

博士論文

量子化学計算を利用した遷移金属触媒反応の機構解析
及び光反応の開発

千葉大学大学院 医学薬学府 先端医学薬学専攻

創薬科学講座 薬化学研究室

栗原 崇人

2023年（令和5年）修了

目次

目次.....	2
略語表.....	3
第1章 パラジウムとプラチナのプロパルギル/アレニル錯体に起因する選択的環化反応の機構解析.....	5
第1節 研究背景.....	5
第2節 推定反応機構.....	15
第3節 環化選択性の理論解析.....	18
第4節 リガンド効果の理論解析.....	29
第5節 実験による反応機構解析.....	31
第2章 可視光活性型二級ホスフィンオキシドリガンドを用いたパラジウム触媒光反応の開発.....	35
第1節 研究背景.....	35
第2節 可視光活性型リガンドのデザインと合成.....	43
第3節 可視光活性型リガンドの機能予測.....	54
第4節 2価パラジウム錯体を利用した反応開発.....	60
第5節 0価パラジウム錯体を利用した反応開発.....	70
総括.....	87
実験の部.....	89
参考文献.....	186
論文目録.....	198
審査委員.....	199
謝辞.....	200

略語表

本論文中に以下に示す略語を用いた。

Ac: acetyl	M: mol/L
allyl: 2-propenyl	MC: metal-centered
aq.: aqueous	Me: methyl
Ar: aryl	MLCT: metal-to-ligand charge transfer
Boc: <i>tertiary</i> -butoxycarbonyl	Ms: methanesulfonyl
BDE: bond dissociation energy	NBO: natural bond orbital
calcd: calculated	n.d.: not detected
cat.: catalyst	NMP: <i>N</i> -methylpyrrolidone
CP: complex	NMR: nuclear magnetic resonance
CV: cyclic voltammetry	<i>o</i> : ortho
dba: dibenzylideneacetone	<i>p</i> : para
DFT: density functional theory	Pd: palladium
DMA: <i>N,N</i> -dimethylacetamide	PD: product
DMF: <i>N,N</i> -dimethylformamide	Ph: phenyl
DMSO: dimethylsulfoxide	Pt: platinum
DPA: 9,10-diphenylanthracene	rt: room temperature
dppp: 1,3-bis(diphenylphosphino)propane	S ₀ : ground state
equiv.: equivalent	S ₁ : the lowest singlet excited state
ESI: electrospray ionization	sat.: saturated
<i>G</i> : Gibbs free energy	SCE: saturated calomel electrode
h: hour(s)	SET: single electron transfer
hν: photon energy	SHE: saturated hydrogen electrode
HRMS: high-resolution mass spectrometry	SM: starting material
INT: intermediate	S _n : singlet excited state
ISC: intersystem crossing	T ₁ : the lowest triplet excited state
<i>J</i> : coupling constant (in NMR spectrometry)	TBAP: tetrabutylammonium perchlorate
kcal: kilocalorie	TD-DFT: time dependent density functional theory
KIE: kinetic isotope effect	temp.: temperature
LC: ligand-centered	<i>tert</i> : tertiary
LED: light emitting diode	THF: tetrahydrofuran
LMCT: ligand-to-metal charge transfer	T _n : triplet excited state
<i>m</i> : meta	

TPS: 2,4,6-triisopropylbenzenesulfonyl

Ts: *para*-toluenesulfonyl

TS: transition state

UV: ultraviolet

Å: ångström

ϵ : molar absorption coefficient

ν : frequency

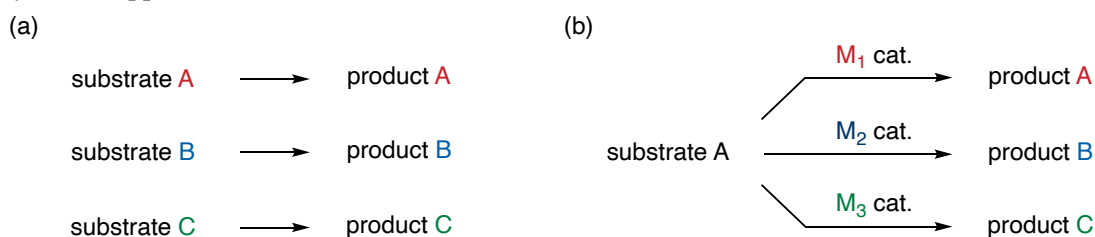
第1章 パラジウムとプラチナのプロパルギル/アレニル錯体に起因する選択的環化反応の機構解析

第1節 研究背景

1-1-1. 遷移金属触媒反応

遷移金属触媒はそのユニークかつ多様な反応性から、有用な分子変換ツールとして産学を問わず利用されている¹。典型元素には見られない遷移金属元素の特異な反応性は、遷移金属元素がd軌道やf軌道に電子を含むことに起因する。したがって周期表で隣接する元素同士は類似した電子状態を有するため、同様の性質や反応性を示すことがある。一方で、遷移金属間のわずかな電子状態の違いから、同様の基質と反応条件を用いたとしても、異なる遷移金属触媒により別の生成物を与える例が報告されている²。一般的な合成法として、原料と生成物が一対一に対応する直線的な合成法(Scheme 1a)が挙げられるが、遷移金属触媒の種類により反応性をコントロールし、同じ基質から多様な分子を合成する分岐的合成法(Scheme 1b)を開発できれば、効率的かつ強力な合成戦略となり得る。さらにそのような分岐的合成例を見出し、詳細な反応機構を解明することができれば、遷移金属元素が秘めている特異な性質の理解にも繋がる。したがって基礎化学の観点からも、分岐的反応の発見とその反応機構の解明は重要な研究課題と言える。

Scheme 1. (a) General linear synthetic approach. (b) transition metal-controlled divergent synthetic approach.



1-1-2. 3,4-位縮環型インドール骨格

インドールの3,4-位に中員環が縮環した骨格は、Figure 1に示すように様々な生物活性アルカロイドや医薬品に見られる重要な分子骨格である。そのユニークな構造と魅力的な生物活性から、本骨格を含む生物活性天然物の全合成研究³や本骨格の構築法の開発研究⁴が多数報告されている。

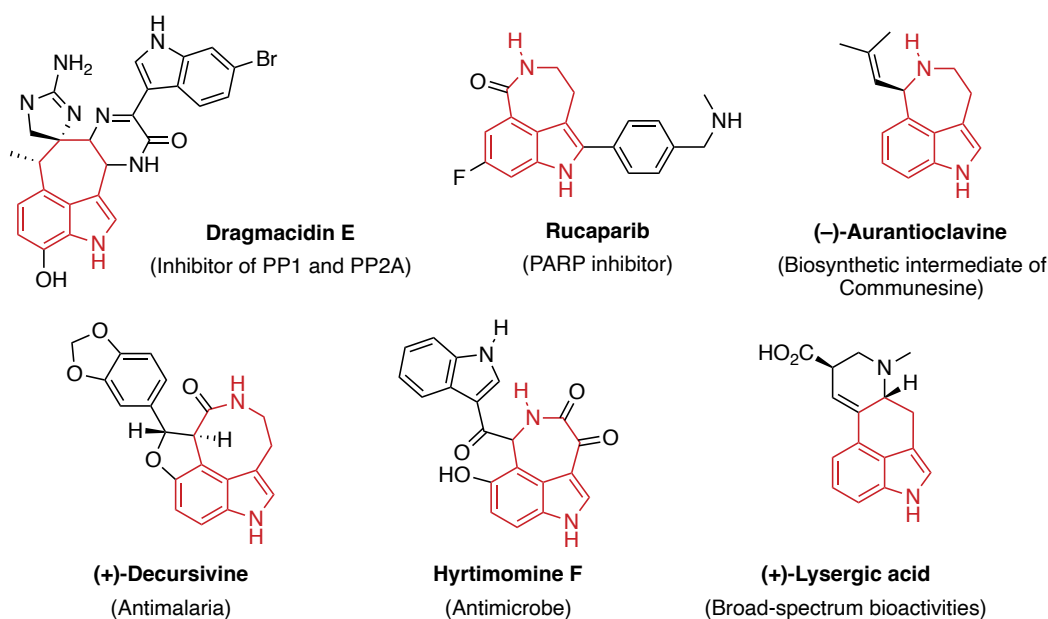
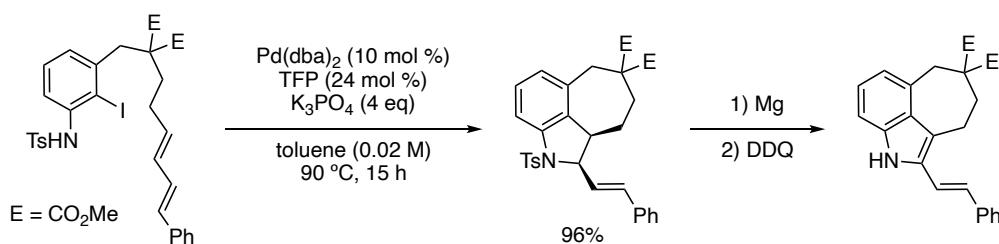


Figure 1. Bioactive molecules including 3,4-fused indole structure.

これまでに我々の研究室でも、3,4-位縮環型インドール骨格の合成法の開発⁵や生物活性天然物の全合成研究⁶を報告している。また2018年に著者らは、ジエンを側鎖に有するアニリン誘導体を基質としたPd触媒カスケード反応により、3,4-位に7員環が縮環した2-ビニルインドリン誘導体を一挙に構築することに成功している(Scheme 2)⁷。インドリン誘導体に対し、金属マグネシウムを作用させることでTs基を除去し、DDQ酸化に付すことでインドールへの変換も達成した。

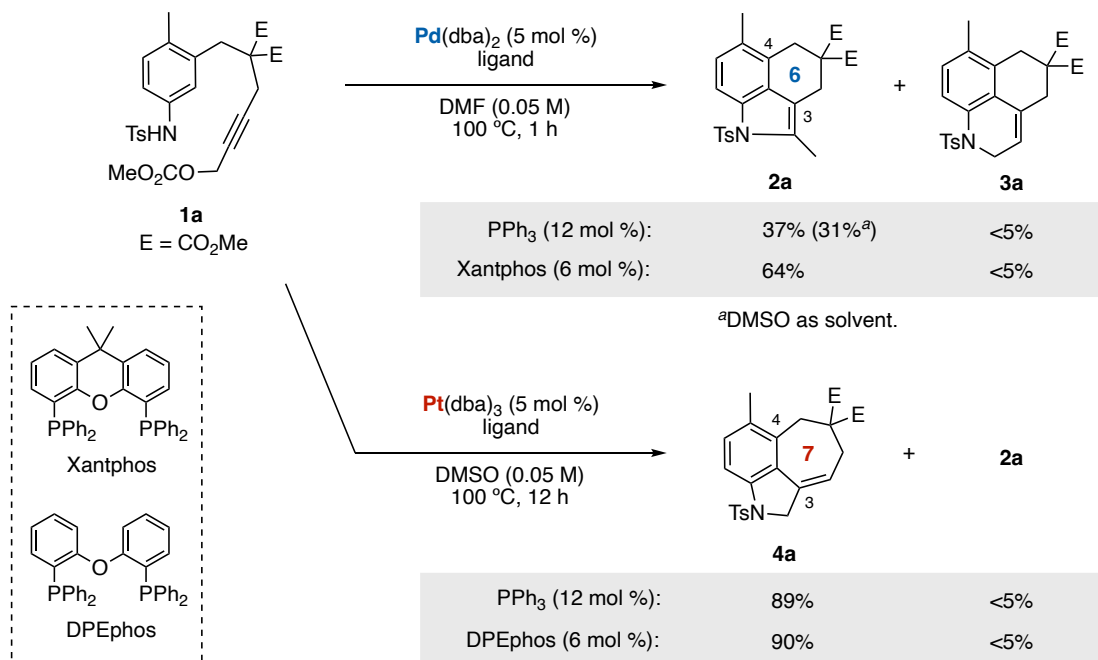
Scheme 2. Pd-Catalyzed cascade reaction via Heck insertion and the following allylic amination (our previous work).



1-1-3. パラジウム/プラチナ触媒選択的環化反応

2016年に我々の研究室では、Pd触媒またはPt触媒によるカスケード反応を利用することで、3,4-位縮環型インドール骨格の構築反応を報告している(Scheme 3)⁸。メチルプロパルギルカーボネートを側鎖に有するアニリン誘導体(**1a**)に対して、0価Pd触媒を作用させると3,4-位に6員環が縮環した2-メチルインドール誘導体(**2a**)が得られるのに対して、0価Pt触媒を作用させると3,4-位に7員環が縮環したインドリン誘導体(**4a**)が選択的に得られる。また副生成物として、Pd触媒反応では1,2-ジヒドロキノリン誘導体(**3a**)が、Pt触媒反応では**2a**が少量検出されているが、Pd触媒反応において**4a**は確認されていない。本カスケード反応を用いることでアニリン誘導体から3,4-位縮環型インドール骨格を一挙に構築することができるだけでなく、パラジウムとプラチナの遷移金属元素の違いにより、3,4-位の縮環部位をPd触媒では6員環として、Pt触媒では7員環として得ることができるため、多様な3,4-位縮環型インドール誘導体を合成できる点に優れている。

Scheme 3. Pd- and Pt-catalyzed cascade reactions to synthesize 3,4-fused indole structure.



続いて検討された基質一般性の結果を Figure 2 に示した。いずれの基質においても、Pd 触媒では 6 員環縮環インドール(2)が、Pt 触媒では 7 員環縮環インドリン(4)が選択的に得られている。Pd 触媒による反応では、基質により低い収率で 2 を与えた。収率低下の主な原因は分子間反応による二量体または多量体の形成や、1,2-ジヒドロキノリン誘導体の副生によるものと考察されている。一方で、Pt 触媒反応ではいずれも良好な収率で 4 を与えた。なお、酸として TFA を作用させることで、インドリン(4)からインドールへのオレフィン異性化も達成されている。

以上の結果から、基質に関わらず Pd 触媒と Pt 触媒のそれぞれで対応する生成物が選択的に得られたため、パラジウムとプラチナの遷移金属元素の違いに起因する選択的環化反応の一般性は高いと考えられた。したがって本反応を詳細に機構解析することで、パラジウムとプラチナの性質の違いが明らかになることが期待された。

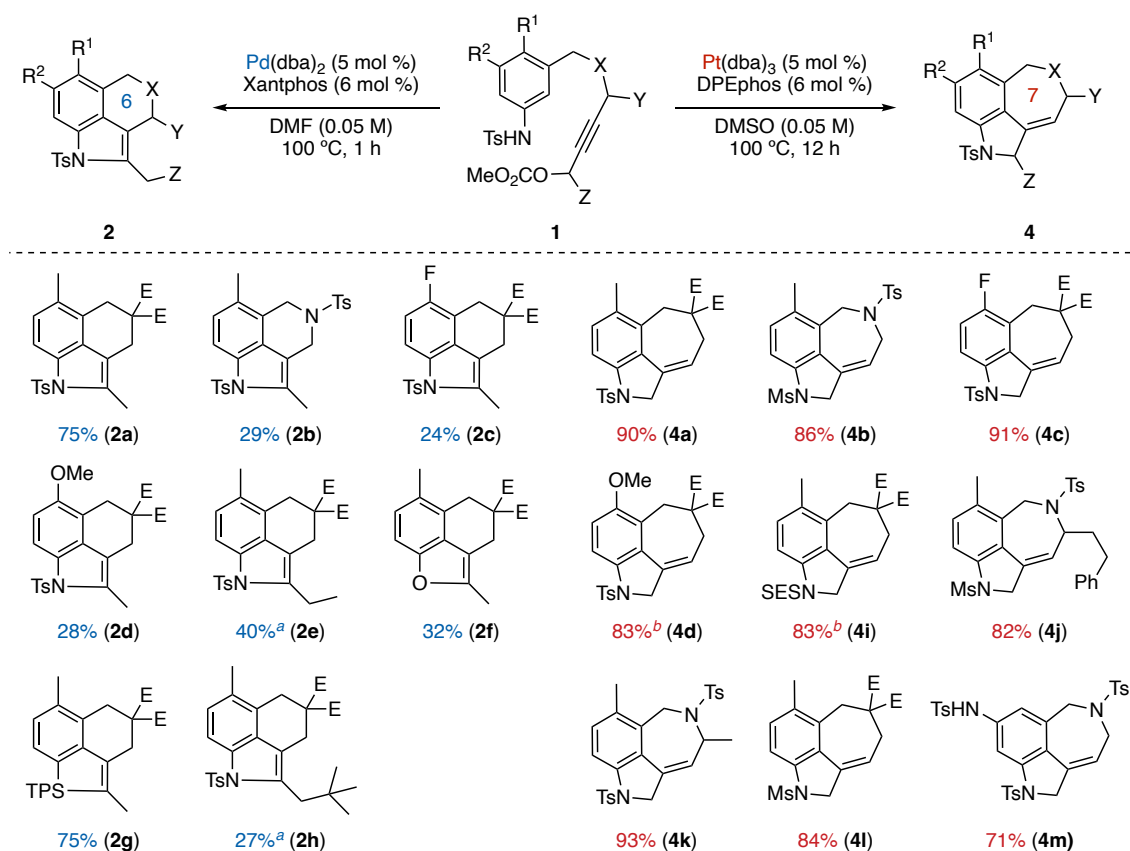
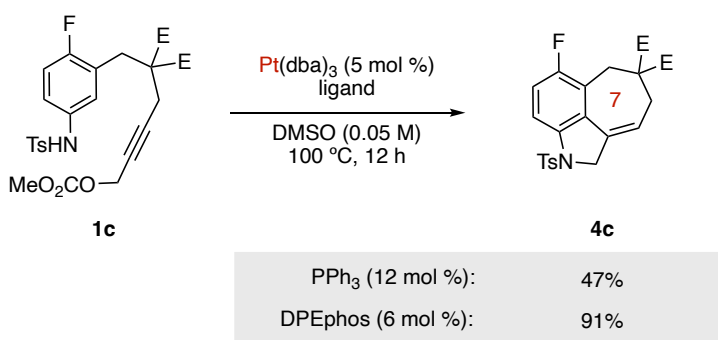


Figure 2. Substrate scope of Pd- and Pt-catalyzed reactions. ^aDppp was used as ligand. ^bPt(dba)₃ (10 mol %) and DPEphos (12 mol %) were used. E = CO₂Me.

またPt触媒を用いて基質一般性を検討した際に、リガンドによる収率の差異が観測されている。すなわち、基質**1a**に対してはmonodentateリガンドのPPh₃とbidentateリガンドのDPEphosのどちらも90%以上で対応する7員環縮環インドリン**4a**を与えたのに対し、ベンゼン環上にフッ素を有する基質**1c**ではPPh₃が47%、DPEphosが91%で環化体**4c**を与え、大きな差を示した(Scheme 4)。そこでPt触媒反応におけるリガンド効果についても併せて解析することで、Pt触媒とDPEphosの組み合わせが本反応に与えた影響について論理的な説明が得られると期待した。

Scheme 4. Difference in yield between PPh₃ and DPEphos.



1-1-4. 量子化学計算を利用した反応機構解析

化学反応の反応機構を解明するための手法の一つに、量子化学計算が利用される⁹。近年汎用されるのは密度汎関数(DFT)法に基づく計算手法であり、電子状態を近似することで反応経路探索や物性の予測、電子密度や分子軌道の可視化など、様々な予測や実験結果の証明のために用いられてきた。量子化学計算を利用することで、熱力学的に不安定な中間体や遷移状態を簡便に解析することができる。したがって量子化学計算を利用して遷移金属触媒反応の機構解析を行うことで、実験による解析では証明困難な問題に対し、重要な知見を得ることが期待される。

著者らは以前、量子化学計算を利用することでPd触媒Friedel–Crafts型アリル位アルキル化反応の機構解析を行ったため紹介する¹⁰。我々の研究室ではScheme 5aに示すように、アリルメチルカーボネートを側鎖に有するフェノール誘導体(**5a**)に対し、Pd触媒を作用させることで室温下、フェノールipso位の炭素からFriedel–Crafts型環化反応が進行し、シクロヘキサジエノン(**6a**)が高収率で得られることを報告している¹¹。本反応の機構に関して、実験による解析では決定困難な以下の二つの"謎"が存在した。

(1)反応機構について

推定反応機構として π -アリルパラジウムカチオン錯体へのFriedel–Crafts型環化(Scheme 5b, path A)と、パラダサイクルを経由した還元的脱離(Scheme 5b, path B)が挙げられるが、いずれの経路で反応が進行するか、明らかでなかった。

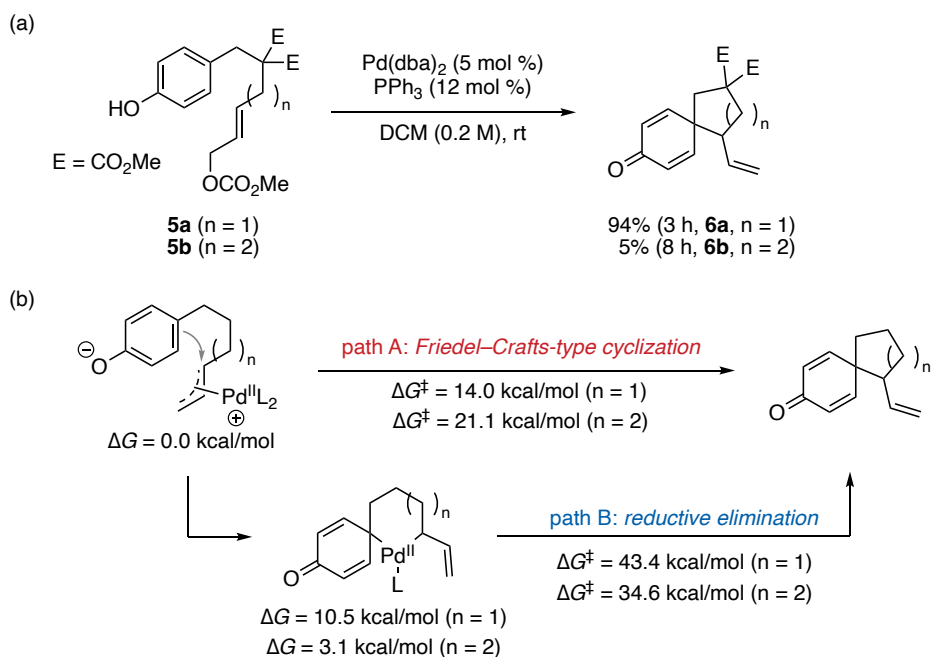
(2)基質一般性の収率の差異について

原料の**5a**から炭素鎖を一つ伸ばした基質**5b**を用いることで6員環のスピロ体**5b**が得られることが期待されたが、収率が5%と大幅に低下し、二量体や多量体の生成が確認されており、原因が明らかでなかった(Scheme 5a)。

以上の二点について論理的解釈を得るため、量子化学計算を利用した反応機構解析を行った。まず(1)について、**5a**のモデル基質を用いて環化遷移状態を探索したところ、Friedel–Crafts型環化(path A)では14.0 kcal/molの活性化エネルギーを、還元的脱離(path B)では43.4 kcal/molの活性化エネルギーを与えた(Scheme 5b)。後者のpath Bは明らかに不利な経路であり、形成される炭素間の距離が遷移状態において短く、歪みの大きい不利な構造を示した。したがって、本反応はpath Aにより生成物が得られたと結論づけた。

次に(2)基質一般性について、**5b**のモデル基質でも同様に遷移状態を探索したところ、path Aでは21.1 kcal/molの活性化エネルギーを、path Bでは34.6 kcal/molの活性化エネルギーを与えた。したがって**5a**と同様にpath Aが優先していると考えられたが、遷移状態についてはn = 1と2の場合で構造に明らかな変化が見られなかった。

Scheme 5. (a) Pd-catalyzed Friedel–Crafts-type cyclization of phenol derivatives. (b) Calculated energy profiles of plausible reaction mechanisms. L = PMe_3 .



そこで、 $n = 1$ と 2 に見られた活性化エネルギーの違いを明らかにするため、遷移状態のdistortion/interaction解析¹²を行った(Figure 3)。その結果、炭素鎖が $n = 1$ と 2 の間で活性化エネルギーの差が 8.6 kcal/molであるのに対して、青で示すinteraction energyは -0.1 kcal/molとほとんど差が見られなかった。一方で赤で示すdistortion energyは、 $n = 2$ の方が 8.1 kcal/molの高いエネルギーを与えた。したがって視覚的に判断可能な構造上の歪みは見られなかったものの、イプソ位での6員環環化は遷移状態の歪みにより高い活性化エネルギーとなることが示された。

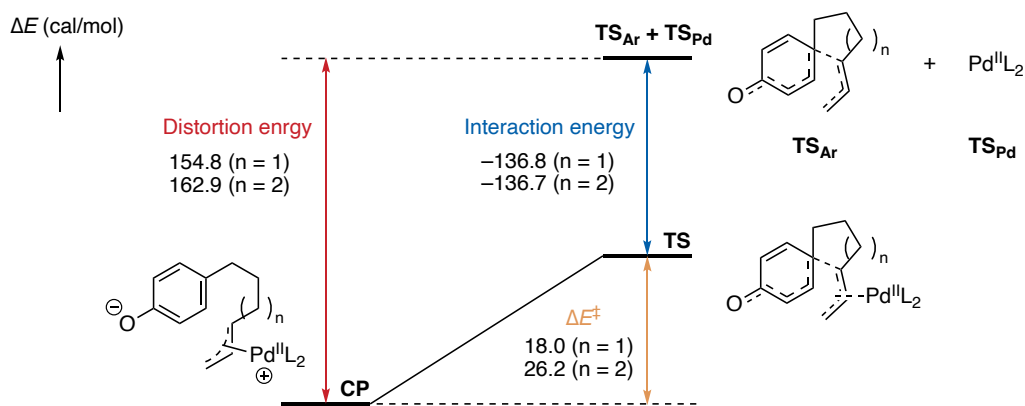
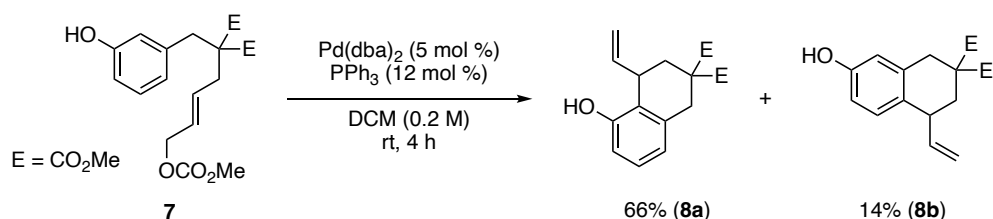


Figure 3. Distortion/interaction analysis of Pd-catalyzed Friedel–Crafts-type allylic alkylation. L = PMe_3 .

また、先に解析した基質**5a**はフェノールのパラ位から側鎖を伸ばした基質であるが、フェノールのメタ位から側鎖を伸ばした基質**7**を同様の反応条件に付すと、興味深い選択性が見られた(Scheme 6)。すなわち、立体障害が小さいと考えられるパラ位で環化した**8b**が14%だったのに対して、オルト位で環化した**8a**が66%と選択的に得られた。この選択性の発現にはフェノール性水酸基が関与していると考えられたが、その反応機構は未解明だった。そこで量子化学計算を利用することで、本反応の機構解析を行った。

Scheme 6. *Ortho*-selective cyclization using a *meta*-substituted phenol derivative.



パラ位とオルト位、想定される全ての環化遷移状態を求めた(Figure 4)。その結果、パラ位での環化経路では、単結合がcisのアリル錯体において、synのジアステレオマーを与えるFriedel-Crafts型アリル位アルキル化の遷移状態(**TS_{FC} (p-syn-cis)**)が最も低いエネルギー($\Delta G^\ddagger = 1.8$ kcal/mol)を示した(Figure 4a)。一方でオルト位におけるFriedel-Crafts型アリル位アルキル化では、単結合がtransのアリル錯体において、antiのジアステレオマーを与える遷移状態(**TS_{FC} (o-anti-trans)**)がパラ位の環化よりも低いエネルギー($\Delta G^\ddagger = 0.0$ kcal/mol)を示した(Figure 4b)。さらに遷移状態探索を続けたところ、 σ -アリルパラジウム錯体のパラジウムがフェノキシドの酸素アニオンと結合した大員環を形成したのちに、フェノールのオルト位で環化が進行する遷移状態(**TS_{Pd-O} (o-anti-trans)**)が全ての遷移状態の中で最も低いエネルギー($\Delta G^\ddagger = -1.7$ kcal/mol)を与えた。したがって、当初想定していたFriedel-Crafts型アリル位アルキル化(**TS_{FC}**)と還元的脱離(**TS_{RE}**)の遷移状態の他に、Pd-O結合を介した大員環形成による環化遷移状態(**TS_{Pd-O}**)が新たな遷移状態として導かれた。

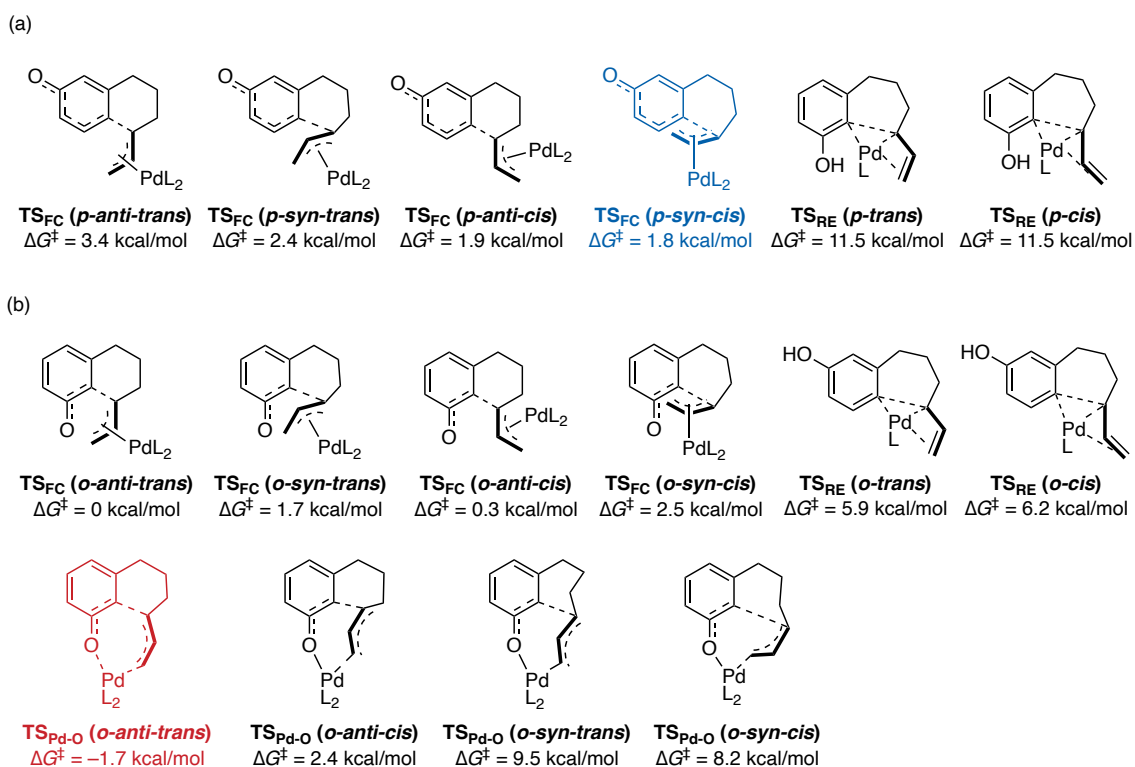
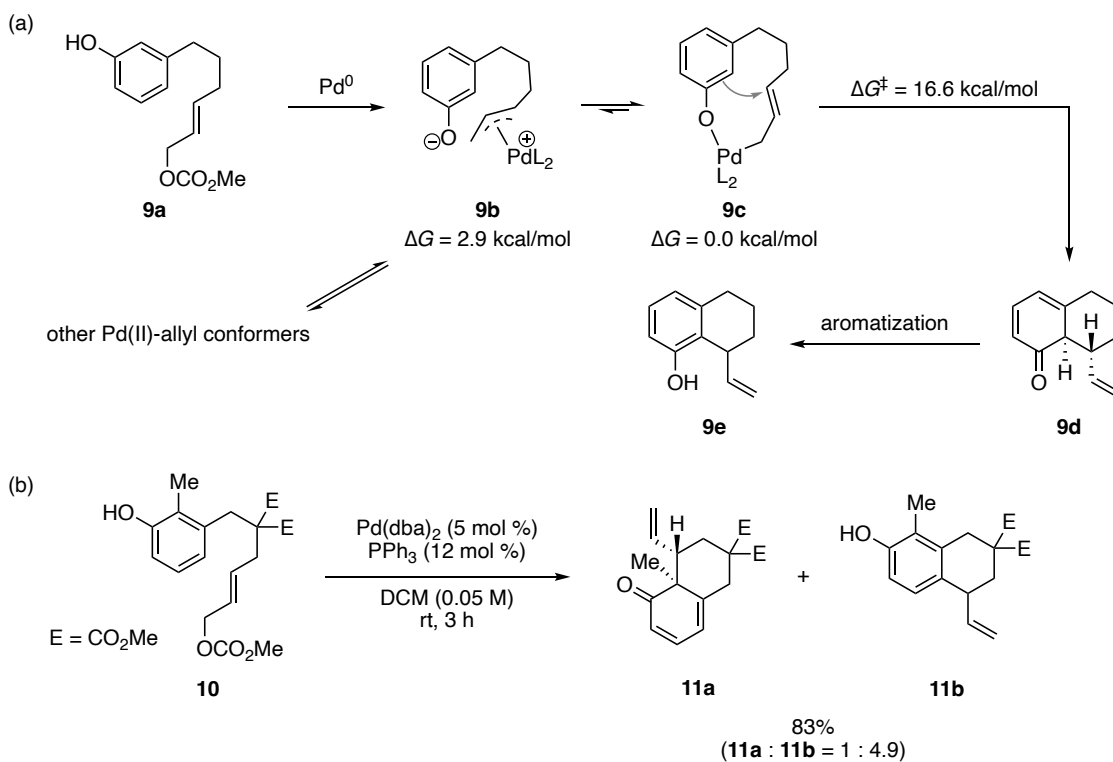


Figure 4. Calculated transition states of Pd-catalyzed (a) *para*- and (b) *ortho*-allylic alkylation of phenol derivative.

以上の解析から想定される反応機構をScheme 7aに示した。まず、アリルメチルカーボネート (**9a**)が0価パラジウムに酸化的付加することで π -アリルパラジウム錯体(**9b**)が生じるが、計算により算出された最も安定な π -アリルパラジウム錯体($\Delta G = 2.9$ kcal/mol)よりも、パラジウムとフェノール性水酸基が結合した大員環の σ -アリルパラジウム錯体(**9c**, $\Delta G = 0.0$ kcal/mol)の方が熱力学的に安定な錯体だった。その後、最もエネルギーの低い遷移状態 (**TS_{Pd-O} (*o-anti-trans*)**)を経由することで6員環環化体(**9d**)をantiのジアステレオマーで与え、最後に芳香族化を経てフェノール*ortho*-位での環化体(**9e**)が選択的に得られると考えられる。

なお、antiのジアステレオマーを与える計算結果については、フェノールのオルト位にメチル基を導入した基質(**10**)を用いた際に、オルト位の環化でtrans体(**11**)のみを与えた実験結果からも支持されている(Scheme 7b)。

Scheme 7. (a) Plausible reaction mechanisms. (b) Experimental investigation using a *o*-methyl-substituted phenol derivative.



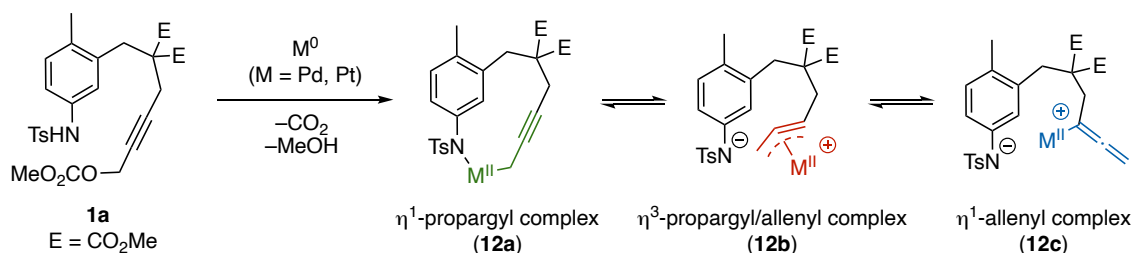
以上のように、量子化学計算を反応機構解析に利用することで、実験による解析のみでは解き明かすことが困難な"謎"に答えを示すことが可能となる。そこで、1-1-3に示したパラジウムとプラチナの選択的環化反応についても、量子化学計算を活用することでその反応機構を明らかにし、二つの遷移金属元素の違いを示すことができると考えた。

第2節 推定反応機構

1-1-3で示したように、Pd触媒を作用させると3,4-位に6員環が縮環したインドールが、またPt触媒を作用させると3,4-位に7員環が縮環したインドリンが選択的に得られた。これら生成物を与える推定反応機構を以下に示した。

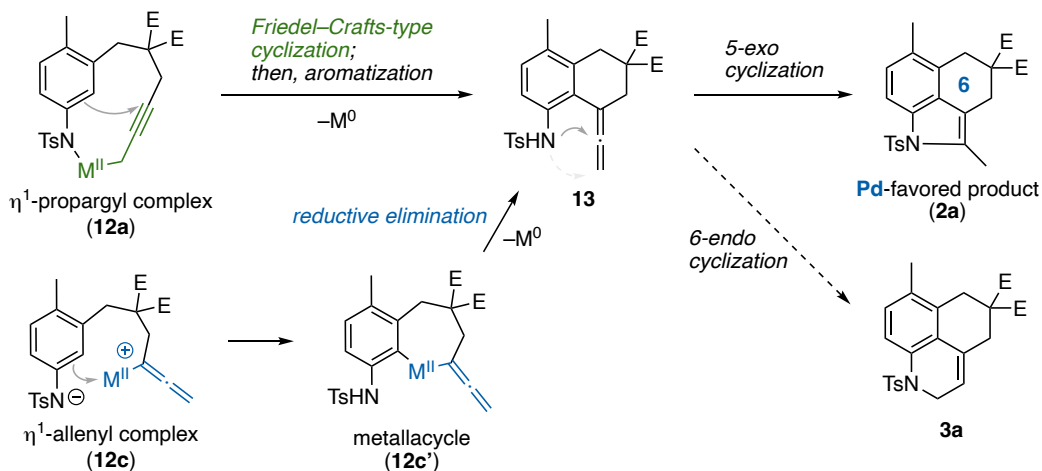
まず、原料のプロパルギルカーボネート(1a)が0価金属のパラジウムまたはプラチナに酸化的付加することで2価の η^1 -プロパルギル錯体(12a)、 η^3 -プロパルギル/アレニル錯体(12b)、 η^1 -アレニル錯体(12c)の錯体平衡が生じる(Scheme 8)。この際、脱離したメチルカーボネートは脱炭酸を伴いながらメトキシドを生じる。メトキシドは強力な塩基として作用するため、pKaの小さいアニリドの水素を引き抜くことで窒素アニオンとメタノールが生じ、分子内で双性イオンの形になると予想される。また η^1 -プロパルギル錯体についてはアニリド窒素から2価金属までの距離が長いため、前頁のScheme 7でも示したように双性イオンを解消した大員環構造がより安定であると推察された。

Scheme 8. Oxidative addition of propargyl carbonate to zervalent metal.



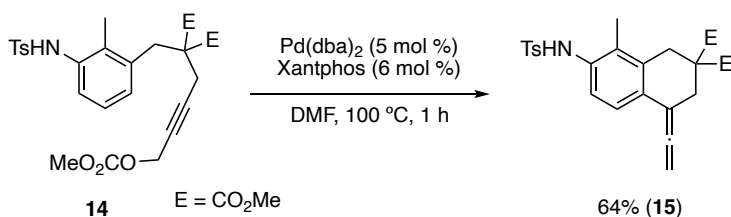
続いて、Pd触媒で選択的に生成した、3,4-位に6員環が縮環したインドール(2a)が生成する推定反応機構をScheme 9に示した。一つ目の経路として、 η^1 -プロパルギル錯体(12a)のアニリン環から三重結合に対するFriedel-Crafts型環化反応が挙げられる。窒素上の水素を引き抜かれたアニリン環は電子密度が上昇しているため、Friedel-Crafts型反応が進行しやすくなっていると考えられ、0価金属の脱離を伴いながら6員環が形成される。その後、芳香族化により熱力学的に安定なアレン(13)へと至ると考えられる。二つ目の経路として、 η^1 -アレニル錯体(12c)のメタラサイクル(12c')を経由した還元的脱離が挙げられる。アニリン環から η^1 -アレニル錯体の2価カチオン性金属に対してFriedel-Crafts型反応が進行することで7員環メタラサイクル(12c')が生成し、続く還元的脱離により η^1 -プロパルギル錯体と同様にアレン(13)が生成する。その後、アニリド窒素からアレンに対する5-exo環化によりPd触媒で選択的な6員環縮環インドール(2a)が、また6-endo環化により副生成物の1,2-ジヒドロキノリン誘導体(3a)が生成すると考えられる。

Scheme 9. Possible reaction mechanisms to afford Pd-favored product (**2a**).



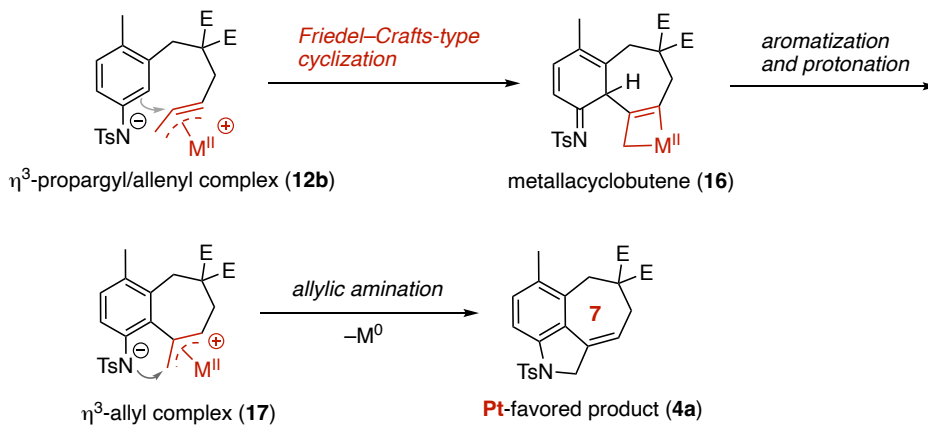
なお6員環化後の2度目の環化を阻害するために、アニリンの *ortho*-位にメチル基を導入した基質(**14**)を用いた場合、アレンの生成で反応が停止した生成物(**15**)が単離されている (Scheme 10)^{8b}。この実験結果からアレンの生成は強く支持されている。

Scheme 10. Isolation of allene.



Pd触媒反応では η^1 -錯体を経由した6員環化により生成物を与えたと考えられる一方で、Pt触媒で選択的に生成した3,4-位に7員環が縮環したインドリン誘導体(**4a**)は η^3 -プロパルギル/アレニル錯体を経由して環化が進行すると考えられる (Scheme 11)。すなわち、アニリンから η^3 -プロパルギル/アレニル錯体に対するFriedel-Crafts型環化により7員環化が進行し、メタラシクロブテン(**16**)が生じる。その後、芳香族化とメタラシクロブテンのプロトン化を経ることで、熱力学的に安定な η^3 -アリル錯体(**17**)が生成すると考えられる。その後、アリル位アミノ化によりPt触媒で選択的な7員環縮環インドリン(**4a**)が生成する。

Scheme 11. Possible reaction mechanism to afford Pt-favored product (**4a**).



以上の推定反応機構から、パラジウムとプラチナの遷移金属元素の違いにより生じる選択性の差異は、一度目の環化反応で経由するプロパルギル/アレニル錯体の違いにより発現するものと推察される。そこでまず、環化選択性の発現理由を解明するため、量子化学計算を利用することで一度目の環化経路の遷移状態を探索した。

第3節 環化選択性の理論解析

1-3-1. 一度目の環化反応の遷移状態探索

本反応機構解析の目的は、環化反応におけるパラジウムとプラチナの遷移金属元素の違いを明らかにすることである。したがって、金属元素以外の計算条件はできる限り同一にするのが望ましい。そこで、配位子としてどちらの金属でも反応が進行したPPh₃を用い、また陰溶媒をDMSOに設定した。さらに計算コスト削減のため、基質のTs基をMs基に変更し、また基質合成の都合上導入しているジエチルマロネートをメチレン炭素へと変更して計算した。

まずPd触媒による環化遷移状態を探索した。Figure 5の中央に3つの錯体平衡、すなわち η^3 -プロパルギル/アレニル錯体(CP1_{Pd})、 η^1 -アレニル錯体(CP2A_{Pd})、 η^1 -プロパルギル錯体(CP3_{Pd})を示している。このうち、双性イオンが解消された η^1 -プロパルギル錯体(CP3_{Pd})が最も熱力学的に安定な錯体であることが算出された。一方で、緑で示すCP3_{Pd}からFriedel-Crafts型反応により6員環環化する経路は、活性化エネルギーが37.5 kcal/molと高く、加熱条件下においても進行し得ない経路であると考えられた。そこで他の経路を算出したところ、赤で示す η^3 -プロパルギル/アレニル錯体のFriedel-Crafts型環化による7員環環化経路と、青で示す η^1 -アレニル錯体のメタラサイクルを経由した還元的脱離による6員環環化経路が算出された。それぞれの遷移状態を比較したところ、 η^3 -プロパルギル/アレニル錯体の環化遷移状態(TS1_{Pd})が30.3 kcal/molであるのに対し、 η^1 -アレニル錯体の環化遷移状態(TS2_{Pd})が22.7 kcal/molと、後者が7.6 kcal/mol低い活性化エネルギーを示した。したがって、Pd錯体においては η^1 -アレニル錯体の6員環環化が速度論的に有利な経路であった。7.6 kcal/molのエネルギー差は、7員環環化と6員環環化の選択性が0.0003 : 99.9997であることを示しているため、Pd触媒反応で7員環縮環インドリンがNMRにより観測されなかった実験結果を良好に説明している。また、6員環環化により生じるアレン(INT2_{Pd})は-18.0 kcal/molのエネルギーを有していることから熱力学的に安定であり、逆反応(INT2_{Pd}→CP2B_{Pd})の進行は無視できると考えられる。

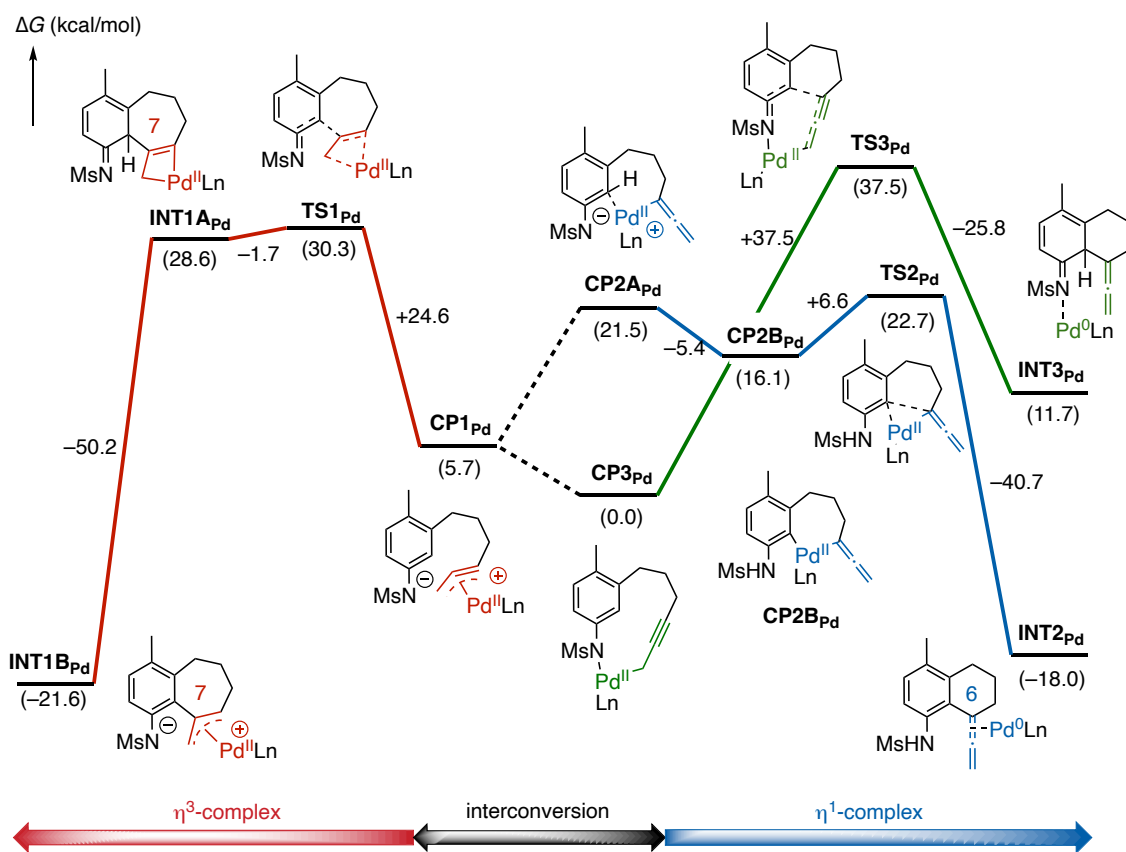


Figure 5. Calculated Gibbs free energy profiles of Pd-catalyzed first cyclization. Ln = (PPh₃)₂, M06/SDD (for Pd), 6-311+G(d,p) (for the other atoms)//M06/LanL2DZ (for Pd), 6-31G(d) (for the other atoms)/SMD (DMSO).

次に、Pt触媒による環化遷移状態を探索した(Figure 6)。Pd触媒と同様、 η^1 -プロパルギル錯体(CP3_{Pt})が熱力学的に安定な錯体であったものの、その後のFriedel-Crafts型6員環環化は遷移状態(TS3_{Pt})の活性化エネルギーは48.3 kcal/molと高く、進行し得ない経路だった。また赤で示す η^3 -プロパルギル/アレニル錯体のFriedel-Crafts型反応による7員環環化の遷移状態(TS1_{Pt})が26.5 kcal/molであったのに対して、青で示す η^1 -アレニル錯体の還元的脱離による6員環環化の遷移状態(TS2_{Pt})は28.4 kcal/molと算出された。したがってPd錯体が示した計算結果とは逆に、7員環環化の方が6員環環化よりも1.9 kcal/mol速度論的に有利であることが示された。このエネルギー差はTS1_{Pt}:TS2_{Pt}=96:4の選択性を示しているため、実験により得られた結果(4a:2a=90%:<5%)と良好な一致を示している。以上の遷移状態探索の結果から、実験結果を良好に説明する遷移状態を算出できたと考えられる。なお、7員環環化後のプラチナシクロブテン(INT1A_{Pt})は16.8 kcal/molと不安定だったが、芳香族化とプラチナシクロブテンのプロトン化によりPt錯体は大きく安定化し、 η^3 -アリル錯体(INT1B_{Pt}, $\Delta G = -20.3$ kcal/mol)を与えた。

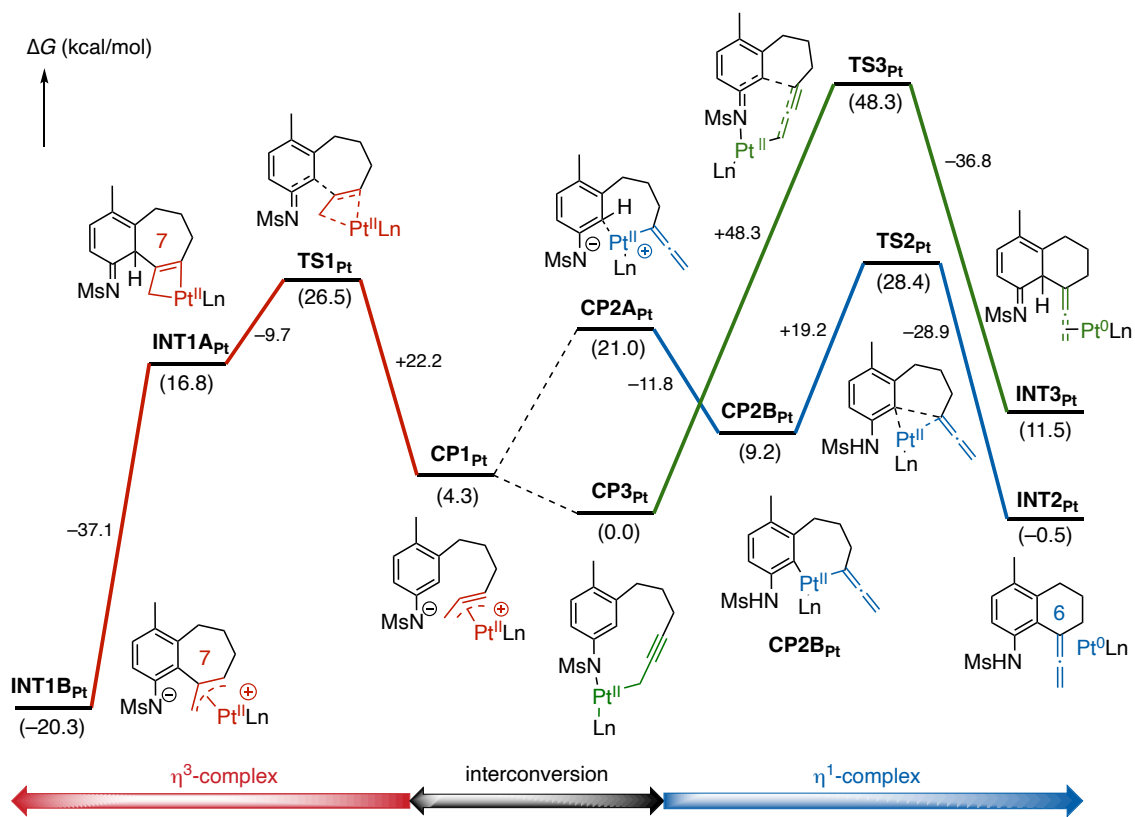


Figure 6. Calculated Gibbs free energy profiles of Pt-catalyzed first cyclization. Ln = (PPh₃)₂, M06/SDD (for Pt), 6-311+G(d,p) (for the other atoms)/M06/LanL2DZ (for Pt), 6-31G(d) (for the other atoms)/SMD (DMSO).

1-3-2. 汎関数の最適化

Pt錯体の7員環化と6員環化の遷移状態のエネルギー差($\Delta G(\text{TS1}_{\text{Pt}}-\text{TS2}_{\text{Pt}})$)を種々の汎関数を用いて一点計算することで、汎関数のベンチマークを求めた(Table 1)。その結果、M06 ($\Delta G = -1.9$ kcal/mol)及びB3LYP-D3¹³ ($\Delta G = -2.0$ kcal/mol)において、 $\Delta G(\text{TS1}_{\text{Pt}}-\text{TS2}_{\text{Pt}})$ のエネルギー差と実験による生成比の間に良好な相関が見られた。その一方で、他の汎関数では実験結果との乖離が見られた。M06は遷移金属と有機分子の両方が含まれている場合に適した汎関数であること、また長距離補正を含む汎関数であることから、M06を最適汎関数として以降の解析を進めた¹⁴。

Table 1. Single-point energy calculations of TS1_{Pt} and TS2_{Pt} .

	Functional	HF	BLYP	PBEPBE	B98
TS1_{Pt}	E (Hartree)	-3322.75765547	-3338.63269707	-3336.45136319	-3338.63169002
	G (Hartree)	-3322.01525247	-3337.89029407	-3335.70896019	-3337.88928702
TS2_{Pt}	E (Hartree)	-3322.71722364	-3338.61155742	-3336.43724538	-3338.61337723
	G (Hartree)	-3321.97419164	-3337.86852542	-3335.69421338	-3337.87034523
$\Delta G(\text{TS1}_{\text{Pt}}-\text{TS2}_{\text{Pt}})$ (kcal/mol)		-25.8	-13.7	-9.3	-11.9
	Functional	mPW1PW91	PBE1PBE	BHandHLYP	B3LYP
TS1_{Pt}	E (Hartree)	-3339.19598425	-3336.66836526	-3338.07436272	-3339.68301184
	G (Hartree)	-3338.45358125	-3335.92596226	-3337.33195972	-3338.94060884
TS2_{Pt}	E (Hartree)	-3339.17725419	-3336.65160737	-3338.04993785	-3339.66176695
	G (Hartree)	-3338.43422219	-3335.90857537	-3337.30690585	-3338.91873495
$\Delta G(\text{TS1}_{\text{Pt}}-\text{TS2}_{\text{Pt}})$ (kcal/mol)		-12.1	-10.9	-15.7	-13.7
	Functional	B3LYP-D3	MN15	wB97XD	M06
TS1_{Pt}	E (Hartree)	-3339.86886818	-3336.52171138	-3338.97654120	-3337.95473732
	G (Hartree)	-3339.12646518	-3335.77930838	-3338.23413820	-3337.21233432
TS2_{Pt}	E (Hartree)	-3339.86634690	-3336.52153212	-3338.97162469	-3337.95235313
	G (Hartree)	-3339.12331490	-3335.77850012	-3338.22859269	-3337.20932113
$\Delta G(\text{TS1}_{\text{Pt}}-\text{TS2}_{\text{Pt}})$ (kcal/mol)		-2.0	-0.5	-3.5	-1.9

1-3-3. η^1 -allenyl錯体の還元的脱離による6員環環化

一度目の環化遷移状態の算出に成功したため、続いて η^1 -アレニル錯体の還元的脱離による6員環環化について、パラジウムとプラチナで比較した(Figure 7)。その結果、 η^1 -アレニル錯体のメタラサイクル(**CP2B**)ではPt錯体の方が相対的に安定であったものの、遷移状態(**TS2**)ではパラジウムの方が低い活性化エネルギーを示した。この理由を明らかにするため、**CP2B**と**TS2**について、その構造と自然分子軌道(NBO)を解析した¹⁵。結合の強さを示すWiberg結合指数をNBO解析により求めたところ、メタラサイクル(**CP2B**)における二つの炭素-金属結合は、Pd錯体(それぞれ0.529, 0.469)よりもPt錯体(それぞれ0.573, 0.522)の方が大きい値を示した。したがって、プラチナの方が炭素との間に強い相互作用が存在すると考えられた。この強いC-Pt結合と、C-Pt-C結合角(79.7°)の小さな歪みにより**CP2B_{Pt}**が**CP2B_{Pd}**と比較して安定なエネルギーを示したと考えられる。強固なC-Pt結合は遷移状態にも影響を与えると考えられ、実際に**TS2**においてプラチナでは反応点の炭素間距離が1.77 Åと、パラジウムの2.03 Åと比べて短く、生成系に近い、遅い遷移状態を示した。還元的脱離では2つのC-Pt結合の切断を伴いながら1つのC-C結合を形成する反応とみなすことができるため、相対的に強い炭素-金属結合を示すプラチナにとっては不利に働いているものと考えられる。したがって、6員環環化におけるパラジウムの有利な遷移状態は、早期の遷移状態をとりやすいパラジウムの性質に起因していることが示唆された。

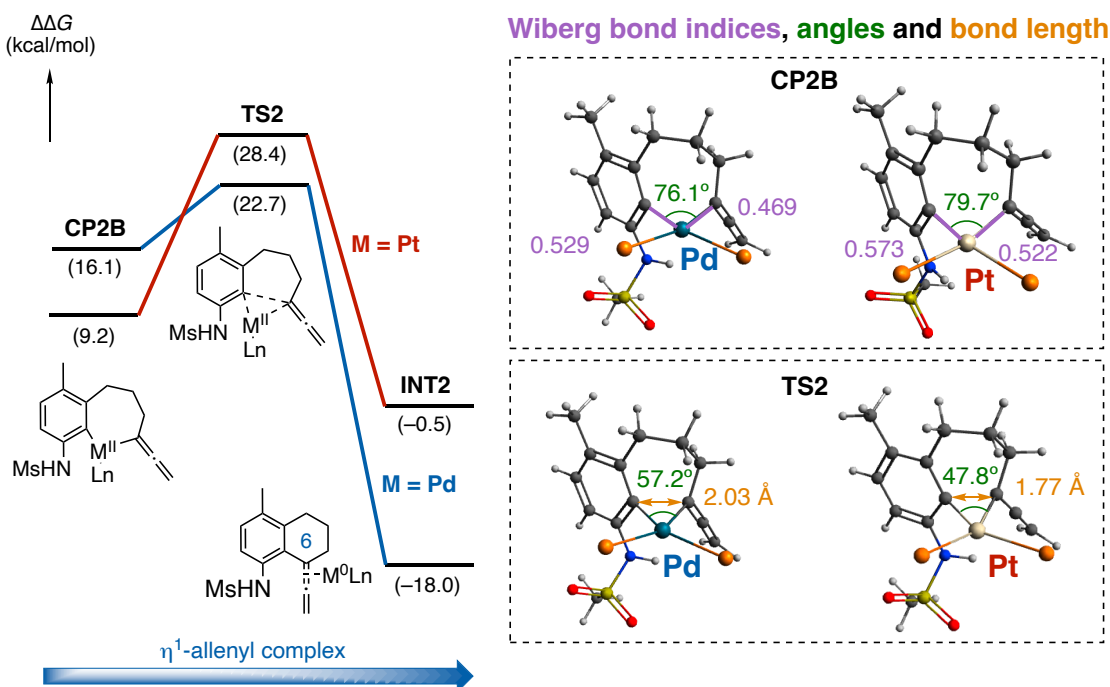


Figure 7. Analysis of six-membered cyclization via reductive elimination of η^1 -allenyl complex. Ln = (PPh₃)₂, Phenyl groups were omitted.

