.90279000 6.26600000 -1.96416600
 C -1.56562500 0.14692200 0.19810600
 C -2.89636000 -0.25371100 0.36085500
 C -0.75673500 0.35514500 1.32504800
 C -3.41809500 -0.46039200 1.64266900
 H -3.52602100 -0.41551800 -0.51126400
 C -1.28293100 0.15601300 2.60312000
 H 0.27405600 0.67842600 1.19780900
 C -2.61184100 -0.25318800 2.76549100
 H -4.44967600 -0.77942200 1.76091400
 H -0.65305800 0.31897100 3.47281900
 H -3.01621800 -0.40850300 3.76160000
 N -0.42466200 1.70659700 -1.33234400
 H 0.60947600 1.78639300 -1.08068200
 C -0.98836900 0.36727300 -1.19412900
 H -0.16155300 -0.32314300 -1.38068900
 H -1.74800100 0.20243400 -1.96330400
 Cl 2.33167100 1.89613100 -0.25797400

O2

O -3.34273 3.48440 0.00000
 O -2.12776 3.48440 0.00000

O2-

O -3.40973200 3.48439800 0.00000000
 O -2.06075800 3.48439800 0.00000000

H2O2

O -3.46712 3.43954 -0.00157
 H -3.68101 4.38591 0.03148
 O -2.00339 3.52933 0.00157
 H -1.78950 2.58297 -0.03148

HO2-

O -2.07684200 3.49691900 0.00043700
 O -3.40851200 3.46222100 -0.00077400
 H -3.70083600 4.39844000 0.03191900

H2O

APÊNDICE A2 – CAPÍTULO 3

Coordenadas cartesianas calculadas

TS1Me,Bn-a

C	-0.97386	-1.19568	1.41337
C	-0.65169	-0.17264	2.27114
H	-0.22398	-1.95190	1.22314
H	-2.00105	-1.42616	1.17233
B	-2.67696	1.29815	1.88072
C	-3.96643	0.53783	2.46069
H	-4.15375	0.84863	3.49524
H	-3.86278	-0.55392	2.46366
H	-4.86230	0.78267	1.87836
C	-2.70024	2.90218	1.87535
H	-2.71819	3.28755	2.90155
H	-3.58621	3.29330	1.36257
H	-1.81523	3.33013	1.38473
C	-1.42535	0.52422	-0.14529
O	-2.54995	0.80386	0.36554
H	-0.54115	1.08536	0.16789
C	-1.37658	-0.18509	-1.45991
H	-0.42424	-0.70152	-1.59148
H	-1.47529	0.56221	-2.25957
H	-2.20660	-0.88846	-1.54453
O	-1.39997	0.86125	2.57396
C	0.74046	-0.02857	2.87316
H	0.58653	0.11441	3.95649
O	1.46458	-1.22406	2.63723
C	2.61800	-1.40650	3.44392
H	3.44484	-0.76062	3.11185
H	2.38920	-1.12317	4.48643
C	1.46184	1.20366	2.31012
H	2.40077	1.38597	2.83976
H	1.69224	1.04137	1.25205
H	0.82774	2.08668	2.41324
C	3.03846	-2.85663	3.38881
C	4.39140	-3.20419	3.45052
C	2.07580	-3.87070	3.32106
C	4.78000	-4.54488	3.45493
H	5.14656	-2.42269	3.49194
C	2.46339	-5.21012	3.31643
H	1.02798	-3.59643	3.25871
C	3.81609	-5.55171	3.38672
H	5.83442	-4.80143	3.50202
H	1.70856	-5.98923	3.25867
H	4.11662	-6.59540	3.38363

TS1Me,Bn-b

C	-1.45387	-1.07472	2.90462
C	-0.69273	0.02138	2.54836
H	-1.08739	-1.73050	3.68657
H	-2.51025	-1.11934	2.67803
B	-1.84930	0.58792	0.35514
C	-3.32683	1.17710	0.55944
H	-3.30085	2.26967	0.64433
H	-3.81801	0.79044	1.46150
H	-3.96857	0.93006	-0.29457
C	-1.00175	1.09855	-0.91028
H	-0.78448	2.16931	-0.82212
H	-1.54706	0.94849	-1.84923
H	-0.03855	0.57732	-0.99479
C	-1.13977	-1.75510	0.77777
O	-2.00855	-0.96826	0.26732
H	-0.08423	-1.47004	0.76736

C	-1.46598	-3.21516	0.83857
H	-0.83606	-3.73005	1.56612
H	-1.27007	-3.64998	-0.15103
H	-2.52119	-3.36473	1.07418
O	-0.97262	0.85839	1.59577
C	0.72254	0.19285	3.08826
H	0.86730	-0.47865	3.94794
O	1.54343	-0.24224	1.99709
C	2.86850	-0.62376	2.32636
H	3.41201	0.21932	2.78265
H	2.86621	-1.44133	3.06683
C	1.01646	1.63787	3.48338
H	2.05118	1.74988	3.81784
H	0.84221	2.28559	2.62234
H	0.35932	1.95154	4.30061
C	3.57129	-1.06288	1.06257
C	4.61121	-1.99642	1.12365
C	3.21300	-0.51787	-0.17638
C	5.29061	-2.37703	-0.03417
H	4.88926	-2.43177	2.08086
C	3.88669	-0.90587	-1.33498
H	2.40037	0.19912	-0.22315
C	4.92835	-1.83326	-1.26794
H	6.09552	-3.10391	0.02646
H	3.59652	-0.48150	-2.29186
H	5.45176	-2.13345	-2.17100

TS1Me,Bn-c

C	-0.73628	0.34150	1.41653
C	0.11590	-0.69873	1.12697
H	-0.32237	1.18846	1.95064
H	-1.66750	0.48197	0.88824
B	-1.59594	-2.36647	0.29480
C	-2.18032	-1.81747	-1.09621
H	-1.61329	-2.23609	-1.93590
H	-2.13431	-0.72525	-1.18526
H	-3.22713	-2.11493	-1.22741
C	-1.56504	-3.95479	0.51447
H	-0.87975	-4.42676	-0.19924
H	-2.55385	-4.40308	0.36585
H	-1.22245	-4.22958	1.52147
C	-2.05490	-1.27267	2.49876
O	-2.53468	-1.73224	1.41946
H	-1.17308	-1.74719	2.93669
C	-2.93072	-0.45918	3.39625
H	-2.33592	0.17624	4.05463
H	-3.51788	-1.14653	4.02100
H	-3.62382	0.14464	2.80811
O	-0.19707	-1.83868	0.56361
C	1.55600	-0.70944	1.64007
H	2.16516	-1.15506	0.83717
O	2.02956	0.58440	1.96998
C	2.38704	1.37731	0.84265
H	3.20411	0.88032	0.29121
H	1.53976	1.46994	0.14775
C	1.67917	-1.57131	2.89649
H	2.72731	-1.65129	3.19449
H	1.12362	-1.10793	3.71793
H	1.28201	-2.57132	2.70622
C	2.82934	2.74463	1.30515
C	3.41379	2.92499	2.56367

C	2.69297	3.84634	0.45343
C	3.85440	4.18770	2.96106
H	3.50605	2.07274	3.22785
C	3.14170	5.10751	0.84664
H	2.23007	3.71757	-0.52224
C	3.72338	5.28185	2.10366
H	4.30159	4.31722	3.94265
H	3.02850	5.95421	0.17571
H	4.06764	6.26401	2.41427

TS1' Me,Bn-a

C	-1.82591	1.05725	-0.35855
C	-1.87355	0.82344	0.99271
C	0.48265	1.01491	0.87586
H	-1.72316	1.61886	1.70743
H	-2.33922	-0.09144	1.33300
H	0.51105	0.45217	-0.06196
O	-1.24505	2.06976	-0.96001
O	0.46015	2.28009	0.83928
B	-0.29193	3.06874	-0.33515
C	0.94436	0.32702	2.11984
H	0.55271	-0.69022	2.17332
H	2.04167	0.27176	2.09762
H	0.64803	0.89680	3.00206
C	0.80046	3.45881	-1.44268
H	1.55105	4.15094	-1.04463
H	1.32995	2.57975	-1.83404
H	0.31990	3.95188	-2.29595
C	-1.06435	4.27039	0.39805
H	-0.36310	4.91639	0.93891
H	-1.57737	4.89426	-0.34342
H	-1.82140	3.93151	1.11527
C	-2.32889	0.04165	-1.37541
H	-1.45342	-0.25815	-1.97718
C	-3.37511	0.68208	-2.29638
H	-2.95849	1.57117	-2.77337
H	-3.69105	-0.01899	-3.07359
H	-4.25095	0.96928	-1.70783
O	-2.85101	-1.08541	-0.68642
C	-2.84353	-2.29380	-1.42751
H	-3.39200	-2.17061	-2.37582
H	-1.81111	-2.57695	-1.69317
C	-3.48984	-3.38803	-0.61066
C	-3.11571	-4.72181	-0.80624
C	-4.49628	-3.09090	0.31496
C	-3.74159	-5.74590	-0.09474
H	-2.32790	-4.96153	-1.51679
C	-5.11631	-4.11392	1.03296
H	-4.77673	-2.05527	0.47237
C	-4.74394	-5.44400	0.82883
H	-3.44033	-6.77708	-0.25526
H	-5.89271	-3.87138	1.75303
H	-5.22809	-6.23916	1.38816

TS1Me,TMS-a

C	0.16764	-0.81095	0.54826
C	0.46560	0.24135	1.38008
H	0.99292	-1.41754	0.19748
H	-0.82812	-1.22306	0.48129
B	-1.81762	1.32988	1.43534

C	-2.80592	0.33240	2.21477
H	-2.84574	0.59713	3.27796
H	-2.49960	-0.71889	2.15371
H	-3.82687	0.40226	1.82196
C	-2.13661	2.89986	1.50962
H	-2.02838	3.26365	2.53813
H	-3.16103	3.12100	1.18941
H	-1.45602	3.49317	0.88385
C	-0.86599	0.81516	-0.82222
O	-1.90295	0.88457	-0.09868
H	-0.04586	1.51713	-0.65176
C	-0.95050	0.14499	-2.15542
H	0.03282	-0.19229	-2.48760
H	-1.32765	0.87444	-2.88566
H	-1.64856	-0.69298	-2.11751
O	-0.37349	1.13236	1.85157
C	1.90804	0.61903	1.71176
H	1.89234	0.93244	2.76742
O	2.80655	-0.45639	1.49966
C	2.36381	1.81015	0.86492
H	3.35504	2.13857	1.18730
H	2.42940	1.50850	-0.18533
H	1.66012	2.64076	0.96498
Si	3.25996	-1.51002	2.73442
C	1.72930	-2.21944	3.57089
H	1.11848	-2.78450	2.86025
H	2.00515	-2.88812	4.39419
H	1.09716	-1.42664	3.98571
C	4.30080	-0.56948	3.99260
H	4.61704	-1.22531	4.81163
H	5.20053	-0.15476	3.52623
H	3.74134	0.26117	4.43707
C	4.26566	-2.84461	1.88167
H	5.12382	-2.41208	1.35738
H	4.64493	-3.57532	2.60445
H	3.65863	-3.38280	1.14650

TS1Me,TMS-b

C	-1.15821	-0.85357	2.93176
C	-0.55629	0.32279	2.53088
H	-0.67487	-1.44502	3.70168
H	-2.20784	-1.04185	2.75555
B	-1.96860	0.74741	0.47175
C	-3.47741	1.09193	0.90023
H	-3.60575	2.17507	1.00998
H	-3.77430	0.63104	1.85066
H	-4.18724	0.75396	0.13614
C	-1.40871	1.40435	-0.88040
H	-1.37818	2.49662	-0.79177
H	-2.04309	1.16147	-1.74059
H	-0.38790	1.07025	-1.10747
C	-0.91643	-1.49375	0.75765
O	-1.91357	-0.82488	0.32987
H	0.08570	-1.06136	0.69011
C	-1.03751	-2.98468	0.81737
H	-0.31099	-3.41238	1.51018
H	-0.83525	-3.38781	-0.18443
H	-2.05058	-3.27366	1.10275
O	-0.97681	1.10596	1.58108
C	0.83824	0.68644	3.03073
H	1.04372	0.09476	3.93422
O	1.75387	0.34030	1.98141
C	0.96694	2.17128	3.34683
H	1.98561	2.39075	3.67715
H	0.74640	2.74852	2.44724
H	0.26712	2.46448	4.13614
Si	3.09842	-0.63701	2.22155
C	4.13323	0.03413	3.64592
H	3.56218	0.06803	4.58036
H	5.01409	-0.59316	3.82289
H	4.48173	1.04965	3.43093
C	4.03707	-0.58325	0.59966
H	4.92521	-1.22380	0.63370
H	3.40713	-0.92370	-0.22853
H	4.36273	0.43678	0.37316
C	2.52932	-2.39271	2.61759
H	1.83787	-2.40812	3.46738
H	2.01330	-2.83521	1.75887
H	3.37560	-3.04170	2.86850

TS1'Me,TMS-b

C	-0.17426	-0.10958	0.22166
C	0.02449	-0.58810	1.49423
C	2.30130	-0.67399	0.89442
H	0.44853	0.02980	2.27163
H	-0.53298	-1.46761	1.78881
H	2.05676	-1.06547	-0.09622
O	0.43778	0.90495	-0.34053
O	2.47463	0.57176	1.04749
B	1.64930	1.64301	0.19419
C	2.89387	-1.61561	1.89328
H	2.37210	-2.57391	1.89050
H	3.94228	-1.79624	1.61848
H	2.87225	-1.17433	2.89109
C	2.55122	2.07236	-1.06083
H	3.46933	2.58012	-0.74431
H	2.84105	1.21214	-1.67930
H	2.00051	2.76429	-1.70888
C	1.24290	2.78959	1.24237
H	2.13225	3.23226	1.70578
H	0.70649	3.59615	0.72873
H	0.59336	2.43129	2.05002
C	-1.08889	-0.81311	-0.77554
H	-0.49812	-0.92926	-1.69814
C	-2.30159	0.06872	-1.08431
H	-1.97784	1.05584	-1.42252
H	-2.91049	-0.40069	-1.86162
H	-2.91051	0.17917	-0.18264
O	-1.53334	-2.06917	-0.28445
Si	-1.07567	-3.52827	-0.97723
C	-1.81939	-4.84910	0.12626
H	-1.42705	-4.77527	1.14570
H	-2.90770	-4.74397	0.17814
H	-1.59474	-5.85303	-0.25027
C	-1.74669	-3.63198	-2.73368
H	-1.37289	-2.80906	-3.35313
H	-1.45107	-4.56901	-3.21887
H	-2.84046	-3.58105	-2.73693
C	0.80802	-3.65039	-1.01167
H	1.13592	-4.59954	-1.44974
H	1.25136	-2.84609	-1.60965
H	1.22066	-3.58791	0.00052

TS1'Me,TMS-a

C	-1.42982	0.25755	-0.16462
C	-2.23339	0.15270	0.94255
C	-0.58036	1.53434	1.98733
H	-2.85491	0.97116	1.27366
H	-2.44182	-0.83376	1.33297
H	0.21280	0.97847	1.47862
O	-0.99865	1.37529	-0.70637
O	-1.03021	2.59293	1.46452
B	-1.10073	2.76952	-0.13090
C	-0.78631	1.29081	3.44675
H	-0.74029	0.22470	3.75563
H	0.01988	1.79384	3.99872
H	-1.73905	1.71173	3.77223
C	0.20228	3.58520	-0.58682
H	0.21723	4.59596	-0.16374
H	1.13309	3.08376	-0.28970
H	0.22524	3.68669	-1.67832
C	-2.53111	3.44427	-0.40965
H	-2.62438	4.40150	0.11616
H	-2.64452	3.64814	-1.48100
H	-3.37917	2.81781	-0.10864
C	-0.73821	-0.96072	-0.78231
H	0.30809	-0.90439	-0.44113
C	-0.71856	-0.87989	-2.31363
H	-0.23368	0.04469	-2.62921
H	-0.16921	-1.73318	-2.71835
H	-1.73268	-0.88606	-2.72391
O	-1.24755	-2.17986	-0.27890
Si	-2.52519	-3.14242	-0.79565
C	-2.83560	-4.28528	0.66321
H	-1.92911	-4.84158	0.92257
H	-3.14603	-3.71985	1.54806
H	-3.62354	-5.01148	0.43487
C	-4.06787	-2.12742	-1.17442
H	-3.92070	-1.44525	-2.01766

H	-4.90195	-2.79163	-1.42991
H	-4.36557	-1.52289	-0.31269
C	-2.03213	-4.14931	-2.31063
H	-2.80285	-4.89297	-2.54460
H	-1.89978	-3.51899	-3.19514
H	-1.09347	-4.68562	-2.13564

TS1'Me,TMS-c

C	-0.67366	0.25803	0.19657
C	0.13545	1.36056	0.37877
C	-1.35551	2.44447	-0.92618
H	-0.10501	2.11595	1.11314
H	1.16333	1.31946	0.04149
H	-1.45456	1.59701	-1.60974
O	-1.94356	0.20202	0.49834
O	-2.22366	2.61699	-0.00504
B	-2.85617	1.40161	0.77285
C	-0.59565	3.64014	-1.41042
H	0.31363	3.34156	-1.93504
H	-1.23361	4.18966	-2.11600
H	-0.35590	4.30553	-0.57903
C	-4.28946	1.06510	0.13182
H	-4.99228	1.89471	0.26919
H	-4.23125	0.85551	-0.94405
H	-4.73035	0.18258	0.61079
C	-2.83831	1.81319	2.32655
H	-3.41956	2.72765	2.49299
H	-3.29236	1.02213	2.93492
H	-1.83090	1.98888	2.72333
C	-0.24540	-0.94668	-0.64185
H	-0.72219	-1.81674	-0.16979
C	1.25417	-1.18601	-0.74579
H	1.71212	-1.26654	0.24469
H	1.43603	-2.11306	-1.29559
H	1.73514	-0.37268	-1.29586
O	-0.77282	-0.73040	-1.95252
Si	-2.02408	-1.59077	-2.68967
C	-2.92895	-0.32028	-3.73722
H	-2.23864	0.18201	-4.42344
H	-3.71629	-0.78826	-4.33831
H	-3.39753	0.44343	-3.10825
C	-3.15432	-2.36137	-1.40090
H	-4.06844	-2.73605	-1.87506
H	-2.68086	-3.20644	-0.88923
H	-3.43165	-1.62079	-0.64647
C	-1.26329	-2.92153	-3.78527
H	-2.03606	-3.48543	-4.32036
H	-0.59159	-2.48137	-4.52978
H	-0.68231	-3.63682	-3.19237

TS1t-Bu,Bn-a

C	0.08473	-0.53168	0.26842
C	0.14670	0.16440	1.45713
H	0.98444	-1.04163	-0.05328
H	-0.85348	-0.87539	-0.14008
B	-2.14665	1.23963	1.35173
C	-3.22389	0.07152	1.58747
H	-3.48111	0.00343	2.65088
H	-2.86540	-0.91684	1.27493
H	-4.15021	0.27535	1.03816
C	-2.53771	2.71908	1.83180
H	-2.62947	2.75463	2.92358
H	-3.49745	3.03892	1.41066
H	-1.78451	3.46588	1.54695
C	-0.75825	1.41935	-0.72208
O	-1.91597	1.27757	-0.22538
H	-0.23267	2.03310	-0.19783
C	-0.55963	1.18876	-2.18525
H	0.48675	0.97523	-2.41036
H	-0.84614	2.10449	-2.72081
H	-1.19771	0.37527	-2.53471
O	-0.81177	0.88416	1.98158
C	1.44048	0.23810	2.27300
H	1.11589	0.25927	3.32599
O	2.26174	-0.89541	2.03332
C	2.32653	1.50060	2.03825
C	2.89825	1.49681	0.60918
H	2.10526	1.50596	-0.14431
H	3.52492	2.38057	0.45123

H 3.50930 0.60702 0.43832
 C 3.49077 1.44317 3.04799
 H 3.11700 1.47359 4.07786
 H 4.07233 0.52761 2.92138
 H 4.15562 2.30214 2.90864
 C 1.51803 2.78537 2.29008
 H 0.70886 2.92272 1.57043
 H 1.06083 2.78048 3.28412
 H 2.18147 3.65410 2.22359
 C 1.81292 -2.08889 2.65644
 H 1.85508 -1.98120 3.75267
 H 0.76099 -2.28189 2.39182
 C 2.66576 -3.25412 2.21350
 C 3.45828 -3.18464 1.06376
 C 2.63380 -4.44639 2.94706
 C 4.20533 -4.29131 0.65482
 H 3.49334 -2.25808 0.50231
 C 3.37471 -5.55317 2.53574
 H 2.02583 -4.50765 3.84699
 C 4.16480 -5.47861 1.38609
 H 4.82128 -4.22352 -0.23757
 H 3.34069 -6.47119 3.11538
 H 4.74650 -6.33836 1.06675

TS1t-Bu,Bn-b

C -0.64984 0.18080 1.11400
 C 0.18383 -0.75860 1.68315
 H -0.48323 2.16181 1.38221
 H -1.18171 -0.01432 0.19516
 B -0.98416 -2.83399 0.81407
 C -0.70271 -2.90347 -0.76597
 H 0.18511 -3.51478 -0.96530
 H -0.52894 -1.91930 -1.21793
 H -1.54455 -3.36528 -1.29454
 C -1.18802 -4.22040 1.59411
 H -0.25968 -4.80331 1.58567
 H -1.96618 -4.83478 1.12747
 H -1.46702 -4.07346 2.64611
 C -2.45990 -1.10754 1.86395
 O -2.32561 -1.98453 0.95841
 H -1.98073 -1.26202 2.83223
 C -3.61754 -0.16461 1.79944
 H -3.42268 0.73650 2.38357
 H -4.49626 -0.66743 2.22663
 H -3.84283 0.09471 0.76357
 O 0.10666 -2.05533 1.52730
 C 1.27984 -0.35760 2.67453
 H 2.10664 -1.06259 2.49015
 O 1.71042 0.97677 2.44914
 C 0.90881 -0.46732 4.18592
 C 2.18266 -0.15898 4.99871
 H 2.96908 -0.89222 4.78625
 H 2.56695 0.83482 4.75958
 H 1.96715 -0.20201 6.07155
 C 0.43892 -1.89227 4.52726
 H -0.49675 -2.15844 4.03204
 H 1.18004 -2.63915 4.22716
 H 0.28597 -1.97794 5.60825
 C -0.18015 0.55877 4.54703
 H -1.09505 0.39872 3.96908
 H -0.43346 0.48193 5.60940
 H 0.16491 1.57652 4.34851
 C 2.53530 1.14348 1.30638
 H 3.48483 0.60072 1.44379
 H 2.04408 0.71388 0.41872
 C 2.80238 2.61164 1.07300
 C 1.99956 3.60116 1.64850
 C 3.85298 2.99295 0.22952
 C 2.24403 4.95005 1.38244
 H 1.19402 3.30744 2.31167
 C 4.09352 4.33909 -0.04099
 H 4.48753 2.23060 -0.21704
 C 3.28822 5.32386 0.53628
 H 1.61637 5.71000 1.83947
 H 4.91271 4.61988 -0.69671
 H 3.47707 6.37338 0.33044

TS1't-Bu,Bn-a

C -1.39569 0.18106 -0.10975

C -1.73428 -0.08635 1.19266
 C -0.02489 1.56033 1.71331
 H -2.30164 0.61745 1.78312
 H -1.65881 -1.10198 1.55705
 H 0.59078 1.15764 0.90363
 O -1.37137 1.37775 -0.65625
 O -0.80341 2.52458 1.47922
 B -1.48062 2.71645 0.03235
 C 0.36219 1.24750 3.12067
 H 0.63874 0.19684 3.22488
 H 1.23773 1.85770 3.38318
 H -0.45030 1.49926 3.80411
 C -0.58168 3.76249 -0.78581
 H -0.57635 4.75167 -0.31452
 H 0.46103 3.43128 -0.88151
 H -0.97455 3.88743 -1.80199
 C -3.00210 3.12896 0.33639
 H -3.05007 4.04144 0.94168
 H -3.52505 3.33502 -0.60517
 H -3.57348 2.35381 0.86009
 C -0.77485 -0.91151 -0.99777
 H 0.30696 -0.86692 -0.80095
 C -0.91339 -0.73618 -2.55240
 O -1.11596 -2.21105 -0.51834
 C 0.05021 0.37236 -3.03536
 H -0.22726 1.35100 -2.64688
 H 1.08080 0.15781 -2.72717
 H 0.03943 0.41594 -4.12993
 C -0.46723 -2.05751 -3.21174
 H -1.12766 -2.89087 -2.96420
 H -0.46243 -1.94118 -4.30059
 H 0.54467 -2.33448 -2.89724
 C -2.34534 -0.38558 -3.00392
 H -3.06028 -1.17853 -2.77055
 H -2.68982 0.54102 -2.54024
 C -2.36231 -0.24561 -4.09031
 C -2.48173 -2.60501 -0.55022
 H -2.71378 -3.08577 -1.51216
 H -3.14458 -1.73531 -0.45640
 C -2.77168 -3.57350 0.57668
 C -4.07565 -4.06146 0.73225
 C -1.77899 -3.99361 1.46574
 C -4.38341 -4.94934 1.76081
 H -4.85478 -3.74005 0.04421
 C -2.08725 -4.88438 2.49750
 H -0.76950 -3.62018 1.33826
 C -3.38748 -5.36427 2.64953
 H -5.39973 -5.31663 1.87127
 H -1.30634 -5.20426 3.18186
 H -3.62590 -6.05617 3.45200

TS1't-Bu,Bn-b

C -0.58884 0.57886 -0.45735
 C 0.00857 1.77205 -0.78929
 C -2.16714 2.63516 -1.09069
 H 0.00390 2.61918 -0.12040
 H 0.74370 1.75558 -1.58373
 H -2.46071 1.72910 -1.61752
 O -1.56241 0.40373 0.40338
 O -2.39002 2.73990 0.15370
 B -2.38063 1.46774 1.10633
 C -1.94385 3.88002 -1.88560
 H -1.35746 3.66780 -2.77980
 H -2.92243 4.25972 -2.20917
 H -1.45931 4.64274 -1.27360
 C -3.88668 0.92080 1.21185
 H -4.55295 1.65187 1.68382
 H -4.30180 0.67661 0.22441
 H -3.92276 0.00551 1.81435
 C -1.66212 1.95695 2.45709
 H -2.20088 2.79578 2.91308
 H -1.64039 1.14319 3.19164
 H -0.62565 2.27902 2.29655
 C -0.21209 -0.72684 -1.14827
 H -1.11766 -1.34639 -1.14124
 C 0.89829 -1.52244 -0.39003
 O 0.22535 -0.49601 -2.48998
 C 1.05807 -2.87980 -1.10059
 H 0.12612 -3.45664 -1.06733
 H 1.34195 -2.74077 -2.14728

H 1.83579 -3.47635 -0.61243
 C 0.47359 -1.75799 1.07053
 H 1.21328 -2.39155 1.57156
 H 0.39411 -0.82191 1.62858
 H -0.49881 -2.25791 1.12885
 C 2.23520 -0.76294 -0.43354
 H 2.16590 0.19367 0.09180
 H 3.01987 -1.35777 0.04599
 H 2.53512 -0.56571 -1.46634
 C -0.67970 -0.94020 -3.50012
 H -0.11025 -0.88064 -4.43275
 H -0.94002 -1.99565 -3.33373
 C -1.94209 -0.10982 -3.61083
 C -3.13036 -0.51259 -2.98822
 C -1.93309 1.09398 -4.32818
 C -4.28460 0.26977 -3.07529
 H -3.15507 -1.44525 -2.43180
 C -3.08623 1.87203 -4.42983
 H -1.01481 1.41651 -4.81219
 C -4.26511 1.46290 -3.79963
 H -5.19478 -0.05365 -2.57982
 H -3.06703 2.79673 -4.99925
 H -5.16285 2.06902 -3.87567

TS1t-Bu,TMS-a

C -1.18758 -1.08837 2.32743
 C -0.45899 0.08800 2.27629
 H -0.90861 -1.83019 3.06804
 H -2.19505 -1.14847 1.94198
 B -1.48937 1.00269 0.14840
 C -2.99626 1.44434 0.48762
 H -3.02662 2.50231 0.77340
 H -3.44023 0.87153 1.31135
 H -3.64721 1.32226 -0.38586
 C -0.71070 1.81864 -0.99139
 H -0.57371 2.86325 -0.68895
 H -1.26290 1.81832 -1.93805
 H 0.28851 1.40605 -1.18463
 C -0.69994 -1.34949 0.10245
 O -1.57547 -0.51525 -0.29418
 H 0.32615 -1.00659 0.24380
 C -0.92548 -2.80539 -0.15454
 H -0.29669 -3.42092 0.49046
 H -0.65522 -3.01593 -1.19845
 H -1.97803 -3.05987 -0.01855
 O -0.62021 1.03488 1.39946
 C 0.72997 0.29816 3.20906
 H 0.82779 -0.61649 3.81360
 O 1.90836 0.51799 2.44003
 C 0.51429 1.47409 4.21408
 Si 3.15543 -0.58894 2.25773
 C 4.40000 0.27105 1.15166
 H 3.93927 0.55605 0.20047
 H 4.77785 1.18252 1.62556
 H 5.25563 -0.37794 0.93501
 C 2.51809 -2.17906 1.45886
 H 3.26058 -2.98034 1.54222
 H 1.60001 -2.52599 1.94584
 H 2.30489 -2.03741 0.39434
 C 3.90497 -1.02939 3.93016
 H 3.16048 -1.45861 4.60932
 H 4.70366 -1.76992 3.80769
 H 4.33229 -0.15022 4.42156
 C 0.50418 2.83625 3.49755
 H -0.35838 2.93922 2.83798
 H 0.47257 3.64092 4.24059
 H 1.40609 2.95629 2.89281
 C -0.81361 1.25948 4.96326
 H -0.84276 0.28266 5.46058
 H -0.93731 2.02906 5.73213
 H -1.67283 1.32031 4.28868
 C 1.67731 1.44885 5.22307
 H 1.72812 0.49241 5.75648
 H 2.63317 1.61095 4.71927
 H 1.54844 2.24093 5.96795

TS1t-Bu,TMS-b

C -0.92908 0.62130 1.88795
 C 0.03762 -0.32187 2.15384

H	-0.92667	1.51582	2.49786
H	-1.43328	0.67010	0.93491
B	-0.76244	-2.10949	0.54775
C	-0.46260	-1.55157	-0.92902
H	0.51219	-1.91385	-1.27621
H	-0.43907	-0.45632	-0.98111
H	-1.21579	-1.90121	-1.64443
C	-0.73754	-3.69847	0.76222
H	0.27415	-4.08904	0.60181
H	-1.40339	-4.21246	0.05991
H	-1.03748	-3.98792	1.77836
C	-2.52149	-1.13059	2.03726
O	-2.23612	-1.59254	0.89374
H	-2.01569	-1.52939	2.91807
C	-3.82020	-0.41949	2.23640
H	-3.77468	0.24389	3.10191
H	-4.60080	-1.17063	2.42102
H	-4.09093	0.14125	1.34011
O	0.16816	-1.48639	1.56534
C	1.06100	-0.13026	3.27563
H	1.95812	-0.66510	2.92612
O	1.32931	1.25222	3.46584
C	0.68043	-0.75952	4.65315
Si	2.54557	2.04509	2.60940
C	2.34889	1.72736	0.76374
H	1.40525	2.13794	0.39194
H	3.16882	2.18222	0.19646
H	2.34574	0.65456	0.54178
C	2.32354	3.85932	3.03327
H	2.39118	4.01967	4.11415
H	3.09145	4.47498	2.55224
H	1.34492	4.21980	2.70025
C	4.21746	1.40334	3.19650
H	5.03977	1.90269	2.67187
H	4.34776	1.57322	4.27026
H	4.31870	0.32761	3.01553
C	1.87743	-0.55388	5.60229
H	2.77874	-1.03776	5.20871
H	2.09174	0.50852	5.73673
H	1.66371	-0.99147	6.58328
C	0.42525	-2.26984	4.50463
H	-0.43417	-2.49200	3.86897
H	1.28712	-2.77717	4.05989
H	0.24105	-2.71215	5.48946
C	-0.55441	-0.05638	5.24125
H	-1.43579	-0.18912	4.60696
H	-0.78673	-0.46157	6.23160
H	-0.37296	1.01694	5.33940

TS1't-Bu,TMS-a

C	-1.70729	0.54511	-0.65041
C	-2.56580	0.84273	0.38500
C	-0.68522	0.80027	1.78469
H	-2.59932	1.82527	0.83030
H	-3.42845	0.20104	0.51097
H	-0.29803	-0.08490	1.27805
O	-0.57525	1.14946	-0.91679
O	-0.28245	1.94707	1.42174
B	0.09339	2.23784	-0.10120
C	-1.25794	0.63319	3.15531
H	-1.89987	-0.24779	3.20898
H	-0.42870	0.49699	3.86323
H	-1.81408	1.52551	3.44770
C	1.67925	2.06090	-0.26116
H	2.23040	2.79775	0.33394
H	2.01926	1.06241	0.04536
H	1.97601	2.19569	-1.30793
C	-0.53030	3.68243	-0.42538
H	-0.13430	4.44580	0.25428
H	-0.26661	3.98526	-1.44577
H	-1.62418	3.70930	-0.35073
C	-1.95121	-0.64006	-1.58130
H	-0.96026	-1.06195	-1.80948
C	-2.59319	-0.20440	-2.94267
O	-2.79124	-1.60301	-0.95645
Si	-2.26095	-3.07196	-0.34175
C	-3.77993	-3.82432	0.46123
H	-4.15742	-3.18085	1.26256
H	-4.58348	-3.95233	-0.27106
H	-3.55667	-4.80635	0.89226

C	-1.59920	-4.16294	-1.72646
H	-0.76532	-3.68374	-2.25047
H	-1.23422	-5.11661	-1.32849
H	-2.37462	-4.37973	-2.46748
C	-0.88971	-2.79536	0.92438
H	-0.50942	-3.75051	1.30327
H	-0.04156	-2.26103	0.48130
H	-1.25185	-2.21731	1.78050
C	-1.70206	0.82986	-3.65431
H	-1.63589	1.76734	-3.09855
H	-0.68217	0.45456	-3.78861
H	-2.11625	1.04857	-4.64435
C	-2.70993	-1.45793	-3.82937
H	-3.35614	-2.20819	-3.36826
H	-3.13603	-1.19217	-4.80240
H	-1.72821	-1.91179	-4.00694
C	-3.99466	0.38362	-2.70467
H	-4.62775	-0.32949	-2.16998
H	-3.94651	1.30501	-2.11700
H	-4.47067	0.61786	-3.66272

TS1't-Bu,TMS-b

C	-0.61967	0.35312	0.16664
C	0.10707	1.51409	0.29697
C	-1.51043	2.46324	-1.04650
H	-0.19918	2.28830	0.98525
H	1.12943	1.54368	-0.04606
H	-1.53161	1.56960	-1.67250
O	-1.88942	0.23910	0.48562
O	-2.36132	2.60478	-0.11111
B	-2.85767	1.37796	0.76672
C	-0.84809	3.68447	-1.60064
H	0.08280	3.42720	-2.10905
H	-1.52519	4.13880	-2.33706
H	-0.66433	4.41442	-0.81025
C	-4.30779	0.92713	0.24644
H	-5.04940	1.72051	0.39327
H	-4.31644	0.65857	-0.81710
H	-4.65684	0.04914	0.80345
C	-2.77667	1.87897	2.29346
H	-3.40257	2.76613	2.44441
H	-3.15248	1.09682	2.96374
H	-1.76384	2.13117	2.62913
C	-0.16353	-0.89486	-0.59859
H	-0.72082	-1.70839	-0.11495
C	1.32979	-1.32645	-0.58322
O	-0.61542	-0.72583	-1.94567
Si	-1.93232	-1.47494	-2.69147
C	-2.89198	-0.10928	-3.56097
H	-2.23088	0.47807	-4.20794
H	-3.68302	-0.53050	-4.19145
H	-3.36465	0.57242	-2.84775
C	-2.99422	-2.37399	-1.42939
H	-3.91650	-2.73175	-1.90064
H	-2.47972	-3.24534	-1.00975
H	-3.26230	-1.70568	-0.60701
C	-1.27215	-2.67415	-3.98602
H	-2.08898	-3.06979	-4.60069
H	-0.56109	-2.17808	-4.65535
H	-0.76123	-3.52515	-3.52443
C	1.38345	-2.75058	-1.17865
H	0.73435	-3.43981	-0.62578
H	1.06943	-2.74820	-2.22505
H	2.40375	-3.14487	-1.13256
C	1.83225	-1.37842	0.87092
H	2.85197	-1.77639	0.90325
H	1.83911	-0.38967	1.33618
H	1.20092	-2.03237	1.48388
C	2.23467	-0.42743	-1.44797
H	2.43441	0.54414	-0.99088
H	3.20530	-0.91256	-1.59566
H	1.78089	-0.26130	-2.42802

TS1't-Bu,TMS-c

C	-0.77989	-0.01485	-0.62932
C	-0.21386	-0.37623	0.58115
C	0.76335	1.72566	0.71018
H	-0.59521	-0.00469	1.52067
H	0.35791	-1.29654	0.62429

H	1.06425	1.67185	-0.33640
O	-1.43321	1.08963	-0.85221
O	-0.31709	2.31572	1.01903
B	-1.59000	2.29096	0.06484
C	1.82473	1.57111	1.75187
H	2.50978	0.76044	1.49772
H	2.40097	2.50555	1.79719
H	1.37745	1.39910	2.73247
C	-1.54778	3.60280	-0.85743
H	-1.63886	4.51936	-0.26388
H	-0.61812	3.67329	-1.43852
H	-2.37624	3.59146	-1.57523
C	-2.84531	2.10981	1.04906
H	-2.91800	2.95181	1.74714
H	-3.77754	2.07674	0.47376
H	-2.79967	1.19115	1.64602
C	-0.63503	-0.93263	-1.84721
H	0.02740	-1.75534	-1.53695
C	-0.01107	-0.31737	-3.13312
O	-1.91535	-1.45182	-2.18102
Si	-2.88288	-2.47453	-1.26005
C	-4.09189	-3.19686	-2.50144
H	-3.56831	-3.76765	-3.27510
H	-4.81036	-3.86493	-2.01373
H	-4.65649	-2.40035	-2.99696
C	-3.79443	-1.51150	0.07318
H	-4.54780	-2.13762	0.56495
H	-3.10601	-1.14453	0.83940
H	-4.30107	-0.64114	-0.35518
C	-1.81400	-3.82008	-0.48247
H	-1.11234	-3.39994	0.24571
H	-2.43592	-4.55225	0.04469
H	-1.23491	-4.35770	-1.24105
C	-0.96138	0.68053	-3.81878
H	-1.16090	1.54472	-3.18426
H	-0.51459	1.02910	-4.75685
H	-1.91532	0.20059	-4.04762
C	1.31392	0.37857	-2.77978
H	1.13433	1.31800	-2.24841
H	1.95844	-0.25792	-2.16117
H	1.86773	0.62665	-3.69086
C	0.27043	-1.48835	-4.09630
H	0.99256	-2.19395	-3.66765
H	-0.65119	-2.03292	-4.31660
H	0.68502	-1.11621	-5.03906

in-TS2Bn,Bn-syn-a

C	-0.959551	-1.165434	1.430921
C	-0.624053	-0.135740	2.280730
H	-0.228103	-1.949670	1.281779
H	-1.987521	-1.391414	1.191310
B	-2.636300	1.343903	1.864507
C	-3.904852	0.600041	2.510681
H	-4.064251	0.952746	3.536305
H	-3.793147	-0.490013	2.555471
H	-4.817819	0.815767	1.943963
C	-2.668614	2.945816	1.804445
H	-2.640367	3.364330	2.817249
H	-3.582186	3.312457	1.323167
H	-1.813959	3.366203	1.258089
C	-1.478568	0.472015	-0.196335
O	-2.567122	0.797671	0.360065
H	-0.563278	1.013939	0.047686
C	-1.514923	-0.296559	-1.477439
H	-0.583519	-0.843648	-1.633101
H	-1.635382	0.417046	-2.304389
H	-2.365579	-0.980081	-1.489106
O	-1.348077	0.924351	2.541363
C	0.748584	-0.085961	2.955213
C	1.780632	0.838488	2.259989
H	2.075926	0.331025	1.326109
O	1.339738	-1.373740	2.996018
H	0.591737	0.310289	3.969283
O	2.930032	1.057008	3.072871
C	3.837062	-0.018728	3.294630
H	4.841145	0.423150	3.230441
H	3.753274	-0.776441	2.507182
C	3.662418	-0.668192	4.653120
C	4.100633	-1.977771	4.871824

C	3.075841	0.037089	5.709374
C	3.946648	-2.579153	6.120839
H	4.528607	-2.547070	4.051141
C	2.917589	-0.563710	6.959690
H	2.730725	1.050330	5.533434
C	3.351269	-1.874875	7.169278
H	4.265376	-3.607028	6.264602
H	2.452666	-0.008243	7.769521
H	3.222096	-2.345414	8.139670
C	1.262466	2.242675	1.966716
H	0.911957	2.716278	2.886634
H	2.082595	2.837050	1.557878
H	0.431494	2.245868	1.262556
C	0.824439	-2.230835	4.009327
H	-0.274059	-2.267436	3.944718
H	1.092550	-1.836452	4.999371
C	1.391005	-3.619045	3.837834
C	2.017380	-4.017447	2.653756
C	1.280413	-4.535876	4.890121
C	2.528989	-5.311248	2.526209
H	2.116960	-3.303340	1.844314
C	1.784334	-5.828482	4.761568
H	0.812527	-4.226987	5.821582
C	2.413775	-6.221040	3.577013
H	3.019981	-5.606480	1.603007
H	1.694378	-6.527573	5.588160
H	2.812866	-7.226215	3.477584

in-TS2Bn,Bn-syn-b

C	-1.028140	-1.214020	1.396930
C	-0.685280	-0.217940	2.288310
H	-0.277550	-1.947710	1.126200
H	-2.061350	-1.463400	1.199520
B	-2.656330	1.326020	1.882670
C	-4.021330	0.676860	2.424600
H	-4.205650	0.977190	3.462740
H	-4.015190	-0.420270	2.398340
H	-4.878370	1.013490	1.829450
C	-2.526350	2.925540	1.909060
H	-2.574320	3.298470	2.938940
H	-3.335550	3.406050	1.347160
H	-1.571860	3.265570	1.486360
C	-1.367480	0.468610	-0.071800
O	-2.499370	0.823360	0.402540
H	-0.463430	1.000780	0.236460
C	-1.345890	-0.238340	-1.390340
H	-0.421290	-0.801300	-1.518760
H	-1.392860	0.518420	-2.185520
H	-2.216530	-0.889690	-1.485890
O	-1.443000	0.778060	2.648850
C	0.742710	-0.071150	2.779070
C	0.818330	0.146210	4.300020
H	0.215490	1.030320	4.539500
O	1.301930	1.067070	2.103080
H	1.308620	-0.975800	2.530510
O	2.186090	0.361180	4.651460
C	2.564140	1.725860	4.800810
H	2.257910	2.085530	5.798140
H	2.056150	2.349100	4.056040
C	4.060250	1.864710	4.637780
C	4.607760	3.111430	4.311460
C	4.916780	0.773520	4.819380
C	5.986800	3.268160	4.174160
H	3.948930	3.963380	4.158870
C	6.296770	0.928320	4.675170
H	4.490610	-0.193540	5.061590
C	6.836750	2.174690	4.354590
H	6.396810	4.240890	3.917750
H	6.951270	0.072310	4.814150
H	7.910450	2.293370	4.242050
C	0.311940	-1.059510	5.081150
H	0.909980	-1.945530	4.843680
H	0.397390	-0.869140	6.153710
H	-0.734960	-1.269230	4.843660
C	2.616900	0.854820	1.563290
H	3.240060	0.320770	2.288100
H	3.037080	1.857620	1.441890
C	2.567610	0.134320	0.235890
C	2.820550	-1.239530	0.146110
C	2.214890	0.832310	-0.927440

C	2.714300	-1.906450	-1.076820
C	3.114540	-1.787800	1.037490
C	2.120810	0.174270	-2.152850
H	2.020130	1.900100	-0.866530
C	2.365850	-1.200130	-2.229160
H	2.913830	-2.972670	-1.131200
H	1.856860	0.730010	-3.047990
H	2.292770	-1.714480	-3.182840

out-TS2Bn,Bn-syn-a

C	-0.952940	-1.170690	1.386840
C	-0.630320	-0.158370	2.261110
H	-0.208860	-1.938540	1.217650
H	-1.977340	-1.402560	1.137460
B	-2.675520	1.282720	1.895800
C	-3.920790	0.467550	2.498970
H	-4.103770	0.778520	3.534120
H	-3.768510	-0.618220	2.509660
H	-4.835580	0.668340	1.929590
C	-2.767850	2.883790	1.907850
H	-2.738830	3.259110	2.937330
H	-3.701970	3.235960	1.455990
H	-1.940370	3.361340	1.365750
C	-1.450780	0.546360	-0.166560
O	-2.566860	0.810680	0.368770
H	-0.564260	1.110010	0.134770
C	-1.420890	-0.151350	-1.487770
H	-0.465510	-0.655350	-1.643630
H	-1.544980	0.601120	-2.278980
H	-2.244100	-0.863890	-1.561630
O	-1.371970	0.881990	2.555660
C	0.760510	-0.067040	2.876220
C	1.699660	0.905890	2.111640
H	1.721690	0.593110	1.056010
O	1.353010	-1.362590	2.897990
H	0.629130	0.318740	3.894840
O	3.008120	0.797780	2.670400
C	3.906020	-0.056750	1.972900
H	4.251750	0.445600	1.052300
H	3.402380	-0.983690	1.674990
C	5.086900	-0.384130	2.857280
C	5.870610	-1.509330	2.574860
C	5.426050	0.424350	3.947550
C	6.978750	-1.819270	3.362700
H	5.607670	-2.150110	1.736120
C	6.530800	0.109910	4.741130
H	4.811520	1.288730	4.172170
C	7.311830	-1.009640	4.450920
H	7.575870	-2.697250	3.133400
H	6.781160	0.742330	5.588280
H	8.170540	-1.253070	5.069710
C	1.289760	2.369040	2.224100
H	1.324200	2.677850	3.273020
H	1.993790	2.988560	1.662320
H	0.276360	2.541680	1.860790
C	1.963710	-1.722190	4.139400
H	2.717520	-0.977990	4.421800
H	2.492910	-2.657470	3.923560
C	0.969050	-1.925920	5.264450
C	-0.326510	-2.386340	5.001680
C	1.347060	-1.674120	6.587770
C	-1.227230	-2.592440	6.046360
H	-0.625920	-2.558540	3.972930
C	0.451100	-1.892940	7.635160
H	2.347000	-1.301500	6.797830
C	-0.839910	-2.351080	7.366290
H	-2.233690	-2.938770	5.829420
H	0.756450	-1.693060	8.658320
H	-1.542160	-2.511080	8.179230

out-TS2Bn,Bn-syn-c

C	-0.881850	-0.968920	1.178560
C	-0.664140	-0.122720	2.250080
H	-0.065960	-1.616290	0.871640
H	-1.874040	-1.272720	0.880600
B	-2.845670	1.137160	2.099440
C	-3.968370	0.071510	2.528640
H	-4.195280	0.186050	3.593520
H	-3.675250	-0.973130	2.365040

H	-4.896430	0.240650	1.970730
C	-3.149160	2.677210	2.410940
H	-3.225620	2.831230	3.493610
H	-4.100380	2.991610	1.966880
H	-2.367920	3.350390	2.305300
C	-1.552020	0.902910	-0.040240
O	-2.688830	0.967420	0.515940
H	-0.724680	1.492390	0.363590
C	-1.466670	0.465330	-1.467650
H	-0.466650	0.100950	-1.709040
H	-1.679480	1.332920	-2.107330
H	-2.212930	-0.303140	-1.676400
O	-1.490280	0.783960	2.692020
C	0.685610	-0.162470	2.968750
C	0.742010	-1.276310	4.060470
H	0.373100	-2.204380	3.595470
O	1.020900	1.050820	3.596480
H	1.441840	-0.440720	2.214380
O	-0.014390	-0.950460	5.209230
C	-1.417820	-1.187920	5.181500
H	-1.637210	-2.117220	5.729620
H	-1.774590	-1.333550	4.154000
C	-2.163910	-0.027450	5.800970
C	-3.475770	-0.204440	6.254040
C	-1.577920	1.238990	5.878940
C	-4.203000	0.874250	6.758550
H	-3.935280	-1.189310	6.204130
C	-2.302060	2.315570	6.392450
H	-0.563070	1.368220	5.524500
C	-3.617080	2.140190	6.828030
H	-5.223160	0.725350	7.100940
H	-1.832330	3.293580	6.448050
H	-4.180240	2.980650	7.223680
C	2.176690	-1.467140	4.542820
H	2.540390	-0.529100	4.967840
H	2.204760	-2.239330	5.314800
H	2.833540	-1.763750	3.719910
C	1.393360	2.099290	2.705370
H	0.724130	2.101050	1.831800
H	2.417890	1.937000	2.335420
C	1.273530	3.416830	3.425010
C	2.363110	4.279420	3.560340
C	0.031240	3.787780	3.957170
C	2.216280	5.506200	4.213660
H	3.331310	3.992070	3.157510
C	-0.115030	5.008870	4.610760
H	-0.806510	3.107910	3.859560
C	0.977530	5.872320	4.739800
H	3.069870	6.170190	4.315250
H	-1.084010	5.289580	5.013680
H	0.862500	6.824940	5.248880

in-TS2Bn,Bn-syn-c

C	-0.962913	-1.208068	1.369006
C	-0.690581	-0.223383	2.292486
H	-0.170324	-1.894880	1.101508
H	-1.980002	-1.501487	1.153511
B	-2.697668	1.301142	1.875769
C	-4.072522	0.740217	2.480529
H	-4.211794	1.077414	3.514263
H	-4.110977	-0.356554	2.485358
H	-4.932518	1.095848	1.900483
C	-2.492106	2.897528	1.830170
H	-2.459510	3.317169	2.842323
H	-3.307056	3.395609	1.292391
H	-1.550675	3.172502	1.333542
C	-1.465624	0.469863	-0.097827
O	-2.601655	0.746088	0.417810
H	-0.582838	1.022932	0.210375
C	-1.426224	-0.197873	-1.432437
H	-0.480576	-0.723012	-1.572674
H	-1.482199	0.588442	-2.197422
H	-2.271331	-0.877297	-1.557268
O	-1.496252	0.735160	2.658934
C	0.695791	-0.057345	2.920295
C	1.322490	1.296700	2.548678
H	0.633721	2.069596	2.918471
O	1.592192	-1.087770	2.559763
H	0.541889	-0.037052	4.012351

O	1.361490	1.353172	1.119676
C	1.575952	2.653210	0.569624
H	2.629502	2.948075	0.686827
H	0.960322	3.398914	1.094215
C	1.201796	2.595565	-0.890978
C	0.174360	3.390897	-1.407390
C	1.853963	1.688375	-1.737009
C	-0.191427	3.291265	-2.752389
H	-0.351884	4.080042	-0.752591
C	1.487864	1.583856	-3.077480
H	2.635827	1.054359	-1.329378
C	0.464462	2.387731	-3.589509
H	-0.991729	3.913822	-3.141254
H	1.998438	0.876481	-3.724541
O	0.180152	2.307592	-4.634614
C	2.708010	1.469350	3.165963
H	3.377518	0.695372	2.785674
H	3.124078	2.453003	2.931821
H	2.653935	1.382320	4.256004
C	1.472937	-2.274612	3.329230
H	0.411809	-2.537356	3.460288
H	1.894281	-2.116383	4.335881
C	2.187533	-3.408864	2.631971
C	2.404000	-4.610306	3.317877
C	2.607793	-3.296620	1.303119
C	3.023768	-5.685983	2.684636
H	2.085183	-4.703657	4.353791
C	3.232356	-4.374091	0.670370
H	2.451115	-2.360019	0.780194
C	3.440449	-5.570781	1.355783
H	3.185271	-6.612487	3.228141
H	3.558004	-4.275231	-0.361399
H	3.926193	-6.407303	0.862010

out-TS2Bn,Bn-syn-b

C	-0.882560	-1.193860	1.736450
C	-0.325260	-0.111320	2.366120
H	-0.267430	-2.066410	1.565690
H	-1.953840	-1.296040	1.640190
B	-2.233360	1.539150	2.038080
C	-3.502870	1.004950	2.862730
H	-3.510620	1.454840	3.862830
H	-3.510950	-0.082960	2.998010
H	-4.441830	1.286110	2.372040
C	-2.092830	3.124340	1.835040
H	-1.893800	3.611480	2.796510
H	-3.003670	3.569570	1.419160
H	-1.259580	3.383830	1.167260
C	-1.386970	0.410650	-0.045100
O	-2.379100	0.874660	0.578520
H	-0.392890	0.840850	0.103900
C	-1.618910	-0.433690	-1.255080
H	-0.797850	-1.135200	-1.405560
H	-1.669260	0.224080	-2.134050
H	-2.566840	-0.967100	-1.169250
O	-0.929120	1.035980	2.594600
C	1.173090	-0.021920	2.691760
C	1.861730	-1.324520	3.170140
H	2.885120	-1.020190	3.434320
O	1.408440	0.919910	3.726280
H	1.672240	0.302830	1.770340
O	1.916930	-2.335220	2.154950
C	3.070170	-2.309860	1.316620
H	3.041570	-3.259960	0.773030
H	3.985460	-2.299250	1.927780
C	3.083090	-1.148440	0.344240
C	4.003930	-0.103630	0.470140
C	2.097670	-1.066750	-0.648770
C	3.932940	1.013960	-0.365410
H	4.768050	-0.155390	1.241510
C	2.024080	0.044940	-1.486120
H	1.379820	-1.876560	-0.744760
C	2.938550	1.093390	-1.340580
H	4.648420	1.822650	-0.250050
H	1.259810	0.095820	-2.256380
H	2.878410	1.962370	-1.988890
C	1.186840	-1.926550	4.394590
H	0.187930	-2.287740	4.138900
H	1.775510	-2.765280	4.774910
H	1.096120	-1.164290	5.172320