1-3-4. η^3 -propargyl/allenyl錯体のFriedel–Crafts型環化による7員環環化

続いて、 η^3 -プロパルギル/アレニル錯体(**CP1**)のFriedel–Crafts型反応による7員環環化経路について、パラジウムとプラチナで比較した(Figure 8)。その結果、遷移状態(**TS1**)及びメタラシクロブテン(**INT1A**)のどちらも、Pt錯体の方が低いエネルギーを示した。この理由を解明するため、まず、Wiberg結合指数と結合角、結合距離を調べた。**CP1**の炭素-金属結合のWiberg結合指数を比較すると、Pt錯体の方が内部炭素との間に強いC–Pt結合指数(0.301)を示した。それにより η^3 -プロパルギル/アレニル錯体の炭素角が 151.7° と、パラジウムの 156.3° に比べて鋭角となっており、求核攻撃を受けやすいコンフォメーションを有していた。過去に単離された η^3 -プロパルギル/アレニル錯体のX線結晶構造解析においても、Pt錯体の方が炭素角が鋭角となっていることから、計算により得られた結果と良好な一致を示している¹⁶。次に**TS1**の反応点となる炭素間距離を比較した。その結果、Pd錯体(1.96 \AA)よりもPt錯体(2.03 \AA)の方が長いC–C結合距離を有しており、 η^3 -プロパルギル/アレニル錯体の炭素角もPd錯体(125.5°)と比較してPt錯体(126.7°)の方が鈍角で反応していた。したがってPt錯体の方が有利な早い遷移状態を好むことが示唆された。最後に7員環環化後の**INT1A**について2つの炭素-金属結合のWiberg結合指数を比較したところ、C–Pt結合(それぞれ0.582, 0.584)の方がC–Pd結合(それぞれ0.520, 0.512)よりも大きな結合指数を示した。メタラシクロブテンは二重結合を含む4員環構造をとっているため、歪みが大きい不安定な中間体である。そのため、強いC–Pt結合が**INT1A**を安定化することで、遷移状態の安定化と逆反応の抑制に寄与していることが示唆された。

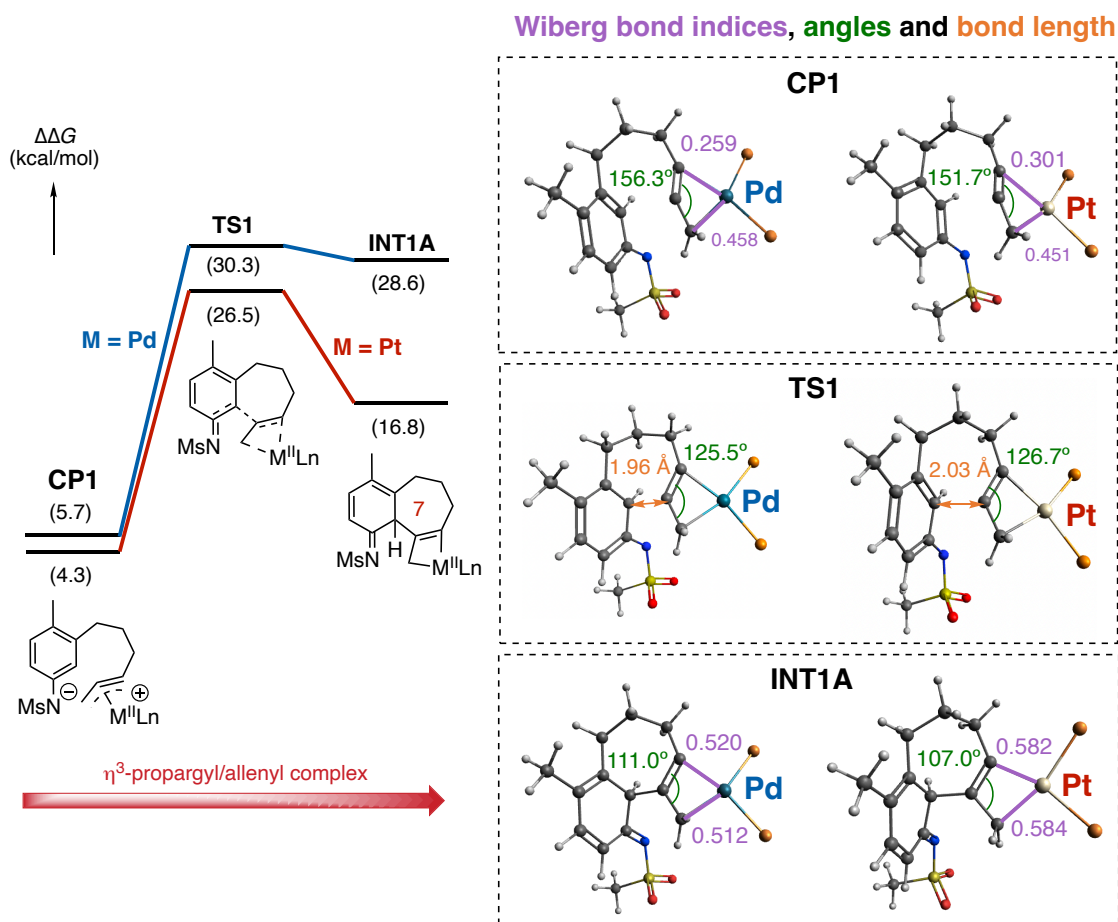


Figure 8. Analysis of seven-membered cyclization via Friedel–Crafts-type cyclization of η^3 -propargyl/allenyl complex. Ln = (PPh₃)₂, Phenyl groups were omitted.

次に、 η^3 -プロパルギル/アレニル錯体(CP1)の分子軌道について解析した。説明のため、 η^3 -プロパルギル/アレニル錯体を構成する3つの炭素を Figure 9a に示すように C1, C2, C3 と名前を付けた。HOMO はアニリン環上に局在していた一方で、LUMO は反応点の C2 上ではなく、その両端の C1, C3 上に局在していた。さらに解析を続けたところ、C2 上の空軌道は LUMO+4 になって初めて観測された。 η^3 -プロパルギル/アレニル錯体の炭素角を比較すると、CP1→TS1→INT1A と反応が進行するに伴い、結合角が小さくなる (Figure 8)。そこで、Friedel–Crafts 型環化反応が進行し C1-C2-C3 角が減少するに伴い、これらの空軌道エネルギーがパラジウムとプラチナでどのように変化するか解析した。すなわち、横軸に結合角を、縦軸に軌道エネルギーをプロットすることで、Walsh ダイアグラムを作成した(Figure 9b and c)。その結果、構造変化を伴わない HOMO の軌道エネルギーがほとんど変化しない一方で、C1-C2-C3 結合角の減少に伴い LUMO のエネルギーが増大し、LUMO+4 のエネルギーが減少する

ことで、LUMO の逆転が見られた。そして、Pd 錯体では 131.3° から 126.3° の間で LUMO が逆転したのに対し、Pt 錯体では 136.7° から 131.7° の間で LUMO が逆転していた。つまり、Pt 錯体の方が Pd 錯体よりも少ない結合角変化で LUMO が逆転した。本結果は Pt 錯体の高エネルギーの LUMO に起因すると考えられ、Pt 錯体の方が HOMO と C2 上の空軌道間に有利に相互作用が働くことが示唆された。

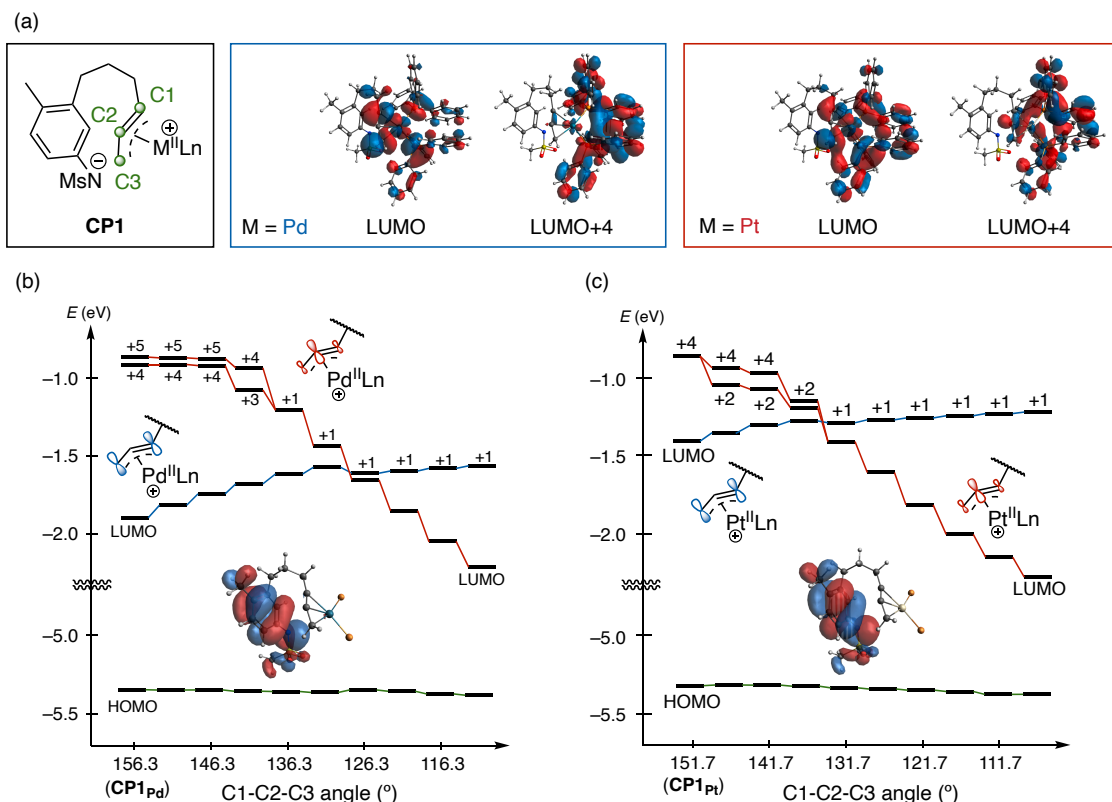


Figure 9. (a) Molecular orbital of CP1 and Walsh diagram of (b) Pd and (c) Pt complexes.

Walshダイアグラムの解析により炭素結合角の変化に伴う軌道エネルギー変化を視覚化できたため、続いて結合角変化に対し錯体のひずみエネルギーをプロットした (Figure 10)。その結果、Pd錯体と比較してPt錯体の方が小さなひずみエネルギーで結合角が変化した。したがって、Pt錯体(CP1_{Pt})の方が有利に遷移状態の炭素結合角へと至ることが示唆された。

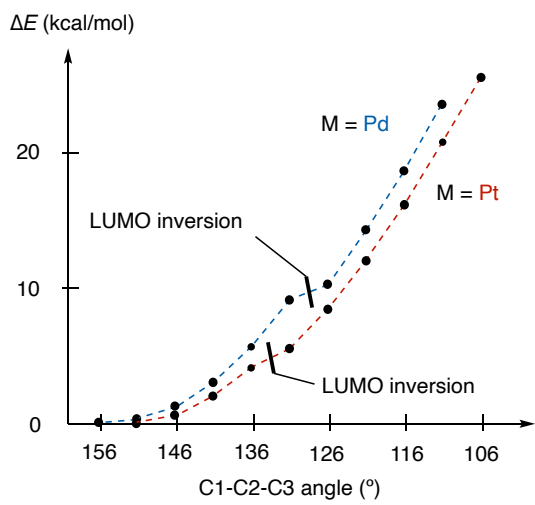


Figure 10. Distortion energy diagram of CP1.

1-3-5. 2 回目の環化経路

1回目の環化経路の算出に成功したため、その後の環化経路を算出することで生成物までのギブズ自由エネルギーを求め、パラジウムとプラチナの環化選択性に影響を与えないことを証明した。

まず、Pd触媒で選択的に進行した6員環環化後の遷移状態を探索した(Figure 11)。その結果、0価Pd錯体が脱離し一分子のメトキシドがアニリド水素を脱プロトン化することで、 INT2_{Pd} よりも12.2 kcal/mol安定な INT4 を与えた。その後、アニリン窒素からアレン中心の炭素に対する5-exo環化により11.9 kcal/molの活性化エネルギーで熱力学的に安定な INT5_{exo} を与え、最後に3.0 kcal/molと小さな活性化エネルギーでカルボアニオンがプロトン化されることで6員環縮環インドール PD2 を与えた。本経路は100 °Cの反応条件下で容易に進行可能な活性化エネルギーを示しており、さらに生成系へと至るにつれて熱力学的に安定化した。また、5-exo環化の代わりにアレン末端に対して6-endo環化する経路($\text{INT4} \rightarrow \text{TS4}_{\text{endo}} \rightarrow \text{INT5}_{\text{endo}}$)は活性化エネルギーが23.7 kcal/molと5-exo環化よりも高い値を示したことから、生成物がほとんど得られなかった実験結果と関連している。

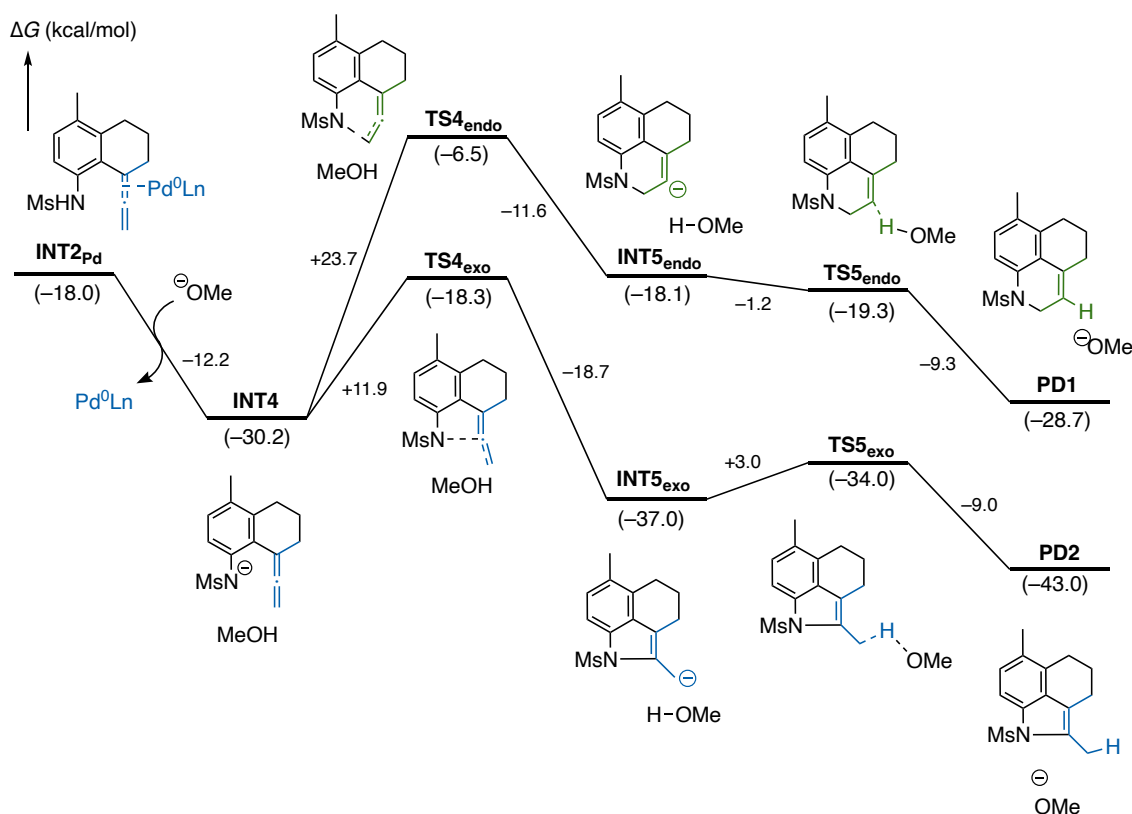


Figure 11. Gibbs free energy diagram after six-membered cyclization of Pd complex. Ln = $(\text{PPh}_3)_2$.

続いてPt触媒による7員環環化後の反応経路を導出した(Figure 12)。INT1A_{Pt}は芳香族化(INT1A_{Pt}→INT1A'_{Pt})とプラチナシクロブテンのプロトン化(INT1A'_{Pt}→INT1B_{Pt})を経ることで熱力学的に大きく安定化され、INT1B_{Pt}($\Delta G = -20.3$ kcal/mol)を与えた。その後のアリル位アミノ化は $\Delta G^\ddagger = +16.3$ kcal/molの活性化エネルギーで進行し、7員環縮環インドリン(PD3, $\Delta G = -25.0$ kcal/mol)へと至る経路が算出された。したがって2回目の環化は加熱条件下で容易に進行することが示唆された。以上から、 η^3 -プロパルギル/アレニル錯体の7員環環化後は熱力学的に安定化した生成物が得られ、生成物の選択性は最初の環化反応で決定すると考えられる。

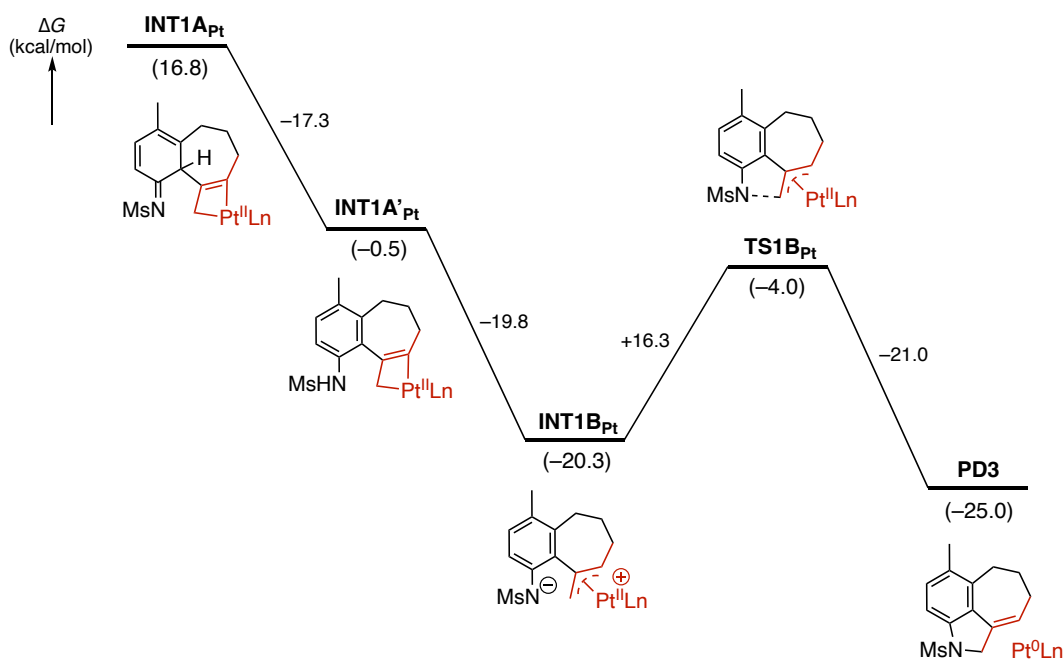


Figure 12. Gibbs free energy diagram after seven-membered cyclization of Pt complex. Ln = (PPh₃)₂.

第4節 リガンド効果の理論解析

1-4-1. 7員環環化におけるリガンド効果

Pt触媒による7員環環化において、monodentateリガンドのPPh₃よりもbidentateリガンドのDPEphosの方が基質によって良好な収率で目的物を与えたことを1-1-3で述べた(Scheme 4)。そこで、リガンドにDPEphosを用い、 η^3 -プロパルギル/アレニル錯体のFriedel-Crafts型7員環環化の遷移状態を求めた(Figure 13)。Pd錯体では活性化エネルギーがPPh₃(**TS1_{Pd}**)とDPEphos(**TS6_{Pd}**)でほとんど変化がなかった一方で、Pt錯体ではPPh₃(**TS1_{Pt}**)が22.2 kcal/molであるのに対し、DPEphos(**TS6_{Pt}**)が18.8 kcal/molと小さいエネルギーを示した。また反応点の炭素間距離も**TS6_{Pt}**(2.08 Å)の方が**TS1_{Pt}**(2.03 Å)よりも僅かに長く、早期の遷移状態を示した。

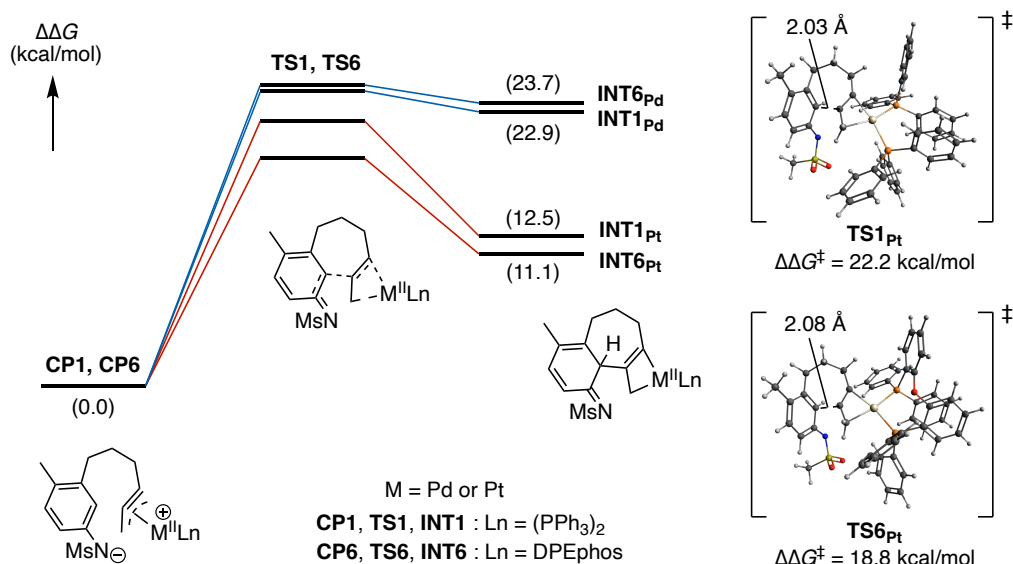


Figure 13. Transition state search of seven-membered cyclization using DPEphos.

1-4-2. リガンド効果の分子軌道解析

活性化エネルギーが減少した理由を明らかにするため、DPEphosをリガンドとしてWalshダイアグラムを作成した(Figure 14a)。 η^3 -プロパルギル/アレニル錯体のC2上の軌道エネルギーを**CP1_{Pt}**(緑点線)と**CP6_{Pt}**(赤線)で比較すると、DPEphosをリガンドとした**CP6_{Pt}**の方がPPh₃をリガンドとした**CP1_{Pt}**よりも、炭素角が鋭角になるに従い空軌道エネルギーが小さくなる結果が得られた。したがって、DPEphosをリガンドとした方が、C2上の空軌道が早い段階でLUMOに転じ、HOMOと強固に相互作用することが示唆された。

続いてDPEphosをリガンドとしたときにC2上の空軌道エネルギーが小さくなった理由を明らかにするため、P-Pt-P結合角、すなわちbite angleの変化を調べた(Figure 14b)。

なお、単座リガンドである2つのPPh₃とプラチナが成す結合角に関しても、便宜上bite angleと呼称した。横軸にC1-C2-C3の結合角、縦軸にP-Pt-Pのbite angleをプロットしたところ、**CP1_{Pt}**ではC1-C2-C3角が135.7°よりも鋭角になるにつれ、bite angleが増大した。その一方で、**CP6_{Pt}**ではbite angleの変化は1°以内にとどまった。これは、単座のリガンドであるPPh₃が比較的自由にbite angleが変化するのに対して、二座リガンドのDPEphosは剛直な構造を有するためbite angleがほとんど変化しなかったことに起因すると考察される。ところで、 η^3 -プロパルギル/アレニル錯体のC2上の空軌道を構成している軌道成分を調べたところ、炭素上の π^* 軌道とプラチナの6s, 6p混成軌道で構成されていた¹⁷。さらに、P-Pt-Pのbite angleとプラチナの6s, 6p混成軌道の関係性についても調査したところ、bite angleが小さくなるほど、6s, 6p混成軌道の軌道エネルギーが低下することが知られていた¹⁸。これら二つの事実をまとめると、C1-C2-C3炭素角が小さくなった際に、剛直な二座リガンドのDPEphosでは自由度の高い単座リガンドよりも小さなP-Pt-P bite angleを維持することから、Ptの6s, 6p混成軌道のエネルギーが小さくなり、それに伴いC2上の空軌道エネルギーも小さい値を示した、という関係性となる。以上より、DPEphosをリガンドとしたときに良好な収率で目的物を与えた理由の一つとして、DPEphosのbite angleが反応点の空軌道エネルギーを低下させたことが示唆された。

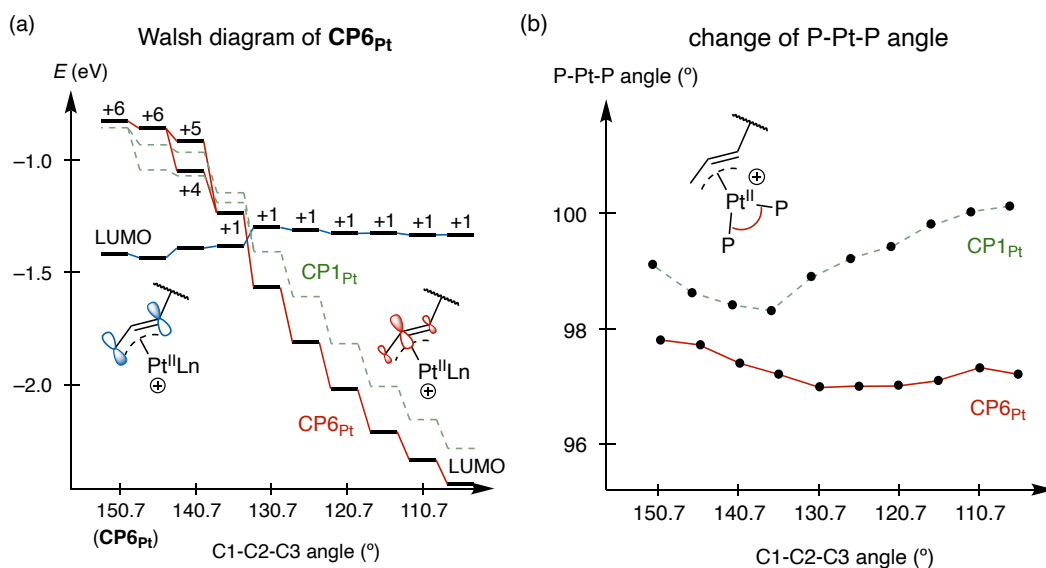


Figure 14. (a) Walsh diagram and (b) bite angle of **CP6_{Pt}**.

第5節 実験による反応機構解析

1-5-1. Pd錯体形成のNMR解析

量子化学計算に基づく理論解析の結果を裏付ける実験データを得るため、まず ^1H NMR解析により錯形成過程の解析を実施した。始めに実際の反応に用いた基質(**1a**)と化学量論量の0価金属及びリガンドを添加することでNMR解析を検討した。しかし、NMR解析により中間体は観測されず、複雑な混合物を与えた。この原因が脱離基のメチルカーボネートから生じるメトキシドが強い求核性と塩基性を持つためであると考察し、続いてモデル基質を用いた検討に着手した。

基質として、アニリン環をフェニル基に、また強塩基が発生するカーボネートをクロライドに置き換えたモデル基質(**18**)を用いることで、Pd錯体の ^1H NMRの経時変化を調べた(Figure 15)。その結果、室温条件下、2時間後には原料がほとんど消失し、 η^1 -プロパルギル錯体のtrans体が生成した。構造は報告されているNMR値との比較から決定した¹⁹。この錯体は100 °Cで1時間加熱した後も変わらずに残存していたことから、Pd錯体において、 η^1 -プロパルギル錯体のtrans体が熱力学的生成物であると考えられる。本結果は η^1 -プロパルギル錯体が錯体平衡の中で最も安定と算出された計算結果とも矛盾しない。

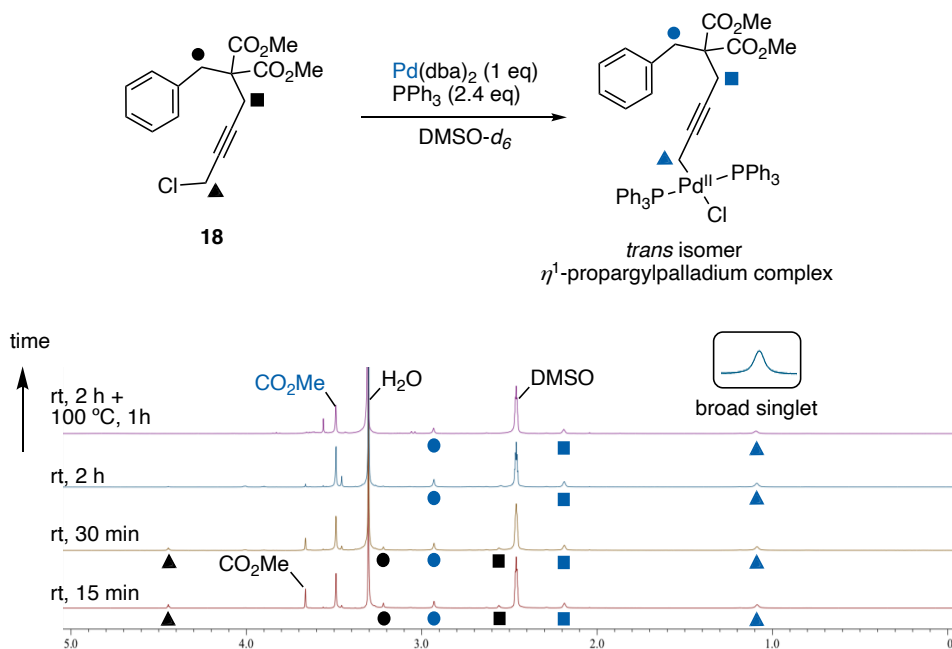


Figure 15. ^1H NMR analysis of Pd complex formation.

1-5-2. Pt 錯体形成の NMR 解析

次に、Pt錯体を用いて同様に¹H NMR変化を観測した(Figure 16)。その結果、Pd錯体とは異なり、始めに η^1 -プロパルギル錯体のcis体が生成したのち、室温下でtrans体へとゆっくりと変化していく様子が観測された。これらの異性体の構造は、プラチナ α 位のプロトンのカップリングがdoublet of doubletsに分裂している方をcis体、tripletに分裂してる方をtrans体として判断している²⁰。室温下では2時間経過後も原料及びcis体が残存していたため、その後100 °Cで1時間加熱した。その結果、 η^1 -プロパルギル錯体のtrans体に収束したことから、Pt錯体においても η^1 -プロパルギル錯体が熱力学的生成物であることが示唆された。

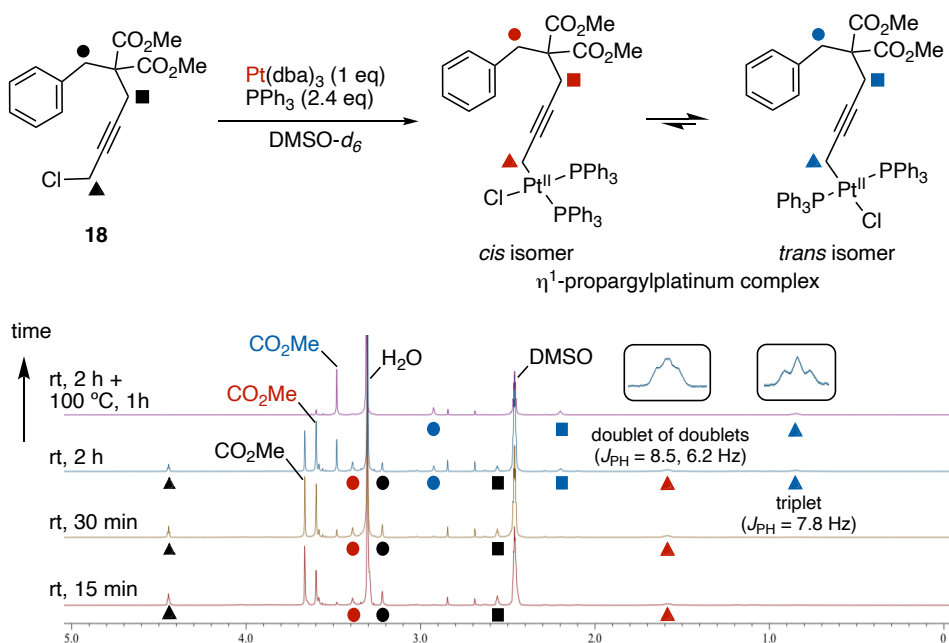
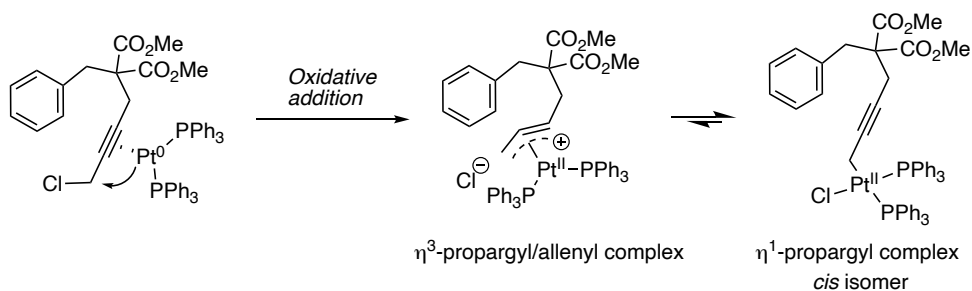


Figure 16. ¹H NMR analysis of Pt complex formation.

Pd錯体では η^1 -プロパルギル錯体のtrans体のみしか観測されなかったのに対し、Pt錯体ではtrans体よりも先にcis体が観測されたため、cis体を与える酸化的付加の反応機構を考察した(Scheme 12)。まず、プロパルギルクロリドの三重結合に0価Pt錯体が配位した後、 $\text{S}_{\text{N}}2$ タイプの酸化的付加により η^3 -プロパルギル/アレニル錯体が生成する。その後、異性化により脱離したクロロアニオンがプラチナに配位する形でcis錯体がtrans錯体よりも先に生成すると考察された²¹。したがって¹H NMR解析により、速度論的生成物として最初に η^3 -プロパルギル/アレニル錯体が生成していることが示唆された。

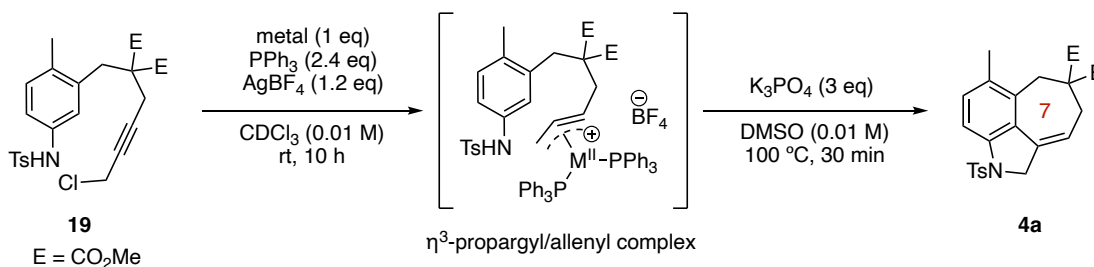
Scheme 12. Plausible mechanism of oxidative addition.



1-5-3. 化学量論量の η^3 -プロパルギル/アレニル錯体の環化反応

NMR解析の結果から、 η^3 -プロパルギル/アレニル錯体が速度論的生成物であると予測された一方で、速やかに η^1 -プロパルギル錯体へと異性化するため η^3 -錯体の単離は困難であると予想された。そこで小過剰量の AgBF_4 を添加することで、脱離基のクロロアニオンを銀カチオンでトラップし沈澱させることで、 η^3 -プロパルギル/アレニル錯体のテトラフルオロボレート塩として調製したところ、Pd錯体が71%収率、Pt錯体が89%収率で得られた (Table 2)²²。これらの η^3 -プロパルギル/アレニル錯体は結晶化には至らなかったため、NMR解析により収率を算出した。続いて、調製した錯体に対し、塩基としてリン酸カリウムを添加し、DMSO溶媒中100 °Cで加熱した。その結果、Pd錯体では7員環縮環インドリン(**4a**)は確認できず、6員環縮環インドール(**2a**)を含む複雑な混合物を与えた。その一方で、Pt錯体では**4a**が66%収率で得られた。本結果はPt錯体の7員環環化が η^3 -プロパルギル/アレニル錯体を經由して進行していること、及びPd錯体の7員環環化が高い活性化エネルギーと不安定なパラダシクロブテン環を与え不利な経路であることを示した計算結果を支持している。

Table 2. Stoichiometric reaction of η^3 -propargyl/allenyl complex.



entry	metal	η^3 -propargyl/allenyl complex	4a
1	Pd(dba) ₂	71% yield	complex mixture
2	Pt(dba) ₃	89% yield	66% yield

Yields were determined by ¹H NMR analysis.

第2章 可視光活性型二級ホスフィンオキシドリガンドを用いたパラジウム触媒光反応の開発

第1節 研究背景

2-1-1. パラジウム触媒光反応

2010年にノーベル化学賞を受賞したPd触媒クロスカップリングは、パラジウムを触媒量、すなわち反応物質に対して少量用いることでそれまで構築が困難だった炭素-炭素結合の簡便な合成を可能としたため、医薬品や農薬、生物活性天然物、液晶材料など、幅広い分野の合成に応用されている²⁴。これまで開発された多くのPd触媒クロスカップリング反応は光照射を必要としない、つまり、熱エネルギーを利用した反応系である一方で、光エネルギーを利用する反応系も報告されており、以下の3つに分類できる。

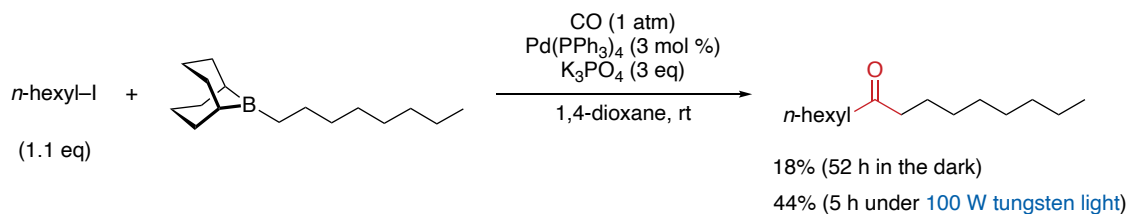
- (1) 光照射によりPd触媒反応が促進される反応系
- (2) 光照射によりPd触媒反応が進行する反応系
- (3) 光触媒とPd触媒を組み合わせた協働系

以下に(1)から(3)の反応系について、その報告例を挙げた。

(1) 光照射によりPd触媒反応が促進される反応系

1991年にSuzukiらは、カルボニル化を伴うクロスカップリング反応が光照射により促進されることを報告した(Scheme 13)²⁵。この報告ではヨウ素化アルキルとアルキルホウ素化合物、一酸化炭素を用いた三成分のカップリング反応を検討しているが、遮光条件では52時間が経過しても18%収率でしか目的物が得られないのに対して、100 Wのタングステン光を照射することで反応に必要な時間が5時間に短縮され、収率が44%に向上している。

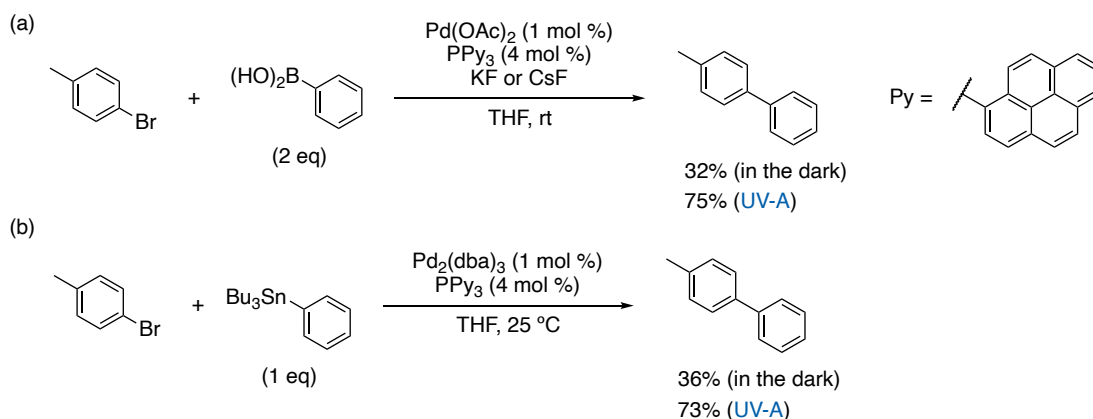
Scheme 13. Light-promoted Pd-catalyzed carbonylative coupling.



さらに、Suzuki-MiyauraカップリングとStilleカップリングが紫外光の照射により促進されることがKönigらにより報告されている(Scheme 14)²⁶。4-ブロモトルエンと、フェニルボロン酸またはフェニルトリブチルスズを用いたPd触媒クロスカップリング反応を検討すると、遮光条件の収率(32%または36%)がUV-Aの照射により向上(75%また

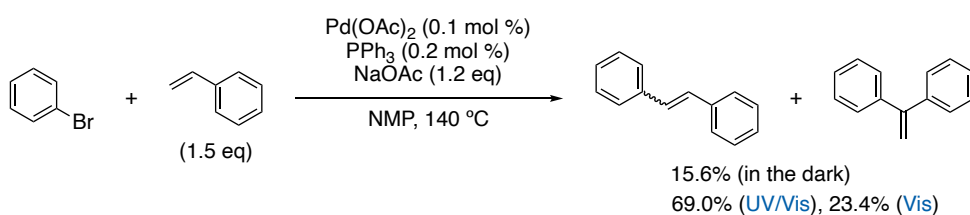
は73%)すると報告されている。本反応ではピレンが置換した三級ホスフィンがリガンドとして利用されており、紫外光の吸収に寄与していると考えられる。

Scheme 14. Light-promoted Pd-catalyzed (a) Suzuki-Miyaura and (b) Stille coupling.



また、アリールブロミドとスチレンを用いたHeck反応が光照射により促進される例がKöhlerらにより報告された(Scheme 15)²⁷。遮光条件ではHeck反応生成物が異性体混合物として15.6%収率でしか得られないのに対し、紫外光と可視光(UV/Vis)を照射すると69.0%、可視光のみ(Vis)を照射すると23.4%に向上することが報告されている。光照射により収率が向上した要因について、紫外可視吸収スペクトルとPd塩の分子軌道の解析から、2価パラジウムから0価への還元がLMCT機構により促進されたためと考察されている。

Scheme 15. Light-promoted Pd-catalyzed Heck reaction.

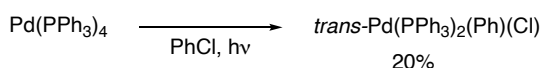


以上、(1)に示す反応系では、遮光条件下でも進行する反応系ではあるものの、光、特に紫外光を照射することで反応が促進され、反応時間の短縮や収率の向上が見られることが報告されている。

(2)光照射によりPd触媒反応が進行する反応系²⁸

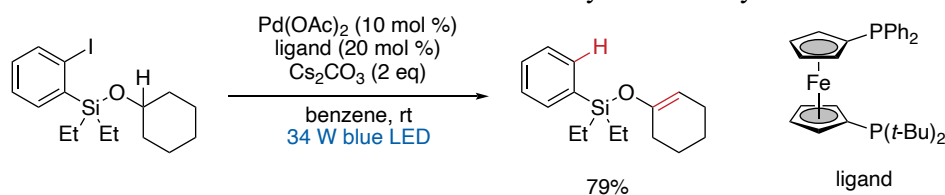
1985年にCasperは、0価Pd錯体のPd(PPh₃)₄に光を照射すると、d→p遷移に基づくと考えられる励起により3.61 μsと長寿命の励起状態が生成することを報告している²⁹。さらにクロロベンゼン溶媒中、Pd(PPh₃)₄に対し光を照射することで、クロロベンゼンが酸化的付加した2価Pd錯体 (*trans*-Pd(PPh₃)₂(Ph)(Cl)) が20%収率で得られている (Scheme 16)。このような2価Pd錯体は120 °Cで生成することが報告されているもの³⁰、光エネルギーを利用することで室温下という穏和な条件で酸化的付加を達成している。

Scheme 16. Photoinduced oxidative addition of chlorobenzene to Pd(PPh₃)₄.



2016年にGevorgyanは、Pd(I)ラジカル種を経由する一電子反応系を報告した³¹。Scheme 17に示す本反応では、34 W blue LEDを光源として反応を行うことで、ヨウ素から遠隔位にあるシリルエーテルをシリルエノールエーテルへと酸化することに成功している。反応機構として、可視光を吸収することで励起したPd(0)錯体がヨウ化アリールを一電子還元することでアリールラジカルとPd(I)ラジカル種が発生し、続くアリールラジカルの1,5-水素原子移動(1,5-HAT)により酸素のα-位に炭素ラジカルが発生する経路が提唱されている。Pd触媒による一電子反応を室温下、それも比較的エネルギーの低い可視光の照射下という穏和な条件で達成した本報告以来、Pd触媒可視光反応が注目を集めるようになった。

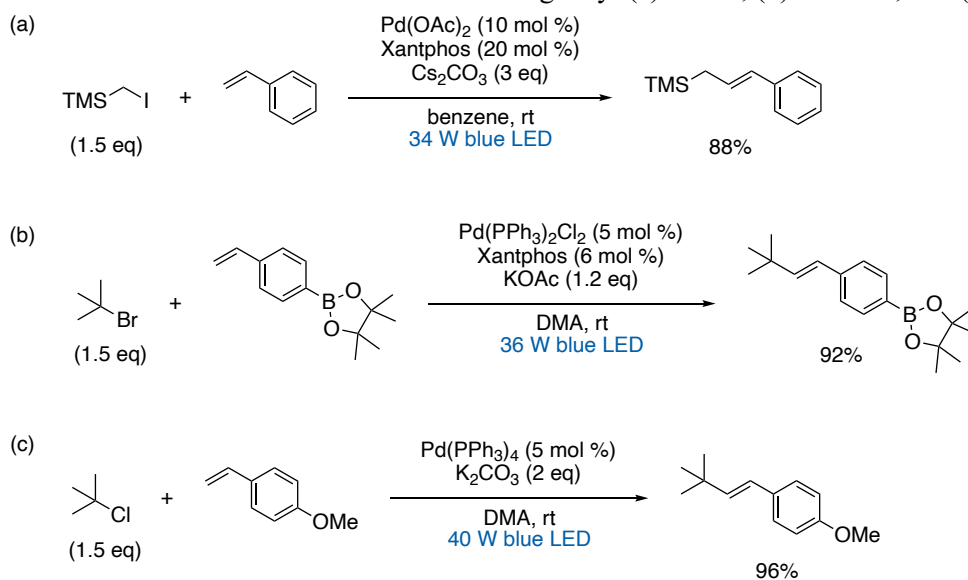
Scheme 17. Photoinduced remote oxidation of silyl ether to silyl enol ether.



また、可視光の照射による室温下でのHeck反応も報告されている (Scheme 18)。不活性なヨウ化アルキル³²、ブロモ化アルキル³³、クロロ化アルキル³⁴のそれぞれについて、スチレンとのHeck反応が可視光照射により進行することが報告された。これらの反応は、遮光条件ではtrace (X = I) または0% (X = Br and Cl) しか生成物が得られず、可視光の照射が必須となる。また反応には34 Wから40 Wと電力消費の大きな強力な青色LEDが光源として用いられた。反応機構として、可視光を吸収することで励起したPd(0)錯体が、アルキルハライドを一電子還元することでアルキルラジカルとPd(I)ラジカル種

が発生し、アルキルラジカルがスチレンにラジカル付加することで反応が進行すると考えられている。なお、これらの反応では還元電位の低い不活性なアルキルハライドが用いられており、エステル α 位にハロゲンをもつ活性なアルキルハライドでは遮光条件下でもHeck反応が進行することがGevorgyanらにより報告されている³⁵。

Scheme 18. Photoinduced Heck reaction using alkyl (a) iodide, (b) bromide, and (c) chloride.

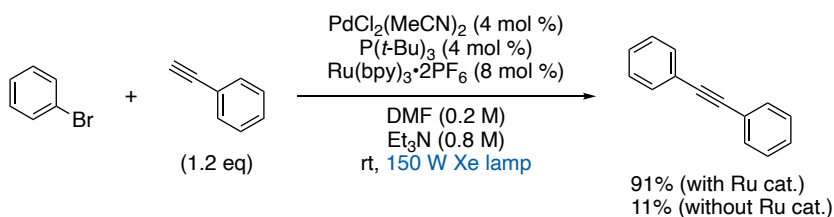


以上、(2)に示す反応系では、可視光、特に青色光が光源として用いられており、 $d \rightarrow p$ 遷移により励起したPd(0)錯体が基質や反応剤を一電子還元することで反応が進行する。励起状態のPd(0)錯体は低い還元電位を有することが報告されており³⁶、アリールハライドやアルキルハライドのような還元されにくい基質も室温下で反応に用いることが可能となった。

(3) 光触媒とPd触媒を組み合わせた協働系³⁷

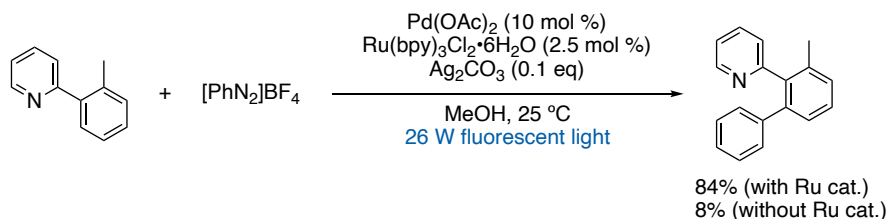
先駆的な研究として、2007年にRu光触媒を添加し可視光を照射することで、Pd触媒Sonogashiraカップリングが促進されることがOsawaらにより報告されている(Scheme 19)³⁸。ブromoベンゼンとフェニルアセチレンを基質とした時、Ru触媒を添加しないと11%しかカップリング体が得られないのに対し、Ru触媒を添加すると91%まで収率が向上している。Ru触媒の添加による反応の促進効果は、励起したRu錯体からPd錯体へのエネルギー移動によるものと推察されている。

Scheme 19. Pd and Ru co-catalyzed Sonogashira couplings.



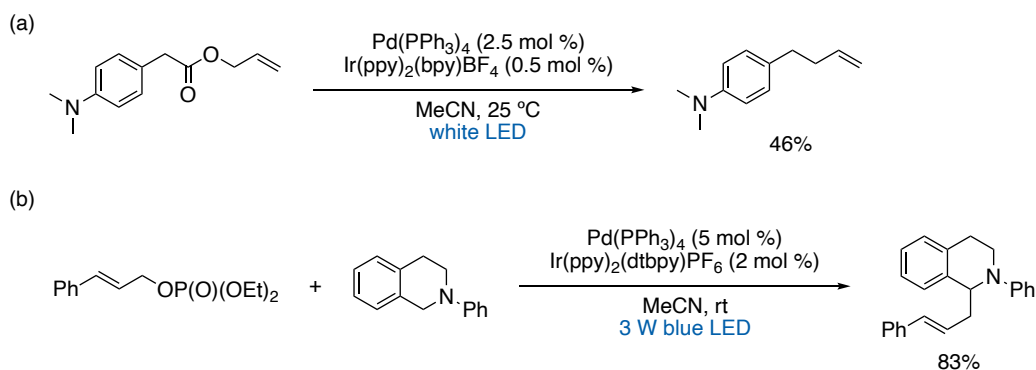
また、芳香環のC–Hアリール化反応が2011年にSanfordらにより報告された(Scheme 20)³⁹。本反応では26 Wの蛍光ランプを光源として用いており、Ru触媒を添加すると84%で反応が進行するが、Ru触媒を添加しないと収率は8%まで低下する。反応機構として、Ru光触媒によるPd(III)錯体の一電子酸化による活性化機構が報告されている。すなわち、励起したRu(II)錯体によりアリールジアゾニウム塩が一電子還元されることで生じたアリールラジカルが、C–H活性化したPd(II)錯体に付加する。その後一電子失ったRu(III)錯体により、Pd(III)-Ar錯体が一電子酸化されることでPd(IV)-Ar錯体を与える。酸化数が上昇したPd錯体では還元的脱離が進行しやすいため、室温下でも生成物とPd(II)錯体が得られると考えられている。

Scheme 20. Pd and Ru co-catalyzed C–H arylation.



一方で、光触媒によるPd(II)錯体の一電子還元を利用した反応系も報告されている。2014年にTungeらにより脱炭酸を伴うアリール化反応(Scheme 21a)⁴⁰が、2015年にLuとXiaoらによりアミンα-位C(sp³)-Hアリール化反応(Scheme 21b)⁴¹が報告された。これらの反応では、Ir触媒が酸化的付加により生じたPd(II)-allyl錯体の一電子還元と、基質側の一電子酸化を行うことで触媒サイクルが回っている。

Scheme 21. Pd and Ir co-catalyzed (a) decarboxylative allylation of allyl ester and (b) α -allylation of amines.



したがって、Pd触媒と光触媒の協働系を用いることで、Pd錯体へのエネルギー移動や、Pd錯体の一電子酸化あるいは一電子還元を引き起こすことができる。このように光触媒が様々な経路でPd錯体を活性化することで、室温下・可視光照射という穏和な条件下において多様な分子変換が達成されてきた。

以上(1)から(3)に示すように、Pd触媒光反応には様々なタイプの反応系が存在するが、Pd触媒または光触媒が吸収した光エネルギーを利用することで、穏和な条件下において効率的な分子変換を達成している。

ところで、光エネルギーを利用しない反応系では立体的・電子的にチューニングされた様々なリガンドがデザイン・合成され、Pd触媒反応に応用されてきた。しかし、光反応と熱による反応ではその反応機構が全く異なるにも関わらず、光反応では既存のホスフィンリガンドが利用されることがほとんどであり、近年報告例の多い可視光反応を志向したリガンド開発の報告例はなかった。したがって著者は、可視光反応を志向した新しいリガンドをデザイン・合成することで、Pd触媒可視光反応に応用することを考えた。新規リガンドの開発により、可視光照射下において従来とは異なるメカニズムでPd錯体を活性化し、効率的な反応促進を達成できると期待した。

2-1-2. 光反応への量子化学計算の利用

量子化学計算を利用することで、分子の最適構造や遷移状態、電子状態、分子軌道、励起状態、吸収波長、NMRスペクトル、CDスペクトルなど、分子が持つ様々な性質を算出し、数値化・可視化することができる。したがって、量子化学計算により望みの化学的パラメータを導出し、予測された計算結果に基づいて実験を推進することで、機能性分子の合成や反応開発を行う上で作業の効率化が期待できる。

2020年に著者らは、フタルイミド誘導体が持つ性質を量子化学計算を利用して予測することで、芳香族C-Hイミド化反応の効率的な開発に成功したため紹介する⁴²。フタルイミドはアンモニア等価体として芳香環のC-Hイミド化反応に利用されているが、これまでに報告されている反応条件では遷移金属や高温条件、高圧条件、光触媒、紫外光、フタルイミドの事前修飾が必要とされていた⁴³。そこで著者らは金属や光触媒を必要としない、穏和な条件下でのイミド化反応の開発に取り組んだ。まず、Figure 17aに示すように、フタルイミド誘導体の吸収波長とN-R結合の結合解離エネルギー(BDE)を算出した。その結果、*N*-iodophthalimide (**20h**)が最も長波長側に $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移を有しており、N-I結合のBDEは51.8 kcal/molと小さな値を示した。続いて**20h**の分子軌道を解析したところ、 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移は $n \rightarrow \sigma^*$ 遷移に相当しており、光を吸収し σ^* 軌道に一電子が入ることでN-I結合が弱くなることが予想された(Figure 17b)。さらに励起状態を構造最適化したところ、N-I結合長が S_1 状態で2.56 Å、 T_1 状態で2.52 Åと長く、解離しやすいことが分かった。以上の解析から、**20h**に紫外光に近い波長の可視光を照射することで窒素中心のラジカルが発生し、芳香族C-Hイミド化反応が進行することが予測された。実際に**20h**とベンゼン(**21a**)をDCM溶媒中、紫色のLEDライト照射下で攪拌したところ、*N*-phenylphthalimide(**22a**)が45%収率で得られた(Figure 17c)。

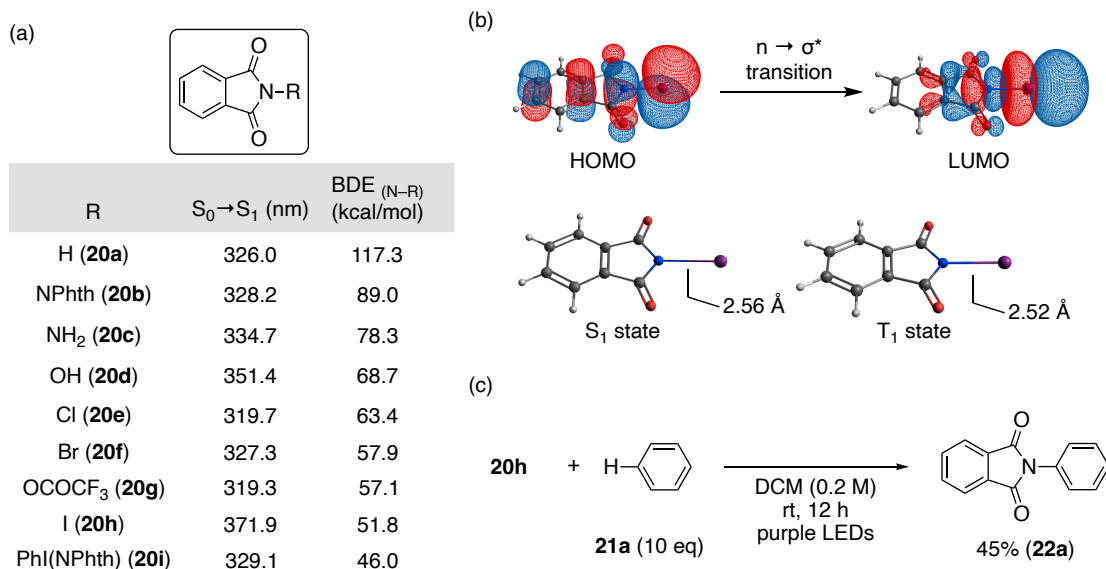


Figure 17. (a) *In silico* screening of phthalimide derivatives. (b) Computational analysis of *N*-iodophthalimide (**20h**). (c) Initial study of C–H imidation of arenes.

またその後の検討で、水分や光に敏感な *N*-iodophthalimide(**20h**)をフタルイミド(**20a**)と超原子価ヨウ素($\text{PhI}(\text{OAc})_2$)、分子ヨウ素(I_2)から系中発生させることで、紫色の可視光照射下、様々な芳香環のC–Hフタルイミド化を達成した(Figure 18)。

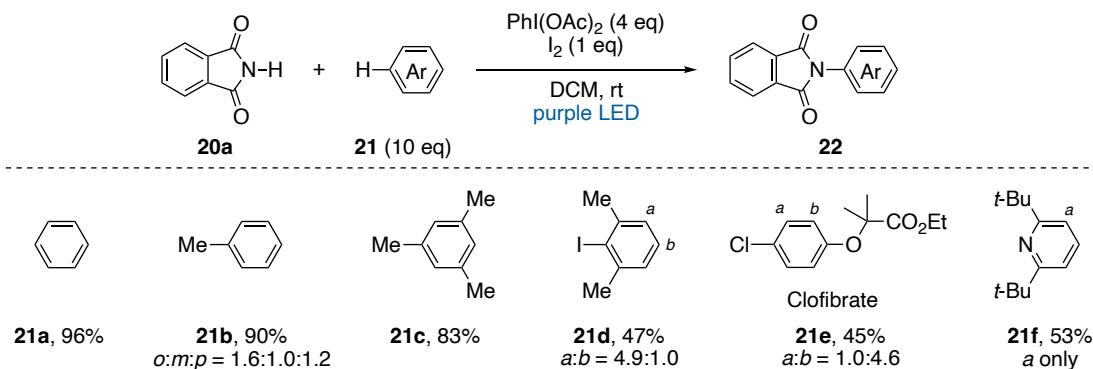


Figure 18. Examples of substrate scope of C–H imidation of arenes.

以上のように、望みの機能性分子や反応デザインに適したパラメータを量子化学計算により解析し、予測することで、効率的な分子デザインや反応開発を可能とした。したがって可視光反応を志向した新規リガンド開発においても、リガンドの性質やPd錯体の励起状態を量子化学計算を利用し予測することで、効率的なリガンド開発とそれを用いたPd触媒可視光反応の開発が実現できると期待した。

第2節 可視光活性型リガンドのデザインと合成

2-2-1. 遷移金属錯体の吸収スペクトル

近年報告されている0価パラジウム-ホスフィン錯体を利用した可視光反応では、青色LEDが光源として利用されている。そこでリガンドデザインに先立ち、パラジウム錯体の光吸収特性に関して知見を得るため、0価パラジウム-ホスフィン錯体として市販されるPd(PPh₃)₄の吸収スペクトルを測定した(Figure 19)。横軸に吸収波長、縦軸にモル吸光係数をプロットしたところ、赤で示すPd錯体は紫外光領域では大きなモル吸光係数を示す一方で、400 nm以上の可視光領域では非常に小さい値を示した。可視光レドックス触媒として汎用されるIr錯体やRu錯体の吸収スペクトルと比較することで、Pd(PPh₃)₄錯体が可視光を吸収しにくい遷移金属錯体であることが推察された。一方で、0価パラジウム-ホスフィン錯体では、可視光領域にパラジウム中心のd→p遷移吸収帯が存在することが報告されていることから²⁹、これまで報告されているPd触媒可視光反応ではこの小さな強度のd→p遷移によりPd(0)錯体を活性化してきたと考えられる。またこれまで開発された多くのホスフィンリガンドの吸収帯は紫外光領域にとどまり、可視光を吸収しない。そこで可視光反応を志向した新規リガンドとして、可視光を強く吸収するホスフィンリガンドを開発することで、Pd錯体を従来よりも効率的に活性化できるのではないかと考えた。

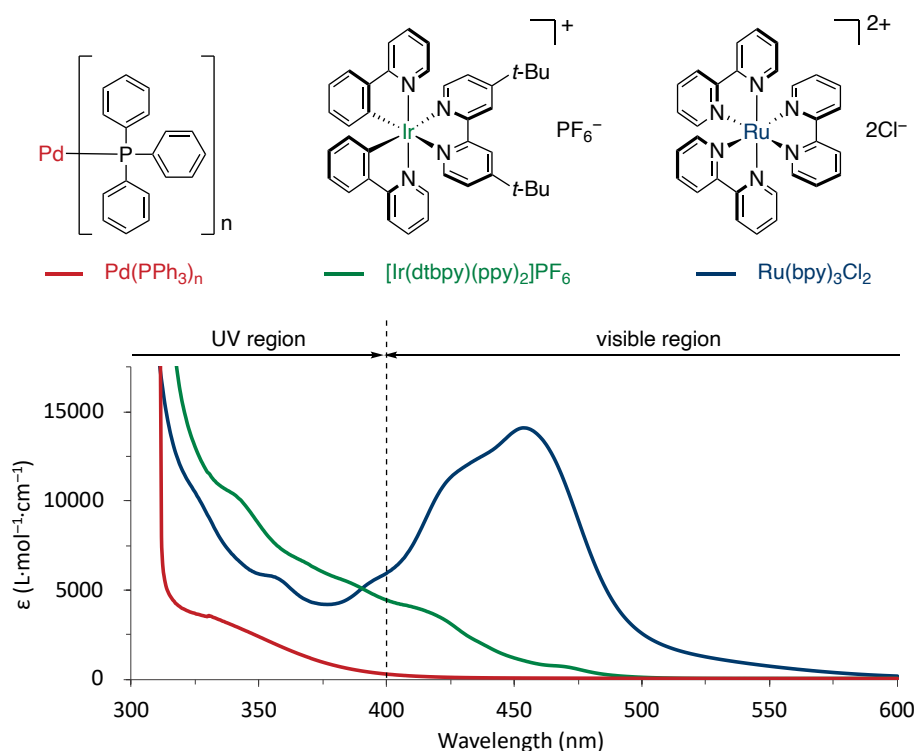


Figure 19. UV-Vis absorption spectra of transition metal complexes in DMA.

2-2-2. 可視光活性型リガンドのコンセプト

可視光活性型リガンドを開発するための基本的なコンセプトをFigure 20に示した。パラジウムへの配位ユニットとして、パラジウムとの親和性が高く、これまでPd触媒反応に汎用されてきたホスフィンリガンドを利用することとした。可視光吸収性のホスフィンリガンドを開発するために、リンの置換基である芳香環の共役系を伸長することで、可視光応答ユニットを導入することとした(Figure 20a)。このリガンドデザインにより、リガンドの可視光応答ユニットが選択的に可視光を吸収し(Figure 20b)、光を吸収したリガンドが励起状態に至ると考えられる。可視光は熱よりも大きなエネルギー(400 nmで71.5 kcal/mol、450 nmで63.5 kcal/mol)を有することから、可視光を吸収し励起したリガンドが、従来のパラジウム中心のd→p遷移とは異なるメカニズムでPd錯体を活性化することができるのではないかと考えた。

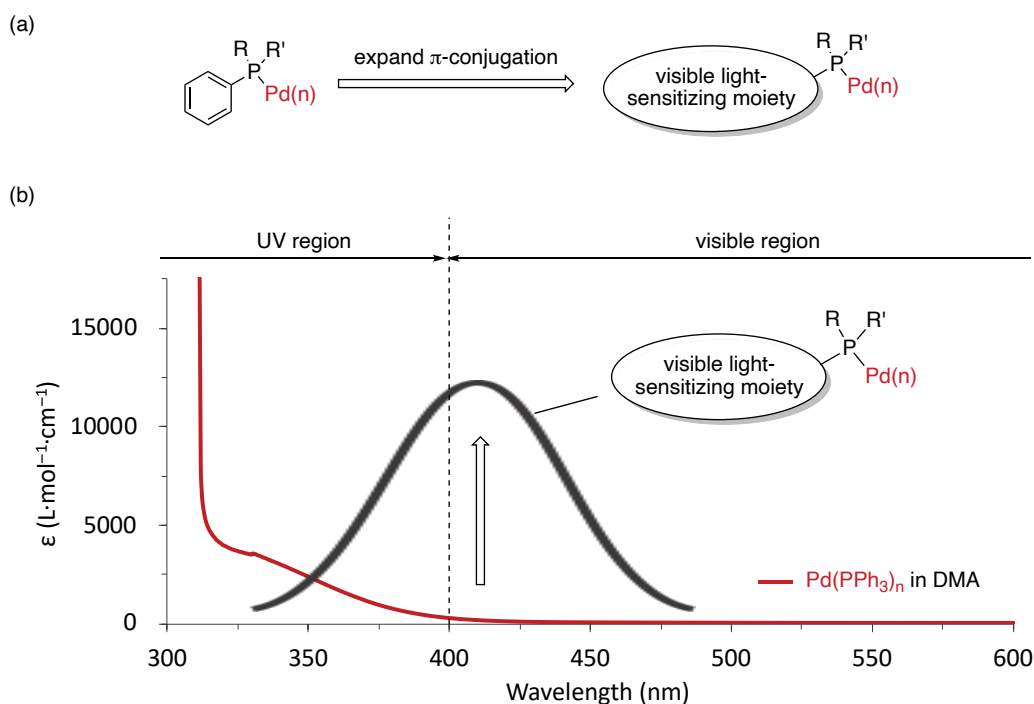


Figure 20. (a) Basic concept of visible light-activated ligands. (b) Expected absorption spectrum of visible light-activated ligand-Pd complex.

2-2-3. リガンドの吸収波長の予測

可視光活性型リガンドを効率的に選出するため、TD-DFT計算を利用することでリガンドデザインに取り組んだ。まず、可視光領域に吸収帯を有するホスフィンリガンドを見出すため、リガンドの $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移の吸収極大波長をTD-DFT計算により算出した (Figure 21a)。その結果、トリフェニルホスフィン (**23a**) のベンゼン環部分をナフタレン (**23b**)、ピレン (**23c**)、アントラセン (**23d**) へと変化させることで吸収波長は増大した。ここまででアントラセンが置換した **23d** が最も長波長の吸収波長を示したが、可視光吸収性リガンドとして利用するにあたり、以下の二つの問題が挙げられた。

- (1) 最大吸収波長が可視光領域となる400 nmを下回る
- (2) アントラセンの9,10-位は酸素に対する反応性が高く不安定である

そこで、(1) に対して電子求引効果による吸収波長の増大を、(2) に対して立体障害によるラジカル安定性の増大を期待して、9,10-位をフェニル基で置換した9,10-ジフェニルアントラセン(DPA)の三級ホスフィン (**23e**) をデザインした。その結果、 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移の吸収極大波長は可視光領域付近まで増大し、最大吸収波長は500 nm付近まで広がっていた (Figure 21b)。したがって最初の可視光活性型リガンドの案として **23e** がデザインされたため、実際に合成を検討した。

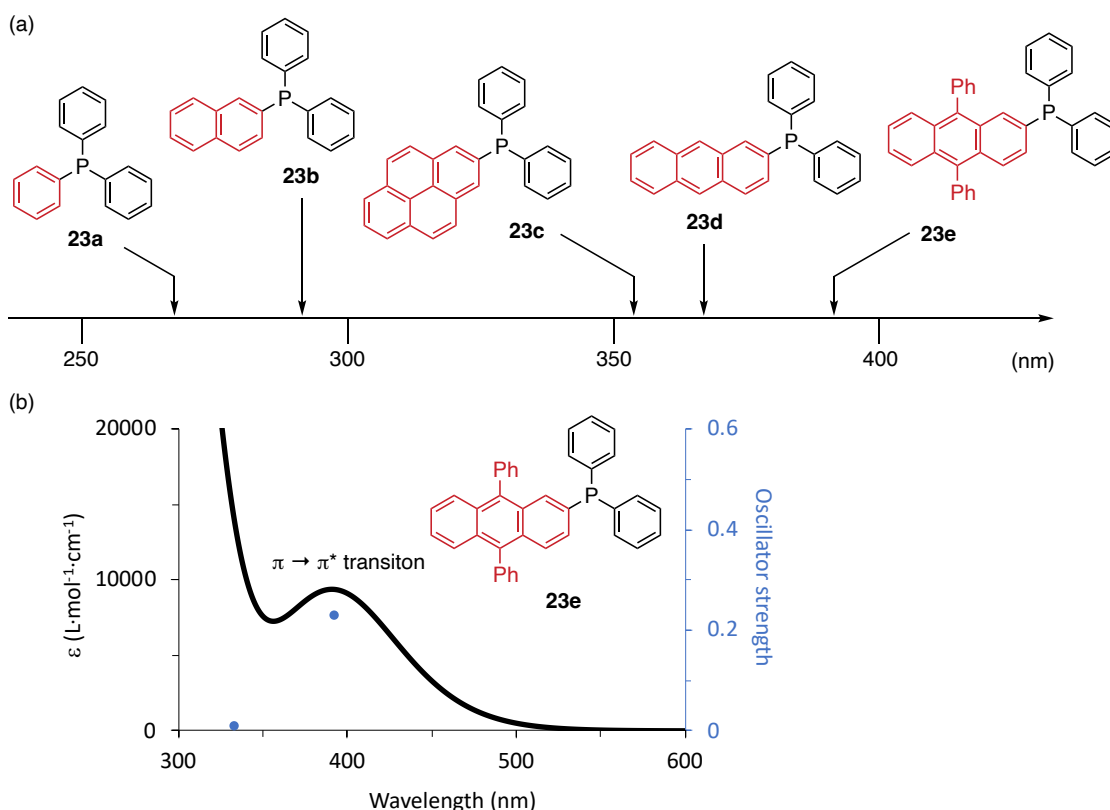


Figure 21. (a) Calculated first absorption wavelength of phosphine ligands. (b) Calculated absorption spectrum of **23e**. Calcd with MN15/6-311+G(d,p)//MN15/6-31G(d)/PCM(DMF).

2-2-4. 可視光活性型三級ホスフィンの合成

2-2-3でデザインされた三級ホスフィン**23e**の合成を試みた。2-ブロモ-9,10-ジフェニルアントラセンに対して2当量の*n*-ブチルリチウムを添加し、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で1時間攪拌した後に Ph_2PCI を添加したところ、所望の三級ホスフィンが得られた。一方で、リンが酸化された三級ホスフィンオキシド(**23e-[O]**)の生成も確認された (Scheme 22a)⁴⁴。 ^{31}P NMR解析により三級ホスフィンと三級ホスフィンオキシドの生成比率を確認したところ、反応中、及び精製操作中に徐々に酸化されていることが判明した。したがって空気中の酸素、あるいは溶存酸素によって酸化されていると考察された。実際に、**23e**を単離して重クロロホルム中、実験台の上に放置したところ、**23e**のピークが消失し、**23e-[O]**に酸化されたことを確認している (Figure 22b)。トリフェニルホスフィン(**23a**)は空気中でも比較的安定に存在することが知られているが、ピレンやヘリセンなどの共役系が伸びた芳香環が置換した三級ホスフィンでは酸素酸化されやすいこと^{26, 45}や、光照射により酸素酸化が促進されること⁴⁶が報告されている。したがって、**23e**においても9,10-ジフェニルアントラセン(DPA)の置換基により易酸化性を示すと考えられた。

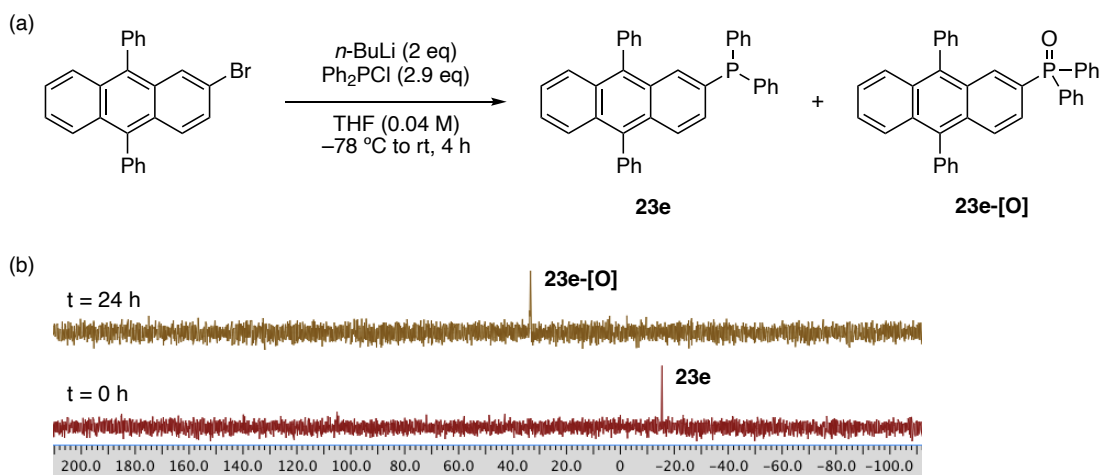


Figure 22. (a) Synthesis of **23e**. (b) ^{31}P NMR spectra transition of **23e** in CDCl_3 .

2-2-5. 量子化学計算を利用した酸化安定性の評価

リガンドの合成や保存、取り扱いを考えると、酸素に対して安定なリガンドである方が望ましい。そこで、酸素に対する安定性を量子化学計算により評価することで、取り扱い容易なリガンドの開発を目指した。酸化に対する指標として、酸化電位(V vs. SCE)を以下の式に基づき算出した⁴⁷。

$$E_{\text{calc}} \text{ (V vs. SCE)} = -(G[\text{reduced}] - G[\text{oxidized}])/n_e F - E_{\text{SHE}} + E_{\text{SCE}}$$

それぞれの記号は以下を示している。

E_{calc} : calculated redox potential

$G[\text{reduced}]$ and $G[\text{oxidized}]$: calculated Gibbs free energy of molecules with MN15/6-311+G(d,p)/PCM(DMF)//MN15/6-31G(d)/PCM(DMF)

n_e : the number of transferred electrons (= 1)

F: Faraday constant (= 23.061 kcal•mol⁻¹•V⁻¹)

E_{SHE} : the potential of SHE (= 4.281 V)

E_{SCE} : the potential of SCE relative to SHE (= -0.141 V)

計算の結果、Figure 23aに示すように、可視光を吸収しない三級ホスフィン(**23a-d**)と比較して、DPAが置換した**23e**は酸化電位が小さく、酸化されやすいことが数値として示された。**23e**の分子軌道を調べたところ、HOMOは主にDPAの π 軌道に局在しており、リンのn軌道にも広がりが見られた(Figure 23b)。PPh₃(**23a**)ではHOMOはリンのn軌道に局在しているが、**23e**においてn軌道は主にHOMO-1に局在していた。分子軌道解析から、**23e**の易酸化性は、 π 共役系の拡張によるHOMOエネルギーの上昇に起因すると考えられた。そこで**23e**の酸化安定性を改善するため、電子求引性基を導入することでHOMOエネルギーが低下し、酸化電位が上昇することを期待した。DPAユニットはそのままに、三級ホスフィンの代わりに二級ホスフィンオキシド(**24**)をデザインしたところ、HOMOのエネルギーは-6.31 eVから-6.47 eVに低下し、**23a**に迫る高い酸化電位を示した。したがって二級ホスフィンオキシド**24**は可視光吸収性と酸化安定性の二つの性質を兼ね備えたリガンドとして機能することが予測された。

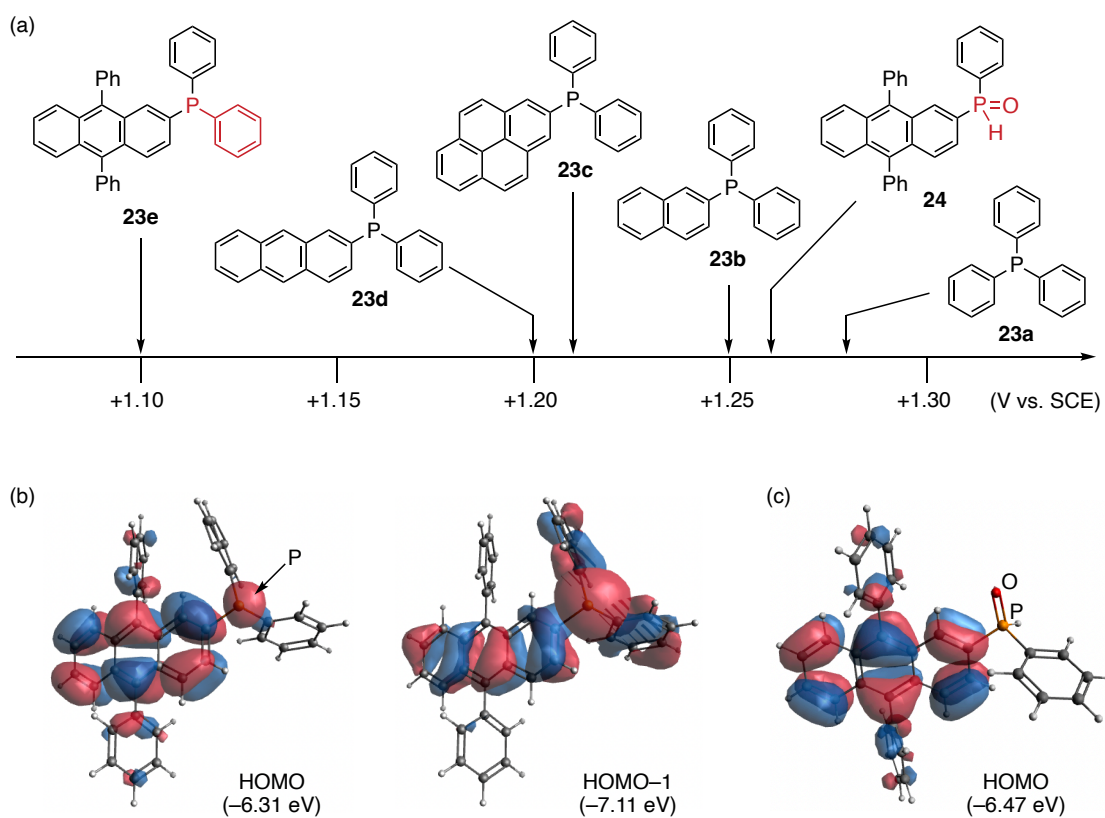
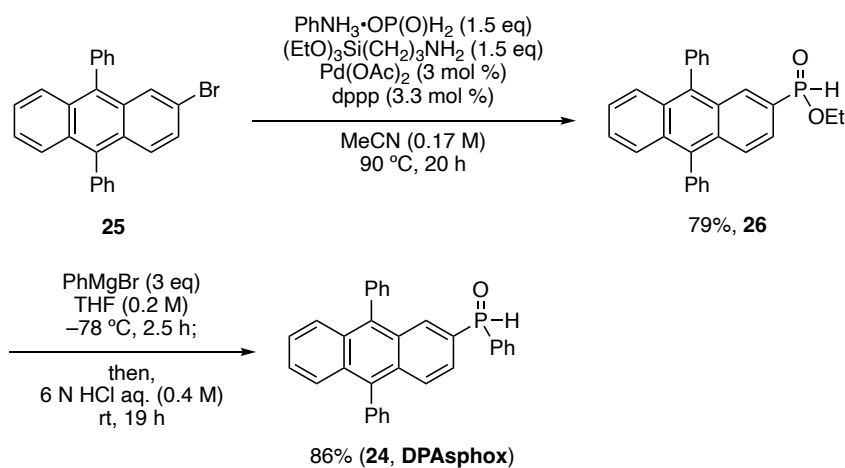


Figure 23. (a) Calculated oxidation potential of phosphine ligands. Molecular orbital and energies of (b) **23e** and (c) **24**. Calcd with MN15/6-311+G(d,p)/MN15/6-31G(d)/PCM(DMF).

2-2-6. 可視光活性型二級ホスフィンオキシドの合成

DPAが置換した二級ホスフィンオキシド**24**（以下、DPA-substituted secondary phosphine oxideの頭文字からDPAsphoxと呼称する）の合成を検討した。2-bromo-9,10-diphenylanthracene(**25**)のC-Pクロスカップリングとエステル化を一挙に行うことで、ホスフィン酸エチルエステル**26**を79%収率で得た⁴⁸。さらにフェニルグリニャール試薬による求核置換により86%収率でDPAsphoxが合成された。2工程目の反応ではフェニル基が2つ求核置換した三級ホスフィンオキシド(**23e-[O]**)が副生成物として得られてきた。この副生成物はカラムクロマトグラフィーによりDPAsphoxと分離することが困難だったため、反応時間を2.5時間に短縮することで生成を抑制した。さらに反応系中に残った原料を塩酸処理することで、生成物を高純度で得ることができた。

Scheme 22. Synthesis of DPAsphox (**24**).



2-2-7. DPAsphoxの化学的性質

DPAsphoxの合成に成功したため、続いてホスフィンリガンドが持つ化学的性質（吸収、発光、パラジウムに対する配位能、酸化還元電位、安定性）を調べた。

まず吸収スペクトルと発光スペクトルを測定したところ、DPAsphoxは405 nmに吸収ピークを持ち、計算による予測通り可視光領域に吸収帯を有するリガンドだった (Figure 24a)。汎用されるホスフィンリガンド(PPh_3 , Xantphos, BINAP)の吸収波長も測定してみたが、いずれも可視光領域となる400 nmには届かず紫外領域の吸収にとどまっておらず、吸収波長の長波長化に成功した (Figure 24b)。またDPAsphoxの発光は435 nmに極大を有しており、発光スペクトルの極大波長を一重項励起エネルギーとして見積もったところ⁴⁹、2.85 eVと算出された。液体窒素で冷却下、燐光測定も試みたが、燐光はほとんど観測されなかった。DPAの蛍光量子収率が1に近い値を示すため⁵⁰、DPAsphoxについても蛍光からの発光が主な失活過程ではないかと推測される。

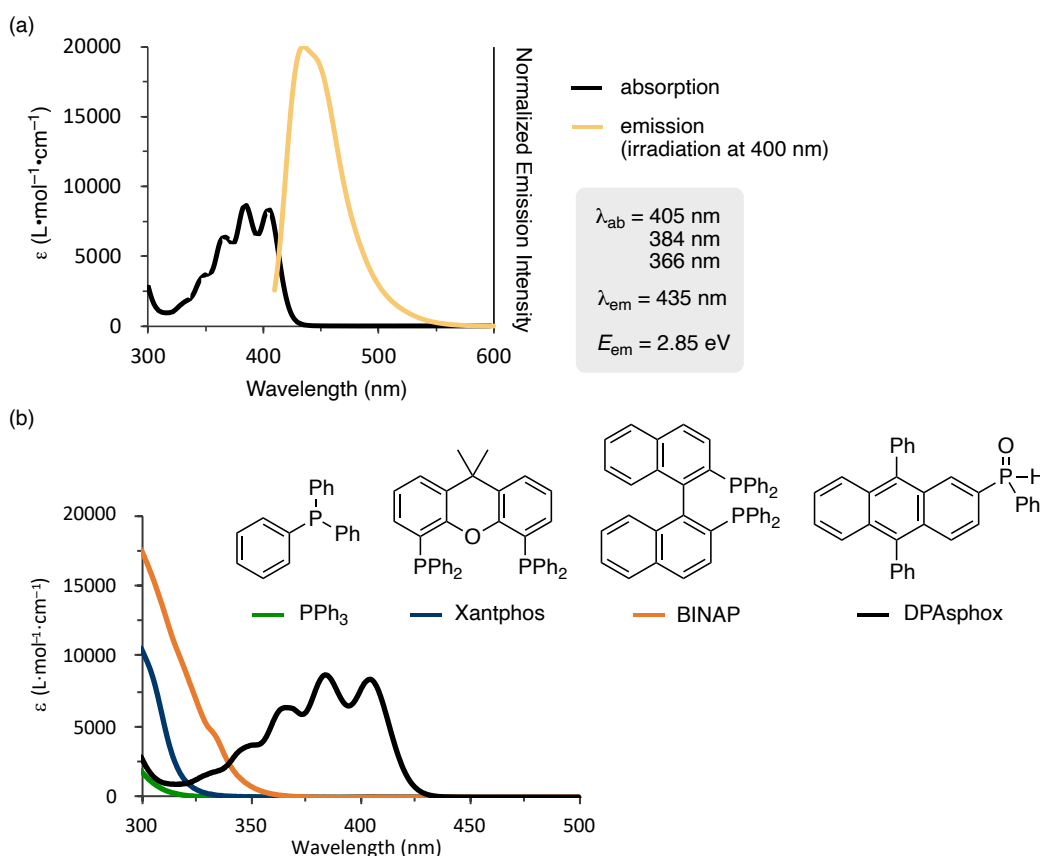


Figure 24. (a) UV-Vis spectra of DPAsphox in DMF. (b) Absorption spectra of phosphine ligands in DMF.

続いて ^{31}P NMR 解析によりパラジウムに対する配位能を調べた (Figure 25)。DPAsphox は 18.5 ppm に二級ホスフィンオキシドの P-H カップリングに由来する特徴的なダブルットピークを示した。2 価パラジウム錯体の $[\text{PdCl}(\text{allyl})]_2$ と PPh_3 を添加し室温下で 1 時間攪拌することで、DPAsphox のダブルットピークは消失し、79.1-92.8 ppm の間に新しいピークが観測された。また 0 価パラジウム錯体の $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ と攪拌した際にも同様のピークシフトが観測された。既存の二級ホスフィンオキシドにおいても Pd 錯体の添加により同様の変化が生じることから、二級ホスフィンオキシドの DPAsphox は亜ホスフィン酸(DPAphos)に互変異性することで、パラジウムに配位していると考えられる⁵¹。

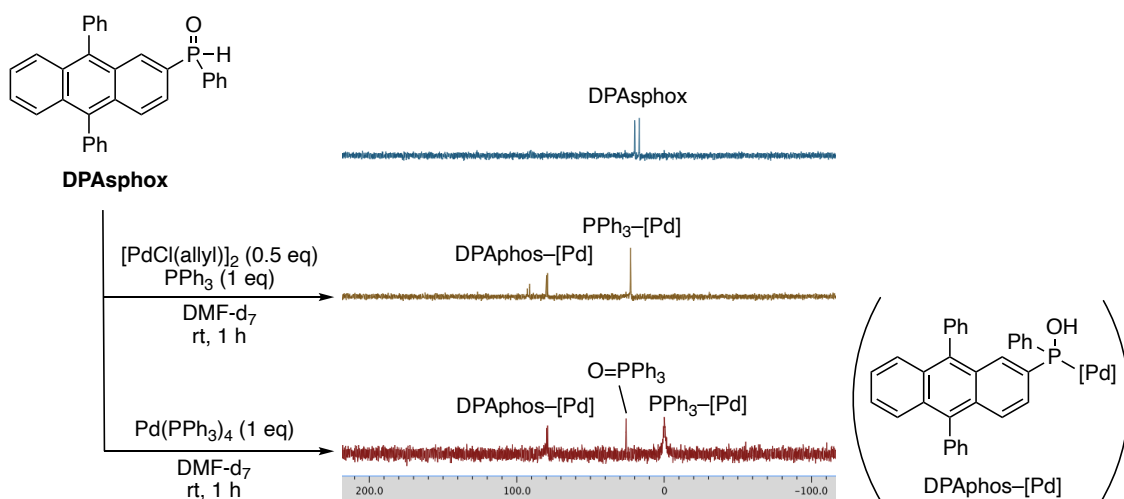


Figure 25. ^{31}P NMR studies of DPAsphox.

次にサイクリックボルタンメトリーにより DPAsphox の酸化電位を測定した (Figure 26)。電解質として TBAP (0.1 M)、溶媒としてアセトニトリル、作用電極及び補助電極としてプラチナ、参照電極として Ag/Ag^+ を用いた。また測定前に溶液を 5 分間 Ar バブリングし、0.5 V/s の速度で測定した。その結果、+1.33 V (vs. SCE) に DPAsphox の酸化電位が観測された。そこで Rehm-Weller 式⁵²に当てはめることで、励起状態の還元電位を以下のように算出した。

$$\begin{aligned} E_{1/2}(\text{DPAsphox}^{*+}/\text{DPAsphox}^*) &= E_{1/2}(\text{DPAsphox}/\text{DPAsphox}^{*+}) - E_{0,0} \\ &= +1.33 - 2.85 = -1.52 \text{ (V vs. SCE)} \end{aligned}$$

それぞれの記号は以下を示す。

$E_{1/2}(\text{DPAsphox}^{*+}/\text{DPAsphox}^*)$: reduction potential of DPAsphox in the singlet excited state

$E_{1/2}(\text{DPA sphox}/\text{DPA sphox}^{*+})$: oxidation potential of DPAsphox in the ground state

$E_{0,0}$: the energy of the first singlet excited state approximated by the peak wavelength of excitation.

同様に、励起状態の9,10-diphenylanthracene (DPA)についても酸化還元電位を以下のように算出した。

$$E_{1/2}(\text{DPA}^{*+}/\text{DPA}^*) = E_{1/2}(\text{DPA}/\text{DPA}^{*+}) - E_{0,0} = +1.19 - 2.87 = -1.68 \text{ (V vs. SCE)}$$

$$E_{1/2}(\text{DPA}^{\bullet-}/\text{DPA}^*) = E_{1/2}(\text{DPA}/\text{DPA}^{\bullet-}) + E_{0,0} = -1.94^{53} + 2.87 = +0.93 \text{ (V vs. SCE)}$$

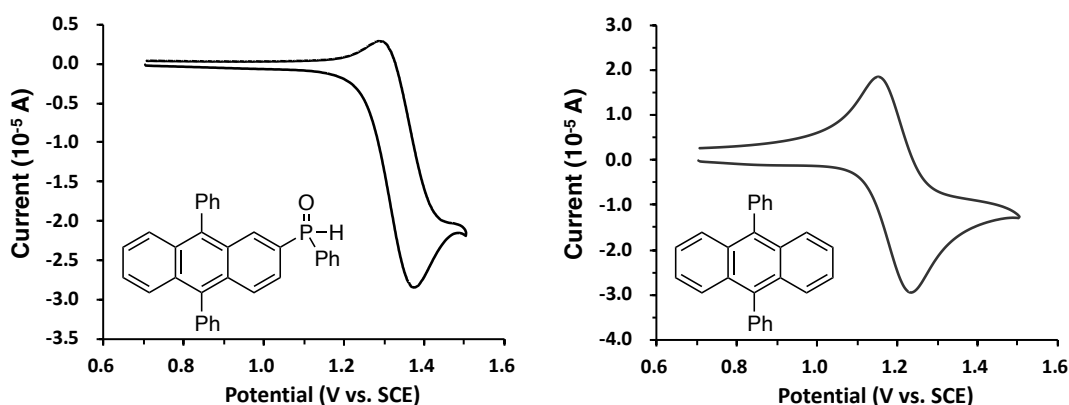


Figure 26. Cyclic voltammogram of DPAsphox ($E_{1/2} = +1.33$ V) and DPA ($E_{1/2} = +1.19$ V).

最後に、 ^1H NMR 解析により DPAsphox の安定性を検証した。1,3,5-トリメトキシベンゼンを内部標準とすることで、開始時点において 99% だった DPAsphox の純度が 1 週間後どのように変化するか解析した (Table 4)。その結果、低温・Ar 雰囲気・遮光条件において純度の低下は見られなかった (entries 1, 2) が、室温・遮光条件においてわずかな純度の低下が見られ (entries 3, 4)、実験台の上に放置した場合、すなわち室温・光照射下では純度の低下が見られた (entries 5, 6)。純度低下の原因について ^{31}P NMR を測定したが大きなピークシフトが見られなかったことから、リンではなく DPA ユニットが酸化された可能性が示唆される。また Ar 雰囲気は、通常操作と同様に Ar ガスをサンプル管に吹きかけるのみにとどめたため、完全な脱気操作は施していない。以上の安定性試験の結果から、保存方法に一定の配慮は必要であるものの、リガンドの合成や精製操作、計量をする上では特別な操作やグローブボックスは必要とせず、リンの構造を三級ホスフィンから二級ホスフィンオキシドへと変更したことで簡便な取り扱いが可能になったと言える。

Table 4. Purity of DPAsphox after a week. Initial purity was 99%.

entry	temp.	atmosphere	light	purity (%) ^a
1	-15 °C	Ar	shielding condition	99
2	4 °C	Ar	shielding condition	99
3	rt	Ar	shielding condition	96
4	rt	air	shielding condition	93
5	rt	Ar	on the bench	83
6	rt	air	on the bench	71

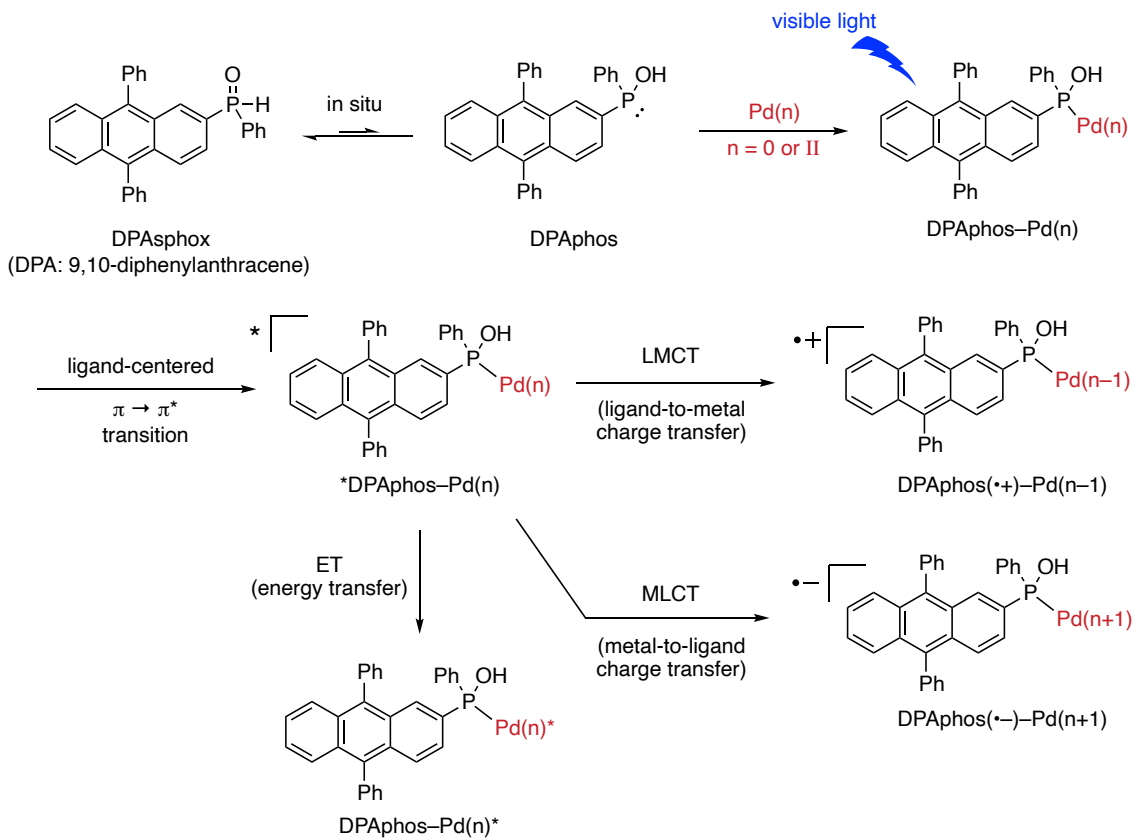
^aDetermined by ¹H NMR analysis.

第3節 可視光活性型リガンドの機能予測

2-3-1. DPAsphoxによる推定活性化機構

開発した可視光活性型リガンド(DPAsphox)を用いてPd触媒光反応の開発を検討するにあたり、Pd錯体の活性化経路を予測することで効率的な反応開発を目指した。Scheme 23にPd錯体の推定活性化機構を示した。二級ホスフィンオキシドのDPAsphoxは通常リンが5価の酸化状態で存在するプレリガンドであり、反応系中で3価の亜ホスフィン酸(DPAphos)に互変異性することで真のリガンドとして機能する。DPAphosがパラジウムに配位したDPAphos-Pd(n)錯体は可視光を照射することでリガンドのDPAユニットが選択的に可視光を吸収し、リガンド中心の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移による励起が優先すると考えられる。励起したリガンドがDPAphos-Pd(n)錯体を活性化する経路として次の3つが想定される。一つ目の経路はligand-to-metal charge transfer (LMCT)機構により、励起したDPAphosからPd(n)へと電荷移動することで、DPAphos($\bullet+$)-Pd(n-1)が生成する経路である。二つ目の経路は一つ目の経路とは電子の流れが逆であり、metal-to-ligand charge transfer (MLCT)機構によりPd(n)から励起したDPAphosへと電荷移動することでDPAphos($\bullet-$)-Pd(n+1)が生成する経路である。三つ目の経路は励起状態のDPAphosからPd(n)にenergy transfer (ET)することでDPAphos-Pd(n)*を与える経路である。以上のように電荷移動あるいはエネルギー移動によるパラジウム錯体の活性化経路が予測された。そこでいずれの活性化機構が実際に機能するか予測するため、量子化学計算を活用することで、2価及び0価Pd錯体の電子状態を予測した。

Scheme 23. Overview of activation mechanisms of DPAPHOS-Pd(n) complex.



2-3-2. Pd(II)錯体の活性化機構

TD-DFT計算により、DPAphosとPPh₃が一分子ずつ配位したPd(II)-allyl錯体(27)の吸収スペクトルを求めた(Figure 27)。その結果、S₀→S₁遷移のピークが378.3 nmに算出された。これはHOMOからLUMOへの一電子移動に由来する遷移であり、大きなモル吸光係数を示した。分子軌道を調べたところ、HOMOはリガンドのDPAユニットのπ軌道に局在し、LUMOは同じくDPAユニットのπ*軌道に局在していた。すなわち、Pd(II)-allyl錯体の主な遷移はリガンド中心(ligand-centered; LC)遷移となる。この吸収は500 nm付近まで伸びており、可視光を照射することでリガンドを選択的に励起できると予想された。

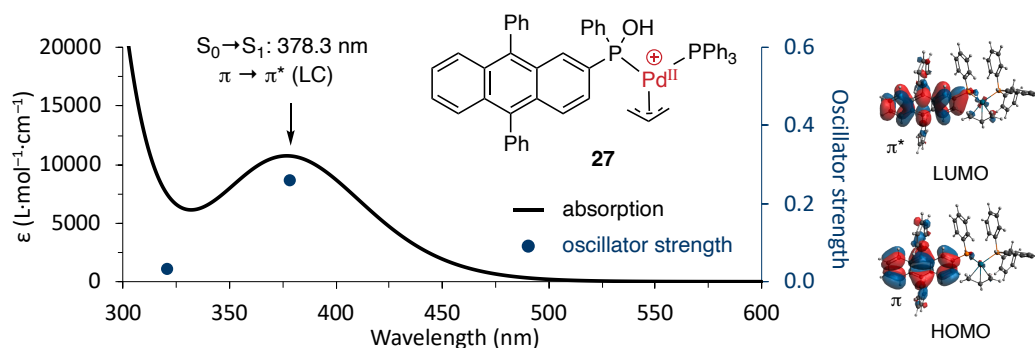


Figure 27. Calculated absorption spectrum and molecular orbitals of Pd(II)-allyl complex (27). Calcd with ω B97XD/SDD (for Pd), 6-311+G(d,p) (for the other atoms)//MN15/SDD (for Pd), 6-31G(d) (for the other atoms)/PCM(DMA).

次に、励起したリガンドがどのようにPd(II)錯体を活性化するか考察した。リガンド中心の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移よりも長波長側に他の吸収が存在しないと予測されたこと、及びリガンドから燐光がほとんど検出されなかったことから、エネルギー移動が生じる可能性は低いと考えられる。そこで、励起状態にあるDPAの還元電位とPd(II)-allyl錯体の還元電位を比較した(Figure 28a)。その結果、発光スペクトルとサイクリックボルタンメトリーにより概算した励起状態のDPAの還元電位が -1.68 V (vs. SCE)であるのに対し、Pd(II)-allyl錯体の還元電位が -1.35 V (vs. SCE)⁵⁴と報告されていることから、リガンドから2価アリルパラジウムへの電荷移動、すなわちLMCT(ligand-to-metal charge transfer)が進行し得ると考えられた。またリン置換基の存在により還元電位が変化することを考慮し、量子化学計算により励起状態のDPAphosの還元電位を予測したが、 -1.75 eV (vs. SCE)と算出されたことから結論は変わらず、LMCTが生じ得ることが予測された(Figure 28b)。生じたDPAphos($\bullet+$)-Pd(I)-allyl錯体は、電子不足なDPAphos($\bullet+$)部分を一電子酸化剤として、またPd(I)-allyl部分をアリルラジカ

ル源として活用できると考えられるため、本推定活性種の反応性を生かした反応開発に取り組むこととした。

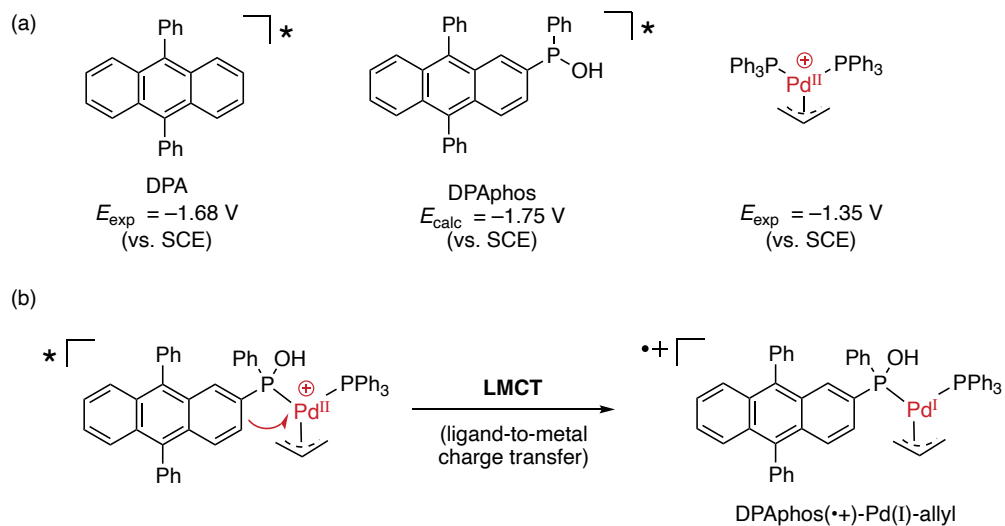


Figure 28. (a) Reduction potential of DPA and DPAPHOS in the singlet excited state and Pd(II)-allyl cationic complex in the ground state. (b) Proposed key mechanism after ligand-centered $\pi \rightarrow \pi^*$ transition in DPAPHOS-Pd(II)-allyl complex.

2-3-3. Pd(0)錯体の活性化機構

Pd(0)錯体として、DPAphos-Pd(0)(PPh₃)₂ (**28**)の吸収スペクトルをTD-DFT計算により算出した(Figure 29)。その結果、Pd(II)錯体と同様に、383.7 nmにリガンド中心の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移が予測された。このLC遷移はHOMO-2(-1)からLUMOへの遷移に相当した。Pd(II)錯体と異なる点として、LC遷移はS₀→S₂遷移に相当し、より長波長にS₀→S₁遷移が存在した。S₀→S₁遷移はPd(0)錯体に見られる金属中心(metal-centered; MC)のd→p遷移と、パラジウムからリガンドへの電荷移動(MLCT)にあたるd→ π^* 遷移が混合した吸収過程として算出された。分子軌道上ではMC遷移がHOMO→LUMO+1に該当し、MLCT遷移がHOMO→LUMOに該当する。リガンドの π または π^* 軌道と0価パラジウムのdまたはp軌道が近いエネルギーを有するため、このような混合遷移として算出されたと考えられる。しかし、MC及びMLCT遷移の振動子強度(oscillator strength)はLC遷移の1/32程度であり、より進行しにくい励起過程であった。また、S₁とS₂の吸収波長も11.9 nmしか変わらないため、可視光領域における主な励起過程は振動子強度の大きなLC遷移に由来すると考えられる。

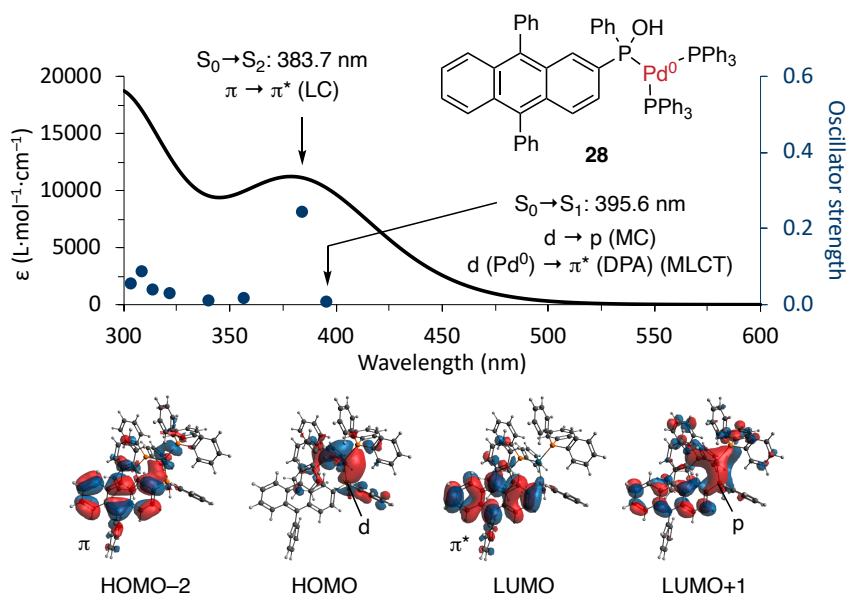


Figure 29. Calculated absorption spectrum and molecular orbitals of Pd(0) complex.

続いて、DPAphos-Pd(0)錯体の主な励起過程であるLC遷移後、どのようにPd(0)錯体が活性化されるか考察した。リガンドとパラジウムの酸化電位を比較したところ、励起状態のDPAの酸化電位が+0.93 Vと測定されたのに対して、0価Pd錯体の酸化電位は-0.03 Vと報告されていた(Figure 30a)⁵⁵。また量子化学計算により励起状態のDPAphosの酸化電位を予測したが、+1.10 Vと算出された。したがって励起したリガンドによるPd(0)錯体の一電子酸化は十分に進行し得ると考えられる。したがってDPAphos-Pd(0)錯体においてはリガンド中心の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移が優先したのち、Pd(0)から励起したリガンドへの電荷移動(MLCT)が生じ、DPAphos(\bullet^-)-Pd(I)を与えると考えられる(Figure 30b)。またTD-DFT計算により0価Pd錯体の最安定一重項励起状態(S_1 状態)を計算し、その分子軌道を解析したところ、SOMOがDPA上の π^* 軌道に局在し、SOMO-1がパラジウム上のd軌道に局在していた。この電子状態はDPAphos(\bullet^-)-Pd(I)の電子状態と一致するため、MLCTにより S_1 状態へと至ることが示された。また吸収予測から、LC遷移よりも長波長側、すなわち低エネルギー側にMC遷移及びMLCT遷移も存在することが示されている(Figure 29)。これらの遷移はその振動子強度が小さいため遷移確率は低いと予想されるものの、励起したリガンドからこれらの遷移へのエネルギー移動(ET)の経路も考えられる。一方で、MC遷移が生じた場合には励起したPd(0)からリガンドへの電荷移動(MLCT)が生じることで S_1 状態へと至り、MLCT遷移が生じた場合には直接 S_1 状態へと至ると考えられるため、ETが生じた場合にも S_1 状態へと収束し、活性種として機能すると考えられる。そこで、この S_1 状態の錯体について、その還元電位を計算したところ、-2.8 V (vs. SCE)と低い還元電位を持つと予測された。したがってこのDPAphos(\bullet^-)-Pd(I)活性種は、アルキルハライドやアリアルハライドのような還元されにくい基質の還元反応に適応できることが予想された。

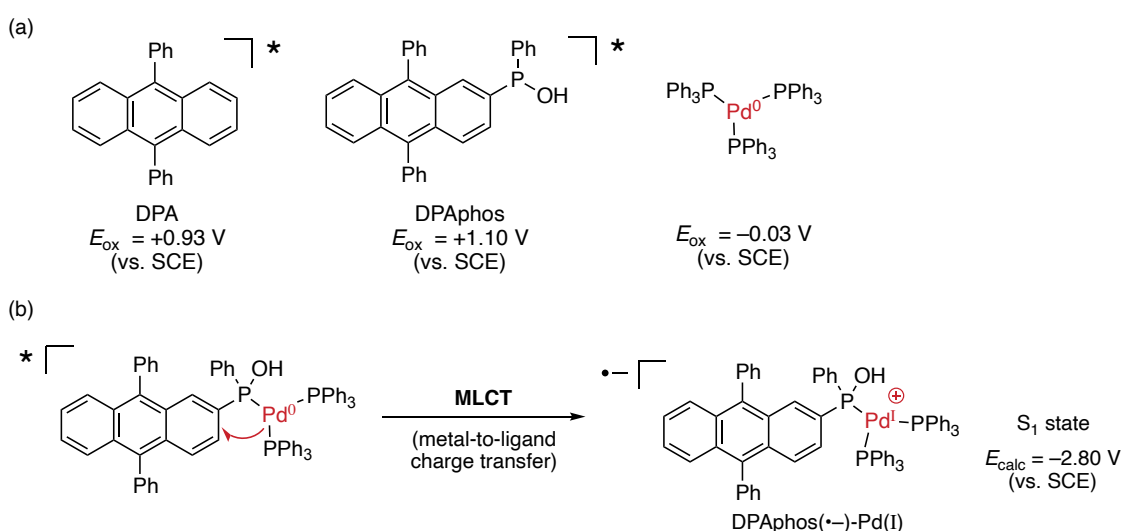


Figure 30. (a) Redox potential of DPA in the singlet excited state and Pd(0) complex. (b) Proposed key mechanism after ligand-centered $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of DPAphos-Pd(0) complex.

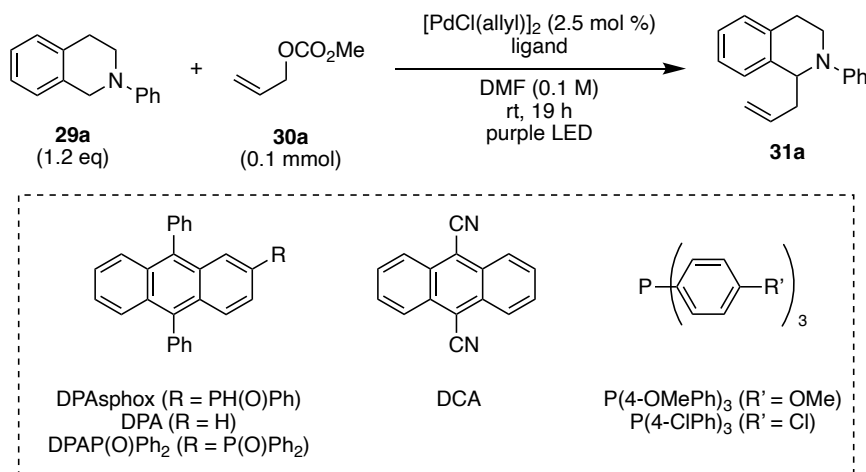
第4節 2価パラジウム錯体を利用した反応開発

2-4-1. アミン α 位アリル化反応の条件検討

DPAphos-Pd(II)-allyl錯体から生じると予測された活性種、DPAphos(\bullet)-Pd(I)-allyl錯体が一電子酸化剤及びアリルラジカル源として活用できることが予測されたため、アミン α 位のC-Hアリル化反応を検討した(Table 5)。基質として1.2当量の*N*-phenyl 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline(**29a**)と1当量のアリルメチルカーボネート(**30a**)、触媒として[PdCl(allyl)]₂、溶媒としてDMF (0.1 M)を用い、紫のLEDライトを照射することでリガンド効果を検討した(entries 1-4)。その結果、PPh₃とDPAphoxを5 mol %ずつ用いた時に目的のアリル化体(**31a**)が75%収率で得られた(entry 1)。一方で、DPAphoxのみでは収率は大きく低下し(entries 2-3)、PPh₃のみでは痕跡量確認されたのみだった(entry 4)。続いて可視光活性型リガンドと分子間の光触媒とを比較するため、PPh₃を10 mol %用い、添加剤としてパラジウムへの強い配位能を持たない可視光吸収性分子を検討した(entries 5-7)。リン置換基が水素に置換されたDPAでは25%、DPAが置換した三級ホスフィンオキシド(DPAP(O)Ph₂)では20%、また9,10-ジシアノアントラセン(DCA)では8%といずれも低収率にとどまった。したがってDPAphoxが配位子としてパラジウムに配位することが収率の向上に繋がっていることが示唆された。またPPh₃の代わりに二座ホスフィンリガンドのDPEphosやXantphosも検討したが、反応は全く進行しなかった(entries 8-9)。溶媒としてDMAやMeCNも検討したが、DMFを上回る結果は得られなかった(entries 10-11)。次にentries 1-3でリガンドとしてDPAphoxのみを用いた際に低収率にとどまった原因を究明するため、entry 12でPPh₃の代わりに二級ホスフィンオキシドのPh₂P(O)Hを添加したところ、10%しか目的物を与えなかった。したがってPPh₃を添加しない時に低収率となった原因は、二級ホスフィンオキシドの電子的要因に起因することが示唆された。すなわち、亜ホスフィン酸と比較して三級ホスフィンを用いる方がパラジウム上の電子密度が高くなると考えられるため、三級ホスフィンが酸化付加の段階で正の働きをしていると考察された。続いて三級ホスフィンのフェニル基上の置換基を検討したところ、*p*-OMe (15%), *p*-Cl (73%), *o*-Me (12%), *p*-Me (82%)という結果だった(entries 13-16)。*p*-OMe基はパラジウム上の電子密度が上昇すると考えられた一方で、LMCT機構においてはPd(II)-allylの還元により不利に働くと予想された。検討した中でP(*p*-tolyl)₃がPPh₃よりも良い結果を与えることが分かったため、以降リガンドとしてP(*p*-tolyl)₃とDPAphoxを組み合わせて検討を続けた。温度を室温から4 °Cに変えたが、77%収率とわずかに低下した(entry 17)。またコントロール実験の結果、Pd触媒、Ar雰囲気、光照射のそれぞれが本反応には必須だった(entries 18-20)。entry 21で光源を青色LEDに変えても同等の収率(83%)で目的物が得られた(entry 21)。最後に基質の等量を検討したところ、アミンを小過剰量加える条件(entry 22)よりも、アリルメチルカーボネートを1.5等量加える条件(entry 23)で97%

の単離収率で目的物が得られたことから、entry 23を最適条件として以降の検討を進めた。

Table 5. Optimization of α -allylation of amines.



entry	ligand (mol %)	variation from the above conditions	yield (%) ^a
1	PPh ₃ (5), DPAsphox (5)	-	75
2	DPAsphox (5)	-	8
3	DPAsphox (10)	-	8
4	PPh ₃ (10)	-	trace
5	PPh ₃ (10)	addition of DPA (5 mol %)	25
6	PPh ₃ (10)	addition of DPAP(O)Ph ₂ (5 mol %)	20
7	PPh ₃ (10)	addition of DCA (5 mol %)	8
8	DPEphos (5)	-	n.d.
9	Xantphos (5)	-	n.d.
10	PPh ₃ (5), DPAsphox (5)	DMA as solvent	61
11	PPh ₃ (5), DPAsphox (5)	MeCN as solvent	44
12	Ph ₂ P(O)H (5), DPAsphox (5)	-	10
13	P(4-OMePh) ₃ (5), DPAsphox (5)	-	15
14	P(4-ClPh) ₃ (5), DPAsphox (5)	-	73
15	P(<i>o</i> -tolyl) ₃ (5), DPAsphox (5)	-	12
16	P(<i>p</i> -tolyl) ₃ (5), DPAsphox (5)	-	82
17	P(<i>p</i> -tolyl) ₃ (5), DPAsphox (5)	at 4 °C	77
18	P(<i>p</i> -tolyl) ₃ (5), DPAsphox (5)	without $[\text{PdCl}(\text{allyl})]_2$	trace
19	P(<i>p</i> -tolyl) ₃ (5), DPAsphox (5)	under air	n.d.
20	P(<i>p</i> -tolyl) ₃ (5), DPAsphox (5)	under light-shielding condition	n.d.
21	P(<i>p</i> -tolyl) ₃ (5), DPAsphox (5)	using 5 W blue LED \times 2	83
22	P(<i>p</i> -tolyl) ₃ (5), DPAsphox (5)	29a (1.5 eq), using 5 W blue LED \times 2	76
23	P(<i>p</i> -tolyl) ₃ (5), DPAsphox (5)	29a (1.0 eq), 30a (1.5 eq) using 5 W blue LED \times 2	97 ^b

^aDetermined by ¹H NMR. ^b Isolated yield.

2-4-2. アミン α 位アリル化反応の基質一般性の検討

最適条件のもと、基質一般性を検討した (Figure 31)。まず、*N*-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline のフェニル基上の4位の置換基を検討した。4位が水素の場合、0.2 mmolスケールで97%収率、1.0 mmolスケールでも97%収率で目的物が得られた (**31a**)。またアリルメチルカーボネートの代わりにアリルアルコールを用いても95%収率で反応は進行した。アリルアルコールはそのままでは脱離能が低い、Pd触媒として $[\text{PdCl}(\text{allyl})]_2$ を用いていること、さらにアミン α -位で脱プロトン化が生じることから、最大5 mol %のHClが系中に存在すると考えられ、この酸触媒によりアリルアルコールでも反応が進行したものと考えられる⁵⁶。続いて電子求引性基のAc基(77%, **31b**)やハロゲンとしてF(quant., **31c**)、Cl(96%, **31d**)、Br(61%, **31e**)を検討したがいずれも中程度から良好な収率で反応は進行した。一方で電子供与性基では収率は低下し、Me基が置換すると48%収率にとどまった (**31f**)。これは活性種のDPAphos(\bullet +) - Pd(I) - allyl錯体により一電子酸化されて生じる窒素上のラジカルカチオンが電子供与性基により安定化され、続くアミン α 位の脱プロトン化が抑制されたのではないかと考察した。そこでMeO基では脱プロトン化を促進するために、塩基として2,4,6-collidineを1当量添加したところ収率は改善し、52%収率で目的のアリル化体を得られた (**31g**)。また tetrahydroisoquinoline の6,7-位にMeO基を持つ基質では窒素上のラジカルカチオンに与える影響は小さいと考えられ、実際に添加剤なしでも76%収率で反応は進行した (**31h**)。また他の芳香環としてインドールが縮環したピペリジン誘導体(84%, **31i**)やチオフエンが縮環したピペリジン誘導体(69%, **31j**)でも円滑に反応は進行した。またグリシン誘導体としてメチルエステル(46%, **31k**)、ベンジルエステル(25%, **31l**)でもアミン α 位の炭素上での反応が進行しC-アリル化生成物が主生成物として得られたが、一部 *N*-アリル化生成物や α 位の炭素同士でホモカップリングした二量化体も確認された。

続いてアリルメチルカーボネート上の置換基を検討した。 β 位の置換基を検討したところ、Me基(93%, **31m**)、Bn基(62%, **31n**)、*n*-butyl基(55%, **31o**)、*i*-propyl基(70%, **31p**)を持つ基質でも中程度から良好な収率で目的物は得られた。次に γ -位に*n*-propyl基が置換した基質では、原料で*E*体だった二重結合が、生成物では*E/Z*比が3/1の混ざりとなり、反応系中での異性化が見られた (**31q**)。さらにlinear体のみならず、branch体も21%収率(dr 1 : 1)で生成していた (**31q'**)。またプレニルメチルカーボネートでは56%収率でlinear体 (**31r**) が、14%収率でbranch体 (**31r'**) が得られた。

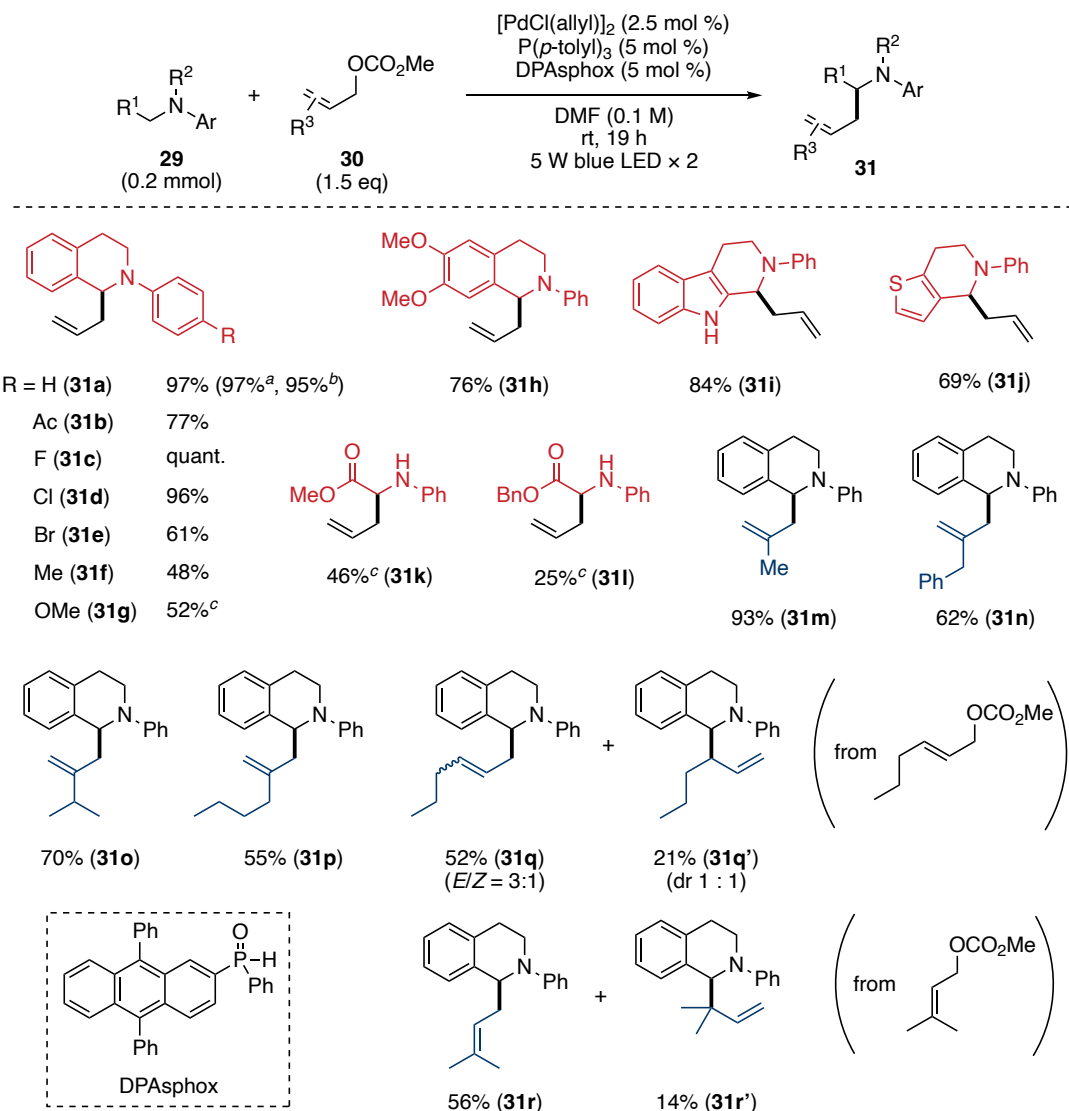
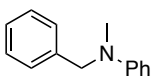
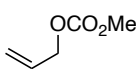
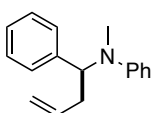

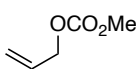
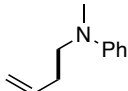
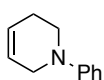
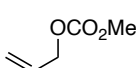
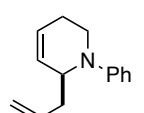
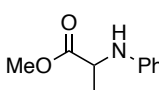
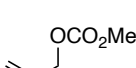
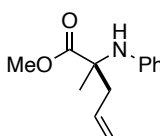
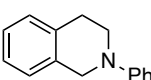
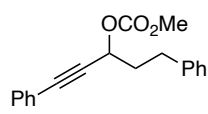
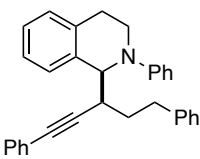
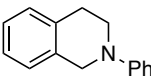
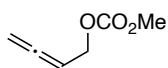
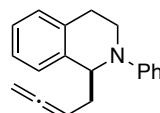
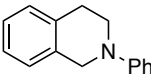
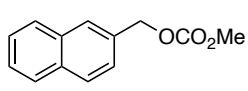
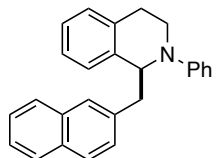
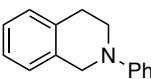
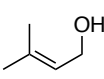
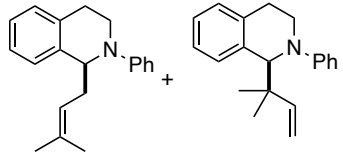


Figure 31. Substrate scope of α -allylation of amines. ^a1.0 mmol scale. ^bAllyl alcohol was used instead of allyl methyl carbonate. ^c2,4,6-Collidine (1 eq) was added.