C	1.657700	2.257270	3.288700
H	1.046810	2.476560	2.404550
H	2.716400	2.368370	3.005100
C	1.293440	3.217730	4.392050
C	2.141620	4.271490	4.740860
C	0.063260	3.081510	5.050080
C	1.766200	5.188930	5.725410
H	3.102320	4.376130	4.241890
C	-0.308700	3.992460	6.036520
H	-0.583750	2.256140	4.775320
C	0.540040	5.050670	6.375520
H	2.434580	6.004070	5.988270
H	-1.264010	3.879420	6.541410
H	0.247410	5.760210	7.144290

in-TS2Bn,Bn-syn-e

C	-1.061750	-1.191960	1.450800
C	-0.700110	-0.160320	2.297960
H	-0.331420	-1.963320	1.232050
H	-2.099300	-1.437820	1.272950
B	-2.686060	1.345600	1.845150
C	-4.024180	0.671350	2.420140
H	-4.210020	1.009020	3.446300
H	-3.984090	-0.424630	2.442200
H	-4.895100	0.956740	1.818410
C	-2.609510	2.947500	1.816730
H	-2.654490	3.350300	2.835360
H	-3.443060	3.382530	1.253510
H	-1.673740	3.306680	1.368920
C	-1.388990	0.451150	-0.082820
O	-2.527980	0.803550	0.369340
H	-0.499350	1.007330	0.228260
C	-1.340520	-0.276310	-1.390840
H	-0.392600	-0.803000	-1.515500
H	-1.432540	0.461770	-2.199290
H	-2.175560	-0.974520	-1.470970
O	-1.443990	0.861250	2.599760
C	0.746190	-0.023950	2.743840
C	0.930130	0.080570	4.277850
H	2.014690	0.031530	4.458800
O	1.289010	1.134950	2.089370
H	1.284980	-0.916700	2.406430
O	0.290930	-1.019880	4.920420
C	0.899140	-2.283960	4.709640
H	1.996130	-2.167970	4.657010
H	0.578580	-2.720630	3.750180
C	0.543180	-3.228200	5.835890
C	0.600700	-4.610810	5.627870
C	0.199230	-2.743860	7.101620
C	0.330400	-5.497770	6.669820
H	0.854810	-4.996440	4.642780
C	-0.079670	-3.630510	8.142570
H	0.138190	-1.671970	7.252240
C	-0.011660	-5.008850	7.932290
H	0.377230	-6.568760	6.493950
H	-0.352680	-3.243020	9.121030
H	-0.229710	-5.697390	8.743520
C	0.381440	1.355410	4.898710
H	-0.706590	1.372990	4.841070
H	0.688390	1.406930	5.947120
H	0.771300	2.224470	4.364860
C	2.521440	0.901250	1.399770
H	2.738360	1.848780	0.896920
H	2.386610	-0.130180	0.624990
C	3.647830	0.512740	2.329960
C	4.154060	-0.790480	2.348340
C	4.132720	1.443210	3.259240
C	5.125130	-1.164540	3.280850
H	3.781770	-1.519420	1.632450
C	5.102250	1.075240	4.189410
H	3.729350	2.452140	3.259680
C	5.598270	-0.232170	4.204160
H	5.507590	-2.180940	3.287060
H	5.469490	1.803760	4.906150
H	6.350360	-0.520440	4.932430

in-TS2Bn,Bn-syn-d

C	-0.986520	-1.159330	1.389370
C	-0.655830	-0.148820	2.280590

H	-0.230740	-1.914490	1.207370
H	-2.015240	-1.445890	1.226240
B	-2.695650	1.291370	1.850120
C	-3.965600	0.562060	2.513400
H	-4.129140	0.923520	3.535360
H	-3.860510	-0.528970	2.565710
H	-4.875730	0.775600	1.940830
C	-2.706180	2.895410	1.811850
H	-2.669000	3.308880	2.827500
H	-3.620680	3.273670	1.340920
H	-1.855220	3.307910	1.257290
C	-1.440030	0.415040	-0.100780
O	-2.578620	0.740100	0.395980
H	-0.565440	1.024560	0.139870
C	-1.440590	-0.317350	-1.407810
H	-0.478270	-0.798190	-1.593240
H	-1.618450	0.413410	-2.208230
H	-2.244140	-1.055710	-1.436580
O	-1.404370	0.868140	2.585000
C	0.746890	-0.053410	2.876710
C	1.774100	0.617400	1.917660
O	2.645940	0.877390	2.539610
H	1.291020	-1.316830	3.209940
H	0.647950	0.578120	3.772610
O	1.243230	1.790330	1.317450
C	1.053380	2.909530	2.184140
H	1.915670	2.984470	2.868520
H	0.150860	2.774870	2.791170
O	0.946420	4.167350	1.355770
C	0.157500	5.233190	1.802020
C	1.659970	4.302080	0.159620
C	0.091730	6.420550	1.072270
H	-0.419520	5.126990	2.716570
C	1.587700	5.485390	-0.575250
H	2.256040	3.467250	-0.193080
C	0.806980	6.549780	-0.119350
H	-0.528270	7.238280	1.427980
H	2.141700	5.577040	-1.505340
H	0.750750	7.470660	-0.692520
C	2.232260	-0.286910	0.781530
H	1.396990	-0.530940	0.120970
H	2.992630	0.234280	0.194570
H	2.649060	-1.213950	1.177480
C	0.686410	-1.919790	4.359880
H	-0.407890	-1.913620	4.247950
H	0.932930	-1.338570	5.261170
C	1.189700	-3.333930	4.471880
C	2.060480	-3.717000	5.495250
C	0.795850	-4.284220	3.520730
C	2.526470	-5.031240	5.575570
H	2.375680	-2.983500	6.232900
C	1.262460	-5.594700	3.594500
O	0.119460	-3.986970	2.723920
C	2.129070	-5.971320	4.624790
H	3.200360	-5.318190	6.377490
H	0.949290	-6.324290	2.853300
H	2.490820	-6.993620	4.685150

out-TS2'Bn,Bn-syn-a

C	-2.028030	0.994630	0.947890
C	-1.894610	1.140770	-0.417630
H	-2.572890	0.137690	1.326110
H	-1.893700	-1.827000	1.623260
B	-0.151360	2.973630	-0.362180
C	1.034540	3.176730	-1.426440
H	1.789640	3.878870	-1.055140
H	1.551660	2.238770	-1.668070
H	0.639340	3.583380	-2.364840
C	-0.825620	4.301810	0.240430
H	-0.090520	4.892150	0.799630
H	-1.206380	4.935340	-0.569240
H	-1.665940	4.098900	0.915700
C	0.247540	0.911800	0.985120
O	0.410070	2.172080	0.876120
H	0.271820	0.279410	0.094080
C	0.556260	0.267610	2.299740
H	0.067790	-0.704860	2.381520
H	0.259920	0.916700	3.125760
H	1.642120	0.111520	2.359210
O	-1.194310	2.064900	-1.017070

C -2.334490 0.038870 -1.375170
 C -3.741320 -0.523460 -1.136750
 H -3.730850 -1.124560 -0.214010
 O -1.318080 -0.963250 -1.224660
 H -2.313850 0.461990 -2.385840
 O -3.974420 -1.378580 -2.255850
 C -4.932410 -2.404160 -2.080670
 H -5.943300 -1.981330 -1.955920
 H -4.715500 -2.984600 -1.168430
 C -4.903610 -3.315010 -3.288520
 C -5.451350 -4.600080 -3.204570
 C -4.353600 -2.886430 -4.501740
 C -5.451670 -5.444970 -4.314300
 H -5.874700 -4.944900 -2.263710
 C -4.346530 -3.735800 -5.609990
 H -3.919900 -1.895440 -4.565410
 C -4.896240 -5.015470 -5.521680
 H -5.877210 -6.441110 -4.233880
 H -3.911060 -3.392820 -6.544430
 H -4.890040 -5.674830 -6.384610
 C -4.808670 0.569020 -1.056530
 H -4.654740 1.208880 -1.084520
 H -5.806250 0.127310 -0.983740
 H -4.775510 1.189440 -1.957410
 C -1.048350 -1.816210 -2.347540
 H -1.911930 -2.450980 -2.563200
 H -0.233780 -2.456760 -1.989080
 C -0.615410 -1.089380 -3.603300
 C 0.106260 0.107700 -3.532820
 C -0.908920 -1.634590 -4.858720
 C 0.528610 0.748810 -4.696730
 H 0.301790 0.555860 -2.566000
 C -0.473710 -1.001540 -6.024250
 H -1.484820 -2.554250 -4.922860
 C 0.245280 0.192910 -5.946330
 H 1.074920 1.684610 -4.622440
 H -0.706350 -1.435150 -6.992930
 H 0.574840 0.691320 -6.853410

out-TS2'Bn,Bn-syn-c

C -1.890090 0.705250 0.943180
 C -1.851420 0.996310 -0.399450
 H -2.390710 -0.203600 1.255160
 H -1.740480 1.462790 1.698510
 B -0.349180 3.031140 -0.292890
 C 0.761240 3.475190 -1.360790
 H 1.471790 4.192940 -0.935670
 H 1.337700 2.621920 -1.743500
 H 0.286080 3.954500 -2.224640
 C -1.180710 4.188670 0.446010
 H -0.518180 4.842360 1.024970
 H -1.691040 4.813020 -0.296570
 H -1.947950 3.804790 1.128810
 C 0.493280 0.988590 0.915020
 O 0.405200 2.248370 0.893460
 H 0.547690 0.433720 -0.023670
 C 0.950070 0.306900 2.163470
 H 0.588120 -0.721970 2.202760
 H 0.620620 0.861730 3.043530
 H 2.048790 0.282700 2.162000
 O -1.251910 2.021490 -0.958350
 C -2.484290 0.042700 -1.405750
 C -1.760930 -0.038260 -2.754600
 H -1.755020 0.962540 -3.198540
 O -3.824020 0.510150 -1.635980
 H -2.508990 -0.962100 -0.966390
 O -2.503010 -0.949150 -3.581370
 C -3.270340 -0.315330 -4.603770
 H -3.918540 0.458470 -4.173780
 H -3.913180 -1.107920 -5.005090
 C -2.409360 0.267140 -5.707190
 C -2.645570 1.550290 -6.207890
 C -1.356410 -0.487530 -6.241550
 C -1.853160 2.070150 -7.234570
 H -3.449780 2.149090 -5.787410
 C -0.560360 0.030070 -7.261250
 H -1.163860 -1.477110 -5.837680
 C -0.808920 1.311330 -7.762780
 H -2.045300 3.070400 -7.611990
 H 0.254420 -0.563370 -7.666620

H -0.187680 1.716040 -8.556480
 C -0.330410 -0.550790 -2.645520
 H 0.290780 0.158920 -2.093580
 H 0.090140 -0.663530 -3.647190
 H -0.301370 -1.527010 -2.148920
 C -4.831550 -0.489420 -1.460340
 H -4.600790 -1.370320 -2.072960
 H -5.745930 -0.031440 -1.852910
 C -5.013520 -0.876710 -0.008460
 C -5.300250 0.113870 0.940720
 C -4.850390 -2.197550 0.417630
 C -5.429540 -0.213270 2.287840
 H -5.392310 1.145320 0.613810
 C -4.979150 -2.530480 1.769570
 H -4.617130 -2.969530 -0.311730
 C -5.268760 -1.538650 2.706120
 H -5.649660 0.563000 3.014990
 H -4.848660 -3.560680 2.088320
 H -5.367310 -1.793580 3.757350

out-TS2'Bn,Bn-syn-a

C -1.889150 0.798620 0.946580
 C -1.863760 1.037320 -0.411730
 H -2.404830 -0.095510 1.276680
 H -1.734430 1.584080 1.670060
 B -0.240200 2.982920 -0.416820
 C 0.920310 3.239080 -1.496000
 H 1.677290 3.935290 -1.117380
 H 1.431290 2.307810 -1.774630
 H 0.506030 3.670940 -2.414610
 C -1.025700 4.261610 0.158220
 H -0.344370 4.939610 0.685360
 H -1.485050 4.828530 -0.659950
 H -1.825800 3.991380 0.859230
 C 0.416140 1.012040 0.954980
 O 0.402810 2.279740 0.844640
 H 0.490120 0.398640 0.061460
 C 0.829940 0.413600 2.259930
 H 0.435190 -0.597440 2.363870
 H 0.510080 1.043830 3.091700
 H 1.926390 0.349360 2.272510
 O -1.216400 1.989000 -1.029420
 C -2.642250 0.140570 -1.368140
 C -4.124740 0.592810 -1.386540
 H -4.547450 0.327150 -0.404720
 O -2.610710 -1.227900 -0.975170
 H -2.235040 0.272910 -2.378270
 H -4.864680 -0.046930 -2.421000
 C -5.293890 -1.385890 -2.202960
 H -6.369380 -1.412730 -2.432720
 H -5.169620 -1.673870 -1.153150
 C -4.570860 -2.377170 -3.090910
 C -4.474780 -3.722070 -2.718310
 C -4.005350 -1.966830 -4.302640
 C -3.814670 -4.640900 -3.535120
 H -4.904010 -0.049060 -1.773920
 C -3.341250 -2.883530 -5.119890
 H -4.072870 -0.920780 -4.581540
 C -3.241290 -4.222950 -4.738150
 H -3.738980 -5.680280 -3.228110
 H -2.899060 -2.550560 -6.054800
 H -2.720660 -4.935160 -5.371530
 C -4.277800 2.091080 -1.631700
 H -3.833920 2.678940 -0.826300
 H -5.340890 2.330620 -1.705440
 H -3.791500 2.375320 -2.569100
 C -1.662020 -2.041610 -1.678410
 H -1.820090 -1.937070 -2.758070
 H -1.929810 -3.066320 -1.410370
 C -0.2110870 -1.774660 -1.343310
 C 0.379530 -2.356770 -0.213250
 C 0.576630 -0.963640 -2.170600
 C 1.727540 -2.144400 0.076780
 H -0.224040 -2.987120 0.434780
 C 1.925300 -0.741630 -1.881110
 H 0.130940 -0.502060 -3.047060
 C 2.504520 -1.335830 -0.758290
 H 2.174000 -2.611370 0.949970
 H 2.519240 -0.105860 -2.530310
 H 3.554330 -1.170990 -0.534920

out-TS2'Bn,Bn-syn-e

C -2.003050 0.973210 0.977040
 C -1.919300 1.159070 -0.386860
 H -2.540760 0.118610 1.360060
 H -1.857560 1.809210 1.647650
 B -0.197340 3.028870 -0.352360
 C 0.912430 3.208910 -1.500360
 H 1.764880 3.802290 -1.150520
 H 1.300340 2.244620 -1.855310
 H 0.488240 3.728360 -2.368420
 C -0.777920 4.361030 0.329480
 H 0.019960 4.928360 0.823050
 H -1.224310 5.016440 -0.2167690
 H -1.551080 4.160380 1.081570
 C 0.270090 0.906210 0.856360
 O 0.417350 2.173760 0.817680
 H 0.283590 0.340260 -0.080140
 C 0.651480 0.185530 2.111790
 H 0.195840 -0.805420 2.152080
 H 0.369590 0.769470 2.989570
 H 1.743040 0.061300 2.117710
 O -1.319000 2.172030 -0.956030
 C -2.333240 0.128040 -1.434750
 C -2.988660 -1.192950 -0.976860
 H -3.316690 -1.684940 -1.905270
 O -1.176530 -0.248760 -2.191490
 H -3.050310 0.645990 -2.086790
 O -4.111320 -0.939220 -0.136740
 C -5.324840 -0.660400 -0.832400
 H -5.759240 -1.592920 -1.225050
 H -5.129240 -0.010960 -1.700210
 C -6.289200 0.027750 0.101250
 C -7.627650 -0.367750 0.171120
 C -5.853390 1.104220 0.885010
 C -8.524460 0.306210 1.003230
 H -7.971260 -1.209100 -0.425750
 C -6.745320 1.772860 1.721030
 H -4.810580 1.402860 0.840540
 H -8.084710 1.377490 1.780740
 H -9.562140 -0.011580 1.049040
 H -6.396660 2.604750 2.326410
 H -8.779160 1.899970 2.432260
 C -2.048080 -2.149850 -0.251810
 H -1.181760 -2.361840 -0.881590
 H -2.575510 -3.082440 -0.036290
 H -1.696600 -1.732900 0.694100
 C -0.991050 0.457110 -3.428280
 H -0.054720 0.055070 -3.829250
 H -0.852340 1.524980 -3.237280
 C -2.133850 0.219040 -4.390790
 C -2.835430 1.286930 -4.958360
 C -2.529080 -1.091800 -4.694160
 C -3.905480 1.053230 -5.826260
 H -2.545200 2.305560 -4.714010
 C -3.599420 -1.328310 -5.554080
 H -1.994180 -1.921520 -4.240500
 C -4.289810 -0.254010 -6.124180
 H -4.442670 1.891600 -6.260020
 H -3.896120 -2.347950 -5.782910
 H -5.124320 -0.437500 -6.794610

in-TS2'Bn,Bn-syn-a

C -1.854970 0.788890 0.948150
 C -1.871140 1.074400 -0.409880
 H -2.346570 -0.119540 1.280300
 H -1.761190 1.574360 1.683650
 B -0.233520 3.010060 -0.307470
 C 0.891380 3.309820 -1.414400
 H 1.642830 4.011510 -1.034730
 H 1.421720 2.401850 -1.731100
 H 0.447280 3.758390 -2.311060
 C -0.991700 4.275010 0.331670
 H -0.288410 4.925470 0.864470
 H -1.467470 4.874820 -0.453150
 H -1.777190 3.989300 1.042730
 C 0.345080 0.937990 0.950910
 O 0.399150 2.219750 0.873900

H	0.443300	0.335490	0.046300
C	0.761690	0.307270	2.243110
H	0.371650	-0.706400	2.334040
H	0.447300	0.923530	3.087750
H	1.857780	0.243020	2.251560
O	-1.266150	2.075770	-0.968960
C	-2.517070	0.111290	-1.412360
C	-1.471640	-0.743940	-2.179590
H	-2.029320	-1.546120	-2.687330
O	-3.253880	0.801670	-2.399390
H	-3.175540	-0.563890	-0.843580
O	-0.540890	-1.310230	-1.254760
C	-0.987830	-2.459610	-0.548210
H	-1.125480	-3.295010	-1.255630
H	-1.959760	-2.286600	-0.064500
C	0.039840	-2.809700	0.500640
C	-0.356780	-3.312610	1.744150
C	1.404300	-2.630040	0.241630
C	0.593200	-3.631610	2.716770
H	-1.414530	-3.445460	1.958440
C	2.353210	-2.940800	1.215110
H	1.708910	-2.224980	-0.717420
C	1.951090	-3.442320	2.455420
H	0.271480	-4.016090	3.680160
H	3.408300	-2.789210	1.006440
H	2.690750	-3.680760	3.213830
C	-0.667030	0.037490	-3.207080
H	-1.338420	0.523850	-3.916010
H	-0.005200	-0.649240	-3.741760
H	-0.066830	0.807060	-2.720970
C	-4.372000	1.552900	-1.917330
H	-4.187340	1.876960	-0.882690
H	-5.272220	0.920540	-1.906030
C	-4.566610	2.763630	-2.795130
C	-5.832660	3.117580	-3.267440
C	-3.463930	3.570460	-3.108880
C	-6.003920	4.270900	-4.036970
H	-6.689340	2.489200	-3.035350
C	-3.634520	4.717230	-3.881390
H	-2.483190	3.281740	-2.745630
C	-4.904790	5.072310	-4.345500
H	-6.992570	4.536670	-4.400230
H	-2.775380	5.337450	-4.120760
H	-5.035040	5.967330	-4.947130

out-TS2'Bn,Bn-syn-d

C	-1.946060	0.880960	0.886050
C	-1.834620	1.091560	-0.467300
H	-2.476050	-0.001750	1.217090
H	-1.793490	1.677170	1.599220
B	-0.147210	2.984800	-0.409520
C	1.020880	3.225730	-1.481810
H	1.807780	3.877770	-1.086260
H	1.493720	2.287690	-1.803220
H	0.613980	3.708430	-2.378250
C	-0.840250	4.284790	0.230090
H	-0.126940	4.835010	0.854840
H	-1.175930	4.964690	-0.560040
H	-1.711480	4.049500	0.854320
C	0.388520	0.932130	0.943930
O	0.458120	2.193920	0.831200
H	0.456260	0.303830	0.052230
C	0.705300	0.303160	2.260740
H	0.193590	-0.652190	2.371930
H	0.444430	0.982780	3.073820
H	1.786040	0.110120	2.300030
O	-1.157130	2.047140	-1.053890
C	-2.424660	0.119240	-1.485650
C	-3.871230	0.523730	-1.895860
H	-4.122990	-0.097530	-2.771900
O	-2.494140	-1.228900	-1.041280
H	-1.783960	0.182260	-2.374810
O	-3.952880	1.899620	-2.221490
C	-3.307480	2.299980	-3.426390
H	-3.759500	1.787410	-4.291180
H	-2.241250	2.035420	-3.396940
C	-3.426730	3.796980	-3.569790
C	-3.560670	4.385080	-4.830840
C	-3.341570	4.617160	-2.438750
C	-3.599210	5.774420	-4.964590

H	-3.636710	3.754850	-5.714010
C	-3.386030	6.004280	-2.570980
H	-3.243940	4.156170	-1.463620
C	-3.511800	6.587910	-3.834100
H	-3.704860	6.219290	-5.950070
H	-3.318610	6.629940	-1.685440
H	-3.545000	7.668860	-3.935950
C	-4.892230	0.280850	-0.792930
H	-4.882540	-0.766280	-0.484470
H	-5.887480	0.541650	-1.160800
H	-4.667250	0.910860	0.071270
C	-1.300900	-1.994140	-1.192070
H	-0.550840	-1.438590	-1.770660
H	-1.564150	-2.883280	-1.782520
C	-0.706200	-2.440800	0.127090
C	-1.525550	-2.693730	1.232970
C	0.668380	-2.682330	0.230270
C	-0.978300	-3.179040	2.421090
H	-2.590330	-2.502200	1.151930
C	1.216830	-3.177460	1.415320
H	1.314790	-2.486700	-0.622450
C	0.394160	-3.427230	2.514780
H	-1.623800	-3.367610	3.273990
H	2.285570	-3.359040	1.481190
H	0.818470	-3.807230	3.439180

in-TS2'Bn,Bn-syn-b

C	-2.295790	0.972270	0.881360
C	-1.886850	0.829650	-0.437280
H	-3.120690	0.369130	1.239720
B	-2.147360	1.908420	1.398680
H	0.147020	2.367970	-0.269020
C	1.572040	2.085400	-0.950700
H	2.356830	2.713200	-0.513390
H	1.878800	1.038180	-0.838330
H	1.540010	2.304200	-2.025170
C	-0.398730	3.881340	-0.286120
H	0.242600	4.531670	0.320080
H	-0.396670	4.286000	-1.305640
H	-1.421060	3.973250	0.101720
C	-0.135040	0.772890	1.595100
O	0.209720	1.950060	1.238380
H	0.047290	-0.058990	0.920260
C	-0.248470	0.483650	3.056590
H	-0.868390	-0.395970	3.232790
H	-0.641730	1.348750	3.593770
H	0.758580	0.264050	3.435470
O	-0.868790	1.449820	-0.956350
C	-2.650430	-0.012370	-1.469100
C	-3.426310	-1.265200	-0.987560
H	-3.962270	-1.011100	-0.062320
O	-1.875610	-0.427500	-2.575940
H	-3.429420	0.693290	-1.803480
O	-2.600590	-2.405220	-0.776110
C	-2.029600	-2.611560	0.501250
H	-2.285380	-3.634020	0.815260
H	-2.470960	-1.933500	1.246020
C	-0.521020	-2.452540	0.513560
C	0.184260	-2.709380	1.697090
C	0.176640	-2.030480	-0.621790
C	1.563720	-2.515790	1.756930
H	-0.352000	-3.051090	2.580400
C	1.560520	-1.840420	-0.560630
H	-0.373750	-1.819160	-1.530890
C	2.256750	-2.073430	0.625970
H	2.097760	-2.708630	2.683140
H	2.091230	-1.495160	-1.442780
H	3.329950	-1.914580	0.671190
C	-4.438780	-1.685040	-2.051170
H	-5.136570	-0.872440	-2.274690
H	-4.999960	-2.555610	-1.704300
H	-3.905350	-1.948870	-2.966510
C	-2.660590	1.462450	-3.961540
C	-2.674060	2.788800	-3.513220
C	-3.748160	0.984650	-4.705310
C	-3.748110	3.628030	-3.815970
H	-1.845930	3.153420	-2.912810
C	-4.823500	1.819330	-5.006190
H	-3.746950	-0.047960	-5.044550
C	-4.823680	3.144970	-4.562800

out-TS2'Bn,Bn-syn-f

C	-1.973680	0.941850	0.912420
C	-1.837330	1.109100	-0.441310
H	-2.600060	0.130330	1.255750
H	-1.791880	1.748730	1.605570
B	-0.169270	3.003330	-0.390880
C	1.003860	3.316450	-1.437510
H	1.766250	3.975300	-1.006750
H	1.506460	2.403800	-1.784480
H	0.600160	3.819010	-2.324490
C	-0.923890	4.257330	0.273830
H	-0.230730	4.872870	0.858720
H	-1.340980	4.898550	-0.512660
H	-1.751980	3.972360	0.933260
C	0.400510	0.933090	0.900460
O	0.470720	2.195660	0.837040
H	0.428070	0.347390	-0.023570
C	0.757880	0.245340	2.178650
H	0.311650	-0.749790	2.228290
H	0.443150	0.844570	3.034550
H	1.850380	0.133930	2.219230
O	-1.134570	2.041540	-1.049350
C	-2.379110	0.106380	-1.451820
C	-3.383180	0.754130	-2.440740
H	-2.860510	1.615590	-2.880400
O	-2.985940	-1.031360	-0.861770
H	-1.517150	-0.191400	-2.068290
O	-4.597310	1.174170	-1.832330
C	-4.592500	2.414310	-1.135180
H	-5.377500	3.042320	-1.581910
H	-3.641610	2.944560	-1.274080
C	-4.871860	2.248950	0.346010
C	-4.683620	3.334480	1.209160
C	-5.319480	1.031660	0.865540
C	-4.927580	3.202770	2.575950
H	-4.324400	4.281390	0.812830
C	-5.565420	0.900210	2.233520
H	-5.429540	0.188380	0.193510
C	-5.369490	1.982370	3.093290
H	-4.766870	4.049640	3.237200
H	-5.906500	-0.052730	2.629220
H	-5.557750	1.877190	4.157970
C	-3.782040	-0.230460	-3.533160
H	-2.901050	-0.627870	-4.045400
H	-4.427350	0.267680	-4.260340
H	-4.331490	-1.061920	-3.086700
C	-2.075460	-2.040310	-0.415480
H	-2.718950	-2.814580	0.014360
H	-1.433380	-1.655970	0.389540
C	-1.216080	-2.613560	-1.521360
C	0.179030	-2.593800	-1.432560
C	-1.815480	-3.151650	-2.667990
C	0.967400	-3.109900	-2.463960
H	0.652790	-2.173660	-0.547860
C	-1.033050	-3.661590	-3.701850
H	-2.898240	-3.153980	-2.746430
C	0.361580	-3.643050	-3.601320
H	2.050090	-3.087520	-2.381910
H	-1.508370	-4.075170	-4.586520
H	0.970830	-4.040250	-4.407710

in-TS2TMS,Bn-syn-b

C	-0.975205	-1.173160	1.444887
C	-0.634724	-0.137654	2.290790
H	-0.254466	-1.970561	1.303596
H	-2.005915	-1.414798	1.231562
B	-2.657783	1.340063	1.834336
C	-3.944639	0.649883	2.501576
H	-4.074293	0.994992	3.533831
H	-3.889321	-0.445170	2.525612
H	-4.854197	0.917230	1.951256
C	-2.639980	2.940779	1.740304

H	-2.629290	3.383284	2.743283
H	-3.525808	3.324108	1.221665
H	-1.753820	3.317418	1.211966
C	-1.467704	0.439099	-0.155986
O	-2.583966	0.749701	0.364430
H	-0.584858	1.028576	0.100166
C	-1.456026	-0.320916	-1.443325
H	-0.498037	-0.820534	-1.598478
H	-1.608698	0.391340	-2.265851
H	-2.270343	-1.047110	-1.465655
O	-1.368264	0.918476	2.533091
C	0.702126	-0.098204	3.035145
C	1.948541	-0.453498	2.200802
H	1.899768	-1.521448	1.940988
O	0.646255	-0.998363	4.132500
Si	-0.317031	-0.799553	5.514706
C	-0.440306	1.027914	5.940715
H	-1.067859	1.170449	6.827646
H	0.546705	1.447974	6.155836
H	-0.890878	1.590206	5.116772
C	0.549606	-1.783906	6.854647
H	-0.078664	-1.851985	7.750043
H	0.757070	-2.804274	6.515213
H	1.499368	-1.321475	7.134452
C	-2.028086	-1.506113	5.177498
H	-1.963144	-2.542082	4.828514
H	-2.639889	-1.495054	6.087017
H	-2.552289	-0.923557	4.415503
H	0.837296	0.933422	3.385313
O	3.127174	-0.196354	2.958161
C	3.560488	-1.198907	3.869844
H	4.539654	-1.568374	3.528300
H	2.865790	-2.045648	3.873487
C	3.691911	-0.670826	5.283327
C	4.205274	-1.508851	6.280673
C	3.302102	0.625982	5.623406
C	4.308463	-1.065878	7.598434
H	4.515533	-2.520009	6.025630
C	3.403553	1.072125	6.943249
H	2.919535	1.275950	4.845433
C	3.902364	0.228228	7.936015
H	4.700630	-1.730592	8.362855
H	3.091316	2.082020	7.194438
H	3.978350	0.574478	8.962494
C	2.075826	0.385714	0.933657
H	1.982626	1.452196	1.163218
H	3.060083	0.218983	0.490886
H	1.313824	0.110647	0.202432

out-TS2TMS,Bn-syn-a

C	-1.005913	-1.185294	1.377843
O	-0.666903	-0.187094	2.272695
H	-0.257954	-1.934267	1.140839
H	-2.036943	-1.446414	1.185692
B	-2.672605	1.313138	1.870561
C	-3.999925	0.618916	2.449667
H	-4.175500	0.929619	3.486197
H	-3.952754	-0.477364	2.441108
H	-4.880228	0.913087	1.866305
C	-2.602049	2.916183	1.885192
H	-2.635299	3.293478	2.914048
H	-3.445088	3.361220	1.344469
H	-1.675029	3.291457	1.432157
C	-1.395629	0.473032	-0.094949
O	-2.529019	0.808728	0.390731
H	-0.500953	1.025197	0.205463
C	-1.383109	-0.215055	-1.424639
H	-0.437651	-0.730516	-1.596282
H	-1.502676	0.548415	-2.205496
H	-2.219598	-0.911999	-1.501199
O	-1.424482	0.814550	2.611700
C	0.766882	-0.043107	2.769339
C	0.823393	0.415258	4.236545
H	0.264820	1.355250	4.308206
O	1.408205	0.927581	1.943083
Si	2.812279	0.644167	1.049535
C	3.916610	-0.607613	1.913751
H	4.902700	-0.632677	1.436384
H	4.046965	-0.332823	2.963689
H	3.507259	-1.622893	1.874863

C	3.645782	2.318097	0.906032
H	4.453624	2.294461	0.166325
H	2.929410	3.087024	0.598657
H	4.078705	2.616225	1.865751
C	2.312744	-0.005810	-0.650965
H	1.678787	0.713175	-1.180910
H	3.190695	-0.201403	-1.276771
H	1.755801	-0.945103	-0.559237
H	1.273897	-1.014141	2.698510
O	2.191514	0.620581	4.590652
C	2.584588	1.985558	4.650674
H	2.071690	2.482946	5.492379
H	2.290020	2.511578	3.733936
C	4.080261	2.077898	4.837272
C	4.750579	3.255414	4.482835
C	4.812797	1.017862	5.382393
C	6.128047	3.373207	4.669020
H	4.190148	4.083324	4.054487
C	6.192377	1.132696	5.562258
H	4.293407	0.104860	5.650972
C	6.854287	2.309398	5.208343
H	6.634326	4.291561	4.385854
H	6.750854	0.299958	5.980465
H	7.927793	2.396519	5.348044
C	0.230924	-0.619285	5.185657
H	0.782484	-1.562473	5.113833
H	0.303735	-0.261237	6.215492
H	-0.821693	-0.806522	4.954952

in-TS2TMS,Bn-syn-a

C	-0.953585	-1.175929	1.391984
C	-0.632136	-0.161024	2.261189
H	-0.205905	-1.940149	1.223066
H	-1.976433	-1.407360	1.136032
B	-2.675284	1.283387	1.894156
C	-3.926118	0.470234	2.489259
H	-4.115207	0.780376	3.523711
H	-3.776977	-0.615974	2.498845
H	-4.837173	0.674329	1.915087
C	-2.766245	2.884744	1.906943
H	-2.741499	3.259274	2.936890
H	-3.697996	3.238418	1.451354
H	-1.935669	3.362012	1.369483
C	-1.447542	0.548332	-0.168292
O	-2.563551	0.812684	0.365869
H	-0.559546	1.107132	0.136846
C	-1.415513	-0.150760	-1.488562
H	-0.461743	-0.659241	-1.639646
H	-1.532261	0.601554	-2.281073
H	-2.241823	-0.859391	-1.565310
O	-1.375847	0.879790	2.557555
C	0.759533	-0.072626	2.881746
C	1.709823	0.892152	2.119176
H	1.755154	0.554539	1.071771
O	1.373339	-1.345680	2.920551
Si	1.592200	-2.225263	4.345138
C	2.317411	-1.116558	5.679990
H	2.604775	-1.710745	6.554923
H	3.207679	-0.603896	5.304739
H	1.606498	-0.355991	6.019818
C	2.794549	-3.583846	3.866185
H	2.924467	-4.302675	4.682581
H	2.438786	-4.132992	2.988194
H	3.776322	-3.159658	3.632245
C	-0.072733	-2.918423	4.887755
H	-0.489983	-3.580360	4.121889
H	0.013003	-3.487564	5.820303
H	-0.796095	-2.112605	5.055328
H	0.624175	0.347617	3.888773
O	3.003493	0.806125	2.710745
C	3.922830	-0.052825	2.048144
H	4.274391	0.431155	1.119379
H	3.439420	-0.995346	1.769488
C	5.096865	-0.337641	2.954579
C	5.876591	-1.480559	2.738952
C	5.436840	0.528724	3.999291
C	6.977793	-1.754162	3.550702
H	5.615556	-2.163935	1.934021
C	6.534470	0.251769	4.816266
H	4.825269	1.406984	4.172623

C	7.309211	-0.887886	4.594487
H	7.570083	-2.647400	3.373993
H	6.783501	0.928286	5.628959
H	8.161567	-1.102588	5.232354
C	1.288726	2.354820	2.190747
H	1.301987	2.687716	3.232733
H	2.000154	2.965607	1.628830
H	0.281661	2.515532	1.805088

out-TS2TMS,Bn-syn-b

C	-0.887830	-0.951725	1.169095
C	-0.664550	-0.114246	2.250279
H	-0.077202	-1.604833	0.860878
H	-1.881721	-1.252899	0.874489
B	-2.846604	1.133765	2.100475
C	-3.942105	0.040013	2.537537
H	-4.166801	0.155308	3.603442
H	-3.629150	-0.999191	2.377174
H	-4.876877	0.187672	1.984886
C	-3.202440	2.659326	2.425275
H	-3.209184	2.817521	3.508768
H	-4.198589	2.915768	2.046541
H	-2.493593	3.375235	1.992562
C	-1.543524	0.910177	-0.028433
O	-2.687471	0.975387	0.518218
H	-0.723023	1.504582	0.381105
C	-1.449331	0.487552	-1.460182
H	-0.442999	0.142174	-1.703761
H	-1.677034	1.356777	-1.352346
H	-2.181617	-0.292048	-1.677241
O	-1.480227	0.802581	2.685923
C	0.678474	-0.185665	2.970207
C	0.658384	-1.233392	4.128997
H	0.236684	-2.165775	3.721034
O	1.107410	1.041865	3.501968
Si	1.775579	2.339679	2.672145
C	3.214379	2.934284	3.721625
H	3.691128	3.818833	3.284886
H	2.871491	3.199656	4.727141
H	3.974918	2.153317	3.824280
C	0.492054	3.694406	2.479454
H	-0.325869	3.379599	1.827226
H	0.046078	3.936659	3.449366
H	0.932488	4.608944	2.066511
C	2.376011	1.744351	0.981675
H	2.764356	2.582537	0.392945
H	3.180820	1.007519	1.079448
H	1.572046	1.277556	0.401656
H	1.401818	-0.573190	2.236163
O	-0.084272	-0.785027	5.244982
C	-1.489583	-1.011777	5.247392
H	-1.713091	-1.914292	5.837400
H	-1.862371	-1.193773	4.231589
C	-2.209557	0.183807	5.827634
C	-3.471009	0.025891	6.411152
C	-1.650929	1.463095	5.738594
C	-4.176453	1.132200	6.886567
H	-3.906809	-0.967685	6.491058
C	-2.351414	2.566736	6.225408
H	-0.677363	1.574407	5.276334
C	-3.616642	2.407808	6.795397
H	-5.157362	0.996978	7.333394
H	-1.910836	3.557399	6.151622
H	-4.161223	3.270545	7.168342
C	2.075842	-1.480806	4.635220
H	2.487503	-0.545781	5.021905
H	2.055429	-2.215949	5.442980
H	2.723299	-1.851018	3.833801

in-TS2TMS,Bn-syn-d

C	-0.895238	-1.167638	1.669355
C	-0.348435	-0.115420	2.360488
H	-0.270743	-1.996803	1.375467
H	-1.966589	-1.294501	1.612437
B	-2.291023	1.498845	2.061564
C	-3.562225	0.925370	2.858895
H	-3.598676	1.351406	3.868893
H	-3.552804	-0.165336	2.970599
H	-4.497638	1.198363	2.356756

C	-2.181675	3.093996	1.911769
H	-2.023039	3.564539	2.889355
H	-3.096766	3.522620	1.487702
H	-1.345452	3.396841	1.266794
C	-1.373488	0.412041	-0.002342
O	-2.389067	0.873461	0.601397
H	-0.400091	0.892174	0.135140
C	-1.562204	-0.430455	-1.219044
H	-0.718641	-1.106453	-1.359152
H	-1.601582	0.231295	-2.094693
H	-2.501124	-0.982954	-1.155308
O	-0.981493	1.002905	2.647000
C	1.133960	0.032615	2.723200
C	2.067308	-1.172542	2.475762
H	3.081550	-0.811259	2.706726
O	1.281262	0.378537	4.086120
Si	1.121971	1.899772	4.806028
C	2.496229	1.942019	6.092982
H	2.459627	2.867428	6.679009
H	2.403441	1.102449	6.790129
H	3.483434	1.878694	5.623175
C	-0.541749	2.062918	5.660479
H	-0.606737	3.009225	6.210092
H	-1.355470	2.023318	4.933681
H	-0.687533	1.249320	6.379243
C	1.385390	3.249753	3.520761
H	0.597897	3.224396	2.763540
H	1.362522	4.235987	3.997794
H	2.356192	3.149047	3.021967
H	1.487012	0.862486	2.087762
O	2.002890	-1.587736	1.108365
C	2.748200	-0.789473	0.194680
H	3.802942	-1.111389	0.204118
H	2.738269	0.270949	0.480570
C	2.157128	-0.943011	-1.185719
C	1.963116	0.169084	-2.011013
C	1.796093	-2.212178	-1.657879
C	1.426821	0.019375	-3.292581
H	2.232140	1.159231	-1.650817
C	1.253824	-2.362608	-2.933652
H	1.927430	-3.072125	-1.009108
C	1.070045	-1.246926	-3.756172
H	1.281863	0.892107	-3.922605
H	0.973278	-3.350341	-3.287685
H	0.648068	-1.365546	-4.749667
C	1.779007	-2.378423	3.359431
H	0.782987	-2.783575	3.171855
H	2.516888	-3.161202	3.165061
H	1.835960	-2.079008	4.407538

out-TS2TMS,Bn-syn-c

C	-1.037237	-1.191427	1.437561
C	-0.684401	-0.162152	2.290074
H	-0.301375	-1.957693	1.218723
H	-2.071765	-1.442462	1.251201
B	-2.683518	1.331936	1.855960
C	-4.003161	0.642341	2.454345
H	-4.177262	0.982668	3.481699
H	-3.946378	-0.452723	2.481285
H	-4.887426	0.912359	1.865232
C	-2.626575	2.934237	1.818096
H	-2.652614	3.341418	2.835532
H	-3.477293	3.357172	1.271690
H	-1.705279	3.302576	1.347766
C	-1.414112	0.460903	-0.099903
O	-2.549109	0.789285	0.373553
H	-0.529515	1.024818	0.207331
C	-1.364112	-0.259806	-1.410256
H	-0.404732	-0.761565	-1.546251
H	-1.481202	0.479897	-2.214157
H	-2.184484	-0.975626	-1.485098
O	-1.426737	0.862007	2.587687
C	0.748712	-0.051400	2.790617
C	0.862262	-0.078313	4.336173
H	1.943239	-0.145458	4.553299
O	1.331487	1.151429	2.297639
Si	2.713279	1.154359	1.339778
C	4.099738	0.241345	2.231404
H	5.014059	0.223986	1.627773
H	4.335584	0.725395	3.184849

H	3.828730	-0.798826	2.444490
C	3.123584	2.963028	1.077653
H	3.994468	3.082739	0.423957
H	2.280348	3.489210	0.618949
H	3.344855	3.454158	2.030425
C	2.333992	0.289594	-0.295716
H	1.628841	0.875223	-0.895087
H	3.241028	0.148755	-0.893669
H	1.891267	-0.698892	-0.128858
H	1.292640	-0.926374	2.408746
O	0.194769	-1.216521	4.870015
C	0.777097	-2.474147	4.572706
H	1.878800	-2.394404	4.605692
H	0.510460	-2.803801	3.556405
C	0.314622	-3.509162	5.573655
C	0.345144	-4.865956	5.232626
C	-0.105140	-3.137767	6.854572
C	-0.026846	-5.839521	6.159503
H	0.658349	-5.163005	4.233986
C	-0.485874	-4.110775	7.779678
H	-0.144303	-2.084360	7.107757
C	-0.444729	-5.463523	7.437714
H	0.000277	-6.889204	5.881167
H	-0.817162	-3.810596	8.769802
H	-0.741852	-6.219258	8.158995
C	0.286607	1.145546	5.031402
H	-0.796919	1.171897	4.915547
H	0.533250	1.104595	6.095985
H	0.704437	2.054935	4.595982

in-TS2TMS,Bn-syn-e

C	-0.985845	-1.159393	1.394892
C	-0.653448	-0.148494	2.280728
H	-0.239525	-1.926093	1.224738
H	-2.016037	-1.433429	1.220731
B	-2.691716	1.292772	1.853382
C	-3.956688	0.549201	2.511170
H	-4.128399	0.911659	3.531624
H	-3.837455	-0.540070	2.568318
H	-4.867848	0.749440	1.935443
C	-2.714501	2.897110	1.825150
H	-2.679362	3.303691	2.843715
H	-3.631536	3.272942	1.357185
H	-1.866280	3.318655	1.272769
H	-1.431584	0.434097	-0.103772
O	-2.570550	0.753385	0.392572
H	-0.554318	1.034805	0.148494
C	-1.425862	-0.293283	-1.413039
H	-0.463410	-0.775655	-1.593599
H	-1.596140	0.440978	-2.212034
H	-2.231195	-1.029313	-1.449840
O	-1.400233	0.873953	2.582449
C	0.739478	-0.053713	2.897677
C	1.788931	0.570722	1.931996
H	2.658859	0.831193	2.557417
O	1.235170	-1.314483	3.310753
Si	0.803017	-1.998012	4.796358
C	1.527462	-0.944271	6.179953
H	1.288134	-1.370145	7.160876
H	2.617519	-0.880784	6.097718
H	1.128774	0.076045	6.163228
C	1.568997	-3.709294	4.765636
H	1.373240	-4.245650	5.700571
H	1.158996	-4.304958	3.943750
H	2.653870	-3.651260	4.631103
C	-1.070845	-2.070477	4.953251
H	-1.507114	-2.700524	4.171998
H	-1.364148	-2.480783	5.926253
H	-1.522370	-1.076879	4.861012
H	0.630178	0.629729	3.751302
O	1.285403	1.738916	1.296286
C	1.094390	2.879884	2.133344
H	1.950729	2.967391	2.823813
H	0.185317	2.767006	2.735212
C	1.000844	4.116514	1.271994
C	0.210843	5.196134	1.681772
C	1.726815	4.217367	0.079903
C	0.155975	6.363823	0.919887
H	-0.375369	5.116197	2.593147
C	1.665674	5.380895	-0.686813

H	2.323613	3.371584	-0.244321
C	0.883572	6.459256	-0.267386
H	-0.465033	7.192481	1.247442
H	2.229373	5.446253	-1.613295
H	0.835934	7.364685	-0.865417
C	2.242049	-0.367644	0.823064
H	1.413395	-0.594619	0.148234
H	3.033221	0.114914	0.243736
H	2.617810	-1.300506	1.245640

in-TS2TMS,Bn-syn-c

C	-0.930949	-1.198102	1.347173
C	-0.659820	-0.214732	2.271921
H	-0.133286	-1.879821	1.084849
H	-1.946902	-1.497573	1.134655
B	-2.693686	1.273162	1.872815
C	-4.045188	0.653749	2.475931
H	-4.193847	0.975667	3.513295
H	-4.042352	-0.443734	2.470749
H	-4.919917	0.981955	1.901781
C	-2.548838	2.876483	1.850780
H	-2.526987	3.281882	2.869102
H	-3.384474	3.351641	1.324098
H	-1.620980	3.193261	1.354065
C	-1.445698	0.481363	-0.107532
O	-2.586629	0.743540	0.406509
H	-0.569699	1.042183	0.205873
C	-1.398751	-0.170060	-1.450315
H	-0.447663	-0.683693	-1.596638
H	-1.463564	0.624850	-2.205744
H	-2.236776	-0.856777	-1.583487
O	-1.469368	0.740752	2.639630
C	0.723258	-0.044527	2.904204
C	1.320897	1.334324	2.563415
H	0.620906	2.083111	2.960572
O	1.615271	-1.075840	2.538253
Si	1.999952	-2.362087	3.553630
C	2.906781	-1.706427	5.070704
H	3.175387	-2.522187	5.751291
H	3.827084	-1.186677	4.785531
H	2.287088	-1.001278	5.635819
C	3.107623	-3.468314	2.520676
H	3.443372	-4.339256	3.094056
H	2.578062	-3.831786	1.634151
H	3.994950	-2.924121	2.181707
C	0.425781	-3.246694	4.086119
H	-0.113801	-3.644870	3.221489
H	0.649193	-4.078048	4.764249
H	-0.254804	-2.566271	4.609594
H	0.545145	-0.028786	3.993043
O	1.348487	1.434246	1.136960
C	1.509436	2.756069	0.623849
H	2.550735	3.090244	0.748035
H	0.865783	3.462242	1.169132
C	1.134926	2.724478	-0.837764
C	0.091614	3.510766	-1.335696
C	1.803990	1.849487	-1.704310
C	-0.273793	3.433759	-2.682281
H	-0.447999	4.174009	-0.665339
C	1.438689	1.767952	-3.046560
H	2.596614	1.220276	-1.310553
C	0.398914	2.562469	-3.539934
H	-1.087370	4.048188	-3.056270
H	1.962079	1.084895	-3.709361
H	0.114721	2.499732	-4.586292
C	2.707808	1.521350	3.171438
H	3.395891	0.789242	2.743476
H	3.091399	2.526792	2.977297
H	2.675188	1.379776	4.256367

out-TS2'TMS,Bn-syn-b

C	-2.032711	1.008733	0.934856
C	-1.889384	1.141567	-0.429482
H	-2.599028	0.167674	1.316417
H	-1.868306	1.834285	1.610948
B	-0.149672	2.969421	-0.369115
C	1.045598	3.227653	-1.407004
H	1.785521	3.924448	-0.996819
H	1.577419	2.307017	-1.678168

H	0.659902	3.668241	-2.333915
C	-0.863088	4.270918	0.249713
H	-0.150719	4.862642	0.836066
H	-1.234972	4.913671	-0.556936
H	-1.715854	4.043535	0.900566
C	0.267808	0.908630	0.983708
O	0.429187	2.165356	0.871962
H	0.278273	0.278703	0.092019
C	0.573817	0.259158	2.295523
H	0.070447	-0.705610	2.379190
H	0.291597	0.912302	3.123185
H	1.657452	0.085842	2.349582
O	-1.155455	2.039199	-1.038179
C	-2.395272	0.064754	-1.384748
C	-3.852832	-0.365831	-1.152834
H	-3.951428	-0.764456	-0.133881
O	-1.536407	-1.068898	-1.261932
Si	-0.567188	-1.651353	-2.522401
C	-1.415891	-1.391334	-4.178906
H	-0.903712	-1.966848	-4.958226
H	-2.455276	-1.726908	-4.129512
H	-1.408287	-0.340648	-4.487376
C	-0.347918	-3.477480	-2.143840
H	0.422642	-3.920608	-2.784365
H	-1.280502	-4.024144	-2.314746
H	-0.045749	-3.629773	-1.102234
C	1.080416	-0.741519	-2.483774
H	1.719887	-1.039179	-3.322491
O	0.918527	0.339116	-2.551411
H	1.633319	-0.941507	-1.559007
H	-2.340321	0.492196	-2.393279
O	-4.174572	-1.386817	-2.098031
C	-4.158896	-2.708674	-1.576580
H	-4.995989	-2.837155	-0.867383
H	-3.230002	-2.893836	-1.023192
C	-4.288077	-3.704753	-2.704437
C	-3.879053	-5.029399	-2.506000
C	-4.831007	-3.339681	-3.940868
C	-4.009742	-5.974019	-3.523952
H	-3.450909	-5.321290	-1.549633
C	-4.955389	-4.283190	-4.962278
H	-5.140676	-2.312334	-4.095568
C	-4.547619	-5.602145	-4.757842
H	-3.684220	-6.996680	-3.356473
H	-5.371857	-3.985568	-5.920449
H	-4.643897	-6.334220	-5.554244
C	-4.828410	0.787621	-1.355963
H	-4.618282	1.608061	-0.664170
H	-5.852423	0.441968	-1.194698
H	-4.753198	1.165891	-2.380230

out-TS2'TMS,Bn-syn-c

C	-1.894109	0.706713	0.937470
C	-1.856558	0.998786	-0.409206
H	-2.379457	-0.213204	1.245281
H	-1.771985	1.467554	1.694382
B	-0.333233	3.018873	-0.292984
C	0.795801	3.426126	-1.355849
H	1.513416	4.138334	-0.933361
H	1.362492	2.557322	-1.717674
H	0.339034	3.899387	-2.232731
C	-1.159289	4.199532	0.413612
H	-0.495245	4.854473	0.989395
H	-1.653934	4.817186	-0.344807
H	-1.938366	3.836023	1.094423
C	0.452016	0.976110	0.944203
O	0.383733	2.239337	0.908503
H	0.532741	0.413421	0.011983
C	0.888529	0.306562	2.207211
H	0.538058	-0.726265	2.246148
H	0.534777	0.863105	3.076751
H	1.987122	0.295982	2.229360
O	-1.251868	2.017465	-0.962152
C	-2.505039	0.051620	-1.412919
C	-1.754091	-0.079128	-2.744354
H	-1.729278	0.908929	-3.215717
O	-3.807541	0.559120	-1.685613
Si	-5.247022	-0.188723	-1.238510
C	-5.024579	-2.059594	-1.298602
H	-5.995675	-2.565148	-1.339625

H	-4.449839	-2.332747	-2.189648
H	-4.490651	-2.445993	-0.423667
C	-6.498911	0.385583	-2.515686
H	-7.511839	0.058287	-2.256486
H	-6.257981	-0.013498	-3.506261
H	-6.506091	1.478177	-2.586336
C	-5.748987	0.375404	0.486111
H	-6.687344	-0.093556	0.803978
H	-4.979008	0.123346	1.222840
H	-5.886521	1.461394	0.513415
H	-2.558835	-0.950461	-0.965006
O	-2.486771	-1.007118	-3.557995
C	-3.219861	-0.402513	-4.622349
H	-3.866814	0.396215	-4.240502
H	-3.865334	-1.201290	-5.007125
C	-2.323792	0.123657	-5.725819
C	-2.528444	1.390021	-6.280302
C	-1.271343	-0.666793	-6.206670
C	-1.705038	1.858128	-7.307455
H	-3.332655	2.016161	-5.901686
C	-0.444393	-0.200680	-7.226635
H	-1.104050	-1.643132	-5.761390
C	-0.661340	1.063958	-7.782149
H	-1.872876	2.845799	-7.727223
H	0.369627	-0.821457	-7.590429
H	-0.016194	1.428458	-8.576262
C	-0.332639	-0.604270	-2.587573
H	0.287423	0.116992	-2.049424
H	0.105699	-0.758119	-3.575900
H	-0.325645	-1.562591	-2.056493

out-TS2'TMS,Bn-syn-a

C	-1.962519	0.880407	0.953644
C	-1.864285	1.085210	-0.403156
H	-2.491891	-0.002737	1.287334
H	-1.806593	1.680466	1.661559
B	-0.231343	3.017051	-0.351989
C	0.928906	3.319929	-1.416713
H	1.691463	3.989826	-1.003643
H	1.434506	2.404857	-1.753203
H	0.513557	3.805144	-2.307790
C	-0.987914	4.275291	0.298930
H	-0.290864	4.904046	0.864897
H	-1.424769	4.900950	-0.488615
H	-1.801661	3.992121	0.977499
C	0.373499	0.963732	0.941998
O	0.414914	2.230121	0.874744
H	0.428050	0.376954	0.021787
C	0.755133	0.290502	2.220790
H	0.331736	-0.713545	2.275314
H	0.436213	0.887220	3.076964
H	1.849959	0.202230	2.250628
O	-1.204477	2.047041	-1.001380
C	-2.454596	0.090538	-1.395284
C	-3.821482	0.581917	-1.940237
H	-4.486586	0.720419	-1.075619
O	-2.645233	-1.176334	-0.791216
Si	-1.849801	-2.582053	-1.273846
C	-1.705867	-2.654082	-3.145941
H	-1.355606	-3.642777	-3.463356
H	-2.680415	-2.467975	-3.605167
H	-1.000268	-1.913580	-3.537344
C	-2.913399	-3.977444	-0.610427
H	-2.409970	-4.944434	-0.717976
H	-3.859457	-4.029739	-1.158406
H	-3.138762	-3.830916	0.451046
C	-0.132900	-2.607890	-0.488203
H	0.392951	-3.543065	-0.711333
H	0.488608	-1.788464	-0.867330
H	-0.197372	-2.510755	0.600846
H	-1.765387	0.034508	-2.249118
O	-4.342871	-0.432521	-2.798673
C	-5.353363	-1.246758	-2.218929
H	-6.270290	-0.649372	-2.070208
H	-5.037075	-1.612736	-1.234747
H	-5.647192	-2.416889	-3.127325
C	-6.226914	-3.576554	-2.598078
C	-5.373686	-2.359640	-4.498354
C	-6.529365	-4.660630	-3.422485
H	-6.438883	-3.632050	-1.532676

C	-5.669420	-3.446896	-5.322399
H	-4.916965	-1.464370	-4.905067
C	-6.249105	-4.599192	-4.789007
H	-6.975398	-5.554813	-2.996578
H	-5.445780	-3.392773	-6.384108
H	-6.477349	-5.444459	-5.431604
C	-3.730471	1.871515	-2.745773
H	-3.325814	2.691253	-2.149847
H	-4.725666	2.142536	-3.107559
H	-3.078622	1.724868	-3.612187

out-TS2'TMS,Bn-syn-e

C	-1.963322	0.884120	0.956486
C	-1.879984	1.078761	-0.405633
H	-2.502224	0.023535	1.326334
H	-1.789315	1.699000	1.643778
B	-0.252227	3.020306	-0.333350
C	0.885619	3.368100	-1.409202
H	1.649545	4.031405	-0.987858
H	1.393251	2.468791	-1.781879
H	0.451604	3.882331	-2.275192
C	-1.011613	4.260645	0.350993
H	-0.310412	4.885439	0.916232
H	-1.463744	4.895648	-0.420474
H	-1.814314	3.963206	1.036077
C	0.383522	0.952378	0.909452
O	0.427603	2.220022	0.860719
H	0.415667	0.380217	-0.021207
C	0.784485	0.263603	2.174064
H	0.368090	-0.743909	2.224807
H	0.472813	0.847553	3.041636
H	1.880196	0.182062	1.289471
O	-1.228285	2.054951	-0.984790
C	-2.511746	0.119063	-1.427784
C	-2.698057	-1.359236	-0.992450
H	-3.097973	-1.861476	-1.885934
O	-1.758617	0.077135	-2.618115
Si	-1.988782	1.006683	-4.007352
C	-2.891724	-0.079033	-5.258031
H	-3.039866	0.446165	-6.208633
H	-2.326389	-0.993976	-5.464957
H	-3.879350	-0.374559	-4.885875
C	-0.278032	1.444743	-4.635234
H	-0.330289	1.977506	-5.591341
H	0.321999	0.541311	-4.787803
H	0.243219	2.080016	-3.914421
C	-3.020641	2.535662	-3.636133
H	-3.132808	3.142881	-4.541555
H	-4.028997	2.278508	-3.292395
H	-2.542988	3.143754	-2.864261
H	-3.518545	0.531229	-1.610196
O	-3.616461	-1.490751	0.090154
C	-4.991360	-1.513534	-0.290587
H	-5.254803	-2.502742	-0.695203
H	-5.179191	-0.778538	-1.088881
C	-5.841672	-1.177968	0.908398
C	-6.836434	-2.049249	1.358486
C	-5.644437	0.037214	1.578512
C	-7.631409	-1.712375	2.456955
H	-6.989453	-2.997695	0.849774
C	-6.430936	0.372149	2.678241
H	-4.863499	0.711209	1.238037
C	-7.429318	-0.501863	3.119118
H	-8.401944	-2.398214	2.796972
H	-6.268638	1.315695	3.191342
H	-8.043855	-0.239442	3.975348
C	-1.396282	-2.042093	-0.596533
H	-0.650834	-1.893475	-1.381503
H	-1.562794	-3.112912	-0.456017
H	-1.016925	-1.630629	0.341408

in-TS2'TMS,Bn-syn-a

C	-1.856405	0.802764	0.953565
C	-1.868435	1.082862	-0.407930
H	-2.341046	-0.108265	1.288681
H	-1.768447	1.591687	1.686286
B	-0.228320	3.014553	-0.303613
C	0.899728	3.300872	-1.410857
H	1.653855	4.002279	-1.035791