続いて本反応条件で低収率あるいは目的物が得られなかった基質検討例を挙げる (Table 6)。まずアミン側の基質一般性として、縮環していない鎖状のアミンや1,2,3,6-テトラヒドロピリジンを用いたところ、生成物は確認されたものの低収率にとどまった (entries 1-3)。これらの結果から、アミン α 位のラジカル安定性が本反応の進行には重要であることが示唆される。またグリシン誘導体の代わりにアラニン誘導体を用いたところ、反応は全く進行しなかった (entry 4)。他の基質でもアリル基が二つ置換した生成物は確認されなかったことから、三級炭素はラジカル安定性が向上するものの、立体障害により四級炭素の構築は困難であると推察された。続いてアリルメチルカーボネートの代わりにプロパルギルカーボネート、アレニルカーボネート、ベンジルカーボネート

を検討したが、室温下ではいずれも反応は全く進行しなかった(entries 5-7)。またアリールアルコールで円滑に反応が進行したことを受け、プレニルアルコールでも検討してみたが、低収率にとどまった(entry 8)。水酸基 γ 位の立体障害により、酸化的付加が抑制されたものと考えられる。

Table 6. Unsuccessful substrate scope of α -allylation of amines.

entry	amines	reagent	expected product	result
1				inseparable mixture (SM : TM = 1 : 0.4)
2				<11%
3				SM : TM = 1 : 0.26
4				n.r. ^a
5				n.r.
6				n.r.
7				n.r. (at rt) detected (at 80 °C)
8				<10% (3 : 1)

^aAddition of 2,4,6-collidine (1 eq).

2-4-3. アミン α 位アリル化反応の分光学的解析

アミン α 位アリル化反応における可視光活性型リガンド(DPAsphox)の機能について知見を得るため、吸収・発光スペクトルを測定することで分光学的解析を行った。まず反応基質である *N*-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline(**29a**)と反応生成物(**31a**)の吸収スペクトルを測定したが、吸収は紫外領域にとどまり、400 nm以上の可視光領域には吸収が見られなかった(Figure 32)。したがって原料と生成物それぞれによる光吸収は無視できる。

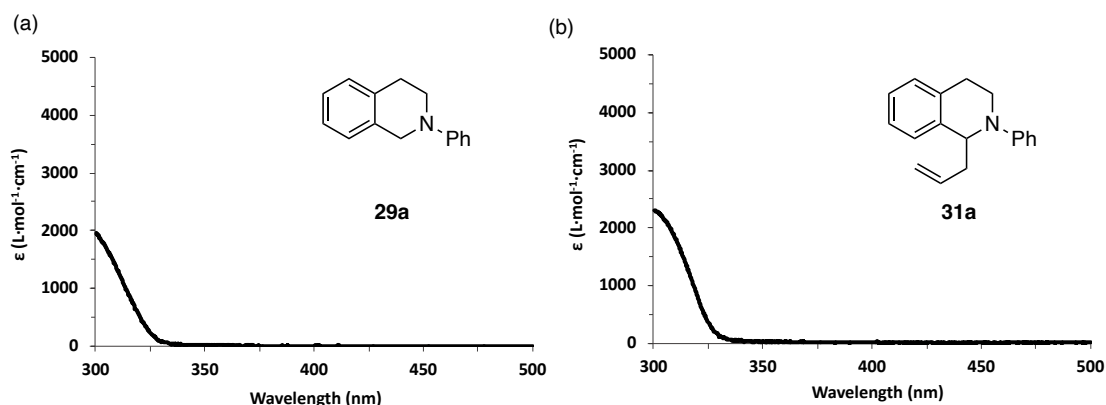


Figure 32. Absorption spectra of (a) **29a** and (b) **31a**.

次に Pd(II)錯体の[PdCl(allyl)]₂と PPh₃、DPAsphox を脱気した DMF 溶媒中、室温・遮光条件下で 1 時間攪拌することで、系中で PPh₃と DPAsphox がパラジウムに配位した Pd(II)錯体を調製し、その吸収・発光スペクトルを測定した(Figure 33)。吸収スペクトルでは 400 nm 以上の可視光領域において、混合物の実線と DPAsphox の点線の間で変化はほとんど見られなかった(Figure 33a)。したがって Pd(II)錯体においてはリガンドの DPA ユニットが選択的に可視光を吸収していると考えられる。一方で発光スペクトルは実線と点線で大きく異なった。すなわち、DPAsphox に見られた発光強度は減衰し、パラジウムへの配位により消光が観測された(Figure 33b)。理論解析の結果から、Pd(II)錯体の活性化機構として予測された LMCT 機構による消光過程が示唆される。

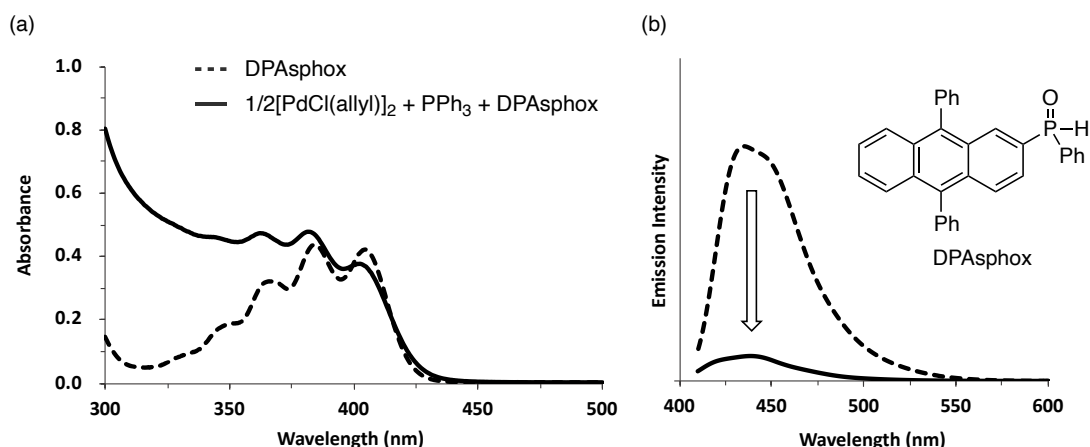


Figure 33. (a) Absorption and (b) emission (irradiation at 400 nm) spectra of the mixture of $[\text{PdCl}(\text{allyl})_2]$ (0.5 eq), PPh_3 , and DPAsphox in DMF (0.05 mM).

基質が与える分光学的影響について調べるため、最適条件である $\text{P}(p\text{-tolyl})_3$ を用いて反応混合物の吸収スペクトルを測定した (Figure 34)。アミン **29a** を反応条件と同じく、パラジウムに対して 20 当量、アリルメチルカーボネート **30a** をパラジウムに対して 30 等量添加したが、可視光領域の吸収スペクトルに変化は見られなかった。したがって、**29a** や **30a** がリガンドやパラジウムと EDA 錯体を形成することで反応が進行している可能性は低いと考えられる。

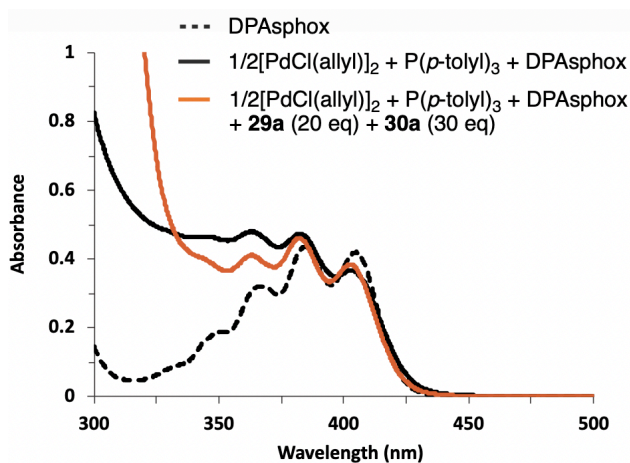


Figure 34. Absorption spectrum of the reaction mixture in DMF (0.05 mM).

続いてリン置換基を持たないDPAを用いて同様に分光学的解析を行った(Figure 35)。DPAphoxはパラジウムに配位するため、可視光応答ユニットがパラジウムに対し常に近傍に位置しているが、DPAはパラジウムに配位可能な置換基を持たないことから、パラジウムとは別分子として存在すると考えられる。そこで、DPAphoxと吸収・発光スペクトルを比較することで、可視光活性型リガンドの機能について考察した。吸収スペクトルではDPAphoxと同様、Pd(II)錯体の添加前後において可視光領域における吸収スペクトルの変化は見られなかった(Figure 35a)。さらに発光スペクトルについても、Pd(II)錯体の添加による消光はほとんど見られなかった(Figure 35b)。DPAphoxとDPAの間で消光強度は明らかに異なることから、可視光応答ユニットのDPAを二級ホスフィンオキシドリガンドに組み込むことで効率的な消光が生じたと考えられる。理論解析の結果からこの消光はLMCTによるものであると予測されているため、可視光活性型リガンドが効率的にパラジウム錯体を活性化していると推察された。

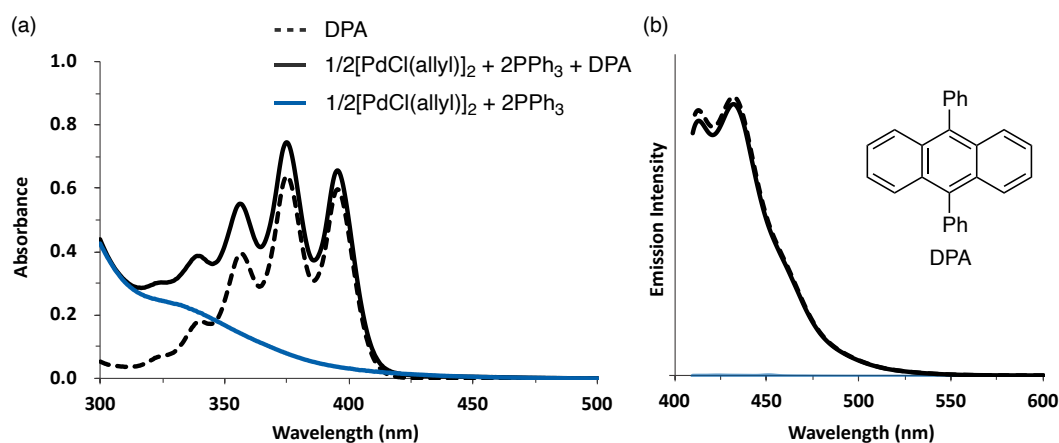
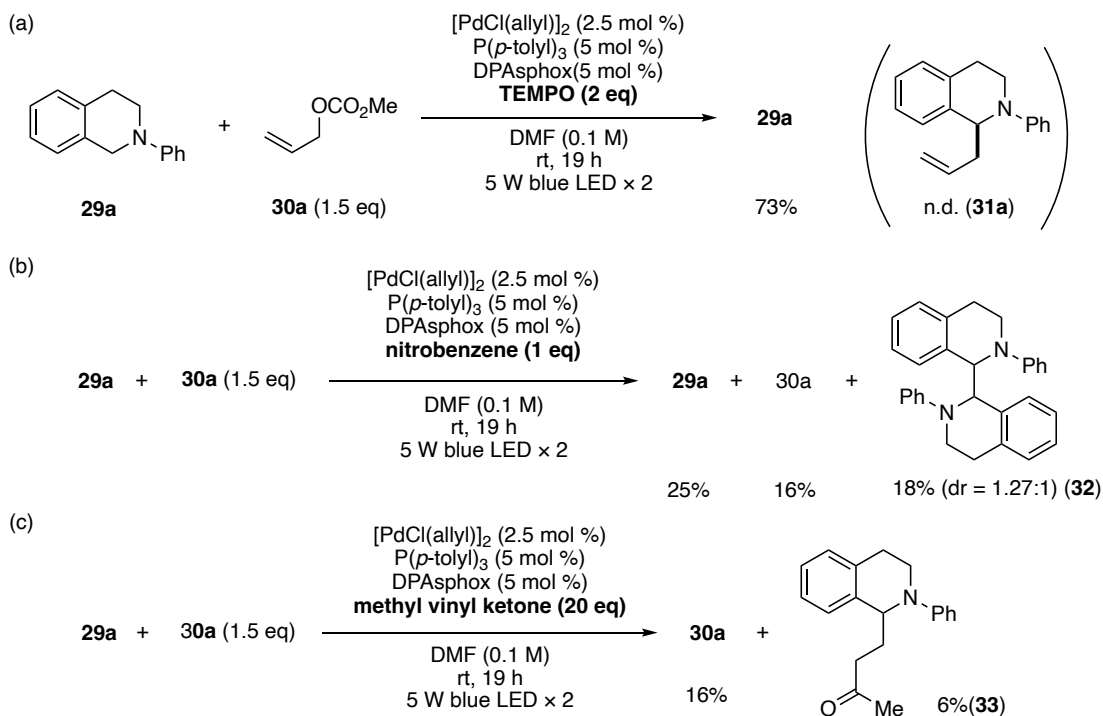


Figure 35. (a) Absorption and (b) emission (irradiation at 400 nm) spectra of the mixture of [PdCl(allyl)]₂ (0.5 eq), PPh₃, and DPA in DMF (0.05 mM).

2-4-4. アミン α 位アリル化反応の反応機構解析

アミン α 位アリル化反応について、補足実験を行った(Scheme 24)。まずラジカル酸化剤としてTEMPOを添加したところ、アリル化生成物(**31a**)は全く見られず、原料**29a**が73%回収されたため、ラジカル機構が示唆される(Scheme 24a)。続いて一電子移動阻害剤としてニトロベンゼンを添加したところ、**31a**は16%のみしか得られず、**29a**とアミンの二量化体(**32**)⁵⁷が観測された(Scheme 24b)。この二量化体は一電子酸化により発生したアミン α 位の炭素ラジカル同士がホモカップリングすることで生成したと考えられる。また還元的プロセスが阻害されたことでアリル化が阻害されたと考えられるため、アリル化活性種の発生に一電子還元が関与している可能性が示唆された。Scheme 24cでラジカルトラップ剤としてメチルビニルケトンを添加したところ、6%と低収率ながら炭素ラジカルをトラップした生成物(**33**)が得られたため、アミン α 位に炭素ラジカルが発生していることが示唆された⁵⁷。

Scheme 24. Addition of (a) TEMPO, (b) nitrobenzene and (c) methyl vinyl ketone in the α -allylation of amines.



2-4-5. アミン α 位アリル化反応の推定反応機構

以上の量子化学計算と実験結果から推定されるアミン α 位アリル化反応の反応機構をFigure 36に示した。反応系中で発生するPd(0)錯体(34a)に対してアリルメチルカーボネートが酸化的付加することで、還元されやすいPd(II)-allylカチオン錯体(34b)が生じる。このとき、脱離基は脱炭酸を伴うことでメトキシドを発生する。生じた錯体34bはリガンドのDPAphosが選択的に可視光を吸収し、リガンド中心の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移により一重項励起状態(34c)へと至る。励起したDPAphosからPd(II)-allylカチオンに対する電荷移動(LMCT)によりラジカル反応に活性なPd(I)錯体(34d)が生じることが理論解析と分光学的解析から支持されている。続いてDPAのラジカルカチオン部位がアリールアミンを一電子酸化することでラジカルカチオンを生じ、続く脱プロトン化によりアミン α 位に炭素ラジカルが発生する。この炭素ラジカルがPd(I)錯体(34e)に対するラジカル付加、あるいは34eのホモリシスにより生じたアリルラジカルとラジカルカップリングすることで生成物が生じ、34aが再生する。以上の反応機構におけるパラジウムの電荷状態を見ると、0価 \rightarrow 2価 \rightarrow 1価 \rightarrow 0価のサイクルで触媒している。本推定反応機構ではPd(II)錯体の一電子還元にも可視光活性型リガンドDPAphoxが必須であると考えられるが、これは他のホスフィンリガンド(PPh_3 , DPEphos, Xantphos)で反応が進行しなかったことと矛盾しない。

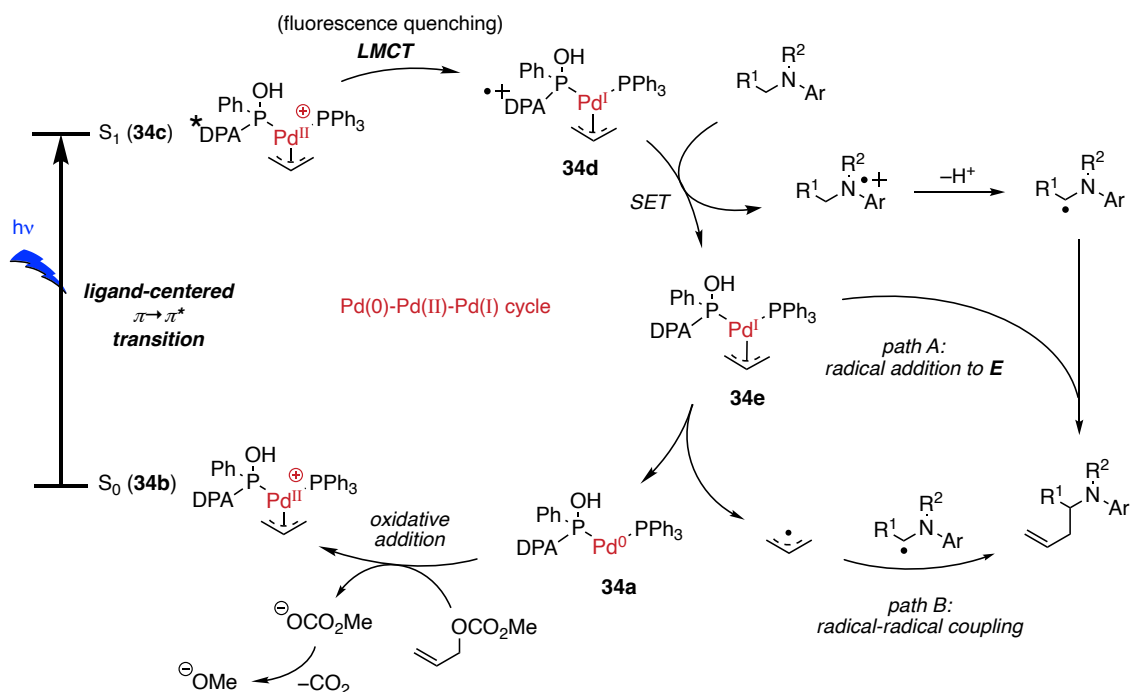


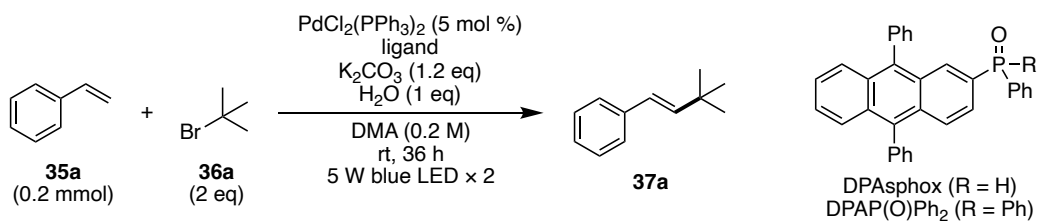
Figure 36. Plausible reaction mechanisms of α -allylation of amines.

第5節 0価パラジウム錯体を利用した反応開発

2-5-1. Heck反応の条件検討

第4節でPd(II)錯体を利用したアミン α 位アリル化反応の開発に成功したため、続いて励起したPd(0)錯体を活性種とした反応開発に着手した。可視光照射によりDPAphos-Pd(0)錯体から発生すると予測された活性種DPAphos(\bullet -)-Pd(I)は低い還元電位を有すると予測されたことから、まず、スチレン(**35a**)と不活性なアルキルブロミドの*t*-BuBr(**36a**)を用いてHeck反応を検討した(Table 7)。Pd(0)錯体のPd(PPh₃)₄とDPAphoxを5 mol %ずつ添加し、室温・青色光照射下で36時間攪拌したところ、Heck反応生成物(**37a**)が79%収率で得られた(entry 1)。DPAphoxを添加しないと、収率は32%に減少した(entry 2)。したがってDPAphoxの添加による収率の向上が見込まれた。entry 3でPd触媒としてPdCl₂(PPh₃)₂を、リガンドにPPh₃とDPAphoxを用い、反応系中でPd(0)錯体を発生させる条件で検討したところ、収率は93%まで向上した(entry 3)。*t*-BuBrの減量や溶媒量の増加では収率はやや低下した(entries 4-5)。またentry 3からDPAphoxを除いたところ、収率は19%にとどまり、DPAphoxの代わりに配位能の低いDPAやDPAP(O)Ph₂を添加したところ収率の低下が見られた(entries 7-8)。entry 3から5 mol %のPPh₃を除くと、収率は12%まで低下した(entry 9)。この時、粗生成物のNMRを解析するとtriphenylphosphine oxideのピークが観測されたことから、反応系中に残存した酸素との反応、または0価Pd錯体が発生する過程で酸化され、リガンドとして不活性化されている可能性が示唆された。小過剰量のPPh₃は活性なPd(0)錯体を維持するために必要であると考えられ、実際にPPh₃を追加しないentry 9では反応溶液が黒くなりパラジウムブラックの発生が窺えた。entry 10で溶媒にDMFを用いたところ、91%収率とDMA溶媒と同等の結果を与えた。したがって、DPAphoxのPd錯体への配位について調べた³¹P NMR解析にはDMF-d₇溶媒を用いたが、DMA溶媒中でも同様にDPAphoxがPd(0)に配位していると考えられた。また、配位子としてXantphosのみを添加すると57%収率で目的物が得られた。Xantphosをリガンドとして添加したShangやFuらの報告では36 Wのblue LEDを光源として用いており高収率でHeck反応生成物が得られているが³³、今回検討に用いている5 Wのblue LEDでは中程度の収率にとどまった。また、Pd錯体を添加しないと生成物は得られず(entry 12)、水を添加しないと82%と収率はやや低下した(entry 13)。

Table 7. Optimization of Heck reaction of unactivated alkyl bromide.



entry	ligand (mol %)	variation from the above conditions	yield (%) ^a
1	DPAsphox (5)	Pd(PPh ₃) ₄ instead of PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	79
2	-	Pd(PPh ₃) ₄ instead of PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	32
3	PPh ₃ (5), DPAsphox (5)	-	93 ^b
4	PPh ₃ (5), DPAsphox (5)	<i>t</i> -BuBr (1.5 eq)	82
5	PPh ₃ (5), DPAsphox (5)	<i>t</i> -BuBr (1.5 eq), DMA (0.1 M)	80
6	PPh ₃ (5)	-	19
7	PPh ₃ (5)	addition of DPA (5 mol %)	31
8	PPh ₃ (5)	addition of DPAP(O)Ph ₂ (5 mol %)	50
9	DPAsphox (5)	-	12
10	PPh ₃ (5), DPAsphox (5)	DMF as solvent	91
11	Xantphos (5)	-	57
12	PPh ₃ (5), DPAsphox (5)	without PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	trace
13	PPh ₃ (5), DPAsphox (5)	without H ₂ O	82

^aDetermined by ¹H NMR analysis. ^bIsolated yield.

2-5-2. Heck反応の基質一般性の検討

基質一般性を確認するため、まずスチレン上のパラ位の置換基を検討した(Figure 37)。スチレンで93%収率だった条件を用い、スケールを1 mmolに上げたところ、94%と問題なく反応は進行した(**37a**)。続いて電子供与性基やハロゲンをパラ位に導入した基質で検討したところ、OAc (90%, **37b**)、*t*-Bu (91%, **37c**)、F (70%, **37d**)と良好な収率でHeck反応生成物が得られた。一方で、電子求引性基のCHO基では15%収率(**37e**)にとどまった。スチレンの*p*-位に電子求引性基を導入することでベンジルラジカルの酸化電位が上昇するが、酸化電位が高くなるにつれ収率の低下が見られることが、Hongらにより報告されている³⁴。これは反応系中で生じるPd(I)錯体が、電子求引性基が置換したベンジルラジカルに続く酸化的プロセスを進行させるのに不十分であるためと考えられる。そこで、Pd(I)の酸化電位を向上させることができれば収率は向上すると考え、パラジウム上の電子密度を下げるため、電子不足なリガンドであるトリフェニルホスファイト(P(OPh)₃)を5 mol %添加したところ、**37e**が64%収率まで向上した。さらに電子吸引力の強いCN基でも67%収率で**37f**が得られた。また、他のスチレンとしてジフェニルエチレンやピペロナル誘導体を用いた際にも、それぞれ96%(**37g**)、56%(**37h**)で目的物が得られた。

続いてアルキルブロミドを検討した。三級アルキルとして1-adamantyl (84%, **37i**)、2-methylbutyl (94%, **37j**)を用いた際にも良好な収率で目的物が得られた。二級アルキルでも高い収率で目的物が得られ、*sec*-butyl (92%, **37k**)、cyclopentyl (95%, **37l**)、*N*-Boc-4-piperidinyl (88%, **37m**)、cyclohexyl (96%, **37n**)という結果だった。以上の高い収率とは対照的に、一級アルキルでは収率の低下が見られ、*n*-butyl基で78%(**37o**)、*iso*-butyl基で76%(**37p**)であり、エチルエステルを末端に有する一級アルキルでは54%(**37q**)と中程度にとどまった。本結果はアルキルラジカルの安定性が3級>2級>1級の順にあり、1級ラジカルが不安定であることに起因すると考察される。しかしながら全ての基質において、生成物の二重結合の*E/Z*比は20:1以上と高い選択性を示した。またブロモメチルシクロプロパン(**36r**)を基質としたラジカルクロック実験において、シクロプロパン環が開環した**37r**が29%観測されたため、アルキルラジカルの発生が支持されている。

一方で、スチレンの代わりに*N*-ビニルアミドを用いると、反応は進行したものの原料が残存した(**37s**)。また末端アルキンに有する4-bromo-1-butyneでは痕跡量しか生成物が確認されなかった(**37t**)。嵩高い三級アルキルも検討したが、反応は進行しないか、低収率で目的物を与えた(**37u, v**)。またHeck反応の代わりに、カフェインを基質とすることでMinisci型のラジカル付加反応を検討したところ、目的物は得られたものの原料と生成物が2.3:1の比率にとどまった(**37w**)。

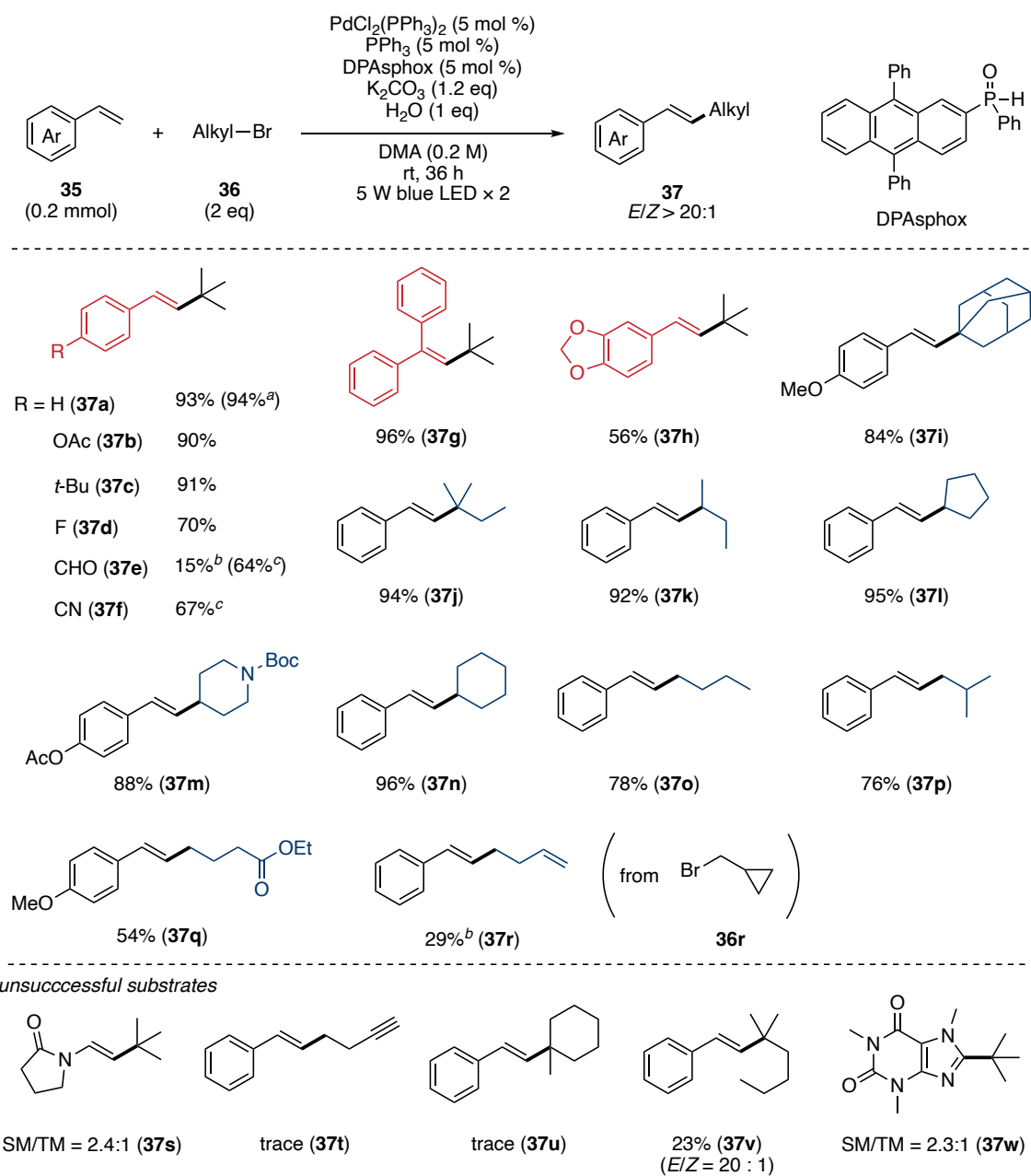


Figure 37. Substrate scope of Heck reaction. ^a1.0 mmol scale. ^bDetermined by ¹H NMR analysis. ^cP(OPh)₃ (5 mol %) was added.

2-5-3. Heck反応の分光学的解析

先に開発したHeck反応について、分光学的解析を行った。まずHeck反応の最適条件のPdCl₂(PPh₃)₂を用いて吸収スペクトルを測定したところ、340 nm付近に吸収極大が見られた(Figure 38)。この吸収極大はPd(PPh₃)₄には見られなかったことから、2価Pd錯体に由来するものと考えられた。PdCl₂(PPh₃)₂にDPA₂sphoxとDMA溶媒を加え、凍結脱気後に室温遮光条件下、1時間攪拌したが、340 nm付近に見られた吸収極大は残存していた。したがって、PdCl₂(PPh₃)₂を用いて分光学的解析を行うことは難しいと考え、同様にHeck反応に適応可能だったPd(0)錯体のPd(PPh₃)₄で以降の検討を進めた。

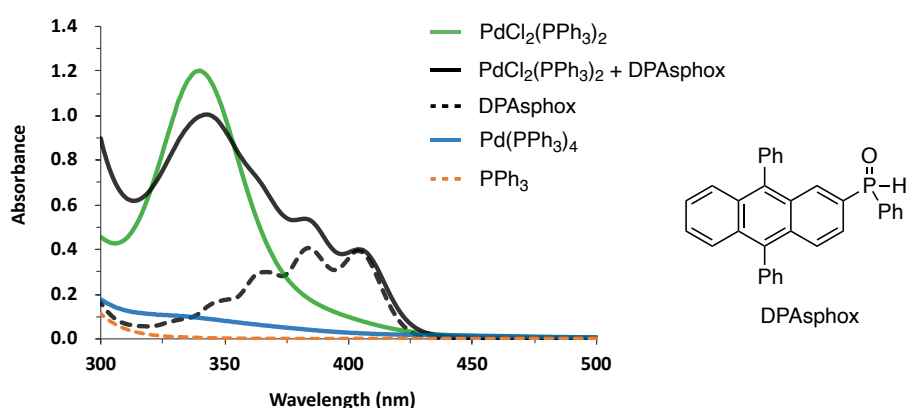


Figure 38. Absorption spectra of PdCl₂(PPh₃)₂ and the mixture with DPA₂sphox in DMA (0.05 mM).

Pd(PPh₃)₄を用いて吸収スペクトルを測定した(Figure 39)。Pd(PPh₃)₄とDPA₂sphoxをDMA溶媒に加え、凍結脱気処理を施した後、室温・遮光条件下で1時間攪拌した。黒色実線は、DPA₂sphoxの黒色点線よりも僅かに吸収波長が長波長化していた。一方で主な吸収は、計算による予測通りリガンドのDPAユニットに由来していると考えられる。またPd(0)錯体と*t*-BuBrの間にEDA錯体が形成しているか確かめるため、最適条件と同じくPd錯体に対して40等量の*t*-BuBrを添加したが、吸収スペクトルの変化は確認されなかった(橙色実線)。したがって反応溶液中の主な吸収は、TD-DFT計算による予測通り、DPA₂sphox-Pd(0)(PPh₃)_n錯体中のDPAユニットに由来することが示された。

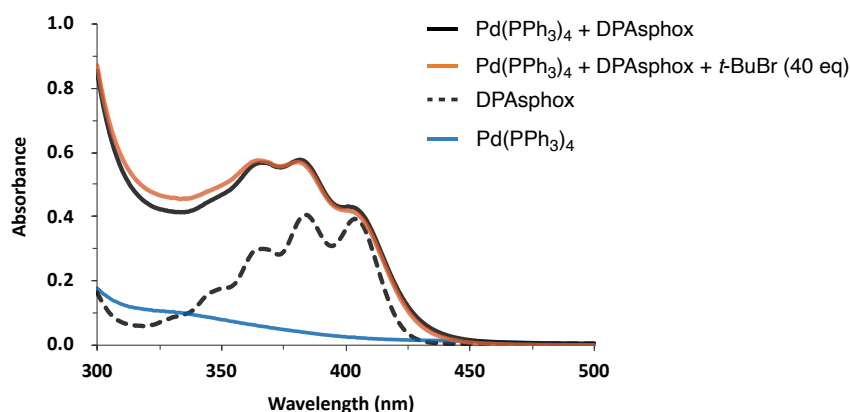


Figure 39. Absorption spectra of the mixture of Pd(PPh₃)₄ and DPAsphox and *t*-BuBr in DMA (0.05 mM).

次にPd(PPh₃)₄を用いて発光スペクトルを測定した(Figure 40)。励起波長を400 nmに設定し測定したところ、DPAsphoxをPd(PPh₃)₄と混合することでDPAsphoxの消光が観測された(Figure 40a)。理論解析の結果から、DPAsphox-Pd(0)錯体において、Pd(0)から励起したDPAsphoxに対する電荷移動(MLCT)による消光過程が示唆される。また*t*-BuBrを添加した橙色実線は、添加していない黒色実線とほとんど変わらない発光スペクトルを示したことから、励起したリガンドは*t*-BuBrにより消光されず、MLCTによるDPAsphox(•-)-Pd(I)活性種の生成が優先していると考えられる。同様に450 nmで励起したところ、強度は小さかったものの、400 nmの励起と同様の消光結果が得られた(Figure 40b)。

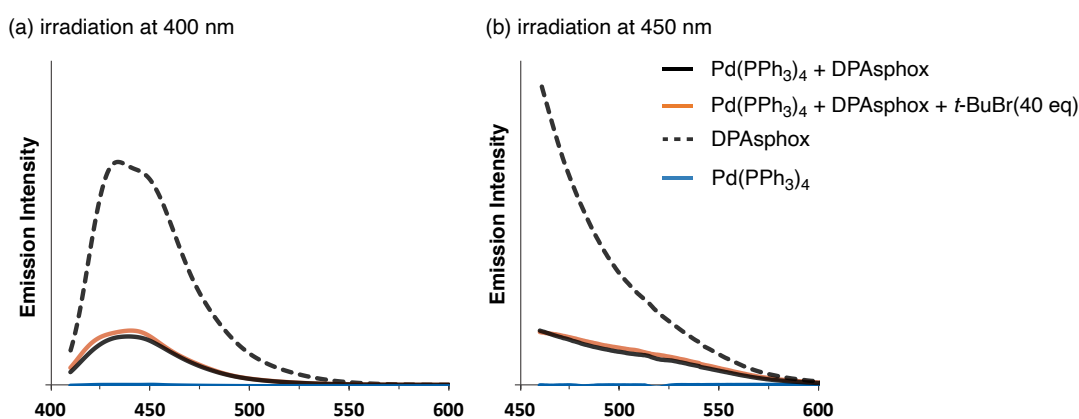


Figure 40. Emission spectra of Pd(PPh₃)₄ and the mixture with DPAsphox and *t*-BuBr in DMA (0.05 mM).

反応条件を検討した際に、DPA_{spox}を添加するとHeck反応生成物が高い収率で得られた一方で、リン置換基を持たないDPAでは収率が僅かに向上するにとどまった。そこで分光学的解析にDPAを用いることで、リン置換基の有無による分光学的差異を検証した(Figure 41)。その結果、可視光領域の吸収スペクトルだけでなく、発光スペクトルにおいても、Pd(PPh₃)₄の添加による変化がほとんど見られなかった。本結果はDPA_{spox}がPd(0)に配位することで強い消光を引き起こしていることを示唆する結果であり、可視光活性型リガンドが効率的にPd(0)錯体を活性化しているものと考えられる。

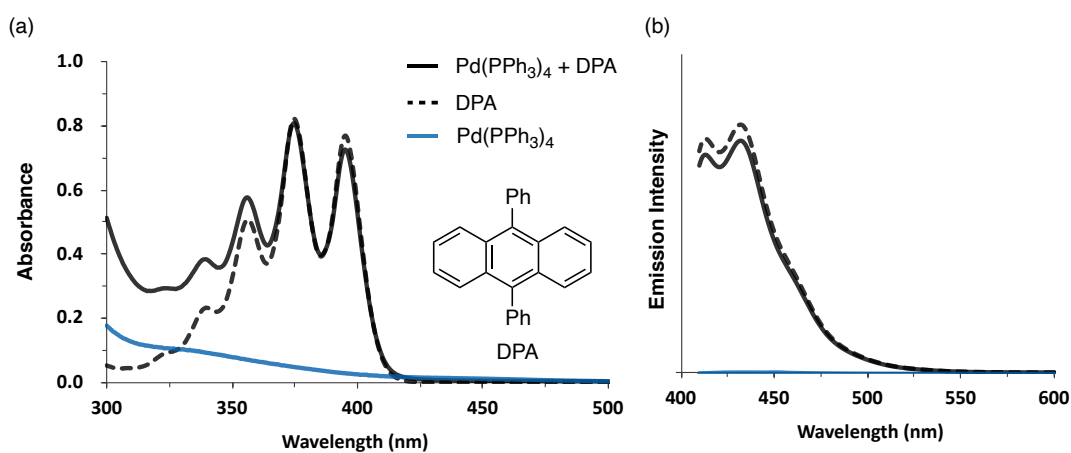
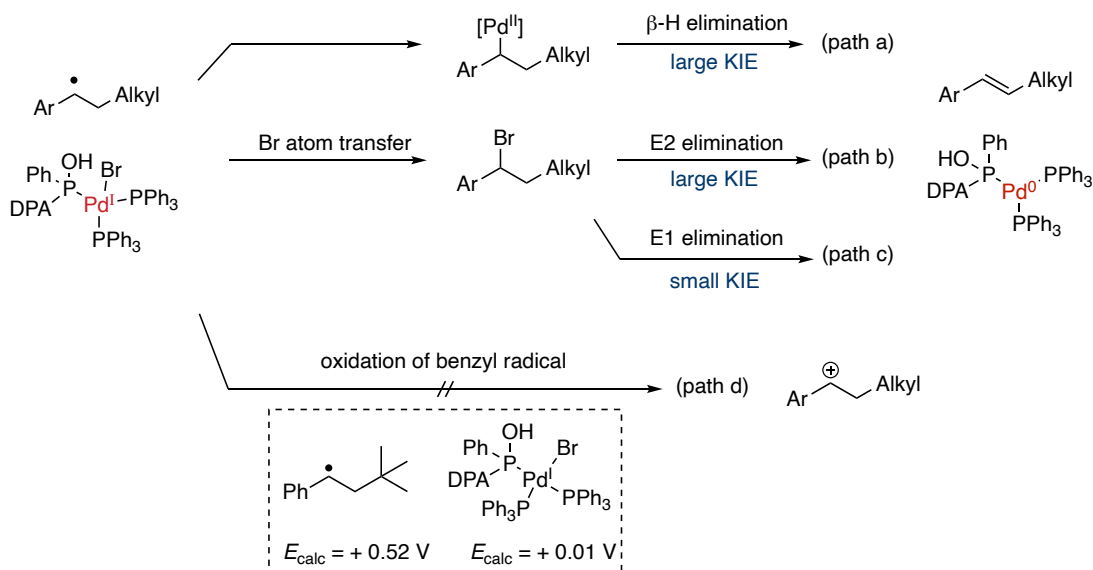


Figure 41. (a) Absorption and (b) emission (irradiation at 400 nm) spectra of the mixture of Pd(PPh₃)₄ and DPA in DMA (0.05 mM).

2-5-4. Heck反応の反応機構解析

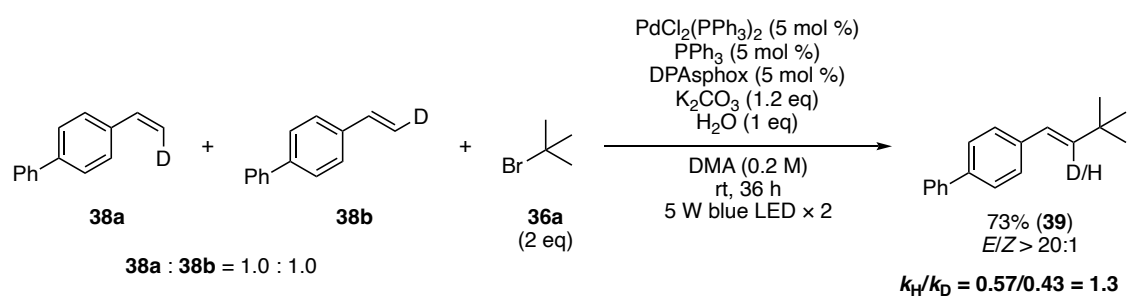
Heck反応において、ラジカルクロック実験によりアルキルラジカルの発生は支持されたものの、その後の反応経路は不明であった。そこで、想定される4通りの反応経路をScheme 25に示した。すなわち、Pd(I)ラジカル種がベンジルラジカルと結合することでPd(II)錯体が生じ、 β -ヒドリド脱離によりオレフィンを与える経路(path a)、Pd(I)からベンジルラジカルへのBr原子移動によりベンジルブロミドが生成し、E2脱離 (path b) またはE1脱離 (path c) によりオレフィンを与える経路、最後にPd(I)がベンジルラジカルを直接酸化することでベンジルカチオンが生じる経路 (path d) である。このうち、最後のpath dについては酸化電位をDFT計算により算出したところ、ベンジルラジカル (+0.52 V vs. SCE) を酸化するにはPd(I)錯体 (+0.01 V vs. SCE) では不十分であったため進行しにくい経路であると考察した。ここで、 β -ヒドリド脱離とE2脱離では大きなKIE値を示す一方で、E1脱離では小さなKIE値を示すことが知られている³⁴。そこでpath a-cのいずれが有利な経路か確かめるため、KIE値を実験により測定した。

Scheme 25. Possible reaction mechanisms after the addition of alkyl radical to styrene.



4-フェニルスチレンの、ビニル末端の一方の水素が重水素に置換された1:1の混合物 (38a + 38b) を基質として調製することで、KIEを測定した (Scheme 26)。混合物を最適条件に付したところ、73%収率で生成物(39)が得られ、1.3のKIE値を示した。1.3は小さなKIE値であることから、ブロモ原子移動からE1脱離が生じるpath cが最もらしい経路であると結論づけた。

Scheme 26. KIE experiment of Heck reaction.



2-5-5. Heck反応の推定機構解析

以上の検討から推定されるHeck反応の反応機構をFigure 42に示した。系中で生じたPd(0)錯体(40a)の主な励起過程はリガンド中心の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移によるもので、40bを与える。その後、Pd(0)から励起したDPAphosへの電荷移動(MLCT)により、TD-DFT計算で最安定一重項励起状態と予測されたDPAphos(\bullet^-)-Pd(I)活性種(40c)を生じる。40cは-2.8 V (vs. SCE)と高い還元力を有すると予測されたため、アルキルブロミドが一電子還元されることでアルキルラジカルとPd(I)-Br錯体(40d)を与える。その後、生じたアルキルラジカルがスチレンに対しラジカル付加することでベンジルラジカル(40e)を、Pd(I)-Br錯体からベンジルラジカルへのBr原子移動によりベンジルブロミド(40f)を与え、最後にE1脱離によりHeck反応生成物が得られ、40aが再生すると考えられる。

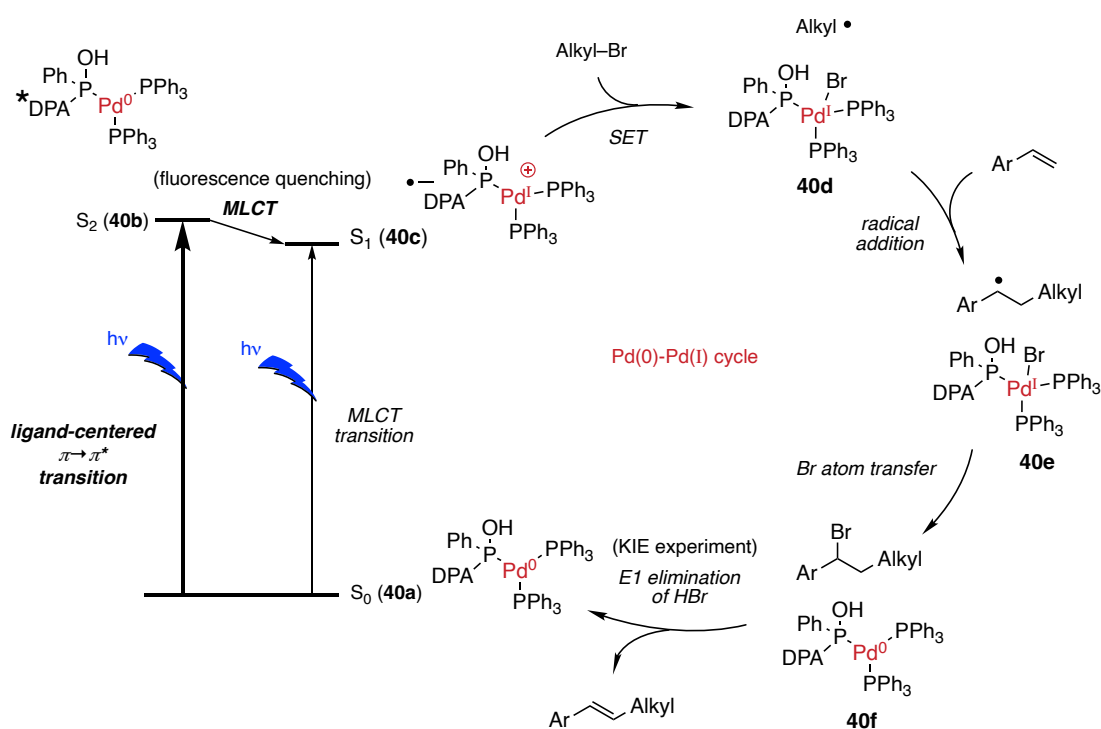
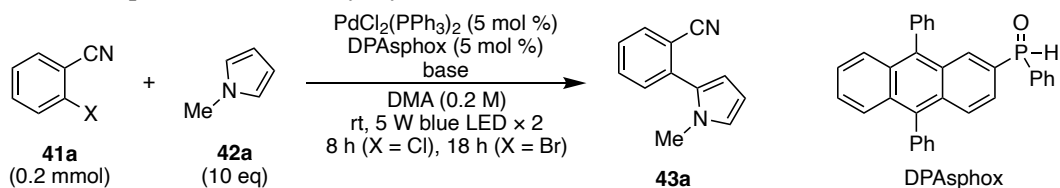


Figure 42. Plausible reaction mechanisms of Heck reaction.

2-5-6. ビアリアル合成の条件検討

DPAphos(•-)-Pd(I)活性種に予測された高い還元力を、アルキルブロミド以外の還元反応にも応用できると考え、続いてアリールハライドの還元によるビアリアル合成を検討した(Table 8)。2-chlorobenzonitrile(**41a**, X = Cl)と10当量の*N*-methylpyrrole(**42a**)に対し、PdCl₂(PPh₃)₂とDPAphoxを5 mol %ずつ、K₂CO₃を1.2当量加え、凍結脱気したDMA溶媒中、青色光照射下で8時間攪拌したところ、70%収率で目的のビアリアル(**43a**)が得られた(entry 1)。溶媒量及び溶媒の種類(NMP, MeCN, DMF)を検討したが、収率の改善には至らなかった(entries 2-5)。続いて塩基としてCs₂CO₃ (46%)、Na₂CO₃ (69%)、KHCO₃ (67%)、K₂HPO₄ (76%)、K₃PO₄ (77%)を検討したところ、K₃PO₄が最も良い結果を与えた(entries 6-10)が、K₃PO₄の量を1.2等量から2等量に増やしても収率の向上には至らなかった(entry 11)。続いてコントロール実験を行ったところ、Pd触媒を添加しないと7%まで収率は低下し(entry 12)、DPAphoxを添加しないと14%しか目的物は得られなかった(entry 13)。またDPAphoxの代わりに二級ホスフィンオキシドのPh₂P(O)Hを添加した際には28%収率(entry 14)、リン置換基を持たないDPAを添加した際には7%と低収率だった。さらにHeck反応で中程度の収率を与えたXantphosをDPAphoxの代わりに添加したところ、若干の収率改善は見られたものの、43%にとどまった。また塩基を添加しないと8%しか目的物を与えなかったことから、塩基の添加は必須だった(entry 17)。続いて光源を検討したところ、遮光条件では反応は全く進行せず (entry 18)、紫色LEDでは16%、緑色LEDではtrace量しか目的物が得られなかったことから、青色LEDが光源として最適だった。また空気雰囲気下で反応をかけると反応溶液が黒色になり痕跡量しか目的物が観測できなかったことから、パラジウム触媒が失活していると考えられる。またPdCl₂(PPh₃)₂の代わりにPPh₃が配位していないPdCl₂をPd源とした際にもtrace量だったため、PPh₃のパラジウムへの配位が本反応の進行には必要だった。以上の検討から**43a**が77%収率で得られたentry 10をここまでの最適条件と考え、続いて本反応条件を用いて2-bromobenzonitrile(**41a**, X = Br)を基質としたビアリアル合成を検討したが、収率は15%にとどまった(entry 23)。この際、反応溶液が黒色となりパラジウムブラックの発生が示唆された。現在の反応条件では最低限の配位子しか添加していないことを踏まえ、5 mol %のPPh₃を添加したところ、entry 24において、収率は84%まで向上し、先に見られた反応溶液の黒色化は見られなかった。またentry 24の条件からDPAphoxを除くことで、収率向上にDPAphoxは必要であることを確認している(entry 25)。さらに、PPh₃をリガンドとして添加するentry 24の条件を、2-chlorobenzonitrile(**41a**, X = Cl)にも適応したところ、収率は80%まで向上したことから、本反応条件を最適条件とした(entry 26)。

Table 8. Optimization of biaryl synthesis.

entry	X	base (eq)	variation from the above conditions	yield (%) ^a
1	Cl	K_2CO_3 (1.2)	-	70
2	Cl	K_2CO_3 (1.2)	DMA (0.3 M)	65
3	Cl	K_2CO_3 (1.2)	NMP as solvent	57
4	Cl	K_2CO_3 (1.2)	MeCN as solvent	30
5	Cl	K_2CO_3 (1.2)	DMF as solvent	41
6	Cl	Cs_2CO_3 (1.2)	-	46
7	Cl	Na_2CO_3 (1.2)	-	69
8	Cl	KHCO_3 (1.2)	-	67
9	Cl	K_2HPO_4 (1.2)	-	76
10	Cl	K_3PO_4 (1.2)	-	77
11	Cl	K_3PO_4 (2)	-	76
12	Cl	K_3PO_4 (1.2)	without $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	7
13	Cl	K_3PO_4 (1.2)	without DPAsphox	14
14	Cl	K_3PO_4 (1.2)	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ instead of DPAsphox	28
15	Cl	K_3PO_4 (1.2)	DPA instead of DPAsphox	7
16	Cl	K_3PO_4 (1.2)	Xantphos instead of DPAsphox	43
17	Cl	-	-	8
18	Cl	K_3PO_4 (1.2)	under light-shielding condition	n.d.
19	Cl	K_3PO_4 (1.2)	using purple LED	16
20	Cl	K_3PO_4 (1.2)	using green LED	trace
21	Cl	K_3PO_4 (1.2)	under air	trace
22	Cl	K_3PO_4 (1.2)	PdCl_2 instead of $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	trace
23	Br	K_3PO_4 (1.2)	-	15
24	Br	K_3PO_4 (1.2)	addition of PPh_3 (5 mol %)	84 ^b
25	Br	K_3PO_4 (1.2)	PPh_3 instead of DPAsphox	15
26	Cl	K_3PO_4 (1.2)	addition of PPh_3 (5 mol %)	80 ^b

^aDetermined by ^1H NMR yield. ^bIsolated yield.

2-5-7. ビアリール合成の基質一般性の検討

ビアリール合成の基質一般性を検討した(Figure 43)。最適条件において80%収率だった2-chlorobenzonitrile(**41a**)を1.0 mmolにスケールアップしても81%収率で**43a**が得られた。アリールクロリドの置換基を検討したところ、4-chlorobenzonitrileで74%(**43b**)、2-chloro-5-trifluoromethyl benzonitrileで72%(**43c**)、methyl 4-chlorobenzoateで43%(**43d**)、methyl 5-chlorothiophene-2-carboxylateで73%(**43e**)と、シアノ基だけでなくトリフルオロメチル基やエステルを含む基質においても中程度から良好な収率で反応は進行した。またアリールブロミドについても、3-bromo-4-fluorobenzaldehydeで74%(**43f**)、2-bromoanisoleで32%(**43g**)と目的物が得られたものの、電子供与性基が置換していると収率の低下が見られた。続いてピロール誘導体の基質一般性を調べた。pyrroleで75%(**43h**)、2,4-dimethyl pyrroleで86%(**43i**)、3-ethyl-2,4-dimethyl pyrroleで86%(**43j**)と、窒素が保護されていないピロール誘導体でも、ピロールの2位で反応したビアリールが良好な収率で得られた。また、*N*-phenylpyrroleで42%(**43k**)、1,3-dimethylindoleで31%(**43l**)と固体のピロール誘導体では収率の低下が見られたが目的物を得ることができた。

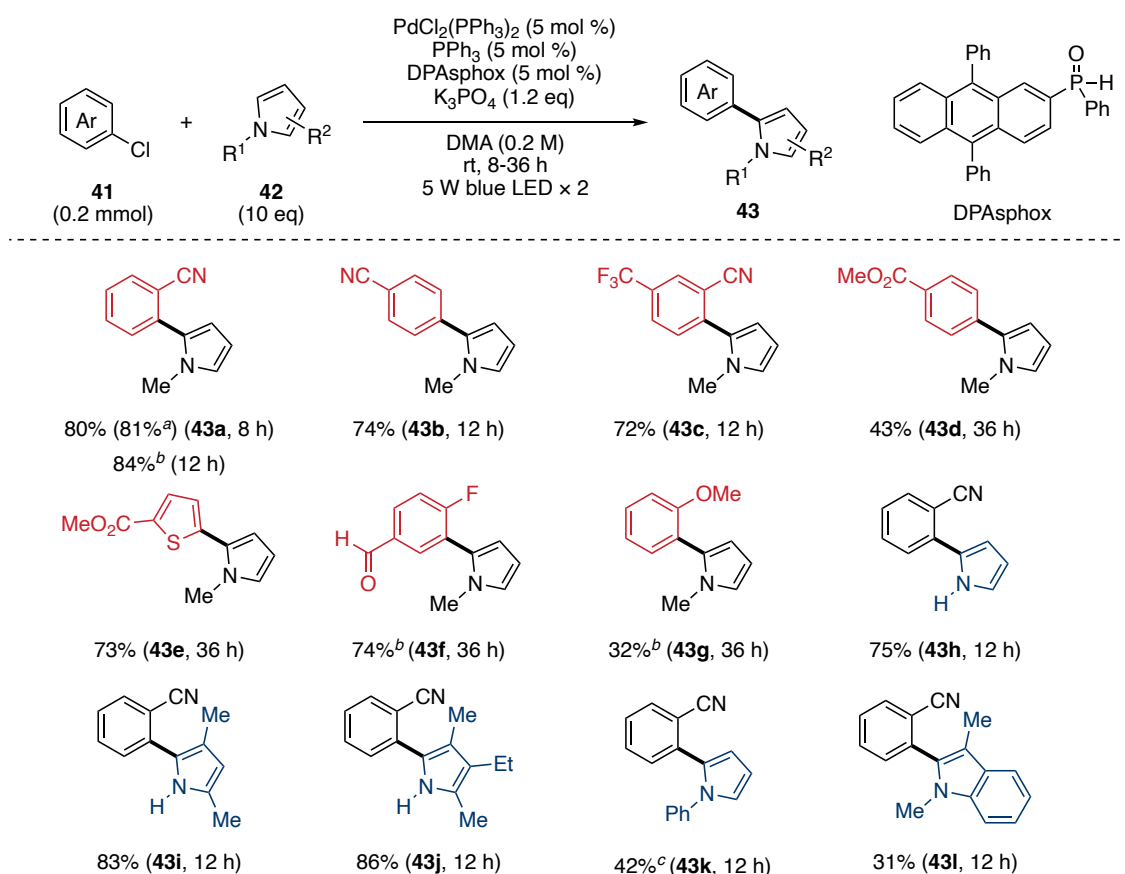


Figure 43. Substrate scope of biaryl synthesis. ^a1.0 mmol scale. ^bAryl bromide was used as a substrate. ^c*N*-Phenylpyrrole (5 eq) was used.

他のアリールハライドの検討例をFigure 44に示した。電子不足なアリールクロリドでは反応が進行していたが、電子豊富な芳香環では目的物は全く得られなかった(**44a-e**)。また電子不足な置換基ではあるが、ニトロ基が置換した場合にも反応が進行しなかった(**44f**)。これはニトロ基が還元的な一電子移動を阻害したものと考察される。また、ピナコールボリル基を有する**44g**やピリジン誘導体の**44h**では低収率にとどまった。さらに多環芳香環として、2-bromonaphthalene(**44i**)や9-bromophenanthrene(**44j**)を検討したがこれらの基質も低収率にとどまった。

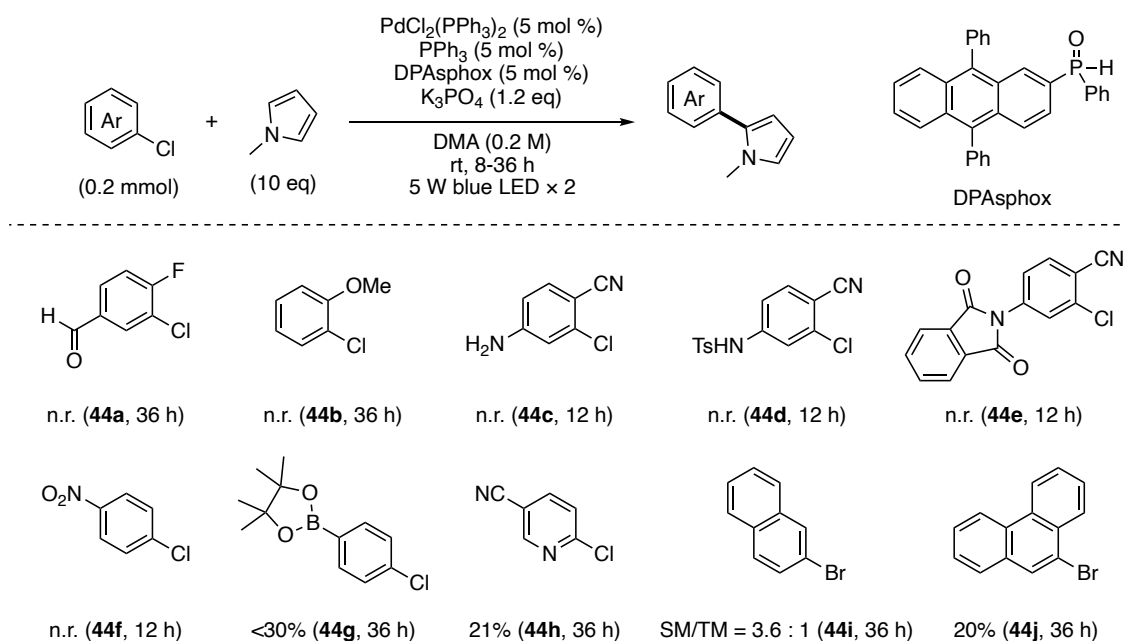


Figure 44. Unsuccessful substrate scope of aryl halides.