H 1.426432 2.387196 -1.717284
H 0.458115 3.742245 -2.311889
C -0.960532 4.290673 0.345103
H -0.238952 4.919222 0.880005
H -1.425907 4.909741 -0.430210
H -1.746123 4.017898 1.061775
C 0.339191 0.940212 0.951050
O 0.398245 2.22379 0.880044
H 0.440030 0.344199 0.042551
C 0.753647 0.300871 2.239849
H 0.367904 -0.715563 2.319655
H 0.433858 0.907878 3.089132
H 1.849750 0.239664 2.250826
O -1.270217 2.087641 -0.964926
C -2.506641 0.098849 -1.392884
C -1.456756 -0.681102 -2.228904
H -2.001792 -1.496279 -2.730468
O -3.380226 0.735315 -2.302988
Si -4.741519 1.646392 -1.891109
C -5.616223 0.812189 -0.443300
H -6.532889 1.351930 -0.180865
H -5.893517 -0.220637 -0.681004
H -4.976879 0.796957 0.446078
C -5.798976 1.625058 -3.441717
H -6.707155 2.223178 -3.308047
H -6.099337 0.605098 -3.702068
H -5.246997 2.040039 -4.291380
C -4.253045 3.401937 -1.438033
H -5.142082 4.024569 -1.284120
H -3.650664 3.434779 -2.526836
H -3.654627 3.852112 -2.236210
H -3.068434 -0.629847 -0.792116
O -0.463017 -1.227997 -1.356400
C -0.825456 -2.420085 -0.673865
H -0.937389 -3.241358 -1.402272
H -1.791444 -2.316240 -0.159127
C 0.247306 -2.746154 0.337553
C -0.086955 -3.347307 1.555775
C 1.589261 -2.449477 0.069675
C 0.902087 -3.647618 2.494533
H -1.127575 -3.572451 1.777024
C 2.576836 -2.741389 1.010353
H 1.844746 -1.970369 -0.869288
C 2.236923 -3.340980 2.225300
H 0.628139 -4.109488 3.438529
H 3.613480 -2.498626 0.795339
H 3.006428 -3.564900 2.958033
C -0.735190 0.155073 -3.273126
H -1.462782 0.637612 -3.927478
H -0.084674 -0.492349 -3.867722
H -0.132880 0.929423 -2.798355

out-TS2'TMS,Bn-syn-d

C -1.965148 0.872766 0.954462
C -1.870771 1.089216 -0.399861
H -2.493355 -0.012902 1.282978
H -1.809933 1.668618 1.667562
B -0.246765 3.029099 -0.341036
C 0.886960 3.359985 -1.424042
H 1.652047 4.033187 -1.021141
H 1.394088 2.455291 -1.786003
H 0.439266 3.851733 -2.295486
C -0.987340 4.271445 0.359413
H -0.286158 4.837195 0.983911
H -1.375159 4.963952 -0.396484
H -1.832051 3.977734 0.993875
C 0.380296 0.956481 0.922611
O 0.422300 2.222094 0.866266
H 0.424716 0.377073 -0.002736
C 0.770750 0.272200 2.193516
H 0.339703 -0.728929 2.249380
H 0.463749 0.866056 3.056020
H 1.865114 0.176008 2.212988
O -1.219315 2.060814 -0.991603
C -2.411153 0.087117 -1.408395
C -3.710189 0.595246 -2.109065
H -3.946678 -0.167452 -2.871788
O -2.707782 -1.164514 -0.808491
Si -1.899620 -2.577267 -1.233035
C -2.190449 -2.935138 -3.058594

H -1.653896 -3.835133 -3.379028
H -3.255537 -3.087391 -3.261878
H -1.846572 -2.106646 -3.687966
C -2.636041 -3.905347 -0.134730
H -2.183513 -4.882337 -0.336446
H -3.714584 -3.992841 -0.299827
H -2.476930 -3.671724 0.922948
C -0.052696 -2.366510 -0.910747
H 0.500495 -3.275123 -1.172995
H 0.368192 -1.547619 -1.505083
H 0.138145 -2.153100 0.146319
H -1.629248 -0.018053 -2.173359
O -3.550101 1.864466 -2.712640
C -2.689542 1.918207 -3.844373
H -3.095422 1.305629 -4.666165
H -1.695672 1.522228 -3.590806
C -2.534859 3.356523 -4.270689
C -2.506472 3.709153 -5.622361
C -2.359104 4.350204 -3.299494
C -2.294463 5.036078 -6.003832
H -2.651938 2.944659 -6.382114
H -2.153438 5.675163 -6.379401
H -2.390910 4.067467 -2.254488
C -2.117136 6.022138 -5.032832
H -2.275747 5.298701 -7.057835
H -2.017932 6.437740 -2.917538
H -1.955282 7.054990 -5.327815
C -4.873563 0.722601 -1.135603
H -5.041144 -0.221487 -0.614112
H -5.777284 1.003354 -1.681671
H -4.659540 1.501564 -0.398688

in-TS2'TMS,Bn-syn-b

C -2.285707 0.991041 0.863497
C -1.868964 0.826241 -0.451597
H -3.123955 0.404918 1.219251
H -2.135701 1.933293 1.368815
B 0.159415 2.355526 -0.267936
C 1.606965 2.117518 -0.916339
H 2.367633 2.714932 -0.400634
H 1.916463 1.066328 -0.860766
H 1.623361 2.416024 -1.970973
C -0.420730 3.855786 -0.296471
H 0.210796 4.525797 0.298446
H -0.435423 4.246793 -1.320834
H -1.442013 3.932425 0.096942
C -0.156138 0.765717 1.595435
O 0.211856 1.937122 1.238406
H 0.030087 -0.071175 0.927920
C -0.283570 0.483310 3.057611
H -0.908184 -0.393410 3.232618
H -0.679447 1.351779 3.587410
H 0.719232 0.263179 3.447023
O -0.833365 1.414164 -0.969575
C -2.648651 -0.021686 -1.473861
C -3.435437 -1.260977 -0.961859
H -3.959517 -0.995369 -0.033230
O -1.863146 -0.434303 -2.555005
Si -1.393547 0.389547 -3.947655
C -2.257895 -0.474202 -5.382567
H -1.954720 -0.050621 -6.346894
H -2.017730 -1.542743 -5.395052
H -3.346505 -0.378705 -5.302835
C 0.464530 0.169730 -4.078034
H 0.872159 0.653012 -4.972713
H 0.717138 -0.895350 -4.128065
H 0.954886 0.594934 -3.199203
C -1.916411 2.195481 -3.885007
H -1.669175 2.693132 -4.829580
H -2.998336 2.296487 -3.740861
H -1.413566 2.723182 -3.071659
H -3.424671 0.692782 -1.806496
O -2.613419 -2.402356 -0.752235
C -2.023068 -2.601449 0.518299
H -2.280367 -3.619572 0.844490
H -2.449414 -1.914224 1.263502
C -0.513584 -2.449234 0.506022
C 0.209898 -2.693652 1.681246
C 0.166891 -2.038489 -0.643539
C 1.589504 -2.494675 1.718101

H -0.311798 -3.027304 2.576252
C 1.550078 -1.840258 -0.605346
H -0.397690 -1.841497 -1.546190
C 2.264122 -2.058500 0.573416
H 2.138121 -2.677072 2.637873
H 2.063983 -1.499978 -1.499441
H 3.336934 -1.893382 0.602393
C -4.461962 -1.683167 -2.010612
H -5.177013 -0.878363 -2.208702
H -5.006998 -2.562818 -1.661130
H -3.946559 -1.935060 -2.940212

out-TS2'TMS,Bn-syn-f

C -1.963415 0.924139 0.906648
C -1.822422 1.091464 -0.445504
H -2.588423 0.111643 1.247987
H -1.787235 1.733786 1.597603
B -0.160211 2.996093 -0.392374
C 1.028199 3.305353 -1.423490
H 1.775008 3.980397 -0.990612
H 1.548299 2.393250 -1.745576
H 0.634915 3.787982 -2.326125
C -0.941843 4.253011 0.234742
H -0.264082 4.894972 0.809140
H -1.365806 4.866977 -0.569598
H -1.767887 3.967076 0.895899
C 0.422208 0.964513 0.951489
O 0.468617 2.226034 0.862691
H 0.464536 0.362155 0.039575
C 0.776611 0.311731 2.247395
H 0.359022 -0.694023 2.306941
H 0.434534 0.920496 3.085987
H 1.871215 0.232300 2.305096
O -1.102657 2.014778 -1.050149
C -2.367628 0.091720 -1.460852
C -3.188698 0.783529 -2.588805
H -2.572661 1.615465 -2.957163
O -3.138690 -0.923275 -0.860060
Si -2.667549 -2.515118 -0.620167
C -2.270881 -3.333061 -2.269659
H -1.943692 -4.368698 -2.123668
H -3.146486 -3.344034 -2.925968
H -1.468128 -2.806380 -2.797387
C -4.144913 -3.305425 0.220496
H -3.956475 -4.355305 0.469116
H -5.026625 -3.262340 -0.426805
H -4.385561 -2.773475 1.146833
C -1.140723 -2.571747 0.487499
H -0.795057 -3.600749 0.635609
H -0.311497 -2.005504 0.048883
H -1.360631 -2.140532 1.468850
H -1.476374 -0.318897 -1.967835
O -4.457839 1.259871 -2.164257
C -4.495255 2.449979 -1.385694
H -5.264657 3.093382 -1.835523
H -3.544240 2.994911 -1.448485
C -4.848290 2.196387 0.068298
C -4.665050 3.212798 1.012689
C -5.364107 0.965219 0.480439
C -4.974588 2.996219 2.355141
H -4.256241 4.170739 0.700054
C -5.673336 0.747700 1.824064
H -5.473857 0.175705 -0.252689
C -5.477422 1.758998 2.766320
H -4.816635 3.789377 3.080625
H -6.064933 -0.217197 2.135703
H -5.714507 1.586845 3.812435
C -3.480557 -0.193041 -3.721160
H -2.555618 -0.603226 -4.137690
H -4.030324 0.317834 -4.514788
H -4.095483 -1.015390 -3.347957

in-TS2TMS,TMS-syn-b

C -0.974600 -1.179820 1.452300
C -0.634380 -0.140860 2.293680
H -0.248930 -1.971990 1.306610
H -2.005480 -1.425360 1.243930
B -2.656480 1.343510 1.834850
C -3.957130 0.678310 2.500780

H	-4.088360	1.030120	3.530640
H	-3.921160	-0.417470	2.528600
H	-4.858420	0.959170	1.943580
C	-2.615020	2.943430	1.729820
H	-2.596920	3.392700	2.729630
H	-3.495320	3.336290	1.208880
H	-1.723530	3.303150	1.198640
C	-1.473740	0.429360	-0.151580
O	-2.588490	0.741130	0.371690
H	-0.590250	1.019690	0.098880
C	-1.466350	-0.336370	-1.435410
H	-0.509290	-0.837570	-1.591060
H	-1.619920	0.372860	-2.260400
H	-2.281650	-1.061580	-1.452810
O	-1.373270	0.910420	2.541880
C	0.708720	-0.090070	3.023960
C	1.957140	-0.419120	2.180670
H	1.935690	-1.496700	1.961620
O	0.683600	-1.011300	4.110090
Si	-0.309970	-0.905770	5.475550
C	-0.347130	0.878820	6.069320
H	-0.954000	0.976870	6.976190
O	0.657070	1.253590	6.293520
H	-0.788130	1.522890	5.301200
C	0.488120	-2.072960	6.713610
H	-0.122750	-2.151250	7.619860
H	0.578550	-3.077230	6.286040
H	1.488820	-1.744110	7.006550
C	-2.048620	-1.498700	5.077280
H	-2.028950	-2.495030	4.623570
H	-2.653400	-1.556070	5.989800
H	-2.551220	-0.819980	4.384590
H	0.833500	0.936670	3.390770
O	3.113120	-0.092400	2.930820
C	2.031540	0.371620	0.876550
H	1.886850	1.440970	1.063550
H	3.022430	0.237450	0.437130
H	1.284860	0.026700	0.158770
Si	3.972030	-1.004400	4.050190
C	3.411430	-2.800740	4.050720
H	2.349250	-2.874800	4.293570
H	3.574540	-3.269740	3.073680
C	3.981250	-3.375740	4.789460
C	3.781970	-0.197850	5.739670
H	2.727840	-0.097640	6.006750
H	4.280920	-0.779980	6.522870
H	4.223600	0.804480	5.735660
C	5.777660	-0.896590	3.524390
H	6.099530	0.147030	3.443040
H	6.431760	-1.392680	4.250840
H	5.936360	-1.372110	2.550530

out-TS2TMS,TMS-syn-a

C	-1.002490	-1.189200	1.375110
C	-0.666340	-0.193010	2.272490
H	-0.253140	-1.936000	1.135780
H	-2.033030	-1.449900	1.179720
B	-2.672760	1.309750	1.875990
C	-4.003290	0.617540	2.449790
H	-4.178160	0.922720	3.488090
H	-3.959860	-0.478830	2.434770
H	-4.882320	0.918360	1.867860
C	-2.595640	2.912560	1.897200
H	-2.628900	3.284980	2.927860
H	-3.435260	3.364580	1.356920
H	-1.665380	3.285310	1.448770
C	-1.395620	0.481060	-0.093870
O	-2.529510	0.810630	0.393360
H	-0.501880	1.031350	0.212530
C	-1.380150	-0.200790	-1.426630
H	-0.434700	-0.716360	-1.598070
H	-1.497000	0.566230	-2.204460
H	-2.216970	-0.896720	-1.508480
O	-1.427720	0.804780	2.615420
C	0.767390	-0.043390	2.767410
C	0.821560	0.417030	4.232900
H	0.281780	1.370270	4.277920
O	1.396270	0.932590	1.936490
Si	2.800390	0.660210	1.046590
C	3.913350	-0.581380	1.918070

H	4.927960	-0.543870	1.505880
H	3.957650	-0.361280	2.987820
H	3.550680	-1.608500	1.801780
C	3.613570	2.343940	0.878200
H	4.472390	2.300910	0.199280
H	2.905620	3.077630	0.478680
H	3.964150	2.714610	1.845670
C	2.317850	-0.001850	-0.654080
H	1.681630	0.709450	-1.191600
H	3.201350	-0.193670	-1.273340
H	1.767770	-0.945030	-0.561170
H	1.281270	-1.010920	2.696550
O	2.192120	0.585450	4.583220
C	0.169510	-0.590730	5.175290
H	0.677280	-1.558410	5.107820
H	0.252630	-0.237370	6.206350
H	-0.890060	-0.724750	4.939190
Si	2.813340	2.022170	5.196460
C	4.668890	1.896840	4.921580
H	5.192050	2.756020	5.355570
H	5.068080	0.990480	5.388950
H	4.914170	1.855910	3.855850
C	2.067740	3.493330	4.285130
H	1.988000	3.279010	3.215780
H	1.061730	3.729730	4.647410
H	2.684820	4.389020	4.418410
C	2.429470	2.138580	7.038000
H	2.861620	1.293510	7.584250
H	2.829370	3.062020	7.472570
H	1.347880	2.133120	7.214310

in-TS2TMS,TMS-syn-a

C	-0.938050	-1.165660	1.374440
C	-0.622000	-0.157500	2.254260
H	-0.187960	-1.928130	1.204880
H	-1.958340	-1.403050	1.114310
B	-2.672930	1.279670	1.906770
C	-3.907820	0.455110	2.519510
H	-4.083960	0.762960	3.556930
H	-3.746500	-0.629540	2.526460
H	-4.829790	0.649440	1.959650
C	-2.769060	2.879920	1.922180
H	-2.753860	3.252040	2.953160
H	-3.697150	3.233320	1.459030
H	-1.932600	3.357770	1.394490
C	-1.476290	0.558070	-0.182540
O	-2.582550	0.811420	0.375190
H	-0.583920	1.114240	0.111070
C	-1.464440	-0.138200	-1.504240
H	-0.512870	-0.646380	-1.669840
H	-1.591470	0.616060	-2.293310
H	-2.292280	-0.846090	-1.571120
O	-1.364690	0.881870	2.554380
C	0.767720	-0.084490	2.885140
C	1.762120	0.714050	2.000200
H	1.735000	0.252940	1.000570
O	1.296270	-1.383590	3.087720
Si	0.976550	-2.254320	4.499530
C	1.761480	-1.371060	5.965360
H	1.597490	-1.932530	6.892120
H	2.839320	-1.248450	5.825890
H	1.329920	-0.374230	6.106250
C	1.752060	-3.936240	4.191780
H	1.611960	-4.598450	5.053090
H	1.293980	-4.416450	3.320840
H	2.826740	-3.854920	4.001690
C	-0.882740	-2.395180	4.763850
H	-1.358700	-2.938250	3.941780
H	-1.105820	-2.922220	5.698550
H	-1.354190	-1.407880	4.818160
H	0.662920	0.462120	3.833360
O	3.060070	0.624970	2.554650
C	1.404950	2.195620	1.906200
H	1.499060	2.651990	2.895710
H	2.105280	2.696960	1.233070
H	0.383510	2.362600	1.560190
Si	4.302290	-0.407960	2.096550
C	5.660210	0.658480	1.341100
H	5.999360	1.420810	2.050530

H	6.529710	0.055520	1.054870
H	5.301840	1.175860	0.444310
C	4.958540	-1.247480	3.645550
H	4.241150	-1.976360	4.030770
H	5.899680	-1.770930	3.442760
H	5.147710	-0.511310	4.433960
C	3.706490	-1.681410	0.842670
H	2.849430	-2.229190	1.243340
H	3.408140	-1.220410	-0.105560
H	4.506610	-2.396640	0.620520

in-TS2TMS,TMS-syn-d

C	-0.913930	-1.012070	1.208830
C	-0.693060	-0.152580	2.265830
H	-0.093480	-1.635860	0.870530
H	-1.908720	-1.315450	0.916610
B	-2.882300	1.105960	2.125000
C	-4.064380	0.076330	2.482110
H	-4.272240	0.086470	3.557520
H	-3.852010	-0.962110	2.202320
H	-4.987920	0.367110	1.968160
C	-3.140300	2.650490	2.465610
H	-3.238470	2.793360	3.548110
H	-4.065280	3.013680	2.003450
H	-2.320310	3.297980	1.323250
C	-1.556660	0.914580	0.003430
O	-2.701800	0.966320	0.539850
H	-0.735910	1.486400	0.439980
C	-1.437890	0.500980	1.427860
H	-0.431810	0.141480	-1.651320
H	-1.634530	1.379690	-2.057610
H	-2.178290	-0.263950	-1.667710
O	-1.551480	0.709840	2.737570
C	0.693410	-0.097640	2.902130
C	0.758330	-0.948140	4.198480
H	0.405360	-1.955360	3.925680
O	1.103190	1.215280	3.198620
Si	1.880040	2.314920	2.206480
C	3.408980	2.898500	3.128460
H	3.957570	3.658070	2.560330
H	3.131440	3.335090	4.093520
H	4.089870	2.063520	3.324520
C	0.733650	3.768220	1.877230
H	-0.126270	3.490110	1.260800
H	0.338910	4.155860	2.821750
H	1.263330	4.582600	1.369720
C	2.369170	1.471280	0.585890
H	2.794320	2.200940	-0.111960
H	3.123890	0.694430	0.750420
H	1.514370	0.997420	0.090890
H	1.384420	-0.577330	2.192430
O	-0.046840	-0.375300	5.201950
C	2.193890	-1.032800	4.713520
H	2.547900	-0.028520	4.956840
H	2.224560	-1.644130	5.619120
H	2.861050	-1.477220	3.966530
Si	-1.462730	-0.941690	5.894850
C	-2.572420	0.554350	6.105250
H	-2.705760	1.048620	5.140230
H	-3.556960	0.281660	6.501040
H	-2.118860	1.275940	6.792850
C	-2.247110	-2.266190	4.805500
H	-1.633050	-3.172650	4.761340
H	-3.224230	-2.553100	5.210200
H	-2.403990	-1.909730	3.784760
C	-1.044800	-1.693320	7.573470
H	-0.541340	-0.961190	8.213680
H	-1.948520	-2.029770	8.095020
H	-0.379880	-2.557960	7.468000

in-TS2TMS,TMS-syn-c

C	-0.963820	-1.208160	1.402210
C	-0.656110	-0.191770	2.270030
H	-0.195710	-1.932900	1.171830
H	-1.987400	-1.452730	1.159660
B	-2.679890	1.292320	1.872920
C	-4.001510	0.588610	2.452060
H	-4.178230	0.900700	3.488150
H	-3.938230	-0.506720	2.448690

H	-4.887080	0.869130	1.869740
C	-2.632780	2.898920	1.858890
H	-2.595830	3.294470	2.880790
H	-3.513440	3.330690	1.370020
H	-1.744350	3.273780	1.331890
C	-1.425080	0.522160	-0.133140
O	-2.557930	0.791770	0.373760
H	-0.534080	1.042690	0.213400
C	-1.373150	-0.158790	-1.461600
H	-0.431480	-0.696980	-1.583090
H	-1.426100	0.612300	-2.242590
H	-2.221410	-0.834220	-1.585970
O	-1.430890	0.813790	2.600390
C	0.728890	-0.050190	2.898500
C	1.347910	1.333150	2.610430
H	0.667210	2.069690	3.054950
O	1.606380	-1.082550	2.498960
Si	2.021600	-2.381580	3.484090
C	2.934630	-1.753880	5.009470
H	3.221930	-2.586270	5.661780
H	3.844150	-1.212210	4.731310
H	2.310330	-1.076140	5.602280
C	3.134740	-3.449040	2.416420
H	3.484600	-4.329900	2.965730
H	2.603480	-3.796710	1.524580
H	4.013070	-2.886000	2.084930
C	0.468840	-3.303950	4.017130
H	-0.062150	-3.718620	3.154960
H	0.713250	-4.127690	4.697380
H	-0.227830	-2.638640	4.538790
H	0.554570	-0.069030	3.988610
O	1.390810	1.531040	1.194920
C	2.734060	1.451710	3.239840
H	3.417800	0.749650	2.758190
H	3.129600	2.465010	3.129830
H	2.693520	1.223180	4.309460
Si	1.827380	2.963740	0.427770
C	0.867480	2.982700	-1.191730
H	0.997630	2.042540	-1.738460
H	-0.203200	3.133530	-1.018410
H	1.217080	3.794090	-1.839550
C	1.346950	4.444540	1.488260
H	1.914460	4.488670	2.423450
H	1.534710	5.377460	0.944870
H	0.282500	4.415390	1.743310
C	3.674830	2.960940	0.063380
H	3.946890	2.079140	-0.526460
H	3.965190	3.850080	-0.508070
H	4.270580	2.942900	0.981180

out-TS2TMS,TMS-syn-b

C	-0.908040	-1.176140	1.693130
C	-0.356450	-0.116420	2.361690
H	-0.287450	-2.014260	1.415820
H	-1.979310	-1.287260	1.608790
B	-2.299330	1.496520	2.085510
C	-3.564620	0.885260	2.862240
H	-3.610550	1.297790	3.877550
H	-3.538050	-0.206000	2.961250
H	-4.502600	1.150710	2.361080
C	-2.224460	3.094080	1.953130
H	-2.069140	3.554830	2.935850
H	-3.150310	3.510160	1.540200
H	-1.397650	3.422130	1.308600
C	-1.360830	0.469290	-0.001240
O	-2.389760	0.894070	0.594670
H	-0.393310	0.943170	0.189650
C	-1.505160	-0.354470	-1.238200
H	-0.648800	-1.020420	-1.358930
H	-1.539100	0.320090	-2.105110
H	-2.433630	-0.926940	-1.208560
O	-0.982780	1.012450	2.642330
C	1.128490	0.027760	2.705690
C	2.053350	-1.181100	2.467610
H	3.058610	-0.809690	2.720260
O	1.287410	0.396790	4.062060
Si	1.182140	1.941640	4.736990
C	2.589580	1.999880	5.987250
H	2.583430	2.942870	6.545750
H	2.501830	1.183020	6.711500

H	3.563020	1.906030	5.494250
C	-0.457030	2.164900	5.625140
H	-0.501790	3.138610	6.126740
H	-1.288380	2.095360	4.920650
H	-0.591370	1.390180	6.387750
C	1.438190	3.244030	3.401620
H	0.622990	3.217520	2.674310
H	1.461980	4.245020	3.846690
H	2.385440	3.097910	2.869760
H	1.490920	0.833020	2.045550
O	1.993980	-1.558540	1.087920
C	1.772600	-2.384680	3.359530
H	0.788290	-2.811730	3.159950
H	2.527840	-3.155790	3.183580
H	1.810280	-2.077040	4.406870
Si	3.195880	-1.166380	-0.015520
C	3.484080	0.698440	-0.020720
H	2.574570	1.240350	-0.302690
H	3.794000	1.061490	0.965540
H	4.270180	0.973720	-0.732930
C	4.789450	-2.059490	0.440300
H	4.648570	-3.145400	0.414570
H	5.600710	-1.807150	-0.251700
H	5.121910	-1.790910	1.449080
C	2.539480	-1.742030	-1.678140
H	3.299050	-1.638760	-2.460750
H	2.239770	-2.794030	-1.636360
H	1.667490	-1.154020	-1.983370

out-TS2TMS,TMS-syn-c

C	-1.048740	-1.198150	1.448680
C	-0.699250	-0.164330	2.294080
H	-0.313600	-1.967610	1.240670
H	-2.082460	-1.440430	1.246580
B	-2.691920	1.331870	1.846860
C	-4.020650	0.636680	2.419500
H	-4.209900	0.969910	3.446600
H	-3.963850	-0.458540	2.439830
H	-4.896560	0.910460	1.819660
C	-2.640280	2.934650	1.817800
H	-2.682650	3.335870	2.837120
H	-3.483830	3.358690	1.261120
H	-1.712670	3.307660	1.363970
C	-1.397820	0.473230	-0.101000
O	-2.537680	0.798920	0.359470
H	-0.514820	1.028780	0.225790
C	-1.329780	-0.245570	-1.411360
H	-0.373720	-0.758380	-1.528420
H	-1.421550	0.496490	-2.216500
H	-2.156690	-0.951730	-1.503780
O	-1.444850	0.861030	2.588060
C	0.736620	-0.039570	2.781660
C	0.879580	-0.045040	4.321250
H	1.965370	-0.043390	4.512130
O	1.299170	1.161010	2.254130
Si	2.705500	1.157050	1.335000
C	4.090440	0.314320	2.296800
H	5.023720	0.306630	1.722720
H	4.281620	0.832430	3.242340
H	3.842470	-0.726960	2.531130
C	3.084880	2.962490	1.008690
H	3.970680	3.075070	0.374040
H	2.243650	3.450990	0.506650
H	3.269170	3.496590	1.946110
C	2.387540	0.217040	-0.271440
H	1.673830	0.754830	-0.904650
H	3.309240	0.083670	-0.848300
H	1.974870	-0.778470	-0.072590
H	1.279330	-0.920780	2.415510
O	0.277960	-1.237250	4.817920
C	0.264340	1.156820	5.023500
H	-0.821960	1.127670	4.936660
H	0.539560	1.136570	6.082050
H	0.625140	2.083980	4.572530
Si	1.083070	-2.657050	5.192550
C	1.883600	-3.398730	3.649870
H	1.142270	-3.550920	2.858090
H	2.676020	-2.754630	3.251890
H	2.337900	-4.370640	3.874450
C	2.419120	-2.312970	6.477000

H	3.161380	-1.597370	6.106210
H	1.984900	-1.898620	7.392740
H	2.954510	-3.231450	6.743020
C	-0.240990	-3.804200	5.859820
H	0.178120	-4.777520	6.137800
H	-0.717760	-3.374090	6.674180
H	-1.020560	-3.972500	5.109940

in-TS2TMS,TMS-syn-e

C	-0.991290	-1.149730	1.401900
C	-0.645830	-0.138650	2.280010
H	-0.257860	-1.929570	1.237540
H	-2.023860	-1.401700	1.210660
B	-2.680280	1.293710	1.868260
C	-3.932200	0.497450	2.492090
H	-4.126460	0.837140	3.516440
H	-3.785490	-0.588690	2.533650
H	-4.841440	0.683700	1.908750
C	-2.769260	2.896010	1.887880
H	-2.802860	3.271900	2.917610
H	-3.675070	3.250200	1.382770
H	-1.910370	3.368860	1.396410
C	-1.402230	0.474440	-0.104640
O	-2.539500	0.803500	0.384550
H	-0.513870	1.048090	0.170150
C	-1.391730	-0.242520	-1.419320
H	-0.434570	-0.738100	-1.591600
H	-1.540910	0.499670	-2.215390
H	-2.208060	-0.965350	-1.471380
O	-1.382310	0.895440	2.578550
C	0.745690	-0.068130	2.902280
C	1.835660	0.469790	1.934960
H	2.715610	0.666000	2.566570
O	1.178880	-1.331810	3.378680
Si	0.709720	-1.904360	4.898430
C	1.450820	-0.783890	6.220340
H	1.188110	-1.136510	7.224060
H	2.543210	-0.758270	6.148180
H	1.083230	0.244410	6.131220
C	1.421610	-3.636880	4.991250
H	1.194740	-4.105090	5.955330
H	1.005080	-4.271660	4.025900
H	2.509650	-3.621280	4.871590
C	-1.167040	-1.908750	5.034970
H	-1.614040	-2.567390	4.283810
H	-1.485940	-2.254120	6.024980
H	-1.583600	-0.907770	4.880420
O	0.657850	0.660220	3.718680
O	1.377130	1.665880	1.315470
C	2.245330	-0.511060	0.844290
H	1.420130	-0.673250	0.146850
H	3.087340	-0.095620	0.284370
H	2.537150	-1.468960	1.279350
Si	1.632260	3.229720	1.894520
C	0.950760	4.337660	0.542750
H	1.058900	5.394620	0.809530
H	1.483600	4.171110	-0.399170
H	-0.112030	4.144890	0.369470
C	3.484950	3.508150	2.112270
H	4.019830	3.364270	1.167620
H	3.682810	4.529160	2.458170
H	3.918930	2.825810	2.851310
C	0.741510	3.487480	3.531340
H	-0.286320	3.120930	3.463390
H	1.239480	2.952580	4.348360
H	0.717240	4.549220	3.801940

out-TS2'TMS,TMS-syn-b

C	-2.039000	1.016960	0.933420
C	-1.890600	1.143790	-0.430400
H	-2.610380	0.180200	1.316670
H	-1.868820	1.842980	1.607470
B	-0.147730	2.967770	-0.371320
C	1.049610	3.228410	-1.406330
H	1.785840	3.928710	-0.995440
H	1.585710	2.309470	-1.674520
O	0.664700	3.666150	-2.334960
C	-0.860800	4.269210	0.248340
H	-0.148990	4.859170	0.837160

H -1.229420 4.913510 -0.558610
H -1.715840 4.042720 0.896380
C 0.268680 0.907380 0.983710
O 0.432040 2.163150 0.871300
H 0.272550 0.276980 0.092300
C 0.571260 0.256820 2.295580
H 0.061100 -0.704350 2.379820
H 0.294080 0.912410 3.123000
H 1.653690 0.075760 2.349130
O -1.151050 2.037080 -1.040520
C -2.391990 0.063460 -1.383680
C -3.839630 -0.389140 -1.138940
H -3.894330 -0.813840 -0.126670
O -1.514940 -1.057220 -1.261910
Si -0.551230 -1.629340 -2.526120
C -1.417540 -1.379130 -4.177080
H -0.958170 -2.005230 -4.950260
H -2.475960 -1.640440 -4.095300
H -1.352390 -0.339590 -4.515360
C -0.288220 -3.450100 -2.140100
H 0.429550 -3.898720 -2.835740
H -1.223540 -4.013340 -2.208620
H 0.104360 -3.579450 -1.125840
C 1.087880 -0.704340 -2.511810
H 1.721510 -1.001100 -3.355350
H 0.913920 0.373980 -2.584310
H 1.652270 -0.892220 -1.591480
H -2.350350 0.490440 -2.393180
O -4.144640 -1.385330 -2.109340
C -4.831550 0.763750 -1.267720
H -4.624490 1.550560 -0.536890
H -5.848890 0.395900 -1.110310
H -4.777520 1.192270 -2.273270
Si -4.662620 -2.938680 -1.735890
C -4.309730 -3.950890 -3.278530
H -4.682150 -4.975870 -3.173940
H -4.796640 -3.504610 -4.151940
H -3.236640 -4.000400 -3.486670
C -6.511770 -2.915450 -1.371290
H -7.076640 -2.544070 -2.232790
H -6.884850 -3.917320 -1.129260
H -6.737510 -2.264780 -0.518760
C -3.719240 -3.593590 -0.240140
H -2.662480 -3.321340 -0.310990
H -4.107280 -3.183380 0.698580
H -3.797060 -4.684750 -0.177400

out-TS2'TMS,TMS-syn-c

C -1.864950 0.677470 0.933440
C -1.864760 0.990810 -0.413940
H -2.334960 -0.250840 1.239190
H -1.761660 1.437830 1.693480
B -0.330710 3.010990 -0.297090
C 0.803760 3.368650 -1.373050
H 1.535260 4.076800 -0.968040
H 1.354340 2.480620 -1.712550
H 0.355780 3.828780 -2.261260
C -1.135230 4.227500 0.373210
H -0.452580 4.899660 0.905810
H -1.643780 4.818330 -0.397360
H -1.899370 3.899680 1.087940
C 0.424160 0.982660 0.972880
O 0.356020 2.249730 0.916510
H 0.545620 0.409340 0.053280
C 0.851050 0.341940 2.254880
H 0.526010 -0.698830 2.302350
H 0.466670 0.901020 3.109800
H 1.948740 0.360450 2.298760
O -1.282700 2.022810 -0.956920
C -2.538410 0.068760 -1.424990
C -1.671760 -0.258640 -2.655730
H -1.596820 0.665570 -3.242530
O -3.721080 0.694200 -1.911040
Si -5.064900 1.236280 -1.050240
C -5.672100 -0.138680 0.087660
H -6.582280 0.165690 0.616500
H -5.899390 -1.050140 -0.475250
H -4.920290 -0.387620 0.844240
C -6.320710 1.634170 -2.388970
H -7.242920 2.033110 -1.952100

H -6.578670 0.750490 -2.979440
H -5.922070 2.389070 -3.074640
C -4.670440 2.788540 -0.063220
H -5.593700 3.271490 0.277140
H -4.059640 2.567460 0.815810
H -4.116330 3.506640 -0.675370
H -2.786620 -0.882740 -0.933910
O -2.296170 -1.289840 -3.403500
C -0.272020 -0.742710 -2.289550
H 0.335850 0.082770 -1.912040
H 0.211060 -1.141620 -3.184180
H -0.313630 -1.543990 -1.543170
Si -3.504670 -1.177680 -4.565230
C -2.963570 -2.314620 -5.965740
H -2.774310 -3.328030 -5.596110
H -3.734500 -2.380310 -6.742250
H -2.042900 -1.952760 -6.435600
C -5.113330 -1.833160 -3.837320
H -5.373500 -1.284640 -2.929610
H -5.944000 -1.739990 -4.546330
H -5.014410 -2.892290 -3.575950
C -3.685650 0.586160 -5.194000
H -3.942770 1.262830 -4.376070
H -2.757130 0.942200 -5.654090
H -4.473260 0.642140 -5.954010

out-TS2'TMS,TMS-syn-a

C -1.959050 0.877400 0.953600
C -1.861860 1.082740 -0.403160
H -2.490230 -0.005170 1.286430
H -1.799050 1.674940 1.663320
B -0.233070 3.015640 -0.354840
C 0.927200 3.325320 -1.417490
H 1.686250 3.998100 -1.002630
H 1.437290 2.412900 -1.754470
H 0.510690 3.809700 -2.308460
C -0.995700 4.269690 0.297440
H -0.302100 4.901360 0.864390
H -1.434910 4.893630 -0.490130
H -1.808570 3.982120 0.975220
C 0.381520 0.965190 0.940320
O 0.418550 2.231280 0.873250
H 0.432970 0.378560 0.020150
C 0.765730 0.291900 2.218270
H 0.340430 -0.711370 2.274340
H 0.449830 0.889240 3.075150
H 1.860460 0.201610 2.245480
O -1.200060 2.041680 -1.003710
C -2.466140 0.093700 -1.391860
C -3.869790 0.555370 -1.853680
H -4.493310 0.588010 -0.947810
O -2.591850 -1.190890 -0.805540
Si -1.761290 -2.551040 -1.342600
C -1.663230 -2.557730 -3.221440
H -1.415410 -3.557250 -3.595760
H -2.621730 -2.249510 -3.647630
H -0.897340 -1.868400 -3.592590
C -2.748590 -4.004370 -0.680300
H -2.245870 -4.954560 -0.891100
H -3.745090 -4.041840 -1.130680
H -2.877040 -3.925500 0.404360
C -0.022460 -2.550400 -0.607070
H 0.518320 -3.468310 -0.864200
H 0.568050 -1.709480 -0.988460
H -0.056360 -2.476090 0.485180
H -1.818740 0.077360 -2.279100
O -4.355380 -0.423290 -2.765790
C -3.870890 1.920910 -2.533040
H -3.512500 2.707140 -1.865320
H -4.887670 2.161160 -2.855410
H -3.227030 1.900110 -3.416970
Si -5.780650 -1.286990 -2.560850
C -7.233970 -0.251650 -3.167590
H -7.113280 0.012380 -4.223490
H -8.182770 -0.789890 -3.059940
H -7.316750 0.681060 -2.598260
C -6.021800 -1.738250 -0.746660
H -5.079090 -2.084500 -0.314010
H -6.365120 -0.883310 -0.154350
H -6.769840 -2.532080 -0.640970

C -5.578960 -2.821530 -3.627320
H -4.778540 -3.466410 -3.251580
H -6.502840 -3.409880 -3.652020
H -5.328750 -2.547010 -4.657440

out-TS2'TMS,TMS-syn-e

C -1.897900 0.752160 1.037850
C -1.985100 1.081280 -0.296690
H -2.285370 -0.199550 1.369930
H -1.770560 1.525980 1.782250
B -0.521230 3.151650 -0.218790
C 0.434710 3.614560 -1.424170
H 1.234810 4.276340 -1.073190
H 0.905810 2.758030 -1.924330
H -0.131880 4.165450 -2.184460
C -1.200060 4.304830 0.668560
H -0.438540 4.923400 1.157910
H -1.802110 4.967890 0.035970
H -1.861660 3.916380 1.452660
C 0.352620 1.004510 0.687190
O 0.329120 2.275900 0.782090
H 0.327880 0.543210 -0.304570
C 0.956570 0.217120 1.807530
H 0.630960 -0.824200 1.778060
H 0.706990 0.666810 2.770030
H 2.048890 0.237690 1.691290
O -1.570240 2.207960 -0.812520
C -2.424940 0.113040 -1.398540
C -2.844820 -1.324000 -1.011140
H -3.223740 -1.760210 -1.948200
O -1.371700 0.011960 -2.345640
Si -1.488580 0.564020 -3.937870
C -2.450530 -0.721930 -4.928160
H -2.562040 -0.420700 -5.975990
H -1.947550 -1.694520 -4.908090
H -3.458020 -0.860400 -4.518020
C 0.286080 0.699040 -4.527010
H 0.331940 0.942500 -5.594140
H 0.824250 -0.241950 -4.373050
H 0.811810 1.485870 -3.977220
C -2.376120 2.219520 -4.006780
H -2.312300 2.645260 -5.014640
H -3.439100 2.128900 -3.757470
H -1.926260 2.917780 -3.297250
H -3.306650 0.594590 -1.850740
O -3.874810 -1.331630 -0.029560
C -1.695270 -2.205470 -0.532600
H -0.909340 -2.231880 -1.289930
H -2.065400 -3.219510 -0.361330
H -1.267960 -1.837620 0.402590
Si -5.443900 -0.757990 -0.226130
C -5.531930 1.076820 0.192270
H -5.137150 1.264090 1.195920
H -4.953120 1.692340 -0.503900
H -6.569120 1.430930 0.166230
C -6.486670 -1.748760 0.979550
H -7.530260 -1.415430 0.968050
H -6.467320 -2.814910 0.732220
H -6.110110 -1.635110 2.001430
C -5.998410 -1.043440 -2.007540
H -5.400880 -0.464690 -2.720810
H -5.922260 -2.099740 -2.286870
H -7.043020 -0.739320 -2.137020

in-TS2'TMS,TMS-syn-a

C -1.884950 0.854840 0.954810
C -1.863620 1.099130 -0.408990
H -2.391700 -0.038410 1.302610
H -1.759260 1.650500 1.674340
B -0.225540 3.023140 -0.327960
C 0.896510 3.354260 -1.427150
H 1.633500 4.067500 -1.040520
H 1.445210 2.460920 -1.753250
H 0.441830 3.800970 -2.318990
C -0.965650 4.277100 0.355750
H -0.249680 4.893160 0.912110
H -1.424180 4.915370 -0.408150
H -1.758850 3.987210 1.056650
C 0.352590 0.939910 0.919720

O 0.429910 2.215400 0.847550
H 0.415030 0.334130 0.013830
C 0.759500 0.290660 2.206250
H 0.357910 -0.720690 2.278600
H 0.440030 0.891670 3.059680
H 1.855840 0.224480 2.225280
O -1.242610 2.084160 -0.986460
C -2.481890 0.094460 -1.382140
C -1.429190 -0.762950 -2.122800
H -2.013790 -1.501130 -2.693570
O -3.276100 0.724720 -2.367030
Si -4.641970 1.669630 -2.066240
C -5.616100 0.891320 -0.651160
H -6.538520 1.450690 -0.459690
H -5.893390 -0.144650 -0.874670
H -5.031020 0.893660 0.275010
C -5.604680 1.621640 -3.677160
H -6.508050 2.238540 -3.615890
H -5.907560 0.599720 -3.926790
H -4.994670 2.002380 -4.502870
C -4.153710 3.430210 -1.631460
H -5.039510 4.071620 -1.555850
H -3.614020 3.478740 -0.682370
H -3.494050 3.846580 -2.399100
H -3.090720 -0.600490 -0.787250
O -0.619220 -1.411950 -1.134750
C -0.542700 0.002060 -3.093230
H -1.159670 0.565200 -3.796420
H 0.083590 -0.704200 -3.646360
H 0.098870 0.704960 -2.561910
Si -0.718680 -3.062110 -0.832190
C -0.178310 -4.014460 -2.363580
H 0.859540 -3.779330 -2.621590
H -0.251150 -5.096520 -2.207090
H -0.801100 -3.764020 -3.229370
C 0.444670 -3.369690 0.609210
H 0.057470 -2.924260 1.531240
H 0.574340 -4.442550 0.788490
H 1.432450 -2.940280 0.413320
C -2.490840 -3.515270 -0.374850
H -2.811160 -2.983240 0.527480
H -3.191230 -3.261410 -1.178170
H -2.588230 -4.589610 -0.182220

out-TS2'TMS,TMS-syn-d

C -1.953870 0.851190 0.947960
C -1.861890 1.071840 -0.405970
H -2.486910 -0.033410 1.272280
H -1.792460 1.640590 1.666450
B -0.248370 3.016870 -0.342650
C 0.901850 3.355150 -1.409320
H 1.654960 4.035510 -0.996310
H 1.422510 2.453350 -1.759590
H 0.471650 3.841840 -2.293130
C -1.023340 4.252010 0.329190
H -0.336810 4.877470 0.911590
H -1.466420 4.888000 -0.446190
H -1.838070 3.944110 0.994850
C 0.400620 0.962240 0.929840
O 0.423770 2.228360 0.877430
H 0.448130 0.387770 0.002290
C 0.795360 0.276880 2.198160
H 0.377640 -0.730450 2.244970
H 0.476860 0.860780 3.063320
H 1.890940 0.195660 2.221780
O -1.193850 2.033590 -0.996750
C -2.439230 0.087490 -1.413620
C -3.803350 0.571150 -1.989510
H -4.044300 -0.130480 -2.805680
O -2.628330 -1.201460 -0.845760
Si -1.761130 -2.536400 -1.386890
C -2.120610 -2.814360 -3.214710
H -1.568070 -3.677550 -3.602260
H -3.187730 -2.995440 -3.380290
H -1.832280 -1.944530 -3.815690
C -2.359540 -3.966380 -0.333000
H -1.854330 -4.899160 -0.606290
H -3.436590 -4.117390 -0.456860
H -2.167790 -3.777080 0.728130
C 0.084150 -2.228070 -1.143450

H 0.679570 -3.073930 -1.504480
H 0.414630 -1.339480 -1.693390
H 0.320670 -2.081920 -0.083960
H -1.724600 0.054980 -2.244620
O -3.696000 1.897300 -2.464020
C -4.920230 0.528630 -0.954030
H -5.021410 -0.474030 -0.533510
H -5.861860 0.821820 -1.425240
H -4.704100 1.233620 -0.146660
Si -3.073640 2.471030 -3.911650
C -1.466380 1.610590 -4.399450
H -0.713350 1.737840 -3.616560
H -1.607310 0.538390 -4.580540
H -1.074510 2.045370 -5.326430
C -2.769100 4.293840 -3.601890
H -2.390120 4.799100 -4.496970
H -3.688020 4.799250 -3.288390
H -2.031310 4.409470 -2.802070
C -4.354600 2.190880 -5.268140
H -5.294340 2.701270 -5.032920
H -3.999430 2.565030 -6.235190
H -4.576420 1.124270 -5.389570

in-TS2'TMS,TMS-syn-b

C -2.323870 1.078720 0.829300
C -1.852180 0.862990 -0.451350
H -3.170770 0.488150 1.164070
H -2.152390 2.008020 1.350660
B 0.177660 2.355800 -0.270800
C 1.615210 2.143540 -0.952080
H 2.378260 2.757000 -0.459450
H 1.951870 1.100800 -0.911050
H 1.598300 2.434510 -2.009050
C -0.379260 3.864320 -0.218000
H 0.272170 4.502070 0.390580
H -0.404700 4.294160 -1.226780
H -1.392960 3.943130 0.193750
C -0.184990 0.702770 1.559030
O 0.244980 1.856520 1.218760
H -0.078070 -0.142750 0.878410
C -0.333770 0.410630 3.018290
H -1.010580 -0.429900 3.180990
H -0.682420 1.293320 3.557710
H 0.653410 0.134920 3.414080
O -0.819460 1.444260 -0.989520
C -2.467750 -0.248150 -1.312410
C -2.098580 -1.641780 -0.744560
H -2.568030 -1.703450 0.246580
O -2.078940 -0.181590 -2.658490
Si -2.411700 1.060000 -3.754740
C -3.190360 0.205890 -5.240790
H -3.399640 0.918060 -6.046860
H -2.518600 -0.561620 -5.640420
H -4.131470 -0.283950 -4.969080
C -0.822820 1.919810 -4.257260
H -1.012860 2.669420 -5.033940
H -0.094040 1.203560 -4.648480
H -0.375690 2.416050 -3.392900
C -3.617290 2.282050 -2.976350
H -3.896830 3.050920 -3.705270
H -4.540010 1.793790 -2.644070
H -3.169770 2.788570 -2.115580
H -3.562100 -0.157650 -1.219960
O -0.703380 -1.749400 -0.510750
C -2.660070 -2.759790 -1.619380
H -3.751580 -2.687560 -1.667010
H -2.393610 -3.734220 -1.203240
H -2.274010 -2.681890 -2.637800
Si 0.620680 -2.211000 -1.444890
C 2.052060 -1.994720 -0.242080
H 2.998050 -2.301900 -0.701470
H 2.160750 -0.951270 0.069720
H 1.901720 -2.603220 0.656030
C 0.495810 -4.029980 -1.932550
H 0.283940 -4.660310 -1.062270
H -0.285150 -4.208400 -2.677460
H 1.446560 -4.366210 -2.362920
C 0.859360 -1.142880 -2.967200
H 0.775480 -0.087530 -2.700530
H 1.847910 -1.320810 -3.406690

H 0.097630 -1.353610 -3.722030

out-TS2'TMS,TMS-syn-f

C -2.041240 0.970540 0.892720
C -1.863940 1.118640 -0.456320
H -2.616590 0.119400 1.231950
H -1.874160 1.788600 1.578210
B -0.159770 3.007900 -0.455040
C 1.036830 3.163960 -1.513210
H 1.839340 3.804130 -1.129790
H 1.480490 2.196720 -1.786170
H 0.667690 3.620160 -2.439360
C -0.806430 4.354110 0.130830
H -0.046160 4.953690 0.645270
H -1.213660 4.971000 -0.678570
H -1.621580 4.173590 0.840510
C 0.367130 0.997940 0.950930
O 0.421260 2.254610 0.833800
H 0.412070 0.370370 0.058320
C 0.684970 0.374150 2.270840
H 0.188230 -0.591010 2.381260
H 0.400110 1.042910 3.084590
H 1.769760 0.206430 2.322270
O -1.182180 2.066670 -1.063850
C -2.367910 0.087030 -1.459710
C -3.509410 0.694140 -2.309070
H -3.104700 1.625780 -2.732780
O -2.806160 -1.097830 -0.827060
Si -2.039750 -2.584780 -0.928800
C -2.199990 -3.296250 -2.664940
H -1.688760 -4.262920 -2.738560
H -3.249570 -3.447720 -2.935480
H -1.757860 -2.630600 -3.413920
C -2.913250 -3.660420 0.334180
H -2.514100 -4.680580 0.334310
H -3.984650 -3.716060 0.117070
H -2.798660 -3.250960 1.343050
C -0.206570 -2.399130 -0.514490
H 0.312210 -3.359920 -0.605060
H 0.291210 -1.697720 -1.193770
H -0.067060 -2.040820 0.510140
H -1.528520 -0.102100 -2.148500
O -4.623600 0.945880 -1.466890
C -3.937940 -0.235730 -3.439260
H -3.097000 -0.480980 -4.096680
H -4.717860 0.244550 -4.035840
H -4.342440 -1.158380 -3.017920
Si -5.424100 2.417040 -1.376090
C -5.984220 2.932970 -3.103330
H -6.507530 3.895510 -3.078650
H -5.130840 3.042570 -3.782200
H -6.663610 2.191440 -3.536980
C -6.894760 2.097180 -0.254920
H -7.482870 3.009080 -0.102950
H -7.554990 1.334620 -0.680270
H -6.561130 1.743240 0.725850
C -4.282570 3.726010 -0.659220
H -4.031500 3.489680 0.379350
H -3.339060 3.774670 -1.210640
H -4.740290 4.721310 -0.682710

in-TS3Bn,Bn-anti-a

C 2.69191 1.90774 3.66102
C 3.26890 0.92721 2.87694
H 1.77674 1.66669 4.19153
H 3.26147 2.74220 4.04124
B 5.08123 2.35745 1.84740
C 6.12823 2.70654 3.01311
H 6.94122 1.97149 3.01895
H 5.68283 2.70520 4.01521
H 6.57815 3.69308 2.85257
C 5.64470 2.26531 0.34893
H 6.32008 1.40798 0.24918
H 6.20893 3.16398 0.07518
H 4.84709 2.13687 -0.39524
C 2.75290 3.28446 1.78350
O 3.99346 3.52534 1.89399
H 2.42253 2.47310 1.12976
C 1.77357 4.37045 2.09661

H	0.78621	3.95968	2.31479
H	1.68728	5.02187	1.21599
H	2.12776	4.97461	2.93361
O	4.33033	1.06880	2.13572
C	2.54072	-0.39825	2.66921
C	1.62789	-0.36333	1.41249
H	0.99673	0.54002	1.48824
O	3.51345	-1.42340	2.61726
H	1.88833	-0.55062	3.54126
O	0.80075	-1.52629	1.40100
C	-0.38274	-1.45627	2.18717
H	-1.10927	-0.78230	1.70206
H	-0.18384	-1.04731	3.18921
C	-0.92860	-2.85699	2.30547
C	-1.12340	-3.45660	3.55247
C	-1.18345	-3.59804	1.14476
C	-1.56870	-4.77816	3.64333
H	-0.91581	-2.89265	4.45862
C	-1.62452	-4.91618	1.23171
H	-0.99662	-3.14390	0.17692
C	-1.81743	-5.51068	2.48246
H	-1.71220	-5.23484	4.61817
H	-1.80978	-5.48473	0.32512
H	-2.15712	-6.53999	2.55013
C	2.39451	-0.36740	0.09810
H	2.94675	-1.30355	0.00967
H	1.69116	-0.29428	-0.73537
H	3.11162	0.45363	0.05092
C	3.07474	-2.74005	2.96782
H	2.08326	-2.71599	3.43473
H	3.78750	-3.10614	3.72017
C	3.06056	-3.68475	1.78649
C	4.06624	-3.60939	0.81579
C	2.07359	-4.66725	1.67161
C	4.07779	-4.49854	-0.25882
H	4.82366	-2.83621	0.90223
C	2.08843	-5.56220	0.60091
H	1.27578	-4.72184	2.40624
C	3.08911	-5.47983	-0.36825
H	4.85844	-4.42604	-1.01095
H	1.30514	-6.31025	0.51880
H	3.09714	-6.17139	-1.20602

in-TS3Bn,Bn-anti-b

C	2.71418	1.92861	3.66826
C	3.28441	0.93734	2.87920
H	1.80275	1.68783	4.20454
H	3.32378	2.70938	4.09838
B	5.06739	2.41052	1.84517
C	6.17099	2.71244	2.97389
H	6.97751	1.97125	2.93119
H	5.76691	2.69604	3.99382
H	6.62332	3.69861	2.81677
C	5.57564	2.31740	0.32659
H	6.23305	1.44959	0.19170
H	6.14913	3.20813	0.04548
H	4.74956	2.21843	-0.38708
C	2.73852	3.27176	1.89694
O	3.99236	3.53687	1.96253
H	2.39345	2.49894	1.20590
C	1.78190	4.36929	2.25017
H	0.78283	3.97600	2.44784
H	1.71675	5.05398	1.39384
H	2.14291	4.93530	3.11104
O	4.34471	1.08171	2.15389
C	2.55547	-0.39220	2.66758
C	1.41042	-0.28425	1.61878
H	1.18127	-1.32189	1.32244
O	3.51467	-1.34270	2.24090
H	2.11387	-0.70035	3.62746
O	1.79598	0.45824	0.47302
C	2.75848	-0.15848	-0.39152
H	2.49516	-1.22081	-0.51971
H	3.75406	-0.12287	0.05921
C	2.74172	0.54723	-1.72521
C	3.90405	0.58246	-2.50426
C	1.57345	1.13650	-2.22115
C	3.89738	1.18545	-3.76216
H	4.82091	0.14679	-2.11664
C	1.56810	1.74814	-3.47508

H	0.67732	1.12156	-1.61015
C	2.72847	1.77137	-4.25132
H	4.80806	1.20866	-4.35364
H	0.65616	2.20699	-3.84717
H	2.72371	2.24819	-5.22723
C	0.14146	0.37254	2.14944
H	0.32897	1.41511	2.41614
H	-0.62892	0.35280	1.37506
H	-0.23459	-0.15265	3.03262
C	3.29521	-2.67326	2.67421
H	2.34171	-3.07124	2.29000
H	3.23026	-2.70073	3.77650
C	4.44186	-3.53535	2.19839
C	5.68456	-2.96830	1.89498
C	4.27488	-4.92024	2.09187
C	6.74411	-3.78176	1.49075
H	5.80473	-1.89288	1.96658
C	5.33719	-5.73271	1.69579
C	3.30831	-5.36611	2.31645
C	6.57602	-5.16407	1.39279
H	7.70379	-3.33264	1.25140
H	5.19522	-6.80660	1.61536
H	7.40266	-5.79426	1.07791

In-TS3Bn,Bn-anti-c

C	2.73065	2.00274	3.62733
C	3.32676	0.99986	2.87513
H	1.78453	1.77733	4.10742
H	3.31941	2.79599	4.06658
B	5.08983	2.45611	1.77634
C	6.24558	2.84688	2.82045
H	7.05670	2.10990	2.79986
H	5.88118	2.90444	3.85427
H	6.68090	3.82246	2.57355
C	5.50993	2.27206	0.23490
H	6.20905	1.43627	0.11602
H	5.99773	3.17129	-0.15844
H	4.63850	2.06366	-0.39986
C	2.75050	3.26529	1.83596
O	4.00197	3.56135	1.88197
H	2.41775	2.46055	1.18483
C	1.76393	4.35468	2.11759
H	0.78888	3.93939	2.37699
H	1.64272	4.93760	1.19475
H	2.12448	5.01558	2.90824
O	4.42208	1.12579	2.19401
C	2.62739	-0.34658	2.67759
C	2.47881	-0.68715	1.19072
H	3.48524	-0.68919	0.75093
O	3.38642	-1.40321	3.25794
H	1.62703	-0.29485	3.12868
O	1.71967	0.40169	0.65448
C	1.81287	0.58441	-0.75773
H	1.24986	-0.20339	-1.28150
H	2.86029	0.52012	-1.08509
C	1.24423	1.94681	-1.07289
C	1.99733	2.90726	-1.75460
C	-0.04022	2.28102	-0.62206
C	1.47583	4.18245	-1.98796
H	3.00205	2.66465	-2.08862
C	-0.56052	3.55344	-0.84964
H	-0.61482	1.54221	-0.07167
C	0.19717	4.50859	-1.53473
H	2.07323	4.92079	-2.51446
H	-1.55555	3.80307	-0.49259
H	-0.20781	5.50064	-1.71192
C	1.78893	-2.02818	0.96874
H	0.78294	-2.00883	1.40070
H	1.70373	-2.25477	-0.09808
H	2.36328	-2.82465	1.44654
C	3.55572	-1.31622	4.67471
H	4.12117	-0.41410	4.94561
H	4.17518	-2.18352	4.92480
C	2.24580	-1.36034	5.43292
C	1.31480	-2.36977	5.15422
C	1.93389	-0.39593	6.39541
C	0.09938	-2.41852	5.83391
H	1.54855	-3.10561	4.38999
C	0.71981	-0.44688	7.08483
H	2.64307	0.40156	6.60156