続いてアリールラジカルの捕捉剤として、他のピロール誘導体や捕捉剤となりうる様々な試薬を検討した(Figure 45)。反応点のピロール2位に置換基を導入した2,5-dimethylpyrroleや、エステルを有する ethyl pyrrole 2-carboxylate、窒素を保護していない3-methylindoleでは反応はほとんど進行しなかった(**45a-c**)。また他の芳香環として、piperazineや1,3,5-trimethoxybenzeneも検討したが、目的物は得られなかった(**45d, e**)。さらに、Heck反応に応用できるか検討するため、スチレンや*N*-ビニルアミド、*N*-ビニルイミド、酢酸ビニルも検討してみたが、*N*-vinylpyrrolidoneを用いたときに8%収率でHeck反応生成物(**45g**)が得られるのみで、他の基質では目的物は全く観測されなかった(**45f-i**)。また、(Bpin)₂やP(OEt)₃、TMS-allylのようなラジカル補足剤も検討してみたが、生成物が痕跡量確認されるのみだった(**45j-1**)。以上の検討から、本反応系においては電子豊富なピロール誘導体の2位において良好に反応が進行した。

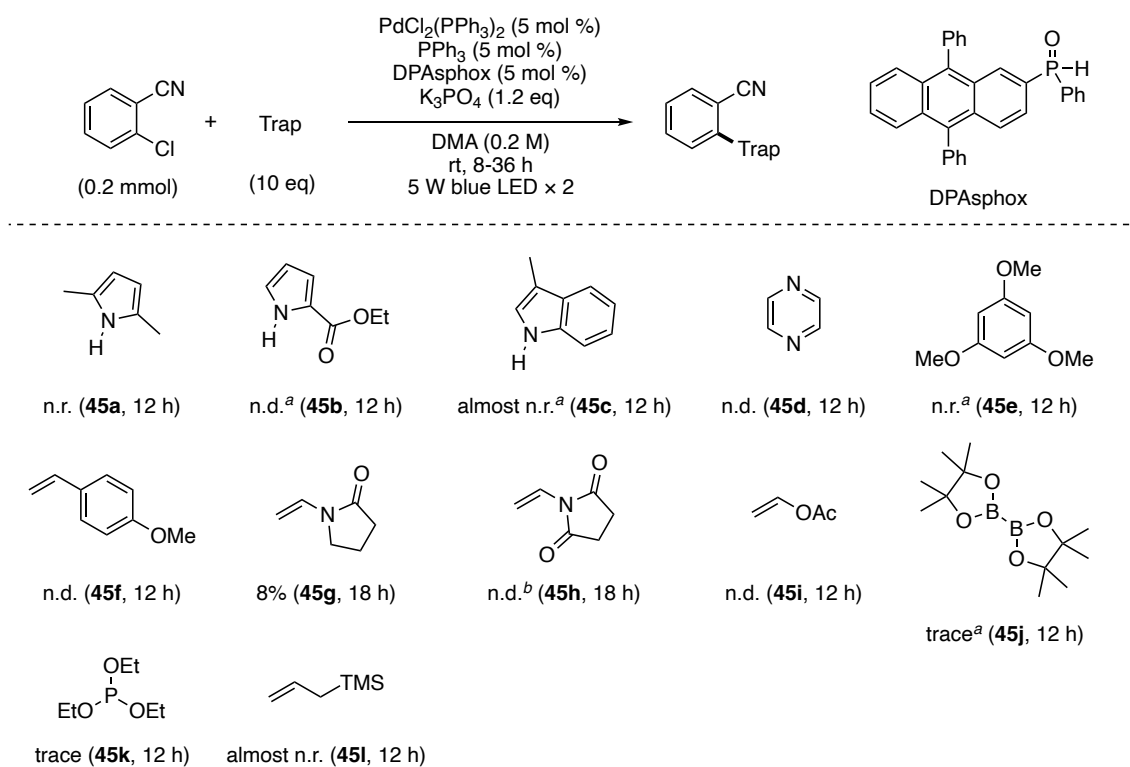


Figure 45. Unsuccessful substrate scope of radical trapping reagent. ^aReagent (3 eq) was used. ^bReagent (5 eq) was used.

2-5-8. アリールハライドの還元的水素化反応の検討

アリールハライドとピロール誘導体を用いたビアリール合成を検討した際に、基質の一部が脱ハロゲン化され水素化された副生成物が確認された。このような生成物は高反応性のアリールラジカルが基質と反応する前に、溶媒等の水素を引き抜く形で生成すると考察される。そこで、ビアリール合成で検討した反応溶媒を比較したところ、NMPを溶媒とした際に水素化生成物が多く生成していたため、NMPを溶媒かつ水素源として用いることで、アリールハライドの還元的水素化反応を検討した⁵⁸。

基質一般性の検討結果をFigure 46に示した。2-chlorobenzonitrile(**46a**)を基質とし、NMP溶媒中でビアリール合成と同様の条件に付したところ、87%収率でベンズニトリル(**47a**)が得られた。また、ビアリール合成では低収率にとどまった9-bromophenanthreneでも溶媒をDMA/NMP = 4 : 1の混合溶媒とすることで円滑に反応が進行し、93%収率で水素化生成物が得られた(**47b**)。続いて、methyl 2-bromobenzoate(**46c**)を検討したところ、89%収率で反応が進行した(**47c**)。アリールハライドの還元的水素化反応は水素添加が汎用される手法だが、水素添加においてはオレフィンやベンジルエーテルが易反応性を示す。そこで、それらの官能基をエステル部位に導入することで、アリールハライドの選択的水素化を試みた。末端オレフィンやベンジルエーテルを基質に導入したところ、これらが水素化された副生成物は観測されず、芳香環上のハロゲンのみが選択的に水素化された生成物(**47d, e**)が得られた。アリールハライドの一電子還元による脱ハロゲン化を反応機構とする本反応系が有効に働いた。

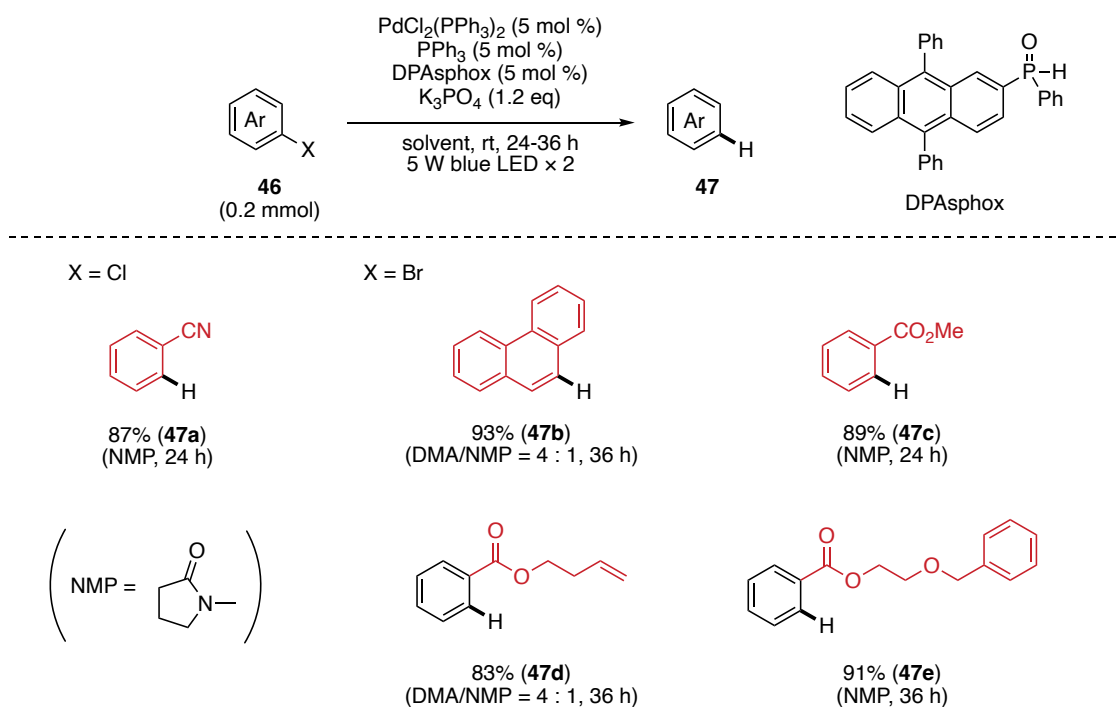


Figure 46. Substrate scope of reductive hydrogenation of aryl halides.

2-5-9. アリールハライドの分光学的解析

最後にPd(PPh₃)₄とDPA sphoxに対して、2-chlorobenzonitrileをパラジウムに対して20等量添加することで、吸収及び発光スペクトルに変化があるか調べた。まず吸収スペクトルを測定したところ、2-chlorobenzonitrileの添加の有無による変化は観測されなかった(Figure 47)。したがってPd(0)錯体とアリールハライドがEDA錯体を形成している可能性は低いと考えられ、リガンドのDPA sphoxが選択的に可視光を吸収しているものと考察される。

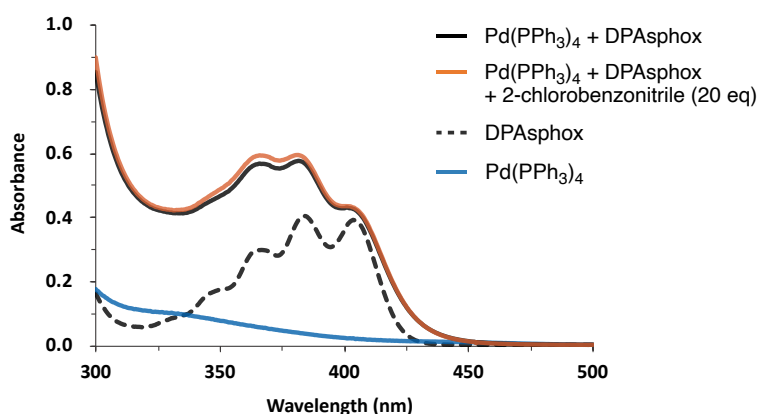


Figure 47. Absorption spectra of the mixture of Pd(PPh₃)₄, DPA sphox and 2-chlorobenzonitrile.

次に発光スペクトルを測定したところ、400 nmと450 nm、どちらの励起波長を照射しても、過剰量の2-chlorobenzonitrileの添加の有無により発光スペクトルの変化は観測されなかった。したがって励起したリガンドのDPAユニットは基質のアリールハライドではなく、0価パラジウムにより消光していると考えられる。

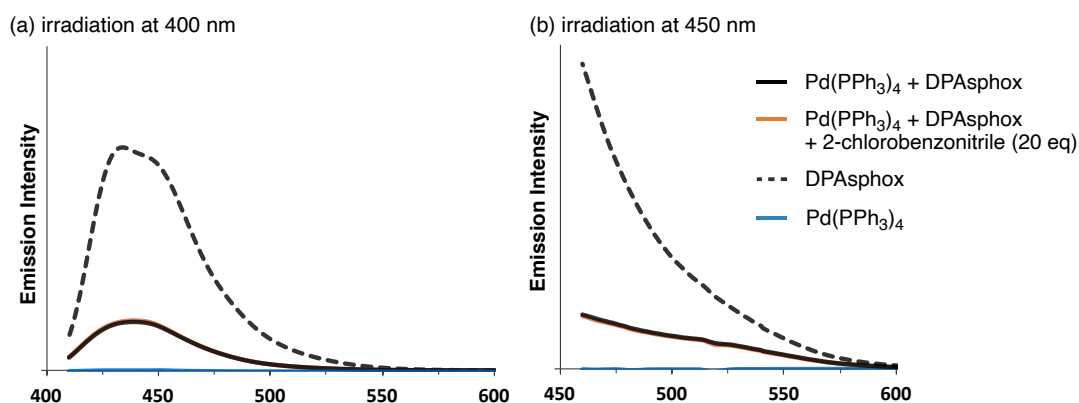
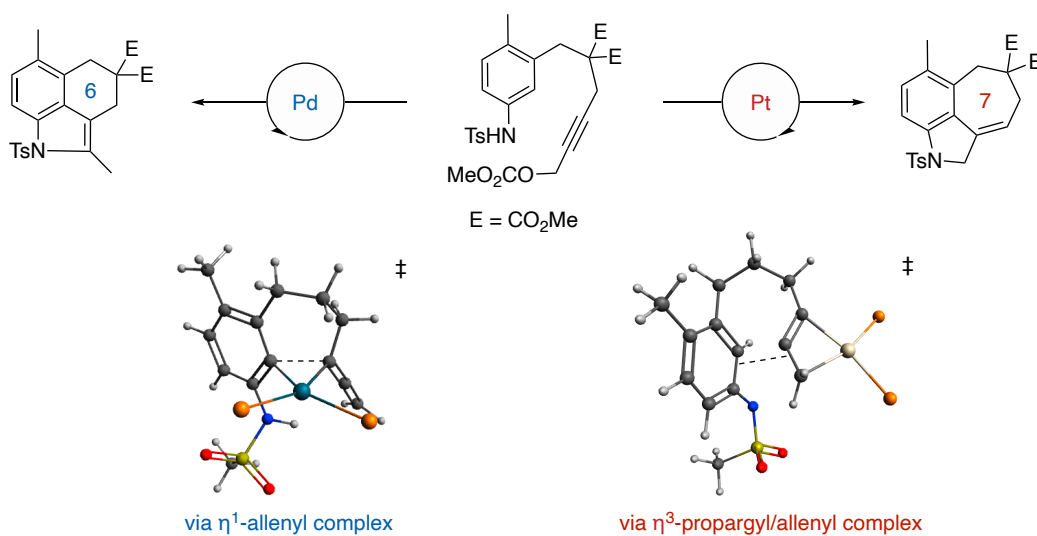


Figure 49. Emission spectra of the mixture of Pd(PPh₃)₄, DPA sphox and 2-chlorobenzonitrile.

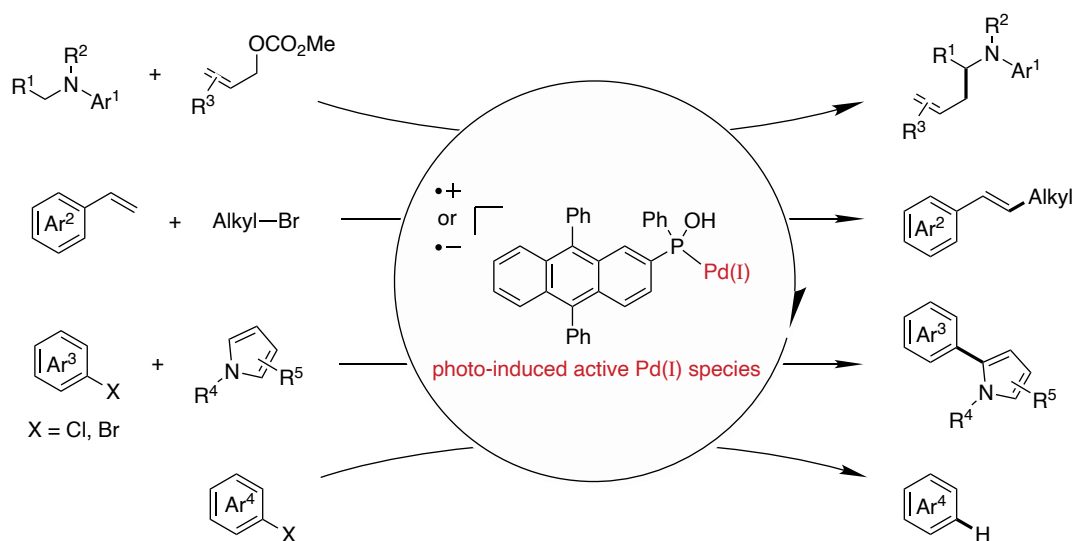
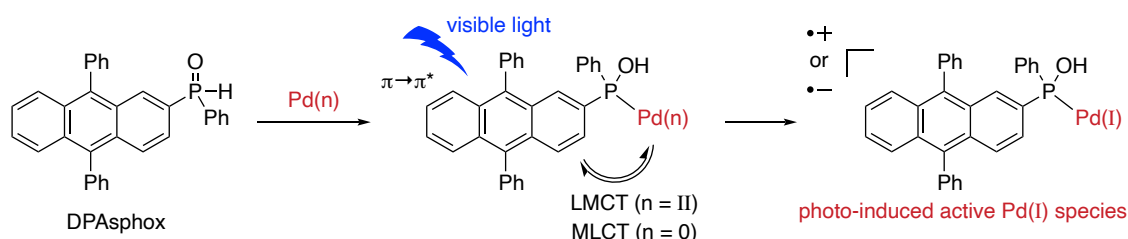
総括

本博士論文では量子化学計算を利用した遷移金属触媒反応の機構解析及び光反応の開発により、以下に示す研究成果を得た。

第一章では、量子化学計算を利用することで、パラジウムとプラチナの遷移金属元素の違いに起因する選択的環化反応の機構解析を行った。プロパルギルカーボネートが0価金属に酸化的付加して生じる熱力学的生成物は η^1 -propargyl錯体である一方で、Pd触媒では η^1 -allenyl錯体の還元的脱離により進行する6員環環化経路が、またPt触媒では η^3 -propargyl/allenyl錯体のFridel–Crafts型環化により進行する7員環環化経路が速度論的に有利であった。Pd錯体はPt錯体よりも弱い炭素–金属結合を示すため、還元的脱離において有利な遷移状態を経由することが示された。一方でPt錯体においては強いPt–C結合により生成系のプラチナシクロブテンが安定化することが示唆された。さらに、 η^3 -propargyl/allenyl錯体の反応点となる炭素上の空軌道が有利にHOMOと相互作用し少ない歪みエネルギーで7員環環化の遷移状態へと至ることが示された。またリガンド効果を解析することで、bidentateリガンドのDPEphosがPt触媒Fridel–Crafts型7員環環化を促進していることが示された。



第二章では、可視光活性型二級ホスフィンオキシドリガンドのDPA_sphoxを新たに開発し、量子化学計算を利用することで予測されたPd(I)活性種の機能を活かしたPd触媒可視光反応を開発した。量子化学計算により可視光吸収性と酸化安定性の二つの性質を持つホスフィンリガンドをデザインすることで、9,10-diphenylanthraceneが置換した二級ホスフィンオキシド(DPA_sphox)を新たにデザインした。実際にDPA_sphoxを合成したところ、DPA_sphoxは可視光吸収性・適度な酸化還元力・パラジウムへの配位能・遮光条件での安定性を示した。続いてDPA_sphoxがパラジウムに配位した2価または0価Pd錯体を理論解析することで、リガンド中心の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移により励起したりリガンドが、リガンド-パラジウム間の電荷移動によりPd(II or 0)錯体から活性なPd(I)錯体を発生する経路が予測された。Pd(II)-allyl錯体ではLMCTによりDPA_sphos(•+)-Pd(I)活性種が発生すると予測され、その反応性を利用することでアミン α 位アリル化反応を開発した。同様に、Pd(0)錯体ではMLCTによりDPA_sphos(•-)-Pd(I)活性種が発生すると予測され、その反応性を利用することでアルキルハライドのHeck反応やアリールハライドのピアリール合成・還元的水素化反応を開発した。また消光実験から可視光活性型リガンドが効率的にパラジウム錯体を活性化していることが示唆された。以上、量子化学計算を利用することで可視光活性型リガンドとそのPd錯体をデザインした結果、DPA_sphoxとPd触媒可視光反応の開発を達成した。



実験の部

General information

NMR spectra were recorded on JEOL-JMN-ECS 400, ECZ 400, or ECZ 600 spectrometers. Data for NMR are reported as follows: chemical shift (δ ppm), multiplicity (s = singlet, br-s = broad singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, and m = multiplet), coupling constants (Hz), and integration. Chemical shifts were reported in the scale relative to TMS (0.0 ppm) for ^1H NMR and CHCl_3 (77.0 ppm) for ^{13}C NMR. ^{19}F and ^{31}P NMR spectra were referenced to external hexafluorobenzene and 85% phosphoric acid. Infrared (IR) spectra were recorded on a Fourier transform infrared spectrophotometer equipped with ATR. High-resolution mass spectra were measured on a JEOL AccuTOF LC-plus JMS-T100LP instrument (ionization method: ESI). Melting points were measured with a SIBATA NEL-270 melting point apparatus. The absorption and emission spectra were measured by a JASCO V-730 spectrophotometer and FP-8500 spectrofluorometer. Column chromatographic purification was performed with silica gel 60N (spherical, neutral 40-50 μm), and preparative TLC purification was performed with TLC silica gel 60F₂₅₄. The Pd-catalyzed photoreactions were carried out with standard Schlenk techniques under argon atmosphere. Unless otherwise noted, photochemical reactions were performed with degassed solvents by freeze-pump-thaw cycles three times.

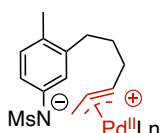
1. パラジウムとプラチナのプロパルギル/アレニル錯体に起因する選択的環化反応の機構解析

1-1. Computational methods

All calculations were performed with the Gaussian 16 program⁵⁹. Structure optimizations were carried out at 298.15 K, using the M06¹⁴ functional with an ultrafine grid and the LanL2DZ⁶⁰ (for palladium and platinum) and 6-31G(d)⁶¹ (for other atoms) basis sets. DMSO was used as an implicit solvent using the solvation model based on density (SMD)⁶² Harmonic vibrational frequencies were computed at the same level of theory to confirm that no imaginary vibration was observed for the optimized structure and only one imaginary vibration was observed for the transition state. Single-point energy calculations were performed for all geometries at 298.15 K, using the SDD⁶³ (for palladium and platinum) and 6-311+G(d,p)⁶⁴ (for other atoms) basis sets with the same functional and solvation model. The intrinsic reaction coordinate (IRC) method was used to track minimum energy paths from transition structures to the corresponding local minima. Wiberg bond indices were determined by natural bond orbital (NBO) analysis, performed at the same level of theory as the single-point energy calculations.

1-2. Cartesian coordinates and energies

CP1_{Pd}

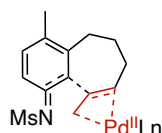


	C	-1.805931	-1.581669	-1.737851	
	C	-1.862611	-0.374859	-2.039511	
	C	-1.492320	0.972901	-2.002111	
	Pd	-0.067020	-0.112270	-0.799561	
Energy (E) = -3346.52004557 a.u.	N	-3.405680	1.134122	1.379429	
Gibbs free energy (G) = -3345.77674157 a.u.	C	-4.951719	3.328773	1.885219	
Charge = 0, Spin = 1	S	-3.373679	2.724262	1.283669	
C	O	-3.252469	3.264972	-0.095231	
C	O	-2.367199	3.218831	2.236739	
C	P	1.183529	-1.765040	0.435859	
C	C	2.938109	-1.505271	0.918439	
C	C	3.999519	-2.054102	0.193729	
C	C	5.315429	-1.797272	0.571829	
C	C	5.586229	-0.988833	1.671659	
C	C	4.533479	-0.436312	2.398269	
C	C	3.219019	-0.694611	2.026379	
C	C	1.214068	-3.330130	-0.513901	

C	0.849917	-4.565300	0.026089	H	1.896428	-4.329401	-3.700051
C	0.858967	-5.708250	-0.771221	H	1.844349	-2.288721	-2.303951
C	1.239277	-5.628610	-2.107181	H	1.886168	-3.468411	2.796449
C	1.603378	-4.399041	-2.653821	H	0.732748	-3.831690	4.953179
C	1.578728	-3.253971	-1.865581	H	-1.399692	-2.660239	5.444829
C	0.376759	-2.115650	2.035779	H	-2.392691	-1.123729	3.753259
C	0.938778	-2.966090	2.996259	H	-1.253501	-0.782679	1.578379
C	0.293688	-3.165900	4.212059	H	1.842132	5.424239	-3.896201
C	-0.904912	-2.508329	4.486859	H	2.588471	3.337899	-2.804271
C	-1.463381	-1.652249	3.542589	C	1.246792	4.996930	-3.090691
C	-0.824101	-1.460839	2.320519	C	1.667412	3.818679	-2.475191
H	-6.222510	0.326313	-2.231161	C	0.075622	5.624640	-2.678161
H	-5.117769	1.904793	-0.732401	H	-0.250907	6.542100	-3.165501
H	-3.381091	-1.400498	1.391969	C	0.910721	3.267890	-1.439211
H	-6.656031	-1.783177	-3.056901	H	4.302461	1.965958	0.221679
H	-5.278672	-2.888507	-2.989411	C	-0.679948	5.075391	-1.642971
H	-6.649562	-3.127627	-1.906971	C	-0.264698	3.903920	-1.023801
H	-4.436312	-3.767108	0.770069	H	-1.603308	5.552061	-1.317241
H	-4.665502	-3.970648	-0.962981	H	3.118042	3.790869	0.671029
H	-2.090852	-3.124169	0.471399	H	-0.877589	3.480851	-0.224971
H	-2.427113	-4.647669	-0.346081	C	2.541011	3.303759	1.457899
H	-1.108392	-3.539959	-1.906941	C	2.715581	3.691219	2.781239
H	-2.730272	-3.274559	-2.526051	H	3.444482	4.461699	3.026629
H	-2.090340	1.665591	-1.393951	H	3.960159	-0.369392	-4.149051
H	-1.027900	1.410631	-2.890201	H	6.188360	0.057607	-3.127011
H	-4.951828	4.423193	1.829239	C	4.035360	0.146968	-3.193411
H	-5.766839	2.928563	1.271609	C	5.282960	0.387628	-2.620241
H	-5.077389	3.007823	2.924709	C	2.880790	0.560849	-2.539231
H	3.809038	-2.693752	-0.667591	H	1.902080	0.365389	-2.985431
H	6.132389	-2.235403	0.000089	C	5.368550	1.043998	-1.396791
H	6.616279	-0.790233	1.963669	H	6.340160	1.224997	-0.938991
H	4.731890	0.196798	3.262369	C	2.960660	1.229949	-1.309391
H	2.405660	-0.266941	2.612369	C	4.213650	1.466438	-0.741431
H	0.543317	-4.643070	1.068629	P	1.364271	1.723410	-0.569631
H	0.566016	-6.665040	-0.341881	C	1.619381	2.297129	1.140599
H	1.246927	-6.523970	-2.726551	H	0.075270	1.000980	1.892429

C	0.826781	1.748030	2.149459
C	0.992041	2.148400	3.472379
C	1.950391	3.105169	3.790029
H	0.368170	1.708600	4.249419
H	2.090731	3.413739	4.824789

TS1_{Pd}



Energy (E) = -3346.48038878 a.u.

Gibbs free energy (G) = -3345.73752578 a.u.

Imaginary frequency = -438.5753 cm⁻¹

Charge = 0, Spin = 1

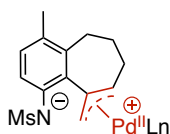
C	5.599840	1.054411	-1.645561
C	5.278260	0.171961	-0.623711
C	4.322770	0.533361	0.347349
C	3.660299	1.794681	0.141759
C	4.085979	2.727831	-0.848861
C	5.035119	2.332881	-1.789571
C	5.466289	3.235151	-2.907621
C	3.449809	4.093410	-0.920061
C	2.202839	4.319140	-0.066221
C	0.940669	3.618840	-0.580961
C	1.076509	2.167350	-0.857081
C	2.055569	1.292490	-0.854661
C	1.965710	-0.053390	-1.326331
Pd	-0.026530	0.331809	-0.577211
N	3.859840	-0.177699	1.410969
C	5.984850	-1.602279	2.330899
S	4.327120	-1.701659	1.667319
O	4.419461	-2.523249	0.441359
O	3.479411	-2.240100	2.739279
P	-1.937721	1.393179	0.396599
C	-3.508290	0.499108	0.714389
C	-4.596290	0.595588	-0.157571

C	-5.751520	-0.146942	0.075479
C	-5.830600	-0.995862	1.175429
C	-4.748630	-1.100022	2.047639
C	-3.595860	-0.356722	1.820039
C	-2.441971	2.812229	-0.650771
C	-2.785381	4.064829	-0.136751
C	-3.106972	5.111458	-0.997651
C	-3.101462	4.913228	-2.375041
C	-2.772611	3.663339	-2.895411
C	-2.435371	2.621449	-2.038261
C	-1.515851	2.099359	2.033689
C	-2.496791	2.597939	2.900439
C	-2.136281	3.145899	4.126909
C	-0.795451	3.198159	4.502849
C	0.185659	2.698079	3.651909
C	-0.173521	2.147229	2.424949
H	6.348290	0.742671	-2.377331
H	5.762440	-0.800799	-0.588521
H	3.135019	2.165360	1.020499
H	6.259019	2.765791	-3.503451
H	4.638319	3.474511	-3.592181
H	5.854849	4.196421	-2.539871
H	4.213508	4.841341	-0.647651
H	3.200879	4.317000	-1.972091
H	2.390909	4.041520	0.981249
H	1.991798	5.397640	-0.052351
H	0.117819	3.791279	0.129819
H	0.612649	4.115300	-1.512981
H	2.524560	-0.840820	-0.816361
H	1.857480	-0.205230	-2.404231
H	6.333211	-2.619259	2.543409
H	6.651800	-1.127169	1.602829
H	5.960020	-1.014709	3.254449
H	-4.551451	1.255608	-1.023881
H	-6.592750	-0.060433	-0.611041
H	-6.734580	-1.576113	1.354169

O	3.468791	-2.278780	2.675860	H	5.847871	-0.873289	3.270150
P	-1.948260	1.409420	0.380410	H	-4.577930	1.260449	-1.023850
C	-3.521140	0.516279	0.711380	H	-6.606720	-0.070301	-0.602620
C	-4.613680	0.601269	-0.156360	H	-6.730889	-1.585561	1.364560
C	-5.762610	-0.149771	0.081360	H	-4.788589	-1.752811	2.915840
C	-5.832109	-0.998291	1.182280	H	-2.762490	-0.414310	2.511300
C	-4.745829	-1.092741	2.050170	H	-2.737450	4.274200	0.969970
C	-3.599990	-0.340091	1.817510	H	-3.338440	6.136789	-0.527520
C	-2.476670	2.846500	-0.633720	H	-3.424450	5.793049	-2.986110
C	-2.780050	4.103380	-0.105270	H	-2.907500	3.554720	-3.940170
C	-3.115830	5.158399	-0.950680	H	-2.272370	1.687900	-2.446280
C	-3.163770	4.965659	-2.328010	H	-3.542170	2.584529	2.617980
C	-2.872850	3.712700	-2.863360	H	-2.880870	3.516530	4.807540
C	-2.521070	2.662960	-2.021750	H	-0.490260	3.553150	5.480830
C	-1.518870	2.096660	2.026550	H	1.243590	2.645970	3.945300
C	-2.489070	2.602270	2.901210	H	0.584850	1.707850	1.746920
C	-2.118520	3.125240	4.135740	H	0.486321	-5.271770	-4.081550
C	-0.776980	3.145720	4.512580	H	-1.063919	-3.675590	-3.018090
C	0.194140	2.639460	3.653880	C	0.796761	-4.740430	-3.182900
C	-0.175980	2.113900	2.418850	C	-0.078449	-3.836970	-2.581600
H	6.467190	0.813261	-2.280790	C	2.056281	-4.966740	-2.637440
H	5.817170	-0.799219	-0.594280	H	2.738081	-5.671170	-3.111720
H	3.185480	2.139720	0.993930	C	0.303461	-3.152570	-1.425850
H	6.463900	2.872301	-3.318710	H	-3.399039	-3.353831	-0.025180
H	4.858770	3.599741	-3.507280	C	2.442891	-4.288720	-1.482190
H	5.989210	4.260351	-2.324980	C	1.572011	-3.389350	-0.880470
H	4.220280	4.824390	-0.630990	H	3.427491	-4.445760	-1.044830
H	3.198720	4.347400	-1.965770	H	-1.524699	-4.626240	0.414750
H	2.423400	4.011710	0.993540	H	1.888641	-2.869090	0.026640
H	1.987820	5.371570	-0.019220	C	-1.302189	-3.991900	1.274060
H	0.149130	3.699840	0.185430	C	-1.395469	-4.514200	2.559080
H	0.586880	4.106960	-1.449140	H	-1.707629	-5.547470	2.702120
H	2.464381	-0.869330	-0.891700	H	-3.731359	-0.917191	-4.341110
H	1.855300	-0.067610	-2.405570	H	-5.652189	-2.266461	-3.513960
H	6.343401	-2.492299	2.675860	C	-3.657539	-1.455651	-3.397460
H	6.642061	-1.039309	1.666850	C	-4.732369	-2.211971	-2.933720

C	-2.487389	-1.383530	-2.649990	N	4.584982	0.347587	-1.084939
H	-1.646670	-0.786370	-3.011880	C	5.895592	-1.206543	-2.680619
C	-4.630359	-2.889221	-1.722560	S	6.100443	-0.144178	-1.266947
H	-5.472319	-3.470351	-1.348210	O	7.036160	0.928272	-1.673858
C	-2.370469	-2.076160	-1.436260	O	6.594317	-1.001395	-0.165909
C	-3.455679	-2.823741	-0.975070	P	-2.404108	1.113009	-0.508984
P	-0.757929	-1.912930	-0.581360	C	-3.523632	-0.129614	-1.275343
C	-0.915739	-2.659290	1.081850	C	-2.978380	-0.939850	-2.278689
H	-0.239649	-0.851640	2.035930	C	-3.739614	-1.938233	-2.878586
C	-0.572269	-1.881040	2.189880	C	-5.055250	-2.145307	-2.472209
C	-0.653799	-2.408570	3.476580	C	-5.606049	-1.345679	-1.473828
C	-1.077319	-3.720900	3.661060	C	-4.847576	-0.340570	-0.879442
H	-0.384319	-1.792300	4.332980	C	-3.112833	1.502505	1.127670
H	-1.147199	-4.134550	4.665910	C	-4.356128	2.126135	1.302268

INT1B_{Pd}



Energy (E) = -3346.56740539 a.u.

Gibbs free energy (G) = -3345.82026039 a.u.

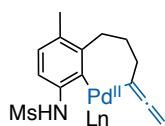
Charge = 0, Spin = 1

C	4.712034	2.441423	1.990315	C	-2.937917	5.005155	-1.803691
C	5.137729	1.618626	0.963468	C	-2.855966	3.881548	-0.984352
C	4.240690	1.140536	-0.020057	H	5.444202	2.794574	2.719786
C	2.873315	1.546837	0.113810	H	6.187427	1.337572	0.910781
C	2.456925	2.367813	1.183776	H	0.571194	1.690257	-2.496683
C	3.379152	2.835735	2.131811	H	3.867618	4.067081	3.821924
C	2.979045	3.725596	3.275226	H	2.328595	3.218280	4.004039
C	0.993845	2.676000	1.345128	H	2.437140	4.622884	2.941567
C	0.431859	3.687226	0.349922	H	0.781810	3.025888	2.363553
C	0.805937	3.406775	-1.109313	H	0.428336	1.734731	1.229639
C	0.929878	1.961866	-1.497461	H	0.774091	4.700885	0.609403
C	1.928222	1.117602	-0.944749	H	-0.664083	3.692183	0.457409
C	1.827216	-0.235330	-1.344469	H	1.786385	3.871759	-1.315443
Pd	-0.163283	0.219381	-0.583871	H	0.087709	3.907440	-1.773165

C	1.288050	-1.240147	-2.501218	H	0.480731	1.432638	-3.339555
C	1.586334	-2.500212	-2.420791	H	0.980558	1.162008	-5.007354
C	1.888695	-3.778568	-2.331821	H	2.578106	0.169343	-3.458365
Pd	0.118344	-0.305492	-1.039299	H	1.862122	-1.023691	-4.539937
H	-0.955309	-2.033516	-2.704266	H	1.220103	-4.558303	-2.704165
N	-2.358299	-2.671698	-0.689851	H	2.823022	-4.119569	-1.877038
C	-2.443694	-4.329919	1.304194	H	-3.067942	-4.762856	2.093893
S	-3.435214	-3.144552	0.423654	H	-1.578281	-3.824190	1.745959
O	-3.806357	-2.090389	1.390680	H	-2.113320	-5.114453	0.615731
O	-4.571903	-3.878824	-0.166440	H	-1.882932	2.198300	3.348341
P	-1.110370	1.176713	0.602945	H	-1.920824	1.082678	5.542690
C	-1.235323	0.432520	2.270141	H	-1.392232	-1.338598	5.727049
C	-1.605090	1.147239	3.418115	H	-0.855948	-2.647613	3.682026
C	-1.648619	0.514376	4.654709	H	-0.767662	-1.509552	1.476624
C	-1.357984	-0.846444	4.756268	H	-0.157857	3.133769	2.793615
C	-1.053701	-1.577860	3.613406	H	1.156974	5.196057	2.627194
C	-0.999610	-0.939235	2.376919	H	2.030167	5.963739	0.429970
C	-0.054523	2.684347	0.677272	H	1.569211	4.620859	-1.616511
C	0.202384	3.450082	1.817343	H	0.252681	2.530504	-1.453244
C	0.952605	4.619759	1.725657	H	-3.782823	0.435807	1.589743
C	1.445606	5.047541	0.495998	H	-6.004029	1.486512	1.395102
C	1.189219	4.296946	-0.648438	H	-6.294677	3.576049	0.077297
C	0.449784	3.121324	-0.554509	H	-4.325276	4.614845	-1.033392
C	-2.772119	1.962985	0.435260	H	-2.095019	3.601897	-0.807501
C	-3.888366	1.371440	1.038915	H	6.495051	0.963197	-3.419685
C	-5.145798	1.952968	0.913102	H	4.739156	2.648451	-2.899188
C	-5.309671	3.121441	0.171820	C	5.689480	0.718703	-2.729350
C	-4.208028	3.703286	-0.448850	C	4.709619	1.663708	-2.435774
C	-2.946495	3.127261	-0.318989	C	5.629342	-0.542960	-2.144793
H	-4.645624	1.082696	-2.070211	C	3.673166	1.342848	-1.565339
H	-4.504320	-0.873394	-0.638436	H	6.384801	-1.291042	-2.379554
H	-2.073346	2.658109	-3.921329	C	4.606858	-0.857757	-1.253201
H	-3.812710	2.610823	-3.591932	C	3.624991	0.086800	-0.946185
H	-3.156214	1.790365	-5.013012	H	4.576508	-1.850814	-0.806605
H	-1.256401	0.640343	-5.213944	P	2.208888	-0.269699	0.160561
H	-0.606599	-0.958155	-4.877376	H	4.440925	-1.472863	1.668112

C	2.479953	-1.935115	0.874014	C	-4.370892	-1.426538	-3.879099
C	3.658207	-2.226850	1.574755	C	-1.519329	-0.981605	-3.451303
C	1.477730	-2.904814	0.793957	C	-0.026744	-1.327045	-3.387020
H	0.559444	-2.688653	0.244985	C	0.331537	-2.645652	-2.698874
C	3.833498	-3.473069	2.164508	C	0.348802	-2.572310	-1.185708
H	4.754614	-3.691316	2.702260	C	0.582783	-3.560740	-0.375642
C	1.648981	-4.149020	1.396428	C	0.825050	-4.524044	0.494547
C	2.827911	-4.434767	2.077184	Pd	-0.035243	-0.653891	-0.442183
H	0.859385	-4.896351	1.325875	N	-2.139957	-2.217403	1.320394
H	2.964536	-5.407894	2.546317	C	-3.734745	-2.879910	3.413471
H	3.850440	2.231515	0.664205	S	-2.684581	-1.598637	2.779742
H	4.301529	3.516321	2.695686	O	-1.493821	-1.537003	3.627112
C	3.393134	1.910089	1.597355	O	-3.505339	-0.406562	2.578190
C	3.654563	2.641989	2.753166	P	-0.946937	1.577250	-0.032496
C	2.571378	0.779418	1.642568	C	-1.249249	2.095854	1.695900
C	3.096690	2.262223	3.969421	C	-2.125384	3.136021	2.032398
H	3.301994	2.837715	4.870664	C	-2.308686	3.494340	3.363030
C	2.030699	0.394558	2.877252	C	-1.620672	2.819582	4.371212
C	2.284122	1.132470	4.027910	C	-0.754156	1.781940	4.046234
H	1.416941	-0.501535	2.950416	C	-0.576044	1.418131	2.714243
H	1.849446	0.813102	4.974412	C	0.108375	2.900491	-0.746505
H	2.885864	2.075632	-1.376488	C	0.165217	4.199841	-0.236254

CP2B_{Pd}



Energy (E) = -3346.50480191 a.u.

Gibbs free energy (G) = -3345.76007591 a.u.

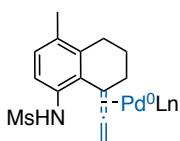
Charge = 0, Spin = 1

C	-4.576771	-2.037171	-1.466843	C	-3.839705	2.494509	-2.819390
C	-4.055514	-2.247855	-0.196748	C	-2.623755	2.409479	-2.144158
C	-2.727227	-1.913887	0.053506	H	-5.627587	-2.255372	-1.661808
C	-1.912427	-1.375752	-0.954562	H	-4.680140	-2.677034	0.586792
C	-2.400949	-1.326593	-2.267218	H	-4.148409	-0.436861	-4.304856
C	-3.765530	-1.602541	-2.515616	H	-5.462711	-1.529182	-3.832330

C	-3.987151	-2.311078	-0.189709	C	-2.673323	2.548399	-2.064053
C	-2.631562	-2.102713	0.028262	H	-5.616537	-2.125071	-1.581989
C	-1.797335	-1.599655	-0.996191	H	-4.608999	-2.721553	0.606087
C	-2.361624	-1.368113	-2.266736	H	-4.124863	-0.184873	-4.127913
C	-3.749563	-1.529335	-2.467458	H	-5.486614	-1.235562	-3.697753
C	-4.393025	-1.194085	-3.781952	H	-4.097799	-1.888857	-4.582857
C	-1.520117	-0.938093	-3.448089	H	-1.621976	0.151896	-3.603910
C	-0.040836	-1.314012	-3.402469	H	-1.954191	-1.396238	-4.349501
C	0.212532	-2.637658	-2.695176	H	0.550045	-0.534382	-2.896014
C	-0.014171	-2.543802	-1.198963	H	0.341151	-1.366088	-4.432856
C	0.309096	-3.512619	-0.376097	H	1.249249	-2.961344	-2.875709
C	0.559488	-4.481574	0.479267	H	-0.438152	-3.418050	-3.124908
Pd	-0.050701	-0.572628	-0.402135	H	-0.196609	-5.225377	0.750361
N	-2.068185	-2.462494	1.286249	H	1.537184	-4.604940	0.955722
C	-3.592665	-2.965478	3.469151	H	-3.888344	-2.588861	4.454745
S	-2.526425	-1.753919	2.733204	H	-3.039790	-3.904356	3.570415
O	-1.309103	-1.685209	3.541591	H	-4.478749	-3.106687	2.842353
O	-3.317268	-0.550594	2.491911	H	-2.665981	3.780513	1.264591
P	-0.953956	1.659262	0.012288	H	-2.999745	4.444771	3.621495
C	-1.264053	2.201628	1.734733	H	-1.802866	3.246158	5.438928
C	-2.132181	3.252744	2.055911	H	-0.272679	1.366124	4.884709
C	-2.322430	3.626360	3.381841	H	0.049025	0.685099	2.527654
C	-1.649160	2.954122	4.401072	H	-0.297817	4.518393	0.762616
C	-0.788961	1.905558	4.091872	H	1.244639	6.155523	-0.247311
C	-0.602289	1.528354	2.764612	H	2.555373	5.561315	-2.272179
C	0.106380	2.980138	-0.702554	H	2.276869	3.317733	-3.311636
C	0.254026	4.249477	-0.137960	H	0.729111	1.667479	-2.297278
C	1.129126	5.173260	-0.703558	H	-3.661667	0.903412	0.747188
C	1.862431	4.841099	-1.839683	H	-5.842742	1.067920	-0.402813
C	1.708873	3.584101	-2.420910	H	-6.006628	2.164626	-2.630208
C	0.837309	2.660388	-1.852934	H	-3.965777	3.113238	-3.688514
C	-2.573824	1.935632	-0.811258	H	-1.788075	2.970097	-2.541190
C	-3.726395	1.398099	-0.223688	H	4.711933	-3.240513	-4.332078
C	-4.953860	1.488324	-0.872555	H	3.909658	-0.904429	-4.636200
C	-5.045896	2.100364	-2.121178	C	4.305053	-2.687813	-3.486729
C	-3.902779	2.628749	-2.714948	C	3.855829	-1.378943	-3.657382

C	4.231070	-3.284048	-2.231638	Energy (E) = -3346.55928116 a.u.			
C	3.329183	-0.677699	-2.578959	Gibbs free energy (G) = -3345.81441716 a.u.			
H	4.579916	-4.306053	-2.090248	Charge = 0, Spin = 1			
C	3.713921	-2.577566	-1.146955	C	-5.550444	-1.640112	-0.532236
C	3.262468	-1.264338	-1.306614	C	-4.566740	-2.387012	0.095029
H	3.667594	-3.058663	-0.169984	C	-3.235856	-2.278697	-0.290871
P	2.383208	-0.354354	0.020339	C	-2.854842	-1.425770	-1.359617
H	4.979683	-1.070432	1.320905	C	-3.876618	-0.653525	-1.972051
C	2.836635	-1.224503	1.571790	C	-5.218633	-0.768544	-1.564634
C	4.167593	-1.417796	1.961887	C	-6.301439	0.034153	-2.221503
C	1.809389	-1.661459	2.410915	C	-3.586860	0.333553	-3.078258
H	0.769889	-1.494796	2.120026	C	-2.116986	0.645691	-3.275035
C	4.459298	-2.053279	3.163239	C	-1.326676	-0.642880	-3.235558
H	5.496658	-2.203613	3.458671	C	-1.472172	-1.348130	-1.893409
C	2.100912	-2.292901	3.618187	C	-0.399241	-2.189335	-1.581748
C	3.426010	-2.492385	3.991732	C	0.164867	-3.375143	-1.782055
H	1.286956	-2.623075	4.261916	Pd	0.091441	-0.439293	-0.549394
H	3.658956	-2.986759	4.933792	N	-2.293119	-3.073811	0.418494
H	4.998700	0.716155	-1.116252	C	-3.048508	-3.959174	2.893027
H	6.183483	2.844666	-0.745352	S	-1.987915	-2.814586	2.047829
C	4.569581	1.456163	-0.441474	O	-0.613951	-3.272574	2.250026
C	5.241832	2.658117	-0.230711	O	-2.375487	-1.463977	2.446455
C	3.357851	1.200257	0.206587	P	-0.612410	1.648019	0.474515
C	4.718680	3.612495	0.636418	C	-0.449009	1.675576	2.305339
H	5.245396	4.551703	0.798619	C	-1.115092	2.598972	3.120133
C	2.841185	2.165643	1.079047	C	-0.948919	2.567335	4.501385
C	3.518212	3.360520	1.297529	C	-0.122351	1.609329	5.085650
H	1.896316	1.981179	1.596065	C	0.532684	0.676991	4.285985
H	3.100420	4.101697	1.978051	C	0.363050	0.707865	2.904699
H	2.966478	0.341799	-2.728317	C	0.350620	3.100087	-0.111854
H	-1.052763	-2.581477	1.273906	C	0.564491	4.253885	0.647706
				C	1.302316	5.312792	0.126050
				C	1.827581	5.233278	-1.161851
				C	1.614524	4.090574	-1.929376
				C	0.882928	3.029512	-1.404255
				C	-2.351158	2.208855	0.251251

INT2_{Pd}



C	-3.368625	1.420009	0.805678	H	4.201581	-3.368002	-5.004835
C	-4.703279	1.771152	0.634147	H	2.875300	-1.269083	-5.174235
C	-5.042080	2.900491	-0.110971	C	3.918551	-2.826608	-4.103432
C	-4.037713	3.676433	-0.682369	C	3.172680	-1.651555	-4.198832
C	-2.698356	3.335882	-0.499343	C	4.298947	-3.303227	-2.853905
H	-6.591151	-1.742419	-0.224319	C	2.797122	-0.973036	-3.046365
H	-4.837324	-3.097281	0.874309	H	4.883420	-4.218656	-2.773021
H	-6.173906	1.114236	-2.048762	C	3.936109	-2.613282	-1.697262
H	-7.285335	-0.248401	-1.827266	C	3.176402	-1.445022	-1.781932
H	-6.323497	-0.107894	-3.311595	H	4.240141	-3.001791	-0.725312
H	-4.143744	1.263337	-2.883339	P	2.519573	-0.561514	-0.310721
H	-4.003145	-0.060794	-4.022508	H	5.195896	-0.656697	1.060942
H	-1.761070	1.315506	-2.475551	C	3.209690	-1.514094	1.095109
H	-1.968047	1.171915	-4.227841	C	4.527841	-1.371873	1.543000
H	-0.264120	-0.472615	-3.454536	C	2.371453	-2.442599	1.716296
H	-1.707115	-1.321319	-4.023401	H	1.339123	-2.551078	1.380291
H	-0.322620	-4.147772	-2.386638	C	4.992802	-2.146229	2.601208
H	1.133995	-3.642434	-1.353146	H	6.019379	-2.030288	2.945993
H	-2.767212	-3.928074	3.951755	C	2.837663	-3.216822	2.775535
H	-2.883359	-4.961230	2.486019	C	4.148348	-3.067445	3.219777
H	-4.094360	-3.659311	2.783417	H	2.168522	-3.929660	3.255884
H	-1.775745	3.343856	2.674445	H	4.515015	-3.666923	4.051854
H	-1.470509	3.291847	5.125168	H	4.658376	0.642408	-2.078271
H	0.003100	1.585219	6.167161	H	5.931471	2.744458	-1.911482
H	1.168520	-0.084696	4.736093	C	4.477858	1.309495	-1.236214
H	0.855229	-0.037451	2.276381	C	5.202195	2.496837	-1.141378
H	0.162956	4.328261	1.658585	C	3.537202	0.973324	-0.259737
H	1.469519	6.203903	0.729591	C	5.002377	3.355664	-0.065947
H	2.407772	6.061588	-1.566048	H	5.569774	4.282255	0.008044
H	2.025376	4.021518	-2.935727	C	3.339115	1.848126	0.817305
H	0.731416	2.123339	-1.997273	C	4.070717	3.025441	0.917999
H	-3.113001	0.523559	1.377080	H	2.606021	1.603107	1.589624
H	-5.485148	1.153523	1.075975	H	3.908346	3.692016	1.764199
H	-6.088182	3.173252	-0.245116	H	2.197438	-0.062931	-3.125720
H	-4.293788	4.559686	-1.266107	H	-1.403598	-3.246169	-0.059387
H	-1.922671	3.959426	-0.944571				

CP3_{pd}

Energy (E) = -3346.52837021 a.u.

Gibbs free energy (G) = -3345.78581121 a.u.

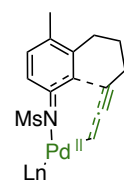
Charge = 0, Spin = 1

C	6.739183	-2.148480	0.252469	C	-1.210906	-5.100901	2.113751
C	5.516882	-1.414300	-0.217012	C	-1.357161	-2.706044	1.907766
C	3.228716	-0.015672	-1.178364	C	-1.878604	-4.107041	0.013985
C	5.310207	-1.190706	-1.576768	C	-1.597783	-5.234555	0.783757
C	4.542965	-0.929902	0.680287	C	-1.098832	-3.831565	2.679359
C	3.473019	-0.191859	0.194138	C	-2.659544	-1.740067	-2.010504
C	4.179130	-0.541847	-2.067875	C	-3.815529	-2.300631	-4.487908
N	2.018855	0.613388	-1.511102	C	-2.037052	-1.319777	-3.188205
S	1.730053	1.060427	-3.045758	C	-3.876872	-2.429278	-2.080596
O	1.855275	-0.026349	-4.037256	C	-4.446134	-2.715551	-3.315587
O	0.448245	1.785523	-3.048348	C	-2.615934	-1.599142	-4.424086
C	2.989108	2.264540	-3.449343	C	-1.399076	3.067247	0.308723
Pd	0.128189	-0.222720	-0.673303	C	-3.114532	5.116826	-0.497915
C	4.564328	-1.319605	2.133501	C	-1.814208	4.040089	1.225699
C	4.049696	-2.748271	2.369107	C	-1.820027	3.150638	-1.021406
C	2.536449	-2.952099	2.218754	C	-2.674555	4.174812	-1.423236
C	1.975577	-2.780436	0.880127	C	-2.679894	5.051986	0.825329
C	1.437885	-2.555941	-0.191884	C	1.302323	2.756075	1.034065
C	0.772948	-2.122630	-1.384836	C	3.638629	4.282897	1.249831
P	-1.938720	-1.291044	-0.388796	C	1.938137	2.904031	2.268645
P	-0.209084	1.746978	0.747593	C	1.837184	3.399821	-0.089476
C	-3.363239	-0.416465	0.377739	C	2.995655	4.159336	0.018879
C	-5.544165	1.012538	1.397145	C	3.103989	3.660979	2.372921
C	-4.007905	-0.845839	1.540006	H	7.329161	-1.552147	0.964382
C	-3.836148	0.725702	-0.279541	H	7.394172	-2.391843	-0.593837
C	-4.914048	1.440670	0.229577	H	6.500512	-3.093518	0.761981
C	-5.094824	-0.134587	2.043496	H	6.046635	-1.569201	-2.288404
C	-1.760825	-2.832485	0.572393	H	2.725652	0.184753	0.895434
				H	4.027682	-0.478284	-3.143294
				H	2.875649	3.135372	-2.796496
				H	2.833997	2.556358	-4.493906
				H	3.988290	1.833361	-3.332904
				H	3.948039	-0.617065	2.718911
				H	5.585279	-1.253132	2.538676
				H	4.309764	-3.045258	3.395316
				H	4.572944	-3.448823	1.700982

H	2.015144	-2.255695	2.903029
H	2.287263	-3.959811	2.587758
H	1.436459	-1.891658	-2.226520
H	-0.029165	-2.792721	-1.716639
H	-6.390997	1.568760	1.795939
H	-3.671998	-1.740121	2.062557
H	-3.361597	1.054638	-1.204769
H	-5.268682	2.328538	-0.292727
H	-5.589542	-0.482379	2.949287
H	-0.994970	-5.985950	2.710104
H	-1.231553	-1.715092	2.345637
H	-2.178988	-4.228847	-1.026386
H	-1.685286	-6.223877	0.337530
H	-0.791375	-3.712627	3.718333
H	-4.266939	-2.520953	-5.454045
H	-1.097653	-0.765024	-3.130692
H	-4.382794	-2.741232	-1.165545
H	-5.388629	-3.258419	-3.364130
H	-2.126721	-1.265554	-5.337818
H	-3.788897	5.913142	-0.809376
H	-1.456684	4.010468	2.255880
H	-1.457619	2.417608	-1.745111
H	-2.997832	4.234593	-2.461420
H	-3.008945	5.799272	1.545713
H	4.551086	4.871435	1.332539
H	1.530979	2.431994	3.161479
H	1.340541	3.296799	-1.055886
H	3.401253	4.657169	-0.861305
H	3.590780	3.766410	3.341422
C	-0.658184	1.110637	2.406980
C	-1.266485	-0.103996	4.863569
C	-1.904164	1.307553	3.007438
C	0.268935	0.267572	3.041814
C	-0.024414	-0.319250	4.267034
C	-2.204420	0.701206	4.226784
H	-2.657465	1.930357	2.525416

H	1.231489	0.058353	2.569279
H	0.714462	-0.957884	4.750284
H	-3.183900	0.862110	4.675769
H	-1.502532	-0.569614	5.819062

TS3_{Pd}



Energy (E) = -3346.46523775 a.u.

Gibbs free energy (G) = -3345.72608175 a.u.

Imaginary frequency = -344.0894 cm⁻¹

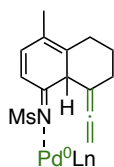
Charge = 0, Spin = 1

C	7.114083	-2.120208	0.743244
C	5.732647	-1.776880	0.263127
C	3.174759	-1.140400	-0.845828
C	5.121958	-2.575886	-0.731257
C	5.020750	-0.706605	0.764610
C	3.645320	-0.461946	0.359235
C	3.883492	-2.291155	-1.262554
N	2.041899	-0.640630	-1.388803
S	1.523076	-1.208512	-2.854815
O	1.344480	-2.669854	-2.917513
O	0.363899	-0.393029	-3.235679
C	2.834384	-0.760780	-3.981078
Pd	0.037669	-0.662133	-0.116750
C	5.492192	0.046549	1.962390
C	4.856718	-0.641491	3.172892
C	3.342299	-0.611365	3.065335
C	2.715284	-1.112408	1.788856
C	1.630567	-1.769150	1.589877
C	0.592879	-2.491974	1.047159
P	-2.302765	-1.126237	0.137394
P	0.052868	1.835430	-0.072214
C	-3.548778	0.207098	-0.085125

C	-5.314272	2.338347	-0.523172	H	2.494418	-1.028705	-4.987583
C	-4.396590	0.646417	0.935957	H	3.755868	-1.300123	-3.743121
C	-3.602158	0.844325	-1.331006	H	5.155762	1.095316	1.923599
C	-4.478622	1.901189	-1.549894	H	6.585923	0.049142	2.045405
C	-5.273874	1.706399	0.716228	H	5.156912	-0.138983	4.102639
C	-2.745087	-1.787415	1.792638	H	5.215991	-1.680684	3.231513
C	-3.400528	-2.596883	4.390491	H	3.024836	0.444178	3.173334
C	-2.166180	-1.158732	2.902457	H	2.883226	-1.153177	3.902898
C	-3.645900	-2.834828	1.999353	H	0.860326	-3.437976	0.553443
C	-3.968412	-3.238252	3.293298	H	-0.359668	-2.555502	1.578620
C	-2.498411	-1.553268	4.193621	H	-5.998679	3.168275	-0.692120
C	-2.884870	-2.403134	-1.046287	H	-4.376311	0.166220	1.914427
C	-3.669799	-4.380358	-2.861737	H	-2.949153	0.506556	-2.138685
C	-1.930534	-3.215845	-1.665144	H	-4.506757	2.387624	-2.524460
C	-4.239548	-2.585492	-1.352536	H	-5.928165	2.038164	1.521545
C	-4.628246	-3.570958	-2.253709	H	-3.657497	-2.913252	5.400251
C	-2.321397	-4.201819	-2.567511	H	-1.448199	-0.348529	2.750553
C	-0.817729	2.980153	-1.218101	H	-4.105021	-3.341022	1.150319
C	-2.012630	4.666770	-3.101131	H	-4.670227	-4.057450	3.442701
C	-1.138557	4.300441	-0.881436	H	-2.045513	-1.048665	5.046645
C	-1.074546	2.523275	-2.514195	H	-3.976943	-5.146718	-3.571873
C	-1.662976	3.366984	-3.454171	H	-0.871248	-3.055095	-1.454171
C	-1.747419	5.133464	-1.814254	H	-4.995325	-1.953540	-0.883857
C	1.731309	2.591802	-0.130096	H	-5.683717	-3.705937	-2.485539
C	4.354366	3.538845	-0.431777	H	-1.566816	-4.822233	-3.049545
C	2.388590	3.210137	0.936939	H	-2.483598	5.323425	-3.831298
C	2.400941	2.469914	-1.356903	H	-0.909199	4.683441	0.113854
C	3.699310	2.940324	-1.507622	H	-0.794808	1.504074	-2.787558
C	3.693128	3.680187	0.784614	H	-1.854919	3.003691	-4.463003
H	7.820639	-1.290739	0.598295	H	-2.004272	6.155757	-1.540164
H	7.509786	-2.986105	0.198254	H	5.374561	3.902359	-0.545306
H	7.133530	-2.369086	1.814236	H	1.887054	3.338303	1.895351
H	5.669579	-3.441485	-1.107909	H	1.898097	1.989875	-2.197267
H	3.322249	0.584558	0.434431	H	4.204657	2.834737	-2.467090
H	3.478001	-2.926473	-2.045669	H	4.190396	4.164106	1.624405
H	2.997487	0.320236	-3.916113	C	-0.599982	2.187367	1.603867

C	-1.648815	2.344909	4.207047
C	-1.882622	2.698975	1.826929
C	0.132699	1.718836	2.706512
C	-0.376921	1.813745	3.996428
C	-2.401446	2.774379	3.118652
H	-2.495449	3.033294	0.989556
H	1.107778	1.253956	2.551053
H	0.215863	1.454843	4.837193
H	-3.405445	3.170800	3.268170
H	-2.054851	2.410852	5.215265

INT3_{Pd}



Energy (E) = -3346.50704276 a.u.

Gibbs free energy (G) = -3345.76710776 a.u.

Charge = 0, Spin = 1

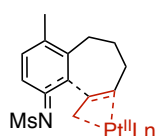
C	-5.954913	-2.336095	-1.743740
C	-4.697617	-2.212616	-0.930887
C	-2.451263	-1.872962	0.870685
C	-4.723044	-2.583719	0.458667
C	-3.528435	-1.749861	-1.442492
C	-2.286752	-1.689834	-0.609086
C	-3.679760	-2.442104	1.326879
N	-1.421246	-1.455533	1.578276
S	-1.422862	-1.549672	3.253750
O	-1.906455	-2.850152	3.730317
O	-0.091846	-1.124988	3.683015
C	-2.572880	-0.280276	3.738347
Pd	0.193557	-0.001239	0.590542
C	-3.304002	-1.396100	-2.874675
C	-2.333491	-2.409480	-3.493698
C	-1.037938	-2.466646	-2.690474
C	-1.300562	-2.700437	-1.224015

C	-0.743556	-3.659291	-0.528933
C	-0.152302	-4.583973	0.179193
P	2.389089	-0.610018	0.042897
P	-0.789263	2.056239	0.011768
C	3.543989	0.804421	-0.227100
C	5.240944	3.026220	-0.456494
C	4.553930	0.831875	-1.194910
C	3.397386	1.907718	0.621556
C	4.244707	3.006706	0.516495
C	5.391405	1.938432	-1.312801
C	2.512663	-1.559785	-1.530793
C	2.493346	-2.980476	-3.953165
C	2.282382	-0.901712	-2.746718
C	2.715910	-2.943511	-1.546963
C	2.700746	-3.648219	-2.749346
C	2.286568	-1.601707	-3.948000
C	3.356487	-1.688584	1.185456
C	4.687140	-3.475700	2.878581
C	2.639895	-2.467901	2.098398
C	4.749478	-1.809505	1.133481
C	5.410790	-2.695271	1.978076
C	3.301308	-3.363254	2.936884
C	-0.952278	3.309610	1.345748
C	-1.142468	5.154051	3.438153
C	-1.653256	4.508394	1.169995
C	-0.349309	3.046694	2.578974
C	-0.442549	3.965592	3.622374
C	-1.747714	5.425119	2.211216
C	-2.484385	2.078129	-0.715925
C	-5.103294	1.904874	-1.707842
C	-2.825776	2.683916	-1.928929
C	-3.477206	1.392384	-0.001907
C	-4.777152	1.310087	-0.489661
C	-4.126334	2.592866	-2.422458
H	-6.308219	-1.355991	-2.096224
H	-6.762747	-2.781787	-1.151083

C	-2.828196	-3.863666	2.571917	H	-4.777809	-0.188778	3.351898
H	-3.160578	-3.815417	0.448995	H	-6.124540	2.203839	0.038235
H	-0.267368	-1.015790	1.980442	H	-6.638531	0.786864	2.014987
H	-0.606930	-1.917200	4.263507	C	-1.241697	3.318016	-0.400033
H	-3.533714	-4.676920	2.733109	C	-1.306652	5.646700	-1.943420
H	-2.274439	-3.722479	4.649946	C	-1.022333	4.562190	0.194799
C	-3.052245	-1.140561	-1.324456	C	-1.492713	3.249280	-1.776197
C	-5.391381	-0.301472	-2.605733	C	-1.533863	4.409092	-2.542217
C	-2.986264	-0.433804	-2.533683	C	-1.049779	5.720660	-0.577729
C	-4.299701	-1.417911	-0.762624	H	-0.808090	4.635730	1.260131
C	-5.463136	-0.997333	-1.403536	H	-1.653515	2.278617	-2.250150
C	-4.149405	-0.020365	-3.172517	H	-1.734226	4.345214	-3.610401
H	-2.012997	-0.210162	-2.977008	H	-0.865831	6.684999	-0.106952
H	-4.377764	-1.944212	0.187043	H	-1.326308	6.554330	-2.544385
H	-6.430340	-1.209193	-0.949775	C	-0.358750	2.073060	2.122001
H	-4.085516	0.525905	-4.112118	C	0.978758	2.490239	4.539597
H	-6.303415	0.027559	-3.101127	C	-0.930853	2.879777	3.114162
C	-0.940579	-3.119682	-1.524488	C	0.880087	1.470487	2.359764
C	-0.024349	-5.394534	-2.853927	C	1.546207	1.675352	3.564661
C	0.214436	-3.775539	-1.082417	C	-0.258457	3.091520	4.313089
C	-1.637500	-3.610859	-2.629280	H	-1.907517	3.338212	2.955230
C	-1.175899	-4.748272	-3.291090	H	1.317744	0.816496	1.601153
C	0.670076	-4.905899	-1.747638	H	2.503428	1.184311	3.737388
H	0.781608	-3.402454	-0.226202	H	-0.707143	3.722376	5.078521
H	-2.543886	-3.115874	-2.977121	H	1.495672	2.651777	5.484201
H	-1.724274	-5.128451	-4.151627	C	2.039901	3.029893	-0.988046
H	1.575259	-5.401211	-1.399670	H	1.274276	3.633342	-1.500325
H	0.334082	-6.280515	-3.375868	H	1.884375	3.211582	0.089002
C	-2.946559	1.474507	1.011455	C	3.432436	3.530404	-1.400238
C	-5.604065	0.978231	1.733992	H	3.368220	4.625043	-1.477998
C	-3.995301	2.018242	0.264057	H	3.670242	3.158344	-2.408726
C	-3.243000	0.681118	2.126872	C	4.562032	3.182165	-0.423511
C	-4.563837	0.431105	2.482201	H	4.280200	3.548144	0.576382
C	-5.316787	1.771962	0.627427	H	5.459285	3.743953	-0.722348
H	-3.788770	2.639617	-0.607042	C	4.845727	1.706915	-0.365583
H	-2.439546	0.261099	2.730818	C	5.029297	-1.082039	-0.386806

C	5.672816	1.086261	-1.323520	C	-1.048778	-2.717686	1.012164
C	4.178835	0.934781	0.575694	C	-1.259828	-3.986009	3.490409
C	4.193962	-0.475759	0.575058	C	-1.461871	-4.054245	1.087677
C	5.750433	-0.305261	-1.290725	C	-0.703068	-2.039633	2.183364
H	3.539101	1.432817	1.309033	C	-0.810092	-2.671282	3.419899
H	6.388116	-0.810834	-2.019944	C	-1.579551	-4.679122	2.323669
H	5.080426	-2.165536	-0.466842	H	-1.683798	-4.611804	0.176666
C	6.442751	1.872158	-2.345453	H	-0.346396	-1.009054	2.120491
H	7.149527	2.579123	-1.884643	H	-0.538472	-2.133889	4.327057
H	5.792069	2.468643	-3.002647	H	-1.911649	-5.714556	2.376606
H	7.027206	1.202258	-2.989698	H	-1.348587	-4.480096	4.456638
N	3.357734	-1.091224	1.496997	C	-2.452548	-1.919655	-1.484908
S	3.208173	-2.678545	1.521700	C	-4.780833	-1.924846	-3.035280
O	2.137858	-3.023374	2.470739	C	-2.533143	-1.146328	-2.651366
O	3.094232	-3.315366	0.184081	C	-3.553226	-2.685877	-1.098063
C	4.715547	-3.345354	2.230022	C	-4.712247	-2.684428	-1.871546
H	4.636758	-4.438105	2.253958	C	-3.688225	-1.152426	-3.424936
H	4.826291	-2.956558	3.247805	H	-1.676231	-0.541288	-2.956924
H	5.580194	-3.051680	1.624299	H	-3.521605	-3.281796	-0.187103

TS1_{Pt}



Energy (E) = -3337.95473732 a.u.