C	-0.19970	-1.45778	6.80463
H	-0.61548	-3.20507	5.60953
H	0.49043	0.30688	7.83253
H	-1.14633	-1.49640	7.33569

out-TS3Bn,Bn-anti-a

C	2.76103	1.87100	3.75233
C	3.32453	0.91699	2.94317
H	1.84136	1.62039	4.26330
H	3.32838	2.72072	4.10245
B	5.10235	2.35644	1.86501
C	6.13252	2.82598	3.00319
H	6.98425	2.13663	3.04595
H	5.69264	2.85836	4.00701
H	6.53163	3.82344	2.78551
C	5.66891	2.21727	0.36989
H	6.38946	1.39254	0.30861
H	6.18407	3.12686	0.04156
H	4.86899	2.00609	-0.35085
C	2.72919	3.13939	1.75732
O	3.95067	3.46451	1.85146
H	2.45216	2.26739	1.15644
C	1.67781	4.16769	2.02442
H	0.72657	3.69779	2.28059
H	1.53240	4.75880	1.10952
H	1.99686	4.84208	2.82071
O	4.41041	1.05193	2.12193
C	2.62112	-0.39121	2.62781
C	3.56516	-1.59765	2.87931
H	4.54102	-1.34255	2.44739
O	1.42078	-0.47392	3.37221
H	2.39527	-0.36404	1.55332
O	3.05717	-2.78202	2.25331
C	3.58068	-3.05792	0.95266
H	3.29133	-4.09366	0.74787
H	4.67992	-3.01098	0.97064
C	3.03972	-2.14128	-0.12480
C	3.80357	-1.08403	-0.63043
C	1.71714	-2.29271	-0.56404
C	3.25562	-0.19080	-1.55451
H	4.82115	-0.93721	-0.28028
C	1.16475	-1.40099	-1.48196
H	1.11746	-3.10898	-0.16945
C	1.93498	-0.34482	-1.97824
H	3.86185	0.62371	-1.93833
H	0.13799	-1.52888	-1.81246
H	1.50809	0.34982	-2.69588
C	3.71003	-1.89273	4.36562
H	2.73660	-2.13966	4.79514
H	4.39030	-2.73436	4.51475
H	4.10276	-1.01769	4.89237
C	0.42463	-1.33707	2.82660
H	0.64755	-2.38511	3.06049
H	0.43049	-1.25286	1.72823
C	-0.92479	-0.92938	3.36536
C	-1.24733	0.42483	3.51783
C	-1.88819	-1.89418	3.67420
C	-2.51016	0.80528	3.96873
H	-0.49216	1.17115	3.29180
C	-3.15689	-1.51570	4.11784
H	-1.64280	-2.94844	3.57131
C	-3.47089	-0.16444	4.26735
H	-2.74690	1.85890	4.08874
H	-3.89491	-2.27628	4.35614
H	-4.45477	0.13184	4.61929

out-TS3Bn,Bn-anti-b

C	2.73931	1.87910	3.74625
C	3.28586	0.93225	2.91969
H	1.82726	1.63561	4.27302
H	3.32268	2.71465	4.10211
B	5.08028	2.36674	1.85730
C	6.11356	2.79877	3.00820
H	6.92223	2.06151	3.08083
H	5.65900	2.88098	4.00172
H	6.57435	3.76581	2.77556
C	5.64687	2.25136	0.36209
H	6.39044	1.44792	0.29803
H	6.13782	3.17691	0.04116

H 4.85827 2.01963 -0.36628
 C 2.72278 3.22764 1.77379
 O 3.95129 3.50919 1.87106
 H 2.41440 2.37292 1.16470
 C 1.70317 4.27576 2.08199
 H 0.74439 3.82467 2.34375
 H 1.55783 4.89196 1.18376
 H 2.05347 4.92223 2.88822
 O 4.35552 1.07363 2.17104
 C 2.59937 -0.40070 2.65321
 C 3.49045 -1.59457 3.12207
 H 2.80163 -2.42659 3.34476
 O 1.33051 -0.39940 3.29788
 H 2.45853 -0.48361 1.56290
 O 4.24909 -1.27594 4.27833
 C 3.52233 -1.13619 5.49531
 H 3.37100 -2.12671 5.95529
 H 2.52773 -0.71451 5.30621
 C 4.27890 -0.22665 6.43679
 C 3.96156 -0.21761 7.79983
 C 5.25698 0.65169 5.95948
 C 4.60209 0.66314 8.67147
 H 3.20790 -0.90308 8.18192
 C 5.90065 1.53064 6.83195
 H 5.50820 0.63740 4.90655
 C 5.57453 1.54240 8.18902
 H 4.34595 0.65954 9.72733
 H 6.65740 2.20703 6.44439
 H 6.07624 2.22662 8.86737
 C 4.49313 -2.03405 2.06198
 H 5.16664 -1.20925 1.82399
 H 5.07899 -2.87504 2.44060
 H 3.97940 -2.34512 1.14686
 C 0.34547 -1.23182 2.70287
 H 0.57465 -2.29754 2.85408
 H 0.33091 -1.06024 1.61208
 C -1.00184 -0.89680 3.29596
 C -1.33947 0.43466 3.56795
 C -1.94188 -1.90155 3.54182
 C -2.59739 0.75335 4.07668
 H -0.60174 1.21060 3.39020
 C -3.20561 -1.58304 4.04274
 H -1.68436 -2.93939 3.34476
 C -3.53580 -0.25460 4.31255
 H -2.84696 1.78868 4.29082
 H -3.92652 -2.37322 4.23103
 H -4.51572 -0.00577 4.70908

out-TS3Bn,Bn-anti-c

C 2.83997 1.88542 3.75832
 C 3.35529 0.90921 2.92607
 H 1.93258 1.69507 4.31465
 H 3.47570 2.67664 4.13061
 B 5.04735 2.40090 1.75816
 C 6.18974 2.87355 2.78292
 H 7.04049 2.18266 2.75334
 H 5.84838 2.92350 3.82441
 H 6.56649 3.86736 2.51404
 C 5.46721 2.24020 0.21591
 H 6.17116 1.40862 0.09100
 H 5.95920 3.14424 -0.16076
 H 4.60429 2.04112 -0.43362
 C 2.66818 3.10991 1.88458
 O 3.89634 3.46516 1.86059
 H 2.34518 2.26702 1.26520
 C 1.64262 4.14298 2.23655
 H 0.69757 3.67966 2.52611
 H 1.46142 4.76212 1.34758
 H 2.00907 4.79088 3.03474
 O 4.42563 1.06282 2.19675
 C 2.63964 -0.39450 2.56996
 C 1.35494 -0.72818 3.35704
 H 1.56414 -0.54713 4.42434
 O 2.31281 -0.37549 1.18676
 H 3.37508 -1.18606 2.76586
 O 0.96843 -2.09318 3.19006
 C 1.82409 -3.08065 3.76296
 H 1.15551 -3.86863 4.13121
 H 2.36282 -2.67883 4.63417
 C 2.80077 -3.66581 2.76141

C 4.15862 -3.81543 3.06246
 C 2.33853 -4.04885 1.49709
 C 5.04315 -4.33018 2.11161
 H 4.53023 -3.51185 4.03852
 C 3.21901 -4.55398 0.54262
 H 1.29116 -3.90993 1.25344
 C 4.57535 -4.69517 0.84802
 H 6.09712 -4.43148 2.35337
 H 2.85006 -4.81266 -0.44496
 H 5.26443 -5.08043 0.10236
 C 0.13810 0.07631 2.90709
 H -0.06508 -0.13808 1.85688
 H -0.73009 -0.21211 3.50380
 H 0.29993 1.15107 3.01075
 C 3.27820 -0.93159 0.29097
 H 3.80132 -1.76142 0.78691
 H 4.03084 -0.18165 0.02885
 C 2.57836 -1.45223 -0.93997
 C 3.28199 -1.55569 -2.14445
 C 1.25419 -1.90184 -0.88429
 C 2.68092 -2.11698 -3.27188
 H 4.30724 -1.19715 -2.19840
 C 0.64915 -2.45466 -2.01320
 H 0.71455 -1.81804 0.05221
 C 1.36137 -2.56927 -3.20935
 H 3.23977 -2.19339 -4.20034
 H -0.38002 -2.79899 -1.95866
 H 0.89004 -3.00139 -4.08740

out-TS3Bn,Bn-anti-d

C 2.79611 1.88189 3.70507
 C 3.30674 0.90553 2.88377
 H 1.84261 1.71390 4.18471
 H 3.42152 2.68515 4.06734
 B 5.07016 2.33727 1.77436
 C 6.12018 2.81133 2.89833
 H 6.96724 2.11611 2.94032
 H 5.69638 2.86461 3.90819
 H 6.52311 3.80260 2.65990
 C 5.66176 2.17997 0.28830
 H 6.40230 1.37166 0.25682
 H 6.16655 3.09621 -0.03868
 H 4.89666 1.94399 -0.46261
 C 2.69142 3.15985 1.79758
 O 3.93511 3.43905 1.76457
 H 2.30055 2.31397 1.22772
 C 1.72690 4.23430 2.17714
 H 0.81337 3.80758 2.59037
 H 1.44843 4.78482 1.26866
 H 2.18945 4.92939 2.88022
 O 4.38954 1.02659 2.14460
 C 2.54431 -0.36002 2.50470
 C 1.49438 -0.90204 3.48957
 H 1.10074 -1.81894 3.02423
 O 1.87085 -0.10691 1.26064
 H 3.29883 -1.14794 2.36437
 O 0.42096 0.00912 3.71441
 C -0.66125 -0.02094 2.76996
 H -1.53177 -0.46053 3.27893
 H -0.40762 -0.65070 1.91466
 C -1.00615 1.37047 2.29185
 C -0.82101 1.73921 0.95470
 C -1.55004 2.30507 3.18353
 C -1.19260 3.01012 0.51015
 H -0.38692 1.03032 0.25994
 C -1.91689 3.57741 2.74374
 H -1.69044 2.02695 4.22477
 C -1.74577 3.93033 1.40152
 H -1.04408 3.27274 -0.53317
 H -2.34256 4.29057 3.44392
 H -2.03831 4.91816 1.05711
 C 2.09309 -1.25429 4.84833
 H 2.48595 -0.36345 5.34269
 H 1.32104 -1.69310 5.48474
 H 2.90950 -1.97511 4.73777
 C 2.60326 -0.43264 0.06749
 H 2.72931 -1.52420 0.00054
 H 3.59469 0.02783 0.09595
 C 1.78161 0.09085 -1.07982
 C 1.96732 1.39836 -1.54451

C 0.73955 -0.67709 -1.61229
 C 1.12282 1.93125 -2.51908
 H 2.77319 2.00108 -1.13646
 C -0.10739 -0.14826 -2.58673
 H 0.58616 -1.69034 -1.24976
 C 0.08064 1.16000 -3.03862
 H 1.27855 2.94610 -2.87329
 H -0.91402 -0.75294 -2.99057
 H -0.57857 1.57407 -3.79585

out-TS3Bn,Bn-anti-e

C 2.70578 1.89675 3.66763
 C 3.27939 0.92744 2.87242
 H 1.78016 1.64262 4.16932
 H 3.27841 2.72617 4.05405
 B 5.06849 2.36935 1.80697
 C 6.14546 2.72733 2.94375
 H 6.97379 2.01210 2.92609
 H 5.72439 2.71670 3.95738
 H 6.56462 3.72675 2.77797
 C 5.59128 2.26035 0.29406
 H 6.32148 1.44776 0.20281
 H 6.08552 3.18311 -0.03023
 H 4.77471 2.05049 -0.41005
 C 2.73717 3.27475 1.81554
 O 3.98346 3.52097 1.88614
 H 2.38388 2.47124 1.17175
 C 1.77718 4.36402 2.17329
 H 0.80745 3.95108 2.45201
 H 1.63182 4.99652 1.28724
 H 2.18194 4.98142 2.97715
 O 4.33612 1.06810 2.11723
 C 2.65139 -0.45520 2.74764
 C 3.23405 -1.43687 3.79932
 H 3.05286 -1.01530 4.79910
 O 1.23724 -0.40430 2.92602
 H 2.92121 -0.85074 1.76161
 O 4.62538 -1.60215 3.55874
 C 5.50524 -0.84393 4.38308
 H 5.54141 -1.27431 5.39675
 H 5.14731 0.19067 4.48113
 C 6.88148 -0.83150 3.76458
 C 8.02051 -0.81307 4.57462
 C 7.03151 -0.77022 2.37376
 C 9.29327 -0.72105 4.00821
 H 7.91313 -0.86845 5.65551
 C 8.30250 -0.68649 1.80743
 H 6.14437 -0.77160 1.75268
 C 9.43744 -0.65800 2.62174
 H 10.17008 -0.70547 4.64939
 H 8.40687 -0.63545 0.72724
 H 10.42675 -0.58914 2.17850
 C 2.58389 -2.81116 3.69351
 H 2.78957 -3.24491 2.70932
 H 3.00706 -3.47675 4.45014
 H 1.50374 -2.74186 3.83649
 C 0.47518 -0.64557 1.73980
 H -0.55421 -0.76703 2.08961
 H 0.78845 -1.59432 1.28083
 C 0.55098 0.47264 0.72164
 C 1.46014 0.42116 -0.34291
 C -0.27652 1.59667 0.84659
 C 1.54743 1.47147 -1.25972
 H 2.10472 -0.44564 -0.45759
 C -0.20285 2.64181 -0.07416
 H -0.98375 1.64671 1.67053
 C 0.71346 2.58318 -1.12807
 H 2.26395 1.41951 -2.07355
 H -0.85786 3.50189 0.02961
 H 0.77473 3.39786 -1.84327

in-TS3'Bn,Bn-anti-a

C 2.71600 1.88855 -3.69152
 C 3.28761 0.92606 -2.88497
 H 1.80445 1.61568 -4.21018
 H 3.29144 2.70983 -4.09177
 B 5.06779 2.37430 -1.80678
 C 6.17291 2.69198 -2.92695
 H 6.97833 1.94955 -2.88789

H	5.76910	2.68185	-3.94682
H	6.62563	3.67648	-2.76186
C	5.54922	2.30163	-0.27917
H	6.24093	1.46387	-0.13383
H	6.07206	3.21622	0.02234
H	4.71132	2.15285	0.41563
C	2.75024	3.28987	-1.84861
O	3.99292	3.53770	-1.93396
H	2.41475	2.49587	-1.17693
C	1.77093	4.36219	-2.20485
H	0.78924	3.94123	-2.42939
H	1.66734	5.03490	-1.34237
H	2.13554	4.94663	-3.05130
O	4.33303	1.07515	-2.11624
C	2.62790	-0.43454	-2.67204
C	1.85902	-0.48927	-1.33029
H	2.51041	-0.00637	-0.59414
O	1.73700	-0.78546	-3.71300
H	3.44781	-1.16152	-2.59794
O	1.71952	-1.81346	-0.81438
C	0.99606	-2.77406	-1.58252
H	0.52942	-3.43542	-0.84123
H	0.19065	-2.31230	-2.16291
C	1.87200	-3.59690	-2.50803
C	1.33683	-4.14965	-3.67545
C	3.21644	-3.83217	-2.19896
C	2.13118	-4.91906	-4.52639
H	0.30384	-3.94568	-3.94377
C	4.01565	-4.59441	-3.05238
H	3.62947	-3.39524	-1.29547
C	3.47525	-5.14037	-4.21950
H	1.70539	-5.31892	-5.44158
H	5.06088	-4.76042	-2.80717
H	4.09806	-5.72970	-4.88626
C	0.51737	0.24618	-1.38712
H	-0.15414	-0.20681	-2.11867
H	0.65891	1.28780	-1.68677
H	0.04332	0.21883	-0.40313
C	2.38029	-1.24096	-4.89989
H	3.01859	-0.44153	-5.30767
H	3.02598	-2.09927	-4.66722
C	1.34079	-1.64482	-5.91590
C	0.01039	-1.22936	-5.80994
C	1.71799	-2.44970	-6.99782
C	-0.92816	-1.61585	-6.76977
H	-0.28508	-0.61470	-4.96726
C	0.78383	-2.82970	-7.95967
H	2.74658	-2.79289	-7.07581
C	-0.54582	-2.41461	-7.84750
H	-1.96054	-1.29140	-6.67314
H	1.09053	-3.45687	-8.79191
H	-1.27658	-2.71531	-8.59252

in-TS3'Bn,Bn-anti-b

C	2.72027	1.88313	-3.66342
C	3.29188	0.91331	-2.86363
H	1.81444	1.61148	-4.19490
H	3.31103	2.68018	-4.08997
B	5.07296	2.36761	-1.80637
C	6.18645	2.68038	-2.92246
H	6.99713	1.94442	-2.87516
H	5.79239	2.65417	-3.94475
H	6.62906	3.67034	-2.75886
C	5.56509	2.28392	-0.27902
H	6.24377	1.43460	-0.13618
H	6.10501	3.19071	0.01746
H	4.72525	2.15481	0.41520
C	2.76379	3.25322	-1.83720
O	4.01043	3.51818	-1.92718
H	2.43886	2.44081	-1.19277
C	1.78391	4.34242	-2.13416
H	0.80829	3.92898	-2.39598
H	1.66003	4.93948	-1.22050
H	2.15107	4.99038	-2.93226
O	4.34570	1.05520	-2.11265
C	2.60151	-0.43922	-2.66969
C	1.26723	-0.32331	-1.90751
H	0.56298	0.21530	-2.56290
O	2.26662	-1.06556	-3.90224
H	3.29130	-1.06095	-2.08118

O	1.53196	0.46194	-0.74898
C	0.37971	0.90698	-0.03829
H	-0.41746	1.19767	-0.74022
H	-0.01868	0.09196	0.58544
C	0.77328	2.08895	0.81549
C	1.98882	2.07450	1.51242
C	-0.04599	3.21862	0.89792
C	2.38203	3.17847	2.26671
H	2.63828	1.21002	1.42455
C	0.34012	4.32034	1.66545
H	-0.98527	3.24392	0.35073
C	1.55769	4.30424	2.34699
H	3.33696	3.16341	2.78304
H	-0.30406	5.19321	1.71931
H	1.86611	5.16500	2.93280
C	0.69809	-1.69685	-1.56120
H	1.36112	-2.20462	-0.85314
H	0.61548	-2.29880	-2.46839
H	-0.29453	-1.61604	-1.10898
C	3.32677	-1.81214	-4.50984
H	3.73984	-2.52987	-3.78522
H	2.83409	-2.38195	-5.30424
C	4.43396	-0.95751	-5.08448
C	4.17188	-0.12186	-6.17810
C	5.71460	-0.96274	-4.52579
C	5.17302	0.69055	-6.70368
H	3.17206	-0.10322	-6.60345
C	6.72305	-0.15461	-5.05363
H	5.92099	-1.59181	-3.66400
C	6.45345	0.67394	-6.14188
H	4.95873	1.33753	-7.54947
H	7.71131	-0.15997	-4.60459
H	7.23406	1.31080	-6.54703

in-TS3'Bn,Bn-anti-c

C	2.73384	1.89912	-3.67475
C	3.28936	0.92434	-2.87706
H	1.78317	1.69620	-4.14570
H	3.32996	2.70814	-4.06937
B	5.08009	2.36336	-1.81697
C	6.15305	2.73732	-2.95596
H	6.97828	2.01530	-2.95483
H	5.72913	2.74436	-3.96782
H	6.58488	3.72850	-2.77460
C	5.63399	2.25219	-0.31330
H	6.29157	1.38144	-0.20593
H	6.21730	3.13898	-0.03976
H	4.83190	2.15006	0.42969
C	2.73800	3.25197	-1.83031
O	3.98936	3.49827	-1.87262
H	2.35115	2.44785	-1.20218
C	1.78463	4.33593	-2.21625
H	0.83880	3.91881	-2.56109
H	1.57763	4.94452	-1.32509
H	2.22683	4.98006	-2.97866
O	4.37129	1.04928	-2.15225
C	2.58632	-0.41010	-2.63178
C	1.90983	-0.50831	-1.24149
H	1.34549	-1.45152	-1.26075
O	1.55487	-0.65454	-3.57750
H	3.36189	-1.19153	-2.68279
O	1.01168	0.58550	-1.05291
C	-0.35880	0.35952	-1.42491
H	-0.42651	-0.49486	-2.10312
H	-0.93384	0.13093	-0.51568
C	-0.91510	1.58784	-2.10034
C	-1.41830	2.65265	-1.34434
C	-0.90901	1.68894	-3.49748
C	-1.90615	3.80104	-1.97092
H	-1.42699	2.57962	-0.25973
C	-1.39352	2.83558	-4.12706
H	-0.52073	0.86604	-4.08711
C	-1.89264	3.89515	-3.36477
H	-2.29593	4.62037	-1.37375
H	-1.38251	2.89366	-5.21155
H	-2.27276	4.78770	-3.85337
C	2.87791	-0.53243	-0.06574
H	3.43057	0.40295	0.00870
H	3.60543	-1.34189	-0.17623
H	2.31355	-0.68810	0.85749

C	1.99135	-1.03182	-4.88956
H	2.89376	-0.47568	-5.16998
H	2.23412	-2.10525	-4.89771
C	0.86069	-0.71282	-5.83261
C	-0.29412	-1.50456	-5.83342
C	0.89833	0.43521	-6.63164
C	-1.39426	-1.15294	-6.61467
H	-0.33138	-2.39131	-5.20634
C	-0.19964	0.78807	-7.41860
H	1.78691	1.06031	-6.62589
C	-1.34949	-0.00361	-7.40779
H	-2.28634	-1.77219	-6.60454
H	-0.15741	1.67998	-8.03699
H	-2.20616	0.27164	-8.01581

out-TS3'Bn,Bn-anti-a

C	3.13747	1.86004	-3.35654
C	3.18690	0.80995	-2.44486
H	2.41877	1.78874	-4.16703
H	4.00076	2.48069	-3.54624
B	4.81327	1.92377	-0.87551
C	6.21297	1.87509	-1.67435
H	6.79532	1.00694	-1.34513
H	6.10486	1.80833	-2.76463
H	6.80979	2.76920	-1.46112
C	4.91472	1.84215	0.71916
H	3.93948	1.93526	1.20832
H	5.34772	0.88419	1.02417
H	5.55860	2.63874	1.11024
C	2.89115	3.29387	-1.67496
O	4.11403	3.26952	-1.29712
H	2.16922	2.65707	-1.17108
C	2.37406	4.54789	-2.30729
H	1.45064	4.35523	-2.85595
H	2.14914	5.26282	-1.50467
H	3.12507	4.99216	-2.96326
O	3.89938	0.79335	-1.36210
C	2.32025	-0.42115	-2.66995
C	3.09275	-1.60456	-3.34363
H	2.30282	-2.33794	-3.54338
O	1.73357	-0.95634	-1.49567
H	1.53538	-0.13772	-3.38815
O	3.94897	-2.30020	-2.45750
C	5.24407	-1.78385	-2.15822
H	5.99636	-2.39286	-2.68092
H	5.36587	-0.75486	-2.50803
C	5.50283	-1.81611	-0.66700
C	6.81360	-1.68348	-0.19598
C	4.45512	-1.92727	0.25146
C	7.07663	-1.64929	1.17372
H	7.63470	-1.60124	-0.90512
C	4.71987	-1.90503	1.62127
H	3.44257	-2.01528	-0.12208
C	6.02787	-1.76251	2.08860
H	8.09855	-1.53896	1.52531
H	3.89886	-1.99276	2.32811
H	6.22946	-1.73928	3.15572
C	3.74744	-1.22313	-4.67269
H	4.51975	-0.45979	-4.55323
H	3.00038	-0.82872	-5.36878
H	4.20079	-2.11245	-5.11832
C	0.43341	-0.47749	-1.17584
H	-0.20010	-0.44704	-2.07632
H	0.01462	-1.23920	-0.50866
C	0.41264	0.86698	-0.48039
C	1.22180	1.07990	0.64414
C	-0.42899	1.89453	-0.91906
C	1.16794	2.29255	1.32987
H	1.91440	0.30357	0.95308
C	-0.47817	3.11404	-0.23749
H	-1.05022	1.74058	-1.79821
C	0.31670	3.31219	0.89231
H	1.80053	2.44848	2.19791
H	-1.13432	3.90488	-0.58937
H	0.27975	4.25695	1.42649

out-TS3'Bn,Bn-anti-b

C	2.69628	1.89447	-3.68026
C	3.26961	0.92803	-2.88090

out-TS3TMS,Bn-anti-a

C	2.69403	1.91562	3.66147
C	3.27204	0.93277	2.88179
H	1.78035	1.67353	4.19439
H	3.25921	2.75591	4.03535
B	5.08406	2.35738	1.84634
C	6.12814	2.71392	3.01234
H	6.94175	1.97960	3.02322
H	5.68048	2.71643	4.01340
H	6.57744	3.70018	2.84833
C	5.64940	2.25973	0.34882
H	6.32676	1.40345	0.25366
H	6.21135	3.15836	0.07030
H	4.85197	2.12556	-0.39481
C	2.75619	3.28142	1.76966
O	3.99491	3.52711	1.88380
H	2.43267	2.46240	1.12164
C	1.77065	4.36525	2.07016
H	0.78456	3.95159	2.28866
H	1.68416	5.00919	1.18405
H	2.11924	4.97773	2.90344
O	4.33285	1.07206	2.13874
C	2.54614	-0.39844	2.68187
C	1.65819	-0.37701	1.40850
H	1.06011	0.54996	1.42867
O	3.49155	-1.43546	2.63124
H	1.87247	-0.52947	3.53996
O	0.77770	-1.50333	1.43695
C	-0.42495	-1.31276	2.16697
H	-1.02460	-0.51995	1.68583
H	-0.22402	-0.97886	3.19658
C	-1.19363	-2.61152	2.19596
C	-1.92908	-2.97532	3.32843
C	-1.19579	-3.45743	1.08013
C	-2.66457	-4.16177	3.34582
H	-1.92158	-2.33133	4.20460
C	-1.92253	-4.64703	1.10008
H	-0.61128	-3.18108	0.20911
C	-2.66179	-5.00120	2.23133
H	-3.22913	-4.43400	4.23281
H	-1.91117	-5.29972	0.23194
H	-3.22685	-5.92854	2.24563
C	2.45301	-0.46849	0.11506
H	3.00230	-1.41111	0.09422
H	1.77208	-0.43447	-0.73923
H	3.18082	0.34146	0.04306
Si	3.29100	-3.04577	3.08292
C	2.84512	-4.09979	1.59267
H	2.78388	-5.15944	1.86670
H	1.87837	-3.78917	1.18913
H	3.59759	-4.00139	0.80264
C	1.96067	-3.19249	4.41121
H	1.98877	-4.19641	4.85001
H	2.11482	-2.47542	5.22529
H	0.95727	-3.04677	4.00149
C	4.96843	-3.54925	3.76414
H	4.98976	-4.61382	4.02321
H	5.75482	-3.36693	3.02438
H	5.21760	-2.97481	4.66226

in-TS3TMS,Bn-anti-a

C	2.72864	2.08284	3.66726
C	3.19564	0.98976	2.95049
H	1.79883	1.96739	4.21333
H	3.40995	2.82951	4.04699
B	5.12481	2.21125	1.84488
C	6.24317	2.45598	2.97445
H	6.97055	1.63519	2.98045
H	5.82876	2.53206	3.98784
H	6.79821	3.38079	2.77906
C	5.63649	1.98666	0.34129
H	6.24320	1.07696	0.25553
H	6.26401	2.82397	0.01481
H	4.80939	1.89736	-0.37211
C	2.89480	3.29297	1.81245
O	4.16901	3.44039	1.87931
H	2.48159	2.51205	1.16962
C	2.04672	4.49871	2.07714

H	1.01301	4.21687	2.28634
H	2.05463	5.12524	1.17505
H	2.45386	5.08587	2.90254
O	4.26949	0.98128	2.22426
C	2.35349	-0.28699	2.83822
C	1.22174	-0.13135	1.78072
H	0.90776	-1.16268	1.55589
O	3.11087	-1.41333	2.46882
H	1.87412	-0.45571	3.81453
O	1.66996	0.50507	0.59158
C	2.55714	-0.25017	-0.23989
H	2.17924	-1.28137	-0.32402
H	3.55088	-0.30360	0.21313
C	2.62344	0.39543	-1.60240
C	3.77910	0.25320	-2.37944
C	1.53715	1.10596	-2.12482
C	3.84537	0.80090	-3.66060
H	4.63540	-0.27766	-1.97186
C	1.60570	1.66219	-3.40261
H	0.64770	1.22732	-1.51601
C	2.75789	1.50858	-4.17609
H	4.75040	0.68601	-4.25009
H	0.75753	2.21612	-3.79551
H	2.81066	1.94251	-5.17041
C	0.02189	0.67411	2.26396
H	0.30292	1.71182	2.45851
H	-0.74955	0.67174	1.49036
H	-0.39783	0.24648	3.17922
Si	4.54481	-0.22449	3.12137
C	5.89145	-1.88138	1.82232
H	6.81449	-2.37576	2.14530
H	5.57388	-2.34612	0.88250
H	6.10949	-0.82955	1.62337
C	5.00925	-1.10342	4.69900
H	5.36510	-0.09277	4.48172
H	4.16234	-1.02762	5.39021
H	5.81041	-1.63819	5.22163
C	4.18643	-3.83156	3.49858
H	3.41144	-3.93179	4.26605
H	3.83760	-4.35469	2.60190
H	5.08476	-4.34621	3.85805

in-TS3TMS,Bn-anti-b

C	2.71454	1.92098	3.63013
C	3.30565	0.92680	2.86177
H	1.75620	1.70409	4.08964
H	3.30766	2.69660	4.09379
B	5.09464	2.38425	1.79746
C	6.26459	2.72490	2.84279
H	7.04847	1.95936	2.81652
H	5.90422	2.78772	3.87766
H	6.73427	3.68633	2.60346
C	5.49826	2.22827	0.24850
H	6.18241	1.38406	0.10476
H	5.99707	3.12791	-0.12971
H	4.61787	2.04677	-0.38284
C	2.77488	3.23799	1.87384
O	4.03052	3.50868	1.93785
H	2.43281	2.45347	1.20380
C	1.80534	4.33558	2.17912
H	0.82191	3.92987	2.42100
H	1.69888	4.94416	1.27122
H	2.17214	4.96939	2.98883
O	4.40357	1.05798	2.18694
C	2.61080	-0.41890	2.64171
C	2.40282	-0.68774	1.14406
H	3.39826	-0.68684	0.67911
O	3.39327	-1.48377	3.15249
H	1.62758	-0.38977	3.13350
O	1.64812	0.43372	0.67172
C	1.69062	0.65065	-0.73851
H	1.08866	-0.11001	-1.25866
H	2.72301	0.56922	-1.10776
C	1.14492	2.03317	-1.00057
C	1.91096	3.00290	-1.65445
C	-0.12925	2.37542	-0.52747
C	1.41172	4.29481	-1.83963
H	2.90836	2.75306	-2.00497
C	-0.62753	3.66429	-0.70696
H	-0.71442	1.62833	0.00035

C	0.14259	4.62829	-1.36524
H	2.01848	5.03968	-2.34584
H	-1.61516	3.91974	-0.33387
H	-0.24549	5.63292	-1.50546
C	1.68839	-2.00870	0.88685
H	0.68259	-1.98161	1.31930
H	1.59801	-2.20752	-0.18509
H	2.24889	-2.82700	1.34374
Si	3.99493	-1.63696	4.72131
C	4.50007	-3.44128	4.83317
H	5.24738	-3.68102	4.06981
H	4.93534	-3.66959	5.81235
H	3.64063	-4.10220	4.68172
C	5.47947	-0.51334	4.98208
H	6.21672	-0.65612	4.18615
H	5.19757	0.54297	4.97732
H	5.96420	-0.73095	5.94095
C	2.63016	-1.22597	5.95499
H	1.74698	-1.85461	5.79822
H	2.97534	-1.38380	6.98296
H	2.32220	-0.17874	5.86773

out-TS3TMS,Bn-anti-b

C	2.75201	1.90346	3.71700
C	3.30342	0.93998	2.90832
H	1.83286	1.65622	4.23127
H	3.33198	2.73936	4.07899
B	5.10127	2.35164	1.82410
C	6.16291	2.76453	2.95521
H	6.99122	2.04641	2.97476
H	5.73565	2.79380	3.96481
H	6.59216	3.75211	2.75032
C	5.63591	2.22127	0.31747
H	6.36054	1.40227	0.23820
H	6.13880	3.13671	-0.01400
H	4.82744	2.00746	-0.39469
C	2.75175	3.21505	1.77208
O	3.98599	3.49338	1.85566
H	2.43497	2.37019	1.15335
C	1.74279	4.27696	2.06903
H	0.77312	3.83813	2.30847
H	1.62477	4.89992	1.17155
H	2.08788	4.91476	2.88443
O	4.37837	1.05909	2.16501
C	2.60972	-0.38891	2.64899
C	3.51355	-1.56750	3.09580
H	4.50906	-1.40207	2.66135
O	1.36088	-0.47636	3.29767
H	2.50417	-0.46226	1.55502
O	2.96435	-2.79218	2.61253
C	3.36796	-3.14300	1.30031
H	4.46306	-3.28022	1.27120
H	3.13485	-2.34214	0.58054
C	2.67470	-4.41652	0.87629
C	2.52305	-4.70650	-0.48438
C	2.20238	-5.33052	1.82430
C	1.91617	-5.89346	-0.89387
H	2.87772	-3.99644	-1.22812
C	1.58690	-6.51450	1.41467
H	2.31022	-5.09714	2.87753
C	1.44415	-6.80154	0.05626
H	1.80337	-6.10475	-1.95339
H	1.21829	-7.21413	2.15958
H	0.96493	-7.72324	-0.26063
C	3.60888	-1.67899	4.60953
H	2.61438	-1.84126	5.03000
H	4.25270	-2.51982	4.87814
H	4.02318	-0.76166	5.03773
Si	-0.10848	-0.65851	2.50032
C	-0.55915	0.99410	1.70329
H	0.19837	1.29846	0.97149
H	-1.51854	0.94137	1.17681
H	-0.63221	1.78199	2.46062
C	-1.32641	-1.10935	3.85251
H	-1.33374	-0.35225	4.64333
H	-2.34480	-1.19651	3.45845
H	-1.05622	-2.06761	4.30740
C	-0.00185	-1.99666	1.18601
H	0.37322	-2.93111	1.61128
H	-0.98805	-2.18576	0.74706

H 0.66941 -1.71769 0.36668

out-TS3TMS,Bn-anti-c

C 2.73928 1.89360 3.73069
 C 3.28320 0.94196 2.90631
 H 1.82823 1.64489 4.25761
 H 3.32492 2.72339 4.09603
 B 5.09014 2.36441 1.84525
 C 6.14022 2.76121 2.99389
 H 6.93021 2.00335 3.05860
 H 5.69027 2.84820 3.98920
 H 6.62400 3.71831 2.76679
 C 5.64276 2.25630 0.34387
 H 6.37077 1.44020 0.26371
 H 6.14767 3.17665 0.02965
 H 4.84380 2.04792 -0.38038
 C 2.75033 3.27333 1.78875
 C 3.98615 3.52580 1.88266
 H 2.41653 2.43585 1.17074
 C 1.76245 4.34700 2.11274
 H 0.79489 3.92340 2.38637
 H 1.62189 4.96917 1.21798
 H 2.14091 4.98122 2.91599
 O 4.34744 1.08002 2.15062
 C 2.60212 -0.39984 2.66002
 C 3.48747 -1.57910 3.17638
 H 2.78231 -2.39678 3.39694
 O 1.32145 -0.45133 3.27665
 H 2.51584 -0.51136 1.56823
 O 4.22561 -1.23935 4.33962
 C 3.47598 -1.06292 5.53691
 H 3.27743 -2.04209 6.00307
 H 2.50230 -0.60731 5.32067
 C 4.24220 -0.16925 6.48534
 C 3.91611 -0.15328 7.84615
 C 5.23792 0.69249 6.01382
 C 4.56516 0.71806 8.72120
 H 3.14952 -0.82662 8.22409
 C 5.89018 1.56173 6.88940
 H 5.49644 0.67107 4.96277
 C 5.55498 1.58068 8.24432
 H 4.30248 0.71951 9.77548
 H 6.66104 2.22478 6.50653
 H 6.06344 2.25727 8.92531
 C 4.51248 -2.03804 2.14630
 H 5.18747 -1.21651 1.90048
 H 5.09443 -2.86684 2.55654
 H 4.01769 -2.37462 1.22972
 Si -0.10465 -0.57573 2.39441
 C -1.47207 -0.50458 3.67423
 H -2.45894 -0.58944 3.20646
 H -1.37044 -1.32051 4.39686
 H -1.44099 0.43916 4.22828
 C -0.21774 0.86696 1.18378
 H -1.13964 0.81954 0.59387
 H -0.20898 1.82262 1.71775
 H 0.62046 0.86475 0.47784
 C -0.11403 -2.20413 1.44921
 H -1.02890 -2.31621 0.85672
 H 0.73435 -2.27129 0.75899
 H -0.05144 -3.05419 2.13662

out-TS3TMS,Bn-anti-d

C 2.79137 1.87861 3.78167
 C 3.31263 0.93390 2.93497
 H 1.88178 1.63421 4.31310
 H 3.39320 2.69258 4.15615
 B 5.13105 2.34767 1.88208
 C 6.19810 2.70705 3.02739
 H 6.97694 1.93622 3.07020
 H 5.75915 2.78222 4.02855
 H 6.69431 3.66079 2.81327
 C 5.66750 2.25875 0.37359
 H 6.38190 1.43314 0.27128
 H 6.18363 3.17686 0.07127
 H 4.85845 2.07611 -0.34640
 C 2.80521 3.29308 1.86494
 O 4.04560 3.52496 1.95145
 H 2.45282 2.47223 1.23507

C 1.83699 4.37554 2.21774
 H 0.86569 3.96173 2.49314
 H 1.69749 5.01581 1.33569
 H 2.23266 4.98936 3.02851
 O 4.37149 1.06943 2.17129
 C 2.60887 -0.39284 2.67158
 C 3.48054 -1.59401 3.15979
 H 2.76504 -2.40494 3.37181
 O 1.33292 -0.43567 3.29860
 H 2.51153 -0.48411 1.57883
 O 4.23297 -1.28559 4.32264
 C 3.49594 -1.11974 5.52921
 H 3.28911 -2.10404 5.98076
 H 2.52622 -0.64854 5.32919
 C 4.28144 -0.25180 6.48585
 C 3.96359 -0.25124 7.84871
 C 5.28758 0.60152 6.02124
 C 4.63105 0.59681 8.73273
 H 3.18887 -0.91831 8.22120
 C 5.95823 1.44745 6.90575
 H 5.53962 0.59210 4.96846
 C 5.63124 1.45125 8.26279
 H 4.37451 0.58650 9.78847
 H 6.73695 2.10431 6.52815
 H 6.15399 2.10972 8.95069
 C 4.49040 -2.04978 2.11349
 H 5.17578 -1.23418 1.87688
 H 5.06295 -2.89439 2.50427
 H 3.98347 -2.36248 1.19509
 Si -0.10236 -0.52239 2.42674
 C -0.20278 0.94302 1.24262
 H -0.17436 1.88883 1.79318
 H 0.62939 0.94006 0.52960
 H -1.13020 0.92055 0.65994
 C -1.45763 -0.45264 3.71949
 H -2.44962 -0.51462 3.25902
 H -1.36224 -1.28229 4.42718
 H -1.40749 0.48087 4.28924
 C -0.14531 -2.13349 1.45324
 H 0.69639 -2.20191 0.75501
 H -0.09098 -2.99651 2.12503
 H -1.06652 -2.22045 0.86637

out-TS3TMS,Bn-anti-e

C 2.79538 1.88667 3.75517
 C 3.35007 0.92538 2.93013
 H 1.86625 1.67912 4.26849
 H 3.41056 2.67327 4.16991
 B 5.06720 2.42960 1.82044
 C 6.20061 2.89168 2.85961
 H 7.04838 2.19687 2.83899
 H 5.84420 2.93970 3.89640
 H 6.58556 3.88481 2.59978
 C 5.49114 2.27016 0.28025
 H 6.19703 1.44008 0.15812
 H 5.97773 3.17525 -0.10110
 H 4.62557 2.06098 -0.36125
 C 2.68706 3.13843 1.91059
 O 3.91700 3.49210 1.92542
 H 2.37853 2.31216 1.26280
 C 1.65610 4.16922 2.25607
 H 0.70226 3.70355 2.51107
 H 1.50132 4.80763 1.37578
 H 2.00299 4.79931 3.07703
 O 4.44269 1.08628 2.24330
 C 2.64718 -0.37090 2.53349
 C 1.45393 -0.83930 3.38903
 H 1.70670 -0.70575 4.45279
 O 2.26006 -0.23005 1.17726
 H 3.42996 -1.13606 2.62985
 O 1.23461 -2.22944 3.11825
 C 2.04836 -3.12989 3.85829
 H 1.75148 -3.10424 4.92115
 H 3.10979 -2.84274 3.81770
 C 1.87979 -4.51755 3.28916
 C 2.97217 -5.38563 3.19627
 C 0.62151 -4.95611 2.85806
 C 2.81157 -6.67659 2.68896
 H 3.95539 -5.04932 3.51639
 C 0.46196 -6.24163 2.34301

H -0.22119 -4.27514 2.91452
 C 1.55578 -7.10698 2.26002
 H 3.66894 -7.33965 2.61965
 H -0.51691 -6.56898 2.00462
 H 1.43025 -8.10804 1.85805
 C 0.13707 -0.14739 3.05791
 H -0.13011 -0.36662 2.02315
 H -0.65101 -0.52145 3.71567
 H 0.20718 0.93712 3.16720
 Si 2.49261 -1.38945 -0.03322
 C 0.90146 -2.36136 -0.27016
 H 1.00385 -3.10219 -1.07141
 H 0.64721 -2.88497 0.65551
 H 0.06831 -1.69919 -0.53068
 C 2.91687 -0.39927 -1.57149
 H 2.15103 0.35765 -1.77269
 H 3.87357 0.11693 -1.44606
 H 2.98738 -1.04472 -2.45416
 C 3.90505 -2.54096 0.43971
 H 4.18209 -3.15536 -0.42447
 H 4.79333 -1.97813 0.74579
 H 3.62428 -3.22540 1.24652

out-TS3TMS,Bn-anti-f

C 2.79327 1.88501 3.70536
 C 3.31582 0.91434 2.88116
 H 1.84829 1.68988 4.19278
 H 3.41231 2.68493 4.08564
 B 5.07489 2.36429 1.79005
 C 6.13895 2.79852 2.91661
 H 6.98017 2.09531 2.93434
 H 5.72190 2.82933 3.93038
 H 6.54863 3.79229 2.70111
 C 5.64449 2.23090 0.29379
 H 6.39457 1.43239 0.23915
 H 6.13199 3.15693 -0.03173
 H 4.86534 1.99241 -0.44098
 C 2.70418 3.17774 1.83803
 O 3.94774 3.46689 1.81843
 H 2.32834 2.34613 1.23914
 C 1.73006 4.24507 2.21635
 H 0.80244 3.81128 2.58828
 H 1.48985 4.82708 1.31603
 H 2.16988 4.91741 2.95537
 O 4.38964 1.04664 2.13796
 C 2.56764 -0.36584 2.51493
 C 1.64259 -0.98750 3.57591
 H 1.26287 -1.91901 3.12658
 O 1.81290 -0.09330 1.33446
 H 3.34945 -1.11000 2.30849
 O 0.53958 -0.15572 3.92723
 C -0.60046 -0.19511 3.05965
 H -1.42544 -0.65754 3.62184
 H -0.39935 -0.81143 2.18047
 C -1.00680 1.19512 2.62949
 C -1.05683 1.54959 1.27776
 C -1.37729 2.14459 3.59104
 C -1.48672 2.82031 0.88852
 H -0.76232 0.82273 0.52784
 C -1.80390 3.41613 3.20759
 H -1.33165 1.87799 4.64334
 C -1.86578 3.75544 1.85255
 H -1.52557 3.07809 -0.16610
 H -2.09320 4.14080 3.96323
 H -2.20260 4.74342 1.55274
 C 2.38480 -1.32339 4.86591
 H 2.75301 -0.41371 5.34539
 H 1.70830 -1.83113 5.55730
 H 3.23892 -1.97773 4.66492
 Si 2.16637 -0.54744 -0.25150
 C 0.87480 -1.82622 -0.75166
 H -0.13928 -1.42196 -0.65668
 H 1.00892 -2.14501 -1.79154
 H 0.93742 -2.71799 -0.11834
 C 1.96288 0.99930 -1.30178
 H 2.75515 1.72552 -1.09760
 H 1.99695 0.75861 -2.37012
 H 1.00227 1.48421 -1.09731
 C 3.90302 -1.25083 -0.37307

H 4.18098 -1.39464 -1.42308
 H 4.62142 -0.56444 0.08353
 H 3.99037 -2.22186 0.12657

out-TS3TMS,Bn-anti-g

C 2.79966 1.89557 3.71518
 C 3.31321 0.92701 2.88232
 H 1.88830 1.69019 4.26152
 H 3.41476 2.70142 4.08780
 B 5.07670 2.37854 1.80071
 C 6.13497 2.78984 2.93942
 H 6.97337 2.08339 2.94500
 H 5.71522 2.79990 3.95251
 H 6.54852 3.78638 2.74579
 C 5.64206 2.26660 0.30273
 H 6.38179 1.46003 0.23195
 H 6.13953 3.19226 -0.00810
 H 4.85657 2.05008 -0.43250
 C 2.71336 3.20267 1.82003
 O 3.95211 3.49622 1.83586
 H 2.36251 2.35821 1.22260
 C 1.72394 4.27030 2.16510
 H 0.76644 3.83682 2.45911
 H 1.55951 4.88869 1.27194
 H 2.11272 4.91246 2.95743
 O 4.37397 1.06682 2.12622
 C 2.55116 -0.34596 2.51621
 C 1.58319 -0.85800 3.58657
 H 0.82518 -0.08070 3.77642
 O 1.82530 -0.07615 1.32125
 H 3.31400 -1.12019 2.35993
 O 2.38928 -1.05581 4.74120
 C 1.70549 -1.03146 5.98311
 H 1.14673 -1.96519 6.15086
 H 0.96331 -0.21307 5.98055
 C 2.69914 -0.80916 7.09969
 C 2.47783 -1.36713 8.36270
 C 3.82481 -0.00179 6.89663
 C 3.36049 -1.11492 9.41413
 H 1.61235 -2.00550 8.52525
 C 4.71141 0.24327 7.94485
 H 4.00194 0.41683 5.91181
 C 4.48091 -0.30889 9.20704
 H 3.17822 -1.55578 10.39005
 H 5.58526 0.86591 7.77503
 H 5.17298 -0.11709 10.02191
 C 0.87910 -2.14280 3.15801
 H 1.61802 -2.92668 2.96111
 H 0.20765 -2.49685 3.94544
 H 0.29083 -1.97280 2.25395
 Si 2.19950 -0.61473 -0.23733
 C 1.96267 0.87741 -1.35621
 H 2.70273 1.65512 -1.14348
 H 2.06558 0.59944 -2.41099
 H 0.96525 1.31025 -1.22214
 C 3.95782 -1.26987 -0.31206
 H 4.06915 -2.21098 0.23734
 H 4.24422 -1.46072 -1.35239
 H 4.65522 -0.54313 0.11272
 C 0.96200 -1.95869 -0.69570
 H 1.10855 -2.29372 -1.72893
 H 1.06605 -2.83244 -0.04382
 H -0.06693 -1.59408 -0.60527

out-TS3'TMS,Bn-anti-a

C 2.71585 1.88880 -3.68997
 C 3.28208 0.92666 -2.88272
 H 1.80334 1.62442 -4.20883
 H 3.28902 2.71614 -4.08104
 B 5.07160 2.36840 -1.81529
 C 6.15378 2.69882 -2.95476
 H 6.96361 1.96036 -2.93196
 H 5.73320 2.68908 -3.96779
 H 6.60459 3.68495 -2.79455
 C 5.58401 2.29219 -0.29815
 H 6.28230 1.45680 -0.17141
 H 6.10902 3.20749 -0.00261
 H 4.76106 2.13549 0.41238
 C 2.75014 3.29170 -1.82208

O 3.99108 3.53620 -1.91360
 H 2.41267 2.48645 -1.16517
 C 1.76984 4.36517 -2.17043
 H 0.78987 3.94396 -2.40200
 H 1.66102 5.02794 -1.30086
 H 2.13623 4.95977 -3.00899
 O 4.33193 1.07510 -2.11575
 C 2.61219 -0.42569 -2.64369
 C 1.79392 -0.37769 -1.32417
 H 2.39683 0.20733 -0.62108
 O 1.78502 -0.83762 -3.71492
 H 3.43181 -1.13512 -2.47853
 O 1.68592 -1.63837 -0.66209
 C 1.12643 -2.73247 -1.37837
 H 0.43923 -3.23907 -0.68695
 H 0.53884 -2.39658 -2.23913
 C 2.17683 -3.72470 -1.84599
 C 1.81171 -4.75665 -2.71965
 C 3.49824 -3.65526 -1.39653
 C 2.75326 -5.68895 -3.15428
 H 0.78170 -4.83009 -3.06167
 C 4.44378 -4.58735 -1.83106
 H 3.77443 -2.86360 -0.70900
 C 4.07673 -5.60417 -2.71351
 H 2.45637 -6.47748 -3.83987
 H 5.46933 -4.51559 -1.48035
 H 4.81342 -6.32485 -3.05574
 C 0.42530 0.28007 -1.50367
 H -0.19377 -0.28972 -2.19918
 H 0.52996 1.28752 -1.91627
 H -0.08130 0.33924 -0.53736
 Si 2.32271 -1.48434 -5.18512
 C 2.49247 -0.11996 -6.47365
 H 1.55815 0.44106 -6.58413
 H 3.28002 0.59042 -6.20637
 H 2.74002 -0.54996 -7.45138
 C 0.96669 -2.67099 -5.71393
 H 0.92556 -3.53742 -5.04909
 H -0.01068 -2.17711 -5.69594
 H 1.13962 -3.03324 -6.73335
 C 3.97440 -2.34646 -4.94536
 H 4.31609 -2.76764 -5.89773
 H 4.74567 -1.64812 -4.60220
 H 3.90647 -3.16171 -4.22042

in-TS3'TMS,Bn-anti-a

C 2.69178 1.90632 -3.65567
 C 3.27211 0.92430 -2.87286
 H 1.76732 1.65336 -4.16377
 H 3.28056 2.69980 -4.09207
 B 5.07065 2.37393 -1.82590
 C 6.19231 2.67708 -2.93648
 H 6.99530 1.93187 -2.88994
 H 5.79549 2.66584 -3.95956
 H 6.64912 3.66025 -2.77297
 C 5.54540 2.27055 -0.29466
 H 6.21895 1.41761 -0.15085
 H 6.08367 3.17271 0.01821
 H 4.69538 2.13723 0.38736
 C 2.76166 3.24473 -1.84600
 O 4.00936 3.51560 -1.94648
 H 2.44508 2.43944 -1.18780
 C 1.77694 4.33476 -2.12467
 H 0.79605 3.92199 -2.36631
 H 1.67097 4.93159 -1.20876
 H 2.12887 4.98248 -2.92980
 O 4.34731 1.05644 -2.15269
 C 2.60096 -0.43873 -2.69519
 C 1.21671 -0.33590 -2.03179
 H 0.55322 0.21045 -2.72178
 O 2.41729 -1.08504 -3.94473
 H 3.25325 -1.01775 -2.02725
 O 1.41629 0.43570 -0.84963
 C 0.23370 0.89750 -0.20628
 H -0.51409 1.21056 -0.95176
 H -0.21896 0.08633 0.38504
 C 0.59793 2.06535 0.68069
 C 1.79766 2.04971 1.40498
 C -0.23582 3.18403 0.76845
 C 2.16123 3.14239 2.19042

H 2.45862 1.19418 1.31496
 C 0.12048 4.27375 1.56667
 H -1.16309 3.21057 0.20110
 C 1.32284 4.25735 2.27488
 H 3.10382 3.12648 2.72906
 H -0.53459 5.13827 1.62346
 H 1.60814 5.10918 2.88494
 C 0.62957 -1.71309 -1.73940
 H 1.25871 -2.23878 -1.01371
 H 0.58585 -2.29689 -2.66123
 H -0.38219 -1.63688 -1.33064
 Si 3.68131 -1.82049 -4.79398
 C 2.84190 -2.57751 -6.29186
 H 3.56761 -3.09144 -6.93172
 H 2.08092 -3.30520 -5.99216
 H 2.35116 -1.80544 -6.89321
 C 4.46533 -3.13877 -3.70004
 H 4.93453 -2.69882 -2.81352
 H 3.72276 -3.86946 -3.36235
 H 5.24574 -3.68046 -4.24632
 C 4.97330 -0.55014 -5.29788
 H 4.52917 0.23975 -5.91185
 H 5.42904 -0.07281 -4.42483
 H 5.77362 -1.02279 -5.87898

int-TS3'TMS,Bn-anti-b

C 2.72775 1.89444 -3.66495
 C 3.28312 0.91820 -2.86883
 H 1.78228 1.68547 -4.14324
 H 3.32701 2.69818 -4.06540
 B 5.08492 2.35546 -1.82422
 C 6.15334 2.71584 -2.97180
 H 6.97651 1.99141 -2.96830
 H 5.72416 2.71449 -3.98142
 H 6.58924 3.70728 -2.80184
 C 5.64760 2.24754 -0.33232
 H 6.30004 1.37296 -0.21523
 H 6.23839 3.13172 -0.05735
 H 4.84884 2.15468 0.42466
 C 2.74756 3.24264 -1.82177
 O 3.99892 3.49149 -1.87738
 H 2.37072 2.43929 -1.18651
 C 1.79038 4.33059 -2.18668
 H 0.83092 3.91870 -2.49783
 H 1.61826 4.94828 -1.29435
 H 2.21228 4.96571 -2.96796
 O 4.36745 1.04239 -2.14813
 C 2.58609 -0.41721 -2.61946
 C 1.95333 -0.53365 -1.20946
 H 1.38303 -1.47346 -1.22847
 O 1.55573 -0.65374 -3.56954
 H 3.37496 -1.18390 -2.68017
 O 1.06677 0.56195 -0.97832
 C -0.31568 0.34324 -1.29478
 H -0.41302 -0.50120 -1.98234
 H -0.85677 0.10194 -0.36791
 C -0.89407 1.58340 -1.92830
 C -1.40480 2.61851 -1.13773
 C -0.89750 1.72740 -3.32175
 C -1.91447 3.77777 -1.72575
 H -1.40309 2.51313 -0.05586
 C -1.40671 2.88355 -3.91324
 H -0.49130 0.92667 -3.93167
 C -1.91676 3.91190 -3.11577
 H -2.31010 4.57355 -1.10139
 H -1.40757 2.98286 -4.99497
 H -2.31498 4.81167 -3.57551
 C 2.95163 -0.58343 -0.05993
 H 3.50781 0.34930 0.01928
 H 3.67414 -1.39192 -0.20634
 H 2.41214 -0.75830 0.87479
 Si 1.79197 -1.53763 -4.98579
 C 2.00634 -3.35443 -4.53708
 H 2.16408 -3.96895 -5.43046
 H 2.87136 -3.50304 -3.88102
 H 1.12249 -3.73727 -4.01609
 C 3.31165 -0.90802 -5.89810
 H 3.19618 0.14480 -6.17185
 H 4.21131 -0.98617 -5.27813