Gibbs free energy (G) = -3337.21233432 a.u.

Imaginary frequency = -502.8535 cm⁻¹

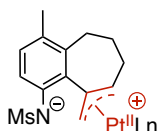
Charge = 0, Spin = 1

C	2.132505	1.188875	-0.693332	H	1.745037	-2.982345	0.008809
C	2.003604	-0.150970	-1.185361	H	-1.129803	-3.353074	-3.196574
C	1.186781	2.092462	-0.627995	H	0.393117	-4.900697	-4.363728
H	1.990228	-0.275273	-2.273410	H	3.251231	-4.504310	-1.164034
H	2.530890	-0.952388	-0.663281	H	2.590330	-5.490581	-3.365597
Pt	-0.009499	0.312012	-0.471802	C	-3.473575	0.552251	0.736518
P	-0.856612	-1.866421	-0.592224	C	-5.860297	-0.859753	1.110539
P	-1.869739	1.407012	0.489697	C	-4.541357	0.724476	-0.148224

H	2.429906	-1.012477	0.405555	H	3.390116	-5.293753	-2.358947
Pt	-0.048182	0.192035	0.036826	C	-3.753264	0.496842	0.150347
P	-0.865048	-1.993417	-0.419916	C	-6.145642	-0.869762	-0.359105
P	-2.130410	1.299881	0.468567	C	-4.475078	0.743555	-1.021048
C	-1.478363	-2.953786	1.012657	C	-4.245460	-0.443798	1.064690
C	-2.354880	-4.365313	3.260030	C	-5.433048	-1.121326	0.811736
C	-1.758154	-4.323820	0.923212	C	-5.664579	0.063312	-1.272479
C	-1.613214	-2.309306	2.244766	H	-4.112867	1.471491	-1.747149
C	-2.053777	-3.010987	3.364564	H	-3.702735	-0.644857	1.988650
C	-2.202593	-5.022414	2.039868	H	-5.803917	-1.846577	1.534742
H	-1.619919	-4.848815	-0.023051	H	-6.215753	0.266315	-2.189863
H	-1.363126	-1.248958	2.323951	H	-7.075267	-1.400858	-0.558313
H	-2.155287	-2.498335	4.319787	C	-2.220526	2.833549	-0.540933
H	-2.423607	-6.085589	1.960359	C	-2.231723	5.115838	-2.161300
H	-2.698956	-4.915957	4.134183	C	-2.725685	4.042745	-0.055487
C	-2.166444	-2.057368	-1.709781	C	-1.726106	2.779389	-1.849710
C	-4.017628	-2.065401	-3.808659	C	-1.740812	3.911177	-2.659076
C	-1.994573	-1.212426	-2.815074	C	-2.723198	5.178987	-0.860317
C	-3.283536	-2.894076	-1.661334	H	-3.106486	4.111672	0.962974
C	-4.206465	-2.892110	-2.705070	H	-1.316452	1.842163	-2.232232
C	-2.908620	-1.223491	-3.863321	H	-1.355105	3.854227	-3.675844
H	-1.127625	-0.548183	-2.854295	H	-3.106702	6.118751	-0.465961
H	-3.450269	-3.544171	-0.803356	H	-2.229514	6.006537	-2.787650
H	-5.078900	-3.542068	-2.651817	C	-2.291894	1.863627	2.207079
H	-2.758174	-0.568454	-4.720054	C	-2.450624	2.739587	4.860118
H	-4.739228	-2.070617	-4.624214	C	-3.509971	2.311315	2.735269
C	0.440737	-3.105850	-1.080095	C	-1.159097	1.853470	3.027190
C	2.564798	-4.680321	-2.000789	C	-1.237747	2.290879	4.346885
C	1.435004	-3.546600	-0.196622	C	-3.586672	2.748764	4.053127
C	0.525368	-3.460021	-2.427863	H	-4.406238	2.316006	2.114098
C	1.583875	-4.243605	-2.884502	H	-0.209843	1.493450	2.625399
C	2.487269	-4.330795	-0.653482	H	-0.348805	2.274971	4.975443
H	1.384328	-3.274729	0.859380	H	-4.538406	3.095751	4.452319
H	-0.238387	-3.132847	-3.132776	H	-2.514127	3.078781	5.892895
H	1.634804	-4.516692	-3.937545	C	1.051375	3.312451	0.479582
H	3.251247	-4.668777	0.044817	H	0.000767	3.595607	0.637589

H	1.596182	3.631871	1.388899	C	-4.877080	-2.385472	1.935663
C	1.603963	4.089010	-0.719148	C	-5.264805	-1.525692	0.926023
H	1.281916	5.139496	-0.657505	C	-4.337951	-1.033063	-0.023096
H	1.171534	3.678897	-1.647540	C	-2.979276	-1.466619	0.128751
C	3.135530	4.080093	-0.817421	C	-2.605371	-2.342102	1.173720
H	3.531097	4.528909	0.110060	C	-3.555945	-2.815766	2.088597
H	3.437758	4.741812	-1.639689	C	-3.201351	-3.754029	3.208094
C	3.794999	2.744194	-0.987449	C	-1.156347	-2.703737	1.346234
C	5.325621	0.322719	-1.031481	C	-0.604082	-3.681716	0.311623
C	4.370132	2.330951	-2.153242	C	-0.950290	-3.333406	-1.137989
C	3.775775	1.830301	0.190888	C	-1.013322	-1.867535	-1.476424
C	4.768522	0.713621	0.224156	C	-2.012968	-1.021453	-0.899242
C	5.104114	1.097220	-2.136094	C	-1.869780	0.347254	-1.261965
H	3.829606	2.396933	1.132276	Pt	0.116745	-0.184621	-0.532613
H	5.555074	0.778428	-3.078302	N	-4.653855	-0.216219	-1.077465
H	5.934604	-0.573208	-1.110670	C	-5.912337	1.389126	-2.664057
C	4.314272	3.124891	-3.428517	S	-6.135154	0.385460	-1.210947
H	4.967317	4.009478	-3.396366	O	-7.170793	-0.617656	-1.547607
H	3.299072	3.480527	-3.648940	O	-6.508726	1.304759	-0.112919
H	4.640929	2.514067	-4.279147	P	2.299860	-1.124149	-0.468147
N	4.930996	0.181230	1.416266	C	3.519486	0.081648	-1.133740
S	5.825313	-1.200100	1.633499	C	3.067522	0.996025	-2.092610
O	5.606232	-1.601071	3.022645	C	3.920438	1.969200	-2.604235
O	5.582911	-2.208416	0.592666	C	5.238470	2.039279	-2.160834
C	7.511557	-0.644966	1.493668	C	5.699442	1.128801	-1.213012
H	8.161562	-1.501101	1.706311	C	4.847101	0.154162	-0.702180
H	7.683074	0.146996	2.229594	C	2.928172	-1.662806	1.158667
H	7.703014	-0.272870	0.481791	C	4.123063	-2.379182	1.316956

CP1B_{Pt}



Energy (E) = -3338.03388271 a.u.

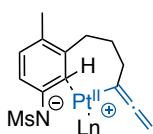
Gibbs free energy (G) = -3337.28685471 a.u.

Charge = 0, Spin = 1

C	4.565117	-2.731618	2.587176
C	3.820345	-2.378719	3.711038
C	2.628309	-1.676862	3.563581
C	2.183247	-1.324010	2.292564
C	2.492737	-2.567940	-1.590010
C	2.396899	-2.343919	-2.969057
C	2.440580	-3.407846	-3.862613
C	2.576902	-4.711969	-3.390952

C	2.671015	-4.943714	-2.022452	C	1.285106	5.419443	-2.408062
C	2.627908	-3.878884	-1.124885	C	1.685717	5.525504	-1.078314
H	-5.631072	-2.746101	2.638684	H	0.319911	4.182944	-3.888350
H	-6.310837	-1.236556	0.849559	C	0.636801	4.269189	-2.850359
H	-0.730148	-1.611108	-2.504981	C	1.444141	4.482200	-0.190111
H	-4.108542	-4.085591	3.729703	H	2.098859	1.849720	5.187098
H	-2.547648	-3.290968	3.962853	H	1.754606	4.577064	0.850388
H	-2.681918	-4.656354	2.853025	C	2.375704	1.925862	4.136689
H	-0.975692	-3.110944	2.349116	H	0.335082	1.883273	3.467485
H	-0.561288	-1.776640	1.289995	C	0.403184	3.220389	-1.966457
H	-0.971076	-4.697937	0.523965	C	0.807764	3.317109	-0.631315
H	0.489820	-3.715081	0.434603	C	1.379404	1.947344	3.163660
H	-1.941556	-3.757659	-1.376335	H	4.493374	1.978071	4.532427
H	-0.240279	-3.834731	-1.810655	C	3.716312	2.000556	3.770040
H	-1.603743	0.583511	-2.297827	H	-0.087088	2.312397	-2.318749
H	-2.479107	1.097403	-0.760285	C	1.717195	2.047342	1.810960
H	-6.869338	1.877740	-2.878448	C	4.060037	2.112205	2.424473
H	-5.620046	0.755922	-3.507640	P	0.450122	1.924568	0.493901
H	-5.141754	2.143756	-2.475049	C	3.067681	2.139471	1.451196
H	2.027215	0.961181	-2.422427	H	-1.246092	4.391775	0.574710
H	3.547956	2.680632	-3.340585	H	5.105742	2.182022	2.126744
H	5.905964	2.806167	-2.550496	C	-1.747132	3.601934	1.133839
H	6.728094	1.181031	-0.859696	H	3.348157	2.239952	0.403191
H	5.221506	-0.527725	0.059247	C	-1.133014	2.360416	1.307708
H	4.709213	-2.671750	0.445658	C	-3.018869	3.831462	1.656539
H	5.494711	-3.286905	2.699422	H	-3.495550	4.798623	1.505075
H	4.170079	-2.657142	4.703848	C	-1.801918	1.359068	2.024076
H	2.039819	-1.401931	4.437802	H	-1.336492	0.378637	2.147248
H	1.250094	-0.770946	2.175887	C	-3.681586	2.828482	2.356238
H	2.283750	-1.329932	-3.354885	C	-3.066858	1.591711	2.548877
H	2.368373	-3.216496	-4.932073	H	-4.682635	3.005381	2.746312
H	2.610494	-5.545593	-4.090483	H	-3.581642	0.799488	3.091498
H	2.779972	-5.959137	-1.644768				
H	2.701303	-4.081247	-0.057123				
H	1.478226	6.236638	-3.101139				
H	2.187892	6.425906	-0.728499				

CP2A_{Pt}



Energy (E) = -3337.96841183 a.u.

Gibbs free energy (G) = -3337.22109583 a.u.

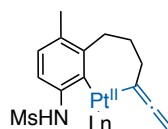
Charge = 0, Spin = 1

C	1.646826	5.078846	0.260689
C	1.372252	4.276582	-0.843482
C	0.606814	3.124043	-0.691440
C	-2.629845	2.094629	0.318126
C	-3.760791	1.640874	1.006163
C	-4.989194	2.270860	0.831903
C	-5.108919	3.348678	-0.042196
C	-3.993657	3.788880	-0.749857
C	-2.761408	3.165704	-0.570858
H	-4.668961	1.085624	-2.059560
H	-4.567572	-0.705557	-0.429660
H	-2.066478	2.411246	-4.065641
H	-3.800254	2.450061	-3.706905
H	-3.194704	1.473014	-5.050177
H	-1.315857	0.269520	-5.141960
H	-0.758447	-1.329528	-4.670959
H	0.532129	1.125133	-3.414457
H	0.951820	0.648486	-5.058416
H	2.538044	-0.276452	-3.450655
H	1.722208	-1.526690	-4.387117
H	1.007060	-4.817248	-2.263235
H	2.651140	-4.370105	-1.528404
H	-5.558723	-4.066421	0.865874
H	-4.471612	-4.633272	-0.444436
H	-5.335019	-3.067711	-0.605824
H	-1.698936	2.497721	3.263044
H	-1.813334	1.506497	5.510775
H	-1.472180	-0.934612	5.825006
H	-1.064004	-2.389592	3.842035
H	-0.876498	-1.382420	1.594074
H	0.006173	3.320347	2.651559
H	1.362158	5.341203	2.381386
H	2.251262	5.977389	0.147816
H	1.758105	4.541980	-1.826891
H	0.397617	2.496733	-1.562055
H	-3.692778	0.773278	1.663089
C	-3.806468	0.414854	-2.080994
C	-3.759148	-0.601219	-1.148186
C	-2.656123	-1.487781	-1.115603
C	-1.630008	-1.258569	-2.113133
C	-1.773666	-0.262601	-3.135722
C	-2.826456	0.643893	-3.066675
C	-2.977260	1.794907	-4.020634
C	-0.844838	-0.286684	-4.322065
C	0.570510	0.263114	-4.101482
C	1.566843	-0.774575	-3.594920
C	1.188551	-1.489577	-2.313359
C	1.444982	-2.756368	-2.147486
C	1.711592	-4.032793	-1.976226
Pt	0.119980	-0.358058	-0.916398
H	-1.088978	-2.163190	-2.393226
N	-2.454162	-2.558547	-0.312452
C	-4.846432	-3.756175	0.093005
S	-3.473710	-2.932984	0.888770
O	-2.799496	-3.941737	1.716839
O	-4.045085	-1.772227	1.600181
P	-0.995630	1.274225	0.575204
C	-1.178393	0.635328	2.279996
C	-1.495791	1.435048	3.387305
C	-1.584877	0.872888	4.655253
C	-1.400122	-0.499045	4.829536
C	-1.160358	-1.310991	3.726838
C	-1.054211	-0.743666	2.459475
C	0.095626	2.759556	0.561635
C	0.370414	3.577643	1.660229
C	1.145256	4.725020	1.509715

H	-5.858868	1.912970	1.381409
H	-6.070299	3.843000	-0.173601
H	-4.076850	4.627082	-1.440419
H	-1.897879	3.531943	-1.126594
H	6.391624	0.559404	-3.553091
H	4.684013	2.315949	-3.113977
C	5.602639	0.385182	-2.823410
C	4.649155	1.369936	-2.576288
C	5.537691	-0.826366	-2.141692
C	3.633636	1.138287	-1.654976
H	6.272553	-1.605178	-2.338616
C	4.535835	-1.051648	-1.200840
C	3.579800	-0.066873	-0.942442
H	4.499870	-2.006415	-0.677618
P	2.191209	-0.307686	0.227595
H	4.441299	-1.441382	1.743845
C	2.440229	-1.918278	1.064128
C	3.635367	-2.176509	1.749672
C	1.409253	-2.858795	1.115673
H	0.476557	-2.669077	0.583736
C	3.797969	-3.364542	2.452107
H	4.732567	-3.558389	2.975729
C	1.566486	-4.040580	1.835305
C	2.761528	-4.296016	2.499394
H	0.747493	-4.757530	1.873992
H	2.887084	-5.220408	3.061055
H	3.953790	2.134924	0.529777
H	4.500674	3.534345	2.463291
C	3.490415	1.909391	1.487997
C	3.805562	2.705045	2.586823
C	2.604891	0.835394	1.620676
C	3.239747	2.444405	3.830522
H	3.487829	3.068946	4.687250
C	2.054927	0.569776	2.882362
C	2.363336	1.371447	3.975259
H	1.387444	-0.279394	3.023356

H	1.919535	1.147614	4.944638
H	2.870199	1.902555	-1.496389

CP2B_{Pt}



Energy (E) = -3337.98712116 a.u.

Gibbs free energy (G) = -3337.23989916 a.u.

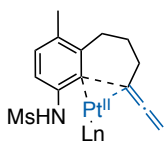
Charge = 0, Spin = 1

C	-4.697929	-1.644973	-1.493038
C	-4.243298	-1.714470	-0.182151
C	-2.904001	-1.445940	0.082226
C	-2.000882	-1.115334	-0.948369
C	-2.455258	-1.168753	-2.275827
C	-3.828540	-1.386345	-2.548615
C	-4.382702	-1.327934	-3.944011
C	-1.542276	-0.983601	-3.474290
C	-0.062722	-1.371145	-3.387319
C	0.255441	-2.671371	-2.650228
C	0.241985	-2.561562	-1.132641
C	0.345931	-3.597684	-0.349120
C	0.471784	-4.626655	0.464901
Pt	-0.049779	-0.612338	-0.425883
N	-2.377005	-1.544049	1.401951
C	-3.904227	-2.938072	3.135120
S	-3.211096	-1.334375	2.828272
O	-2.176086	-1.088451	3.830151
O	-4.309452	-0.380766	2.676722
P	-0.648748	1.685995	-0.088040
C	-0.814496	2.338937	1.611086
C	-1.301655	3.631574	1.851029
C	-1.423250	4.103075	3.152133
C	-1.077775	3.283696	4.226948
C	-0.622787	1.989948	3.998647
C	-0.495113	1.518248	2.693611

C	0.516747	2.799580	-0.964199	H	2.061578	2.936939	-4.001771
C	1.069256	3.949263	-0.394508	H	0.481289	1.537542	-2.720738
C	1.973474	4.727288	-1.114572	H	-3.323350	1.307986	0.927820
C	2.329617	4.372102	-2.411774	H	-5.567981	1.592947	-0.032514
C	1.785572	3.226545	-2.988800	H	-5.843359	2.532071	-2.324865
C	0.893237	2.441195	-2.266371	H	-3.835647	3.200713	-3.629730
C	-2.289805	2.090494	-0.808296	H	-1.581612	2.916647	-2.678544
C	-3.425976	1.728731	-0.073754	H	5.020151	-2.968057	-4.205698
C	-4.695745	1.888699	-0.615311	H	3.930555	-0.747046	-4.474549
C	-4.848608	2.410934	-1.898638	C	4.529501	-2.493618	-3.357372
C	-3.724761	2.781698	-2.630608	C	3.920224	-1.249456	-3.508483
C	-2.449740	2.620997	-2.090095	C	4.501865	-3.130734	-2.120529
H	-5.755250	-1.813771	-1.701683	C	3.284747	-0.649828	-2.426478
H	-4.947766	-1.937826	0.616873	H	4.968387	-4.106922	-1.997526
H	-4.124502	-0.387791	-4.454265	C	3.877413	-2.525767	-1.031948
H	-5.477563	-1.402520	-3.925680	C	3.270247	-1.274951	-1.172074
H	-4.011974	-2.142846	-4.583985	H	3.857929	-3.042347	-0.072552
H	-1.606517	0.063837	-3.825847	P	2.291838	-0.501172	0.170646
H	-1.969981	-1.575007	-4.297345	H	4.802886	-1.148802	1.585344
H	0.533737	-0.563992	-2.935695	C	2.665140	-1.470048	1.680650
H	0.301392	-1.458497	-4.423421	C	3.980971	-1.597974	2.145158
H	1.259527	-3.005520	-2.960754	C	1.623100	-2.031808	2.420049
H	-0.437453	-3.463629	-2.981442	H	0.597750	-1.930309	2.062632
H	-0.389918	-5.190392	0.832367	C	4.245017	-2.293563	3.318473
H	1.451365	-4.969927	0.812484	H	5.270681	-2.392242	3.670313
H	-4.477124	-2.877143	4.067046	C	1.887301	-2.722909	3.600800
H	-3.083420	-3.654594	3.238039	C	3.197389	-2.856275	4.047761
H	-4.563092	-3.231069	2.311895	H	1.064936	-3.154483	4.169680
H	-1.588070	4.271010	1.015046	H	3.406509	-3.396311	4.969975
H	-1.794563	5.111017	3.329998	H	4.471468	1.170051	-1.160807
H	-1.177172	3.654376	5.245996	H	5.526907	3.286844	-0.489012
H	-0.375456	1.337949	4.834378	C	4.160218	1.647272	-0.232770
H	-0.146891	0.499062	2.515033	C	4.762600	2.845475	0.149290
H	0.810847	4.240602	0.622436	C	3.176762	1.066339	0.570933
H	2.403528	5.614779	-0.652078	C	4.396729	3.471819	1.336382
H	3.035957	4.983056	-2.971612	H	4.870347	4.407497	1.629632

C	2.823503	1.699074	1.769950
C	3.424950	2.892306	2.150095
H	2.073050	1.250301	2.421332
H	3.132289	3.368770	3.085166
H	2.788418	0.313392	-2.562646
H	-1.420605	-1.181382	1.481727

TS2_{Pt}



Energy (E) = -3337.95235313 a.u.

Gibbs free energy (G) = -3337.20932113 a.u.

Imaginary frequency = -290.8598 cm⁻¹

Charge = 0, Spin = 1

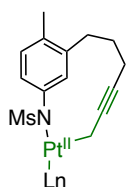
C	-4.504127	-1.946817	-1.394421
C	-3.940688	-2.277846	-0.165698
C	-2.581024	-2.130619	0.043937
C	-1.708238	-1.681863	-0.998098
C	-2.306888	-1.400649	-2.261439
C	-3.699736	-1.506773	-2.442407
C	-4.344837	-1.137011	-3.746804
C	-1.482690	-0.983202	-3.457978
C	-0.004014	-1.348194	-3.407404
C	0.222697	-2.632633	-2.632151
C	-0.139142	-2.481023	-1.158049
C	0.250028	-3.446279	-0.330508
C	0.552106	-4.429457	0.483254
Pt	-0.022330	-0.456887	-0.354812
N	-2.044952	-2.487848	1.311108
C	-3.596965	-2.960330	3.484540
S	-2.510397	-1.765822	2.750086
O	-1.300767	-1.706810	3.570377
O	-3.284363	-0.555649	2.492595
P	-0.940010	1.697888	0.028801
C	-1.266304	2.228629	1.752269

C	-2.138676	3.279245	2.063652
C	-2.347448	3.650516	3.387481
C	-1.689139	2.975654	4.414541
C	-0.826496	1.926241	4.114967
C	-0.621161	1.551344	2.789851
C	0.103284	3.034610	-0.683050
C	0.243858	4.298027	-0.103721
C	1.104323	5.238251	-0.665189
C	1.829202	4.929111	-1.812782
C	1.681526	3.678520	-2.409481
C	0.825660	2.738155	-1.845467
C	-2.561287	1.953872	-0.797097
C	-3.706439	1.399248	-0.211604
C	-4.938597	1.494948	-0.850474
C	-5.042073	2.127053	-2.088114
C	-3.905328	2.669662	-2.681509
C	-2.671663	2.586135	-2.039395
H	-5.580374	-2.038586	-1.541874
H	-4.571525	-2.651609	0.640690
H	-4.047508	-0.133606	-4.085385
H	-5.438218	-1.143946	-3.651336
H	-4.080342	-1.832344	-4.557905
H	-1.598168	0.102103	-3.634174
H	-1.919394	-1.462736	-4.347232
H	0.586504	-0.546378	-2.937361
H	0.379266	-1.456422	-4.432579
H	1.274940	-2.942990	-2.706265
H	-0.382100	-3.443372	-3.072448
H	-0.145445	-5.248598	0.693717
H	1.518028	-4.494108	0.997113
H	-3.892338	-2.575661	4.467134
H	-3.057470	-3.906184	3.592913
H	-4.481728	-3.092104	2.853927
H	-2.661125	3.809235	1.266257
H	-3.027731	4.468796	3.618976
H	-1.856721	3.265860	5.450769

S	-1.921663	-3.227878	2.280545	H	-3.056151	-5.079581	3.211929
O	-0.641823	-3.656051	2.841946	H	-4.184959	-3.745681	2.776822
O	-2.228464	-1.805074	2.166085	H	-3.277214	3.739687	1.524443
P	-1.338543	1.935971	0.190379	H	-3.528660	4.474268	3.871039
C	-1.579561	2.463209	1.933058	H	-1.981952	3.622601	5.618741
C	-2.595454	3.359142	2.286765	H	-0.179425	2.025612	5.006849
C	-2.736522	3.775761	3.605676	H	0.073528	1.281518	2.645846
C	-1.867468	3.298361	4.585448	H	-0.454824	4.652415	1.125281
C	-0.856889	2.404960	4.243347	H	0.678341	6.499916	-0.053878
C	-0.713182	1.988776	2.921969	H	1.124928	6.344006	-2.492954
C	-0.663546	3.427367	-0.643675	H	0.415033	4.319518	-3.752071
C	-0.271590	4.571917	0.053850	H	-0.692279	2.449145	-2.573352
C	0.371831	5.615544	-0.610874	H	-3.366182	-0.020925	0.714343
C	0.620922	5.528904	-1.976097	H	-5.778927	-0.168383	0.189606
C	0.224427	4.392971	-2.682404	H	-6.856060	1.548872	-1.249677
C	-0.403298	3.345608	-2.019672	H	-5.506194	3.434376	-2.145124
C	-3.078481	1.821509	-0.386562	H	-3.111916	3.631424	-1.569224
C	-3.836899	0.747895	0.093479	H	4.689796	-3.227895	-4.350050
C	-5.192447	0.660177	-0.205137	H	3.607908	-1.020078	-4.732978
C	-5.795889	1.623206	-1.011633	C	4.306208	-2.654545	-3.507496
C	-5.040182	2.679456	-1.513433	C	3.699530	-1.416974	-3.722824
C	-3.687864	2.784745	-1.195672	C	4.420088	-3.154061	-2.214112
H	-5.699917	-2.275735	-1.307712	C	3.201604	-0.691478	-2.647535
H	-4.568768	-3.563549	0.487480	H	4.895591	-4.118294	-2.039978
H	-4.282770	0.081439	-3.322930	C	3.933702	-2.420395	-1.132601
H	-5.664663	-1.025954	-3.243129	C	3.318564	-1.184784	-1.341466
H	-4.349373	-1.314011	-4.400430	H	4.037886	-2.818519	-0.123000
H	-2.094825	-0.273904	-3.602261	P	2.577585	-0.184222	0.006685
H	-1.955950	-1.808617	-4.438611	H	5.168973	-0.468564	1.487072
H	0.052911	-0.559901	-2.492926	C	3.082307	-1.037263	1.548795
H	0.286665	-0.963787	-4.209894	C	4.396988	-1.017445	2.027782
H	1.338601	-2.725262	-2.791622	C	2.107714	-1.746815	2.258264
H	-0.068126	-3.398034	-3.633084	H	1.077594	-1.767519	1.892528
H	1.339424	-5.444077	-0.038757	C	4.728660	-1.699867	3.193664
H	1.843543	-3.874853	0.818975	H	5.753869	-1.677256	3.560054
H	-3.155699	-3.607231	4.239193	C	2.442660	-2.437130	3.420469

C	3.752575	-2.410771	3.890199
H	1.670977	-2.992481	3.951312
H	4.015970	-2.944174	4.802446
H	5.358574	0.441442	-0.921223
H	6.669877	2.532125	-0.927076
C	4.914388	1.355886	-0.526584
C	5.654610	2.535047	-0.533195
C	3.607737	1.342968	-0.026789
C	5.097726	3.714474	-0.045335
H	5.676042	4.637041	-0.060154
C	3.059167	2.533298	0.465663
C	3.798675	3.711883	0.456629
H	2.037063	2.529796	0.852691
H	3.352363	4.631200	0.834713
H	2.717627	0.272515	-2.821230
H	-1.134318	-4.420237	0.582516

CP3_{Pt}



Energy (E) = -3337.1200242 a.u.

Gibbs free energy (G) = -3336.3732632 a.u.

Charge = 0, Spin = 1

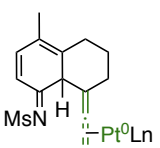
C	6.764715	-2.022588	0.245827
C	5.519787	-1.304745	-0.187645
C	3.199589	0.082307	-1.080079
C	5.321784	-0.993284	-1.531043
C	4.515083	-0.926246	0.726053
C	3.427351	-0.188509	0.278047
C	4.174209	-0.351120	-1.991068
N	1.977522	0.709736	-1.396108
S	1.735756	1.286669	-2.906499
O	1.872420	0.274023	-3.969972
O	0.469858	2.035334	-2.888803

C	3.025873	2.493723	-3.174814
Pt	0.115965	-0.186972	-0.641703
C	4.530207	-1.426003	2.145257
C	4.096339	-2.896163	2.261471
C	2.599617	-3.174913	2.072161
C	2.043395	-2.912992	0.744538
C	1.500152	-2.590158	-0.297338
C	0.820582	-2.036207	-1.445927
P	-1.891886	-1.298218	-0.369948
P	-0.263906	1.720919	0.806229
C	-3.328830	-0.471628	0.424274
C	-5.543127	0.883644	1.470299
C	-3.953955	-0.931949	1.585085
C	-3.840508	0.660587	-0.220443
C	-4.933569	1.340811	0.303057
C	-5.057756	-0.256895	2.102020
C	-1.684134	-2.871519	0.533617
C	-1.122313	-5.190583	1.992197
C	-1.291496	-2.791083	1.875483
C	-1.787157	-4.124989	-0.072731
C	-1.500257	-5.277905	0.655884
C	-1.025091	-3.942402	2.605348
C	-2.618247	-1.707619	-2.001326
C	-3.816889	-2.224830	-4.469705
C	-2.032436	-1.239841	-3.180132
C	-3.821318	-2.422164	-2.066710
C	-4.411309	-2.687317	-3.296574
C	-2.632537	-1.497697	-4.410474
C	-1.486461	3.023366	0.404430
C	-3.248742	5.063435	-0.322197
C	-1.907480	3.962444	1.353459
C	-1.922225	3.139145	-0.918247
C	-2.800458	4.158324	-1.279713
C	-2.797164	4.968532	0.993355
C	1.215382	2.772193	1.118857
C	3.454860	4.430036	1.404422

C	3.598489	-0.507076	0.463509	C	-1.004502	4.269067	-0.673230
C	4.216944	-1.889886	-1.478949	C	-0.995789	2.525818	-2.343918
N	2.150031	-0.528349	-1.421300	C	-1.549621	3.410387	-3.267217
S	1.716501	-0.977600	-2.953820	C	-1.581762	5.142326	-1.589076
O	1.722425	-2.434424	-3.171183	C	1.808747	2.507158	0.026799
O	0.469045	-0.273133	-3.270969	C	4.443948	3.423748	-0.255099
C	2.958917	-0.242404	-4.007122	C	2.500144	3.027332	1.124523
Pt	-0.076565	-0.659873	-0.085541	C	2.445766	2.482123	-1.222347
C	5.210653	-0.203976	2.333449	C	3.751447	2.933879	-1.362172
C	4.660831	-1.339080	3.204914	C	3.810997	3.482177	0.982308
C	3.168789	-1.518180	2.985740	H	7.813647	-0.738795	0.960577
C	2.614330	-1.509633	1.572788	H	7.858936	-2.261984	0.060347
C	1.486888	-1.978823	1.171357	H	7.279661	-2.233137	1.731971
C	0.323837	-2.607753	0.718854	H	6.168792	-2.736370	-1.435895
P	-2.373471	-0.992262	0.031217	H	3.164430	0.473156	0.696948
P	0.123131	1.765905	0.082303	H	3.960618	-2.407186	-2.399483
C	-3.548247	0.416160	-0.083059	H	2.954825	0.840882	-3.846295
C	-5.223097	2.646672	-0.340396	H	2.671826	-0.465808	-5.040713
C	-4.317073	0.853938	0.999621	H	3.950270	-0.653908	-3.797977
C	-3.639561	1.101804	-1.300349	H	4.661864	0.726920	2.553192
C	-4.469332	2.209573	-1.428783	H	6.272764	-0.029141	2.544889
C	-5.149829	1.963368	0.869547	H	4.833033	-1.126829	4.269212
C	-2.836615	-1.738804	1.645004	H	5.204758	-2.266292	2.968677
C	-3.560748	-2.668429	4.183703	H	2.659840	-0.684750	3.503899
C	-2.198893	-1.249223	2.791538	H	2.814711	-2.433563	3.480261
C	-3.831448	-2.709143	1.783918	H	0.490337	-3.463097	0.047953
C	-4.187248	-3.173843	3.048393	H	-0.492318	-2.806323	1.425251
C	-2.564569	-1.702765	4.053814	H	-5.871673	3.515724	-0.439359
C	-3.030510	-2.154643	-1.229662	H	-4.269487	0.334262	1.956379
C	-3.974937	-3.977725	-3.130368	H	-3.056027	0.761739	-2.157539
C	-2.145959	-3.010897	-1.891647	H	-4.526523	2.734488	-2.381798
C	-4.396259	-2.216343	-1.536134	H	-5.742206	2.293245	1.722133
C	-4.864036	-3.124218	-2.480252	H	-3.845059	-3.030641	5.170455
C	-2.616374	-3.920517	-2.835073	H	-1.406519	-0.503794	2.689135
C	-0.729664	2.945728	-1.037802	H	-4.338450	-3.108292	0.905774
C	-1.856302	4.713257	-2.887137	H	-4.961376	-3.933736	3.144306

H	-2.064948	-1.303888	4.936186	C	7.179692	-2.121387	0.430941
H	-4.343199	-4.684274	-3.872597	C	5.986576	-1.317985	-0.003698
H	-1.078706	-2.951352	-1.673042	C	3.838533	0.384478	-1.019443
H	-5.100475	-1.552402	-1.033546	C	6.160502	0.058820	-0.372555
H	-5.927561	-3.163479	-2.710731	C	4.738000	-1.838981	-0.103753
H	-1.915933	-4.579196	-3.346283	C	3.550523	-1.013619	-0.502219
H	-2.300149	5.401888	-3.604724	C	5.179622	0.867192	-0.864491
H	-0.762239	4.623754	0.329347	N	2.796957	1.035307	-1.482246
H	-0.747375	1.504773	-2.640298	S	2.901340	2.606903	-2.013947
H	-1.748251	3.076325	-4.284824	O	4.079444	2.843952	-2.859155
H	-1.804553	6.166474	-1.293311	O	1.592260	2.914439	-2.589139
H	5.470324	3.771541	-0.361807	C	3.077628	3.570847	-0.526880
H	2.022997	3.085903	2.101614	Pt	-0.333530	-0.841620	-0.472868
H	1.913407	2.093306	-2.090775	C	4.404213	-3.280734	0.063608
H	4.233279	2.900862	-2.338883	C	4.083371	-3.867929	-1.329319
H	4.335515	3.885734	1.847482	C	3.367661	-2.832251	-2.219373
C	-0.500849	2.082429	1.777392	C	2.612459	-1.850603	-1.358784
C	-1.517658	2.179196	4.393535	C	1.282928	-1.807599	-1.287272
C	-1.749206	2.655244	2.035125	C	0.127149	-2.283694	-1.969873
C	0.218449	1.530013	2.850148	P	-2.673099	-0.363952	-0.791165
C	-0.276293	1.592910	4.147443	P	0.070915	0.404917	1.508956
C	-2.253163	2.700152	3.334595	C	-3.707282	0.474987	0.479094
H	-2.351721	3.055713	1.219769	C	-5.082753	1.777342	2.546664
H	1.169496	1.025572	2.665946	C	-4.528174	-0.247112	1.350342
H	0.302449	1.166419	4.965923	C	-3.587568	1.859813	0.655859
H	-3.232711	3.143272	3.512271	C	-4.267408	2.505649	1.682433
H	-1.912400	2.219243	5.407541	C	-5.213352	0.402264	2.375083
				C	-3.617563	-1.909061	-1.112563
				C	-5.011160	-4.315261	-1.438750
				C	-3.217045	-3.062807	-0.428017
				C	-4.723282	-1.976719	-1.965078
				C	-5.411219	-3.175537	-2.131254
				C	-3.914024	-4.257143	-0.583179
				C	-2.938203	0.684893	-2.275854
				C	-3.250824	2.262987	-4.568194
				C	-1.869169	0.880349	-3.156771

INT3_{Pt}



Energy (E) = -3337.10389245 a.u.
Gibbs free energy (G) = -
3336.3600174499998 a.u.
Charge = 0, Spin = 1

C	7.179692	-2.121387	0.430941
C	5.986576	-1.317985	-0.003698
C	3.838533	0.384478	-1.019443
C	6.160502	0.058820	-0.372555
C	4.738000	-1.838981	-0.103753
C	3.550523	-1.013619	-0.502219
C	5.179622	0.867192	-0.864491
N	2.796957	1.035307	-1.482246
S	2.901340	2.606903	-2.013947
O	4.079444	2.843952	-2.859155
O	1.592260	2.914439	-2.589139
C	3.077628	3.570847	-0.526880
Pt	-0.333530	-0.841620	-0.472868
C	4.404213	-3.280734	0.063608
C	4.083371	-3.867929	-1.329319
C	3.367661	-2.832251	-2.219373
C	2.612459	-1.850603	-1.358784
C	1.282928	-1.807599	-1.287272
C	0.127149	-2.283694	-1.969873
P	-2.673099	-0.363952	-0.791165
P	0.070915	0.404917	1.508956
C	-3.707282	0.474987	0.479094
C	-5.082753	1.777342	2.546664
C	-4.528174	-0.247112	1.350342
C	-3.587568	1.859813	0.655859
C	-4.267408	2.505649	1.682433
C	-5.213352	0.402264	2.375083
C	-3.617563	-1.909061	-1.112563
C	-5.011160	-4.315261	-1.438750
C	-3.217045	-3.062807	-0.428017
C	-4.723282	-1.976719	-1.965078
C	-5.411219	-3.175537	-2.131254
C	-3.914024	-4.257143	-0.583179
C	-2.938203	0.684893	-2.275854
C	-3.250824	2.262987	-4.568194
C	-1.869169	0.880349	-3.156771

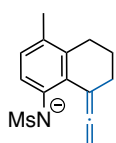
C	-4.165252	1.302599	-2.552277	H	-5.850301	-0.174439	3.044839
C	-4.320451	2.082391	-3.693377	H	-5.552410	-5.251041	-1.569610
C	-2.024520	1.664270	-4.297294	H	-2.348066	-3.021071	0.232530
C	-0.047414	2.226252	1.384036	H	-5.050890	-1.093516	-2.512475
C	-0.280670	4.994315	1.037645	H	-6.265883	-3.217143	-2.804892
C	0.190630	3.098864	2.456092	H	-3.594524	-5.145314	-0.040146
C	-0.369235	2.762596	0.134125	H	-3.373204	2.878815	-5.457908
C	-0.488645	4.139824	-0.039809	H	-0.900738	0.427070	-2.934780
C	0.067289	4.472971	2.283856	H	-5.004662	1.182678	-1.866697
C	1.707830	0.121218	2.313449	H	-5.279510	2.556098	-3.897366
C	4.279873	-0.498415	3.251345	H	-1.180398	1.813108	-4.968976
C	1.992424	-1.148390	2.834503	H	-0.375327	6.071257	0.906768
C	2.729634	1.074592	2.274099	H	0.490113	2.705655	3.427980
C	4.007073	0.765703	2.737741	H	-0.519858	2.089899	-0.712923
C	3.264733	-1.452644	3.306021	H	-0.733648	4.539715	-1.022463
H	7.063092	-2.503927	1.454754	H	0.248877	5.141077	3.124179
H	8.090761	-1.511228	0.409932	H	5.279750	-0.741543	3.608634
H	7.350556	-2.989544	-0.220871	H	1.217345	-1.915416	2.863960
H	7.166262	0.474582	-0.284187	H	2.535973	2.069044	1.875546
H	3.019012	-0.807440	0.448876	H	4.792067	1.519982	2.687863
H	5.433392	1.871469	-1.191683	H	3.466707	-2.443931	3.709813
H	2.215543	3.371605	0.117833	C	-1.105303	-0.125549	2.828010
H	3.086068	4.626716	-0.821530	C	-2.838952	-1.138389	4.788613
H	4.013311	3.317566	-0.016258	C	-1.683656	0.726403	3.773163
H	3.506111	-3.363987	0.697758	C	-1.428834	-1.489556	2.865704
H	5.206076	-3.844535	0.553346	C	-2.280644	-1.994693	3.842823
H	3.454453	-4.759224	-1.199881	C	-2.546445	0.221654	4.744085
H	5.015427	-4.194931	-1.811578	H	-1.482868	1.795945	3.752353
H	2.696007	-3.327330	-2.931998	H	-1.012469	-2.160829	2.111464
H	4.123101	-2.282218	-2.807969	H	-2.514999	-3.058185	3.857681
H	-0.044320	-1.988374	-3.011498	H	-2.994293	0.901451	5.467920
H	-0.288131	-3.268490	-1.725887	H	-3.511796	-1.528418	5.550842
H	-5.615907	2.281287	3.351485				
H	-4.638159	-1.325915	1.234321				
H	-2.960262	2.443995	-0.017536				
H	-4.158837	3.582846	1.804961				

MeO⁻
Energy (E) = -115.169570393 a.u.
Gibbs free energy (G) = -115.156353393 a.u.

Charge = -1, Spin = 1				C	-2.882667	-3.986968	-0.266029
C	0.000064	-0.517940	0.000000	C	-4.964468	-3.017835	-0.993152
H	1.023953	-1.053885	0.000000	C	-3.383671	1.184471	-1.144056
H	-0.512427	-1.053994	0.886936	C	-4.970870	2.836784	-2.744251
H	-0.512427	-1.053994	-0.886936	C	-4.503445	1.823410	-0.606180
O	0.000064	0.783689	0.000000	C	-3.061864	1.391700	-2.488786
Pd₀(PPh₃)₂				C	-3.855234	2.206181	-3.287077
Energy (E) = -2199.81979283 a.u.				C	-5.291177	2.647424	-1.404069
Gibbs free energy (G) = -2199.34746583 a.u.				H	3.593791	2.405710	4.824547
Charge = 0, Spin = 1				H	4.632471	1.696258	0.716820
Pd	-0.001033	0.096294	-0.534726	H	0.976365	0.091359	2.312965
P	2.295816	0.016962	-0.209798	H	1.507471	1.083713	4.526151
P	-2.296558	0.051454	-0.193076	H	5.147733	2.707424	2.914425
C	2.775239	0.813928	1.376713	H	5.688522	2.726605	-3.929233
C	3.364882	1.955964	3.859487	H	2.012377	2.405461	-1.719715
C	3.944802	1.556738	1.551849	H	5.023487	-0.640387	-1.346728
C	1.901806	0.653876	2.458096	H	6.455197	0.578377	-2.952256
C	2.197197	1.215836	3.693359	H	3.466703	3.646507	-3.305316
C	4.235326	2.126078	2.788689	H	4.316497	-5.318239	0.168795
C	3.428637	0.813338	-1.415364	H	1.501180	-2.458710	-1.385626
C	5.054954	2.191661	-3.223368	H	4.544526	-1.201235	1.375453
C	2.998880	2.017681	-1.981984	H	5.395126	-3.522456	1.498857
C	4.677659	0.301468	-1.773294	H	2.371797	-4.787554	-1.281554
C	5.484457	0.987730	-2.676148	H	-4.626376	-5.135201	-0.797999
C	3.810390	2.707774	-2.873409	H	-5.027482	-0.868608	-1.097713
C	2.979284	-1.677882	-0.033088	H	-1.295156	-2.586560	0.166904
C	3.942058	-4.297335	0.109988	H	-2.277281	-4.862873	-0.037409
C	2.369998	-2.698426	-0.768663	H	-5.992609	-3.134231	-1.333084
C	4.069108	-1.986365	0.785747	H	-5.588564	3.483168	-3.365946
C	4.547068	-3.290592	0.856109	H	-4.760863	1.678133	0.443605
C	2.853080	-4.000246	-0.703279	H	-2.171880	0.912615	-2.901423
C	-3.101668	-1.582157	-0.431010	H	-3.596324	2.358776	-4.333751
C	-4.198663	-4.139262	-0.692793	H	-6.160296	3.144419	-0.975378
C	-4.420782	-1.743590	-0.861215	C	-2.697445	0.456301	1.554322
C	-2.334786	-2.716102	-0.144200	C	-3.189475	1.189989	4.206970
				C	-3.734438	-0.143958	2.272274

C	-1.905796	1.423588	2.182800
C	-2.153587	1.792921	3.499108
C	-3.976817	0.221556	3.593184
H	-4.354186	-0.906448	1.798801
H	-1.077770	1.871535	1.628305
H	-1.529321	2.547212	3.976357
H	-4.784735	-0.255546	4.146174
H	-3.379608	1.470929	5.241803

INT4



MeOH

Energy (E) = -1261.91672428 a.u.

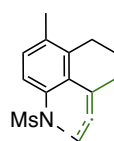
Gibbs free energy (G) = -1261.64285528 a.u.

Charge = -1, Spin = 1

C	1.705906	-2.789353	0.117149
C	2.084515	-1.462208	-0.003866
C	1.126356	-0.437797	-0.148004
C	-0.252119	-0.830454	-0.190766
C	-0.612727	-2.187922	-0.047396
C	0.369736	-3.181633	0.105263
C	0.010369	-4.632551	0.244567
C	-2.056687	-2.631476	-0.050005
C	-3.052096	-1.502492	0.132645
C	-2.680747	-0.360248	-0.792686
C	-1.311620	0.174626	-0.412925
C	-1.218173	1.488276	-0.319218
C	-1.354513	2.792594	-0.257840
N	1.389997	0.904416	-0.261821
C	3.300420	1.289427	1.630288
S	2.856632	1.510520	-0.093111
O	3.918902	0.833355	-0.870556
O	2.759216	2.964645	-0.297016
H	2.479150	-3.553088	0.225447

H	3.141347	-1.206145	-0.024155
H	-0.557272	-4.843091	1.164116
H	0.915732	-5.252214	0.274335
H	-0.608209	-4.995901	-0.589812
H	-2.205393	-3.395987	0.726497
H	-2.268749	-3.144953	-1.005088
H	-3.036847	-1.147440	1.175814
H	-4.071560	-1.857355	-0.071113
H	-3.426175	0.445324	-0.770402
H	-2.642781	-0.738451	-1.829014
H	-1.131783	3.439738	-1.110842
H	-1.583430	3.303973	0.682434
H	-3.537269	2.638825	-0.532258
H	4.301317	1.706353	1.787563
H	3.302472	0.224320	1.886871
H	2.573192	1.820654	2.252941
O	-4.483323	2.554667	-0.310972
C	-4.541753	2.339088	1.077304
H	-3.962962	1.455001	1.397516
H	-4.185450	3.206650	1.658194
H	-5.590984	2.165959	1.344775

TS4_{endo}



MeOH

Energy (E) = -1261.87864936 a.u.

Gibbs free energy (G) = -1261.60502536 a.u.

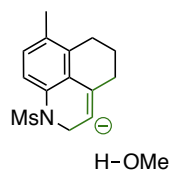
Imaginary frequency = -374.1304 cm⁻¹

Charge = -1, Spin = 1

C	-0.787835	3.047774	0.253804
C	-1.480121	1.859870	0.073976
C	-0.818703	0.655719	-0.214701
C	0.617352	0.677071	-0.310122
C	1.293367	1.900163	-0.083872

C	0.597384	3.095545	0.179442
C	1.308064	4.404238	0.371492
C	2.803366	1.986057	-0.117420
C	3.502917	0.655768	0.075129
C	2.890291	-0.354746	-0.873934
C	1.423748	-0.547292	-0.577484
C	0.907813	-1.779064	-0.487632
C	-0.353088	-2.245874	-0.302599
N	-1.509571	-0.536123	-0.450624
C	-3.221283	-0.597008	1.671589
S	-3.065789	-0.746171	-0.106061
O	-3.965783	0.266482	-0.691662
O	-3.380383	-2.144651	-0.429574
H	-1.345975	3.964667	0.453009
H	-2.566703	1.873758	0.104454
H	1.932183	4.419751	1.278084
H	0.583512	5.223426	0.463803
H	1.975542	4.648220	-0.468087
H	3.143995	2.702419	0.643599
H	3.119544	2.419250	-1.084026
H	3.371716	0.310523	1.114285
H	4.583482	0.766923	-0.092695
H	3.394857	-1.329942	-0.822409
H	3.023182	0.020212	-1.905949
H	-0.905699	-2.696141	-1.127202
H	-0.663873	-2.631688	0.676330
H	2.284777	-3.170176	-0.405420
H	-4.272262	-0.749508	1.940077
H	-2.896971	0.397548	1.996040
H	-2.599522	-1.365762	2.143304
O	3.080008	-3.703009	-0.148255
C	3.255088	-3.464602	1.218793
H	3.534213	-2.418034	1.444272
H	2.354429	-3.699288	1.814876
H	4.068300	-4.106835	1.582167

INT5_{endo}



Energy (E) = -1261.90112623 a.u.

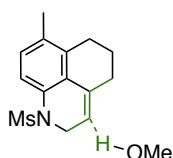
Gibbs free energy (G) = -1261.62354023 a.u.

Charge = -1, Spin = 1

C	-0.515777	3.080991	0.360800
C	-1.300677	1.935270	0.264506
C	-0.705565	0.709461	-0.018036
C	0.697278	0.625788	-0.191277
C	1.473427	1.794494	-0.062687
C	0.865061	3.034365	0.203923
C	1.673696	4.293189	0.313753
C	2.974353	1.733159	-0.221903
C	3.547751	0.328934	-0.102744
C	2.736542	-0.631152	-0.960382
C	1.311240	-0.685629	-0.469208
C	0.696061	-1.860981	-0.197455
C	-0.706566	-1.747249	0.306450
N	-1.416797	-0.515303	-0.175976
C	-3.620527	-0.410660	1.454014
S	-3.079780	-0.581176	-0.233342
O	-3.578135	0.553348	-1.005455
O	-3.437979	-1.928492	-0.666398
H	-0.998464	4.036585	0.569774
H	-2.377306	2.026653	0.372376
H	2.370151	4.268298	1.165333
H	1.021343	5.164922	0.448919
H	2.285800	4.472012	-0.582309
H	3.451161	2.399302	0.512716
H	3.248312	2.149694	-1.208416
H	3.502961	-0.003262	0.948398
H	4.609313	0.335355	-0.389640
H	3.153858	-1.647731	-0.955250

H	2.778867	-0.270338	-2.006232
H	-1.326461	-2.587497	-0.024038
H	-0.722016	-1.760715	1.417226
H	1.737690	-3.199741	-0.254270
H	-4.715391	-0.441136	1.463076
H	-3.266369	0.539822	1.865821
H	-3.219876	-1.248423	2.034906
O	2.526528	-3.892775	-0.183697
C	3.140528	-3.625240	1.026373
H	4.130233	-3.133031	0.916742
H	2.530998	-2.952947	1.664836
H	3.314994	-4.546967	1.612968

TS5_{endo}



Energy (E) = -1261.89991587 a.u.

Gibbs free energy (G) = -1261.62542287 a.u.

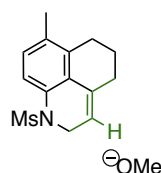
Imaginary frequency = -646.5144 cm⁻¹

Charge = -1, Spin = 1

C	-0.300596	3.112984	0.351508
C	-1.155336	2.018086	0.259607
C	-0.635205	0.756447	-0.012060
C	0.759857	0.590420	-0.179510
C	1.608313	1.706556	-0.056155
C	1.075901	2.982537	0.200522
C	1.960396	4.189109	0.308112
C	3.102544	1.545294	-0.208648
C	3.583981	0.107109	-0.078123
C	2.718667	-0.807082	-0.933031
C	1.293570	-0.754682	-0.448713
C	0.597756	-1.876845	-0.169072
C	-0.793100	-1.686389	0.342373
N	-1.417140	-0.426029	-0.161660

C	-3.634293	-0.186132	1.433693
S	-3.082450	-0.394405	-0.244951
O	-3.494819	0.766448	-1.027032
O	-3.510670	-1.719654	-0.680731
H	-0.724127	4.097514	0.553974
H	-2.224234	2.176331	0.365839
H	2.652560	4.122688	1.160847
H	1.363658	5.100235	0.439612
H	2.583826	4.326038	-0.587475
H	3.619166	2.183459	0.523653
H	3.405935	1.936677	-1.196680
H	3.514598	-0.215772	0.974506
H	4.644407	0.043941	-0.361173
H	3.059483	-1.851637	-0.912636
H	2.787828	-0.461095	-1.981773
H	-1.454484	-2.499245	0.024807
H	-0.804517	-1.681164	1.452733
H	1.316913	-3.097757	-0.252571
H	-4.729188	-0.154963	1.428146
H	-3.232511	0.745098	1.845637
H	-3.288866	-1.042433	2.023003
O	2.107815	-3.998559	-0.229383
C	2.696769	-3.902246	0.996660
H	3.783722	-3.644883	0.964565
H	2.234622	-3.109362	1.639513
H	2.636448	-4.837882	1.600508

PD1



Energy (E) = -1261.91819692 a.u.

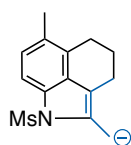
Gibbs free energy (G) = -1261.64036592 a.u.

Charge = -1, Spin = 1

C	-0.593322	3.069849	0.354957
---	-----------	----------	----------

H	-3.819455	1.835576	0.523340
H	-3.348618	1.985874	-1.162909
H	-1.566398	2.527114	1.270536
H	-2.247268	3.740976	0.181796
H	0.175170	3.243323	-0.363738
H	-0.921871	2.890424	-1.698543
H	2.517168	1.454718	-2.396527
H	3.230063	0.893721	-0.807574
H	2.371617	2.990652	-0.379312
H	2.669710	-1.900085	2.277727
H	0.950820	-1.416524	2.115827
H	2.251902	-0.279229	1.622982
O	2.421412	3.729730	0.286029
C	2.335768	3.107201	1.534382
H	1.362282	2.609079	1.707601
H	3.127174	2.351310	1.693093
H	2.453778	3.871262	2.314792

INT5_{exo}



H-OMe

Energy (E) = -1261.92974275 a.u.

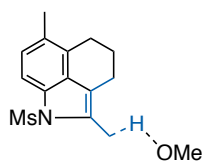
Gibbs free energy (G) = -1261.65306775 a.u.

Charge = -1, Spin = 1

C	-2.020046	-2.513115	0.490269
C	-0.647699	-2.358424	0.232562
C	-0.214730	-1.122886	-0.217824
C	-1.136924	-0.081223	-0.429354
C	-2.505116	-0.238518	-0.174092
C	-2.951255	-1.477508	0.295005
C	-4.406791	-1.710495	0.582716
C	-3.343136	0.983743	-0.450378
C	-2.537542	2.276961	-0.242832
C	-1.241916	2.348155	-1.069092

C	-0.483183	1.070681	-0.905129
C	0.890708	0.809582	-0.991879
C	1.951456	1.676991	-1.259711
N	1.050442	-0.590923	-0.621292
C	2.889596	-0.325100	1.355434
S	2.514599	-1.237432	-0.120088
O	2.271207	-2.629816	0.236834
O	3.523990	-0.945987	-1.129820
H	-2.377963	-3.477544	0.853440
H	0.040015	-3.183765	0.392289
H	-4.782338	-1.046141	1.375506
H	-4.589506	-2.743186	0.906000
H	-5.035390	-1.523794	-0.300679
H	-4.239461	1.004542	0.187730
H	-3.718301	0.960763	-1.490332
H	-2.272361	2.348708	0.825443
H	-3.174176	3.144962	-0.465715
H	-0.641491	3.204398	-0.717071
H	-1.494596	2.565319	-2.124455
H	1.669982	2.611405	-1.751183
H	2.928374	1.285859	-1.530785
H	1.689468	2.785011	0.384485
H	3.847405	-0.688192	1.742930
H	2.089201	-0.504747	2.081628
H	2.957386	0.737409	1.092845
O	1.344991	3.367833	1.109278
C	0.823934	2.529733	2.099588
H	0.237224	1.689054	1.686789
H	1.602257	2.098852	2.758671
H	0.151954	3.118756	2.740891

TS5_{exo}

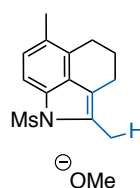


Energy (E) = -1261.92289247 a.u.
 Gibbs free energy (G) = -1261.64890647 a.u.
 Imaginary frequency = -1381.2110 cm⁻¹
 Charge = -1, Spin = 1

C	-2.241797	-2.329058	0.478425
C	-0.875524	-2.249004	0.190024
C	-0.386007	-1.018906	-0.233531
C	-1.256677	0.070974	-0.364447
C	-2.619394	-0.009448	-0.076109
C	-3.123599	-1.239570	0.354649
C	-4.579353	-1.403318	0.681381
C	-3.398303	1.268269	-0.254965
C	-2.504954	2.506417	-0.082635
C	-1.265673	2.503001	-0.990579
C	-0.536109	1.210347	-0.809673
C	0.791983	0.870270	-0.935797
C	1.934432	1.729750	-1.158035
N	0.890120	-0.536286	-0.629286
C	2.670395	-0.823322	1.401015
S	2.319831	-1.356077	-0.248326
O	1.983459	-2.775402	-0.242729
O	3.367026	-0.897194	-1.148827
H	-2.644355	-3.284494	0.817951
H	-0.233761	-3.118340	0.298624
H	-4.887526	-0.761006	1.519835
H	-4.811673	-2.439252	0.958121
H	-5.222933	-1.134293	-0.169059
H	-4.236468	1.318847	0.455727
H	-3.858135	1.291642	-1.259373
H	-2.165506	2.549170	0.965716
H	-3.098608	3.413505	-0.260442
H	-0.629445	3.369258	-0.750156
H	-1.585364	2.643583	-2.038630
H	1.603147	2.673749	-1.610652
H	2.731528	1.282262	-1.757286
H	2.472273	2.011726	0.072227

H	3.565168	-1.363446	1.732489
H	1.815905	-1.098762	2.030202
H	2.845146	0.274387	1.396314
O	2.836262	2.222056	1.263996
C	1.664662	2.512381	1.907640
H	1.071643	1.614292	2.223661
H	1.825538	3.099611	2.836647
H	0.956815	3.120426	1.292603

PD2

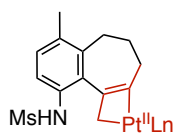


Energy (E) = -1261.94132992 a.u.
 Gibbs free energy (G) = -1261.66318492 a.u.
 Charge = -1, Spin = 1

C	-2.139765	-2.350701	0.493560
C	-0.783836	-2.218712	0.197606
C	-0.353192	-0.968890	-0.243994
C	-1.274413	0.076047	-0.369551
C	-2.628171	-0.054611	-0.065631
C	-3.074047	-1.302557	0.373383
C	-4.516451	-1.530061	0.718642
C	-3.460576	1.189923	-0.229959
C	-2.614413	2.462680	-0.077220
C	-1.393823	2.502495	-1.007893
C	-0.598890	1.250812	-0.814791
C	0.724243	0.950156	-0.941819
C	1.850693	1.864712	-1.244040
N	0.892942	-0.434262	-0.631007
C	2.694112	-0.880216	1.353881
S	2.367345	-1.235596	-0.338830
O	2.079027	-2.654355	-0.523481
O	3.375046	-0.615805	-1.186799
H	-2.498995	-3.319755	0.842898

H	-0.105029	-3.059185	0.309128	P	1.975180	-1.498977	0.382737
H	-4.838087	-0.908761	1.567629	C	1.837261	2.812277	1.015299
H	-4.700705	-2.577090	0.988902	C	3.002104	4.097406	3.206152
H	-5.181956	-1.280586	-0.120479	C	2.335047	4.115454	0.888369
H	-4.284312	1.205964	0.498349	C	1.899118	2.175858	2.257366
H	-3.941118	1.189025	-1.224388	C	2.482797	2.814445	3.349314
H	-2.258889	2.525796	0.964336	C	2.923249	4.749896	1.976515
H	-3.244950	3.344528	-0.252106	H	2.259598	4.637456	-0.066848
H	-0.795792	3.403553	-0.808681	H	1.484044	1.170646	2.364279
H	-1.739584	2.584253	-2.052485	H	2.527922	2.308677	4.312528
H	1.435583	2.841827	-1.522686	H	3.315431	5.759794	1.867705
H	2.480158	1.508821	-2.067315	H	3.460811	4.597420	4.057816
H	2.478332	1.986777	-0.334272	C	2.289604	1.835460	-1.727414
H	3.612114	-1.423285	1.612519	C	4.035268	1.576490	-3.900695
H	1.857858	-1.276035	1.942937	C	1.915246	1.098147	-2.859695
H	2.831252	0.241259	1.479685	C	3.550568	2.433327	-1.693747
O	2.886384	1.964489	1.685118	C	4.417928	2.302119	-2.776913
C	1.647751	2.226716	2.100740	C	2.779748	0.972122	-3.941013
H	0.973654	1.320062	2.250184	H	0.929329	0.628036	-2.894584
H	1.571201	2.761602	3.094887	H	3.869486	2.999794	-0.819469
H	1.022157	2.879197	1.413091	H	5.402195	2.767092	-2.735165

INT1A'_{Pt}



Energy (E) = -3338.00046188 a.u.