H 3.48776 -1.48553 -6.81263
 C 0.21882 -1.25280 -5.96999
 H 0.11363 -0.19653 -6.23963
 H 0.21666 -1.83612 -6.89705
 H -0.66401 -1.54103 -5.38984

out-TS3'TMS,Bn-anti-b

C 2.79169 1.86984 -3.78325
 C 3.30632 0.91707 -2.92559
 H 1.85461 1.66587 -4.28891
 H 3.41753 2.64669 -4.20055
 B 5.02826 2.39870 -1.77757
 C 6.21777 2.81507 -2.76910
 H 7.03688 2.08836 -2.71564
 H 5.90095 2.87279 -3.81805
 H 6.63079 3.79360 -2.49736
 C 5.37274 2.23557 -0.21733
 H 6.09724 1.42568 -0.06814
 H 5.81215 3.14838 0.20036
 H 4.47932 1.98976 0.37158
 C 2.67671 3.16465 -1.94085
 O 3.91365 3.48802 -1.94329
 H 2.34240 2.34608 -1.29747
 C 1.67074 4.20571 -2.32092
 H 0.71679 3.74833 -2.59015
 H 1.50561 4.85581 -1.45087
 H 2.04340 4.82223 -3.14084
 O 4.38677 1.06459 -2.21444
 C 2.46357 -0.29638 -2.54758
 C 3.16688 -1.70789 -2.69190
 H 2.41017 -2.36938 -3.12832
 O 2.03616 -0.05916 -1.21639
 H 1.60702 -0.30839 -3.23727
 O 3.42673 -2.32215 -1.44544
 C 4.40689 -1.71554 -0.59550
 H 5.38980 -2.16847 -0.80114
 H 4.48695 -0.64448 -0.78625
 C 4.01598 -1.94967 0.84421
 C 4.33461 -0.99823 1.81935
 C 3.33823 -3.11336 1.22757
 C 3.98009 -1.20326 3.15379
 H 4.84712 -0.08578 1.52877
 C 2.97543 -3.31550 2.55960
 H 3.08404 -3.84811 0.47101
 C 3.29531 -2.36077 3.52809
 H 4.22627 -0.45125 3.89814
 H 2.44157 -4.21871 2.84204
 H 3.01000 -2.51655 4.56450
 C 4.37894 -1.69011 -3.62491
 H 5.18565 -1.07704 -3.21875
 H 4.10430 -1.27704 -4.60184
 H 4.74370 -2.71032 -3.77047
 Si 0.53748 -0.52213 -0.59380
 C -0.75277 0.63945 -1.34143
 H -1.76650 0.38160 -1.01527
 H -0.56131 1.67761 -1.04692
 H -0.74046 0.59557 -2.43681
 C 0.15589 -2.30204 -1.06101
 H 0.98741 -2.94247 -0.75612
 H -0.76048 -2.65257 -0.57336
 H 0.01843 -2.41560 -2.14226
 C 0.68330 -0.28275 1.25639
 H 1.05099 0.72165 1.49032
 H -0.28884 -0.40875 1.74615
 H 1.38364 -1.00303 1.68712

out-TS3'TMS,Bn-anti-c

C 2.76872 1.90389 -3.69345
 C 3.28857 0.91828 -2.87552
 H 1.88768 1.66258 -4.27909
 H 3.36199 2.73764 -4.03757
 B 5.04336 2.33824 -1.76105
 C 6.10196 2.64667 -2.93282
 H 6.92510 1.92370 -2.88729
 H 5.67852 2.59157 -3.94248
 H 6.53821 3.64466 -2.81138
 C 5.62821 2.28405 -0.27088
 H 6.29434 1.42011 -0.16076
 H 6.21661 3.18062 -0.04473

H 4.85305 2.19381 0.49844
 C 2.72045 3.30297 -1.82243
 O 3.96937 3.52070 -1.84185
 H 2.32464 2.49004 -1.21196
 C 1.78564 4.40518 -2.20457
 H 0.81222 4.00972 -2.50000
 H 1.64087 5.05272 -1.32878
 H 2.21233 5.00844 -3.00774
 O 4.28055 1.05636 -2.03799
 C 2.64777 -0.46619 -2.88715
 C 3.44803 -1.36778 -3.87408
 H 3.71325 -0.73245 -4.72599
 O 2.58770 -1.08998 -1.62076
 H 1.64223 -0.35684 -3.30864
 O 2.64660 -2.38524 -4.48291
 C 1.96821 -3.30608 -3.63928
 H 2.07307 -4.29315 -4.10989
 H 2.42831 -3.36364 -2.64737
 C 0.49016 -2.98763 -3.48535
 C -0.26989 -3.67364 -2.53018
 C -0.14379 -2.04527 -4.29997
 C -1.62821 -3.40160 -2.36899
 H 0.20879 -4.42248 -1.90330
 C -1.50365 -1.76782 -4.13949
 H 0.44231 -1.53462 -5.05624
 C -2.24949 -2.43959 -3.16993
 H -2.20039 -3.93553 -1.61562
 H -1.98048 -1.02697 -4.77526
 H -3.30555 -2.22130 -3.04188
 C 4.72540 -1.92591 -3.25082
 H 4.49933 -2.55677 -2.38919
 H 5.35920 -1.10786 -2.89998
 H 5.26653 -2.51324 -3.99683
 Si 1.57456 -0.67495 -0.34113
 C 2.48708 0.41352 0.89280
 H 3.42270 -0.06683 1.19631
 H 2.75258 1.39296 0.49085
 H 1.87793 0.56829 1.79105
 C 1.12452 -2.28165 0.51855
 H 0.44351 -2.87948 -0.09088
 H 2.02307 -2.87611 0.71560
 H 0.63893 -2.08326 1.48052
 C 0.05423 0.20171 -1.03035
 H -0.50499 -0.45718 -1.70284
 H -0.61767 0.51103 -0.22227
 H 0.32765 1.09981 -1.59657

out-TS3'TMS,Bn-anti-d

C 2.77860 1.88780 -3.71992
 C 3.31211 0.91658 -2.89291
 H 1.85582 1.66281 -4.24320
 H 3.39159 2.67508 -4.13426
 B 5.08846 2.35589 -1.81472
 C 6.19570 2.72492 -2.91992
 H 6.99873 1.97839 -2.91887
 H 5.79390 2.77093 -3.93928
 H 6.65256 3.69745 -2.70288
 C 5.56944 2.23963 -0.28961
 H 6.28819 1.41968 -0.17653
 H 6.06128 3.15831 0.04980
 H 4.73334 2.03305 0.39136
 C 2.74837 3.20490 -1.87485
 O 3.99132 3.48821 -1.91535
 H 2.41287 2.39245 -1.22439
 C 1.76721 4.28466 -2.21203
 H 0.78356 3.87263 -2.44408
 H 1.66568 4.94163 -1.33746
 H 2.13238 4.88498 -3.04712
 O 4.37353 1.04782 -2.15530
 C 2.53180 -0.36104 -2.60471
 C 3.46244 -1.59263 -2.63442
 H 4.12496 -1.48120 -1.77202
 O 1.96108 -0.25768 -1.30215
 H 1.74492 -0.46589 -3.36216
 O 4.34580 -1.55077 -3.75177
 C 3.78780 -1.65401 -5.05307
 H 3.76108 -2.70560 -5.37816
 H 2.74753 -1.29578 -5.07515
 C 4.60315 -0.82572 -6.02483
 C 5.46554 0.17729 -5.57120

C 4.45817 -1.03115 -7.40169
 C 6.16522 0.96820 -6.48422
 H 5.58820 0.32705 -4.50595
 C 5.15443 -0.23833 -8.31376
 H 3.79747 -1.81669 -7.76317
 C 6.01069 0.76649 -7.85644
 H 6.83177 1.74255 -6.11519
 H 5.03350 -0.40838 -9.37998
 H 6.55639 1.38228 -8.56565
 C 2.69102 -2.90480 -2.53163
 H 1.98463 -3.02111 -3.36179
 H 2.12826 -2.94035 -1.59633
 H 3.38789 -3.74687 -2.55426
 Si 0.32779 -0.11674 -0.92874
 C -0.40701 -1.82060 -0.61789
 H 0.13509 -2.34151 0.17834
 H -1.45798 -1.74745 -0.31570
 H -0.36126 -2.44473 -1.51652
 C 0.27109 0.92917 0.62944
 H 0.92121 0.50563 1.40161
 H 0.61081 1.95206 0.43511
 C -0.74463 0.98465 1.03613
 H -0.59298 0.72799 -2.34300
 H -0.64699 0.07993 -3.23723
 H -1.62187 0.95420 -2.04177
 H -0.11169 1.66881 -2.62799

out-TS3'TMS,Bn-anti-e

C 2.77676 1.89406 -3.70620
 C 3.30170 0.91218 -2.89169
 H 1.86434 1.70903 -4.25641
 H 3.39868 2.69921 -4.06956
 B 5.07707 2.37518 -1.80533
 C 6.15681 2.78890 -2.92000
 H 7.01604 2.10858 -2.89434
 H 5.76253 2.77120 -3.94303
 H 6.53847 3.79901 -2.73132
 C 5.59284 2.24798 -0.29237
 H 6.32206 1.43424 -0.20345
 H 6.08551 3.16714 0.04406
 H 4.77750 2.03001 0.41040
 C 2.72049 3.21244 -1.82250
 O 3.95791 3.50013 -1.86414
 H 2.38745 2.38788 -1.18445
 C 1.72225 4.27279 -2.16459
 H 0.75711 3.83612 -2.42723
 H 1.58133 4.91056 -1.28122
 H 2.09276 4.89639 -2.97993
 O 4.36806 1.06787 -2.14915
 C 2.62060 -0.42667 -2.57521
 C 1.25989 -0.65387 -3.27080
 H 0.72113 0.29910 -3.24251
 O 3.49374 -1.49476 -2.89264
 H 2.42785 -0.40617 -1.49201
 O 0.38683 -1.50363 -2.51914
 C 0.81594 -2.82706 -2.21849
 H -0.02936 -3.49132 -2.44557
 H 1.65510 -3.13467 -2.84999
 C 1.20170 -2.99920 -0.75976
 C 1.78678 -4.20017 -0.33892
 C 0.96032 -1.99940 0.18595
 C 2.14845 -4.38823 0.99430
 H 1.96208 -4.99325 -1.06218
 C 1.32287 -2.18407 1.52230
 H 0.48649 -1.07990 -0.13911
 C 1.92225 -3.37581 1.93066
 H 2.61232 -5.32106 1.30156
 H 1.13735 -1.39406 2.24458
 H 2.21060 -3.51680 2.96800
 C 1.39395 -1.11640 -4.72147
 H 1.92185 -2.06971 -4.77725
 H 1.96949 -0.39405 -5.30686
 H 0.40078 -1.22705 -5.16392
 Si 4.88604 -2.02842 -2.08545
 C 6.42382 -1.28175 -2.86857
 H 6.43600 -1.46787 -3.94810
 H 6.46785 -0.20303 -2.70941
 H 7.32812 -1.73317 -2.44367
 C 4.89628 -3.88320 -2.40847
 H 4.06873 -4.37888 -1.89452

H 4.81020 -4.09233 -3.48016
 H 5.83061 -4.33388 -2.05511
 C 4.77475 -1.65427 -0.24943
 H 3.89705 -2.12375 0.20347
 H 5.66359 -2.03603 0.26604
 H 4.72560 -0.57592 -0.07825

in-TS4Bn,Bn-a

C -0.96681 -1.22627 1.36240
 C -0.70837 -0.24806 2.29592
 H -0.16604 -1.90019 1.08647
 H -1.98045 -1.52827 1.14216
 B -2.70015 1.30453 1.87625
 C -4.10028 0.81347 2.48059
 H -4.22458 1.15940 3.51332
 H -4.19039 -0.28020 2.48768
 H -4.94187 1.20834 1.89879
 C -2.42014 2.89023 1.81645
 H -2.38310 3.31834 2.82484
 H -3.20361 3.41977 1.26202
 H -1.45934 3.11723 1.33234
 C -1.48673 0.46165 -0.09971
 O -2.61992 0.72984 0.42592
 H -0.60419 1.01940 0.20272
 C -1.45166 -0.20834 -1.43328
 H -0.50452 -0.73041 -1.57625
 H -1.51272 0.57683 -2.19929
 H -2.29482 -0.89072 -1.55497
 O -1.52818 0.69294 2.67528
 C 0.68220 -0.05738 2.91356
 C 1.28101 1.28032 2.48601
 H 0.65162 2.08722 2.88499
 O 1.59462 -1.07973 2.57092
 H 0.53776 -0.00586 4.00601
 O 1.30378 1.32110 1.06772
 C 1.68599 2.58174 0.51938
 H 2.76748 2.73760 0.65947
 H 1.15977 3.39992 1.03337
 C 1.31733 2.55560 -0.94250
 C 0.26138 3.33105 -1.43198
 C 1.97638 1.67450 -1.80966
 C -0.12621 3.23672 -2.77087
 H -0.26888 4.00041 -0.76001
 C 1.58898 1.57477 -3.14483
 H 2.78381 1.05742 -1.42572
 C 0.53646 2.35765 -3.62888
 H -0.94692 3.84482 -3.13953
 H 2.10591 0.88833 -3.80906
 H 0.23584 2.28191 -4.66975
 C 1.45366 -2.27582 3.32367
 H 0.38846 -2.51855 3.45830
 H 1.88460 -2.14196 4.32980
 C 2.13754 -3.41634 2.60556
 C 2.33779 -4.62977 3.27509
 C 2.54280 -3.29792 1.27255
 C 2.92608 -5.71105 2.62161
 H 2.03095 -4.72815 4.31415
 C 3.13583 -4.38104 0.61944
 H 2.40017 -2.35173 0.76294
 C 3.32736 -5.58965 1.28858
 H 3.07513 -6.64686 3.15261
 H 3.45016 -4.27721 -0.41536
 H 3.78865 -6.43058 0.77907
 H 2.29564 1.37117 2.90054

out-TS4Bn,Bn-a

C -0.99026 -1.18615 1.46511
 C -0.65092 -0.14249 2.29638
 H -0.24500 -1.95425 1.29915
 H -2.02026 -1.42861 1.24973
 B -2.65107 1.34811 1.85569
 C -3.94441 0.64322 2.49321
 H -4.10951 1.00761 3.51380
 H -3.86030 -0.44905 2.54738
 H -4.84444 0.87601 1.91252
 C -2.63698 2.94918 1.77281
 H -2.63172 3.38462 2.77872
 H -3.52092 3.33456 1.25236
 H -1.74976 3.33267 1.25050

C -1.44251 0.44569 -0.14436
 O -2.55348 0.77484 0.37047
 H -0.54457 1.01313 0.11395
 C -1.43441 -0.32537 -1.42526
 H -0.49009 -0.85590 -1.55858
 H -1.54959 0.38503 -2.25560
 H -2.27158 -1.02470 -1.45521
 O -1.37439 0.91502 2.56144
 C 0.75687 -0.01580 2.87441
 C 1.55704 1.04581 2.10312
 H 1.85116 0.60303 1.13666
 O 1.48321 -1.22826 2.81019
 H 0.65304 0.33137 3.91236
 O 2.67974 1.56946 2.78302
 C 3.76826 0.67497 3.00400
 H 4.67175 1.29504 2.93781
 H 3.82105 -0.08130 2.20999
 C 3.72280 -0.00653 4.35805
 C 4.33734 -1.24825 4.54573
 C 3.08199 0.60552 5.44081
 C 4.30747 -1.87445 5.79185
 H 4.80826 -1.74932 3.70446
 C 3.04619 -0.02134 6.68781
 H 2.59936 1.56545 5.28935
 C 3.65862 -1.26402 6.86718
 H 4.76459 -2.85173 5.91258
 H 2.53770 0.45994 7.51854
 H 3.62573 -1.75517 7.83536
 C 1.18075 -2.14617 3.85611
 H 0.09857 -2.35005 3.87228
 H 1.45522 -1.70612 4.82519
 C 1.94349 -3.43076 3.64402
 C 2.56899 -3.72406 2.42928
 C 2.02520 -4.35558 4.69216
 C 3.26798 -4.92286 2.26692
 H 2.51749 -3.00208 1.62242
 C 2.71707 -5.55400 4.52911
 H 1.55671 -4.12590 5.64607
 C 3.34382 -5.84167 3.31342
 H 3.75513 -5.13672 1.31959
 H 2.77450 -6.26052 5.35226
 H 3.88845 -6.77268 3.18655
 H 0.90264 1.90226 1.92111

out-TS4Bn,Bn-b

C -1.02951 -1.21766 1.38612
 C -0.68787 -0.22928 2.28671
 H -0.27823 -1.94733 1.10641
 H -2.06274 -1.46738 1.18891
 B -2.65380 1.32679 1.88932
 C -4.02713 0.69335 2.42722
 H -4.20855 0.98981 3.46691
 H -4.03508 -0.40357 2.39414
 H -4.87898 1.04484 1.83316
 C -2.50186 2.92445 1.92105
 H -2.54680 3.29482 2.95195
 H -3.30332 3.41759 1.35900
 H -1.54183 3.25272 1.50152
 C -1.36800 0.47493 -0.06762
 O -2.49999 0.82638 0.40915
 H -0.46481 1.00731 0.24248
 C -1.34555 -0.22402 -1.39034
 H -0.42088 -0.78617 -1.52145
 H -1.39098 0.53753 -2.18091
 H -2.21626 -0.87458 -1.49050
 O -1.44711 0.76128 2.65702
 C 0.74070 -0.08453 2.77791
 C 0.80296 0.10006 4.29686
 H 0.18441 0.95981 4.57734
 O 1.30065 1.07460 2.13773
 H 1.31301 -0.97815 2.50751
 O 2.15089 0.25214 4.71586
 C 2.57971 1.60257 4.87179
 H 2.33567 1.94723 5.89088
 H 2.05392 2.25643 4.16703
 C 4.06924 1.70618 4.63427
 C 4.63577 2.95221 4.33868
 C 4.90057 0.58385 4.71274
 C 6.00884 3.07687 4.12882
 H 3.99616 3.82910 4.26670

C 6.27451 0.70714 4.49643
 H 4.45948 -0.38199 4.93192
 C 6.83361 1.95226 4.20572
 H 6.43345 4.04946 3.89681
 H 6.90907 -0.17275 4.55574
 H 7.90231 2.04637 4.03674
 C 2.60480 0.87338 1.56890
 H 3.23377 0.29938 2.25766
 H 3.03557 1.87582 1.48960
 C 2.53347 0.21699 0.20946
 C 2.77336 -1.15297 0.05162
 C 2.18049 0.97379 -0.91663
 C 2.65709 -1.75823 -1.20217
 H 3.06685 -1.74676 0.91353
 C 2.07570 0.37732 -2.17227
 H 1.99512 2.03888 -0.80268
 C 2.31080 -0.99329 -2.31715
 H 2.84788 -2.82202 -1.30958
 H 1.81214 0.97825 -3.03781
 H 2.23045 -1.45954 -3.29467
 H 0.39568 -0.78990 4.79154

out-TS4Bn,Bn-c

C -0.95573 -1.17966 1.39077
 C -0.63890 -0.16709 2.26634
 H -0.19834 -1.92890 1.20034
 H -1.98064 -1.42267 1.15344
 B -2.67651 1.29127 1.89328
 C -3.94554 0.51218 2.49232
 H -4.12178 0.82095 3.52925
 H -3.82452 -0.57782 2.49468
 H -4.85322 0.74263 1.92264
 C -2.71732 2.89420 1.89171
 H -2.72674 3.27723 2.91877
 H -3.61380 3.27614 1.39050
 H -1.84335 3.33310 1.39108
 C -1.44363 0.52836 -0.14935
 O -2.56379 0.80015 0.37649
 H -0.56123 1.10103 0.14833
 C -1.40828 -0.17541 -1.46772
 H -0.45155 -0.67822 -1.61881
 H -1.53229 0.57348 -2.26228
 H -2.22976 -0.89005 -1.54054
 O -1.38514 0.86665 2.57023
 C 0.75135 -0.03252 2.87069
 C 1.47611 1.19699 2.29967
 H 1.63987 1.05356 1.22134
 O 1.52046 -1.20753 2.64130
 H 0.60872 0.13667 3.94574
 O 2.70089 1.42497 2.97633
 C 3.85233 0.88800 2.34117
 H 4.18267 1.56191 1.53243
 H 3.61833 -0.08138 1.88109
 C 4.96821 0.70696 3.34692
 C 6.19621 0.18792 2.91714
 C 4.79983 1.02340 4.69852
 C 7.23621 -0.01638 3.82182
 H 6.33674 -0.06079 1.86730
 C 5.84241 0.81688 5.60582
 H 3.85064 1.42938 5.02818
 C 7.06163 0.29676 5.17267
 H 8.18223 -0.42173 3.47440
 H 5.69904 1.06710 6.65326
 H 7.87094 0.13671 5.87894
 C 2.21861 -1.70941 3.78609
 H 2.93021 -0.96465 4.15962
 H 2.79878 -2.55457 3.39879
 C 1.31271 -2.16301 4.91163
 C 0.08967 -2.78894 4.64225
 C 1.70431 -1.97507 6.24151
 C -0.72503 -3.22290 5.68713
 H -0.22669 -2.90883 3.61120
 C 0.89570 -2.42109 7.28833
 H 2.64528 -1.47361 6.45596
 C -0.32200 -3.04495 7.01294
 H -1.67675 -3.69814 5.46739
 H 1.21021 -2.26941 8.31690
 H -0.95757 -3.38316 7.82610
 H 0.84342 2.07750 2.44271

out-TS4Bn,Bn-d

C	-0.88708	-0.96864	1.18149
C	-0.66671	-0.11787	2.25010
H	-0.07268	-1.61889	0.87674
H	-1.88034	-1.27725	0.89195
B	-2.84574	1.14581	2.08820
C	-3.96843	0.08778	2.53670
H	-4.19193	0.21809	3.60052
H	-3.67688	-0.95942	2.38667
H	-4.89807	0.25006	1.97941
C	-3.14385	2.69006	2.38306
H	-3.20996	2.85888	3.46417
H	-4.09884	2.99923	1.94339
H	-2.36578	3.35724	1.99049
C	-1.55510	0.87931	-0.04671
O	-2.69229	0.95508	0.51010
H	-0.72854	1.47836	0.34445
C	-1.47532	0.42579	-1.46974
H	-0.47518	0.06259	-1.71240
H	-1.69527	1.28525	-2.11785
H	-2.21948	-0.34798	-1.66606
O	-1.48949	0.79359	2.68547
C	0.67780	-0.16555	2.97961
C	0.69743	-1.23278	4.10411
H	0.37290	-2.19465	3.67815
O	1.04409	1.05830	3.56772
H	1.43298	-0.49829	2.24514
O	-0.02262	-0.88722	5.25965
C	-1.43286	-1.09329	5.24459
H	-1.66819	-1.99647	5.82795
H	-1.79562	-1.26957	4.22379
C	-2.15243	0.10449	5.82324
C	-3.47039	-0.02685	6.27453
C	-1.53587	1.35784	5.86647
C	-4.17303	1.08375	6.74311
H	-3.95373	-1.00126	6.25167
C	-2.23548	2.46652	6.34473
H	-0.51682	1.45260	5.51293
C	-3.55620	2.33641	6.77859
H	-5.19813	0.97012	7.08423
H	-1.74214	3.43392	6.37337
H	-4.10014	3.20174	7.14651
C	1.42451	2.07176	2.63927
H	0.76210	2.04035	1.76091
H	2.45071	1.89289	2.28193
C	1.30424	3.41834	3.30321
C	2.39015	4.29200	3.38851
C	0.06477	3.80707	3.82894
C	2.24216	5.54699	3.98551
H	3.35647	3.99139	2.99088
C	-0.08267	5.05656	4.42624
H	-0.76984	3.11908	3.77093
C	1.00599	5.93085	4.50511
H	3.09299	6.21923	4.04873
H	-1.04979	5.35029	4.82427
H	0.89010	6.90549	4.97042
H	1.73868	-1.33122	4.42595

in-TS4Bn,Bn-b

C	-0.96547	-1.16136	1.37675
C	-0.65832	-0.15545	2.28114
H	-0.19708	-1.90427	1.18847
H	-1.98664	-1.47001	1.20617
B	-2.69650	1.28830	1.84590
C	-3.97766	0.59424	2.52353
H	-4.12452	0.96173	3.54577
H	-3.89363	-0.49876	2.57704
H	-4.88814	0.82454	1.95785
C	-2.66536	2.89297	1.78190
H	-2.63425	3.32417	2.78928
H	-3.55717	3.28731	1.28117
H	-1.78745	3.26252	1.23707
C	-1.45728	0.42025	-0.10517
O	-2.59971	0.71933	0.39769
H	-0.59024	1.02252	0.15886
C	-1.43481	-0.26843	-1.43344
H	-0.48011	-0.77175	-1.59693
H	-1.54642	0.50013	-2.21010
H	-2.25981	-0.97803	-1.52039

O	-1.41307	0.85357	2.58527
C	0.74031	-0.07567	2.90181
C	1.81462	0.23237	1.85556
H	2.77325	0.42281	2.36027
O	1.14779	-1.30354	3.48041
H	0.70654	0.73219	3.64678
O	1.38463	1.34571	1.09912
C	2.20455	1.65554	-0.02465
H	2.54470	0.73334	-0.52024
H	3.10450	2.19612	0.31123
C	1.38421	2.48404	-0.98360
C	1.35457	2.18492	-2.34879
C	0.59808	3.53756	-0.49769
C	0.55456	2.92820	-3.22036
H	1.95109	1.36095	-2.73277
C	-0.21102	4.27079	-1.36356
H	0.59821	3.75214	0.56591
C	-0.23342	3.96916	-2.72815
H	0.53915	2.68538	-4.27887
H	-0.83084	5.07132	-0.97155
H	-0.86572	4.53970	-3.40185
C	0.40465	-1.66317	4.64386
H	-0.67406	-1.62067	4.42345
H	0.59754	-0.94461	5.45549
C	0.78448	-3.06007	5.06608
C	0.86386	-3.39408	6.42160
C	1.01483	-4.05221	4.10547
C	1.15892	-4.70063	6.81454
H	0.69573	-2.62814	7.17479
C	1.31873	-5.35539	4.49653
H	0.96659	-3.78772	3.05452
C	1.38848	-5.68476	5.85233
H	1.21797	-4.94623	7.87094
H	1.50062	-6.11614	3.74263
H	1.62419	-6.70054	6.15604
H	1.94191	-0.65531	1.21656

out-TS4Bn,Bn-e

C	-0.83629	-1.15058	1.60625
C	-0.31970	-0.10675	2.34732
H	-0.18926	-1.97062	1.32572
H	-1.90073	-1.32932	1.56661
B	-2.26499	1.49909	2.04968
C	-3.52224	0.97593	2.90206
H	-3.51325	1.41517	3.90645
H	-3.53511	-0.11495	3.02235
H	-4.46712	1.26371	2.42640
C	-2.10364	3.08399	1.85040
H	-1.92925	3.57874	2.81285
H	-3.00358	3.52748	1.40909
H	-1.25506	3.32901	1.19812
C	-1.37964	0.36932	0.01621
O	-2.40011	0.82509	0.63131
H	-0.42730	0.89086	0.10195
C	-1.59715	-0.48475	-1.19200
H	-0.71296	-1.08854	-1.39971
H	-1.76467	0.17703	-2.05177
H	-2.47749	-1.11682	-1.06275
O	-0.95477	0.99040	2.65229
C	1.12339	-0.06388	2.84699
C	2.06299	-1.14845	2.30627
H	3.03111	-1.02077	2.81114
O	1.17997	-0.07506	4.27535
H	1.51365	0.91891	2.56692
O	2.20968	-1.13534	0.89348
C	3.04883	-0.09870	0.36649
H	3.75193	-0.58552	-0.32043
H	3.63780	0.36732	1.16737
C	2.25198	0.94924	-0.38011
C	1.98352	2.20525	0.17704
C	1.73870	0.65293	-1.65007
C	1.20173	3.13874	-0.50722
H	2.38700	2.45899	1.15354
C	0.96292	1.58406	-2.34057
H	1.94771	-0.31692	-2.09393
C	0.68619	2.82790	-1.76668
H	0.99296	4.10298	-0.05488
H	0.57339	1.34018	-3.32468
H	0.07619	3.55134	-2.29877
C	0.27965	-0.96207	4.94029

H	0.24056	-1.93481	4.42523
H	-0.73863	-0.55025	4.92341
C	0.74109	-1.16345	6.36349
C	-0.19753	-1.39348	7.37503
C	2.10304	-1.17454	6.68431
C	0.21609	-1.64300	8.68414
H	-1.25847	-1.37235	7.13767
C	2.51758	-1.41483	7.99418
H	2.82827	-0.97556	5.90278
C	1.57621	-1.65385	8.99762
H	-0.52387	-1.81813	9.45983
H	3.57755	-1.41427	8.23258
H	1.89999	-1.84076	10.01740
H	1.68795	-2.14317	2.56568

out-TS4Bn,Bn-f

C	-1.05601	-1.18444	1.44867
C	-0.69546	-0.15525	2.30034
H	-0.32784	-1.96363	1.25142
H	-2.09270	-1.43115	1.26827
B	-2.68237	1.34852	1.84220
C	-4.01452	0.67786	2.43626
H	-4.19498	1.02662	3.45961
H	-3.97195	-0.41785	2.46905
H	-4.88963	0.95445	1.83662
C	-2.60948	2.95058	1.80187
H	-2.64226	3.36220	2.81742
H	-3.45284	3.37710	1.24687
H	-1.68292	3.31062	1.33581
C	-1.39965	0.43355	-0.08458
O	-2.53512	0.79542	0.37487
H	-0.50505	0.98943	0.21041
C	-1.37133	-0.29906	-1.39076
H	-0.42340	-0.82193	-1.53092
H	-1.48196	0.43536	-2.20012
H	-2.20406	-1.00187	-1.45387
O	-1.43397	0.87177	2.59930
C	0.75477	-0.00609	2.73576
C	0.92574	0.54507	4.16080
H	1.87163	1.10103	4.19580
O	1.37592	0.89904	1.79690
H	1.24099	-0.98452	2.69175
O	0.90276	-0.50668	5.11302
C	2.17481	-1.11934	5.28415
H	2.85846	-0.41134	5.78440
H	2.63925	-1.35717	4.31621
C	2.05189	-2.38319	6.09949
C	3.10974	-3.30108	6.09415
C	0.92222	-2.64794	6.87872
C	3.04423	-4.46226	6.86279
H	3.98462	-3.10321	5.47847
C	0.85414	-3.81464	7.64316
H	1.00018	-1.94123	6.87141
C	1.91345	-4.72297	7.64079
H	3.87082	-5.16727	6.84940
H	-0.03044	-4.01347	8.24174
H	1.85803	-5.62948	8.23658
C	2.34172	0.27230	0.94919
H	2.67895	1.06780	0.27667
H	1.86840	-0.50932	0.33436
C	3.50382	-0.30998	1.72746
C	3.80116	-1.67514	1.67755
C	4.25203	0.51800	2.57588
C	4.82792	-2.20980	2.46092
H	3.21798	-2.32738	1.03206
C	5.27458	-0.01095	3.35991
H	4.01038	1.57566	2.62983
C	5.56362	-1.37854	3.30589
H	5.04361	-3.27314	2.41798
H	5.84459	0.63902	4.01710
H	6.35829	-1.79150	3.92007
H	0.10969	1.22933	4.40130

in-TS4Bn,Bn-c

C	-0.96462	-1.15340	1.37998
C	-0.65031	-0.14905	2.28068
H	-0.19498	-1.89462	1.19240
H	-1.98709	-1.44924	1.19710
B	-2.68765	1.29409	1.85763

C -3.95445 0.55842 2.51933
 H -4.11693 0.91408 3.54347
 H -3.84448 -0.53241 2.56575
 H -4.86656 0.77129 1.94971
 C -2.70110 2.89824 1.82292
 H -2.65470 3.30913 2.83917
 H -3.61973 3.27713 1.36067
 H -1.85555 3.31179 1.26054
 C -1.44301 0.43323 -0.11185
 O -2.57654 0.74825 0.39849
 H -0.56336 1.03436 0.12937
 C -1.45009 -0.29840 -1.41854
 H -0.49185 -0.78833 -1.60052
 H -1.61755 0.43489 -2.21908
 H -2.26190 -1.02762 -1.44969
 O -1.39544 0.87126 2.58658
 C 0.75498 -0.06025 2.87055
 C 1.75670 0.53234 1.85718
 H 2.70371 0.73406 2.37965
 O 1.29785 -1.32647 3.19612
 H 0.68425 0.58498 3.75914
 O 1.29010 1.67649 1.17307
 C 1.15046 2.84863 1.97944
 H 2.04216 2.95044 2.62148
 H 0.27283 2.75996 2.63087
 C 1.01962 4.05552 1.08276
 C 0.24975 5.15022 1.49087
 C 1.69267 4.11436 -0.14287
 C 0.16171 6.29142 0.69282
 H -0.29476 5.10301 2.42993
 C 1.59752 5.25116 -0.94538
 H 2.27620 3.25821 -0.46418
 C 0.83525 6.34457 -0.52845
 H -0.44322 7.13215 1.01955
 H 2.11974 5.28405 -1.89748
 H 0.76145 7.22919 -1.15426
 C 0.70515 -1.92449 4.35550
 H -0.39079 -1.89644 4.26595
 H 0.98157 -1.35289 5.25424
 C 1.18117 -3.34916 4.45159
 C 2.08944 -3.74718 5.43601
 C 0.72338 -4.29436 3.52437
 C 2.52996 -5.07092 5.50150
 H 2.45375 -3.01778 6.15488
 C 1.16394 -5.61461 3.58353
 H 0.01784 -3.98527 2.75781
 C 2.06862 -6.00593 4.57483
 H 3.23346 -5.36949 6.27319
 H 0.80096 -6.34024 2.86140
 H 2.41017 -7.03576 4.62390
 H 1.94271 -0.22922 1.09463

in-TS4Bn,Bn-d

C 2.69538 2.00097 3.63326
 C 3.31385 1.00172 2.89616
 H 1.73636 1.77536 4.08628
 H 3.27114 2.79527 4.08762
 B 5.09035 2.45613 1.80023
 C 6.27156 2.85728 2.80906
 H 7.07521 2.11220 2.78877
 H 5.92701 2.94091 3.84795
 H 6.71128 3.82303 2.53274
 C 5.46668 2.24361 0.25011
 H 6.16994 1.41198 0.12764
 H 5.93313 3.13869 -0.17728
 H 4.57841 2.01108 -0.35303
 C 2.75594 3.26715 1.84138
 O 4.00672 3.56109 1.91725
 H 2.43674 2.46676 1.17773
 C 1.76281 4.35357 2.11025
 H 0.78351 3.93465 2.34698
 H 1.65882 4.94162 1.18844
 H 2.10555 5.01084 2.91174
 O 4.43147 1.12799 2.25288
 C 2.61106 -0.33706 2.64533
 C 2.45273 -0.58476 1.14833
 H 3.45069 -0.60304 0.69200
 O 3.37440 -1.43558 3.12923
 H 1.62165 -0.30928 3.12058
 O 1.67422 0.49048 0.64359

C 1.66418 0.61259 -0.77818
 H 1.04536 -0.18641 -1.21733
 H 2.68225 0.50699 -1.17956
 C 1.10987 1.97854 -1.09873
 C 1.90563 2.95761 -1.70168
 C -0.19489 2.30643 -0.70670
 C 1.40580 4.24460 -1.91595
 H 2.92534 2.71836 -1.98974
 C -0.69461 3.59053 -0.91503
 H -0.80719 1.55256 -0.22028
 C 0.10590 4.56365 -1.52129
 H 2.03463 4.99645 -2.38340
 H -1.70665 3.83480 -0.60544
 H -0.28326 5.56437 -1.68463
 C 3.69537 -1.37945 4.52097
 H 4.33664 -0.51366 4.73658
 H 4.28897 -2.28251 4.69606
 C 2.47353 -1.36416 5.41494
 C 1.47033 -2.32593 5.23690
 C 2.31378 -0.39156 6.40606
 C 0.33391 -2.32067 6.04333
 H 1.58584 -3.06741 4.45121
 C 1.17991 -0.38865 7.22203
 H 3.07804 0.37045 6.53437
 C 0.18788 -1.35276 7.04159
 H -0.43811 -3.07064 5.89648
 H 1.06886 0.37061 7.99082
 H -0.69675 -1.34945 7.67173
 H 1.96381 -1.55504 0.98000

out-TS4'Bn,Bn-a

C -2.02503 0.98799 0.95868
 C -1.89617 1.14329 -0.40848
 H -2.55560 0.12305 1.33919
 H -1.91995 1.82826 1.63026
 B -0.14653 2.97551 -0.35136
 C 1.04111 3.12082 -1.42332
 H 1.82839 3.79250 -1.06260
 H 1.51376 2.15724 -1.65680
 H 0.66009 3.53503 -2.36435
 C -0.79040 4.33007 0.22268
 H -0.03970 4.91960 0.76186
 H -1.16921 4.95229 -0.59649
 H -1.62630 4.15503 0.91152
 C 0.21956 0.91910 1.00040
 O 0.38597 2.18255 0.89594
 H 0.27710 0.29273 0.10620
 C 0.52342 0.27692 2.31842
 H 0.05207 -0.70448 2.39471
 H 0.20490 0.91893 3.14175
 H 1.61108 0.14134 2.39122
 O -1.21661 2.08379 -0.99858
 C -2.31468 0.05125 -1.38232
 C -3.58583 -0.70159 -1.00669
 H -3.39229 -1.38521 -0.16499
 O -1.17425 -0.81190 -1.45519
 H -2.48825 0.53778 -2.34941
 O -3.98463 -1.42188 -2.15813
 C -5.18340 -2.16142 -2.01309
 H -6.00450 -1.48683 -1.71101
 H -5.08346 -2.91771 -1.21682
 C -5.50936 -2.82641 -3.33061
 C -6.25244 -4.01091 -3.35781
 C -5.09623 -2.25152 -4.53864
 C -6.58456 -4.61190 -4.57276
 H -6.56899 -4.47016 -2.42410
 C -5.41856 -2.85893 -5.75266
 H -4.50734 -1.34162 -4.51852
 C -6.16590 -4.03824 -5.77461
 H -7.16059 -5.53274 -4.57960
 H -5.08557 -2.40740 -6.68304
 H -6.41680 -4.50927 -6.72049
 C -1.04039 -1.59951 -2.64956
 H -1.85267 -2.32990 -2.71641
 H -0.10024 -2.14129 -2.49580
 C -0.97173 -0.78253 -3.92130
 C -0.27784 -0.43373 -3.94911
 C -1.59091 -1.24280 -5.08833
 C -0.19851 1.17240 -5.12863
 H 0.16273 0.81506 -3.03461

C -1.50111 -0.50943 -6.27322
 H -2.15453 -2.17178 -5.06680
 C -0.80435 0.69996 -6.29585
 H 0.33363 2.11928 -5.13332
 H -1.98487 -0.87733 -7.17384
 H -0.74153 1.27590 -7.21467
 H -4.36711 0.01227 -0.69635

out-TS4'Bn,Bn-b

C -1.90190 0.72021 0.94036
 C -1.86461 1.00699 -0.40617
 H -2.39446 -0.19358 1.25353
 H -1.79207 1.49082 1.68898
 B -0.34466 3.03230 -0.29633
 C 0.78047 3.42169 -1.37054
 H 1.51489 4.12064 -0.95466
 H 1.32601 2.54248 -1.73914
 H 0.32336 3.90398 -2.24240
 C -1.14910 4.22948 0.40879
 H -0.46675 4.88102 0.96696
 H -1.64543 4.84807 -0.34853
 H -1.92324 3.88258 1.10211
 C 0.42260 0.98311 0.92055
 O 0.36318 2.24950 0.90119
 H 0.52026 0.44054 -0.02336
 C 0.86544 0.29594 2.17244
 H 0.52758 -0.74159 2.19274
 H 0.50193 0.83203 3.05072
 H 1.96398 0.29959 2.19777
 O -1.27560 2.03410 -0.96099
 C -2.37223 0.00446 -1.44136
 C -1.21043 -0.50572 -2.29906
 H -0.79453 0.33281 -2.86867
 O -3.31394 0.60246 -2.32960
 H -2.83246 -0.85302 -0.93075
 O -1.60699 -1.58178 -3.13366
 C -1.98219 -1.19539 -4.45828
 H -2.75123 -0.41604 -4.42981
 H -2.42964 -2.09794 -4.89084
 C -0.80250 -0.74646 -5.29824
 C -0.91946 0.33097 -6.18142
 C 0.42175 -1.42082 -5.20757
 C 0.16175 0.72006 -6.97523
 H -1.86012 0.87276 -6.24319
 C 1.50486 -1.03017 -5.99289
 H 0.51469 -2.24351 -4.50485
 C 1.37651 0.04021 -6.88247
 H 0.05827 1.56080 -7.65523
 H 2.45052 -1.55904 -5.91243
 H 2.22075 0.34579 -7.49372
 C -4.66840 0.58231 -1.88443
 H -4.96655 -0.44334 -1.61673
 H -5.24843 0.87314 -2.76760
 C -4.95812 1.52571 -0.73577
 C -4.45520 2.83239 -0.76167
 C -5.73060 1.11345 0.35384
 C -4.71974 3.70928 0.28782
 H -3.81832 3.13651 -1.58586
 C -6.00351 1.99309 1.40332
 H -6.11488 0.09646 0.38578
 C -5.49653 3.29271 1.37245
 H -4.30705 4.71284 0.26660
 H -6.60196 1.66056 2.24674
 H -5.69956 3.97669 2.19140
 H -0.42426 -0.88847 -1.63606

out-TS4'Bn,Bn-c

C -1.89857 0.78662 0.95632
 C -1.87541 1.03876 -0.39808
 H -2.40459 -0.11550 1.27879
 H -1.74368 1.56616 1.68637
 B -0.24772 2.98764 -0.41319
 C 0.90957 3.20474 -1.50524
 H 1.68687 3.88600 -1.14081
 H 1.39502 2.25818 -1.77934
 H 0.49762 3.63680 -2.42470
 C -0.99581 4.28741 0.16095
 H -0.29171 4.95317 0.67369
 H -1.45397 4.85900 -0.65454

H -1.79201 4.03840 0.87385
 C 0.41532 1.01468 0.95855
 O 0.39204 2.28115 0.84842
 H 0.49020 0.39946 0.06546
 C 0.82936 0.42176 2.26607
 H 0.42501 -0.58407 2.38058
 H 0.51952 1.06303 3.09314
 H 1.92512 0.34565 2.27421
 O -1.25077 2.00941 -1.00956
 C -2.64778 0.15183 -1.37097
 C -4.07997 0.71881 -1.43073
 H -4.58048 0.45402 -0.48672
 O -2.71886 -1.20740 -0.95598
 H -2.19197 0.24357 -2.36400
 O -4.85286 0.32691 -2.54872
 C -5.31471 -1.01848 -2.56657
 H -6.34475 -0.98108 -2.94728
 H -5.34790 -1.43634 -1.55244
 C -4.48281 -1.91513 -3.46166
 C -4.46830 -3.29930 -3.26008
 C -3.72989 -1.37342 -4.50870
 C -3.70416 -4.12890 -4.08121
 H -5.04271 -3.72852 -2.44236
 C -2.96075 -2.20131 -5.32914
 H -3.73889 -0.29884 -4.65605
 C -2.94289 -3.58130 -5.11652
 H -3.69337 -5.20102 -3.90624
 H -2.37318 -1.76741 -6.13340
 C -2.34061 -4.22497 -5.75082
 C -1.78005 -2.08878 -1.58940
 H -1.90972 -2.04111 -2.67579
 H -2.08516 -3.08687 -1.26542
 C -0.32530 -1.85189 -1.24548
 C 0.23758 -2.40021 -0.08529
 C 0.49594 -1.11077 -2.10533
 C 1.59152 -2.22492 0.20214
 H -0.39138 -2.97729 0.58777
 C 1.84996 -0.92263 -1.81700
 H 0.07293 -0.68365 -3.01014
 C 2.40159 -1.48460 -0.66402
 H 2.01670 -2.66738 1.09839
 H 2.47037 -0.34138 -2.49213
 H 3.45580 -1.34854 -0.44192
 H -4.01365 1.80920 -1.49122

out-TS4'Bn,Bn-d

C -1.97167 0.90319 0.97360
 C -1.92266 1.11320 -0.38794
 H -2.47708 0.02420 1.35111
 H -1.83968 1.72374 1.66480
 B -0.26283 3.02916 -0.35579
 C 0.83618 3.29524 -1.49716
 H 1.63780 3.95232 -1.14132
 H 1.30334 2.36577 -1.85001
 H 0.37760 3.78111 -2.36705
 C -0.91529 4.31504 0.35128
 H -0.15132 4.90747 0.86822
 H -1.38344 4.96572 -0.39671
 H -1.68735 4.06061 1.08793
 C 0.30137 0.91922 0.84593
 O 0.40388 2.19043 0.80063
 H 0.31114 0.34537 -0.08542
 C 0.72202 0.21995 2.10082
 H 0.28912 -0.78026 2.15832
 H 0.44299 0.80642 2.97796
 H 1.81605 0.12016 2.08854
 O -1.33418 2.12554 -0.97303
 C -2.32006 0.05862 -1.40983
 C -3.13554 -1.12824 -0.89531
 H -3.31654 -1.80440 -1.74200
 O -1.11985 -0.49844 -1.96566
 H -2.89309 0.57769 -2.18885
 O -4.33817 -0.72171 -0.26841
 C -5.41315 -0.45485 -1.16656
 H -5.96330 -1.38439 -1.38004
 H -5.02608 -0.08924 -2.13065
 C -6.33440 0.58458 -0.57359
 C -7.71135 0.52684 -0.81033
 C -5.81385 1.64826 0.17330
 C -8.55788 1.52248 -0.31997

H -8.12512 -0.30250 -1.37934
 C -6.65993 2.63962 0.66892
 H -4.74778 1.68285 0.37238
 C -8.03359 2.58203 0.42168
 H -9.62591 1.46510 -0.50974
 H -6.24578 3.45916 1.24937
 H -8.69112 3.35500 0.80883
 C -0.70798 0.08117 -3.21484
 H 0.22930 -0.43212 -3.45418
 H -0.49508 1.14683 -3.08509
 C -1.73513 -0.13584 -4.30380
 C -2.25832 0.93988 -5.02759
 C -2.20872 -1.42891 -4.56792
 C -3.22866 0.72921 -6.01082
 H -1.90916 1.94676 -4.81372
 C -3.18077 -1.64138 -5.54309
 H -1.81428 -2.26238 -3.99332
 C -3.69197 -0.56079 -6.26895
 H -3.62812 1.57314 -6.56552
 H -3.54014 -2.64734 -5.74043
 H -4.44984 -0.72576 -7.02919
 H -2.55151 -1.68152 -0.15321

in-TS4'Bn,Bn-a

C -1.86730 0.77769 0.95740
 C -1.87934 1.08290 -0.39801
 H -2.34483 -0.14571 1.26956
 H -1.80624 1.55735 1.70304
 B -0.20873 3.00303 -0.29698
 C 0.93563 3.17775 -1.41106
 H 1.75358 3.80938 -1.04607
 H 1.36800 2.21411 -1.71282
 H 0.53241 3.65047 -2.31433
 C -0.90753 4.32917 0.27708
 H -0.17541 4.97208 0.77968
 H -1.35967 4.91394 -0.53252
 H -1.70154 4.10799 1.00178
 C 0.30864 0.94205 0.98097
 O 0.35956 2.22741 0.91881
 H 0.44164 0.35754 0.06951
 C 0.71095 0.29623 2.27062
 H 0.34860 -0.73067 2.32714
 H 0.35865 0.88181 3.12211
 H 1.80770 0.26224 2.30386
 O -1.28755 2.09546 -0.94306
 C -2.47168 0.11637 -1.42941
 C -1.34850 -0.52086 -2.26581
 H -1.78098 -1.24956 -2.96504
 O -3.27427 0.79346 -2.37489
 H -3.05300 -0.65348 -0.89864
 O -0.33486 -1.09838 -1.45845
 C -0.66070 -2.35811 -0.88065
 H -0.67858 -3.12811 -1.67024
 H -1.65967 -2.34530 -0.42258
 C 0.36998 -2.68787 0.17208
 C -0.00380 -3.34153 1.35094
 C 1.71282 -2.33811 -0.01698
 C 0.94739 -3.64364 2.32776
 H -1.04569 -3.60825 1.51140
 C 2.66181 -2.63096 0.96210
 H 1.99970 -1.81784 -0.92465
 C 2.28255 -3.28485 2.13692
 H 0.64295 -4.14783 3.24020
 H 3.69890 -2.34729 0.80839
 C 3.02216 -3.51038 2.89931
 C -4.45317 1.41037 -1.84812
 H -4.30298 1.65893 -0.78703
 H -5.29862 0.70851 -1.90156
 C -4.74412 2.67207 -2.62200
 C -6.04197 2.97675 -3.03991
 C -3.70551 3.57541 -2.88625
 C -6.30803 4.17580 -3.70525
 H -6.84924 2.27406 -2.84682
 C -3.97072 4.76848 -3.55526
 H -2.69857 3.32497 -2.56908
 C -5.27238 5.07367 -3.96415
 H -7.32052 4.40253 -4.02694
 H -3.16054 5.46342 -3.75709
 H -5.47619 6.00479 -4.48517
 H -0.87403 0.28072 -2.83562

out-TS4'Bn,Bn-e

C -1.95218 0.87742 0.88358
 C -1.83354 1.09202 -0.46781
 H -2.49450 -0.00186 1.20685
 H -1.80010 1.66825 1.60249
 B -0.13844 2.97843 -0.40896
 C 1.04578 3.19829 -1.46873
 H 1.83433 3.84417 -1.06647
 H 1.51260 2.25216 -1.77510
 H 0.65990 3.67774 -2.37604
 C -0.83460 4.28764 0.20547
 H -0.11264 4.87461 0.78525
 H -1.21457 4.93042 -0.59573
 H -1.67800 4.05711 0.68863
 C 0.38747 0.93517 0.95427
 O 0.44863 2.19771 0.84474
 H 0.46276 0.31054 0.06119
 C 0.70105 0.30328 2.27002
 H 0.20068 -0.65938 2.37080
 H 0.42575 0.97447 3.08533
 H 1.78380 0.12346 2.31617
 O -1.14976 2.04138 -1.05613
 C -2.45432 0.12800 -1.47759
 C -3.94431 0.46665 -1.69511
 H -4.31296 -0.11626 -2.55378
 O -2.44251 -1.23320 -1.07071
 H -1.89695 0.24779 -2.41611
 O -4.20091 1.84392 -1.84051
 C -3.73119 2.41677 -3.06022
 H -4.22232 1.93590 -3.92182
 H -2.64740 2.26048 -3.15923
 C -4.01065 3.89844 -3.04318
 C -4.40705 4.56654 -4.20506
 C -3.81612 4.63093 -1.86606
 C -4.59766 5.94994 -4.19727
 H -4.56913 4.00374 -5.12142
 C -4.01196 6.01092 -1.85578
 H -3.51532 4.10852 -0.96597
 C -4.40041 6.67555 -3.02191
 H -4.90677 6.45758 -5.10661
 H -3.85646 6.56827 -0.93646
 H -4.55114 7.75125 -3.01319
 C -1.20176 -1.91383 -1.24432
 H -0.47521 -1.27579 -1.76482
 H -1.39335 -2.77648 -1.89859
 C -0.61112 -2.40554 0.06075
 C -1.43250 -2.71070 1.15133
 C 0.76720 -2.62611 0.16458
 C -0.88333 -3.22645 2.32609
 H -2.49961 -2.53460 1.06928
 C 1.31745 -3.14947 1.33618
 H 1.41522 -2.38952 -0.67654
 C 0.49271 -3.45114 2.42131
 H -1.53067 -3.45584 3.16754
 H 2.38901 -3.31312 1.40328
 H 0.91851 -3.85355 3.33550
 H -4.48803 0.14394 -0.80235

out-TS4'Bn,Bn-f

C -1.98097 0.94053 0.90360
 C -1.83703 1.10497 -0.44807
 H -2.61487 0.13443 1.24590
 H -1.78892 1.74496 1.59668
 B -0.16179 2.99485 -0.40542
 C 1.01466 3.30122 -1.45017
 H 1.77766 3.96000 -1.02046
 H 1.51600 2.38645 -1.79338
 H 0.61368 3.80168 -2.33959
 C -0.91187 4.25274 0.25574
 H -0.21504 4.87216 0.83209
 H -1.33338 4.88835 -0.53298
 H -1.73640 3.97204 0.92088
 C 0.41731 0.93189 0.89911
 O 0.47963 2.19256 0.83055
 H 0.43393 0.34236 -0.02260
 C 0.77287 0.24878 2.17962
 H 0.31582 -0.74091 2.23686
 H 0.46879 0.85741 3.03272

H	1.86421	0.12488	2.21579
O	-1.12548	2.03087	-1.05835
C	-2.36462	0.09051	-1.45631
C	-3.24390	0.72001	-2.55308
H	-2.66678	1.52977	-3.02003
O	-3.07399	-0.98081	-0.85496
H	-1.48006	-0.28732	-1.99554
O	-4.52384	1.16188	-2.15105
C	-4.58056	2.39718	-1.44509
H	-5.39208	2.97964	-1.90315
H	-3.65361	2.97104	-1.58023
C	-4.86536	2.22448	0.03490
C	-4.65106	3.29484	0.91050
C	-5.35117	1.01505	0.53802
C	-4.90561	3.15535	2.27446
H	-4.26003	4.23428	0.52718
C	-5.60598	0.87516	1.90330
H	-5.48037	0.18148	-0.14227
C	-5.38295	1.94171	2.77601
H	-4.72396	3.98989	2.94590
H	-5.97497	-0.07228	2.28696
H	-5.57793	1.82958	3.83881
C	-1.64151	-2.82344	-1.61397
C	-0.31069	-3.24934	-1.58218
C	-2.42150	-3.10722	-2.74268
C	0.23332	-3.96188	-2.65334
H	0.30512	-3.02144	-0.71481
C	-1.87880	-3.81047	-3.81642
H	-3.44947	-2.75847	-2.77091
C	-0.55007	-4.24275	-3.77293
H	1.26907	-4.28684	-2.61712
H	-2.49087	-4.02280	-4.68824
H	-0.12754	-4.79045	-4.61008
C	-2.24935	-2.07039	-0.44796
H	-2.91438	-2.72443	0.12662
H	-1.45634	-1.72798	0.23397
H	-3.42504	-0.05899	-3.29915

out-TS4'Bn,Bn-g

C	-2.29606	0.97064	0.88281
C	-1.88689	0.83044	-0.43582
H	-3.11771	0.36309	1.24138
H	-2.14950	1.90604	1.40205
B	0.14627	2.37017	-0.26911
C	1.56972	2.08526	-0.95309
H	2.35641	2.71122	-0.51657
H	1.87470	1.03735	-0.84210
H	1.53641	2.30505	-2.02732
C	-0.39597	3.88465	-0.28226
H	0.24557	4.53043	0.32860
H	-0.39020	4.29433	-1.29967
H	-1.41903	3.97743	0.10334
C	-0.13331	0.77307	1.59488
O	0.20972	1.95034	1.23765
H	0.04847	-0.05896	0.92005
C	-0.24638	0.48492	3.05659
H	-0.86752	-0.39357	3.23388
H	-0.63789	1.35117	3.59318
H	0.76053	0.26392	3.43501
O	-0.87184	1.45372	-0.95621
C	-2.64821	-0.02522	-1.45832
C	-3.40058	-1.27682	-0.96751
H	-4.00389	-1.03407	-0.08198
O	-1.88508	-0.44659	-2.57090
H	-3.44688	0.66152	-1.79081
O	-2.61870	-2.43656	-0.75868
C	-2.03702	-2.63504	0.51647
H	-2.28124	-3.66060	0.82793
H	-2.48474	-1.96284	1.26338
C	-0.52991	-2.46097	0.52430
C	0.17968	-2.70458	1.70810
C	0.16252	-2.04250	-0.61556
C	1.55803	-2.50184	1.76337
H	-0.35224	-3.04366	2.59502
C	1.54526	-1.84269	-0.55878
H	-0.39030	-1.84221	-1.52567
C	2.24566	-2.06288	0.62781
H	2.09533	-2.68484	2.68968
H	2.07164	-1.50022	-1.44457