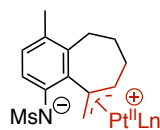
Gibbs free energy (G) = -3337.25534388 a.u.

Charge = 0, Spin = 1

C	-2.538644	-0.911431	0.191288	H	-1.222911	3.199458	0.860505
C	-2.013970	0.496678	-0.013770	H	0.761966	3.508795	-2.955776
C	-1.420793	-1.634597	0.398476	H	-0.900384	5.178658	-3.675542
H	-2.285985	0.939797	-0.985826	H	-2.895677	4.841157	0.124981
H	-2.230871	1.232747	0.769013	H	-2.741156	5.856457	-2.150536
Pt	-0.006797	-0.150386	0.121869	C	3.669514	-0.827708	0.118908
P	1.044492	1.939524	-0.386281	C	6.201012	0.324204	-0.234566

C	4.406861	-1.079357	-1.040657	H	-1.367702	-2.914808	-1.743258
C	4.217514	0.008764	1.100325	C	-3.326129	-3.649696	-1.150898
C	5.470922	0.583637	0.923992	H	-3.662440	-4.554560	-0.614210
C	5.666449	-0.508233	-1.212975	H	-3.533949	-3.874555	-2.208943
H	4.005562	-1.728168	-1.819106	C	-4.276897	-2.547055	-0.711499
H	3.664901	0.206198	2.019135	C	-6.312249	-0.803192	0.153666
H	5.879155	1.232309	1.698318	C	-5.633868	-2.804500	-1.018804
H	6.229331	-0.716210	-2.122202	C	-3.933565	-1.356468	-0.019649
H	7.184497	0.770730	-0.373408	C	-4.984729	-0.529977	0.450066
C	1.913897	-2.930537	-0.770472	C	-6.625001	-1.915675	-0.609176
C	1.746620	-5.013661	-2.635765	H	-7.665955	-2.128720	-0.852793
C	2.220501	-4.241839	-0.396758	H	-7.102475	-0.169593	0.553877
C	1.515910	-2.677213	-2.089165	C	-6.054944	-4.030525	-1.776322
C	1.444159	-3.709361	-3.019443	H	-5.767361	-4.958888	-1.261644
C	2.130156	-5.277402	-1.323767	H	-5.604585	-4.079416	-2.778450
H	2.517923	-4.467762	0.626645	H	-7.144027	-4.047263	-1.903743
H	1.257193	-1.659519	-2.387956	N	-4.709722	0.546191	1.342161
H	1.138999	-3.495054	-4.042527	S	-4.993871	2.155221	0.943764
H	2.362258	-6.295977	-1.016453	O	-3.991342	2.920414	1.685051
H	1.678936	-5.825204	-3.358615	O	-5.125560	2.314257	-0.500631
C	2.131928	-2.236133	2.057234	C	-6.571222	2.493431	1.681878
C	2.310433	-3.342269	4.621296	H	-6.772399	3.561405	1.541763
C	3.302249	-2.887135	2.470139	H	-6.518942	2.253271	2.747976
C	1.059325	-2.138166	2.948275	H	-7.349631	1.903167	1.189098
C	1.147727	-2.689752	4.224295	H	-3.823620	0.477704	1.839700
C	3.388013	-3.440485	3.742737				
H	4.153700	-2.960575	1.792480				
H	0.150227	-1.620971	2.635202				
H	0.306273	-2.603971	4.910027				
H	4.301103	-3.947075	4.051454				
H	2.381644	-3.771694	5.619444				
C	-1.364339	-3.124602	0.397661				
H	-0.359009	-3.504207	0.627822				
H	-2.042174	-3.550831	1.159454				
C	-1.813140	-3.583966	-0.990407				
H	-1.425657	-4.590862	-1.214139				

INT1B_{Pt}



Energy (E) = -3338.03220099 a.u.

Gibbs free energy (G) = -3337.28386599 a.u.

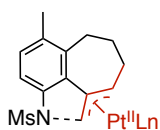
Charge = 0, Spin = 1

C	-4.743601	-2.351073	1.980267
C	-5.134998	-1.540338	0.932954
C	-4.212285	-1.090997	-0.042753

C	-2.852177	-1.521210	0.119558	H	-6.180125	-1.249802	0.851021
C	-2.471742	-2.329642	1.216164	H	-0.574233	-1.809465	-2.481537
C	-3.419358	-2.763045	2.153675	H	-3.958513	-3.943774	3.864463
C	-3.053916	-3.617550	3.334988	H	-2.428053	-3.084046	4.067634
C	-1.016691	-2.643563	1.432328	H	-2.499496	-4.523028	3.047901
C	-0.418324	-3.674376	0.479217	H	-0.843938	-2.972323	2.465068
C	-0.743641	-3.432494	-0.996503	H	-0.445803	-1.706558	1.319440
C	-0.849831	-1.995921	-1.436208	H	-0.762943	-4.683777	0.752611
C	-1.885388	-1.138147	-0.933045	H	0.673440	-3.669517	0.624730
C	-1.770203	0.198216	-1.403813	H	-1.713977	-3.906987	-1.226775
Pt	0.202572	-0.231277	-0.569029	H	-0.001932	-3.951245	-1.620154
N	-4.536741	-0.315059	-1.123879	H	-1.464539	0.365411	-2.442101
C	-5.816554	1.193755	-2.785187	H	-2.406589	0.970951	-0.977890
S	-6.035165	0.229915	-1.304899	H	-6.784902	1.641846	-3.034277
O	-7.027678	-0.820145	-1.627158	H	-5.484806	0.544776	-3.601791
O	-6.463759	1.171800	-0.246211	H	-5.076316	1.980174	-2.604533
P	2.434649	-1.027747	-0.468648	H	1.905825	0.727662	-2.672061
C	3.508346	0.193831	-1.326401	H	3.215094	2.455686	-3.860663
C	2.941872	0.918182	-2.383128	H	5.558587	2.936811	-3.168991
C	3.675128	1.895432	-3.047735	H	6.580316	1.655740	-1.301463
C	4.985387	2.164124	-2.659285	H	5.284590	-0.062896	-0.114799
C	5.558029	1.446505	-1.612713	H	5.018045	-2.221962	0.494736
C	4.825962	0.465360	-0.948970	H	5.945899	-2.480922	2.766549
C	3.170425	-1.316911	1.175006	H	4.636110	-1.750229	4.745580
C	4.438189	-1.887479	1.355256	H	2.371740	-0.765628	4.440895
C	4.959522	-2.039493	2.635154	H	1.438733	-0.502651	2.155912
C	4.222325	-1.630938	3.745569	H	2.494929	-1.588171	-3.326657
C	2.956267	-1.079392	3.576984	H	2.698184	-3.656974	-4.643747
C	2.432376	-0.928554	2.296267	H	3.027104	-5.843337	-3.503783
C	2.718985	-2.578286	-1.413239	H	3.163245	-5.930575	-1.022629
C	2.642780	-2.537588	-2.810559	H	2.966852	-3.867306	0.306611
C	2.754360	-3.705100	-3.557445	H	-0.041472	6.486758	-2.845625
C	2.939653	-4.929393	-2.918651	H	0.053679	6.752746	-0.378408
C	3.014791	-4.978732	-1.530138	C	0.011487	5.607186	-2.205984
C	2.904223	-3.810491	-0.779591	C	0.066467	5.757981	-0.820605
H	-5.494393	-2.677877	2.702988	H	-0.012316	4.217112	-3.853455

C	0.027201	4.336446	-2.771936	Imaginary frequency = -440.6883cm^{-1}			
C	0.142080	4.638209	-0.001933	Charge = 0, Spin = 1			
H	2.416318	2.879330	4.910661	C	-4.888785	-2.504214	1.705469
H	0.187466	4.758777	1.081653	C	-5.137209	-1.857029	0.498546
C	2.556352	2.768556	3.836490	C	-4.065778	-1.428856	-0.293611
H	0.476675	2.361099	3.481876	C	-2.753430	-1.680320	0.178603
C	0.096382	3.211628	-1.952923	C	-2.508734	-2.368571	1.370869
C	0.153776	3.356100	-0.565592	C	-3.596983	-2.783483	2.158822
C	1.460194	2.474104	3.028098	C	-3.398503	-3.497338	3.464563
H	4.675821	3.146955	3.912133	C	-1.076317	-2.594377	1.772373
C	3.820774	2.922626	3.276532	C	-0.307227	-3.603355	0.907283
H	0.111965	2.212626	-2.390638	C	-0.540377	-3.530962	-0.606995
C	1.625769	2.327385	1.649107	C	-0.659997	-2.162569	-1.238067
C	3.987989	2.800526	1.898284	C	-1.730334	-1.290949	-0.808239
P	0.268128	1.880615	0.502639	C	-2.125716	-0.178099	-1.586937
C	2.896283	2.510103	1.088933	Pt	0.236599	-0.393744	-0.419623
H	-2.322276	3.314898	0.293453	N	-4.167035	-0.841909	-1.567236
H	4.971721	2.935146	1.450005	C	-4.893638	0.819533	-3.439549
C	-2.398641	2.581021	1.095903	S	-5.220625	0.374372	-1.750508
H	3.032719	2.423350	0.009760	O	-6.626907	-0.064284	-1.672284
C	-1.273611	1.852028	1.493212	O	-4.883854	1.548215	-0.914905
C	-3.635317	2.346979	1.692444	P	2.541702	-0.849734	-0.532880
H	-4.509846	2.897792	1.351782	C	3.372359	0.406395	-1.585561
C	-1.404317	0.905185	2.518778	C	2.633082	0.938778	-2.650748
H	-0.545326	0.309444	2.831202	C	3.159432	1.954030	-3.441849
C	-3.757743	1.400154	2.705027	C	4.429653	2.458084	-3.170968
C	-2.634417	0.693848	3.131626	C	5.171697	1.934871	-2.115984
H	-4.728671	1.209780	3.160479	C	4.648565	0.913271	-1.326989
H	-2.719322	-0.044224	3.928870	C	3.465157	-0.898409	1.042759
				C	4.799546	-1.317483	1.130352
				C	5.460923	-1.291754	2.353229
				C	4.798440	-0.855260	3.499864
				C	3.466952	-0.457977	3.426314
				C	2.804126	-0.487607	2.202786
				C	2.931386	-2.455400	-1.332138
				C	2.890464	-2.567654	-2.726089

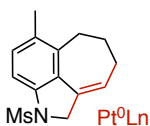
TS1B_{Pt}



Energy (E) = -3338.00745903 a.u.

Gibbs free energy (G) = -3337.26083303 a.u.

C	3.037054	-3.808704	-3.337732	H	-1.733333	6.037440	-2.694631
C	3.223923	-4.952831	-2.565566	H	-1.718092	6.322290	-0.227798
C	3.264845	-4.849743	-1.177645	C	-1.414164	5.216133	-2.054844
C	3.115400	-3.609683	-0.562681	C	-1.405816	5.377260	-0.669393
H	-5.735948	-2.818299	2.317980	H	-1.013918	3.882793	-3.701015
H	-6.158283	-1.685084	0.163110	C	-1.012587	4.009901	-2.619497
H	-0.427763	-2.137277	-2.311204	C	-0.995370	4.332972	0.150285
H	-4.361485	-3.814836	3.884043	H	2.363679	3.766344	4.573432
H	-2.909388	-2.858365	4.215998	H	-0.985515	4.463963	1.233715
H	-2.772441	-4.395211	3.357845	C	2.415446	3.488577	3.521721
H	-1.006240	-2.903884	2.823630	H	0.393961	2.762388	3.485746
H	-0.554893	-1.623455	1.708138	C	-0.607326	2.959858	-1.798178
H	-0.554269	-4.626022	1.233025	C	-0.600305	3.112439	-0.410466
H	0.766517	-3.464796	1.118027	C	1.303294	2.916555	2.906617
H	-1.470188	-4.079428	-0.844553	H	4.452265	4.148545	3.283289
H	0.265567	-4.090601	-1.105394	C	3.583420	3.706785	2.797990
H	-1.776968	-0.069830	-2.617189	H	-0.292207	2.010110	-2.234369
H	-2.534911	0.711327	-1.115214	C	1.356639	2.547048	1.560722
H	-5.603706	1.608600	-3.710224	C	3.634291	3.368305	1.446835
H	-5.041652	-0.054081	-4.081670	P	-0.014070	1.734791	0.645352
H	-3.869552	1.195980	-3.534796	C	2.528034	2.792818	0.833115
H	1.624856	0.564704	-2.844264	H	-2.933313	2.217656	0.575932
H	2.569598	2.361287	-4.261921	H	4.539798	3.550866	0.869159
H	4.838631	3.263033	-3.779499	C	-2.691142	1.695255	1.501595
H	6.163141	2.328491	-1.896877	H	2.576966	2.527162	-0.225519
H	5.234967	0.537363	-0.489963	C	-1.361024	1.441879	1.854862
H	5.322903	-1.670609	0.241038	C	-3.735791	1.248075	2.307667
H	6.498684	-1.615543	2.412458	H	-4.762201	1.433179	1.994001
H	5.322368	-0.834049	4.454108	C	-1.101434	0.727699	3.034572
H	2.938522	-0.126700	4.319598	H	-0.076634	0.486666	3.319891
H	1.757360	-0.190274	2.138033	C	-3.467526	0.555909	3.484707
H	2.743524	-1.680865	-3.344058	C	-2.145695	0.302579	3.848744
H	3.008608	-3.880409	-4.423965	H	-4.284558	0.203154	4.113270
H	3.339614	-5.923235	-3.045517	H	-1.924416	-0.242125	4.766067
H	3.413853	-5.738788	-0.566684				
H	3.145118	-3.545769	0.525337	PD3			



Energy (E) = -3338.04704214 a.u.

Gibbs free energy (G) = -3337.29432914 a.u.

Charge = 0, Spin = 1

C	-4.777926	-2.581566	1.606759	C	3.901908	0.158985	3.333661
C	-4.998339	-1.908628	0.406555	C	3.131402	-0.014359	2.188154
C	-3.881682	-1.518331	-0.315605	C	3.172553	-2.273332	-1.199217
C	-2.589859	-1.805801	0.130853	C	3.256441	-2.451703	-2.581820
C	-2.377869	-2.498047	1.325352	C	3.489780	-3.713424	-3.118739
C	-3.499804	-2.886335	2.078760	C	3.642816	-4.814371	-2.283050
C	-3.346101	-3.605554	3.386977	C	3.566014	-4.646344	-0.903635
C	-0.962255	-2.714047	1.776683	C	3.329443	-3.386903	-0.365944
C	-0.129146	-3.671506	0.914956	H	-5.640345	-2.890677	2.199117
C	-0.335396	-3.589839	-0.600805	H	-6.002966	-1.697673	0.052683
C	-0.495358	-2.224107	-1.239134	H	-0.228626	-2.218184	-2.304661
C	-1.600276	-1.369781	-0.870732	H	-4.322291	-3.907601	3.787130
C	-2.398433	-0.580359	-1.902646	H	-2.864080	-2.975259	4.149924
Pt	0.300329	-0.480900	-0.314217	H	-2.735685	-4.515724	3.295016
N	-3.829751	-0.875654	-1.595506	H	-0.927223	-3.050957	2.821467
C	-4.645554	0.626958	-3.630974	H	-0.462589	-1.726820	1.761802
S	-4.901319	0.392673	-1.885253	H	-0.333658	-4.710511	1.220534
O	-6.251251	-0.111918	-1.677614	H	0.932197	-3.485743	1.147987
O	-4.491246	1.625375	-1.213257	H	-1.236409	-4.177343	-0.858314
P	2.639723	-0.671502	-0.469637	H	0.507024	-4.109329	-1.083092
C	3.327515	0.600225	-1.608019	H	-2.164904	-0.895357	-2.931481
C	2.562671	0.930668	-2.734705	H	-2.234487	0.504324	-1.823928
C	2.955713	1.955916	-3.585860	H	-5.412484	1.337108	-3.957721
C	4.113414	2.679458	-3.314026	H	-4.772911	-0.329301	-4.146597
C	4.877341	2.363605	-2.196457	H	-3.654206	1.052911	-3.814094
C	4.490318	1.329139	-1.348855	H	1.633557	0.386981	-2.922711
C	3.691247	-0.550168	1.027645	H	2.347636	2.201698	-4.455353
C	5.037303	-0.936709	1.038876	H	4.415221	3.493965	-3.970342
C	5.805633	-0.770398	2.184362	H	5.781487	2.929605	-1.976251
C	5.239521	-0.217339	3.331022	H	5.087007	1.110649	-0.463818
				H	5.484035	-1.372317	0.143902
				H	6.851744	-1.072722	2.183629
				H	5.845751	-0.084460	4.225786
				H	3.451911	0.591886	4.225855
				H	2.080238	0.273708	2.181108
				H	3.144679	-1.597642	-3.250108

H	3.557310	-3.834358	-4.198988
H	3.825177	-5.801206	-2.705215
H	3.689455	-5.501226	-0.240355
H	3.270201	-3.267302	0.716770
H	-2.534944	5.377764	-2.894917
H	-2.795567	5.707191	-0.450069
C	-2.107444	4.656044	-2.200560
C	-2.254761	4.841111	-0.828084
H	-1.276069	3.417991	-3.755178
C	-1.408316	3.556179	-2.682540
C	-1.711484	3.923494	0.060752
H	1.818308	4.223649	4.454974
H	-1.824852	4.073666	1.135353
C	1.902229	3.869926	3.428157
H	-0.010518	2.885461	3.472939
C	-0.871959	2.630888	-1.791223
C	-1.029703	2.799539	-0.414661
C	0.872319	3.111554	2.875515
H	3.832941	4.768438	3.111873
C	3.027880	4.180001	2.674578
H	-0.317905	1.762906	-2.155679
C	0.968857	2.643762	1.564395
C	3.119334	3.740100	1.356276
P	-0.273294	1.573758	0.723730
C	2.098992	2.976124	0.807757
H	-3.233432	1.699023	0.657438
H	3.992883	3.985449	0.753273
C	-2.922593	1.293498	1.620698
H	2.183295	2.623794	-0.223637
C	-1.569620	1.218638	1.967489
C	-3.899727	0.820593	2.490678
H	-4.945482	0.872409	2.189375
C	-1.218811	0.635441	3.192501
H	-0.168367	0.524441	3.467442
C	-3.543665	0.264040	3.713613
C	-2.198885	0.175446	4.064166

H	-4.310503	-0.115767	4.387902
H	-1.908391	-0.266333	5.016931

CP6Pd



Ln = DPEphos

Energy (E) = -3420.51904109 a.u.

Gibbs free energy (G) = -3419.79151609 a.u.

Charge = 0, Spin = 1

C	-1.951960	-0.226395	1.830469
C	-1.347182	-1.481480	1.791495
C	-2.064339	0.978838	1.520997
H	-0.814350	-1.835926	2.676590
H	-1.781337	-2.249324	1.141132
Pd	-0.162976	-0.103334	0.586496
P	1.765644	-1.442611	0.548547
P	0.680618	1.800143	-0.560363
C	1.922882	-2.626275	-0.827924
C	2.062925	-4.436941	-2.946359
C	2.900716	-3.631754	-0.832483
C	0.996228	-2.562717	-1.870308
C	1.068672	-3.464878	-2.928893
C	2.974673	-4.525052	-1.893953
H	3.600956	-3.720406	-0.000672
H	0.186770	-1.830842	-1.849177
H	0.321971	-3.406240	-3.718648
H	3.739855	-5.299629	-1.896095
H	2.120492	-5.143837	-3.772891
C	3.295053	-0.423982	0.567097
C	5.612816	1.160112	0.653566
C	3.326685	0.781417	1.283953
C	4.451001	-0.798555	-0.125918
C	5.599566	-0.015841	-0.090394
C	4.475356	1.562629	1.342235

O	2.189335	1.156168	1.966961	H	1.686008	5.196094	3.934769
H	4.452200	-1.709870	-0.721023	C	-0.517318	2.591109	-1.690748
H	6.482528	-0.327402	-0.644847	C	-2.309370	3.609426	-3.574125
H	4.468120	2.487373	1.917190	C	-0.236670	3.793559	-2.353167
H	6.510404	1.774612	0.694989	C	-1.681688	1.886030	-2.007213
C	1.949267	-2.505682	2.030127	C	-2.573321	2.395231	-2.949266
C	2.112747	-4.161782	4.275232	C	-1.138710	4.306734	-3.277807
C	1.129502	-3.637161	2.136806	H	0.696513	4.323688	-2.158043
C	2.849220	-2.212622	3.056020	H	-1.893382	0.920321	-1.538606
C	2.926209	-3.038532	4.176117	H	-3.470543	1.829223	-3.198149
C	1.214738	-4.461641	3.251347	H	-0.920097	5.247115	-3.781049
H	0.422542	-3.875262	1.339549	H	-3.008046	4.008844	-4.307554
H	3.506593	-1.346298	2.985354	C	-2.545520	2.362976	1.515697
H	3.633541	-2.802912	4.969601	H	-1.777317	2.985618	2.002585
H	0.577931	-5.341912	3.321479	H	-2.612291	2.727409	0.477309
H	2.177311	-4.807460	5.149450	C	-3.891356	2.569904	2.234924
C	2.146922	1.715462	-1.653849	H	-3.943656	3.626945	2.531528
C	4.266072	1.526784	-3.458758	H	-3.895471	1.982778	3.166105
C	3.207906	2.619173	-1.582382	C	-5.131690	2.240553	1.393797
C	2.141817	0.730600	-2.647637	H	-5.131962	2.894577	0.507832
C	3.199196	0.633577	-3.544122	H	-6.023963	2.503004	1.981063
C	4.266246	2.519739	-2.483282	C	-5.163488	0.801521	0.959683
H	3.214503	3.401423	-0.822477	C	-4.775999	-1.868114	0.221724
H	1.303337	0.034884	-2.717898	C	-5.647223	-0.215962	1.806570
H	3.190157	-0.141931	-4.308805	C	-4.561658	0.467120	-0.245032
H	5.095927	3.222342	-2.418197	C	-4.286803	-0.859987	-0.632992
H	5.098113	1.449861	-4.156904	C	-5.450392	-1.534294	1.395310
C	1.100514	2.970840	0.785649	H	-4.188656	1.267911	-0.887906
C	1.523451	4.578206	3.053829	H	-5.820690	-2.341104	2.032463
C	0.633179	4.287846	0.832532	H	-4.593539	-2.917607	-0.001978
C	1.786311	2.480161	1.912180	C	-6.331536	0.089106	3.107752
C	1.993430	3.268299	3.035080	N	-3.548702	-1.004639	-1.797182
C	0.845503	5.087756	1.952241	S	-2.836526	-2.378860	-2.164892
H	0.070454	4.691438	-0.007501	O	-1.889775	-2.107140	-3.263910
H	2.519693	2.840839	3.887041	O	-2.281413	-3.126555	-1.010743
H	0.469208	6.108667	1.963065	C	-4.080193	-3.458782	-2.875447

H	-3.606657	-4.406173	-3.157116
H	-4.500227	-2.973718	-3.763000
H	-4.875175	-3.646475	-2.144817
H	-5.682115	0.633423	3.810273
H	-6.646154	-0.836236	3.607822
H	-7.230682	0.709322	2.972429

TS6_{Pd}



Ln = DPEphos

Energy (E) = -3420.47982312 a.u.

Gibbs free energy (G) = -3419.75177012 a.u.

Imaginary frequency = -452.5393 cm⁻¹

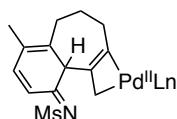
Charge = 0, Spin = 1

C	-2.203793	1.029468	0.899044
C	-2.017466	-0.358986	1.156140
C	-1.296955	1.970744	1.020889
H	-1.871443	-0.662566	2.196355
H	-2.527555	-1.097969	0.532161
Pd	-0.069200	0.306131	0.444227
P	0.953841	-1.834984	0.532434
P	1.710229	1.538651	-0.515681
C	0.401746	-3.036089	-0.726323
C	-0.578482	-4.817102	-2.639050
C	0.723711	-4.398443	-0.652623
C	-0.440430	-2.584818	-1.745847
C	-0.930525	-3.472906	-2.700803
C	0.244393	-5.281001	-1.612913
H	1.343527	-4.770300	0.164403
H	-0.733626	-1.531671	-1.777905
H	-1.614584	-3.105453	-3.463239
H	0.503008	-6.337068	-1.554104
H	-0.960877	-5.514499	-3.383060
C	2.792256	-1.830291	0.496418

C	5.598789	-1.717769	0.499313
C	3.481584	-0.829043	1.196112
C	3.550445	-2.753288	-0.230041
C	4.940886	-2.699842	-0.234538
C	4.870382	-0.775906	1.216169
O	2.724292	0.083753	1.897377
H	3.048779	-3.518924	-0.819257
H	5.507044	-3.427793	-0.812349
H	5.373844	0.007825	1.779908
H	6.686542	-1.675076	0.509525
C	0.573983	-2.708555	2.104128
C	-0.129838	-3.991856	4.489879
C	-0.716672	-3.225763	2.279277
C	1.506961	-2.846792	3.134064
C	1.153566	-3.483418	4.322014
C	-1.064023	-3.865063	3.463182
H	-1.452977	-3.141639	1.478485
H	2.522397	-2.470421	3.014999
H	1.892006	-3.587383	5.115559
H	-2.068237	-4.268483	3.583304
H	-0.402708	-4.491974	5.417764
C	2.857466	0.662743	-1.646096
C	4.440868	-0.656201	-3.527387
C	4.239799	0.851415	-1.650262
C	2.270154	-0.176498	-2.599498
C	3.058498	-0.834769	-3.535894
C	5.027956	0.187114	-2.588192
H	4.707031	1.511726	-0.918449
H	1.186893	-0.318265	-2.603103
H	2.592964	-1.491234	-4.269728
H	6.107746	0.329783	-2.581061
H	5.061970	-1.175463	-4.255571
C	2.723799	2.253255	0.832764
C	4.049623	3.267818	3.097162
C	3.019505	3.615682	0.945358
C	3.098116	1.415381	1.898891

C	3.751471	1.911000	3.018298	N	-3.945937	-0.014872	-1.615791
C	3.679621	4.119506	2.062465	S	-4.314436	-1.477050	-2.192189
H	2.713796	4.302608	0.158586	O	-3.546826	-1.654579	-3.433998
H	4.011703	1.224000	3.821959	O	-4.214378	-2.564823	-1.198179
H	3.897145	5.183997	2.123154	C	-6.032933	-1.396204	-2.684241
H	4.562500	3.657178	3.974440	H	-6.316473	-2.368210	-3.103098
C	1.178329	2.887036	-1.636590	H	-6.144792	-0.615067	-3.443263
C	0.308983	4.751384	-3.529320	H	-6.663586	-1.168928	-1.817822
C	2.088940	3.774551	-2.225418	H	-4.813330	2.552186	4.023466
C	-0.158672	2.914259	-2.041513	H	-6.203682	1.456024	3.986568
C	-0.592986	3.844823	-2.982353	H	-6.319442	3.062636	3.257444
C	1.651271	4.711363	-3.154298				
H	3.148277	3.726156	-1.970915				
H	-0.862308	2.192633	-1.620645				
H	-1.638536	3.856148	-3.286833				
H	2.363637	5.405266	-3.597421				
H	-0.029330	5.482911	-4.261378				
C	-1.378472	3.449875	1.010796				
H	-0.412568	3.898357	1.285218				
H	-1.610635	3.822202	-0.004951				
C	-2.475210	3.926118	1.974934				
H	-2.338404	5.002427	2.151782				
H	-2.347729	3.425160	2.947656				
C	-3.906982	3.725870	1.462237				
H	-3.996555	4.277067	0.510919				
H	-4.592287	4.212561	2.169349				
C	-4.355098	2.308833	1.222271				
C	-5.260232	-0.268244	0.506065				
C	-5.183626	1.615597	2.100261				
C	-3.871910	1.646458	0.054653				
C	-4.410471	0.396988	-0.404747				
C	-5.601655	0.329309	1.710515				
H	-3.410221	2.266145	-0.718772				
H	-6.252493	-0.223691	2.391301				
H	-5.636915	-1.263567	0.282275				
C	-5.649921	2.201540	3.402078				

INT6_{Pd}



Ln = DPEphos

Energy (E) = -3420.48397782 a.u.

Gibbs free energy (G) = -3419.75380282 a.u.

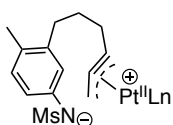
Charge = 0, Spin = 1

C	-2.355462	0.815598	1.105447
C	-1.958479	-0.551605	1.345010
C	-1.397669	1.732780	1.457972
H	-1.683634	-0.824150	2.365633
H	-2.420610	-1.367622	0.778237
Pd	-0.119576	0.251918	0.577261
P	1.116109	-1.787794	0.519120
P	1.469251	1.680315	-0.487332
C	0.630271	-3.073478	-0.688463
C	-0.219753	-4.994057	-2.530287
C	1.084810	-4.396263	-0.592672
C	-0.275727	-2.733612	-1.696258
C	-0.698273	-3.691090	-2.616129
C	0.668270	-5.348437	-1.514757
H	1.764947	-4.682093	0.211093
H	-0.675492	-1.716765	-1.751290

H	-1.423111	-3.405958	-3.376214	C	2.527634	2.461551	0.790723
H	1.029817	-6.372611	-1.436504	C	3.929715	3.539040	2.981301
H	-0.550796	-5.744365	-3.246985	C	2.706254	3.842253	0.925462
C	2.941547	-1.604068	0.347437	C	3.057113	1.637450	1.799982
C	5.720095	-1.225136	0.146442	C	3.748929	2.162928	2.882257
C	3.585427	-0.549660	1.012807	C	3.403819	4.377598	2.005004
C	3.728941	-2.441601	-0.448183	H	2.278054	4.517296	0.186793
C	5.104100	-2.256305	-0.555328	H	4.131114	1.482895	3.642039
C	4.961224	-0.366354	0.932721	H	3.528089	5.455951	2.082930
O	2.802155	0.278410	1.785760	H	4.472500	3.952609	3.829079
H	3.259217	-3.247487	-1.009827	C	0.750857	3.004126	-1.534270
H	5.690906	-2.921163	-1.186286	C	-0.437840	4.811116	-3.306636
H	5.429849	0.454630	1.473057	C	1.521613	3.994936	-2.156926
H	6.796778	-1.078984	0.078168	C	-0.607339	2.903759	-1.845257
C	0.959428	-2.696933	2.112432	C	-1.201761	3.804203	-2.725845
C	0.580047	-4.050255	4.536007	C	0.925086	4.901652	-3.025712
C	-0.276526	-3.284436	2.415270	H	2.595797	4.051565	-1.977127
C	2.002120	-2.802271	3.035575	H	-1.197956	2.102191	-1.396238
C	1.810279	-3.472329	4.242505	H	-2.262743	3.714020	-2.955984
C	-0.463102	-3.958705	3.615958	H	1.529420	5.675075	-3.497027
H	-1.097743	-3.225877	1.699369	H	-0.899357	5.520316	-3.992014
H	2.979306	-2.372738	2.817025	C	-1.643913	3.202457	1.333094
H	2.633677	-3.547664	4.951283	H	-0.738307	3.781211	1.570611
H	-1.426931	-4.416508	3.833609	H	-1.938775	3.503434	0.306610
H	0.432988	-4.576049	5.478082	C	-2.776982	3.606688	2.287533
C	2.603619	0.939553	-1.728159	H	-2.747975	4.693594	2.449682
C	4.146842	-0.213274	-3.750548	H	-2.613142	3.135054	3.269680
C	3.961714	1.242427	-1.830567	C	-4.184145	3.266164	1.779594
C	2.019842	0.069076	-2.655707	H	-4.345485	3.849920	0.855069
C	2.786579	-0.504845	-3.662936	H	-4.918353	3.630420	2.509251
C	4.730552	0.659775	-2.836765	C	-4.478194	1.837276	1.435411
H	4.427018	1.926747	-1.119796	C	-5.185854	-0.714120	0.354041
H	0.954991	-0.164084	-2.581992	C	-5.429384	1.079054	2.061525
H	2.322562	-1.185898	-4.375250	C	-3.673071	1.239899	0.339624
H	5.793145	0.890212	-2.903614	C	-4.205337	0.038556	-0.353308
H	4.753037	-0.668175	-4.532435	C	-5.729544	-0.204451	1.505443

H	-3.376408	1.995027	-0.403303	C	1.191556	-3.362279	-2.986852
H	-6.483739	-0.803642	2.019464	C	3.083462	-4.405884	-1.911949
H	-5.518179	-1.678437	-0.020680	H	3.647753	-3.613825	0.005774
C	-6.202108	1.552829	3.260443	H	0.250935	-1.767948	-1.915855
N	-3.617230	-0.208409	-1.513507	H	0.460686	-3.296589	-3.791274
S	-3.957712	-1.579127	-2.371024	H	3.856104	-5.173050	-1.900541
O	-3.008941	-1.597299	-3.487688	H	2.285699	-5.020262	-3.815396
O	-4.036778	-2.784663	-1.533061	C	3.293545	-0.306076	0.527987
C	-5.573052	-1.275640	-3.059387	C	5.608556	1.288724	0.594945
H	-5.828117	-2.130533	-3.695588	C	3.336631	0.886078	1.265102
H	-5.533151	-0.360626	-3.658746	C	4.435270	-0.654480	-0.199954
H	-6.311546	-1.173925	-2.257170	C	5.580492	0.131653	-0.174112
H	-5.543544	1.957444	4.040545	C	4.484119	1.669786	1.313899
H	-6.771688	0.727345	3.704780	O	2.220388	1.252033	1.984655
H	-6.923080	2.342747	3.004491	H	4.418589	-1.545606	-0.824465

CP6_{Pt}



Ln = DPEphos

Energy (E) = -3411.98159467 a.u.

Gibbs free energy (G) = -3411.24973167 a.u.

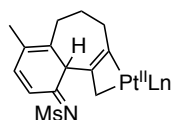
Charge = 0, Spin = 1

C	-2.037408	-0.368726	1.760349	H	0.549702	-3.850563	1.229892
C	-1.385692	-1.601962	1.725388	H	3.421433	-1.173258	3.004869
C	-2.103215	0.847145	1.442817	H	3.552255	-2.634392	4.989317
H	-0.895138	-1.955801	2.635089	H	0.701384	-5.317927	3.216232
H	-1.771976	-2.360091	1.036227	H	2.197818	-4.710679	5.105033
Pt	-0.191231	-0.112800	0.607322	C	1.998422	1.688432	-1.664894
P	1.775096	-1.350143	0.507215	C	4.039966	1.462899	-3.546477
P	0.575594	1.792985	-0.518941	C	3.109364	2.527002	-1.592921
C	1.981113	-2.531253	-0.861168	C	1.896063	0.757075	-2.704003
C	2.197137	-4.319235	-2.986355	C	2.920176	0.639464	-3.634011
C	2.972529	-3.523705	-0.846664	C	4.128871	2.410683	-2.533158
C	1.081518	-2.471218	-1.923128	H	3.186175	3.270414	-0.798814

P	1.887300	-1.361347	0.512986	C	4.410320	-0.457280	1.492611
C	0.167521	3.048650	0.715345	C	2.424775	0.422970	2.545585
C	-0.970604	4.847638	2.514123	C	3.211688	1.138091	3.438509
C	0.416964	4.423380	0.591786	C	5.196088	0.265121	2.386178
C	-0.686553	2.595247	1.722707	H	4.884971	-1.078515	0.731580
C	-1.261850	3.494063	2.618203	H	1.336026	0.482975	2.607541
C	-0.135335	5.314371	1.500163	H	2.738458	1.759666	4.196645
H	1.024928	4.797371	-0.233289	H	6.281443	0.205682	2.318910
H	-0.942924	1.534679	1.788174	H	5.218196	1.625594	4.053222
H	-1.970367	3.116115	3.353512	C	2.885386	-2.015354	-0.881170
H	0.067259	6.380117	1.404018	C	4.162922	-2.986077	-3.193272
H	-1.419837	5.553958	3.210943	C	3.269087	-3.355508	-0.988680
C	2.612199	2.025526	-0.581546	C	3.141143	-1.176658	-1.981732
C	5.417401	2.170604	-0.691295	C	3.771942	-1.654118	-3.122036
C	3.364162	1.099691	-1.317883	C	3.906447	-3.837915	-2.127113
C	3.314057	2.999124	0.133993	H	3.044977	-4.044241	-0.176137
C	4.701312	3.074369	0.084082	H	3.929978	-0.967791	-3.952091
C	4.749527	1.175503	-1.392330	H	4.193081	-4.886170	-2.180035
O	2.676164	0.121038	-2.001864	H	4.656354	-3.357511	-4.089184
H	2.766659	3.696054	0.765746	C	1.574211	-2.737944	1.685797
H	5.220676	3.838923	0.658194	C	1.070570	-4.658919	3.652947
H	5.294181	0.443471	-1.986880	C	2.620232	-3.506186	2.213458
H	6.503158	2.229524	-0.743733	C	0.285160	-2.907631	2.195199
C	0.213207	2.613509	-2.090050	C	0.035628	-3.866688	3.172997
C	-0.781959	3.703901	-4.462420	C	2.366194	-4.472467	3.177196
C	-1.096748	3.106251	-2.147992	H	3.646322	-3.335357	1.886075
C	1.016551	2.675414	-3.228935	H	-0.527010	-2.273082	1.834949
C	0.519125	3.219216	-4.409182	H	-0.974225	-3.985131	3.562117
C	-1.587873	3.647196	-3.329017	H	3.185290	-5.071832	3.570768
H	-1.736017	3.077397	-1.263993	H	0.874162	-5.412322	4.413899
H	2.039848	2.304857	-3.202195	C	-1.215453	-3.559914	-0.670133
H	1.157594	3.267087	-5.289965	H	-0.213131	-3.918674	-0.948095
H	-2.606707	4.029431	-3.360414	H	-1.412093	-3.977252	0.335309
H	-1.168502	4.130348	-5.386745	C	-2.256982	-4.108343	-1.655064
C	3.020335	-0.373785	1.562694	H	-2.037048	-5.171513	-1.833795
C	4.599475	1.061630	3.357147	H	-2.138531	-3.593377	-2.621209

C	-3.714528	-4.010308	-1.184434	H	-0.895138	-1.955801	2.635089
H	-3.794013	-4.545664	-0.223168	H	-1.771976	-2.360091	1.036227
H	-4.337268	-4.571275	-1.895992	Pt	-0.191231	-0.112800	0.607322
C	-4.273149	-2.621986	-1.007041	P	1.775096	-1.350143	0.507215
C	-5.289211	-0.044770	-0.478136	P	0.575594	1.792985	-0.518941
C	-5.039991	-1.984459	-1.980558	C	1.981113	-2.531253	-0.861168
C	-3.951374	-1.924669	0.181800	C	2.197137	-4.319235	-2.986355
C	-4.510988	-0.656269	0.532761	C	2.972529	-3.523705	-0.846664
C	-5.520784	-0.698849	-1.676195	C	1.081518	-2.471218	-1.923128
H	-3.479995	-2.467781	1.003952	C	1.191556	-3.362279	-2.986852
H	-6.117239	-0.185689	-2.434216	C	3.083462	-4.405884	-1.911949
H	-5.668722	0.965157	-0.340556	H	3.647753	-3.613825	0.005774
C	-5.359069	-2.623616	-3.300614	H	0.250935	-1.767948	-1.915855
H	-5.993078	-3.517788	-3.197458	H	0.460686	-3.296589	-3.791274
H	-4.457724	-2.937357	-3.847808	H	3.856104	-5.173050	-1.900541
H	-5.900752	-1.925128	-3.951271	H	2.285699	-5.020262	-3.815396
N	-4.127445	-0.181980	1.741802	C	3.293545	-0.306076	0.527987
S	-4.361340	1.352427	2.153912	C	5.608556	1.288724	0.594945
O	-3.640729	1.589002	3.410683	C	3.336631	0.886078	1.265102
O	-4.123787	2.318560	1.061884	C	4.435270	-0.654480	-0.199954
C	-6.102684	1.492141	2.571301	C	5.580492	0.131653	-0.174112
H	-6.302037	2.525664	2.874255	C	4.484119	1.669786	1.313899
H	-6.313705	0.809544	3.400348	O	2.220388	1.252033	1.984655
H	-6.720692	1.231940	1.704835	H	4.418589	-1.545606	-0.824465

INT6_{Pt}



Ln = DPEphos

Energy (E) = -3411.98159467 a.u.

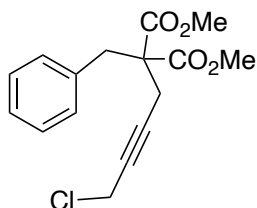
Gibbs free energy (G) = -3411.24973167 a.u.

Charge = 0, Spin = 1

C	-2.037408	-0.368726	1.760349	H	0.549702	-3.850563	1.229892
C	-1.385692	-1.601962	1.725388	H	3.421433	-1.173258	3.004869
C	-2.103215	0.847145	1.442817	H	3.552255	-2.634392	4.989317

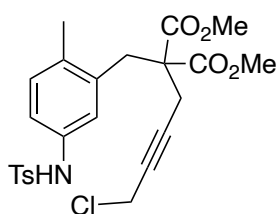
H	0.701384	-5.317927	3.216232	H	-3.097230	3.787627	-4.379410
H	2.197818	-4.710679	5.105033	C	-2.666703	2.204902	1.484666
C	1.998422	1.688432	-1.664894	H	-1.907053	2.866841	1.933249
C	4.039966	1.462899	-3.546477	H	-2.809230	2.572779	0.454896
C	3.109364	2.527002	-1.592921	C	-3.977175	2.327787	2.281621
C	1.896063	0.757075	-2.704003	H	-4.070794	3.372560	2.613737
C	2.920176	0.639464	-3.634011	H	-3.891103	1.719437	3.194920
C	4.128871	2.410683	-2.533158	C	-5.247139	1.943145	1.509123
H	3.186175	3.270414	-0.798814	H	-5.373566	2.650432	0.674158
H	1.006068	0.130366	-2.793720	H	-6.111720	2.089285	2.174248
H	2.838210	-0.098083	-4.430805	C	-5.178562	0.539491	0.976819
H	4.999244	3.062122	-2.466968	C	-4.534577	-2.014760	0.053725
H	4.843089	1.369746	-4.275819	C	-5.487960	-0.571801	1.782582
C	1.026226	2.995419	0.792497	C	-4.619907	0.349441	-0.277533
C	1.470122	4.669798	3.009465	C	-4.207703	-0.909285	-0.754486
C	0.506167	4.292465	0.836060	C	-5.172346	-1.831343	1.275967
C	1.770634	2.554696	1.903018	H	-4.382667	1.218526	-0.895204
C	1.987299	3.379334	2.998289	H	-5.410268	-2.711288	1.878753
C	0.728472	5.126055	1.927678	H	-4.240647	-3.018642	-0.246895
H	-0.113283	4.647248	0.013969	C	-6.111035	-0.425162	3.140006
H	2.550537	2.983319	3.841503	H	-7.068442	0.117835	3.110955
H	0.308812	6.129857	1.933352	H	-5.468811	0.115134	3.853565
H	1.640745	5.312582	3.870768	H	-6.315161	-1.409027	3.582732
C	-0.649669	2.542491	-1.642553	N	-3.500114	-0.896607	-1.941688
C	-2.412837	3.435731	-3.608605	S	-2.524081	-2.077143	-2.341392
C	-0.404999	3.750598	-2.311436	O	-1.557177	-1.562507	-3.330829
C	-1.756039	1.770566	-1.997634	O	-1.934184	-2.831079	-1.207604
C	-2.630421	2.213568	-2.986948	C	-3.496320	-3.290216	-3.243239
C	-1.298069	4.203885	-3.271855	H	-2.835383	-4.106821	-3.555563
H	0.499901	4.324081	-2.104133	H	-3.934495	-2.802078	-4.119479
H	-1.945004	0.789370	-1.554363	H	-4.290493	-3.680111	-2.596291
H	-3.458851	1.561432	-3.261802				
H	-1.111382	5.149057	-3.779292				

1-3. Substrate synthesis



Dimethyl 2-Benzyl-2-(4-chlorobut-2-yn-1-yl)malonate (**18**).

To a stirred solution of dimethyl 2-benzylmalonate (222 mg, 1.0 mmol, 1.0 equiv) in DMF (5 mL) at 0 °C was added NaH (60% oil, 60 mg, 1.5 mmol, 1.5 equiv), and the resulting mixture was stirred at the same temperature. After 15 min, 1,4-dichlorobut-2-yne (246 mg, 2.0 mmol, 2.0 equiv) was added, and the reaction mixture was stirred for 16 h at room temperature. The reaction was quenched with water (3 mL) and extracted with EtOAc (3 mL \times 3). The combined organic layers were washed with water (3 mL \times 3) and brine (3 mL), dried over Na₂SO₄, and then concentrated in vacuo. The obtained crude residue was purified by flash column chromatography (*n*-hexane/ EtOAc = 5/1) to give **18** (156 mg, 0.50 mmol) in 50% yield as a colorless oil. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.30-7.22 (m, 3H), 7.13 (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 2H), 4.17 (t, *J* = 2.3 Hz, 2H), 3.76 (s, 6H), 3.38 (s, 2H), 2.73 (t, *J* = 2.3 Hz, 2H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 170.0, 135.3, 129.8, 128.5, 127.3, 82.2, 78.8, 58.3, 52.8, 37.6, 30.7, 22.6. IR (v, cm⁻¹): 1737, 1435, 1207, 1085, 742, 702. HRMS (ESI) *m/z*: [M + Na]⁺ calcd for C₁₆H₁₇ClNaO₄, 331.0713; found, 331.0717.



Dimethyl 2-(4-Chlorobut-2-yn-1-yl)-2-(2-methyl-5-((4-methylphenyl)sulfonamido)benzyl)malonate (**19**).

To a stirred solution of dimethyl 2-(4-((methoxycarbonyl)oxy)but-2-yn-1-yl)-2-(2-methyl-5-((4-methylphenyl)sulfonamido)benzyl)malonate (**1**; 1.44 g, 2.7 mmol, 1.0 equiv, prepared according to the reported procedure⁸) in MeOH (13.5 mL) was added K₂CO₃ (1.12 g, 8.1 mmol, 3.0 equiv) at room temperature. After it was stirred for 1 h, the reaction mixture was evaporated and EtOAc (6 mL) and water (6 mL) were added. The organic layer was extracted with EtOAc (6 mL \times 3), washed with brine (6 mL), dried over Na₂SO₄, and concentrated in vacuo. The crude product was used in the next step without further purification. To a stirred solution of the crude product and PPh₃ (886 mg, 3.38 mmol, 1.25 equiv) in DCM (27 mL) was added NCS (451 mg,

3.38 mmol, 1.25 equiv) at room temperature, and the mixture was stirred for 1.5 h. Then the reaction was evaporated and purified by flash column chromatography (*n*-hexane/ EtOAc = 3/1) to afford **19** (989 mg, 2.01 mmol) in 74% yield for two steps as a white solid.

Mp: 116-118 °C. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.67 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.49 (s, 1H), 7.21 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 6.97 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.92 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 6.88 (dd, *J* = 8.2, 2.3 Hz, 1H), 4.13 (t, *J* = 2.3 Hz, 2H), 3.74 (s, 6H), 3.33 (s, 2H), 2.58 (t, *J* = 2.3 Hz, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.20 (s, 3H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 170.1, 143.6, 135.7, 134.6, 134.4, 134.3, 131.3, 129.5, 127.1, 123.5, 120.6, 82.2, 78.8, 57.8, 52.8, 33.8, 30.6, 22.5, 21.3, 18.9. IR (ν, cm⁻¹): 1732, 1204, 1157, 1092, 907, 814, 728, 663, 616. HRMS (ESI) *m/z*: [M + Na]⁺ calcd for C₂₄H₂₆CINNaO₆S, 514.1067; found, 514.1060.

1-4. General procedure

General procedure for NMR studies.

Compound **18** (3.0 mg, 0.0097 mmol, 1.0 equiv), Pd(dba)₂ (5.6 mg, 0.0097 mmol, 1.0 equiv) or Pt(dba)₃ (8.7 mg, 0.0097 mmol, 1.0 equiv), and PPh₃ (6.1 mg, 0.023 mmol, 2.4 equiv) were dissolved in DMSO-*d*₆ (0.6 mL) in an NMR tube at room temperature. After 2 h, the reaction mixture was heated in oil bath at 100 °C for 1 h. The transition of the metal complex was observed by ¹H NMR after 15 min, 30 min, 2 h, and 3 h.

General procedure for stoichiometric reaction of η³-propargyl/allenyl complexes.

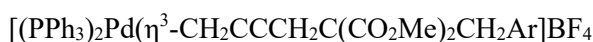
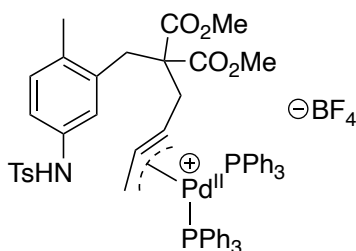
Compound **19** (5.0 mg, 0.010 mmol, 1.0 equiv), Pd(dba)₂ (5.9 mg, 0.010 mmol, 1.0 equiv) or Pt(dba)₃ (9.2 mg, 0.010 mmol, 1.0 equiv), and PPh₃ (6.4 mg, 0.024 mmol, 2.4 equiv) were dissolved in CDCl₃ (1.0 mL), and the resulting suspension was stirred at room temperature for 30 min. Then AgBF₄ (2.4 mg, 0.012 mmol, 1.2 equiv) was added, and the reaction mixture was stirred for 10 h. The obtained mixture was filtered to remove the insoluble solid, evaporated, washed with hexane (1 mL), and concentrated in vacuo. The obtained η³-propargyl/allenyl complex was used at the next step without further purification. The η³-propargyl/allenyl complex and K₃PO₄ (6.5 mg, 0.031 mmol, 3.0 equiv) in DMSO (1.0 mL) were stirred at 100 °C. After 30 min, the reaction mixture was quenched with water (2 mL) and extracted with EtOAc (2 mL × 3). The combined organic layers were washed with water (2 mL × 3) and brine (2 mL), dried over Na₂SO₄, and concentrated in vacuo. The yield was determined by ¹H NMR analysis using dimethyl terephthalate as an internal standard.

General procedure for catalytic investigation of the metal and ligand effect

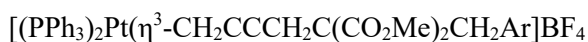
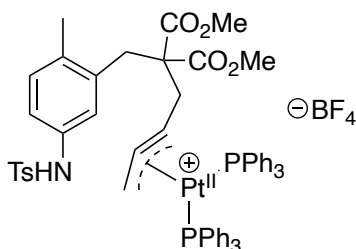
Compound **19** (10.0 mg, 0.020 mmol, 1.0 equiv), catalyst (5 mol %), ligand (6 mol % for DPEphos and 12 mol % for PPh₃), and K₃PO₄ (12.7 mg, 0.060 mmol, 3.0 equiv) were dissolved in DMSO (2.0 mL), and the resulting solution was stirred at 100 °C for 2 h (for Pt) or 1 h (for Pd). The reaction mixture was quenched with water, and the mixture was extracted with EtOAc (2 mL × 3). The combined organic layers were washed with water (2 mL × 3) and brine (2 mL), dried over Na₂SO₄, and concentrated in vacuo. The yield of **4a** was determined by ¹H NMR analysis according to the reported spectra⁸ using dimethyl terephthalate as an internal standard.

In situ preparation of η³-propargyl/allenyl complexes

Due to the instability of η³-propargyl/allenyl complexes, these complexes were prepared in CDCl₃ and NMR spectra were directly measured without isolation. ¹H and ¹³C in the aromatic region (7.0–8.0 ppm for ¹H and 120–200 ppm for ¹³C NMR) were not assigned because of the existence of uncoordinated dibenzylideneacetone and PPh₃.



¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 3.65 (s, 6H), 3.36–3.32 (m, 4H), 2.30 (s, 3H), 1.88 (s, 3H), 1.76 (br-s, 2H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 100.8 (d, *J* = 49 Hz), 97.2 (m), 57.9, 56.1 (d, *J* = 41 Hz), 53.1, 33.9, 26.3, 21.6, 18.3. ³¹P NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ 29.0 (d, *J* = 43 Hz), 28.0 (d, *J* = 43 Hz).



¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 3.65 (s, 6H), 3.32 (s, 2H), 2.89 (m, 2H), 2.30 (s, 3H), 1.87 (s, 3H), 1.64 (br-s, 2H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 99.3 (m), 98.0 (d, *J* = 52 Hz), 57.8,

53.0, 51.6 (d, $J = 37$ Hz), 33.9, 25.9, 21.4, 18.2. ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz): δ 15.4 (s, $J_{\text{PtP}} = 1888$ Hz), 11.4 (s, $J_{\text{PtP}} = 2105$ Hz).

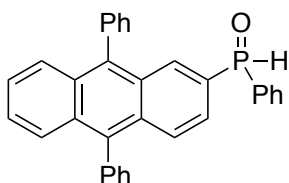
2. 可視光活性型二級ホスフィンオキシドリガンドを用いたパラジウム触媒光反応の開発

2-1. Computational methods

All calculations were performed with the Gaussian 16 program. Structure optimizations were carried out at 298.15 K, using the MN15⁶⁵ functional with an ultrafine grid and the SDD (for Pd) and 6-31G(d) (for the other atoms) basis sets. DMF (for Pd(II) complex) and *N,N*-dimethylacetamide (DMA) (for Pd(0) complex) were used as implicit solvents using PCM⁶⁶ as a solvation model. Harmonic vibrational frequencies were computed at the same level of theory to confirm that no imaginary vibration was observed for the optimized structure. Single-point energy calculations were performed for all geometries at 298.15 K, using the ω B97XD⁶⁷ functional with an ultrafine grid and the SDD (for Pd) and 6-311+ G(d,p) (for the other atoms) basis sets with the same solvation model. The Gibbs free energy was calculated by the sum of total electronic energy in the single-point energy calculation and the thermal correction energy in the frequency calculation. All molecular orbitals were computed at an isovalue of 0.02.