H	3.31788	-1.89671	0.66945
C	-2.63278	1.46563	-3.94617
C	-2.61554	2.79576	-3.50985
C	-3.73354	1.00453	-4.68114
C	-3.67129	3.65593	-3.81820
H	-1.77764	3.14761	-2.91582
C	-4.79047	1.86030	-4.98761
H	-3.75568	-0.03151	-5.00990
C	-4.75930	3.19009	-4.55781
H	-3.64520	4.68652	-3.47629
H	-5.63587	1.49430	-5.56327
H	-5.58100	3.85850	-4.79843
C	-1.51539	0.52071	-3.57662
H	-1.24121	-0.09777	-4.43701
H	-0.63565	1.07814	-3.24942
H	-4.08854	-1.54219	-1.77505

out-TS4'Bn,Bn-h

C	-1.98105	0.94073	0.90353
C	-1.83713	1.10506	-0.44815
H	-2.61503	0.13472	1.24591
H	-1.78892	1.74520	1.59656
B	-0.16170	2.99478	-0.40566
C	1.01477	3.30095	-1.45046
H	1.77784	3.95968	-1.02081
H	1.51601	2.38610	-1.79361
H	0.61382	3.80139	-2.33991
C	-0.91165	4.25278	0.25541
H	-0.21474	4.87218	0.83170
H	-1.33310	4.88838	-0.53335
H	-1.73619	3.97222	0.92058
C	0.41722	0.93186	0.89901
O	0.47966	2.19251	0.83035
H	0.43377	0.34225	-0.02266
C	0.77274	0.24880	2.17956
H	0.31559	-0.74083	2.23688
H	0.46873	0.85752	3.03262
H	1.86407	0.12481	2.21572
O	-1.12549	2.03084	-1.05852
C	-2.36483	0.09058	-1.45630
C	-3.24409	0.72009	-2.55309
H	-2.66690	1.52977	-3.02011
O	-3.07430	-0.98063	-0.85486
H	-1.48033	-0.28737	-1.99553
O	-4.52398	1.16210	-2.15105
C	-4.58056	2.39745	-1.44518
H	-5.39204	2.97996	-1.90325
H	-3.65355	2.97121	-1.58037
C	-4.86535	2.22488	0.03483
C	-4.65093	3.29528	0.91035
C	-5.35126	1.01553	0.53805
C	-4.90547	3.15591	2.27434
H	-4.25982	4.23466	0.52697
C	-5.60605	0.87575	1.90334
H	-5.48055	0.18193	-0.14218
C	-5.38291	1.94234	2.77598
H	-4.72373	3.99047	2.94571
H	-5.97513	-0.07162	2.28708
H	-5.57787	1.83030	3.83878
C	-2.24975	-2.07026	-0.44779
H	-2.91483	-2.72420	0.12684
H	-1.45669	-1.72787	0.23409
C	-1.64200	-2.82345	-1.61376
C	-0.31122	-3.24948	-1.58196
C	-2.42203	-3.10724	-2.74244
C	0.23270	-3.96215	-2.65308
H	0.30462	-3.02156	-0.71462
C	-1.87943	-3.81061	-3.81614
H	-3.44997	-2.75839	-2.77067
C	-0.55074	-4.24302	-3.77264
H	1.26842	-4.28721	-2.61686
H	-2.49153	-4.02296	-4.68793
H	-0.12828	-4.79083	-4.60975
H	-3.42533	-0.05895	-3.29910

in-TS5Bn,Bn-a

C	-0.96671	-1.24689	1.38662
C	-0.69149	-0.25822	2.30081
H	-0.18847	-1.93866	1.09714

H	-1.98782	-1.51527	1.15762
B	-2.67091	1.31380	1.84719
C	-4.07761	0.84133	2.45183
H	-4.20059	1.19918	3.48070
H	-4.17676	-0.25141	2.47098
H	-4.91478	1.23718	1.86440
C	-2.37864	2.89631	1.76474
H	-2.32932	3.33581	2.76777
H	-3.16161	3.42698	1.21074
H	-1.41942	3.10959	1.27048
C	-1.47405	0.44618	-0.12960
O	-2.60097	0.72576	0.39524
H	-0.58145	0.98236	0.18181
C	-1.43808	-0.24914	-1.44880
H	-0.50260	-0.79801	-1.56612
H	-1.46449	0.52145	-2.23142
H	-2.29728	-0.91117	-1.57011
O	-1.51049	0.70152	2.64985
C	0.69682	-0.07154	2.94686
C	1.29904	1.24910	2.44557
H	0.67870	2.08153	2.80309
O	1.62816	-1.06600	2.53616
O	1.32245	1.22459	1.02727
C	1.75913	2.44171	0.42659
H	2.84155	2.57002	0.58727
H	1.24848	3.30257	0.88395
C	1.42721	2.35145	-1.04139
C	0.42275	3.14607	-1.60272
C	2.06849	1.39587	-1.84063
C	0.06968	2.99840	-2.94648
H	-0.09391	3.87410	-0.98290
C	1.71458	1.24229	-3.17993
H	2.83613	0.76562	-1.40046
C	0.71439	2.04541	-3.73650
H	-0.71037	3.62285	-3.37181
H	2.21713	0.49839	-3.79123
H	0.44026	1.92779	-4.78077
C	1.51129	-2.37592	3.06905
H	0.46028	-2.63323	3.26138
H	2.04328	-2.44942	4.03003
C	2.08899	-3.36510	2.07874
C	2.28346	-4.69608	2.46790
C	2.40433	-2.98383	0.77032
C	2.77653	-5.63444	1.56312
H	2.04682	-4.99899	3.48570
C	2.90054	-3.92494	-0.13509
H	2.26436	-1.94822	0.48068
C	3.08658	-5.25083	0.25548
H	2.92168	-6.66396	1.87780
H	3.14435	-3.61811	-1.14854
H	3.47297	-5.98076	-0.44989
H	2.31602	1.35066	2.85176
C	0.55267	0.00178	4.47724
H	0.13958	-0.92710	4.87726
H	1.53207	0.17188	4.93403
H	-0.12549	0.81154	4.74952

out-TS5Bn,Bn-a

C	-0.98785	-1.18168	1.46021
C	-0.63608	-0.14297	2.29270
H	-0.26076	-1.96065	1.27492
H	-2.02284	-1.40292	1.24641
B	-2.65002	1.34105	1.85760
C	-3.93561	0.62094	2.49462
H	-4.09943	0.97886	3.51776
H	-3.84353	-0.47083	2.54334
H	-4.83963	0.85018	1.91875
C	-2.65073	2.94300	1.78887
H	-2.64624	3.36910	2.79892
H	-3.53943	3.32612	1.27490
H	-1.76813	3.33837	1.26768
C	-1.44619	0.46382	-0.15455
O	-2.55735	0.78351	0.36355
H	-0.54969	1.02819	0.11364
C	-1.43305	-0.30141	-1.43846
H	-0.48760	-0.83045	-1.56996
H	-1.54539	0.41191	-2.26675
H	-2.26933	-1.00154	-1.47426
O	-1.36792	0.91425	2.54994
C	0.77658	-0.02155	2.88887

C	1.53280	1.07032	2.09480
H	1.66161	0.70289	1.06383
O	1.52875	-1.21241	2.65120
O	2.77309	1.46316	2.64375
C	3.88367	0.58686	2.42307
H	4.72260	1.23884	2.14454
H	3.68591	-0.08727	1.58189
C	4.25926	-0.21641	3.65027
C	4.57342	-1.57412	3.55344
C	4.31350	0.40507	4.90427
C	4.92302	-2.30683	4.68956
H	4.50786	-2.07425	2.59220
C	4.65786	-0.32405	6.04208
H	4.05933	1.45816	4.98149
C	4.96317	-1.68427	5.93775
H	5.13836	-3.36713	4.59723
H	4.68683	0.16734	7.01055
H	5.22709	-2.25359	6.82438
C	1.33197	-2.30878	3.53321
H	0.25707	-2.47685	3.70087
H	1.79850	-2.10613	4.50590
C	1.94888	-3.54944	2.93030
C	2.23595	-3.64020	1.56472
C	2.23045	-4.64418	3.75663
C	2.79263	-4.80675	1.03497
H	2.04226	-2.78347	0.92935
C	2.78017	-5.81105	3.22820
H	2.02757	-4.57616	4.82274
C	3.06446	-5.89613	1.86270
H	3.01701	-4.86156	-0.02665
H	2.99479	-6.65108	3.88260
H	3.49903	-6.80207	1.45065
H	0.90970	1.96854	2.07577
C	0.68595	0.36028	4.37309
H	0.20160	1.33292	4.46460
H	0.09053	-0.36318	4.93530
H	1.68789	0.41331	4.79730

out-TS5Bn,Bn-b

C	-0.98494	-1.14972	1.29785
C	-0.64797	-0.17778	2.20562
H	-0.23448	-1.88169	1.03513
H	-2.01724	-1.36886	1.06906
B	-2.71338	1.27685	1.96630
C	-3.97552	0.45308	2.51792
H	-4.14519	0.68882	3.57513
H	-3.85322	-0.63413	2.44375
H	-4.88834	0.72049	1.97318
C	-2.76288	2.87608	2.07412
H	-2.76919	3.18759	3.12532
H	-3.66352	3.28783	1.60506
H	-1.89260	3.35174	1.60182
C	-1.49854	0.67122	-0.14314
O	-2.61246	0.89233	0.41446
H	-0.61355	1.22000	0.18866
C	-1.46680	0.04933	-1.50125
H	-0.51017	-0.44395	-1.68166
H	-1.58822	0.84562	-2.24886
H	-2.28973	-0.65788	-1.61680
O	-1.41298	0.81743	2.59692
C	0.75603	-0.07710	2.81172
C	1.26793	1.37948	2.67991
H	1.19359	1.69506	1.63053
O	1.61427	-0.92032	2.03572
O	2.60580	1.49018	3.14337
C	3.58926	1.50190	2.11673
H	3.60890	2.49229	1.63088
H	3.34378	0.76117	1.34382
C	4.95136	1.17850	2.68539
C	6.03751	1.05142	1.81060
C	5.15084	0.96239	4.05162
C	7.29819	0.70377	2.28939
H	5.88767	1.20166	0.74417
C	6.41442	0.60735	4.53241
H	4.31121	1.06753	4.72888
C	7.49046	0.47436	3.65473
H	8.12831	0.59953	1.59677
H	6.55562	0.43671	5.59599
H	8.47134	0.19659	4.02921
C	2.69429	-1.60056	2.67595

H	2.31135	-2.46584	3.23843
C	3.21344	-0.94773	3.38243
C	3.66849	-2.06680	1.61944
C	3.23486	-2.41953	0.33578
C	5.02900	-2.17074	1.93060
C	4.14636	-2.87514	-0.61686
H	2.18420	-2.31684	0.08628
C	5.93971	-2.63197	0.97980
H	5.38332	-1.86140	2.90989
C	5.50135	-2.98686	-0.29669
H	3.79909	-3.14258	-1.61108
H	6.99380	-2.69350	1.23364
H	6.21062	-3.34000	-1.03976
H	0.64160	2.04627	3.27629
C	0.65317	-0.47355	4.29349
H	0.39396	-1.53052	4.39316
H	1.59144	-0.27513	4.81518
H	-0.13535	0.12062	4.76028

out-TS5Bn,Bn-c

C	-0.96098	-1.18254	1.39411
C	-0.63399	-0.17267	2.26721
H	-0.21391	-1.93473	1.18433
H	-1.99012	-1.40458	1.15489
B	-2.67586	1.29088	1.88988
C	-3.94618	0.51222	2.48710
H	-4.12106	0.81897	3.52496
H	-3.82836	-0.57801	2.48679
H	-4.85380	0.74666	1.91902
C	-2.71498	2.89403	1.89382
H	-2.72434	3.27312	2.92248
H	-3.61065	3.27968	1.39409
H	-1.83980	3.33311	1.39560
C	-1.45191	0.53675	-0.16096
O	-2.56947	0.80651	0.36834
H	-0.56673	1.10059	0.14347
C	-1.41651	-0.16828	-1.47796
H	-0.46312	-0.67915	-1.62305
H	-1.52946	0.58061	-2.27425
H	-2.24376	-0.87588	-1.55399
O	-1.38600	0.86379	2.56139
C	0.75667	-0.04878	2.90340
C	1.41087	1.25500	2.38010
H	1.43968	1.22298	1.28218
O	1.53639	-1.15907	2.43559
O	2.71689	1.42189	2.91011
C	3.77503	1.06467	2.03056
H	3.97892	1.90044	1.33962
H	3.49031	0.19848	1.41884
C	5.02010	0.72980	2.82087
C	6.07076	0.04993	2.19253
C	5.14688	1.08152	4.16846
C	7.22949	-0.27291	2.89722
H	5.97727	-0.23549	1.14693
C	6.30495	0.75193	4.87639
H	4.33051	1.60232	4.65557
C	7.34916	0.07579	4.24476
H	8.03464	-0.80441	2.39810
H	6.38961	1.02577	5.92424
H	8.24837	-0.18081	4.79701
C	2.56995	-1.69599	3.25828
H	3.08728	-0.91243	3.81736
H	3.30306	-2.10279	2.55023
C	2.12061	-2.79962	4.19514
C	0.92992	-3.50158	3.98705
C	2.93899	-3.14972	5.27554
C	0.56240	-4.53737	4.84780
H	0.28628	-3.21399	3.16277
C	2.57711	-4.19039	6.13067
H	3.86164	-2.59973	5.44879
C	1.38537	-4.88763	5.91946
H	-0.36971	-5.07015	4.68148
H	3.21937	-4.45037	6.96739
H	1.09822	-5.69318	6.58895
H	0.80398	2.11191	2.68404
C	0.59301	0.01789	4.43030
H	0.20162	-0.92265	4.81991
H	1.54835	0.23706	4.90984
H	-0.10742	0.81913	4.67085

out-TS5Bn,Bn-d

C	-0.91436	-0.97833	1.20567
C	-0.66492	-0.12394	2.26328
H	-0.13588	-1.65646	0.88100
H	-1.92223	-1.24220	0.92384
B	-2.84875	1.13809	2.10446
C	-3.98470	0.07518	2.50628
H	-4.22817	0.18381	3.56808
H	-3.70146	-0.97169	2.34135
H	-4.90203	0.25767	1.93493
C	-3.16177	2.67440	2.42571
H	-3.28209	2.81358	3.50626
H	-4.09592	2.99416	1.95026
H	-2.36846	3.35359	2.08746
C	-1.53764	0.90934	-0.03016
O	-2.67713	0.99146	0.51627
H	-0.70211	1.48143	0.38203
C	-1.44453	0.46727	-1.45565
H	-0.44819	0.08518	-1.68492
H	-1.63522	1.33658	-2.10003
H	-2.20137	-0.28900	-1.67059
O	-1.49915	0.78050	2.70324
C	0.69055	-0.14017	2.99918
C	0.67119	-1.24086	4.10717
H	0.40591	-2.19981	3.63648
O	0.92718	1.06915	3.70178
O	-0.12954	-0.95480	5.22179
C	-1.51470	-1.27735	5.13907
H	-1.69352	-2.24308	5.63691
H	-1.83110	-1.39245	4.09447
C	-2.34121	-0.19088	5.78716
C	-3.63726	-0.46936	6.23405
C	-1.84342	1.11104	5.89472
C	-4.43694	0.54439	6.76331
H	-4.02729	-1.48230	6.16068
C	-2.63943	2.12145	6.43484
H	-0.83913	1.31634	5.54557
C	-3.93909	1.84524	6.86455
H	-5.44412	0.31745	7.10132
H	-2.23713	3.12692	6.51897
H	-4.55807	2.63493	7.28090
C	1.16989	2.23459	2.91164
H	0.41774	2.31257	2.11483
H	2.16090	2.18476	2.43856
C	1.07987	3.44155	3.80861
C	2.21525	4.18439	4.14120
C	-0.16431	3.82381	4.32671
C	2.11327	5.30051	4.97531
H	3.18481	3.88820	3.74821
C	-0.26828	4.93677	5.15825
H	-1.04123	3.23910	4.07705
C	0.87094	5.67847	5.48477
H	3.00265	5.87083	5.22749
H	-1.23961	5.23060	5.54602
H	0.78914	6.54685	6.13213
H	1.69497	-1.31458	4.48832
C	1.86122	-0.47383	2.05207
H	2.79767	-0.26912	2.57717
H	1.85981	-1.52760	1.76228
H	1.83289	0.12525	1.13874

in-TS5Bn,Bn-b

C	-0.97232	-1.16749	1.36452
C	-0.65302	-0.17017	2.27383
H	-0.21465	-1.91534	1.15953
H	-1.99879	-1.45506	1.18957
B	-2.69778	1.28551	1.86020
C	-3.98480	0.59732	2.53112
H	-4.12232	0.95000	3.55987
H	-3.91356	-0.49728	2.56689
H	-4.89516	0.84779	1.97386
C	-2.64586	2.89073	1.81588
H	-2.60194	3.30791	2.82872
H	-3.53459	3.30531	1.32621
H	-1.76568	3.25510	1.27048
C	-1.47230	0.45064	-0.11102
O	-2.61140	0.73587	0.40233
H	-0.60215	1.04092	0.16855
C	-1.44935	-0.21981	-1.44768

H -0.49759 -0.72776 -1.61346
H -1.55094 0.55982 -2.21474
H -2.27927 -0.92189 -1.54757
O -1.41772 0.82898 2.58784
C 0.76666 -0.10618 2.88437
C 1.79847 0.13704 1.76795
H 2.79372 0.26400 2.21970
O 1.14802 -1.39508 3.37413
O 1.40361 1.28612 1.04252
C 2.19683 1.56734 -0.10643
H 2.47390 0.63499 -0.62169
H 3.13400 2.05912 0.20184
C 1.38769 2.44472 -1.03159
C 1.33845 2.18613 -2.40457
C 0.63600 3.50594 -0.50941
C 0.55308 2.97629 -3.24758
H 1.90792 1.35682 -2.81711
C -0.15879 4.28636 -1.34708
H 0.65163 3.69137 0.55946
C -0.20099 4.02474 -2.71931
H 0.52204 2.76404 -4.31231
H -0.75184 5.09297 -0.92704
H -0.82226 4.63184 -3.37094
C 0.41437 -1.86734 4.50879
H -0.65743 -1.65875 4.37431
H 0.74078 -1.35265 5.42226
C 0.63830 -3.35263 4.62935
C 1.32084 -3.89687 5.72012
C 0.15893 -4.20965 3.62988
C 1.51741 -5.27645 5.81911
H 1.70153 -3.23788 6.49632
C 0.35589 -5.58535 3.72329
H -0.37093 -3.78601 2.78161
C 1.03609 -6.12259 4.82044
H 2.04817 -5.68731 6.67307
H -0.02256 -6.24112 2.94431
H 1.18836 -7.19547 4.89473
H 1.83350 -0.74692 1.11536
C 0.87284 0.98976 3.94736
H 0.08594 0.90512 4.69846
H 1.84979 0.91493 4.43351
H 0.77492 1.96746 3.47401

in-TS5Bn,Bn-c

C -1.05407 -1.16343 1.43224
C -0.67578 -0.15873 2.30171
H -0.35341 -1.95364 1.19924
H -2.09865 -1.37984 1.26120
B -2.67891 1.33471 1.86590
C -3.98191 0.61266 2.46826
H -4.17449 0.96585 3.48841
H -3.89471 -0.47901 2.52371
H -4.87058 0.84400 1.86959
C -2.66469 2.94105 1.87220
H -2.59259 3.32120 2.89845
H -3.58168 3.35106 1.43410
H -1.81911 3.35607 1.30785
C -1.38855 0.46632 -0.07444
O -2.52553 0.82899 0.38600
H -0.49011 1.01379 0.22401
C -1.35959 -0.25330 -1.38709
H -0.41610 -0.78463 -1.52379
H -1.45375 0.49123 -2.18927
H -2.20074 -0.94462 -1.46422
O -1.41592 0.87137 2.60053
C 0.76185 -0.01225 2.83671
C 0.64824 0.47103 4.30049
H 1.64330 0.57252 4.75266
O 1.32421 0.96888 1.93935
O -0.10241 -0.51453 5.00031
C -1.22302 -0.01052 5.72743
H -1.73138 0.75582 5.12477
H -0.89385 0.46247 6.66538
C -2.18220 -1.14002 6.01127
C -2.79751 -1.26042 7.26025
C -2.51090 -2.05203 4.99983
C -3.73630 -2.26717 7.49652
H -2.54126 -0.56308 8.05421
C -3.44163 -3.06169 5.23618
H -2.02440 -1.96681 4.03417

C -4.06033 -3.17084 6.48460
H -4.20690 -2.34875 8.47218
H -3.68809 -3.76393 4.44463
H -4.78724 -3.95709 6.66703
C 2.48753 1.68382 2.34442
H 3.00211 1.93442 1.40831
H 3.17435 1.04679 2.91836
C 2.18466 2.95812 3.11119
C 3.15273 3.52489 3.94652
C 0.95019 3.59912 2.96211
C 2.89411 4.72024 4.61936
H 4.11206 3.02829 4.07644
C 0.68717 4.78822 3.64193
H 0.18933 3.13881 2.34338
C 1.65931 5.35477 4.46930
H 3.65210 5.14951 5.26838
H -0.28076 5.26721 3.52553
H 1.45450 6.28039 4.99927
H 0.15988 1.44563 4.32639
C 1.57925 -1.30258 2.77401
H 1.70192 -1.63713 1.74162
H 2.57565 -1.12995 3.19119
H 1.09772 -2.08477 3.36431

in-TS5Bn,Bn-d

C -0.94288 -1.13032 1.35463
C -0.63045 -0.14548 2.27714
H -0.18325 -1.87703 1.15650
H -1.96791 -1.40538 1.15576
B -2.67972 1.29131 1.87219
C -3.93208 0.52486 2.52830
H -4.09514 0.86415 3.55800
H -3.80353 -0.56441 2.56012
H -4.85052 0.73002 1.96613
C -2.72438 2.89636 1.86777
H -2.64231 3.29100 2.88829
H -3.66906 3.26492 1.45198
H -1.91405 3.33654 1.27431
C -1.44607 0.48194 -0.12574
O -2.57663 0.77974 0.39881
H -0.56434 1.07272 0.12907
C -1.45663 -0.23025 -1.44228
H -0.49961 -0.71973 -1.63141
H -1.62228 0.51503 -2.23222
H -2.27045 -0.95679 -1.48363
O -1.38155 0.87248 2.58341
C 0.77220 -0.08600 2.90824
C 1.75334 0.61230 1.92091
H 2.65592 0.91529 2.47288
O 1.34673 -1.39416 2.99584
O 1.22391 1.69343 1.17976
C 1.06424 2.93502 1.86437
H 1.92808 3.09506 2.53098
H 0.15920 2.91628 2.48135
C 0.97561 4.05129 0.85120
C 0.21094 5.18918 1.13162
C 1.67835 3.98309 -0.35704
C 0.15799 6.24855 0.22498
H -0.35569 5.24006 2.05746
C 1.61872 5.03796 -1.26771
H 2.25714 3.09293 -0.57906
C 0.86173 6.17530 -0.97815
H -0.44262 7.12412 0.45349
H 2.16443 4.97250 -2.20485
H 0.81544 6.99583 -1.68824
C 0.76504 -2.28980 3.95322
H -0.32825 -2.19246 3.95424
H 1.12762 -2.05025 4.96206
C 1.16272 -3.69012 3.56635
C 2.41366 -4.19733 3.93454
C 0.30719 -4.48492 2.79526
C 2.80292 -5.47817 3.54302
H 3.08361 -3.58201 4.52942
C 0.69139 -5.76791 2.40403
H -0.66339 -4.09310 2.50257
C 1.94094 -6.26650 2.77738
H 3.77540 -5.86255 3.83672
H 0.01647 -6.37808 1.81078
H 2.24098 -7.26574 2.47543
H 2.03770 -0.14168 1.18309

C 0.73838 0.60150 4.28002
H 0.02545 0.11716 4.95139
H 1.73616 0.54786 4.72475
H 0.43881 1.64418 4.19387

in-TS5Bn,Bn-e

C 2.71955 2.01225 3.63474
C 3.31481 1.00216 2.89688
H 1.76657 1.82954 4.11177
H 3.32459 2.80124 4.05852
B 5.08985 2.46478 1.78635
C 6.26678 2.86802 2.80077
H 7.06954 2.12165 2.78557
H 5.91790 2.95392 3.83826
H 6.70993 3.83251 2.52583
C 5.47504 2.24735 0.23925
H 6.17545 1.41243 0.12265
H 5.94793 3.13924 -0.18767
H 4.58941 2.01702 -0.36889
C 2.76020 3.28218 1.82488
O 4.00989 3.57617 1.89133
H 2.43674 2.47029 1.17788
C 1.76647 4.36582 2.09859
H 0.79249 3.94400 2.35165
H 1.64632 4.94544 1.17336
H 2.11678 5.03119 2.89002
O 4.43009 1.14251 2.24334
C 2.64738 -0.36590 2.63429
C 2.51268 -0.53629 1.10977
H 3.51518 -0.48870 0.66988
O 3.52344 -1.45027 2.98714
O 1.69267 0.52092 0.63048
C 1.65432 0.65354 -0.78979
H 1.04058 -0.15236 -1.22304
H 2.66640 0.56694 -1.21020
C 1.07316 2.01283 -1.08963
C 1.85289 3.01898 -1.66873
C -0.23980 2.30742 -0.69900
C 1.32878 4.29963 -1.86180
H 2.87879 2.80504 -1.95510
C -0.76384 3.58523 -0.88581
H -0.84061 1.53203 -0.23223
C 0.02046 4.58524 -1.46895
H 1.94479 5.07241 -2.31192
H -1.78236 3.80347 -0.57806
H -0.38781 5.58084 -1.61607
C 4.37952 -1.31501 4.12645
H 5.03545 -0.44360 4.01961
H 5.01060 -2.20840 4.07700
C 3.64827 -1.27154 5.45083
C 2.85234 -2.35495 5.84582
C 3.72917 -0.15113 6.28275
C 2.14816 -2.31693 7.04712
H 2.77764 -3.22064 5.19327
C 3.02817 -0.11034 7.49055
H 4.33437 0.69732 5.97577
C 2.23453 -1.19186 7.87332
H 1.53268 -3.16199 7.34233
H 3.09866 0.76667 8.12759
H 1.68621 -1.16126 8.81044
H 2.06998 -1.51898 0.89101
C 1.28280 -0.52843 3.30822
H 0.93614 -1.55032 3.13572
H 1.33752 -0.36772 4.38505
H 0.56130 0.16527 2.86885

out-TS5'Bn,Bn-a

C -2.01883 1.00601 0.94793
C -1.89558 1.14092 -0.42294
H -2.56250 0.16644 1.36051
H -1.89668 1.86101 1.59722
B -0.14516 2.97478 -0.34568
C 1.04440 3.17131 -1.40673
H 1.79053 3.88506 -1.03928
H 1.57122 2.23423 -1.62844
H 0.65458 3.56131 -2.35453
C -0.81670 4.30970 0.24591
H -0.08063 4.89751 0.80658
H -1.18811 4.94220 -0.56890

H	-1.66240	4.11672	0.91744
C	0.22196	0.90919	0.98997
O	0.40117	2.17149	0.88926
H	0.27313	0.28622	0.09273
C	0.52425	0.26061	2.30538
H	0.04691	-0.71809	2.38025
H	0.21101	0.90204	3.13118
H	1.61111	0.11793	2.37606
O	-1.20030	2.07381	-1.00488
C	-2.35514	0.05089	-1.41268
C	-3.38497	-0.90002	-0.78116
H	-2.90119	-1.47389	0.02318
O	-1.12586	-0.67085	-1.63877
O	-3.86204	-1.77810	-1.78343
C	-4.77285	-2.75266	-1.30480
H	-5.63287	-2.25256	-0.82437
H	-4.29908	-3.38131	-0.53271
C	-5.24364	-3.60644	-2.45811
C	-5.60769	-4.93975	-2.24235
C	-5.35518	-3.06809	-3.74535
C	-6.08413	-5.72334	-3.29498
H	-5.51423	-5.36992	-1.24880
C	-5.82188	-3.85394	-4.79916
H	-5.06444	-2.03685	-3.91370
C	-6.19075	-5.18228	-4.57727
H	-6.36182	-6.75779	-3.11463
H	-5.89848	-3.42748	-5.79529
H	-6.55458	-5.79270	-5.39853
C	-0.99238	-1.48823	-2.80575
H	-1.92764	-2.00959	-3.02839
H	-0.26009	-2.25156	-2.51368
C	-0.47944	-0.74332	-4.02232
C	0.22915	0.45397	-3.88523
C	-0.68137	-1.27498	-5.30051
C	0.72939	1.11038	-5.00970
H	0.35021	0.88252	-2.89821
C	-0.17314	-0.62411	-6.42579
H	-1.24323	-2.19944	-5.41687
C	0.53419	0.57163	-6.28328
H	1.26884	2.04529	-4.88663
H	-0.33839	-1.04490	-7.41376
H	0.92338	1.08257	-7.15926
H	-4.21611	-0.32200	-0.34452
C	-2.94552	0.71827	-2.66288
H	-2.23581	1.42457	-3.08722
H	-3.20970	-0.02846	-3.41099
H	-3.85745	1.25553	-2.38354

out-TS5'Bn,Bn-b

C	-1.95031	0.72338	0.94499
C	-1.87885	0.98526	-0.40308
H	-2.43249	-0.18162	1.28892
H	-1.84379	1.51830	1.66862
B	-0.33408	3.01098	-0.28995
C	0.80245	3.34375	-1.37303
H	1.54542	4.05068	-0.98677
H	1.33582	2.44382	-1.70744
H	0.35235	3.79072	-2.26712
C	-1.10108	4.24711	0.38943
H	-0.39664	4.89820	0.92000
H	-1.59356	4.85639	-0.37811
H	-1.87228	3.93692	1.10315
C	0.41013	0.97606	0.96122
O	0.35123	2.23994	0.93213
H	0.50789	0.42507	0.02297
C	0.82096	0.29248	2.22498
H	0.46531	-0.73904	2.24728
H	0.45282	0.84162	3.09316
H	1.91898	0.27673	2.26739
O	-1.28510	2.02586	-0.93400
C	-2.32653	-0.01325	-1.49226
C	-1.04102	-0.47538	-2.22504
H	-0.50366	0.41180	-2.56971
O	-3.07361	0.71019	-2.49053
O	-1.26493	-1.40245	-3.26823
C	-1.61257	-0.85065	-4.55608
H	-2.61756	-0.42228	-4.52070
H	-1.62461	-1.72209	-5.21777
C	-0.62459	0.17650	-5.06026
C	-0.85062	1.54446	-4.85422

C	0.56366	-0.22786	-5.68135
C	0.09066	2.48851	-5.26744
H	-1.75085	1.85645	-4.33334
C	1.50262	0.71368	-6.10193
H	0.75023	-1.28811	-5.83378
C	1.26709	2.07515	-5.89474
H	-0.09106	3.54471	-5.09159
H	2.41721	0.38764	-6.58925
H	1.99955	2.80950	-6.21749
C	-4.47808	0.89827	-2.30875
H	-5.00493	-0.06456	-2.28367
H	-4.78506	1.40765	-3.22874
C	-4.86475	1.73145	-1.10585
C	-4.28823	2.99239	-0.90840
C	-5.80845	1.26367	-0.18583
C	-4.64710	3.76681	0.19214
H	-3.52624	3.33947	-1.59809
C	-6.17399	2.03969	0.91600
H	-6.25946	0.28464	-0.33167
C	-5.59181	3.29296	1.10696
H	-4.18038	4.73497	0.34215
H	-6.90652	1.66370	1.62451
H	-5.86906	3.89769	1.96558
H	-0.41025	-0.99776	-1.49458
C	-3.08345	-1.23122	-0.96616
H	-3.96613	-0.95336	-0.38690
H	-3.37617	-1.85378	-1.81390
H	-2.43013	-1.83031	-0.32638

out-TS5'Bn,Bn-c

C	-1.89458	0.76691	0.96171
C	-1.88623	1.01953	-0.39084
H	-2.38353	-0.13809	1.30007
H	-1.71085	1.54284	1.68892
B	-0.26030	2.98417	-0.42492
C	0.87639	3.20132	-1.53858
H	1.65641	3.89068	-1.19595
H	1.36251	2.25544	-1.81492
H	0.44325	3.62216	-2.45348
C	-1.00021	4.28262	0.16300
H	-0.28783	4.95498	0.65518
H	-1.48139	4.84707	-0.64416
H	-1.77777	4.03189	0.89545
C	0.47526	1.03442	0.96134
O	0.41718	2.29325	0.83156
H	0.52552	0.39587	0.08063
C	0.89902	0.47926	2.28143
H	0.45059	-0.49885	2.45323
H	0.64253	1.17368	3.08338
H	1.98879	0.34470	2.26340
O	-1.26345	2.00172	-0.99060
C	-2.67011	0.10952	-1.36080
C	-4.16633	0.44771	-1.13577
H	-4.42164	0.20074	-0.09651
O	-2.56368	-1.26963	-0.95789
O	-5.05573	-0.18413	-2.03845
C	-5.48149	-1.50035	-1.69497
H	-6.56627	-1.52341	-1.87138
H	-5.31451	-1.69745	-0.62896
C	-4.82539	-2.58647	-2.52172
C	-4.55472	-3.83960	-1.96351
C	-4.52302	-2.36740	-3.87001
C	-3.97763	-4.85261	-2.73190
H	-4.78082	-4.01877	-0.91506
C	-3.93491	-3.37306	-4.63790
H	-4.74252	-1.39756	-4.30497
C	-3.65869	-4.61957	-4.07088
H	-3.76699	-5.81880	-2.28194
H	-3.69582	-3.18527	-5.68090
H	-3.20078	-5.40268	-4.66796
C	-1.61252	-2.12290	-1.59752
H	-1.66984	-2.03178	-2.68617
H	-1.96149	-3.12927	-1.35282
C	-0.18275	-1.95718	-1.12471
C	0.19017	-2.42565	0.14291
C	0.79913	-1.38423	-1.94163
C	1.51104	-2.33277	0.57852
H	-0.56547	-2.87336	0.78305
C	2.12186	-1.27242	-1.50338
H	0.53199	-1.03174	-2.93331

C	2.48131	-1.74962	-0.24254
H	1.78678	-2.71434	1.55747
H	2.86818	-0.81972	-2.14920
H	3.51012	-1.67450	0.09700
H	-4.30163	1.52610	-1.27261
C	-2.29600	0.37853	-2.81855
H	-2.83711	-0.30401	-3.47214
H	-2.57292	1.40197	-3.07408
H	-1.22270	0.29080	-2.98457

in-TS5'Bn,Bn-a

C	-1.92129	0.84802	0.95241
C	-1.88754	1.09451	-0.41115
H	-2.40914	-0.04499	1.31932
H	-1.83371	1.66549	1.65354
B	-0.17309	2.98412	-0.31195
C	0.98508	3.12042	-1.41749
H	1.81754	3.73316	-1.05296
H	1.39206	2.14248	-1.70847
H	0.60075	3.59637	-2.32755
C	-0.83983	4.33320	0.24672
H	-0.09330	4.96770	0.73877
H	-1.28059	4.91458	-0.57161
H	-1.63811	4.14130	0.97505
O	0.28796	0.92886	0.99101
O	0.37644	2.20873	0.92126
H	0.40039	0.33286	0.08484
C	0.63716	0.26832	2.28768
H	0.24352	-0.74854	2.32470
H	0.27863	0.85701	3.13440
H	1.73137	0.20230	2.35112
O	-1.26305	2.09469	-0.95356
C	-2.45107	0.12094	-1.47260
C	-1.26559	-0.40601	-2.31189
H	-1.63673	-1.10939	-3.06701
O	-3.20989	0.85130	-2.43459
O	-0.27955	-0.99163	-1.47140
C	-0.18732	-2.41616	-1.45294
H	0.39518	-2.76002	-2.32128
H	-1.18053	-2.87879	-1.51468
C	0.48999	-2.79758	-0.16082
C	-0.22954	-3.37878	0.88807
C	1.84567	-2.49956	0.02801
C	0.39435	-3.66703	2.10441
H	-1.28304	-3.61004	0.75174
C	2.47080	-2.78142	1.24176
H	2.40516	-2.03687	-0.78027
C	1.74570	-3.36750	2.28301
H	-0.17406	-4.12336	2.90945
H	3.52267	-2.54697	1.37619
H	2.23255	-3.58971	3.22789
C	-4.32841	1.59582	-1.94554
H	-4.16770	1.87108	-0.89273
H	-5.24064	0.98352	-1.98509
C	-4.49097	2.84909	-2.77069
C	-5.75215	3.25792	-3.21182
C	-3.37149	3.64101	-3.06041
C	-5.90167	4.44979	-3.92479
H	-6.62280	2.64171	-2.99933
C	-3.52045	4.82719	-3.77617
H	-2.39544	3.31095	-2.72227
C	-4.78540	5.23677	-4.20830
H	-6.88690	4.75710	-4.26393
H	-2.64766	5.43551	-3.99614
H	-4.89846	6.16217	-4.76589
H	-0.81483	0.45008	-2.81880
C	-3.27473	-1.02140	-0.87562
H	-4.10824	-0.64275	-0.27831
H	-3.68125	-1.62779	-1.68945
H	-2.65936	-1.65606	-0.23360

out-TS5'Bn,Bn-d

C	-1.94941	0.87247	0.87289
C	-1.84204	1.07894	-0.48104
H	-2.51279	0.01504	1.21563
H	-1.76332	1.66088	1.58552
B	-0.14158	2.96137	-0.40679
C	1.04537	3.22176	-1.45324
H	1.81165	3.88828	-1.04194

H	1.54166	2.29119	-1.76072
H	0.65252	3.69290	-2.36214
C	-0.89053	4.24427	0.20417
H	-0.19934	4.85589	0.79547
H	-1.28128	4.87844	-0.59995
H	-1.73917	3.98506	0.84788
C	0.42005	0.93862	0.97392
O	0.46490	2.19897	0.85674
H	0.48477	0.31240	0.08258
C	0.72899	0.31055	2.29176
H	0.22197	-0.64916	2.39443
H	0.45825	0.98629	3.10483
H	1.81041	0.12234	2.33906
O	-1.11860	2.00496	-1.06128
C	-2.54540	0.12705	-1.47431
C	-4.07290	0.32968	-1.33715
H	-4.58047	-0.32421	-2.05852
O	-2.37553	-1.24491	-1.08277
O	-4.41689	1.69043	-1.50610
C	-5.04435	2.04825	-2.73007
H	-6.13876	1.97886	-2.62709
H	-4.75554	1.34629	-3.52740
C	-4.64759	3.45017	-3.13870
C	-5.47701	4.18112	-3.99726
C	-3.43625	4.01045	-2.71790
C	-5.09762	5.44740	-4.44203
H	-6.42659	3.75828	-4.31853
C	-3.05987	5.27982	-3.16045
H	-2.79941	3.45836	-2.03795
C	-3.88505	6.00095	-4.02446
H	-5.75133	6.00449	-5.10729
H	-2.11759	5.70372	-2.82477
H	-3.59034	6.98907	-4.36593
C	-1.06169	-1.78238	-1.16772
H	-0.33800	-1.02347	-1.48843
H	-1.05706	-2.55963	-1.94576
C	-0.59849	-2.38102	0.14506
C	-1.49577	-2.67135	1.17616
C	0.75906	-2.67782	0.32064
C	-1.04073	-3.23701	2.36923
H	-2.54587	-2.44257	1.03467
C	1.21443	-3.24970	1.50870
H	1.46573	-2.45580	-0.47642
C	0.31439	-3.52779	2.54017
H	-1.74704	-3.45190	3.16597
H	2.27088	-3.46934	1.63261
H	0.66676	-3.96636	3.46890
H	-4.37389	0.01866	-0.33167
C	-2.10218	0.36751	-2.91976
H	-1.01945	0.29482	-3.03545
H	-2.58391	-0.37168	-3.56586
H	-2.38134	1.37189	-3.23924

out-TS5'Bn,Bn-e

C	-1.96250	0.93655	0.91663
C	-1.84180	1.10361	-0.43923
H	-2.58820	0.13514	1.28020
H	-1.77276	1.74926	1.60086
B	-0.17064	3.00705	-0.38746
C	1.00116	3.30614	-1.44009
H	1.76269	3.97381	-1.02175
H	1.50643	2.38896	-1.77163
H	0.59546	3.79255	-2.33513
C	-0.92658	4.26812	0.26157
H	-0.23207	4.89568	0.83183
H	-1.35302	4.89498	-0.53139
H	-1.74729	3.98825	0.93222
C	0.41529	0.95594	0.92526
O	0.46927	2.21839	0.85010
H	0.45494	0.36376	0.00712
C	0.76620	0.28475	2.21350
H	0.32262	-0.71093	2.27105
H	0.44345	0.89325	3.05983
H	1.85873	0.17710	2.26269
O	-1.13963	2.04313	-1.03775
C	-2.44468	0.12419	-1.45870
C	-3.46449	0.87160	-2.36192
H	-2.93700	1.69978	-2.85374

O	-3.20211	-0.89905	-0.81195
O	-4.64544	1.31149	-1.73043
C	-4.57997	2.53494	-1.00506
H	-5.34693	3.20297	-1.42364
H	-3.61080	3.02995	-1.14830
C	-4.84096	2.34363	0.47643
C	-4.63136	3.41210	1.35584
C	-5.29156	1.12078	0.98041
C	-4.85527	3.25762	2.72379
H	-4.27344	4.36413	0.97076
C	-5.51822	0.96728	2.34946
H	-5.41745	0.29117	0.29474
C	-5.29965	2.03177	3.22573
H	-4.67854	4.09144	3.39741
H	-5.86276	0.01059	2.73309
H	-5.47316	1.90899	4.29103
C	-2.34421	-3.16618	-1.22625
C	-1.25424	-4.03474	-1.11751
C	-3.30416	-3.39718	-2.21761
C	-1.12394	-5.12224	-1.98311
H	-0.49837	-3.85724	-0.35524
C	-3.17233	-4.47897	-3.08784
H	-4.14094	-2.71159	-2.30466
C	-2.08284	-5.34591	-2.97226
H	-0.27007	-5.78738	-1.89130
H	-3.92051	-4.64642	-3.85742
H	-1.98003	-6.18725	-3.65121
C	-2.50859	-2.01149	-0.25761
H	-3.12473	-2.33210	0.59211
H	-1.53433	-1.71798	0.15604
H	-3.78883	0.15753	-3.12505
C	-1.33408	-0.41627	-2.38130
H	-0.57886	-0.97399	-1.82169
H	-1.75698	-1.09105	-3.12801
H	-0.83497	0.41796	-2.87592

out-TSS'Bn,Bn-f

C	-2.28441	0.95776	0.88618
C	-1.88267	0.82739	-0.43793
H	-3.10086	0.34269	1.24455
H	-2.15328	1.89743	1.40210
B	0.14942	2.36984	-0.26868
C	1.57201	2.07128	-0.94826
H	2.36087	2.69727	-0.51578
H	1.87147	1.02296	-0.82593
H	1.54047	2.27983	-2.02439
C	-0.39217	3.88297	-0.29768
H	0.27500	4.54550	0.26590
H	-0.43621	4.25980	-1.32627
H	-1.39646	3.98543	0.13288
C	-0.14034	0.77798	1.59549
O	0.20339	1.95667	1.23826
H	0.05836	-0.05478	0.92581
C	-0.25322	0.49139	3.05818
H	-0.86193	-0.39565	3.23687
H	-0.65928	1.35273	3.59192
H	0.75587	0.28668	3.43961
O	-0.87409	1.45548	-0.95685
C	-2.64090	-0.03414	-1.47519
C	-3.30748	-1.33161	-0.94686
H	-3.90809	-1.11144	-0.05418
O	-1.76704	-0.48745	-2.50272
O	-2.45083	-2.43308	-0.73598
C	-1.89818	-2.62462	0.55363
H	-2.16102	-3.64121	0.88059
H	-2.34601	-1.93228	1.28099
C	-0.39024	-2.46630	0.57719
C	0.30433	-2.71004	1.76957
C	0.31561	-2.04790	-0.55459
C	1.68176	-2.50683	1.84144
H	-0.23850	-3.04811	2.65021
C	1.69763	-1.84960	-0.48135
H	-0.22969	-1.84475	-1.46843
C	2.38311	-2.06896	0.71396
H	2.20780	-2.68899	2.77432
H	2.23539	-1.50843	-1.36082
H	3.45480	-1.90314	0.76862
C	-2.34900	0.22426	-4.77412
C	-2.55989	1.29664	-5.64661

C	-2.98427	-0.99660	-5.03021
C	-3.38737	1.15275	-6.76173
H	-2.07853	2.25186	-5.44919
C	-3.81741	-1.14001	-6.13964
H	-2.82567	-1.82203	-4.34337
C	-4.02024	-0.06631	-7.01020
H	-3.54555	1.99490	-7.42950
H	-4.30835	-2.09108	-6.32648
H	-4.66975	-0.17804	-7.87351
C	-1.41790	0.37376	-3.58724
H	-0.40480	0.06300	-3.86919
H	-1.34377	1.41678	-3.27135
H	-3.99575	-1.65056	-1.73543
C	-3.78464	0.87384	-1.98931
H	-3.40238	1.83546	-2.33750
H	-4.30768	0.38856	-2.81597
H	-4.49065	1.07171	-1.17819

out-TS5'Bn,Bn-g

C	-1.96252	0.93817	0.91629
C	-1.84170	1.10489	-0.43960
H	-2.58832	0.13690	1.28000
H	-1.77276	1.75102	1.60035
B	-0.17037	3.00820	-0.38814
C	1.00154	3.30694	-1.44075
H	1.76310	3.97464	-1.02250
H	1.50675	2.38964	-1.77204
H	0.59595	3.79318	-2.33594
C	-0.92625	4.26949	0.26053
H	-0.23173	4.89713	0.83070
H	-1.35258	4.89619	-0.53261
H	-1.74704	3.98985	0.93118
C	0.41526	0.95735	0.92511
O	0.46937	2.21977	0.84965
H	0.45494	0.36494	0.00712
C	0.76601	0.28643	2.21354
H	0.32234	-0.70920	2.27129
H	0.44325	0.89516	3.05970
H	1.85853	0.17870	2.26284
O	-1.13939	2.04421	-1.03829
C	-2.44458	0.12530	-1.45888
C	-3.46423	0.87260	-2.36239
H	-2.93660	1.70061	-2.85435
O	-3.20219	-0.89770	-0.81197
O	-4.64520	1.31275	-1.73112
C	-4.57968	2.53635	-1.00600
H	-5.34654	3.20437	-1.42479
H	-3.61044	3.03124	-1.14927
C	-4.84081	2.34538	0.47550
C	-4.63119	3.41402	1.35471
C	-5.29156	1.12268	0.97970
C	-4.85523	3.25985	2.72266
H	-4.27315	4.36593	0.96945
C	-5.51835	0.96949	2.34876
H	-5.41746	0.29294	0.29419
C	-5.29975	2.03415	3.22483
H	-4.67848	4.09380	3.39612
H	-5.86301	0.01291	2.73257
H	-5.47337	1.91161	4.29014
C	-2.50885	-2.01009	-0.25730
H	-3.12511	-2.33043	0.59244
H	-1.53459	-1.71660	0.15637
C	-2.34453	-3.16503	-1.22564
C	-1.25466	-4.03369	-1.11660
C	-3.30441	-3.39615	-2.21704
C	-1.12442	-5.12141	-1.98193
H	-0.49885	-3.85610	-0.35430
C	-3.17263	-4.47816	-3.08700
H	-4.14110	-2.71048	-2.30433
C	-2.08325	-5.34520	-2.97112
H	-0.27063	-5.78663	-1.88989
H	-3.92075	-4.64570	-3.85662
H	-1.98048	-6.18672	-3.64986
H	-3.78856	0.15838	-3.12538
C	-1.33396	-0.41551	-2.38124
H	-0.57886	-0.97317	-1.82143
H	-1.75685	-1.09042	-3.12784
H	-0.83471	0.41855	-2.87602

APÊNDICE A3 - CAPÍTULO 4

Coordenadas cartesianas calculadas

ad1

ad1_c1

C	-3.02201	2.55335	-3.56780
H	-3.36365	1.63262	-4.04868
H	-1.95103	2.43746	-3.36462
H	-3.17317	3.40902	-4.22557
C	-3.73378	2.76532	-2.25774
C	-3.88971	1.55691	-1.35680
H	-2.96194	0.97843	-1.40579
H	-4.67254	0.92061	-1.79487
C	-4.28612	1.92461	0.07381
H	-3.57796	2.67009	0.46605
C	-4.27928	0.72212	1.02706
H	-4.85034	-0.08854	0.54982
C	-2.84452	0.20263	1.24066
H	-2.41602	-0.05213	0.25771
C	-2.78330	-1.04979	2.10709
H	-1.76410	-1.44538	2.12344
H	-3.07150	-0.81610	3.13473
H	-3.45118	-1.82546	1.71917
O	-4.15660	3.86212	-1.92974
O	-5.59506	2.48245	0.06131
H	-5.53673	3.29555	-0.46074
C	-4.94669	1.08411	2.35587
H	-5.95005	1.47368	2.18214
H	-5.02614	0.21047	3.00757
H	-4.36204	1.84990	2.87550
O	-2.06947	1.23323	1.84545
Si	-0.52167	1.64394	1.35136
C	0.00698	3.00920	2.51037
H	1.01822	3.35320	2.27111
H	-0.67190	3.86407	2.43296
H	-0.00009	2.66103	3.54758
C	-0.54272	2.25275	-0.42970
H	-0.72508	1.43733	-1.13821
H	-1.30276	3.02824	-0.57940
H	0.43104	2.68810	-0.68040
C	0.61514	1.05444	1.46551
H	0.28036	-0.65451	0.80671
H	1.63168	0.42854	1.16308
H	0.65706	-0.23299	2.48838

ad1_c10

C	-1.35255	-1.68550	3.29097
H	-0.72284	-2.45345	3.73987
H	-2.22021	-2.13928	2.80391
H	-1.73263	-1.02083	4.07401
C	-0.55919	-0.87043	2.30211
C	-1.34152	0.07709	1.41857
H	-2.03883	0.64333	2.04463
H	-1.97518	-0.52835	0.75454
C	-0.45747	1.00087	0.58266
H	0.17846	1.59285	1.26061
C	-1.24422	1.95974	-0.31757
H	-1.84773	1.33988	-0.99658
C	-2.23302	2.87347	0.43191
H	-2.55360	3.63454	-0.29882
C	-1.64593	3.60437	1.63366
H	-0.74069	4.15538	1.36305
H	-2.38051	4.31426	2.02305
H	-1.40024	2.90016	2.43402
O	0.65635	-0.96641	2.23086
O	0.37735	0.22770	-0.27380
H	0.93623	-0.31069	0.30476
C	-0.28107	2.79946	-1.16222
H	-0.83460	3.47237	-1.82504
H	0.37297	3.40928	-0.52861
H	0.35295	2.15482	-1.77182
O	-3.37173	2.13684	0.87464
Si	-4.84870	2.25911	0.08336
C	-5.50709	4.00675	0.27125
H	-5.63958	4.25891	1.32815
H	-4.82626	4.74194	-0.17099
H	-6.47632	4.11010	-0.22802
C	-5.95737	1.01555	0.92923
H	-6.06138	1.24923	1.99318
H	-6.95618	1.01559	0.48130
H	-5.54394	0.00609	0.83902

C	-4.63017	1.85550	-1.73746
H	-5.58215	1.96229	-2.26848
H	-3.90716	2.52672	-2.21461
H	-4.27938	0.82732	-1.87350

ad1_c11

C	-2.50653	-0.84034	2.89771
H	-1.92100	-1.06582	3.79506
H	-3.09972	-1.70886	2.61069
H	-3.16094	0.00361	3.13727
C	-1.58260	-0.43410	1.78131
C	-0.61753	0.68731	2.09380
H	0.17644	0.25476	2.71883
H	-1.13942	1.42378	2.70956
C	0.03797	1.32653	0.86785
H	0.71505	2.11304	1.22559
C	-0.92713	1.94904	-0.15730
H	-1.44589	1.11866	-0.65362
C	-2.03232	2.83168	0.44419
H	-2.51956	3.32851	-0.41147
C	-1.55485	3.93009	1.38644
H	-0.83154	4.58369	0.89063
H	-2.40867	4.53749	1.69869
H	-1.08853	3.51662	2.28463
O	-1.58083	-1.00660	0.70214
O	0.88136	0.37537	0.22436
H	0.30517	-0.35682	-0.04385
C	-0.13112	2.71784	-1.21485
H	-0.79105	3.09810	-2.00137
H	0.39743	3.57050	-0.77390
H	0.61418	2.06672	-1.67602
O	-2.99576	2.02079	1.12667
Si	-4.47445	1.73022	0.37099
C	-5.40806	3.35298	0.22833
H	-6.37309	3.19711	-0.26550
H	-5.59834	3.77686	1.21962
H	-4.85198	4.09321	-0.35649
C	-5.40998	0.52531	1.45073
H	-6.43693	0.42633	1.08306
H	-4.94924	-0.46662	1.43018
H	-5.45577	0.86861	2.48901
C	-4.17970	0.99772	-1.33144
H	-5.13590	0.79327	-1.82511
H	-3.61028	1.67523	-1.97736
H	-3.62757	0.05526	-1.25197

ad1_c12

C	-1.60730	-1.86751	3.02047
H	-2.67719	-1.76765	2.81562
H	-1.42227	-1.41119	3.99884
H	-1.32139	-2.91875	3.04930
C	-0.80192	-1.13188	1.98128
C	-1.25196	0.27024	1.63060
H	-1.53952	0.79419	2.54948
H	-2.17456	0.17869	1.04184
C	-0.20513	1.04981	0.83541
H	0.73872	1.02850	1.40247
C	-0.55262	2.52204	0.58306
H	0.24359	2.88011	-0.08296
C	-1.87127	2.69428	-0.18656
H	-1.90692	1.90773	-0.95443
C	-1.97725	4.05201	-0.87328
H	-1.12047	4.22020	-1.53230
H	-2.88509	4.10377	-1.48274
H	-2.02018	4.85725	-0.13357
O	0.16643	-1.64602	1.44355
O	0.00232	0.43907	-0.43335
H	0.32730	-0.45560	-0.25650
C	-0.51416	3.34295	1.87241
H	-1.32766	3.06057	2.54518
H	0.43791	3.19779	2.39236
H	-0.61658	4.41066	1.66061
O	-2.95539	2.51452	0.72165
Si	-4.53815	2.18183	0.28122
C	-4.55411	1.21526	-1.32838
H	-4.17561	1.81081	-2.16593
H	-3.94491	0.30781	-1.25508
H	-5.57879	0.91418	-1.57105
C	-5.52710	3.76664	0.10123

H	-6.58582	3.53637	-0.06104
H	-5.44860	4.37333	1.00911
H	-5.18120	4.37145	-0.74242
C	-5.23336	1.16093	1.68930
H	-5.12226	1.69291	2.63971
H	-6.29836	0.95764	1.53710
H	-4.71317	0.20127	1.77401

ad1_c14

C	1.76059	-1.21385	3.50397
H	2.02154	-0.38498	4.17092
H	2.66227	-1.76887	3.24602
H	1.05744	-1.85421	4.04381
C	1.11844	-0.65212	2.26301
C	-0.28684	-0.10263	2.40064
H	-0.35999	0.46464	3.33721
H	-0.95440	-0.96842	2.50701
C	-0.71174	0.74990	1.20635
H	0.05354	1.52745	1.06806
C	-2.06698	1.43317	1.41366
H	-1.94123	2.15951	2.23015
C	-2.47455	2.24361	0.17247
H	-2.71479	1.52799	-0.62977
C	-1.39264	3.19391	-0.32438
H	-0.53758	2.64563	-0.70020
H	-1.79730	3.82778	-1.11777
H	-1.05125	3.84108	0.49116
O	1.70051	-0.64212	1.19029
O	-0.79333	-0.04129	0.02699
H	0.09502	-0.39278	-0.12904
C	-3.17228	0.44416	1.78834
H	-4.13322	0.96089	1.83441
H	-3.24197	-0.35319	1.04032
H	-2.99464	-0.01441	2.76501
O	-3.63361	3.00420	0.51470
Si	-4.97376	3.06673	-0.49311
C	-6.13516	4.28966	0.31253
H	-6.39754	3.96402	1.32390
H	-5.67207	5.27864	0.38150
H	-7.06026	4.38496	-0.26515
C	-5.76739	1.36864	-0.61864
H	-6.15344	1.03906	0.35112
H	-6.60399	1.39599	-1.32537
H	-5.05560	0.61564	-0.97354
C	-4.46704	3.63654	-2.20980
H	-5.34194	3.67225	-2.86798
H	-4.02388	4.63713	-2.18104
H	-3.73985	2.95319	-2.66204

ad1_c2

C	-1.84031	-2.51214	1.56850
H	-2.90990	-2.34839	1.39291
H	-1.71202	-3.15671	2.43780
H	-1.43272	-2.98852	0.67250
C	-1.18638	-1.17612	1.80351
C	-1.00972	-0.27594	0.59747
H	-1.90967	-0.35871	-0.01986
H	-0.18610	-0.68974	-0.00249
C	-0.67781	1.16890	0.97305
H	-1.42776	1.53923	1.68808
C	-0.67153	2.11567	-0.23467
H	-0.05950	1.65193	-1.02297
C	-2.09397	2.28252	-0.80341
H	-2.48261	1.28569	-1.06835
C	-2.13949	3.14254	-2.06091
H	-1.43227	2.77465	-2.81105
H	-3.14410	3.12457	-2.49220
H	-1.89329	4.17968	-1.82125
O	-0.82366	-0.82775	2.91543
O	0.60746	1.20410	1.58259
H	0.53389	0.68605	2.39701
C	-0.05696	3.46597	0.14076
H	0.03052	4.11554	-0.73369
H	-0.68103	3.97118	0.88465
H	0.93829	3.32486	0.56292
O	-2.92271	2.86621	0.19736
Si	-4.46545	2.32014	0.55883
C	-5.55164	2.38275	-0.97080
H	-6.56539	2.04380	-0.73139

H	-5.61766	3.40097	-1.36699
H	-5.16334	1.73232	-1.76242
C	-5.08336	3.46892	1.89491
H	-5.10123	4.50321	1.53857
H	-6.09710	3.19570	2.20463
H	-4.43342	3.42219	2.77412
C	-4.40288	0.54515	1.18250
H	-5.38207	0.26270	1.58498
H	-4.16670	-0.16183	0.37972
H	-3.66622	0.42734	1.98553

ad1_c4

C	-1.99994	-2.20253	0.80600
H	-2.82463	-1.81531	0.19593
H	-2.41785	-2.46849	1.78130
H	-1.57143	-3.07880	0.32006
C	-0.96166	-1.12158	0.95539
C	-1.29983	0.04017	1.86620
H	-1.06376	-0.28946	2.88759
H	-2.37826	0.23017	1.84749
C	-0.51134	1.32183	1.57600
H	-0.85662	2.08375	2.28279
C	-0.69563	1.88297	0.15163
H	-0.14219	1.22808	-0.53559
C	-2.16494	1.84009	-0.28537
H	-2.47124	0.78182	-0.34429
C	-2.40472	2.46896	-1.65312
H	-3.42066	2.25922	-2.00190
H	-2.27684	3.55383	-1.60187
H	-1.70389	2.06449	-2.39026
O	0.11225	-1.18243	0.37728
O	0.86892	1.12835	1.86304
H	1.16741	0.40249	1.29475
C	-0.10680	3.29329	0.08179
H	-0.74890	3.99729	0.62206
H	0.88438	3.30637	0.54134
H	-0.00711	3.63992	-0.95021
O	-2.93802	2.48594	0.71927
Si	-4.60820	2.39993	0.86066
C	-4.95471	2.71131	2.67164
H	-4.57181	3.69123	2.97341
H	-6.03023	2.68941	2.87477
H	-4.47206	1.95186	3.29498
C	-5.18836	0.68819	0.34408
H	-4.75568	-0.09220	0.98003
H	-6.27766	0.62402	0.43915
H	-4.93478	0.46291	-0.69753
C	-5.44264	3.71057	-0.19134
H	-5.34148	3.50833	-1.26168
H	-6.51177	3.75613	0.04340
H	-5.01051	4.69579	0.01134

ad1_c5

C	0.02706	-2.11408	2.41580
H	1.10150	-2.11720	2.62800
H	-0.38620	-3.11166	2.56437
H	-0.43841	-1.39579	3.09809
C	-0.20330	-1.64890	1.00411
C	0.22636	-0.23361	0.65500
H	0.69026	-0.24958	-0.33539
H	0.94351	0.14573	1.38902
C	-1.00893	0.66790	0.61689
H	-1.69451	0.24963	-0.13898
C	-0.69077	2.12308	0.22584
H	-0.00972	2.08136	-0.63550
C	-1.97136	2.81286	-0.27359
H	-2.30428	2.26274	-1.16934
C	-1.77353	4.27662	-0.63889
H	-2.67970	4.68093	-1.09721
H	-1.55362	4.86282	0.25715
H	-0.94636	4.38959	-1.34698
O	-0.73781	-2.35094	0.16489
O	-1.61266	0.57955	1.90187
C	-2.28944	1.27336	1.93243
H	-0.01518	2.89650	1.36122
H	0.79056	2.31250	1.81348
H	0.41760	3.82966	0.99260
H	-0.73307	3.14083	2.14934
O	-2.97925	2.70719	0.74160

Si	-4.57276	2.28694	0.36545
C	-4.60188	0.52536	-0.27885
H	-4.08044	0.42928	-1.23705
H	-4.13230	-0.16060	0.43471
H	-5.63608	0.19847	-0.43207
C	-5.26272	3.45546	-0.92774
H	-4.70554	3.39124	-1.86855
H	-6.30486	3.19591	-1.14310
H	-5.23632	4.49317	-0.58097
C	-5.48546	2.42879	1.98855
H	-5.05685	1.75623	2.73852
H	-5.43410	3.45068	2.37599
H	-6.53983	2.16327	1.86200

ad1_c9

C	-0.09429	-2.98100	1.55527
H	0.36487	-3.24688	0.59913
H	-1.11775	-3.37110	1.54390
H	0.45546	-3.43229	2.38095
C	-0.14752	-1.48404	1.71955
C	-0.62899	-0.68024	0.52894
H	-1.53205	-1.16266	0.13408
H	0.13762	-0.76961	-0.25367
C	-0.89346	0.79029	0.85248
H	-1.64342	0.83540	1.65587
C	-1.45009	1.55232	-0.35712
H	-2.17099	0.88215	-0.84680
C	-2.27799	2.77890	0.05977
H	-2.60291	3.26755	-0.87495
C	-1.54396	3.80867	0.90633
H	-0.63857	4.16358	0.40649
H	-2.20242	4.66320	1.08897
H	-1.25673	3.37127	1.86525
O	0.17457	-0.94640	2.76660
O	0.30610	1.42379	1.28207
H	0.56375	0.98352	2.10458
C	-0.36548	1.91754	-1.37181
H	-0.80832	2.42545	-2.23459
H	0.38592	2.57395	-0.92777
H	0.15033	1.02614	-1.74053
O	-3.41910	2.32723	0.78974
Si	-4.97019	2.59290	0.20804
C	-5.16137	1.75737	-1.46419
H	-4.43877	2.14321	-2.19177
H	-5.01230	0.67609	-1.37800
H	-6.16407	1.93032	-1.86937
C	-5.26635	4.43848	0.03128
H	-4.55167	4.89560	-0.66171
H	-6.27304	4.63187	-0.35437
H	-5.17011	4.94151	0.99876
C	-6.11705	1.83813	1.47525
H	-5.92514	0.76628	1.58356
H	-5.97907	2.31036	2.45260
H	-7.16254	1.96865	1.17780

ad2

ad2_c10

C	-3.74223	0.70108	2.01404
H	-3.81210	1.17612	1.02951
H	-3.81200	1.49372	2.76659
H	-4.55102	-0.01705	2.14873
C	-2.40402	0.02015	2.11552
C	-1.16773	0.87368	1.90449
H	-0.41416	0.56719	2.63766
H	-1.40226	1.93470	2.04517
C	-0.63431	0.65164	0.47659
H	-0.51677	-0.42869	0.33084
C	0.73591	1.31214	0.22403
H	0.88217	1.27564	-0.86499
C	0.76861	2.78560	0.64939
H	0.72213	2.82560	1.74986
C	2.02059	3.51603	0.18305
H	1.98816	4.56449	0.49484
H	2.92304	3.07170	0.60976
H	2.08871	3.48278	-0.90906
O	-2.29723	-1.17511	2.32172
O	-1.60632	1.05876	-0.47587
H	-1.53669	2.02579	-0.52872
C	1.86006	0.52152	0.89978

H	1.75984	-0.54661	0.68786
H	2.84238	0.83765	0.54188
H	1.84367	0.65139	1.98780
O	-0.39489	3.42565	0.11891
Si	-1.05116	4.87756	0.67810
C	-0.58722	5.11537	2.47993
H	0.49381	5.22410	2.61623
H	-1.06146	6.02717	2.85846
H	-0.92890	4.28040	3.10089
C	-2.89711	4.65879	0.47083
H	-3.14837	4.44491	-0.57329
H	-3.25919	3.82706	1.08459
H	-3.43757	5.56268	0.76941
C	-0.43316	6.30831	-0.36037
H	-0.60525	6.11320	-1.42348
H	-0.96672	7.22708	-0.09405
H	0.63659	6.48631	-0.21523

ad2_c12

C	-3.44090	-1.11559	1.95522
H	-3.40134	-1.38497	3.01596
H	-4.12326	-1.78050	1.42577
H	-3.78462	-0.07797	1.89496
C	-2.05908	-1.19268	1.36571
C	-1.00671	-0.25308	1.92878
H	-0.06371	-0.80216	2.01242
H	-1.30656	0.11688	2.91324
C	-0.82344	0.92579	0.96836
H	-0.59839	0.49759	-0.01994
C	0.33571	1.85358	1.37025
H	1.24262	1.23295	1.38037
C	0.58554	2.95106	0.31867
H	1.44800	3.53778	0.67498
C	0.89696	2.42624	-1.07684
H	1.19966	3.25069	-1.72787
H	1.70770	1.69188	-1.04627
H	0.01337	1.95762	-1.51865
O	-1.78181	-1.94719	0.45074
O	-2.07245	1.60480	0.91738
H	-1.91055	2.49067	0.55289
C	0.14369	2.47601	2.75407
H	0.95216	3.18231	2.96884
H	-0.80413	3.01940	2.80691
H	0.14903	1.71776	3.54112
O	-0.56717	3.79838	0.24744
Si	-0.46633	5.48199	0.28260
C	-2.22761	6.06238	0.06863
H	-2.28082	7.15544	0.09209
H	-2.63757	5.72113	-0.88664
H	-2.86174	5.67449	0.87200
C	0.64243	6.06709	-1.11221
H	0.25733	5.74487	-2.08474
H	0.70115	7.16077	-1.11468
H	1.66203	5.68168	-1.00187
C	0.24301	6.03913	1.92713
H	1.26095	5.66497	2.07870
H	0.28367	7.13319	1.96400
H	-0.37591	5.69291	2.76066

ad2_c5

C	-2.86668	-1.83523	0.43463
H	-2.52592	-1.97821	-0.59637
H	-3.94213	-2.00326	0.48819
H	-2.33521	-2.56244	1.05486
C	-2.53480	-0.43049	0.86642
C	-1.07177	-0.10592	1.09366
H	-0.48940	-0.51501	0.25819
H	-0.75900	-0.65649	1.99105
C	-0.81939	1.39095	1.25837
H	-1.23508	1.90016	0.37802
C	0.66622	1.75268	1.34553
H	1.16381	1.29496	0.47813
C	0.83793	3.27155	1.19305
H	0.23181	3.75292	1.97843
C	2.28404	3.73294	1.32172
H	2.35165	4.79835	1.08592
H	2.66714	3.58263	2.33410
H	2.91847	3.18336	0.61754
O	-3.40448	0.41093	1.02409

H	-0.39894	-0.34191	-1.64480
C	-1.35729	1.58412	-1.58321
H	-1.16225	2.56473	-1.12286
C	-1.44655	1.84211	-3.10049
H	-2.32751	2.48374	-3.26120
C	-1.59877	0.59037	-3.95237
H	-2.46206	-0.00257	-3.63791
H	-1.73619	0.87593	-4.99837
H	-0.70001	-0.03017	-3.88585
O	-1.08006	2.00264	1.79678
O	1.05940	1.11894	-1.66072
H	0.91146	1.63207	-2.47352
C	-2.69001	1.05036	-1.04819
H	-3.52879	1.61147	-1.47226
H	-2.82693	-0.00538	-1.30743
H	-2.73967	1.14275	0.03886
O	-0.27183	2.53147	-3.54666
Si	-0.27706	4.19165	-3.86496
C	1.50965	4.60719	-4.20970
H	1.62373	5.67194	-4.43626
H	2.13418	4.37623	-3.34076
H	1.88493	4.03468	-5.06320
C	-0.92639	5.11794	-2.36866
H	-0.29500	4.94586	-1.49065
H	-0.93820	6.19450	-2.57014
H	-1.94961	4.81757	-2.11759
C	-1.37470	4.51037	-5.34994
H	-1.38611	5.57706	-5.59721
H	-1.01095	3.96148	-6.22408
H	-2.40845	4.20308	-5.15970

ad3_c7

C	0.11380	1.10953	1.99582
H	-0.32421	1.45031	2.93389
H	1.13530	0.75407	2.15648
H	-0.46891	0.26070	1.61959
C	0.08618	2.22478	0.97672
C	0.89110	2.02512	-0.28934
H	1.93950	1.85599	-0.01817
H	0.83492	2.93603	-0.89292
C	0.43275	0.80922	-1.11913
H	0.59693	-0.10030	-0.52725
C	-1.06260	0.85117	-1.49820
H	-1.63237	0.75360	-0.56166
C	-1.46967	2.20419	-2.10160
H	-1.35021	2.97120	-1.32353
C	-2.91127	2.23611	-2.59194
H	-3.59117	1.88674	-1.80846
H	-3.20350	3.25623	-2.85946
H	-3.03143	1.60168	-3.47452
O	-0.57072	3.23435	1.15919
O	1.27118	0.67182	-2.25339
H	0.95902	1.32801	-2.89778
C	-1.41084	-0.33392	-2.40180
H	-2.49220	-0.47491	-2.47187
H	-1.01630	-0.18217	-3.41036
H	-0.97382	-1.25597	-2.00682
O	-0.56558	2.49880	-3.17297
Si	-0.37842	4.02732	-3.86601
C	-1.52148	4.21254	-5.34000
H	-1.30973	5.14880	-5.86774
H	-1.37630	3.38729	-6.04430
H	-2.57406	4.22502	-5.04159
C	1.40967	4.07153	-4.41227
H	1.62291	3.25189	-5.10621
H	1.64165	5.01276	-4.92076
H	2.08055	3.97400	-3.55241
C	-0.74053	5.33912	-2.57565
H	-0.53230	6.32985	-2.99369
H	-1.78883	5.32699	-2.25963
H	-0.11692	5.21365	-1.68417

ad4

ad4_c15

C	-1.74250	0.34313	5.64398
H	-0.92133	-0.36304	5.76574
H	-2.56068	0.07184	6.31970
H	-1.42204	1.35312	5.91462
C	-2.25369	0.31382	4.22658

C	-3.21381	1.41126	3.82329
H	-3.96460	1.54327	4.61057
H	-2.64022	2.34825	3.79374
C	-3.87768	1.15869	2.47112
H	-4.37363	0.17852	2.50967
C	-4.91412	2.21495	2.06764
H	-5.24632	1.91069	1.06522
C	-6.18205	2.23306	2.93818
H	-6.89121	2.89678	2.41461
C	-6.84162	0.86948	3.11023
H	-7.81836	0.98240	3.58859
H	-6.98197	0.37600	2.14325
H	-6.22866	0.22590	3.74797
O	-1.91110	-0.56018	3.44522
O	-2.90058	1.13047	1.43413
H	-2.31417	0.38721	1.63546
C	-4.30967	3.61514	1.96251
H	-4.04832	4.00422	2.95116
H	-3.41218	3.60136	1.33987
H	-5.03054	4.30730	1.51462
O	-5.89416	2.77339	4.22664
Si	-6.82206	3.99218	4.91395
C	-6.09547	4.24364	6.61728
H	-5.03944	4.52315	6.54796
H	-6.62307	5.03981	7.15210
H	-6.16897	3.32737	7.21099
C	-6.69716	5.56024	3.88921
H	-7.07174	5.41065	2.87104
H	-7.29436	6.35551	4.34866
H	-5.66129	5.90717	3.82237
C	-8.61845	3.45272	5.00199
H	-8.72890	2.53905	5.59464
H	-9.22697	4.23557	5.46740
H	-9.02913	3.26480	4.00370

ad4_c17

C	-2.61205	-0.40080	5.93891
H	-2.88443	-1.44067	5.73006
H	-3.36435	-0.00229	6.62611
H	-1.62384	-0.36781	6.39721
C	-2.61726	0.37812	4.64843
C	-3.96333	0.62545	4.00550
H	-4.51975	-0.32062	3.98667
H	-4.53103	1.28928	4.66473
C	-3.86091	1.21669	2.59986
H	-3.26032	0.51256	2.00193
C	-5.20376	1.39027	1.87076
H	-5.79513	0.47999	2.04699
C	-6.02948	2.57560	2.39446
H	-5.40491	3.47866	2.30849
C	-7.32208	2.77775	1.60828
H	-7.94076	3.52954	2.10421
H	-7.12744	3.11861	0.58865
H	-7.88870	1.84089	1.56569
O	-1.58153	0.79553	4.15332
O	-3.20809	2.47904	2.61598
H	-2.31702	2.32240	2.95990
C	-4.94645	1.53200	0.36521
H	-4.46954	2.49301	0.14482
H	-4.27927	0.73872	0.01610
H	-5.87046	1.46538	-0.21289
O	-6.36365	2.34817	3.76425
Si	-6.32553	3.57398	4.91285
C	-7.42116	5.00896	4.39596
H	-8.46048	4.69292	4.26210
H	-7.39980	5.78669	5.16727
H	-7.07557	5.46153	3.46012
C	-6.95764	2.76707	6.47781
H	-6.32915	1.91368	6.75378
H	-6.94876	3.47680	7.31136
H	-7.98204	2.40585	6.34611
C	-4.57131	4.20131	5.14319
H	-4.12340	4.48297	4.18526
H	-4.57106	5.07826	5.79996
H	-3.92507	3.44032	5.59330

ad4_c26

C	-1.53591	-0.84105	4.97171
H	-2.34554	-1.43763	5.40621

H	-0.90217	-0.44952	5.76703
H	-0.96306	-1.50499	4.31736
C	-2.13438	0.28691	4.17406
C	-2.84460	-0.08176	2.88583
H	-2.05834	-0.20836	2.12872
H	-3.32100	-1.06108	2.99585
C	-3.83794	0.97377	2.38637
H	-4.25540	0.60231	1.44240
C	-4.99432	1.23630	3.36508
H	-4.56479	1.69647	4.26533
C	-5.97482	2.27937	2.79954
H	-5.37500	3.12711	2.43838
C	-6.84386	1.78246	1.65286
H	-7.47234	2.60139	1.29244
H	-6.23916	1.42225	0.81518
H	-7.49865	0.97416	1.99104
O	-2.03507	1.44903	4.53504
O	-3.15562	2.17609	2.05125
H	-2.69183	2.45992	2.85419
C	-5.71296	-0.05235	3.77127
H	-5.94918	-0.67209	2.89806
H	-5.10686	-0.65418	4.45466
H	-6.64877	0.18926	4.28227
O	-6.83822	2.70381	3.85515
Si	-6.65418	4.22865	4.53285
C	-7.04896	5.53273	3.24073
H	-8.07485	5.41838	2.67262
H	-6.94698	6.53847	3.66208
H	-6.37282	5.46192	2.38195
C	-7.86919	4.29326	5.95147
H	-7.64293	3.52013	6.69202
H	-7.83041	5.26640	6.45152
H	-8.89110	4.13520	5.59335
C	-4.88729	4.45013	5.13130
H	-4.17007	4.34056	4.30997
H	-4.75127	5.44952	5.55855
H	-4.63356	3.71435	5.90139

ad4_c29

C	-0.82213	-1.31615	4.06281
H	-1.30785	-2.26811	3.82342
H	-0.82760	-1.21457	5.15159
H	0.20048	-1.32606	3.68642
C	-1.60146	-0.19602	3.42460
C	-2.96209	0.11466	4.01522
H	-3.49932	-0.83437	4.12822
H	-2.80396	0.50421	5.03119
C	-3.77253	1.11789	3.19553
H	-3.92452	0.69499	2.18922
C	-5.13730	1.40789	3.82414
H	-4.95063	1.80611	4.83275
C	-5.87865	2.52582	3.06844
H	-5.20288	3.39018	3.02150
C	-6.29226	2.16373	1.64917
H	-6.81005	3.01320	1.19496
H	-5.42249	1.92324	1.03052
H	-6.97564	1.30926	1.65026
O	-1.16013	0.42463	2.47090
O	-3.07325	2.35124	3.09106
H	-2.24093	2.15867	2.63567
C	-5.99295	0.14375	3.94215
H	-5.98681	-0.43101	3.00879
H	-5.63777	-0.51113	4.74196
H	-7.02641	0.41725	4.16857
O	-7.05256	2.86098	3.81033
Si	-7.19383	4.37315	4.52431
C	-8.82992	4.34733	5.42792
H	-8.84061	3.56107	6.18893
H	-9.01313	5.30547	5.92493
H	-9.65415	4.16118	4.73261
C	-5.76223	4.64408	5.70939
H	-4.79786	4.56002	5.19613
H	-5.81591	5.64185	6.15786
H	-5.78155	3.90648	6.51834
C	-7.17469	5.69671	3.19224
H	-8.00398	5.55347	2.49207
H	-7.27200	6.69311	3.63631
H	-6.24005	5.67679	2.62147

ad4_c32

C	-1.66276	-0.29929	4.18553
H	-1.30028	-1.32262	4.08631
H	-2.63466	-0.28132	4.68722
H	-0.98653	0.29233	4.80891
C	-1.80170	0.32768	2.82219
C	-2.12426	1.81067	2.73720
H	-1.40441	2.36335	3.35146
H	-2.00633	2.12245	1.69759
C	-3.52259	2.18340	3.25469
H	-3.68364	3.24490	2.99639
C	-4.66394	1.36769	2.61638
H	-4.61237	0.34784	3.02935
C	-6.04906	1.95537	2.95762
H	-6.18349	2.84819	2.32224
C	-7.18620	0.97382	2.70388
H	-8.14493	1.44251	2.94074
H	-7.21757	0.64029	1.66445
H	-7.06054	0.10020	3.35080
O	-1.65576	-0.33217	1.80685
O	-3.48338	2.03435	4.66599
H	-4.40362	2.10120	4.96830
C	-4.50936	1.31495	1.09091
H	-4.40521	2.32921	0.68591
H	-3.63134	0.73738	0.79740
H	-5.38016	0.85699	0.61707
O	-6.11179	2.35098	4.33438
Si	-6.73057	3.85783	4.79285
C	-8.45466	4.07541	4.09157
H	-9.13597	3.30674	4.46934
H	-8.85363	5.05367	4.38040
H	-8.45496	4.02840	2.99726
C	-6.73022	3.81205	6.65879
H	-5.71676	3.65860	7.04330
H	-7.10689	4.75481	7.06804
H	-7.36411	3.00088	7.02896
C	-5.59157	5.20030	4.14629
H	-5.54664	5.20830	3.05211
H	-5.94460	6.18506	4.47065
H	-4.57544	5.06123	4.53090

ad4_c33

C	-0.34810	-0.04943	3.32240
H	-0.37306	-0.09449	2.22777
H	-0.41688	-1.07811	3.68838
H	0.58652	0.40847	3.64560
C	-1.52487	0.76196	3.80568
C	-2.88745	0.11336	3.66431
H	-2.91472	-0.51944	2.76862
H	-2.98184	-0.57135	4.51860
C	-4.07706	1.06460	3.70783
H	-3.85989	1.84928	4.44913
C	-4.39705	1.73850	2.35599
H	-4.91531	0.98254	1.74599
C	-5.35499	2.92624	2.55752
H	-4.79164	3.70868	3.09553
C	-5.89352	3.50087	1.25350
H	-6.64046	4.26898	1.46930
H	-5.10321	3.95695	0.65326
H	-6.37266	2.70949	0.66793
O	-1.38114	1.86265	4.30440
O	-5.17729	0.27170	4.14633
H	-5.97035	0.81043	3.99894
C	-3.14539	2.20816	1.60776
H	-2.61454	2.98203	2.17203
H	-2.45080	1.38190	1.43241
H	-3.40376	2.61229	0.62689
O	-6.46893	2.51356	3.36057
Si	-7.02464	3.45212	4.65316
C	-8.54195	2.54945	5.26107
H	-8.28758	1.53386	5.58111
H	-8.98461	3.07113	6.11559
H	-9.29748	2.48138	4.47273
C	-5.69810	3.51587	5.97686
H	-4.78834	4.01295	5.62421
H	-6.06282	4.07031	6.84829
H	-5.43045	2.50565	6.30475
C	-7.42913	5.18394	4.06025
H	-8.21573	5.17080	3.29938

H	-7.78097	5.79130	4.90109
H	-6.54935	5.68162	3.63826

ad4_c6

C	-1.52052	-0.20273	5.22480
H	-1.31229	-1.25971	5.38950
H	-1.85149	0.25355	6.16400
H	-0.61379	0.32202	4.91155
C	-2.61076	-0.03793	4.19816
C	-2.83172	1.35739	3.65034
H	-2.84062	2.05335	4.49825
H	-1.95351	1.61153	3.04045
C	-4.11381	1.48136	2.82941
H	-4.95092	1.17585	3.47053
C	-4.38840	2.90458	2.32616
H	-5.34912	2.84750	1.79556
C	-4.53622	3.90332	3.48709
H	-3.53540	4.08835	3.90311
C	-5.10890	5.24289	3.03582
H	-5.25117	5.89703	3.90033
H	-4.43250	5.74180	2.33762
H	-6.07503	5.10881	2.53498
O	-3.29054	-0.98386	3.83372
O	-4.06783	0.63437	1.68739
H	-4.01627	0.27153	2.02422
C	-3.32248	3.37684	1.33221
H	-2.38784	3.63571	1.84384
H	-3.10984	2.59023	0.60508
H	-3.65652	4.26125	0.78423
O	-5.28697	3.34765	4.55862
Si	-6.94574	3.14244	4.70874
C	-7.77469	4.74895	5.21745
H	-7.78865	5.47985	4.40338
H	-8.81180	4.55546	5.51318
H	-7.25820	5.19807	6.07190
C	-7.73926	2.50926	3.12616
H	-7.26872	1.58658	2.77069
H	-8.79464	2.29072	3.32611
H	-7.70388	3.24606	2.31729
C	-7.11419	1.86969	6.06982
H	-6.64168	2.22398	6.99127
H	-8.16794	1.66400	6.28410
H	-6.63474	0.92850	5.78162

ad5

ad5_c1

C	-4.96415	0.03981	1.60317
H	-5.12406	1.11631	1.72600
H	-5.92124	-0.46993	1.49287
H	-4.34677	-0.09773	0.70968
C	-4.21155	-0.49424	2.79148
C	-2.81042	0.04315	3.02740
H	-2.69094	0.24894	4.09609
H	-2.65159	0.96545	2.46121
C	-1.79126	-1.01213	2.59892
H	-2.04157	-1.94830	3.11126
C	-0.34233	-0.63766	2.95764
H	-0.25752	-0.72401	4.05063
C	0.65555	-1.62622	2.32454
H	0.86680	-1.29207	1.29322
C	1.96005	-1.69619	3.11213
H	1.77766	-2.17971	4.07747
H	2.73192	-2.25574	2.57818
H	2.35028	-0.69235	3.29726
O	-4.67680	-1.34444	3.52839
O	-1.95633	-1.18870	1.19428
H	-1.49897	-2.01217	0.97250
C	0.01264	0.78901	2.53052
H	1.08528	0.97913	2.62530
H	-0.26652	0.94714	1.48315
H	-0.50508	1.53215	3.14198
O	0.02453	-2.90384	2.24431
C	0.78908	-3.88852	1.57555
H	1.16678	-3.50623	0.61685
H	1.63520	-4.22691	2.18348
H	0.12653	-4.73479	1.38916

ad5_c14

C	-5.28710	-1.57075	2.50454
H	-5.24256	-2.65059	2.32707
H	-6.17825	-1.16144	2.02937
H	-5.32918	-1.42155	3.58701
C	-4.05025	-0.92980	1.93080
C	-2.74017	-1.21697	2.63939
H	-2.68394	-2.30271	2.78427
H	-2.79684	-0.77552	3.64463
C	-1.51640	-0.67365	1.90038
H	-1.47390	-1.13407	0.90076
C	-0.19366	-0.93722	2.62874
H	-0.25294	-0.35675	3.56101
C	-0.00348	-2.41945	3.01664
H	-0.77486	-2.68966	3.75716
C	-0.07622	-3.38576	1.84375
H	0.68086	-3.14185	1.09372
H	0.10849	-4.40224	2.19897
H	-1.05841	-3.36247	1.36380
O	-4.10017	-0.22687	0.93497
O	-1.62435	0.73718	1.75853
H	-2.39987	0.90007	1.20287
C	0.98290	-0.40956	1.80520
H	1.93101	-0.61368	2.30906
H	1.01712	-0.88482	0.81879
H	0.88447	0.66666	1.65440
O	1.26319	-2.64037	3.62443
C	1.44787	-1.96911	4.85240
H	0.58317	-2.11487	5.51522
H	2.33401	-2.39882	5.32200
H	1.60896	-0.89245	4.71321

ad5_c18

C	-4.78997	-1.12274	2.08251
H	-4.52884	-0.41476	1.29139
H	-5.45123	-0.59751	2.78078
H	-5.31795	-1.97970	1.66396
C	-3.56702	-1.58387	2.83868
C	-2.54290	-0.53436	3.21319
H	-1.84236	-0.97201	3.93009
H	-3.06289	0.29758	3.70249
C	-1.75828	0.07805	2.03105
H	-2.46206	0.59846	1.37104
C	-0.97365	-0.93583	1.17046
H	-0.24620	-0.33086	0.61100
C	-0.18199	-1.93943	2.01666
H	-0.89100	-2.57627	2.57051
C	0.74162	-2.81763	1.18092
H	1.38669	-2.19561	0.55194
H	1.37411	-3.43869	1.81992
H	0.16594	-3.49015	0.54051
O	-3.42563	-2.75023	3.16204
O	-0.90644	1.09413	2.53580
H	-0.15742	0.63369	2.94683
C	-1.87282	-1.65501	0.15687
H	-1.27583	-2.14777	-0.61386
H	-2.49574	-2.42205	0.62941
H	-2.53074	-0.94144	-0.34828
O	0.56954	-1.17809	2.96870
C	0.96945	-1.90825	4.11348
H	0.09953	-2.35875	4.61016
H	1.68416	-2.69913	3.86074
H	1.44912	-1.20276	4.79298

ad5_c2

C	-5.25786	0.14335	3.25145
H	-5.08040	1.18476	3.53397
H	-5.35801	-0.43173	4.17836
H	-6.17568	0.05664	2.67030
C	-4.09006	-0.39894	2.46951
C	-2.70431	-0.10189	3.00603
H	-2.71223	-0.24186	4.09426
H	-2.52142	0.96712	2.83044
C	-1.61779	-0.95275	2.35116
H	-1.89190	-2.00899	2.47615
C	-0.23560	-0.75394	2.98379

H	-0.35247	-0.88694	4.06932
C	0.71364	-1.86063	2.50758
H	0.70076	-1.86946	1.40607
C	2.14463	-1.69006	3.00669
H	2.15084	-1.54361	4.09231
H	2.73587	-2.58072	2.77718
H	2.63443	-0.83556	2.53344
O	-4.25210	-1.04971	1.44992
O	-1.51437	-0.65192	0.96349
H	-2.36205	-0.90114	0.56841
C	0.33286	0.63934	2.70284
H	1.23016	0.82535	3.29744
H	0.58909	0.74538	1.64440
H	-0.38997	1.42104	2.95080
O	0.17941	-3.09456	2.98286
C	0.48024	-4.20022	2.15946
H	1.56256	-4.54977	2.05919
H	0.04226	-5.08261	2.62875
H	0.04758	-4.07066	1.15813

ad5_c20

C	-4.71819	-0.92889	3.12000
H	-4.11306	-0.27608	3.75775
H	-4.78118	-1.90325	3.61564
H	-5.71598	-0.51156	2.98509
C	-4.02160	-1.07929	1.79471
C	-2.59079	-1.58516	1.80824
H	-2.48265	-2.31614	0.99990
H	-2.35765	-2.06478	2.76498
C	-1.63453	-0.40130	1.57737
H	-1.96559	0.11994	0.67163
C	-0.16881	-0.82754	1.36285
H	0.41965	0.09794	1.43731
C	0.33976	-1.78945	2.44325
H	-0.19583	-2.74930	2.34359
C	1.84008	-2.04176	2.35153
H	2.38255	-1.09153	2.38203
H	2.18569	-2.66645	3.17866
H	2.09140	-2.56163	1.42423
O	-4.55585	-0.78099	0.74210
O	-1.76976	0.54641	2.62669
H	-1.27326	0.18753	3.37926
C	0.03024	-1.42428	-0.03426
H	1.08947	-1.50182	-0.28865
H	-0.40576	-2.42697	-0.10804
H	-0.44566	-0.79462	-0.79106
O	-0.00411	-1.22421	3.71129
C	-0.00588	-2.14365	4.78696
H	1.00258	-2.50549	5.01423
H	-0.39620	-1.61664	5.65834
H	-0.65268	-3.00264	4.56227

ad5_c5

C	-5.52051	-0.66920	3.00034
H	-6.28066	-1.43840	3.13616
H	-5.88273	0.11284	2.32715
H	-5.30835	-0.19361	3.96444
C	-4.24535	-1.27960	2.47309
C	-3.20280	-0.31244	1.95579
H	-3.16280	0.57150	2.60239
H	-3.56528	0.05146	0.98407
C	-1.81604	-0.90986	1.75643
H	-1.92597	-1.78826	1.10613
C	-1.15113	-1.36681	3.06813
H	-1.80403	-2.13853	3.49378
C	0.19580	-2.06418	2.82004
H	0.57102	-2.41494	3.79602
C	0.10673	-3.25343	1.86660
H	-0.02710	-2.91421	0.83453
H	1.01005	-3.86693	1.90959
H	-0.74319	-3.88760	2.13565
O	-4.07076	-2.48484	2.46053
O	-1.05524	0.09005	1.08626
H	-0.11579	-0.12007	1.21039
C	-0.99574	-0.23028	4.08219
H	-0.40106	-0.56516	4.93782
H	-0.49107	0.63023	3.63563

H	-1.96576	0.09935	4.46509
O	1.10559	-1.07248	2.33724
C	2.44850	-1.50429	2.23793
H	2.58772	-2.21145	1.41244
H	3.05780	-0.61833	2.05540
H	2.76976	-1.97722	3.17546

ad5_c6

C	-4.40754	0.38118	2.67338
H	-3.46997	0.94408	2.65248
H	-4.94811	0.54306	3.60639
H	-5.01319	0.73473	1.83140
C	-4.12167	-1.08632	2.48352
C	-3.21407	-1.48019	1.33529
H	-3.51047	-0.92560	0.43768
H	-3.35283	-2.54937	1.15489
C	-1.71698	-1.21323	1.55604
H	-1.21455	-1.66422	0.68912
C	-1.14019	-1.85722	2.83744
H	-1.63291	-2.82942	2.96977
C	0.36427	-2.13216	2.67394
H	0.78060	-2.35655	3.67001
C	0.68633	-3.29426	1.74013
H	0.36338	-3.08389	0.71651
H	1.75901	-3.50298	1.72172
H	0.17955	-4.19913	2.08713
O	-4.60710	-1.93579	3.21102
O	-1.50592	0.19096	1.52442
H	-0.55357	0.32097	1.65240
C	-1.37107	-1.00936	4.09287
H	-1.05020	-1.56802	4.97707
H	-0.79177	-0.08375	4.04339
H	-2.41994	-0.74381	4.23719
O	0.94754	-0.90981	2.21803
C	2.35777	-0.85449	2.30349
H	2.69529	-1.13363	3.31021
H	2.83487	-1.51254	1.56869
H	2.65163	0.17586	2.09939

ad5_c9

C	-3.76857	-2.67876	0.96283
H	-4.64175	-3.09880	1.46180
H	-2.99266	-3.44416	0.86826
H	-4.02854	-2.34910	-0.04784
C	-3.21299	-1.52791	1.75652
C	-2.14535	-0.68440	1.09244
H	-2.66876	0.01847	0.42893
H	-1.52639	-1.31768	0.45038
C	-1.29945	0.13185	2.07325
H	-0.57401	0.70731	1.48243
C	-0.50226	-0.68039	3.11546
H	-1.21602	-1.11840	3.82698
C	0.26292	-1.85320	2.48913
H	0.73043	-1.51381	1.54589
C	1.33781	-2.42904	3.40682
H	0.90393	-2.66797	4.38314
H	1.75806	-3.34482	2.98448
H	2.15899	-1.72333	3.54991
O	-3.63592	-1.25493	2.86934
O	-2.11362	1.10447	2.71733
H	-2.81626	0.61049	3.16766
C	0.42634	0.28180	3.86282
H	0.86309	-0.17941	4.75117
H	1.24571	0.61291	3.21236
H	-0.13479	1.16461	4.17514
O	-0.69576	-2.86920	2.18117
C	-0.28303	-3.74498	1.15386
H	0.69766	-4.18955	1.35881
H	-1.01828	-4.54927	1.09200
H	-0.23414	-3.22221	0.18661

ad6

ad6_c1

C	-4.10760	0.14722	2.91516
---	----------	---------	---------

H	-4.77118	-0.57216	3.39462
H	-4.69365	0.80889	2.26823
H	-3.61985	0.77725	3.66408
C	-3.08044	-0.56566	2.07412
C	-1.91974	0.26102	1.56622
H	-1.29287	0.50373	2.43574
H	-2.29486	1.21802	1.18663
C	-1.08984	-0.45898	0.50523
H	-1.76230	-0.76198	-0.30991
C	0.04940	0.38248	-0.08527
H	0.58983	-0.30932	-0.74581
C	-0.40655	1.53530	-0.99162
H	0.50708	1.94317	-1.45833
C	-1.36839	1.10696	-2.09920
H	-2.36402	0.90683	-1.69082
H	-1.46425	1.88146	-2.86431
H	-1.00394	0.19867	-2.58849
O	-3.18673	-1.75394	1.81230
O	-0.48741	-1.62802	1.05383
H	-1.21531	-2.20164	1.33341
C	1.02647	0.87574	0.98319
H	1.90876	1.31997	0.51131
H	0.56787	1.64136	1.64262
H	1.35435	0.04543	1.61328
O	-0.96994	2.55838	-0.17795
C	-1.15968	3.78656	-0.84711
H	-0.24093	4.09582	-1.36514
H	-1.97762	3.73486	-1.57607
H	-1.40938	4.53108	-0.08947

ad6_c14

C	-4.03179	0.81623	2.19372
H	-3.94973	1.64306	2.89981
H	-4.71055	0.05552	2.59531
H	-4.45227	1.15943	1.24457
C	-2.68369	0.18931	1.95849
C	-2.64017	-0.96105	0.97586
H	-3.39983	-0.80358	0.20456
H	-2.94632	-1.84811	1.54912
C	-1.28224	-1.25046	0.32493
H	-1.37718	-2.23099	-0.15774
C	-0.85865	-0.28128	-0.79964
H	-1.65023	-0.31229	-1.56323
C	-0.73875	1.18476	-0.36222
H	-0.19190	1.23581	0.59571
C	-0.02350	2.05688	-1.39098
H	-0.52021	1.98036	-2.36445
H	-0.01713	3.10500	-1.08509
H	1.01772	1.74810	-1.50285
O	-1.70019	0.53456	2.59941
O	-0.26198	-1.41126	1.29962
H	-0.37094	-0.69662	1.94717
C	0.44172	-0.80605	-1.41891
H	0.66193	-0.32043	-2.37176
H	1.28670	-0.64761	-0.74200
O	0.36333	-1.88196	-1.60153
H	-2.07131	1.65486	-0.13967
C	-2.13878	2.91033	0.50952
H	-1.78829	3.72415	-0.13352
H	-3.18736	3.09160	0.75190
H	-1.55090	2.89865	1.43756

ad6_c15

C	-4.68088	-0.33196	2.38441
H	-5.24919	-0.90148	1.64117
H	-4.91295	0.72513	2.22703
H	-4.97788	-0.64356	3.38564
C	-3.21170	-0.58630	2.16925
C	-2.57845	0.03886	0.94424
H	-2.50039	1.11650	1.13563
H	-3.26008	-0.06274	0.09179
C	-1.20367	-0.54839	0.63070
H	-1.31785	-1.64261	0.57294
C	-0.58228	-0.09797	-0.69941
H	-1.29130	-0.36042	-1.49774
C	-0.37632	1.42121	-0.77524
H	0.04172	1.76352	0.18521
C	0.53893	1.85625	-1.91612

H 0.19307 1.42617 -2.86215
 H 0.53426 2.94520 -2.01241
 H 1.57116 1.54279 -1.74349
 O -2.56104 -1.26183 2.95156
 O -0.28263 -0.23539 1.66909
 H -0.62944 -0.64752 2.47335
 C 0.72270 -0.87034 -0.92206
 H 1.09536 -0.74486 -1.94093
 H 1.49544 -0.53578 -0.22372
 H 0.56138 -1.93924 -0.75272
 O -1.66697 2.00765 -0.95170
 C -1.76947 3.32498 -0.45814
 H -1.07178 4.00915 -0.95735
 H -2.78904 3.66434 -0.64903
 H -1.57481 3.35626 0.62379

ad6_c20

C -2.19317 -2.05040 2.59081
 H -1.61299 -2.67546 3.26981
 H -1.84592 -2.16493 1.55998
 H -3.24444 -2.35406 2.59608
 C -2.07600 -0.60419 2.99616
 C -2.87485 0.42643 2.21657
 H -2.85532 1.36474 2.77410
 H -3.91414 0.08913 2.13670
 C -2.37578 0.64389 0.77767
 H -2.90551 1.53261 0.39301
 C -0.86198 0.92366 0.67016
 H -0.32562 -0.00694 0.91517
 C -0.46820 1.32160 -0.76316
 H -1.05713 2.21183 -1.04393
 C 1.01998 1.61695 -0.92251
 H 1.61378 0.81288 -0.47601
 H 1.28335 1.69153 -1.98018
 H 1.29400 2.56236 -0.45057
 O -1.36226 -0.26156 3.92400
 O -2.76972 -0.50107 0.03680
 H -2.23899 -0.50198 -0.77780
 C -0.43838 2.02443 1.65000
 H 0.63479 2.21343 1.59158
 H -0.96145 2.96253 1.42594
 H -0.66163 1.74212 2.67963
 O -0.84052 0.25199 -1.64275
 C -1.07500 0.65351 -2.98165
 H -0.17602 1.08116 -3.43832
 H -1.36268 -0.23951 -3.53735
 H -1.88702 1.39013 -3.02747

ad6_c21

C -2.60661 -0.68420 4.43117
 H -3.26595 -0.12590 5.09545
 H -1.56797 -0.55683 4.75654
 H -2.83016 -1.75393 4.48076
 C -2.74100 -0.18239 3.01448
 C -2.09542 -1.03434 1.94009
 H -2.79524 -1.86072 1.75347
 H -1.17989 -1.49935 2.32625
 H -1.84556 -0.33771 0.60787
 H -2.68939 0.34247 0.41443
 C -0.53507 0.47948 0.56190
 H 0.28347 -0.24719 0.44454
 C -0.52174 1.41136 -0.66032
 H -1.35681 2.12396 -0.54931
 C 0.78766 2.17488 -0.83039
 H 1.63549 1.48409 -0.77826
 H 0.81426 2.67880 -1.79974
 H 0.90740 2.94026 -0.06078
 O -3.35623 0.83418 2.75187
 O -1.82843 -1.37906 -0.36364
 H -1.53324 -0.96778 -1.19149
 C -0.29162 1.29754 1.83440
 H 0.68240 1.78978 1.80160
 H -1.06328 2.06301 1.96756
 H -0.29079 0.66056 2.72303
 O -0.77217 0.61838 -1.82626
 C -1.36976 1.32969 -2.89483
 H -0.73092 2.14989 -3.24125

H -1.51001 0.62209 -3.71269
 H -2.34323 1.73578 -2.59228

ad6_c26

C -4.28566 -1.19845 2.63744
 H -4.28142 -2.28167 2.79017
 H -4.93533 -0.99675 1.77837
 H -4.67711 -0.68963 3.51798
 C -2.89730 -0.70943 2.32158
 C -2.10606 -1.49389 1.29344
 H -2.78747 -1.91881 0.54964
 H -1.66774 -2.34728 1.82912
 C -0.97344 -0.70112 0.63014
 H -0.47568 -1.37974 -0.07340
 C -1.45936 0.53922 -0.14020
 H -1.80931 1.25808 0.61207
 C -0.28946 1.21410 -0.88391
 H 0.56339 1.27452 -0.19274
 C 0.14212 0.49213 -2.15172
 H -0.65247 0.52884 -2.90227
 H 1.02752 0.97800 -2.56826
 H 0.38686 -0.55512 -1.95328
 O -2.41956 0.26559 2.88012
 O 0.01866 -0.35643 1.58833
 H -0.43028 0.16331 2.27259
 C -2.62412 0.22596 -1.08170
 H -2.80541 1.07522 -1.74638
 H -2.41664 -0.65450 -1.70117
 H -3.54826 0.03565 -0.52779
 O -0.65363 2.53547 -1.27818
 C -0.50495 3.49933 -0.25750
 H 0.54110 3.56288 0.07117
 H -0.80850 4.46054 -0.67529
 H -1.13418 3.28088 0.61495

ad6_c28

C -2.52235 -1.37044 4.31057
 H -1.75706 -2.15159 4.29890
 H -3.46510 -1.76770 4.68595
 H -2.16738 -0.57864 4.97867
 C -2.71108 -0.79765 2.93016
 C -1.45709 -0.41227 2.17087
 H -0.90120 -1.33582 1.95413
 H -0.82685 0.17692 2.84740
 C -1.73570 0.34403 0.87256
 H -2.28416 1.26576 1.12460
 C -0.44886 0.72220 0.13459
 H 0.10169 -0.21572 -0.02732
 C -0.76564 1.30814 -1.26002
 H -1.25229 0.52138 -1.85336
 C -1.66528 2.53231 -1.22327
 H -1.23552 3.31989 -0.59661
 H -1.78047 2.92621 -2.23584
 H -2.65534 2.27326 -0.84045
 O -3.82246 -0.64394 2.45006
 O -2.52018 -0.45044 -0.00620
 H -3.35607 -0.62360 0.45042
 C 0.42332 1.66994 0.96291
 H 1.21290 2.09657 0.33899
 H -0.16513 2.49950 1.37081
 H 0.89882 1.15248 1.80011
 O 0.42245 1.70848 -1.93763
 C 1.30443 0.65059 -2.24366
 H 0.76475 -0.19786 -2.68703
 H 2.02639 1.03240 -2.96757
 H 1.84855 0.29802 -1.35743

ad6_c6

C -3.75677 0.22289 3.46131
 H -3.07522 0.65720 4.19800
 H -4.44174 -0.47578 3.94130
 H -4.32798 1.04717 3.02093
 C -2.98361 -0.47091 2.36940
 C -1.80620 0.27987 1.78032
 H -1.04535 0.36235 2.56902

H -2.14012 1.30180 1.55911
 C -1.22676 -0.38982 0.53543
 H -2.02348 -0.46609 -0.21292
 C -0.05716 0.38418 -0.09103
 C 0.21121 -0.17503 -0.99820
 C -0.46902 1.79603 -0.52365
 H -0.62758 2.41366 0.37932
 C 0.59034 2.46719 -1.39272
 H 0.76680 1.87034 -2.29350
 H 0.28039 3.47082 -1.69391
 H 1.53194 2.56761 -0.84799
 O -3.29847 -1.58179 1.97496
 O -0.74367 -1.69232 0.84670
 H -1.51650 -2.21049 1.11226
 C 1.16321 0.42412 0.83475
 H 2.06472 0.71727 0.29174
 H 1.02037 1.13934 1.65350
 H 1.33718 -0.56303 1.26768
 O -1.71087 1.68383 -1.20774
 C -2.37037 2.91135 -1.43197
 H -1.87198 3.51489 -2.19948
 H -3.37953 2.67500 -1.77284
 H -2.43247 3.49803 -0.50407

ad7

ad7_c13

C -0.81427 0.70534 3.63681
 H -1.43187 1.26804 4.34239
 H 0.22665 0.99667 3.81268
 H -0.92539 -0.36566 3.80516
 C -1.18566 1.05144 2.21769
 C -1.29564 2.52474 1.88057
 H -2.12184 2.94435 2.47249
 H -0.37593 3.00844 2.23219
 C -1.51119 2.79533 0.39325
 H -0.64427 2.40210 -0.15726
 C -1.65978 4.28364 0.06186
 H -2.62344 4.61034 0.47914
 C -0.57264 5.13265 0.71542
 H -0.67065 6.16641 0.35025
 H -0.69880 5.16494 1.80546
 O -1.37227 0.18351 1.38033
 O -2.69812 2.15732 -0.06453
 H -2.55543 1.20575 0.03888
 C -1.66924 4.49054 -1.45314
 H -2.42377 3.85937 -1.92700
 H -1.88219 5.53513 -1.70221
 H -0.68950 4.23380 -1.87111
 O 0.70873 4.59877 0.41630
 Si 1.99368 5.59007 -0.01979
 C 2.26497 6.87780 1.31885
 H 3.11760 7.51822 1.06941
 H 1.38821 7.52352 1.43645
 H 2.46910 6.40188 2.28330
 C 3.46188 4.44670 -1.81177
 H 3.26830 3.67340 -0.93142
 H 4.35400 5.00224 -0.48818
 H 3.67816 3.95335 0.77067
 C 1.60337 6.43693 -1.64856
 H 2.41603 7.11500 -1.93053
 H 1.47993 5.70199 -2.45026
 H 0.68350 7.02818 -1.58660

ad7_c20

C -0.63087 3.18209 3.56581
 H -0.67261 2.27737 4.18064
 H -1.15952 3.99728 4.06023
 H 0.42410 3.44265 3.43377
 C -1.22469 2.90668 2.21076
 C -0.70510 1.68161 1.49143
 H 0.37193 1.60338 1.66978
 H -1.16817 0.80938 1.97338
 C -1.02822 1.63610 -0.00309
 H -0.60813 0.70190 -0.39929
 C -0.44962 2.79666 -0.83141
 H -1.06858 3.68129 -0.63744
 C 0.98466 3.14841 -0.43516

H	1.58225	2.23368	-0.31518	H	0.17015	4.82282	-1.70907	O	-1.83826	1.17899	2.48636
H	1.45136	3.72371	-1.24903	O	-1.12728	3.30885	2.47962	O	-3.20464	3.06903	0.85868
O	-2.10607	3.60628	1.73481	O	-2.89591	2.23919	0.50429	H	-3.20558	2.57783	1.69375
O	-2.43239	1.53212	-0.20532	H	-2.81782	2.76116	1.31742	C	-1.54462	5.48866	1.31653
H	-2.82214	2.31792	0.20733	C	-2.28304	4.04081	-1.81198	H	-1.33203	5.90768	0.32673
C	-0.51726	2.45168	-2.31939	H	-3.31630	3.79702	-1.55355	H	-2.62382	5.52833	1.48121
H	-1.51787	2.10367	-2.58657	H	-2.23436	5.09999	-2.08313	H	-1.05514	6.11916	2.06584
H	-0.27648	3.32163	-2.93819	H	-2.00593	3.45220	-2.69529	O	0.69469	4.24246	-0.27629
H	0.19618	1.65488	-2.56355	O	0.97105	4.07669	0.06407	Si	1.92735	5.26645	-0.78362
O	1.04114	3.87421	0.78813	Si	1.39557	5.62123	0.59313	C	1.59834	7.00323	-0.15302
Si	1.15035	5.55711	0.74437	C	2.24746	5.39971	2.24058	H	2.41326	7.67414	-0.44544
C	-0.17071	6.26247	-0.38666	H	2.62831	6.36507	2.59061	H	0.66621	7.39977	-0.56765
H	-0.07601	7.35301	-0.43037	H	1.54858	5.02004	2.99206	H	1.52172	7.03011	0.93917
H	-0.08141	5.88136	-1.41011	H	3.09363	4.70939	2.16862	C	3.56532	4.64481	-0.11036
H	-1.17236	6.02268	-0.01562	C	2.55386	6.39431	-0.66487	H	3.76519	3.62365	-0.45038
C	0.90052	6.14732	2.49887	H	2.07794	6.49552	-1.64570	H	4.38795	5.28266	-0.45052
H	1.60433	5.67055	3.18815	H	2.85684	7.39486	-0.33831	H	3.57421	4.64763	0.98482
H	1.05976	7.22968	2.54942	H	3.45705	5.78811	-0.78599	C	1.88089	5.20089	-2.64961
H	-0.11819	5.93999	2.84019	C	-0.13855	6.68588	0.78131	H	2.64418	5.85766	-3.07904
C	2.84993	6.03821	0.10997	H	0.14848	7.69574	1.09431	H	2.06517	4.18396	-3.00898
H	2.95173	7.12850	0.08684	H	-0.69361	6.77622	-0.15904	H	0.90456	5.52429	-3.02334
H	3.63540	5.63714	0.75810	H	-0.81090	6.27286	1.54020				
H	3.02434	5.66760	-0.90538								

ad7_c21

C	0.86160	0.96271	0.09766
H	1.38494	0.31617	0.80186
H	1.50290	1.80148	-0.18799
H	0.61823	0.41217	-0.81680
C	-0.39439	1.51341	0.71535
C	-1.30515	2.31581	-0.18974
H	-0.69567	2.88003	-0.90250
H	-1.88757	1.58981	-0.77414
C	-2.28012	3.22900	0.55831
H	-2.89171	3.74498	-0.19429
C	-1.61375	4.30744	1.43080
H	-1.14915	3.81418	2.29432
C	-0.50955	5.05773	0.69281
H	-0.85191	5.30946	-0.32715
H	-0.31116	6.00540	1.21142
O	-0.68910	1.28980	1.87911
O	-3.19668	2.45579	1.32193
H	-2.65979	1.92556	1.93082
C	-2.67332	5.29681	1.91896
H	-3.51356	4.76625	2.37154
H	-2.25671	5.98591	2.65911
O	-3.05973	5.89155	1.08183
H	0.68507	4.28753	0.64618
Si	1.99214	4.81804	-0.27564
C	1.69856	4.34410	-2.06943
H	2.50964	4.72058	-2.70188
H	1.65065	3.25761	-2.19842
H	0.76152	4.77204	-2.44247
C	2.14643	6.68168	-0.12933
H	2.23163	6.99030	0.91767
H	3.04498	7.02214	-0.65474
H	1.28768	7.19806	-0.57043
C	3.50761	3.97221	0.41922
H	4.39857	4.28429	-0.13575
H	3.64769	4.24625	1.46928
H	3.44149	2.88205	0.36055

ad7_c22

C	0.96426	2.19892	2.80107
H	0.97857	2.70243	3.76793
H	1.80857	2.53355	2.18990
H	1.06412	1.11736	2.93700
C	-0.30853	2.50552	2.05890
C	-0.54277	1.72287	0.78589
H	0.41170	1.61811	0.26051
H	-0.84889	0.71118	1.08642
C	-1.62335	2.30262	-0.12843
H	-1.70020	1.64144	-1.00206
C	-1.34945	3.72682	-0.64259
H	-1.55710	4.42019	0.18165
C	0.10688	3.93726	-1.05849
H	0.46027	3.08447	-1.65516

ad7_c24

C	0.55827	0.41140	1.81266
H	1.39205	1.10751	1.95817
H	0.80789	-0.21131	0.94851
H	0.43717	-0.20334	2.70433
C	-0.69638	1.20033	1.54239
C	-0.78910	1.90391	0.20514
H	0.19796	2.28153	-0.08440
H	-1.04911	1.13224	-0.53269
C	-1.83944	3.01609	0.13982
H	-1.80824	4.33221	-0.87273
C	-1.61067	4.17346	1.13061
H	-1.88356	3.81577	2.13254
C	-0.14478	4.58892	1.19477
H	-0.04533	5.47860	1.83317
H	0.45780	3.78958	1.65596
O	-1.60469	1.25706	2.35648
O	-3.14794	2.47812	0.29052
H	-3.17058	2.05337	1.16095
C	-2.50207	5.35933	0.76011
H	-3.54214	5.04127	0.65504
H	-2.45412	6.13904	1.52651
H	-2.17477	5.79259	-0.19075
O	0.32886	4.86934	-0.11288
Si	1.95918	5.15622	-0.40552
C	2.06508	5.56376	-2.22453
H	3.10222	5.74914	-2.52146
H	1.68020	4.73675	-2.82907
H	1.47843	6.45774	-2.45624
C	2.54736	6.57915	0.66583
H	2.50362	6.32520	1.73013
H	3.58595	6.83191	0.42758
H	1.93502	7.47155	0.50176
C	2.94536	3.61013	0.00655
H	4.00629	3.77149	-0.21338
H	2.86778	3.35198	1.06815
H	2.60903	2.75146	-0.58423

ad7_c26

C	-0.22716	-0.25828	1.47531
H	-0.34418	-0.82103	0.54476
H	-0.40123	-0.90251	2.33687
H	0.80314	0.11379	1.49989
C	-1.16718	0.91837	1.49987
C	-1.25730	1.75319	0.23949
H	-0.27515	1.80949	-0.24233
H	-1.90543	1.19625	-0.45144
C	-1.84686	3.15174	0.44260
H	-1.86875	3.64139	-0.53666
C	-1.03637	4.04913	1.39626
H	-1.17817	3.67110	2.41791
C	0.45948	3.98567	1.09987
H	0.97868	4.71621	1.73885
H	0.86873	2.96659	1.35061

ad7_c28

C	-2.38960	1.12108	4.04699
H	-2.64368	0.11614	4.38306
H	-3.24186	1.79171	4.19308
H	-1.56192	1.51572	4.64435
C	-2.00219	1.09948	2.59104
C	-1.64776	2.43178	1.95856
H	-2.51515	3.09940	2.05684
H	-0.85055	2.86910	2.57227
C	-1.22796	2.32246	0.49243
H	-0.31442	1.70714	0.43553
C	-0.94397	3.67705	-0.16414
H	-1.88414	4.24733	-0.15905
C	0.09630	4.47919	0.61853
H	-0.25174	4.69363	1.63579
H	1.01920	3.87854	0.70236
O	-1.96852	0.05862	1.95554
O	-2.25923	1.70723	-0.26699
H	-2.35381	0.80603	0.07195
C	-0.48498	3.48087	-1.60873
H	-0.32605	4.44708	-2.09242
H	0.46297	2.92751	-1.63309
H	-1.22625	2.91572	-2.17594
O	0.34326	5.71317	-0.03117
Si	1.89964	6.29355	-0.27655
C	2.85711	5.09983	-1.36425
H	3.86999	5.47819	-1.53991
H	2.94822	4.11107	-0.90232
H	2.36629	4.97685	-2.33487
C	1.67393	7.94435	-1.12042
H	1.10643	8.63148	-0.48560
H	2.64277	8.40376	-1.34077
H	1.13149	7.82386	-2.06325
C	2.76745	6.47531	1.37799
H	3.77855	6.87294	1.24045
H	2.21950	7.15942	2.03364
H	2.85708	5.51103	1.88969

ad7_c38

C	-3.01749	0.97134	3.84025
H	-3.13014	-0.07359	4.12821
H	-3.99598	1.42621	3.66150
H	-2.54637	1.52754	4.65768
C	-2.15378	1.08537	2.61199
C	-2.09672	2.43859	1.93277
H	-3.07181	2.59501	1.45170
H	-1.99951	3.21716	2.70005
C	-0.97845	2.54221	0.89823
H	-0.02888	2.28435	1.39505
C	-0.83793	3.94875	0.31329
H	-0.57343	4.61636	1.14585
C	0.32881	3.97809	-0.67612
H	1.20496	3.48083	-0.22941
O	0.06265	3.41843	-1.57887
H	-1.52882	0.13127	2.17787

O	-1.20126	1.63791	-0.17595
H	-1.19276	0.74899	0.20714
C	-2.11668	4.45843	-0.35202
H	-2.91377	4.63633	0.37565
H	-1.91366	5.40157	-0.86548
H	-2.47551	3.73252	-1.08865
O	0.63507	5.31192	-1.05641
Si	1.97529	6.10771	-0.43406
C	1.94527	6.03315	1.44375
H	2.83389	6.52236	1.85705
H	1.06191	6.53969	1.84585
H	1.94041	4.99823	1.80447
C	3.54291	5.29028	-1.06418
H	3.57569	5.30644	-2.15804
H	4.42662	5.81749	-0.68901
H	3.61419	4.24763	-0.73750
C	1.83627	7.86652	-1.04820
H	2.68271	8.46705	-0.69979
H	1.82640	7.89439	-2.14205
H	0.91487	8.33276	-0.68638

ad7_c4

C	-0.70023	1.42247	3.85826
H	0.34413	1.10344	3.77436
H	-1.24572	0.71943	4.48751
H	-0.69803	2.41835	4.31012
C	-1.30614	1.47039	2.47919
C	-0.82222	2.57295	1.56241
H	-1.15752	3.53159	1.98407
H	0.27182	2.60340	1.60257
C	-1.32182	2.43518	0.12581
H	-0.96592	1.47140	-0.27743
C	-0.83167	3.54720	-0.80631
H	-1.23555	4.49723	-0.42911
C	0.69545	3.65832	-0.84058
H	1.13655	2.65653	-0.94080
H	0.98533	4.22192	-1.74024
O	-2.13700	0.64960	2.12172
O	-2.74355	2.46125	0.09488
H	-3.04283	1.70397	0.61835
C	-1.34896	3.30933	-2.22683
H	-2.43104	3.17207	-2.22765
H	-1.10226	4.15541	-2.87557
H	-0.89095	2.40953	-2.65605
O	1.24199	4.26038	0.32249
Si	1.66559	5.88735	0.35312
C	2.07252	6.24281	2.14133
H	2.36661	7.28885	2.27366
H	1.20467	6.04936	2.77965
H	2.89752	5.61117	2.48468
C	3.15195	6.16634	-0.75743
H	2.92778	5.92250	-1.80111
H	3.46309	7.21585	-0.72179
C	3.99756	5.54962	-0.43751
C	0.22869	6.93586	-0.24805
H	0.51523	7.99289	-0.26643
H	-0.07437	6.65756	-1.26384
H	-0.64202	6.83221	0.40739

ad7_c45

C	-4.06016	1.21870	2.99465
H	-4.70024	1.17277	2.10645
H	-4.62698	1.63529	3.82711
H	-3.74579	0.19561	3.21940
C	-2.86522	2.08801	2.68718
C	-1.82527	1.49453	1.76237
H	-1.27913	0.73711	2.34126
H	-2.32487	0.94561	0.95522
C	-0.82704	2.49373	1.19663
H	-0.29209	2.96642	2.02833
C	-1.46954	3.61692	0.35639
H	-1.87967	4.34438	1.06580
C	-0.40085	4.31202	-0.48885
H	-0.18426	3.69887	-1.37666
H	-0.78726	5.27964	-0.83901
O	-2.74379	3.20121	3.16480
O	0.09205	1.72536	0.42287

ad7_c48

C	-1.80652	-0.17500	2.46527
H	-1.49036	-0.59382	3.42057
H	-1.00638	-0.25843	1.72266
H	-2.66808	-0.72953	2.07852
C	-2.16909	1.27752	2.61488
C	-2.55251	2.03309	1.35399
H	-2.78427	1.33750	0.54194
H	-3.43511	2.64474	1.56808
C	-1.39805	2.94411	0.94144
H	-1.13038	3.56719	1.80291
C	-1.74587	3.87539	-0.23148
H	-2.40625	4.65540	0.17072
C	-0.47421	4.54411	-0.75588
H	0.06754	3.82674	-1.39313
H	-0.74481	5.40429	-1.38282
O	-2.13324	1.85051	3.68848
O	-0.29913	2.09032	0.62617
H	0.49632	2.64041	0.63615
C	-2.44144	3.16673	-1.39399
H	-3.45841	2.86251	-1.13432
H	-2.50717	3.82796	-2.26429
H	-1.87817	2.27470	-1.68928
O	0.34875	4.95836	0.32441
Si	1.89176	5.58200	0.05332
C	2.41386	6.32972	1.68183
H	3.43683	6.71462	1.62103
H	1.75326	7.15595	1.96082
H	2.37943	5.58087	2.47905
C	3.02670	4.17189	-0.44495
H	2.65707	3.65228	-1.33546
H	4.02837	4.54995	-0.67547
H	3.12541	3.43979	0.36356
C	1.81239	6.85971	-1.31666
H	2.78525	7.34880	-1.43280
H	1.55326	6.40413	-2.27800
H	1.07043	7.63269	-1.09197

ad7_c50

C	-2.44999	0.69854	3.48155
H	-3.42404	0.40754	3.07851
H	-2.62988	1.46641	4.24170
H	-1.95599	-0.15753	3.94066
C	-1.58313	1.28403	2.39769
C	-2.22721	2.30652	1.47982
H	-2.93940	1.76518	0.84708
H	-2.81006	3.00546	2.08874
C	-1.20247	3.04695	0.61908
H	-0.44824	3.48922	1.28654
C	-1.81595	4.18344	-0.20116
H	-2.35066	4.83924	0.49938
C	-0.70865	5.01911	-0.83999
H	-0.09943	4.36469	-1.48188
H	-1.15400	5.79432	-1.47655
O	-0.41586	0.95388	2.26498
O	-0.56617	2.14788	-0.28200
H	-0.05978	1.52930	0.26355

C	-2.78342	3.68430	-1.27510
H	-3.62868	3.14498	-0.83894
H	-3.18858	4.52525	-1.84584
H	-2.27267	3.01007	-1.96855
O	0.07934	5.64599	0.16044
Si	1.75788	5.58715	0.12495
C	2.37308	6.28042	-1.50769
H	3.46797	6.28739	-1.53330
H	2.02477	5.67953	-2.35437
H	2.02311	7.30757	-1.65196
C	2.31254	6.64278	1.56414
H	1.91382	6.25278	2.50574
H	3.40482	6.65503	1.63695
H	1.96640	7.67425	1.44741
C	2.33087	3.81101	0.31601
H	3.42035	3.74664	0.22334
H	2.04852	3.40829	1.29495
H	1.88301	3.17030	-0.45079

ad7_c51

C	-0.86169	-0.50506	2.64233
H	-0.25874	-0.34215	3.54224
H	-0.55484	-1.43426	2.16272
H	-1.90674	-0.56389	2.95936
C	-0.65986	0.65853	1.70850
C	-1.28548	1.98068	2.10464
H	-2.36700	1.88318	1.93599
H	-1.15058	2.13096	1.38324
C	-0.72666	3.15969	1.31271
H	0.36736	3.15766	1.42262
C	-1.23765	4.51392	1.80291
H	-0.84618	4.65289	2.82225
C	-0.67575	5.63278	0.92691
H	-1.13575	5.56663	-0.06763
H	-0.95228	6.60045	1.36338
O	-0.02219	0.54545	0.67368
O	-1.05758	3.04593	-0.06705
H	-0.67363	2.21136	-0.37350
C	-2.76442	4.60935	1.82796
H	-3.20142	3.95851	2.59002
H	-3.08176	5.63302	2.05081
H	-3.17996	4.32843	0.85507
O	0.73506	5.57637	0.83888
Si	1.63642	5.21699	-0.53181
C	2.38355	3.50005	-0.39226
H	3.11226	3.34737	-1.19635
H	2.90998	3.38316	0.56121
H	1.62990	2.71018	-0.46559
C	0.57763	5.35217	-2.07300
H	0.14121	6.35073	-2.17965
H	1.19667	5.16019	-2.95623
H	-0.23127	4.61545	-2.05299
C	3.02854	6.47274	-0.56310
H	3.70146	6.29052	-1.40766
H	2.63581	7.49050	-0.65145
H	3.61890	6.41598	0.35724

ad7_c54

C	-3.11659	0.16886	3.15275
H	-2.78208	-0.71614	3.69392
H	-3.99669	-0.06325	2.54683
H	-3.41114	0.94227	3.87062
C	-1.99952	0.70752	2.29270
C	-2.38891	1.74004	1.25667
H	-2.97692	1.21718	0.48991
H	-3.07746	2.46514	1.70739
C	-1.21784	2.43459	0.57770
H	-0.52505	1.65679	0.22257
C	-0.42830	3.37037	1.51404
H	-0.18213	2.79015	2.41242
C	0.90698	3.74800	0.87632
H	1.46741	4.39997	1.56255
H	1.51003	2.84844	0.69886
O	-0.85064	0.32727	2.42704
O	-1.76521	3.13311	-0.53445
H	-1.05170	3.68703	-0.88957
C	-1.21284	4.62193	1.91134

H	-2.15857	4.37365	2.40095
H	-0.62656	5.22889	2.60891
H	-1.43897	5.23386	1.03396
O	0.68716	4.39997	-0.37439
Si	1.56217	5.76808	-0.82954
C	3.38997	5.35226	-0.82449
H	3.98286	6.21828	-1.13672
H	3.72895	5.06003	0.17504
H	3.60393	4.52752	-1.51140
C	0.94023	6.18124	-2.54078
H	-0.13698	6.37452	-2.52433
H	1.43921	7.07458	-2.92956
H	1.12999	5.35600	-3.23369
C	1.20971	7.15476	0.38334
H	1.75480	8.05946	0.09341
H	0.14148	7.39282	0.40249
H	1.51874	6.89372	1.40087

ad7_c57

C	-2.37793	-0.28684	1.49799
H	-1.61525	-0.12645	0.72937
H	-3.32241	-0.49304	0.98333
H	-2.11027	-1.12726	2.13849
C	-2.51223	0.97471	2.30638
C	-2.78653	2.26407	1.55078
H	-3.17771	2.05082	0.55171
H	-3.52050	2.84558	2.11643
C	-1.48738	3.06425	1.43467
H	-1.10807	3.22724	2.45680
C	-1.68172	4.44252	0.77761
H	-2.48002	4.95092	1.33611
C	-0.42711	5.29696	0.96037
H	-0.59748	6.28887	0.51657
H	-0.21521	5.43829	2.02799
O	-2.38027	0.99017	3.51687
O	-0.57428	2.24558	0.71537
H	0.19336	2.80009	0.50040
C	-2.07220	4.35538	-0.69818
H	-3.01427	3.81873	-0.83749
H	-2.19491	5.35948	-1.11678
H	-1.29847	3.83883	-1.27261
O	0.69562	4.65773	0.35722
Si	1.80916	5.50538	-0.58609
C	3.07213	4.22616	-1.08889
H	3.84465	4.67249	-1.72304
H	3.56036	3.79433	-0.21009
H	2.59852	3.41538	-1.65129
C	0.92702	6.22606	-2.07602
H	0.14786	6.93780	-1.78374
H	1.63875	6.75882	-2.71574
H	0.46001	5.43533	-2.67162
C	2.56290	6.87554	0.44697
H	1.80195	7.59102	0.77623
H	3.05539	6.46813	1.33535
H	3.30946	7.42811	-0.13303

ad7_c63

C	-1.22926	1.09771	3.37544
H	-0.95418	2.13894	3.57349
H	-0.30172	0.51684	3.34145
H	-1.88085	0.71952	4.16303
C	-1.91770	1.03055	2.03923
C	-1.16956	1.57670	0.83653
H	-0.10404	1.69234	1.06205
H	-1.28941	0.86534	0.01283
C	-1.76627	2.94064	0.44887
H	-2.84873	2.81268	0.33047
C	-1.20425	3.50766	-0.86644
H	-1.56616	4.54397	-0.91656
C	0.32284	3.53838	-0.89057
H	0.72091	2.51648	-0.93247
H	0.65937	4.04916	-1.80472
O	-3.04399	0.58647	1.91052
O	-1.60501	3.85732	1.52452
H	-0.67153	4.12261	1.51142
C	-1.72201	2.74821	-2.08885
H	-2.81480	2.71198	-2.09210
H	-1.39832	3.23621	-3.01300
H	-1.34967	1.71852	-2.11097
O	0.85682	4.16545	0.27383
Si	1.57050	5.69693	0.18618
C	1.94654	6.13731	1.96101
H	2.43226	7.11644	2.02029
H	1.02970	6.17981	2.55766
H	2.61572	5.39805	2.41146
C	3.12582	5.59301	-0.85308
H	2.90584	5.28343	-1.87987
H	3.61642	6.57094	-0.89985
H	3.83392	4.87737	-0.42424
C	0.34708	6.89118	-0.58324
H	0.77448	7.89841	-0.62922
H	0.08303	6.59653	-1.60479
H	-0.57355	6.93909	0.00747

ad7_c56

C	-3.51774	0.57453	1.47301
H	-4.27465	0.87284	2.20613
H	-3.74842	-0.41511	1.07867
H	-3.52474	1.32245	0.67375
C	-2.16018	0.58495	2.12067
C	-1.64379	1.91631	2.63917
H	-2.46688	2.62444	2.77216
H	-1.14837	1.74357	3.59916
C	-0.63166	2.48498	1.64216
H	0.15846	1.72821	1.50679
C	0.03553	3.78286	2.13145
H	0.44931	3.57111	3.12723
C	1.22932	4.13180	1.24244
H	1.71667	5.03818	1.63066
H	1.96746	3.31980	1.26070
O	-1.47184	-0.41572	2.20867
O	-1.33092	2.66402	0.41716
H	-0.74682	3.17038	-0.17057
C	-0.93655	4.95929	2.22658
H	-1.75199	4.75621	2.92564

ad7_c58

C	-3.37068	0.17493	3.20078
H	-3.63142	-0.87404	3.06228
H	-4.26581	0.80135	3.15059
H	-2.93309	0.31444	4.19511
C	-2.36789	0.60671	2.16359
C	-2.09296	2.09218	2.04711
H	-2.98415	2.54584	1.59231
H	-2.00683	2.51792	3.05485
C	-0.85682	2.40755	1.20810
H	-0.00421	1.85542	1.63456
C	-0.50232	3.89572	1.20625
H	-0.26801	4.17391	2.24314
C	0.76940	4.11375	0.38910
H	1.54171	3.39337	0.62929
H	0.54597	3.93175	-0.67206
O	-1.80201	-0.20126	1.44499
O	-1.04715	1.99770	-0.14073
H	-1.17453	1.03841	-0.12030
C	-1.63073	4.78664	0.68669

ad7_c65

C	-1.77715	-0.40623	2.89743
H	-1.51954	-1.23453	2.22849
H	-2.64914	-0.67816	3.49177
H	-0.91263	-0.23098	3.54386
C	-2.07122	0.81448	2.06599
C	-0.89269	1.48999	1.39284
H	-0.31133	1.97835	2.18748
H	-0.24571	0.71366	0.96735
C	-1.31535	2.51478	0.33874
H	-1.97509	2.01033	-0.38366
C	-0.14740	3.12378	-0.44171
H	-0.59249	3.91463	-1.06047
C	0.86631	3.79954	0.48221
H	0.33520	4.40169	1.23353
H	1.45421	3.04188	1.01742
O	-3.20655	1.24246	1.93738
O	-2.02156	3.58807	0.94943
H	-2.81643	3.20378	1.34643
C	0.53584	2.11382	-1.36203
H	1.02870	1.31908	-0.79085

H	-0.18173	1.64898	-2.04540
H	1.30320	2.61431	-1.95711
O	1.77659	4.59060	-0.26802
Si	1.63246	6.26493	-0.30147
C	2.00682	6.95895	1.40236
H	1.95918	8.05311	1.38713
H	1.28687	6.60643	2.14826
H	3.00936	6.66679	1.73029
C	2.89394	6.83976	-1.55444
H	2.68153	6.41690	-2.54106
H	2.88396	7.93100	-1.64159
H	3.90167	6.53108	-1.25995
C	-0.11215	6.74291	-0.80266
H	-0.23498	7.83063	-0.76321
H	-0.33505	6.41299	-1.82255
H	-0.85487	6.29698	-0.13150

ad7_c77

C	-1.25382	2.38542	3.60783
H	-1.46659	3.42591	3.33994
H	-0.19632	2.32953	3.88818
H	-1.87984	2.07088	4.44285
C	-1.49985	1.52069	2.40092
C	-0.76155	1.88184	1.12529
H	0.06190	2.57080	1.34114
H	-0.35749	0.96050	0.69269
C	-1.74455	2.54077	0.14252
H	-2.58373	1.85034	-0.00334
C	-1.12407	2.84409	-1.23250
H	-1.84624	3.49375	-1.74446
C	0.19435	3.60483	-1.12473
H	0.97498	2.93704	-0.72591
H	0.51632	3.92811	-2.12347
O	-2.27563	0.58288	2.41886
O	-2.30565	3.70805	0.72994
H	-1.64298	4.41001	0.62467
C	-0.92361	1.57910	-2.06772
H	-1.86681	1.03989	-2.18953
H	-0.54703	1.82837	-3.06417
O	-0.20299	0.89863	-1.60177
O	0.03741	4.74038	-0.27934
Si	1.37415	5.55196	0.36225
C	0.65770	7.07958	1.15940
H	1.44109	7.66618	1.64946
H	0.16897	7.71526	0.41520
H	-0.08432	6.80679	1.91682
C	2.20557	4.44859	1.63220
H	2.52120	3.49275	1.20020
H	3.09895	4.94037	2.03184
H	1.53296	4.24238	2.47170
C	2.56240	5.95644	-1.02802
H	3.39949	6.55319	-0.65102
H	2.97790	5.04873	-1.47795
H	2.06316	6.53135	-1.81438

ad7_c81

C	1.05210	1.77873	2.12439
H	1.74321	2.01848	1.31225
H	1.14132	0.70578	2.32851
H	1.30336	2.34373	3.02322
C	-0.35580	2.07882	1.68982
C	-0.83211	1.38637	0.42740
H	0.02247	1.20651	-0.23086
H	-1.18942	0.39967	0.75524
C	-1.96442	2.08380	-0.34003
H	-2.33360	1.36454	-1.08138
C	-1.54374	3.33567	-1.13145
H	-2.48766	3.74530	-1.51531
C	-0.92271	4.44182	-0.28375
H	-0.91800	5.36935	-0.87390
H	-1.52863	4.61797	0.61683
O	-1.10162	2.77009	2.36873
O	-3.07140	2.35498	0.50718
H	-2.71761	2.70840	1.33910
C	-0.64573	2.98946	-2.31975
H	-1.11064	2.22850	-2.95422
H	-0.46620	3.87810	-2.93325

H	0.32747	2.61926	-1.98701
O	0.41037	4.10270	0.08612
Si	1.38266	5.27372	0.81273
C	0.67973	5.72724	2.48993
H	1.33657	6.44211	2.99722
H	-0.30879	6.18876	2.39531
H	0.57469	4.84051	3.12263
C	3.09084	4.52073	0.96347
H	3.35775	3.97653	0.05188
H	3.83125	5.31395	1.11105
H	3.16542	3.83427	1.81129
C	1.44080	6.79184	-0.29159
H	2.18448	7.49900	0.09137
H	1.72581	6.52350	-1.31433
H	0.47919	7.31295	-0.32863

ad7_c85

C	0.30381	0.74776	2.99274
H	-0.08293	0.35247	3.93182
H	1.08671	1.48774	3.18263
H	0.75905	-0.06369	2.41486
C	-0.81019	1.35731	2.18157
C	-0.40738	2.18324	0.97932
H	0.05870	3.10436	-1.35122
H	0.38154	1.64935	0.43637
C	-1.58316	2.52800	0.06677
H	-2.06776	1.58607	-0.23531
C	-1.20138	3.27624	-1.21542
H	-2.15639	3.46391	-1.72478
C	-0.59524	4.65289	-0.95189
H	-0.60987	5.23356	-1.88498
H	-1.21609	5.18066	-0.21436
O	-1.98180	1.19370	2.48462
O	-2.52687	3.33647	0.75959
H	-2.84524	2.80784	1.50541
C	-0.31394	2.44030	-2.13646
H	0.68520	2.31234	-1.71272
H	-0.74989	1.45163	-2.31196
H	-0.19994	2.93642	-3.10505
O	0.74902	4.53840	-0.49958
Si	1.44992	5.76703	0.40593
C	0.66957	5.80035	2.11543
H	0.98343	6.69525	2.66336
H	-0.42427	5.81160	2.05611
H	0.96738	4.92648	2.70476
C	3.26437	5.33159	0.50845
H	3.72300	5.32909	-0.48489
H	3.80269	6.05237	1.13229
H	3.39631	4.33768	0.94799
C	1.17368	7.41228	-0.45238
H	1.68411	8.21625	0.08830
H	1.56330	7.39052	-1.47524
H	0.10921	7.66544	-0.49793

Ad8

ad8_c102

C	-0.72351	6.47895	1.25355
H	-0.16800	5.95370	0.47145
H	-0.03629	6.97131	1.94111
H	-1.34754	7.23044	0.75870
C	-1.60997	5.51826	2.00263
C	-2.48773	4.60602	1.16904
H	-3.01857	5.23519	0.44478
H	-1.83036	3.94716	0.58387
C	-3.46181	3.76958	1.99605
H	-4.13165	4.45488	2.54300
C	-4.31520	2.83386	1.13830
H	-3.63838	2.08526	0.70105
C	-5.31362	2.09154	2.02966
H	-4.78719	1.65338	2.88681
H	-6.05091	2.80639	2.42128
O	-1.62722	5.48586	3.22240
O	-2.75242	2.95815	2.92423

H	-2.28650	3.56143	3.52077
C	-5.05460	3.56638	0.01866
H	-4.37804	3.91841	-0.76436
H	-5.78062	2.89241	-0.44192
H	-5.59947	4.43166	0.41668
O	-6.01566	1.10220	1.29116
Si	-5.63471	-0.52493	1.46478
C	-3.79361	-0.77815	1.19491
H	-3.52724	-1.82923	1.35001
H	-3.50178	-0.50087	0.17673
H	-3.20235	-0.17708	1.89492
C	-6.09928	-1.09807	3.19065
H	-7.16579	-0.93986	3.37902
H	-5.88737	-2.16615	3.30871
H	-5.53373	-0.56043	3.95876
C	-6.64705	-1.40763	0.16545
H	-6.47221	-2.48760	0.20534
H	-7.71574	-1.23012	0.32004
H	-6.38387	-1.05613	-0.83683

ad8_c12

C	-0.77913	5.52761	1.32029
H	-0.66214	6.00216	2.29849
H	-0.54178	6.23188	0.52325
H	-0.07951	4.68562	1.28208
C	-2.17980	4.99972	1.15198
C	-2.77199	4.23644	2.31975
H	-2.00412	3.55733	2.71065
H	-2.97356	4.97057	3.11214
C	-4.05000	3.48475	1.95242
H	-3.82363	2.82343	1.10524
C	-4.60930	2.62474	3.08861
H	-5.57212	2.24580	2.71639
C	-3.71628	1.42329	3.40111
H	-2.76841	1.76188	3.83771
H	-4.21475	0.80424	4.16126
O	-2.80936	5.17713	0.12187
O	-5.07712	4.39546	1.57824
H	-4.75973	4.85383	0.78692
C	-4.87888	3.42043	4.36648
H	-5.45084	4.32442	4.14377
H	-5.45094	2.81977	5.07981
H	-3.94459	3.71576	4.85730
O	-3.39249	0.64309	2.26454
Si	-4.51422	-0.28515	1.42050
C	-3.52413	-1.66862	0.64479
H	-4.16468	-2.30525	0.02588
H	-2.73265	-1.26292	0.00673
H	-3.05691	-2.29342	1.41187
C	-5.79733	-0.94890	2.61988
H	-6.40019	-0.14928	3.06335
H	-6.48030	-1.62266	2.09157
H	-5.32791	-1.51493	3.43108
C	-5.34575	0.72857	0.07626
H	-6.03873	0.09504	-0.48876
H	-5.91442	1.57332	0.47866
H	-4.60488	1.12304	-0.62729

ad8_c13

C	-0.45227	3.85359	1.52577
H	-0.42263	2.80930	1.19379
H	-0.02773	3.88569	2.53314
H	0.13451	4.46735	0.84269
C	-1.88735	4.30928	1.54245
C	-2.77397	3.75960	2.64126
H	-2.51131	2.70867	2.80983
H	-2.51009	4.29609	3.56364
C	-4.26162	3.94534	2.34147
H	-4.46709	3.56187	1.33225
C	-5.18494	3.20762	3.31326
H	-6.19935	3.54842	3.06913
C	-5.15388	1.69915	3.08037
H	-4.14117	1.30963	3.27874
H	-5.82800	1.21071	3.79584
O	-2.32379	5.08508	0.70781
O	-4.59809	5.32689	2.39501
H	-4.09983	5.75665	1.68519

C	-4.89233	3.53097	4.77840
H	-4.83362	4.61208	4.92851
H	-5.68211	3.13857	5.42544
O	-3.94458	3.08769	5.10550
O	-5.57210	1.39103	1.76201
Si	-4.76254	0.28636	0.79229
C	-5.68949	0.29078	-0.82774
H	-5.23614	-0.40823	-1.53770
H	-6.73281	-0.00257	-0.67783
H	-5.67684	1.28910	-1.27579
C	-2.98138	0.84302	0.55021
H	-2.39865	0.76608	1.47471
H	-2.49153	0.20872	-0.19674
H	-2.93668	1.87730	0.18963
C	-4.78141	-1.40315	1.60678
H	-4.25489	-2.13707	0.98761
H	-4.28869	-1.37766	2.58468
H	-5.80773	-1.75434	1.75226

ad8_c31

C	-0.27479	3.77533	1.52140
H	-0.03162	4.18026	2.50787
H	0.34214	4.24098	0.75321
H	-0.06839	2.69912	1.55193
C	-1.73580	3.97215	1.21517
C	-2.72367	3.63640	2.31371
H	-2.36339	2.75203	2.85192
H	-2.69802	4.46771	3.03243
C	-4.14679	3.45492	1.78491
H	-4.11990	2.75907	0.93481
C	-5.12100	2.88557	2.81814
H	-6.11269	2.94919	2.35211
C	-4.85037	1.40758	3.08909
H	-3.84597	1.28357	3.52768
H	-5.56917	1.04099	3.83322
O	-2.11486	4.38075	0.12961
O	-4.66543	4.70613	1.34870
H	-4.10969	4.98827	0.60811
C	-5.13553	3.67801	4.12526
H	-5.24821	4.74648	3.92435
H	-5.96722	3.35997	4.76052
H	-4.20929	3.53210	4.69322
O	-4.98699	0.65049	1.89926
Si	-3.87547	-0.51670	1.43234
C	-3.77855	-1.85630	2.74171
H	-3.05961	-2.62991	2.45209
H	-3.45677	-1.44665	3.70518
H	-4.75319	-2.33352	2.88379
C	-4.51507	-1.17391	-0.19343
H	-3.85490	-1.95451	-0.58453
H	-5.51502	-1.60091	-0.07164
H	-4.57429	-0.37265	-0.93636
C	-2.17948	0.27075	1.21930
H	-1.48302	-0.45615	0.78710
H	-2.22515	1.13160	0.54207
H	-1.75672	0.59713	2.17584

ad8_c32

C	-0.28216	3.90737	1.57228
H	-0.25560	3.21289	0.72562
H	-0.05673	3.32796	2.47199
H	0.46285	4.68907	1.42498
C	-1.66174	4.50632	1.66260
C	-2.77265	3.59480	2.13554
H	-2.66786	2.61325	1.66093
H	-2.61715	3.43790	3.21245
C	-4.16664	4.16981	1.88990
H	-4.25812	4.40839	0.81818
C	-5.31562	3.22546	2.26389
H	-6.21765	3.85040	2.21100
C	-5.52425	2.11102	1.24111
H	-6.46290	1.59155	1.48820
H	-5.63992	2.53787	0.23569
O	-1.86980	5.67263	1.36535
O	-4.35029	5.36059	2.64908
H	-3.66984	5.98133	2.35107
C	-5.19355	2.66630	3.68111

H	-5.00614	3.46906	4.39934
H	-6.11741	2.15497	3.97065
H	-4.37719	1.94013	3.74549
O	-4.43281	1.20201	1.22788
Si	-4.66509	-0.46183	1.22984
C	-2.94325	-1.18506	1.16959
H	-2.97887	-2.27906	1.18181
H	-2.42166	-0.87158	0.26008
H	-2.35622	-0.85484	2.03245
C	-5.56204	-0.97023	2.79836
H	-6.54640	-0.49653	2.87525
H	-5.71418	-2.05489	2.81303
H	-4.98348	-0.69588	3.68618
C	-5.67853	-0.95276	-0.27086
H	-5.82432	-2.03772	-0.29999
H	-6.66862	-0.48486	-0.25261
H	-5.17707	-0.65185	-1.19609

ad8_c48

C	-1.35960	4.33498	-0.44271
H	-0.38476	4.81677	-0.36979
H	-1.92913	4.78564	-1.26258
H	-1.24496	3.27229	-0.67539
C	-2.12956	4.51207	0.84028
C	-3.38250	3.68064	1.00857
H	-3.94953	3.68963	0.06973
H	-3.06825	2.63970	1.15549
C	-4.24716	4.13623	2.18215
H	-4.46786	5.20689	2.04479
C	-5.58947	3.40428	2.29364
H	-6.11875	3.53989	1.34106
C	-5.43425	1.90249	2.52106
H	-4.69071	1.73908	3.31609
H	-6.39173	1.49060	2.86879
O	-1.75463	5.28697	1.70656
O	-3.55151	3.95945	3.41014
H	-2.76426	4.52037	3.36122
C	-6.42458	4.01106	3.42408
H	-6.50550	5.09615	3.30984
H	-7.43492	3.59233	3.42913
H	-5.96150	3.81065	4.39474
O	-5.05435	1.24437	1.31932
Si	-4.32386	-0.26808	1.36844
C	-2.57301	-0.09454	2.02823
H	-2.13607	-1.08153	2.21445
H	-1.92856	0.42585	1.31177
H	-2.55121	0.46264	2.97110
C	-5.31557	-1.40328	2.48543
H	-6.35878	-1.46132	2.15847
H	-4.89826	-2.41560	2.46999
H	-5.30210	-1.05384	3.52322
C	-4.31325	-0.86599	-0.40186
H	-3.79891	-1.82875	-0.48514
H	-5.33276	-0.98868	-0.77949
H	-3.79517	-0.14773	-1.04542

ad8_c49

C	-0.42969	4.22752	1.86891
H	0.36014	4.86696	2.26298
H	-0.05726	3.65103	1.01567
H	-0.75866	3.51071	2.62852
C	-1.61590	5.04973	1.44370
C	-2.83947	4.30667	0.94088
H	-3.23751	4.84619	0.07471
H	-2.57850	3.28520	0.64444
C	-3.90015	4.26395	2.05457
H	-4.05166	5.28934	2.41326
C	-5.25830	3.72831	1.56514
H	-5.63447	4.44927	0.82645
C	-5.13295	3.38701	0.84497
H	-6.13973	2.01681	0.60163
H	-4.58730	2.49537	-0.10058
O	-1.62691	6.26481	1.52495
O	-3.40391	3.53876	3.17138
H	-3.50028	2.59777	2.95108
C	-6.25382	3.63786	2.72223
H	-6.31415	4.58735	3.26242

H	-7.25274	3.38908	2.35057
H	-5.95031	2.86598	3.43480
O	-4.43245	1.45575	1.66838
Si	-4.94101	-0.14795	1.81953
C	-6.62915	-0.17909	2.63422
H	-6.99121	-1.20919	2.71966
H	-6.58419	0.24992	3.64015
H	-7.36847	0.38572	2.05666
C	-5.02711	-0.91808	0.11288
H	-4.05431	-0.87145	-0.38650
H	-5.32392	-1.96986	0.18136
H	-5.76081	-0.40684	-0.51929
C	-3.64325	-0.95435	2.89203
H	-3.89153	-2.00400	3.07821
H	-2.66138	-0.91705	2.41061
H	-3.57103	-0.44732	3.85941

ad8_c50

C	-1.28966	5.67126	1.40639
H	-0.70518	6.02393	0.55687
H	-0.75371	5.85506	2.34183
H	-2.22730	6.23669	1.45546
C	-1.59745	4.20093	1.24925
C	-2.22499	3.49455	2.43162
H	-2.29927	2.42689	2.20422
H	-1.57776	3.61796	3.30711
C	-3.61475	4.04973	2.80274
H	-3.50418	5.09002	3.13424
C	-4.60394	4.03386	1.62068
H	-4.22506	4.74200	0.86879
C	-4.66113	2.67048	0.93316
H	-5.45287	2.67692	0.17172
H	-3.70840	2.46107	0.42732
O	-1.36908	3.61201	0.20745
O	-4.11542	3.34930	3.92879
H	-4.46242	2.50671	3.59247
C	-5.99256	4.49487	2.06496
H	-5.93522	5.44396	2.60664
H	-6.64508	4.63224	1.19782
H	-6.45135	3.75659	2.72738
O	-4.93782	1.65840	1.90174
Si	-4.71060	0.02699	1.52056
C	-5.41773	-0.90310	2.97666
H	-5.28136	-1.98181	2.85019
H	-4.91799	-0.60568	3.90406
H	-6.48806	-0.70420	3.08495
C	-5.61779	-0.35258	-0.07448
H	-5.17851	0.18311	-0.92242
H	-5.56458	-1.42377	-0.29527
H	-6.67372	-0.07340	-0.00139
C	-2.87524	-0.30364	1.32129
H	-2.70910	-1.33960	1.00686
H	-2.42341	0.34798	0.56540
H	-2.34460	-0.15030	2.26665

ad8_c51

C	-0.23290	4.59753	1.52079
H	0.18961	4.51633	2.52627
H	0.30754	5.34432	0.93919
H	-0.12380	3.61714	1.04363
C	-1.70009	4.94554	1.58590
C	-2.53116	4.18058	2.59381
H	-2.21278	3.13059	2.61632
H	-2.27499	4.58620	3.58226
C	-4.04601	4.28742	2.40914
H	-4.32527	5.34616	2.44450
C	-4.55009	3.71865	1.06801
H	-4.15929	4.37439	0.28070
C	-4.00845	2.31917	0.78731
H	-4.47779	1.93063	-0.12854
H	-2.92478	2.34004	0.61008
O	-2.18511	5.80598	0.87362
O	-4.69360	3.67987	3.52083
H	-4.64069	2.72189	3.37574
C	-6.07822	3.73379	1.01164
H	-6.46851	4.72472	1.26255
H	-6.42727	3.47131	0.00792

H	-6.50245	3.01791	1.72115
O	-4.26807	1.46062	1.89733
Si	-4.81267	-0.12253	1.68055
C	-4.90733	-0.83042	3.40547
H	-5.27663	-1.86056	3.38220
H	-3.92177	-0.83247	3.88069
H	-5.58744	-0.24102	4.02848
C	-6.49618	-0.08390	0.85618
H	-6.46156	0.42369	-0.11354
H	-6.85921	-1.10292	0.68493
H	-7.22574	0.43561	1.48532
C	-3.58388	-1.04504	0.60638
H	-3.89943	-2.08446	0.46823
H	-3.49985	-0.58903	-0.38573
H	-2.59024	-1.04993	1.06539

ad8_c63

C	-0.83574	3.79167	2.12458
H	-0.04548	3.62350	1.39279
H	-1.37145	2.86425	2.34741
H	-0.40894	4.13647	3.07185
C	-1.81192	4.81515	1.60628
C	-2.98508	5.19538	2.49274
H	-2.62728	5.40024	3.50754
H	-3.43461	6.10449	2.08747
C	-4.04593	4.08824	2.60537
H	-4.92783	4.54038	3.09036
C	-4.49690	3.53086	1.24517
H	-3.63829	3.01772	0.78613
C	-5.63057	2.51397	1.40679
H	-6.49957	3.00673	1.86228
H	-5.93996	2.16026	0.41269
O	-1.67717	5.32278	0.50564
O	-3.50790	3.07946	3.44827
H	-4.07517	2.29596	3.35483
C	-4.97879	4.64804	0.31503
H	-4.15730	5.30430	0.02177
H	-5.41571	4.22814	-0.59607
H	-5.74863	5.25459	0.80696
O	-5.27599	1.41450	2.24194
Si	-4.81760	-0.07781	1.58796
C	-6.30935	-0.86581	0.77417
H	-6.04342	-1.84287	0.35730
H	-7.11513	-1.01276	1.49973
H	-6.69475	-0.24979	-0.04472
C	-3.45467	0.18843	0.32774
H	-2.58266	0.66650	0.78617
H	-3.13386	-0.77266	-0.08814
H	-3.78959	0.81451	-0.50653
C	-4.21866	-1.06203	3.05625
H	-3.90780	-2.06551	2.74895
H	-3.36149	-0.57196	3.52903
H	-5.01051	-1.16480	3.80429

ad8_c67

C	-2.88799	6.38761	0.49149
H	-3.02717	5.54101	-0.18701
H	-1.90003	6.81308	0.28411
H	-3.65748	7.14432	0.33777
C	-2.92153	5.88242	1.90891
C	-1.98930	4.73593	2.26250
H	-1.12046	4.74221	1.59735
H	-1.64708	4.86316	3.29213
C	-2.67787	3.37133	2.10379
H	-1.93837	2.60361	2.39174
C	-3.92049	3.17399	2.98839
H	-4.71980	3.81832	2.59840
C	-4.40181	1.72373	2.93367
H	-3.63053	1.07518	3.38029
H	-5.31582	1.62528	3.53441
O	-3.66928	6.35814	2.74581
O	-2.98922	3.24350	0.72302
H	-3.59426	2.48761	0.64046
C	-3.64789	3.52851	4.45265
H	-3.52951	4.60583	4.57755
H	-4.47810	3.20351	5.08730
H	-2.73873	3.03085	4.81176

O	-4.66526	1.31326	1.59559
Si	-5.01337	-0.30070	1.22791
C	-5.36904	-0.29601	-0.60445
H	-5.59686	-1.30679	-0.95727
H	-6.22488	0.34628	-0.83243
H	-4.50489	0.07205	-1.16633
C	-3.51818	-1.35429	1.63993
H	-3.31434	-1.36814	2.71532
H	-3.68450	-2.38882	1.32150
H	-2.62624	-0.98143	1.12621
C	-6.49520	-0.84723	2.23588
H	-6.79103	-1.86331	1.95444
H	-6.27244	-0.85247	3.30782
H	-7.35046	-0.18566	2.06611

ad8_c69

C	-1.81432	6.94780	2.00017
H	-0.76279	6.81436	2.27063
H	-2.22015	7.84045	2.47575
H	-1.85501	7.06423	0.91133
C	-2.61942	5.73257	2.38979
C	-2.01306	4.38878	2.03874
H	-1.43331	4.46703	1.11059
H	-1.28341	4.17409	2.83188
C	-2.98899	3.21979	1.97936
H	-3.74677	3.35934	2.76693
C	-3.70783	3.08953	0.62440
H	-2.96394	2.71734	-0.09496
C	-4.85010	2.07768	0.70951
H	-5.61935	2.47753	1.38972
H	-5.30932	1.95161	-0.27987
O	-3.68084	5.83015	2.97685
O	-2.21358	2.05609	2.25104
H	-2.77057	1.29532	2.02171
C	-4.28193	4.41325	0.11349
H	-3.49313	5.14486	-0.08485
H	-4.82167	4.25682	-0.82520
H	-4.97496	4.85018	0.83948
O	-4.38768	0.81351	1.17604
Si	-5.44573	-0.26942	1.92931
C	-6.91861	-0.55885	0.80740
H	-7.59010	-1.30578	1.24325
H	-7.49517	0.36015	0.66061
H	-6.59825	-0.92261	-0.17386
C	-4.43230	-1.81659	2.18346
H	-3.54906	-1.60330	2.79368
H	-5.01908	-2.58618	2.69469
H	-4.09530	-2.22306	1.22537
C	-5.99243	0.46836	3.56368
H	-6.59951	-0.25279	4.12122
H	-5.12481	0.72728	4.17933
H	-6.59392	1.37247	3.42551

ad8_c70

C	-1.39826	6.80855	2.58977
H	-1.98763	7.62223	2.15666
H	-0.33283	7.01004	2.48061
H	-1.65401	6.75751	3.65408
C	-1.75503	5.49551	1.93758
C	-3.23546	5.20968	1.77988
H	-3.79558	5.65385	2.61218
H	-3.55014	5.75550	0.87959
C	-3.60970	3.74483	1.58534
H	-2.82377	3.26318	0.98283
C	-3.75401	2.97335	2.90938
H	-4.67142	3.33860	3.39349
C	-3.90646	1.47318	2.66117
H	-2.97380	1.08974	2.21820
H	-4.06269	0.96032	3.62037
O	-0.90058	4.72708	1.53748
O	-4.83878	3.75405	0.86594
H	-5.18719	2.84851	0.89887
C	-2.56663	3.17895	3.85341
H	-2.48117	4.22118	4.17455
H	-2.68674	2.57175	4.75564
H	-1.62584	2.89562	3.37091
O	-4.99960	1.20613	1.78978

Si	-5.35856	-0.36476	1.27947
C	-3.86944	-1.07755	0.39152
H	-4.12070	-2.04992	-0.04527
H	-3.54335	-0.41674	-0.41797
H	-3.02537	-1.22891	1.07195
C	-5.78388	-1.41146	2.77511
H	-6.60521	-0.96572	3.34481
H	-6.09439	-2.41300	2.45912
H	-4.92481	-1.52759	3.44374
C	-6.81832	-0.15827	0.13425
H	-7.14333	-1.12699	-0.25820
H	-7.66286	0.29657	0.66067
H	-6.55837	0.48197	-0.71444

ad8_c71

C	-1.86409	5.87326	2.86834
H	-1.86902	4.92598	3.41705
H	-2.70995	6.46866	3.22594
H	-0.92769	6.39954	3.05254
C	-2.00570	5.57693	1.39543
C	-3.34948	5.06405	0.91152
H	-4.04447	5.91272	0.92776
H	-3.23382	4.72752	-0.12378
C	-3.89137	3.93385	1.78303
H	-4.15624	4.34043	2.77599
C	-5.15121	3.28056	1.19365
H	-4.84949	2.76556	0.27042
C	-5.74153	2.24690	2.5736
H	-6.06580	2.75063	3.07764
H	-6.63509	1.79767	1.69995
O	-1.08968	5.76153	0.61647
O	-2.82582	3.00347	1.91868
H	-3.19927	2.19854	2.31309
C	-6.23387	4.31441	0.87337
H	-5.94093	4.96263	0.04485
H	-7.16849	3.82025	0.59139
H	-6.43995	4.94653	1.74547
O	-4.80558	1.23843	2.52783
Si	-4.85792	-0.30590	1.83626
C	-4.84164	-0.14575	-0.03158
H	-4.85105	-1.13785	-0.49546
H	-5.71849	0.39905	-0.39836
H	-3.94347	0.37992	-0.37149
C	-3.32159	-1.15192	2.47401
H	-3.32455	-1.19080	3.56747
H	-3.26102	-2.17764	2.09673
H	-2.42126	-0.61938	2.15138
C	-6.42133	-1.17154	2.39913
H	-6.46073	-2.18600	1.98844
H	-6.45477	-1.24459	3.49042
H	-7.31964	-0.64331	2.06348

ad8_c72

C	-0.92073	5.04750	1.52098
H	-0.24185	5.71665	0.99266
H	-1.23317	4.23724	0.85439
H	-0.41500	4.59533	2.37988
C	-2.14890	5.80537	1.96248
C	-3.09233	5.10801	2.92482
H	-2.60279	5.09767	3.90646
H	-4.00715	5.70470	2.99781
C	-3.41858	3.68056	2.49261
H	-2.50896	3.05920	2.58551
C	-4.51821	3.03465	3.35132
H	-5.46138	3.54087	3.10352
C	-4.66816	1.54801	3.02899
H	-3.75320	1.01993	3.34123
H	-5.50886	1.13777	3.60575
O	-2.36822	6.94045	1.58365
O	-3.79996	3.76787	1.12695
H	-4.19921	2.91530	0.88826
C	-4.23773	3.17295	4.84991
H	-4.32395	4.20937	5.18265
H	-4.94895	2.57898	5.43167
H	-3.22885	2.81841	5.09283
O	-4.88698	1.34452	1.63838
Si	-5.17256	-0.19578	1.00124

C	-6.78445	-0.85417	1.69396
H	-7.02364	-1.82140	1.23950
H	-6.72911	-1.00275	2.77714
H	-7.60980	-0.16713	1.48316
C	-5.26414	0.07430	-0.84314
H	-4.32354	0.48484	-1.22309
H	-5.45815	-0.86866	-1.36392
H	-6.06858	0.77265	-1.09301
C	-3.75167	-1.32303	1.47573
H	-3.86740	-2.30015	0.99506
H	-2.79320	-0.90109	1.15695
H	-3.71136	-1.48902	2.55713

ad8_c73

C	-0.35537	5.10979	1.56535
H	0.51008	5.14478	2.22715
H	-0.29494	5.91431	0.82471
H	-0.38693	4.16246	1.01826
C	-1.63012	5.24578	2.35165
C	-2.94062	5.13748	1.58976
H	-3.60840	5.91882	1.96088
H	-2.78402	5.26984	0.51340
C	-3.55307	3.75878	1.84538
H	-3.77324	3.68108	2.92445
C	-4.85349	3.51674	1.06298
H	-4.57895	3.39693	0.00562
C	-5.54228	2.23498	1.53170
H	-5.88361	2.37346	2.56988
H	-6.42633	2.05046	0.90586
O	-1.63765	5.41491	3.55754
O	-2.54856	2.81642	1.49192
H	-2.97202	1.94249	1.49123
C	-5.84589	4.67297	1.21007
H	-5.49642	5.57197	0.69810
H	-6.81647	4.40482	0.78191
H	-6.00237	4.92096	2.26650
O	-4.65930	1.12168	1.45979
Si	-5.14412	-0.42160	1.95367
C	-6.57167	-0.98474	0.87751
H	-6.84957	-2.01425	1.12691
H	-7.45813	-0.35888	1.02275
H	-6.29922	-0.95430	-0.18204
C	-3.62670	-1.48185	1.71445
H	-2.79582	-1.11257	2.32360
H	-3.82735	-2.51745	2.00645
H	-3.31189	-1.47839	0.66654
C	-5.67235	-0.35230	3.75072
H	-5.88583	-1.36108	4.11976
H	-4.88157	0.07594	4.37483
H	-6.57845	0.24719	3.88473

ad8_c74

C	-2.14859	6.10136	0.00062
H	-1.30690	6.18574	-0.68690
H	-2.48167	7.09760	0.31073
H	-2.99697	5.60854	-0.48437
C	-1.76372	5.30062	1.21422
C	-2.84700	5.01750	2.24205
H	-2.41487	5.17199	3.23380
H	-3.70382	5.68701	2.10706
C	-3.31099	3.56728	2.09109
H	-2.44973	2.91132	2.30864
C	-4.46116	3.19383	3.03941
H	-5.36269	3.70501	2.67369
C	-4.71804	1.68694	3.01721
H	-3.84430	1.17260	3.44896
H	-5.58990	1.45722	3.64447
O	-0.63779	4.86721	1.37932
O	-3.69205	3.42217	0.72882
H	-4.14856	2.56808	0.65630
C	-4.18447	3.61004	4.48619
H	-4.20093	4.69557	4.60368
H	-4.94064	3.19308	5.15815
H	-3.20456	3.24588	4.81670
O	-4.94865	1.22426	1.69121
Si	-5.01314	-0.42949	1.33970
C	-6.34687	-1.22059	2.39191

H	-6.46052	-2.27726	2.12791
H	-6.10011	-1.17043	3.45749
H	-7.31179	-0.72709	2.23907
C	-5.41535	-0.50135	-0.48156
H	-4.64560	0.00940	-1.06862
H	-5.47055	-1.53897	-0.82548
H	-6.37730	-0.02216	-0.68656
C	-3.34461	-1.19818	1.71188
H	-3.33192	-2.24566	1.39238
H	-2.54641	-0.67188	1.17866
H	-3.11471	-1.17638	2.78184

ad8_c75

C	-0.38263	4.77002	1.13562
H	-0.45329	3.67894	1.08665
H	0.48411	5.07411	1.72242
H	-0.28969	5.13920	0.10877
C	-1.64995	5.29987	1.74813
C	-2.96445	4.90677	1.09391
H	-3.59681	5.79708	1.05509
H	-2.80293	4.52731	0.07875
C	-3.63768	3.82213	1.93709
H	-3.86019	4.25375	2.92824
C	-4.94897	3.30593	1.32531
H	-4.68790	2.75287	0.41142
C	-5.66209	2.34909	2.28548
H	-5.94808	2.89304	3.19530
H	-6.58909	1.99111	1.81416
O	-1.64958	6.00131	2.74333
O	-2.67621	2.72824	2.07330
H	-3.13275	2.02922	2.48127
C	-5.91132	4.44499	0.97873
H	-5.54191	5.04674	0.14574
H	-6.89013	4.04903	0.69145
H	-6.05766	5.10798	1.83956
O	-4.84222	1.25243	2.68047
Si	-5.06602	-0.29166	2.02635
C	-5.04479	-0.17386	0.15484
H	-5.17902	-1.16584	-0.28940
H	-5.85097	0.46744	-0.21799
H	-4.09178	0.23170	-0.20013
C	-3.62539	-1.28540	2.67457
H	-3.62470	-1.30035	3.76858
H	-3.67775	-2.31949	2.31960
H	-2.67544	-0.85922	2.33649
C	-6.70949	-0.97056	2.61614
H	-6.86420	-1.98271	2.22776
H	-6.74061	-1.01666	3.70897
H	-7.54710	-0.35315	2.27583

ad8_c78

C	-0.73169	6.28440	1.51649
H	-0.80647	7.35777	1.34340
H	-0.38640	5.79111	0.60088
H	0.00714	6.07238	2.29484
C	-2.07818	5.71877	1.89600
C	-2.07783	4.30625	2.44746
H	-1.28108	3.71848	1.97445
H	-1.79620	4.39989	3.50548
C	-3.41395	3.57530	2.38615
H	-4.21699	4.31055	2.54887
C	-3.65888	2.87279	1.03932
H	-2.94617	2.03652	0.98008
C	-5.07870	2.30536	0.96259
H	-5.80239	3.12877	1.01955
H	-5.22027	1.81293	-0.01079
O	-3.09896	6.37188	1.78809
O	-3.39295	2.63456	3.45575
H	-4.16373	2.05746	3.33290
C	-3.44846	3.80053	-0.15980
H	-2.41141	4.14162	-0.23046
H	-3.68057	3.27752	-1.09258
H	-4.09085	4.68436	-0.09248
O	-5.36836	1.40398	2.02838
Si	-5.39977	-0.26789	1.77682
C	-6.86661	-0.69262	0.69115
H	-6.92145	-1.77449	0.53065

H	-7.80159	-0.36965	1.15903
H	-6.79329	-0.21443	-0.29100
C	-3.80261	-0.79434	0.94647
H	-2.93852	-0.55312	1.57398
H	-3.80439	-1.87531	0.77065
H	-3.67085	-0.30115	-0.02292
C	-5.56314	-0.99526	3.48802
H	-5.60724	-2.08799	3.44191
H	-4.70766	-0.71683	4.11169
H	-6.47463	-0.63780	3.97640

ad8_c80

C	-2.69147	7.23818	1.25746
H	-3.57500	7.29539	0.61176
H	-1.81752	7.18129	0.60185
H	-2.64053	8.12869	1.88364
C	-2.79007	5.99925	2.11316
C	-2.59960	4.67643	1.39663
H	-2.98811	4.74392	0.37263
H	-1.51310	4.54444	1.29918
C	-3.15222	3.45124	2.11566
H	-3.02629	3.60020	3.19903
C	-4.64238	3.20183	1.82624
H	-4.71744	2.90096	0.77059
C	-5.19329	2.06742	2.69445
H	-5.12934	2.35632	3.75157
H	-6.25753	1.91639	2.46108
O	-2.98342	6.06437	3.31259
O	-2.35590	2.35314	1.68031
H	-2.79149	1.54849	2.00424
C	-5.50536	4.44427	2.06441
H	-5.24036	5.25673	1.37752
H	-6.56170	4.21301	1.89286
H	-5.39305	4.81452	3.08454
O	-4.46745	0.85063	2.53787
Si	-5.08248	-0.42827	1.61849
C	-3.68308	-1.66084	1.54153
H	-3.98132	-2.55004	0.97719
H	-2.80789	-1.22491	1.04928
H	-3.38905	-1.97770	2.54664
C	-6.58964	-1.13173	2.48133
H	-7.39047	-0.38995	2.56531
H	-6.98514	-1.98459	1.91968
H	-6.33531	-1.47559	3.48853
C	-5.54633	0.20235	-0.08590
H	-5.93486	-0.61719	-0.69988
H	-6.32238	0.97389	-0.03395
H	-4.67505	0.62597	-0.59585

ad8_c87

C	-1.89811	6.78458	0.83153
H	-2.74615	6.90549	0.14844
H	-0.96749	6.80727	0.26508
H	-1.93568	7.61588	1.54167
C	-2.04024	5.47229	1.55547
C	-3.14111	5.37283	2.59321
H	-2.74210	5.83063	3.50893
H	-3.99132	5.99157	2.28946
C	-3.57539	3.93899	2.91435
H	-4.35856	3.99969	3.68210
C	-4.15180	3.17787	1.70921
H	-3.33186	2.96525	1.01027
C	-4.70258	1.83645	2.18594
H	-3.92986	1.30686	2.75757
H	-5.56021	2.01569	2.85573
O	-1.29157	4.53410	1.33328
O	-2.50887	3.22046	3.52106
H	-1.77604	3.23219	2.88648
C	-5.23905	3.97236	0.98519
H	-4.83273	4.83831	0.45413
H	-5.73661	3.33304	0.25264
H	-5.99498	4.33127	1.69555
O	-5.11830	1.06817	1.06851
Si	-5.55997	-0.54243	1.24445
C	-6.90353	-0.68302	2.54826
H	-7.25890	-1.71653	2.61951
H	-6.53377	-0.39079	3.53675

H	-7.75949	-0.04653	2.30166
C	-6.18014	-1.06561	-0.43912
H	-5.39948	-0.93724	-1.19518
H	-6.47793	-2.11906	-0.43274
H	-7.04655	-0.46771	-0.73773
C	-4.06959	-1.55865	1.76311
H	-4.33887	-2.61824	1.83089
H	-3.25744	-1.46069	1.03598
H	-3.68999	-1.24998	2.74248

ad8_c95

C	-1.22365	6.32316	1.08013
H	-1.03279	6.73454	0.08919
H	-0.29802	5.89728	1.48186
H	-1.54188	7.11250	1.76662
C	-2.26625	5.23791	1.00232
C	-2.82483	4.73009	2.31685
H	-1.97145	4.49120	2.96277
H	-3.35736	5.56144	2.80091
C	-3.75571	3.53093	2.15630
H	-3.19080	2.70730	1.69122
C	-4.32890	3.02546	3.48158
H	-5.01698	3.79843	3.85362
C	-5.16216	1.76722	3.23818
H	-5.67860	1.48679	4.16555
H	-5.92170	1.98028	2.47444
O	-2.62978	4.78040	-0.06901
O	-4.86212	3.87743	1.33109
H	-4.50155	4.07135	0.45394
C	-3.24796	2.75836	4.53073
H	-2.78795	3.68312	4.88829
H	-3.68158	2.24781	5.39596
H	-2.46374	2.11261	4.12347
O	-4.31939	0.69270	2.84406
Si	-4.68944	-0.27063	1.51992
C	-6.38423	-1.04197	1.76080
H	-6.62532	-1.70792	0.92539
H	-6.41813	-1.62900	2.68415
H	-7.16728	-0.27818	1.81350
C	-4.68404	0.76985	-0.04129
H	-3.68787	1.18120	-0.23756
H	-4.97890	0.16621	-0.90642
H	-5.38188	1.60922	0.04498
C	-3.34976	-1.57358	1.47607
H	-3.49286	-2.24821	0.62581
H	-2.36302	-1.11009	1.37976
H	-3.35825	-2.17213	2.39205