2-2. Cartesian coordinates and energies

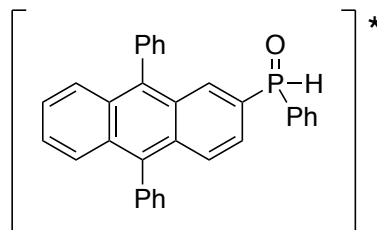
DPAsphox



	C	0.277004	-1.727346	-0.689043			
	C	1.560266	-1.311929	-0.893082			
	C	1.889039	0.074961	-0.768769			
	C	0.915743	0.993178	-0.477788			
	P	3.570712	0.669270	-0.989253			
	H	3.925753	0.298512	-2.300853			
	O	3.715830	2.135823	-0.714745			
Energy (<i>E</i>) =							
-1648.49118549 a.u. (MN15)							
Gibbs free energy (<i>G</i>) =							
-1648.09765649 a.u. (MN15)							
Charge = 0, Spin = 1							
C	-2.780801	1.115784	0.217227	C	-4.439543	-0.691247	0.482835
C	-3.094109	-0.289894	0.190619	C	4.597445	-0.447747	-0.025924
C	-2.087279	-1.236791	-0.102979	C	5.780916	-0.957581	-0.573822
C	-0.770033	-0.802525	-0.350294	C	6.602809	-1.786655	0.189554
C	-0.449216	0.600258	-0.281690	C	6.242210	-2.105992	1.499627
C	-1.455902	1.549028	-0.009260	C	5.060286	-1.602451	2.050376

C	4.236748	-0.776583	1.289063
C	-1.121845	3.002405	0.038176
C	-1.199079	3.712952	1.244311
C	-0.884734	5.070937	1.288636
C	-0.490298	5.736577	0.126523
C	-0.411035	5.038346	-1.079616
C	-0.724448	3.679960	-1.122962
C	-2.418081	-2.691520	-0.150005
C	-1.908157	-3.569460	0.816639
C	-2.216068	-4.929202	0.773507
C	-3.038202	-5.428748	-0.238121
C	-3.551052	-4.562840	-1.205729
C	-3.243125	-3.203209	-1.161316
H	0.028797	-2.780117	-0.781418
H	2.337472	-2.032511	-1.140359
H	1.189818	2.041011	-0.386944
H	-3.619789	3.108558	0.440249
H	-5.910078	2.345483	0.889512
H	-6.430544	-0.099979	0.956979
H	-4.672235	-1.751457	0.503329
H	6.056828	-0.709272	-1.597138
H	7.519338	-2.184624	-0.236959
H	6.881566	-2.753671	2.093594
H	4.780630	-1.859440	3.068273
H	3.308061	-0.392509	1.707978
H	-1.508123	3.191581	2.148055
H	-0.946036	5.608438	2.231351
H	-0.245498	6.794918	0.160913
H	-0.106318	5.551049	-1.988247
H	-0.662738	3.132742	-2.061548
H	-1.266406	-3.177157	1.603071
H	-1.815113	-5.597650	1.531032
H	-3.278229	-6.488214	-0.272300
H	-4.190166	-4.945872	-1.997091
H	-3.642759	-2.525465	-1.913044

DPAsphox* in the singlet excited state



Energy (E) =

-1648.38472358 a.u. (MN15)

Gibbs free energy (G) =

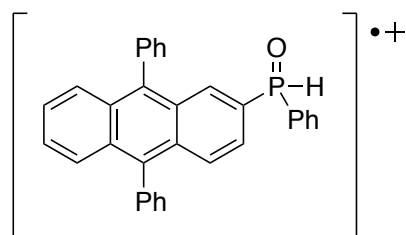
-1647.99263758 a.u. (MN15)

Charge = 0, Spin = 1

C	-2.991566	0.830516	0.112193
C	-3.113336	-0.604051	0.150355
C	-1.950816	-1.422988	-0.070723
C	-0.666810	-0.821117	-0.252668
C	-0.524268	0.613305	-0.162119
C	-1.696202	1.434419	-0.018387
C	0.485023	-1.584925	-0.548805
C	1.757623	-1.009616	-0.626290
C	1.916024	0.360144	-0.417127
C	0.771764	1.154299	-0.182530
P	3.499247	1.190931	-0.516439
H	3.805174	1.320203	-1.886533
O	3.507569	2.509161	0.201533
C	-4.174811	1.593786	0.167557
C	-5.430169	1.006593	0.388688
C	-5.528791	-0.368587	0.546480
C	-4.374941	-1.160302	0.427972
C	4.730998	-0.018031	-0.014920
C	5.874731	-0.212213	-0.798488
C	6.862508	-1.106417	-0.384932
C	6.708555	-1.804897	0.813411
C	5.568446	-1.615664	1.600024
C	4.580309	-0.725156	1.187361
C	-1.561698	2.900713	-0.001687
C	-2.093571	3.669169	1.054367

C	-1.961757	5.054888	1.068692
C	-1.307514	5.710170	0.022612
C	-0.778126	4.965411	-1.035111
C	-0.895534	3.579081	-1.043614
C	-2.090283	-2.890974	-0.118876
C	-1.331471	-3.721074	0.729930
C	-1.471149	-5.105522	0.687537
C	-2.361723	-5.695209	-0.213308
C	-3.117492	-4.887494	-1.066643
C	-2.989548	-3.502145	-1.015436
H	0.383918	-2.651433	-0.719608
H	2.616888	-1.641738	-0.838897
H	0.916088	2.215600	-0.002599
H	-4.117277	2.669200	0.034294
H	-6.313387	1.636855	0.441095
H	-6.486167	-0.839670	0.749036
H	-4.461739	-2.234809	0.553437
H	5.990493	0.333610	-1.733243
H	7.747609	-1.259086	-0.996219
H	7.477398	-2.502173	1.135624
H	5.450555	-2.165460	2.529698
H	3.683792	-0.584315	1.788635
H	-2.592051	3.160850	1.876701
H	-2.366320	5.624762	1.901162
H	-1.209455	6.792397	0.031873
H	-0.275341	5.467519	-1.857605
H	-0.490523	3.002969	-1.872609
H	-0.644000	-3.263551	1.437916
H	-0.886546	-5.725917	1.361882
H	-2.465959	-6.776291	-0.249896
H	-3.806114	-5.338262	-1.776567
H	-3.572710	-2.875182	-1.686351

DPAsphox⁺



Energy (E) =

-1648.28304846 a.u. (MN15)

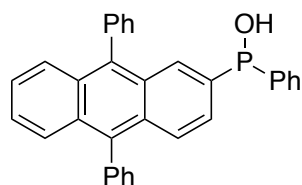
Gibbs free energy (G) =

-1647.88874046 a.u. (MN15)

Charge = 1, Spin = 2

C	-2.835778	1.028928	0.186410
C	-3.085376	-0.385796	0.201755
C	-2.038332	-1.303425	-0.103203
C	-0.723183	-0.806453	-0.367606
C	-0.453502	0.599012	-0.275488
C	-1.513952	1.521823	-0.023470
C	0.328976	-1.679347	-0.737139
C	1.618557	-1.209967	-0.916870
C	1.902286	0.157253	-0.736911
C	0.882997	1.042407	-0.423277
P	3.577003	0.831833	-0.904062
H	3.928869	0.558996	-2.237549
O	3.624417	2.278919	-0.526247
C	-3.927306	1.911580	0.367074
C	-5.198751	1.432310	0.647102
C	-5.421677	0.052497	0.758951
C	-4.383591	-0.840573	0.538709
C	4.622737	-0.311824	-0.003975
C	5.775476	-0.827667	-0.608985
C	6.608873	-1.688312	0.105310
C	6.290639	-2.030684	1.420230
C	5.139518	-1.519435	2.027089
C	4.303387	-0.662520	1.316766
C	-1.241541	2.972908	0.022203
C	-1.543315	3.714841	1.177460
C	-1.274306	5.080106	1.221949

C	-0.724646	5.721999	0.110170
C	-0.432554	4.994268	-1.045490
C	-0.677729	3.624564	-1.088361
C	-2.309267	-2.755071	-0.151543
C	-1.607456	-3.637482	0.687869
C	-1.875399	-5.003055	0.647508
C	-2.826633	-5.504075	-0.244044
C	-3.520210	-4.635411	-1.089267
C	-3.273310	-3.266118	-1.037669
H	0.120796	-2.733132	-0.883902
H	2.411839	-1.904602	-1.183258
H	1.132806	2.089706	-0.280178
H	-3.767258	2.980230	0.277591
H	-6.017795	2.130405	0.787695
H	-6.409052	-0.321811	1.009987
H	-4.565754	-1.905267	0.633213
H	6.019098	-0.559572	-1.635158
H	7.502048	-2.091401	-0.363318
H	6.939879	-2.702212	1.975477
H	4.894312	-1.793837	3.049098
H	3.400640	-0.270170	1.782032
H	-1.965352	3.210080	2.043162
H	-1.494640	5.642578	2.124532
H	-0.523597	6.789021	0.144402
H	-0.012183	5.492878	-1.913936
H	-0.457026	3.055569	-1.988303
H	-0.871524	-3.242862	1.384357
H	-1.340809	-5.675968	1.311585
H	-3.027212	-6.571136	-0.279957
H	-4.254992	-5.023481	-1.788600
H	-3.807263	-2.586541	-1.697600



Energy (E) =

-1648.48573154 a.u. (MN15)

Gibbs free energy (G) =

-1648.09338854 a.u. (MN15)

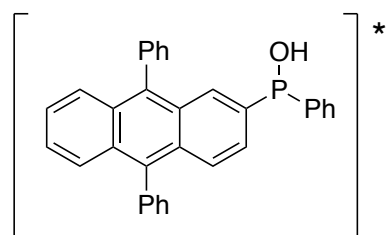
Charge = 0, Spin = 1

P	3.593516	0.683979	-1.212927
C	1.907820	0.097271	-0.865067
O	3.992773	-0.230288	-2.540141
C	0.932902	1.017023	-0.580496
C	-0.414723	0.624425	-0.276096
C	-0.737072	-0.779173	-0.308314
C	0.308359	-1.712846	-0.632217
C	1.581780	-1.297502	-0.886918
C	-1.413887	1.576872	0.007627
C	-2.736764	1.150811	0.261487
C	-3.060274	-0.251951	0.227465
C	-2.055994	-1.204752	-0.057276
C	-3.776277	2.082297	0.590326
C	-5.051577	1.663998	0.852696
C	-5.372162	0.277048	0.816796
C	-4.407309	-0.646105	0.521075
C	4.489376	-0.281606	0.051863
C	5.599995	-1.065286	-0.281831
C	6.307693	-1.743924	0.712946
C	5.917863	-1.639373	2.048309
C	4.812902	-0.854443	2.389152
C	4.103901	-0.180097	1.397206
C	-1.075453	3.030206	0.040244
C	-1.576267	3.900524	-0.938019
C	-1.259309	5.258469	-0.909115
C	-0.437216	5.764094	0.099644
C	0.066503	4.905851	1.078650

DPaphos

C	-0.250730	3.547858	1.048650
C	-2.393367	-2.658781	-0.089649
C	-3.199132	-3.181336	-1.110737
C	-3.514281	-4.539796	-1.141289
C	-3.027270	-5.393894	-0.150157
C	-2.224088	-4.883449	0.871221
C	-1.909722	-3.524747	0.900816
H	4.183535	0.341327	-3.300154
H	1.176386	2.076986	-0.595216
H	0.062997	-2.769879	-0.673798
H	2.363316	-2.016828	-1.124472
H	-3.530798	3.138796	0.637994
H	-5.822027	2.388705	1.102095
H	-6.385545	-0.047136	1.038315
H	-4.651914	-1.703874	0.514388
H	5.898154	-1.150512	-1.323360
H	7.164403	-2.356337	0.442333
H	6.470449	-2.167270	2.821282
H	4.501602	-0.772321	3.427504
H	3.236046	0.421848	1.665567
H	-2.218054	3.503646	-1.722085
H	-1.652985	5.920932	-1.675675
H	-0.190060	6.822222	0.122505
H	0.705784	5.293380	1.867683
H	0.141912	2.875960	1.809379
H	-3.578696	-2.512819	-1.880948
H	-4.138652	-4.931167	-1.940352
H	-3.272571	-6.452458	-0.173637
H	-1.843017	-5.542611	1.646975
H	-1.282515	-3.124111	1.694757

DPAphos* in the singlet excited state



Energy (E) =

-1648.37769345 a.u. (MN15)

Gibbs free energy (G) =

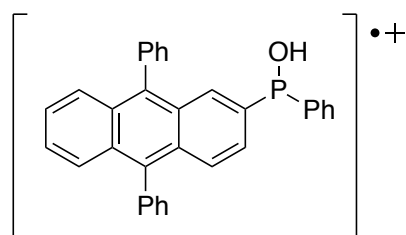
-1647.98741645 a.u. (MN15)

Charge = 0, Spin = 1

P	-3.522073	1.182052	0.879291
C	-1.931792	0.363286	0.569083
O	-3.880117	0.692158	2.428973
C	-0.790950	1.168140	0.360389
C	0.488597	0.634549	0.123551
C	0.647499	-0.798861	0.168643
C	-0.497138	-1.585388	0.435324
C	-1.766008	-1.022389	0.599206
C	1.645060	1.471487	-0.061658
C	2.950341	0.888567	-0.199659
C	3.106820	-0.542928	-0.148451
C	1.949053	-1.379336	0.036649
C	4.089866	1.668099	-0.482937
C	5.362670	1.100497	-0.651715
C	5.512999	-0.276919	-0.597200
C	4.384787	-1.084616	-0.376477
C	-4.636337	0.060413	-0.031403
C	-5.758018	-0.512649	0.578788
C	-6.634760	-1.309467	-0.161664
C	-6.404505	-1.533602	-1.518922
C	-5.289278	-0.960481	-2.136910
C	-4.412206	-0.169696	-1.397969
C	1.486849	2.935148	-0.109859
C	2.205850	3.773426	0.766474
C	2.052090	5.156305	0.722494
C	1.185883	5.738310	-0.206648

C	0.469131	4.923584	-1.087331
C	0.611619	3.540109	-1.035177
C	2.110067	-2.844777	0.095971
C	2.961098	-3.440372	1.047807
C	3.109130	-4.823456	1.108763
C	2.421069	-5.644047	0.211422
C	1.578448	-5.069763	-0.743777
C	1.419791	-3.687552	-0.797192
H	-4.007874	1.465313	3.000622
H	-0.914482	2.247187	0.402506
H	-0.387655	-2.660245	0.534818
H	-2.623361	-1.670430	0.771332
H	3.980751	2.741575	-0.596920
H	6.214260	1.746177	-0.847204
H	6.484278	-0.739382	-0.747250
H	4.503458	-2.162858	-0.404523
H	-5.933040	-0.340445	1.637416
H	-7.498383	-1.756252	0.325027
H	-7.088678	-2.152085	-2.094187
H	-5.101972	-1.134122	-3.193630
H	-3.538210	0.265657	-1.881523
H	2.872975	3.321908	1.497587
H	2.605920	5.781530	1.418115
H	1.069812	6.818174	-0.243997
H	-0.199691	5.368381	-1.819673
H	0.059397	2.908491	-1.727707
H	3.491579	-2.802857	1.751893
H	3.759899	-5.262559	1.860507
H	2.540693	-6.723248	0.256072
H	1.046562	-5.700276	-1.451586
H	0.769437	-3.241414	-1.546542

DPAphos⁺



Energy (E) =

-1648.28489375 a.u. (MN15)

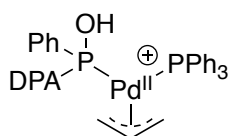
Gibbs free energy (G) =

-1647.88945175 a.u. (MN15)

Charge = 1, Spin = 2

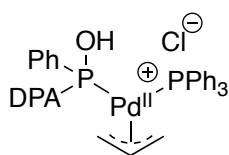
P	2.729162	-2.766361	-1.157014
C	1.117317	-1.997404	-0.788798
O	2.476994	-4.189232	-0.357046
C	1.030741	-0.609539	-0.692376
C	-0.175770	0.043273	-0.369775
C	-1.370782	-0.743939	-0.243047
C	-1.273194	-2.147486	-0.426419
C	-0.056986	-2.763995	-0.663282
C	-0.218885	1.462383	-0.213260
C	-1.470195	2.095674	0.051541
C	-2.671358	1.311957	0.139302
C	-2.619511	-0.109160	-0.006967
C	-1.548752	3.486822	0.309170
C	-2.759941	4.099665	0.584243
C	-3.935077	3.335987	0.654134
C	-3.885971	1.965220	0.457259
C	3.730939	-1.800281	0.017598
C	3.449951	-1.797303	1.393466
C	4.199576	-1.003941	2.257800
C	5.226426	-0.197940	1.751294
C	5.507249	-0.192643	0.385479
C	4.763654	-0.999270	-0.480843
C	1.021831	2.258903	-0.319638
C	1.112221	3.299393	-1.260944
C	2.282048	4.045595	-1.374069
C	3.367244	3.776485	-0.537461

C	3.286123	2.748122	0.403786	-2928.77672983 a.u. (MN15)
C	2.126555	1.984145	0.507764	-2931.16954425 a.u. (ω B97XD)
C	-3.859521	-0.912915	0.092799	-2930.58349180 a.u. (CAM-B3LYP)
C	-4.903933	-0.716989	-0.825213	Gibbs free energy (G) =
C	-6.064358	-1.482503	-0.739080	-2928.06134983 a.u. (MN15)
C	-6.201639	-2.434768	0.273013	-2930.45416425 a.u. (ω B97XD)
C	-5.171775	-2.627115	1.195997	-2929.86811180 a.u. (CAM-B3LYP)
C	-4.001354	-1.877332	1.103346	Charge = 1, Spin = 1
H	2.836655	-4.939656	-0.856568	C 1.352672 -2.536448 2.413913
H	1.922626	-0.012587	-0.857477	C 2.624601 -2.014249 2.726292
H	-2.173243	-2.750990	-0.380922	C 0.266178 -1.646807 2.289285
H	-0.003682	-3.844315	-0.758858	Pd 1.865806 -0.970900 0.966370
H	-0.640289	4.078507	0.311925	P 3.986077 -0.485473 0.105488
H	-2.792455	5.168400	0.771312	P 0.501305 -0.081709 -0.655039
H	-4.881088	3.811977	0.892558	C 4.203152 1.015816 -0.899843
H	-4.790210	1.377593	0.570579	C 5.217294 -0.315229 1.430529
H	2.643285	-2.419776	1.776985	C 4.542665 -1.842877 -0.957306
H	3.985455	-1.006794	3.323265	C 4.867829 0.463776 2.545988
H	5.807413	0.425228	2.426489	C 5.781325 0.665301 3.578692
H	6.305028	0.432989	-0.005637	C 7.046098 0.072943 3.512887
H	4.984610	-1.006269	-1.546595	C 7.395173 -0.709709 2.411878
H	0.268029	3.501731	-1.915811	C 6.486682 -0.900913 1.367903
H	2.345799	4.836933	-2.115324	C 5.575477 -1.665075 -1.891252
H	4.276134	4.365768	-0.620662	C 6.007476 -2.739886 -2.666883
H	4.127410	2.534467	1.056582	C 5.408986 -3.994587 -2.520049
H	2.068688	1.180308	1.239743	C 4.377862 -4.177091 -1.597111
H	-4.792316	0.024930	-1.612536	C 3.943708 -3.103263 -0.818410
H	-6.861553	-1.334059	-1.461792	C 4.869549 2.147151 -0.412737
H	-7.110533	-3.025824	0.342657	C 4.924833 3.312293 -1.180690
H	-5.278378	-3.362045	1.988720	C 4.315813 3.356340 -2.434726
H	-3.198007	-2.021847	1.822024	C 3.659891 2.226222 -2.930923
				C 3.606314 1.060566 -2.170168
				C -1.271892 -0.388437 -0.514222
				O 0.879480 -0.837901 -2.057640
				C -2.149712 0.615288 -0.194467
				C -3.556024 0.374947 -0.065173



Energy (E) =

C	-4.037805	-0.970693	-0.240922	H	8.376944	-1.172981	2.361307
C	-3.081286	-2.003091	-0.536299	H	6.767949	-1.507609	0.510348
C	-1.751351	-1.729928	-0.678432	H	6.036750	-0.686202	-2.009671
C	-4.448923	1.423303	0.242209	H	6.808079	-2.598404	-3.387856
C	-5.827553	1.143760	0.377999	H	3.907564	-5.150483	-1.487097
C	-6.309661	-0.204770	0.214592	H	3.132282	-3.236936	-0.102717
C	-5.409749	-1.251595	-0.091535	H	5.345575	2.126941	0.564166
C	-6.782441	2.181407	0.640547	H	5.444710	4.185184	-0.794359
C	-8.117957	1.908555	0.755915	H	3.184290	2.254490	-3.907980
C	-8.593331	0.574656	0.602483	H	3.085253	0.185292	-2.554280
C	-7.718831	-0.442618	0.333811	H	0.265441	-0.653753	-2.793748
C	-3.932000	2.810580	0.429670	H	-1.783336	1.624797	-0.035726
C	-5.912047	-2.647185	-0.259399	H	-3.436922	-3.023090	-0.647123
C	-5.906552	-3.261106	-1.519924	H	-1.045984	-2.527332	-0.908304
C	-6.374741	-4.566485	-1.675092	H	-6.426773	3.202774	0.736401
C	-6.855138	-5.273836	-0.571039	H	-8.822838	2.712384	0.951690
C	-6.865195	-4.670625	0.688583	H	-9.657560	0.369622	0.684966
C	-6.396462	-3.365625	0.843067	H	-8.087860	-1.454439	0.195652
C	-4.026887	3.438763	1.680510	H	-5.531263	-2.707077	-2.378426
C	-3.525460	4.726808	1.869073	H	-6.366322	-5.029609	-2.658643
C	-2.918405	5.404359	0.809262	H	-7.220267	-6.290640	-0.691617
C	-2.816911	4.788156	-0.439639	H	-7.236274	-5.216706	1.552318
C	-3.322434	3.501442	-0.628717	H	-6.404442	-2.892006	1.823035
C	0.616042	1.690415	-0.956269	H	-4.495726	2.906858	2.506332
C	1.332227	2.499557	-0.066635	H	-3.604531	5.198859	2.845166
C	1.441952	3.870631	-0.303886	H	-2.525335	6.407113	0.956425
C	0.845244	4.429380	-1.435010	H	-2.342019	5.306794	-1.268879
C	0.126390	3.625794	-2.326502	H	-3.235857	3.018597	-1.601220
C	0.004360	2.260136	-2.084296	H	1.816091	2.049765	0.801604
H	1.272755	-3.536455	1.988681	H	2.004857	4.496364	0.383399
H	3.509987	-2.641962	2.653261	H	0.938494	5.495657	-1.625024
H	2.706944	-1.147970	3.384574	H	-0.342645	4.066037	-3.202674
H	0.222107	-0.750315	2.911123	H	-0.574025	1.640223	-2.769026
H	-0.679491	-1.994498	1.881692	H	7.756466	0.219974	4.322148
H	3.874437	0.913433	2.597046	H	5.744929	-4.829205	-3.129792
H	5.505391	1.274094	4.435479	H	4.352291	4.267456	-3.026472



Energy (E) =

-3389.10746879 a.u. (MN15)

Gibbs free energy (G) =

-3388.39282879 a.u. (MN15)

Charge = 0, Spin = 1

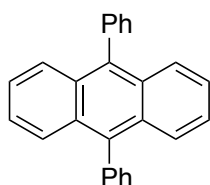
C	-1.347320	2.390741	-2.480601
C	-2.541004	2.677013	-1.790455
C	-0.160671	2.201758	-1.741147
Pd	-1.686585	0.831887	-0.978753
P	-3.778539	0.003056	-0.351222
P	-0.436722	-0.910342	-0.139718
C	-3.923799	-1.367312	0.839859
C	-4.729242	1.364466	0.394117
C	-4.714627	-0.577943	-1.792299
C	-4.060611	2.185484	1.318290
C	-4.728276	3.239298	1.939542
C	-6.065779	3.496813	1.625409
C	-6.730411	2.695719	0.696543
C	-6.068130	1.629142	0.083589
C	-5.919386	-1.283886	-1.633315
C	-6.639479	-1.702333	-2.750057
C	-6.157657	-1.432251	-4.034731
C	-4.954791	-0.746075	-4.201718
C	-4.233981	-0.320950	-3.083605
C	-4.164396	-1.134740	2.200679
C	-4.236237	-2.205550	3.092366
C	-4.063014	-3.512952	2.636091
C	-3.811736	-3.750244	1.282875
C	-3.741966	-2.683930	0.387728
H	-4.118275	-4.344945	3.333653
H	-6.718064	-1.765221	-4.904400

H	-6.585609	4.324626	2.100490
C	1.368414	-0.855981	-0.267691
O	-0.905457	-2.278427	-0.827995
C	1.959727	0.360688	-0.057305
C	3.376804	0.528214	-0.031551
C	4.198593	-0.632675	-0.248322
C	3.543949	-1.891534	-0.478757
C	2.180487	-2.012742	-0.482765
C	3.953855	1.802246	0.154524
C	5.357099	1.935559	0.139360
C	6.187645	0.774013	-0.067260
C	5.602920	-0.498092	-0.263808
C	5.992170	3.203150	0.358162
C	7.354138	3.324587	0.364890
C	8.176614	2.177553	0.165495
C	7.611740	0.948215	-0.036539
C	3.059730	2.983804	0.336335
C	6.465604	-1.694542	-0.490196
C	6.533458	-2.717004	0.467012
C	7.337908	-3.836949	0.253187
C	8.085218	-3.948480	-0.921224
C	8.024475	-2.935542	-1.880793
C	7.219771	-1.816297	-1.666240
C	2.983057	3.977623	-0.650277
C	2.097353	5.048622	-0.513824
C	1.271944	5.137295	0.609542
C	1.342532	4.154041	1.601057
C	2.233998	3.088757	1.466789
C	-0.679234	-1.025833	1.653299
C	-0.771591	0.176958	2.371561
C	-0.923030	0.156220	3.757231
C	-0.985266	-1.067957	4.429213
C	-0.891328	-2.264218	3.716033
C	-0.737575	-2.249270	2.327950
H	-1.397449	2.033402	-3.509058
H	-3.495918	2.662405	-2.311694

C	3.637386	0.523111	-2.356789	H	2.212442	-0.379306	3.467403
C	-1.260239	-0.622136	-0.742803	H	-0.224340	-0.273665	2.565077
O	0.934807	-1.466582	-2.107397	H	-0.897064	-1.793080	1.767169
C	-1.997419	0.447246	-0.305226	H	3.506912	1.411437	2.297897
C	-3.410805	0.366481	-0.091656	H	4.955394	2.246317	4.135893
C	-4.058530	-0.903840	-0.295426	H	8.051065	-0.492315	2.931176
C	-3.251212	-2.014751	-0.717991	H	6.625072	-1.299570	1.075097
C	-1.909973	-1.878790	-0.949728	H	6.106395	-1.103295	-1.629448
C	-4.157613	1.492196	0.321022	H	7.030129	-3.251125	-2.459637
C	-5.546054	1.364270	0.546503	H	4.026931	-5.404896	-0.250675
C	-6.191650	0.087827	0.362722	H	3.098235	-3.250831	0.581977
C	-5.442494	-1.033617	-0.058020	H	5.343304	2.098345	0.142993
C	-6.357149	2.487552	0.921254	H	5.587872	3.797024	-1.631911
C	-7.703529	2.360621	1.126176	H	3.326676	1.318875	-4.329473
C	-8.339355	1.096825	0.955326	H	3.057258	-0.380058	-2.546857
C	-7.607899	0.004122	0.578803	H	-1.501535	1.396166	-0.118485
C	-3.469955	2.802235	0.516826	H	-3.730814	-2.979096	-0.860204
C	-6.115524	-2.350933	-0.259210	H	-1.318018	-2.725351	-1.292506
C	-6.270927	-2.882843	-1.547280	H	-5.881432	3.457509	1.031070
C	-6.900519	-4.113672	-1.736431	H	-8.295532	3.228022	1.407069
C	-7.384032	-4.828883	-0.638704	H	-9.411606	1.007656	1.110443
C	-7.234418	-4.307925	0.648401	H	-8.099589	-0.952277	0.427038
C	-6.603919	-3.077356	0.836248	H	-5.892075	-2.323468	-2.400749
C	-3.416590	3.396918	1.786296	H	-7.015205	-4.512613	-2.741324
C	-2.752194	4.609034	1.978498	H	-7.874988	-5.787674	-0.785574
C	-2.127133	5.243426	0.902901	H	-7.606769	-4.860528	1.507544
C	-2.170923	4.659882	-0.365518	H	-6.487470	-2.667796	1.838027
C	-2.838744	3.450212	-0.556984	H	-3.899590	2.898457	2.624908
C	0.666493	1.235718	-1.528062	H	-2.718825	5.054601	2.969725
C	1.235782	2.230770	-0.727158	H	-1.606913	6.186236	1.052621
C	1.327130	3.545819	-1.190155	H	-1.679754	5.141637	-1.207298
C	0.845119	3.870809	-2.459561	H	-2.859077	2.989769	-1.543881
C	0.260559	2.884860	-3.261645	H	1.629565	1.965254	0.256682
C	0.172219	1.573617	-2.796013	H	1.781444	4.312190	-0.566303
H	1.051743	-3.118257	2.556231	H	0.922049	4.892629	-2.824532
H	3.122633	-1.983715	3.323645	H	-0.118900	3.140162	-4.248424

H	-0.270765	0.797233	-3.419234
H	5.991773	-5.401650	-1.773351
H	7.227342	1.283648	4.460493
H	4.574357	3.423128	-3.871495

DPA

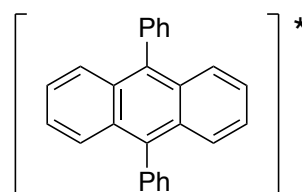


Energy (E) =

-1000.60875601 a.u. (MN15)
-1001.52080353 a.u. (ω B97XD)
-1001.28581793 a.u. (CAM-B3LYP)
Gibbs free energy (G) =
-1000.29992101 Hartree (MN15)
-1001.21196853 Hartree (ω B97XD)
-1000.97698293 Hartree (CAM-B3LYP)
Charge = 0, Spin = 1
C 0.712660 3.658316 0.237993
C 1.400828 2.479844 0.159261
C 0.720470 1.219973 0.061645
C -0.720414 1.220025 0.061644
C -1.400619 2.479967 0.159404
C -0.712337 3.658389 0.238093
C 1.426982 0.000012 0.000011
C 0.720387 -1.220012 -0.061663
C -0.720467 -1.219977 -0.061659
C -1.427009 0.000089 0.000012
C 1.400640 -2.479860 -0.159388
C 0.712383 -3.658340 -0.238171
C -0.712558 -3.658305 -0.238227
C -1.400765 -2.479795 -0.159463
C 2.919916 -0.000044 0.000016
C 3.633299 -0.491555 1.102098
C 5.028204 -0.491971 1.102790

C 5.728926 -0.000114 0.000058
C 5.028261 0.491791 -1.102685
C 3.633354 0.491461 -1.102027
C -2.919943 0.000068 0.000029
C -3.633336 -0.491345 1.102151
C -5.028239 -0.491757 1.102844
C -5.728961 -0.000019 0.000058
C -5.028296 0.491758 -1.102740
C -3.633389 0.491430 -1.102078
H 2.486432 2.482783 0.179320
H -2.486219 2.483039 0.179593
H -1.250659 4.599494 0.313887
H 2.486242 -2.482959 -0.179452
H 1.250796 -4.599401 -0.313910
H -1.251008 -4.599340 -0.314024
H -2.486365 -2.482846 -0.179624
H 3.084409 -0.875932 1.959552
H 5.567416 -0.874655 1.965564
H 6.815814 -0.000145 0.000073
H 5.567515 0.874456 -1.965441
H 3.084506 0.875878 -1.959491
H -3.084447 -0.875621 1.959652
H -5.567455 -0.874343 1.965659
H -6.815849 -0.000055 0.000072
H -5.567550 0.874310 -1.965546
H -3.084543 0.875731 -1.959596
H 1.251099 4.599438 0.313681

DPA* in the singlet excited state

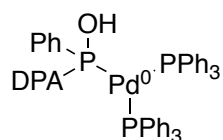


Energy (E) =

-1000.50110385 a.u. (MN15)

C	-0.545925	-3.871683	0.131497	C	-1.783142	0.178147	3.986062
Pd	0.016264	-1.448244	-0.512518	C	-3.106523	0.436515	4.348436
P	1.895644	-0.116045	-0.043958	C	-4.100640	0.490235	3.367437
P	-1.919506	-0.172274	-0.084078	C	-3.772542	0.291973	2.025518
C	1.738839	1.034425	1.368665	H	-1.160456	-3.550129	-1.904553
C	3.399504	-1.063138	0.388275	H	1.088696	-2.897791	-2.741449
C	2.432898	0.939909	-1.432898	H	1.849658	-3.376162	-1.133941
C	3.230430	-2.297088	1.034711	H	0.287246	-4.004865	0.818642
C	4.335864	-3.044837	1.443825	H	-1.531366	-4.164251	0.481102
C	5.625403	-2.571933	1.191907	H	2.217953	-2.662970	1.212626
C	5.804571	-1.349151	0.540396	H	4.190565	-3.996983	1.947936
C	4.698339	-0.595549	0.144994	H	6.807714	-0.979649	0.342201
C	3.083094	2.171116	-1.264705	H	4.846709	0.358748	-0.356589
C	3.453130	2.932780	-2.374583	H	3.291866	2.541049	-0.262645
C	3.186930	2.468067	-3.664593	H	3.950231	3.888923	-2.231095
C	2.552620	1.235960	-3.843625	H	2.343596	0.869321	-4.845609
C	2.174786	0.480080	-2.733439	H	1.654057	-0.469734	-2.861033
C	2.151183	0.653697	2.654917	H	2.710560	-0.269286	2.794986
C	1.835703	1.441018	3.764368	H	2.162351	1.130004	4.753972
C	1.106219	2.621133	3.605623	H	0.139481	3.934784	2.186346
C	0.704915	3.015973	2.327302	H	0.701179	2.553906	0.227989
C	1.018568	2.231223	1.217964	H	-3.122289	-2.750795	-0.369001
C	-3.466005	-0.692800	-0.908660	H	-6.164550	0.429800	-2.666037
C	-3.797836	-2.056658	-0.867829	H	-4.090875	1.258371	-1.594876
C	-4.972469	-2.520882	-1.457884	H	-2.766180	2.553132	0.916590
C	-5.825739	-1.626446	-2.110395	H	-2.189216	4.824799	0.116595
C	-5.502595	-0.269533	-2.161077	H	-0.754522	5.119029	-1.890419
C	-4.330683	0.197484	-1.560379	H	0.067354	3.115165	-3.134650
C	-1.690638	1.544226	-0.663939	H	-0.525572	0.842656	-2.333143
C	-2.162009	2.672872	0.019411	H	-0.427366	-0.244155	2.358484
C	-1.830233	3.954452	-0.427626	H	-1.002237	0.137420	4.742056
C	-1.026723	4.119925	-1.559033	H	-3.365403	0.593167	5.392768
C	-0.571652	2.999823	-2.261304	H	-5.132334	0.688377	3.647648
C	-0.908460	1.722170	-1.815139	H	-4.548895	0.344143	1.263848
C	-2.445009	0.032400	1.652469	H	6.489245	-3.156050	1.499243
C	-1.456664	-0.032275	2.645449	H	3.473158	3.064173	-4.527555

H	0.855998	3.229957	4.470871
H	-5.218207	-3.579180	-1.416643
H	-6.737755	-1.987163	-2.579366



Energy (E) =

-3847.27545878 a.u. (MN15)

-3850.28629515 a.u. (ω B97XD)

-3849.54013148 a.u. (CAM-B3LYP)

Gibbs free energy (G) =

-3846.37124678 a.u. (MN15)

-3849.38208315 a.u. (ω B97XD)

-3848.63591948 a.u. (CAM-B3LYP)

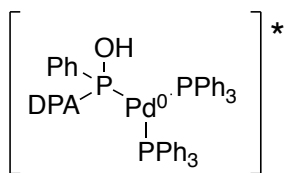
Charge = 0, Spin = 1

P	0.684372	-1.540412	1.384541
Pd	1.464985	0.428352	0.327217
P	0.015239	2.182744	0.705939
O	-0.077003	2.579553	2.310888
H	-0.717684	3.288810	2.507003
H	0.780711	-3.231309	-3.781741
C	-0.116870	-2.760422	-3.386422
C	-0.407336	-1.429314	-3.694960
H	-0.753805	-4.516250	-2.304042
C	-0.979421	-3.482449	-2.558286
C	-1.533608	-0.812121	-3.148570
C	-2.115336	-2.869480	-2.031517
C	-2.393627	-1.519044	-2.294706
H	-4.378214	-2.842597	-3.246028
H	-2.790731	-3.429390	-1.387833
H	-1.115231	0.082896	-0.796522
C	-5.177714	-2.399775	-2.659442
C	-3.539332	-0.835635	-1.631431
C	-1.958457	0.698019	-0.481685
H	-6.663959	-3.721438	-3.427319

C	-6.451668	-2.887887	-2.762699
C	-4.864046	-1.300400	-1.792852
C	-3.291522	0.277334	-0.799449
C	-1.707542	1.817108	0.268118
C	-7.503305	-2.308489	-1.996493
C	-5.943254	-0.661154	-1.082310
C	-4.381530	0.985138	-0.181281
C	-2.801095	2.611435	0.736742
C	-4.086117	2.193261	0.541458
C	-5.696540	0.492185	-0.301187
C	-7.255662	-1.230477	-1.190951
H	-2.611549	3.547217	1.263962
H	-5.999645	0.804687	2.365310
C	-6.824235	1.249189	1.809332
C	-7.865749	1.886959	2.483298
H	-7.859715	1.930491	3.569613
H	0.243036	-0.866324	-4.361150
H	-1.747154	0.231997	-3.371581
H	-8.507000	-2.721189	-2.059730
H	-8.062888	-0.788388	-0.614688
H	-7.867464	1.718739	-1.391507
H	-4.913012	2.783059	0.926171
C	-6.814766	1.178108	0.407986
C	-7.870123	1.766842	-0.304101
C	-8.911929	2.406528	0.368308
H	-9.721432	2.860455	-0.197984
C	-8.913066	2.466552	1.763652
H	-9.725238	2.964217	2.287623
C	5.574023	-1.318989	2.469396
C	4.659484	-0.977095	1.475021
C	6.013975	0.930227	0.868719
H	3.766933	-1.584348	1.323461
C	4.867876	0.151136	0.662847
H	6.197153	1.803825	0.247045
P	3.598177	0.525632	-0.602053
C	4.192749	2.103752	-1.316214

H	5.789599	-1.500153	-1.104145	H	-0.328283	3.095971	-2.014796
C	5.080486	-1.530746	-1.928728	H	2.166783	-2.234020	-0.917493
C	5.166950	2.168912	-2.323945	H	2.836844	-4.364149	-2.002832
C	3.986522	-0.656751	-1.942818	C	2.229864	-4.387123	-1.099495
C	5.593815	3.404592	-2.812928	C	1.861990	-3.185977	-0.486821
H	5.593731	1.250967	-2.724704	C	1.078984	-3.176418	0.674488
C	5.265867	-2.447102	-2.968753	C	0.652446	-4.405448	1.209982
C	3.084450	-0.712983	-3.017771	C	1.007457	-5.605614	0.595979
C	4.367688	-2.491758	-4.035989	H	0.032288	-4.419702	2.105462
C	3.276448	-1.616537	-4.061364	C	1.800046	-5.598271	-0.558499
H	4.514668	-3.203639	-4.844291	H	2.075117	-6.537704	-1.031867
H	2.573684	-1.645938	-4.891798	H	0.669348	-6.548895	1.017646
H	6.116917	-3.123417	-2.944609	H	2.488817	0.820533	5.313218
H	7.419399	-0.785505	3.455913	H	1.280089	0.621439	3.159808
H	5.389480	-2.190671	3.092998	C	2.380980	-0.154782	4.844317
C	6.709148	-0.528559	2.673831	C	1.689820	-0.269265	3.637726
H	7.809220	1.209066	2.025543	C	2.948256	-1.285282	5.437226
C	6.926699	0.592570	1.872330	H	3.496937	-1.195998	6.371565
H	2.901522	3.245819	-0.028202	C	1.533257	-1.521139	3.014120
C	3.664809	3.296695	-0.803650	C	2.815336	-2.528693	4.817474
H	3.663815	5.447519	-0.884693	C	2.113446	-2.646761	3.614916
C	4.094525	4.533503	-1.287002	H	3.260671	-3.413002	5.267470
C	5.056891	4.587566	-2.297409	H	2.035997	-3.621729	3.141173
H	5.387149	5.548071	-2.685605	H	-0.998618	0.145342	3.027988
H	6.345710	3.444440	-3.597462	H	-3.425447	0.248150	3.452741
H	2.217350	-0.050296	-3.017549	C	-1.647768	-0.625911	2.614510
H	1.193577	7.027615	0.614599	C	-3.020928	-0.556655	2.841773
C	0.860455	6.169085	0.036183	C	-1.098244	-1.646107	1.818161
H	0.813451	4.857649	1.747369	C	-3.879116	-1.498805	2.264196
C	0.637396	4.946143	0.677133	H	-4.953365	-1.436622	2.425025
H	0.835748	7.237015	-1.837230	C	-1.968137	-2.585753	1.251469
C	0.658777	6.287000	-1.339278	C	-3.347504	-2.510171	1.467160
C	0.198866	3.834827	-0.053097	H	-1.574648	-3.375100	0.618803
C	0.230940	5.177621	-2.077069	H	-4.004746	-3.241249	0.999408
C	0.003341	3.961154	-1.437957				
H	0.072877	5.264374	-3.149303				

Pd(0) complex in the singlet excited state



Energy (E) =

-3847.19410316 a.u. (MN15)

-3850.22118408 a.u. (ω B97XD)

-3849.44501796 a.u. (CAM-B3LYP)

Gibbs free energy (G) =

-3846.28942216 a.u. (MN15)

-3849.32040008 a.u. (ω B97XD)

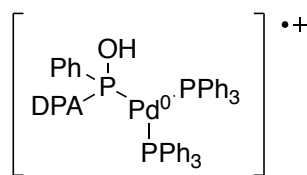
-3848.54033696 a.u. (CAM-B3LYP)

Charge = 0, Spin = 1

P	0.988461	-1.173569	1.459292
Pd	1.458643	0.695144	0.112336
P	-0.245774	2.103709	0.731106
O	-0.260978	2.700967	2.275717
H	-0.921250	3.403427	2.431728
H	0.628078	-3.144047	-3.744487
C	-0.285956	-2.698299	-3.357886
C	-0.647236	-1.400696	-3.728503
H	-0.810568	-4.421196	-2.168296
C	-1.093653	-3.416343	-2.472472
C	-1.802669	-0.816862	-3.203958
C	-2.249710	-2.833988	-1.953680
C	-2.610476	-1.522352	-2.301279
H	-4.547178	-2.836725	-3.330366
H	-2.876572	-3.385775	-1.253793
H	-1.378200	0.136356	-0.911093
C	-5.370818	-2.420433	-2.756934
C	-3.779159	-0.875822	-1.639869
C	-2.228474	0.638948	-0.449896
H	-6.828372	-3.710752	-3.628225
C	-6.639862	-2.905268	-2.922993
C	-5.092414	-1.356527	-1.837359
C	-3.553897	0.192190	-0.747076

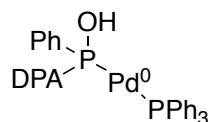
C	-1.975495	1.646654	0.446119
C	-7.717851	-2.358611	-2.169922
C	-6.190148	-0.769053	-1.111937
C	-4.652509	0.803724	-0.047223
C	-3.079925	2.314217	1.068490
C	-4.361232	1.905064	0.831014
C	-5.959454	0.310352	-0.224699
C	-7.497789	-1.326401	-1.297555
H	-2.911300	3.150992	1.744605
H	-6.343991	0.215616	2.443336
C	-7.142223	0.760299	1.940768
C	-8.194234	1.309047	2.674177
H	-8.221470	1.187798	3.754282
H	-0.029343	-0.838196	-4.426007
H	-2.073176	0.202641	-3.475127
H	-8.719521	-2.763054	-2.291780
H	-8.324253	-0.914418	-0.725949
H	-8.080205	1.724745	-1.180879
H	-5.188147	2.412545	1.319399
C	-7.090259	0.903606	0.546555
C	-8.115007	1.610229	-0.098995
C	-9.168312	2.159862	0.633028
H	-9.954978	2.707013	0.119330
C	-9.210480	2.010091	2.020943
H	-10.031234	2.438146	2.591035
C	5.721401	-1.828953	2.100808
C	4.891807	-1.437634	1.052147
C	5.714713	0.826753	1.239764
H	4.241265	-2.173619	0.578672
C	4.884842	-0.106040	0.602138
H	5.715027	1.864773	0.912968
P	3.661773	0.404789	-0.652033
C	4.321718	1.982483	-1.292823
H	5.910429	-1.472928	-1.411442
C	5.145222	-1.509849	-2.183862
C	5.579074	2.031961	-1.914208

C	3.991339	-0.723844	-2.066399	C	2.065742	-4.182264	-1.087935
C	6.082062	3.242760	-2.388920	C	1.854581	-2.942282	-0.484013
H	6.165527	1.120104	-2.020907	C	1.091741	-2.822015	0.682749
C	5.316958	-2.352067	-3.285911	C	0.482410	-3.972881	1.211514
C	3.019307	-0.786766	-3.076800	C	0.669785	-5.212029	0.596532
C	4.344207	-2.409077	-4.285266	H	-0.141287	-3.900178	2.100729
C	3.196151	-1.617271	-4.182787	C	1.473038	-5.322914	-0.543571
H	4.478970	-3.066506	-5.140493	H	1.621719	-6.293754	-1.009848
H	2.436595	-1.653357	-4.961401	H	0.192994	-6.095649	1.013297
H	6.212999	-2.963067	-3.361630	H	4.059027	0.781867	4.799021
H	7.193173	-1.196800	3.547496	H	2.571410	0.814942	2.802551
H	5.709052	-2.861721	2.440693	C	3.573676	-0.133907	4.470004
C	6.550487	-0.893327	2.724689	C	2.733714	-0.111646	3.356530
H	7.183881	1.168586	2.774514	C	3.808185	-1.334603	5.142182
C	6.542426	0.434059	2.293318	H	4.471669	-1.357381	6.003416
H	2.599744	3.122307	-0.672889	C	2.106834	-1.284194	2.910184
C	3.574700	3.159806	-1.160884	C	3.197662	-2.509920	4.698815
H	3.484634	5.277955	-1.533966	C	2.350781	-2.486097	3.590062
C	4.076203	4.372401	-1.641185	H	3.381420	-3.448882	5.215520
C	5.329505	4.413365	-2.254322	H	1.887829	-3.410389	3.253690
H	5.721771	5.355978	-2.628148	H	-0.045597	0.070648	3.891775
H	7.058764	3.273571	-2.865354	H	-2.338908	0.354460	4.782563
H	2.106790	-0.195312	-2.967093	C	-0.888303	-0.387052	3.376664
H	1.154012	6.810616	-0.065195	C	-2.180440	-0.223534	3.875397
C	0.765790	5.897525	-0.509928	C	-0.669264	-1.127856	2.205433
H	0.666225	4.847696	1.372840	C	-3.267053	-0.800467	3.212277
C	0.483461	4.795653	0.301884	H	-4.273550	-0.671698	3.604596
H	0.786780	6.677413	-2.520842	C	-1.765537	-1.700588	1.545484
C	0.559233	5.822050	-1.889475	C	-3.057745	-1.542847	2.049403
C	-0.017017	3.614257	-0.261584	H	-1.611286	-2.251220	0.619082
C	0.059205	4.646687	-2.458429	H	-3.900775	-1.976762	1.513820
C	-0.232241	3.548828	-1.649330				
H	-0.107253	4.588425	-3.531147				
H	-0.626662	2.630895	-2.087193				
H	2.268420	-2.044614	-0.931763				
H	2.673542	-4.241581	-1.989511				



Energy (E) =				C	-3.056077	2.392403	0.850604
-3847.11461861 a.u. (MN15)				C	-4.338130	1.970936	0.649214
-3850.13359514 a.u. (ω B97XD)				C	-5.946858	0.284829	-0.227658
-3849.38761156 a.u. (CAM-B3LYP)				C	-7.502659	-1.438491	-1.121290
Gibbs free energy (G) =				H	-2.871373	3.321427	1.389116
-3846.20957761 a.u. (MN15)				H	-6.400005	0.549412	2.423816
-3849.22855414 a.u. (ω B97XD)				C	-7.168588	1.041977	1.829901
-3848.48257056 a.u. (CAM-B3LYP)				C	-8.223877	1.707568	2.453961
Charge = 1, Spin = 2				H	-8.281537	1.731043	3.539310
P	1.024123	-1.149904	1.571151	H	-0.042605	-1.366818	-4.244602
Pd	1.450750	0.591445	0.044023	H	-2.072962	-0.226118	-3.388742
P	-0.242429	2.075281	0.593327	H	-8.738783	-2.957220	-1.961953
O	-0.115687	2.623937	2.124065	H	-8.327008	-0.949580	-0.610942
H	-0.898607	3.090461	2.470711	H	-8.003147	1.605066	-1.417648
H	0.616247	-3.591336	-3.330298	H	-5.165930	2.553571	1.042211
C	-0.293766	-3.105266	-2.984957	C	-7.079178	0.998366	0.431065
C	-0.653602	-1.851687	-3.485943	C	-8.068007	1.636164	-0.331610
H	-0.821768	-4.702627	-1.632249	C	-9.123569	2.302765	0.291416
C	-1.102700	-3.731236	-2.032653	H	-9.882073	2.795211	-0.311947
C	-1.802579	-1.212871	-3.016326	C	-9.203881	2.339364	1.685270
C	-2.260182	-3.099504	-1.577748	H	-10.026644	2.858377	2.170472
C	-2.610317	-1.824536	-2.047484	C	5.856476	-1.514181	2.122863
H	-4.558736	-3.222823	-2.933512	C	4.955605	-1.244559	1.096711
H	-2.892500	-3.580828	-0.832354	C	5.814603	1.013835	0.928557
H	-1.362620	-0.096938	-0.757957	H	4.264311	-2.020619	0.766224
C	-5.379889	-2.729539	-2.421189	C	4.931455	0.021329	0.487492
C	-3.772573	-1.101444	-1.458672	H	5.806157	1.997827	0.465312
C	-2.205268	0.495518	-0.401173	P	3.666793	0.351306	-0.772755
H	-6.853278	-4.082611	-3.159064	C	4.121771	1.958894	-1.495587
C	-6.656106	-3.206298	-2.547118	H	5.938088	-1.466818	-1.507083
C	-5.092616	-1.574641	-1.622321	C	5.132191	-1.598308	-2.225674
C	-3.537813	0.052062	-0.685604	C	4.998295	2.062600	-2.584877
C	-1.962176	1.615601	0.348585	C	3.955604	-0.848891	-2.104449
C	-7.731399	-2.558676	-1.873756	C	5.324861	3.316989	-3.101671
C	-6.185971	-0.888041	-0.983054	H	5.422827	1.164525	-3.029117
C	-4.631548	0.767762	-0.084216	C	5.267863	-2.521759	-3.265144

C	2.919135	-1.029268	-3.034936	C	0.901542	-5.248001	1.139837
C	4.235925	-2.695051	-4.189072	H	0.089189	-3.824141	2.537989
C	3.061878	-1.943204	-4.077404	C	1.651864	-5.437499	-0.026782
H	4.343798	-3.415758	-4.995315	H	1.828852	-6.443407	-0.398568
H	2.258813	-2.077743	-4.798571	H	0.495221	-6.105225	1.669938
H	6.180940	-3.104625	-3.351903	H	4.053429	1.494221	4.414213
H	7.429682	-0.724770	3.371031	H	2.449827	1.146306	2.546927
H	5.863336	-2.495066	2.591012	C	3.632657	0.507365	4.239402
C	6.733279	-0.517300	2.562498	C	2.730402	0.312626	3.193897
H	7.392203	1.519472	2.303528	C	4.005967	-0.570062	5.045684
C	6.710260	0.742985	1.966536	H	4.717428	-0.422091	5.854207
H	2.903701	3.049479	-0.078787	C	2.190532	-0.960920	2.952408
C	3.586645	3.125928	-0.926593	C	3.473634	-1.839710	4.809349
H	3.490158	5.273982	-0.998396	C	2.569302	-2.037238	3.765816
C	3.919198	4.379032	-1.441291	H	3.766602	-2.679355	5.434352
C	4.784948	4.473460	-2.533368	H	2.169023	-3.031474	3.580864
H	5.038219	5.447872	-2.943096	H	-0.048014	0.360991	3.827029
H	6.001396	3.390899	-3.949110	H	-2.362725	0.753230	4.611324
H	1.993278	-0.461476	-2.920097	C	-0.874720	-0.176074	3.366748
H	0.705988	6.873526	-0.319419	C	-2.179780	0.050273	3.802513
C	0.499032	5.893644	-0.742124	C	-0.628136	-1.073922	2.316980
H	0.286324	4.940895	1.185965	C	-3.248192	-0.623510	3.203897
C	0.257651	4.809768	0.106860	H	-4.265182	-0.440347	3.543163
H	0.669981	6.563109	-2.783282	C	-1.703258	-1.756687	1.730634
C	0.476910	5.718724	-2.126727	C	-3.006832	-1.536058	2.175798
C	-0.016686	3.550284	-0.436540	H	-1.523920	-2.441437	0.904281
C	0.213722	4.457115	-2.672115	H	-3.834407	-2.055667	1.695874
C	-0.026915	3.374421	-1.830187				
H	0.202582	4.319842	-3.750163				
H	-0.215537	2.383022	-2.249002				
H	2.275392	-2.187638	-0.786502				
H	2.723468	-4.463086	-1.637637				
C	2.157743	-4.335642	-0.716471				
C	1.916378	-3.049043	-0.231900				
C	1.199577	-2.848239	0.953526				
C	0.676381	-3.962954	1.631827				



Energy (E) =
-2811.72803867 a.u. (MN15)
Gibbs free energy (G) =
-2811.08423667 a.u. (MN15)
Charge = 0, Spin = 1

Pd	-1.816537	1.175550	-0.505769	C	0.185045	3.880754	0.327031
P	-0.002205	2.487756	-0.825752	C	0.730741	5.108348	-0.070198
C	1.583087	1.634861	-0.649736	C	0.881766	6.139095	0.859217
O	0.222561	3.227755	-2.282454	C	0.493221	5.948154	2.187270
C	1.568749	0.300981	-0.331142	C	-0.055905	4.727062	2.587912
C	2.777288	-0.442852	-0.126848	C	-0.216625	3.699503	1.658488
C	4.032252	0.239329	-0.312417	C	1.441983	-2.503219	0.424282
C	4.006275	1.631237	-0.676225	C	1.049411	-3.553945	-0.419190
C	2.832666	2.312139	-0.822601	C	-0.161843	-4.215805	-0.213363
C	2.747861	-1.809982	0.218653	C	-1.003592	-3.828202	0.831519
C	3.963758	-2.513518	0.379942	C	-0.627187	-2.779476	1.673622
C	5.220043	-1.835775	0.181012	C	0.588383	-2.123562	1.471411
C	5.243069	-0.464386	-0.162022	C	6.546239	0.238632	-0.352667
C	3.990419	-3.890995	0.779903	C	7.362035	-0.052912	-1.455133
C	5.170093	-4.562969	0.948561	C	8.579159	0.606497	-1.631051
C	6.411199	-3.895839	0.740990	C	8.995715	1.566710	-0.706389
C	6.432092	-2.576827	0.378207	C	8.190270	1.864159	0.394991
P	-3.642774	-0.190729	-0.195469	C	6.973765	1.203705	0.570386
C	-3.693022	-0.980030	1.446567	H	-0.600272	3.224265	-2.799345
C	-3.189928	-0.246034	2.531995	H	0.608905	-0.205784	-0.237631
C	-3.198274	-0.788402	3.817324	H	4.951730	2.141917	-0.833950
C	-3.693163	-2.079294	4.024944	H	2.838301	3.368386	-1.086217
C	-4.186857	-2.820115	2.947929	H	3.047605	-4.398213	0.960618
C	-4.190867	-2.271842	1.663317	H	5.163480	-5.605785	1.255131
C	-3.720672	-1.583827	-1.367997	H	7.343709	-4.435000	0.887086
C	-4.923938	-2.144612	-1.819958	H	7.380488	-2.065479	0.242853
C	-4.907132	-3.224789	-2.703895	H	-2.780121	0.749617	2.354460
C	-3.690410	-3.754542	-3.140635	H	-2.807442	-0.212280	4.652175
C	-2.487861	-3.203466	-2.692767	H	-3.689596	-2.508849	5.023513
C	-2.503045	-2.118386	-1.815893	H	-4.569278	-3.825175	3.107347
C	-5.266343	0.621501	-0.353454	H	-4.572280	-2.853974	0.825986
C	-5.366593	1.704299	-1.240327	H	-5.874493	-1.735251	-1.482746
C	-6.589037	2.347396	-1.435302	H	-5.844195	-3.651797	-3.052195
C	-7.719368	1.921007	-0.733933	H	-3.680293	-4.593831	-3.831552
C	-7.626216	0.850103	0.158013	H	-1.537797	-3.612636	-3.028028
C	-6.404969	0.201120	0.348283	H	-1.566711	-1.677913	-1.466888

H	-4.472989	2.039453	-1.768833	C	1.174915	-3.096485	1.274611
H	-6.657114	3.185673	-2.123986	C	2.358106	-3.512651	0.662359
H	-8.671012	2.426425	-0.877673	C	2.799775	-2.876433	-0.499557
H	-8.504389	0.519986	0.707114	C	2.055061	-1.832312	-1.046428
H	-6.336239	-0.633343	1.044236	C	-1.651691	-0.054693	-0.426029
H	1.022725	5.253780	-1.108035	C	-2.657577	-0.777994	-1.084280
H	1.301702	7.091978	0.546584	C	-3.933031	-0.891213	-0.531292
H	0.610554	6.753274	2.908324	C	-4.222707	-0.267302	0.683511
H	-0.368584	4.581046	3.618787	C	-3.232566	0.463377	1.343356
H	-0.664912	2.749487	1.956089	C	-1.954237	0.567814	0.793555
H	1.706792	-3.854376	-1.233151	H	0.058263	2.745758	-1.994478
H	-0.452806	-5.027567	-0.875877	H	1.014698	4.806618	-1.003717
H	-1.954168	-4.333462	0.987852	H	2.308453	4.681826	1.117143
H	-1.278197	-2.476571	2.490840	H	2.620630	2.490832	2.247719
H	0.887346	-1.310021	2.130946	H	1.640326	0.436023	1.273516
H	7.035177	-0.802597	-2.173398	H	-0.481735	-1.721003	1.219979
H	9.200725	0.371733	-2.491635	H	0.826446	-3.590307	2.178250
H	9.943729	2.080783	-0.843664	H	2.931399	-4.333165	1.086083
H	8.509529	2.609342	1.119437	H	3.717312	-3.199536	-0.984576
H	6.342878	1.434061	1.426987	H	2.391905	-1.348596	-1.962407

PPh₃

Energy (*E*) =

-1035.49904475 a.u. (MN15)

Gibbs free energy (*G*) =

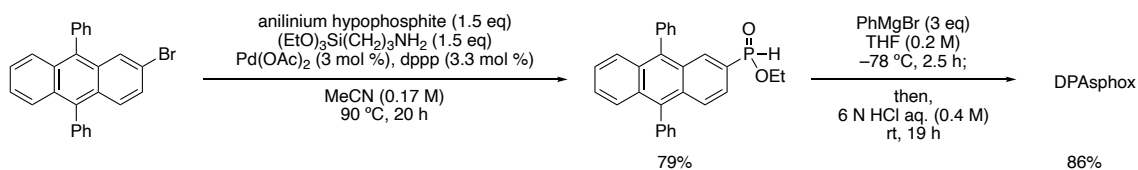
-1035.27351175 a.u. (MN15)

Charge = 0, Spin = 1

P	-0.006555	0.000854	-1.226025
C	0.772553	1.450463	-0.424025
C	0.610222	2.692039	-1.057093
C	1.151170	3.851654	-0.502804
C	1.877826	3.781087	0.687356
C	2.054455	2.549900	1.321528
C	1.503681	1.391561	0.771089
C	0.869485	-1.397708	-0.433621
C	0.435901	-2.043323	0.732456

H	-2.437036	-1.250869	-2.040247
H	-4.701382	-1.456794	-1.052095
H	-5.218106	-0.346518	1.112864
H	-3.455171	0.951685	2.288761
H	-1.185720	1.134546	1.315434

2-3. Synthesis of DPAsphox



Ethyl (9,10-Diphenylanthracen-2-yl)phosphinate (**26**)

An 100 mL Shlenk tube containing a magnetic stirring bar was charged with 2-bromo-9,10-diphenylanthracene **25** (1.23 g, 3.0 mmol, 1.0 equiv), anilinium hypophosphite (716 mg, 4.5 mmol, 1.5 equiv), (3-aminopropyl)triethoxysilane (1.06 mL, 4.5 mmol, 1.5 equiv), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (20.2 mg, 0.090 mmol, 3 mol %), dppp (40.8 mg, 0.099 mmol, 3.3 mol %), and MeCN (18.0 mL, 0.17 M), and purged with argon. After stirring for 20 h at 90 °C, the reaction mixture was evaporated and EtOAc (20 mL) was added. The organic layer was washed with water (3 mL), 1 N HCl aq. (3 mL), sat. NaHCO_3 aq. (3 mL), and brine (3 mL), dried over Na_2SO_4 , and concentrated. The crude product was purified by flash column chromatography (*n*-hexane/EtOAc = 2/1 to 1/1) to afford **26** (998.2 mg, 2.36 mmol) in 79% yield as yellow amorphous.

^1H NMR (CDCl_3 , 399.8 MHz): δ 8.25 (d, $J = 17.4$ Hz, 1H), 7.82 (dd, $J = 9.2, 3.2$ Hz, 1H), 7.75-7.71 (m, 2H), 7.64-7.52 (m, 7H), 7.58 (d, $J = 563.7$ Hz, 1H), 7.48-7.44 (m, 4H), 7.41-7.34 (m, 2H), 4.18-4.05 (m, 2H), 1.31 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.5 MHz): δ 139.2, 138.2, 137.7, 137.4, 133.2 (d, $J = 13.4$ Hz), 131.3, 131.14, 131.07, 130.6, 130.4, 128.6, 128.5, 128.4 (d, $J = 16.3$ Hz), 128.0, 128.0 (d, $J = 12.5$ Hz), 127.7, 127.3, 126.9, 126.3, 126.1 (d, $J = 132.3$ Hz), 125.7, 123.0 (d, $J = 11.5$ Hz), 61.9 (d, $J = 5.8$ Hz), 16.2 (d, $J = 6.7$ Hz); ^{31}P NMR (CDCl_3 , 161.8 MHz): 26.3 (d, $J = 575.5$ Hz); IR (ν , cm^{-1}): 1389, 1217, 1040, 979, 940, 744, 700, 665, 633, 613; HRMS (ESI) m/z : $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{NaO}_2\text{P}$, 445.1333; found, 445.1331.

9,10-Diphenylanthracen-2-yl(phenyl)phosphine Oxide (DPAsphox (**27**))

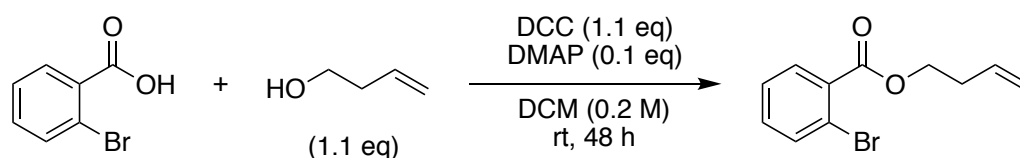
An oven-dried 100 mL Shlenk tube containing a magnetic stirring bar was charged with **26** (998.2 mg, 2.36 mmol, 1.0 eq) and THF (11.8 mL, 0.20 M) under argon. To the cooling solution at -78 °C, 1 M PhMgBr in THF (7.1 mL, 3.0 equiv) was added dropwise. After stirring for 2.5 h at the same temperature, the reaction was quenched with 6 N HCl aq. (5.9 mL, 0.40 M), and stirred for 19 h at room temperature. Then, the organic layer was extracted with EtOAc (10 mL \times 3), washed with brine (3 mL), dried over Na_2SO_4 , and concentrated. The crude product was purified by flash column chromatography (*n*-hexane/EtOAc = 1/1 to 1/4) to afford **27** (920.9 mg, 2.03 mmol) in 86% yield as yellow amorphous.

^1H NMR (CDCl_3 , 399.8 MHz): δ 8.63 (one-half of doublet, 0.5H), 8.17 (d, $J = 17.9$ Hz, 1H), 7.78 (dd, $J = 9.2, 2.8$ Hz, 1H), 7.75-7.70 (m, 2H), 7.66-7.61 (m, 2H), 7.59-7.32 (m, 16.5H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

NMR (CDCl₃, 100.5 MHz): δ 139.0, 138.1, 137.6, 137.4, 132.9 (d, $J = 12.5$ Hz), 132.3 (d, $J = 2.9$ Hz), 131.3, 131.13, 131.06, 131.0 (d, $J = 2.9$ Hz), 130.9 (d, $J = 103.8$ Hz), 130.6 (d, $J = 10.5$ Hz), 130.43, 130.38, 128.7 (d, $J = 12.5$ Hz), 128.53, 128.47, 128.43, 128.40 (d, $J = 13.4$ Hz), 128.1 (d, $J = 11.5$ Hz), 127.9, 127.72 (d, $J = 102.6$ Hz), 127.70, 127.2, 126.9, 126.2, 125.7, 123.0 (d, $J = 11.5$ Hz); ³¹P NMR (CDCl₃, 161.8 MHz): 23.2 (d, $J = 476.8$ Hz); IR (ν , cm⁻¹): 1438, 1389, 1194, 1113, 939, 907, 763, 747, 728, 701, 672; HRMS (ESI) m/z : [M + Na]⁺ calcd for C₃₂H₂₃NaOP, 477.1384; found, 477.1357.

2-4. Substrate synthesis

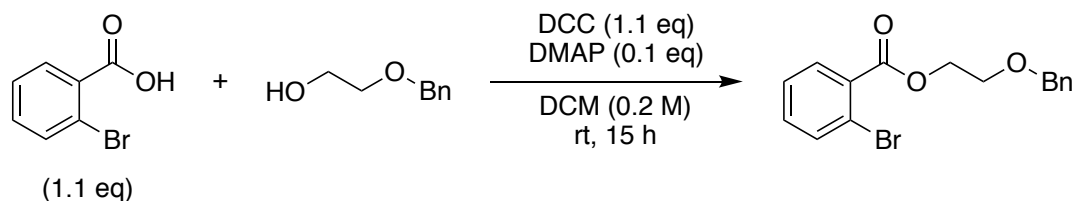
Amine **7**,⁶⁸ allyl methyl carbonate **8**,⁶⁹ styrene **10e**,⁷⁰ styrenes **10f** and **10h**,⁷¹ and 1,3-dimethylindole **14i**⁷² were prepared according to the reported procedure.



but-3-en-1-yl 2-bromobenzoate (**47d**)

To a stirred solution of 2-bromobenzoic acid (603.0 mg, 3.0 mmol, 1.0 equiv), 3-buten-1-ol (0.28 mL, 3.3 mmol, 1.1 equiv), and DMAP (36.7 mg, 0.30 mmol, 0.10 equiv) in DCM (15.0 mL, 0.20 M) was added DCC (680.9 mg, 3.3 mmol, 1.1 equiv) at room temperature. After stirring for 48 h, the reaction mixture was filtered through a short pad of celite, and the filtrate was concentrated in vacuo. The crude product was purified by flash column chromatography (n-hexane/EtOAc = 50/1) to afford **47d** (760.0 mg) in quantitative yield as colorless oil.

¹H NMR (CDCl₃, 399.8 MHz): δ 7.78 (dd, $J = 7.3, 2.3$ Hz, 1H), 7.65 (dd, $J = 7.3, 1.4$ Hz, 1H), 7.38-7.29 (m, 2H), 5.88 (ddt, $J = 17.4, 10.5, 6.9$ Hz, 2H), 5.18 (ddd, $J = 17.4, 1.8, 1.8$ Hz, 1H), 5.12 (ddd, $J = 10.5, 1.8, 1.4$ Hz, 1H), 4.40 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.56-2.51 (m, 2H); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100.5 MHz): δ 165.8, 134.1, 133.7, 132.3, 132.1, 131.1, 126.9, 121.4, 117.3, 64.4, 32.8; IR (ν , cm⁻¹): 1729, 1289, 1246, 1131, 1106, 1043, 1028, 916, 741; HRMS (ESI) m/z : [M + Na]⁺ calcd for C₁₁H₁₁BrNaO, 276.9840; found, 276.9837.



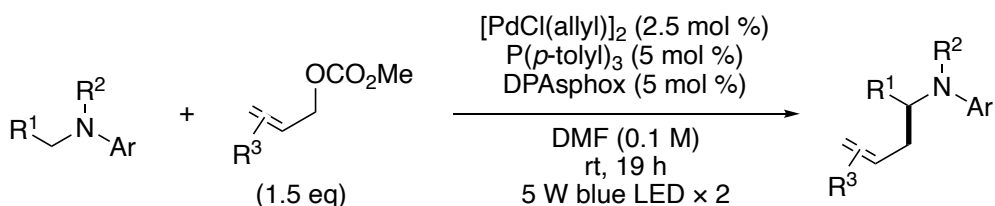
2-(benzyloxy)ethyl 2-bromobenzoate (**47e**)

To a stirred solution of 2-bromobenzoic acid (639.0 mg, 3.2 mmol, 1.1 equiv), 2-(benzyloxy)ethanol (439.4 mg, 2.89 mmol, 1.0 equiv), DMAP (35.3 mg, 0.29 mmol, 0.10 equiv) in DCM (14.5 mL, 0.20 M) was added DCC (655.9 mg, 3.2 mmol, 1.1 equiv) at room temperature. After stirring for 15 h, the reaction mixture was filtered through a short pad of celite, and the filtrate was concentrated in *vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography (*n*-hexane/EtOAc = 10/1) to afford **47e** (954.2 mg) in quantitative yield as colorless oil.

¹H NMR (CDCl₃, 399.8 MHz): δ 7.81 (dd, *J* = 6.9, 2.3 Hz, 1H), 7.66 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 7.39-7.28 (m, 7H), 4.61 (s, 2H), 4.52 (t, *J* = 5.0 Hz, 2H), 3.82 (t, *J* = 5.0 Hz, 2H); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100.5 MHz): δ 166.0, 137.8, 134.2, 132.5, 131.9, 131.4, 128.3, 127.6, 127.0, 121.7, 73.1, 67.7, 64.5; IR (ν, cm⁻¹): 1729, 1289, 1248, 1098, 1043, 1027, 908, 729, 696, 644; HRMS (ESI) *m/z*: [M + Na]⁺ calcd for C₁₆H₁₅BrNaO₃, 357.0102; found, 357.0089.

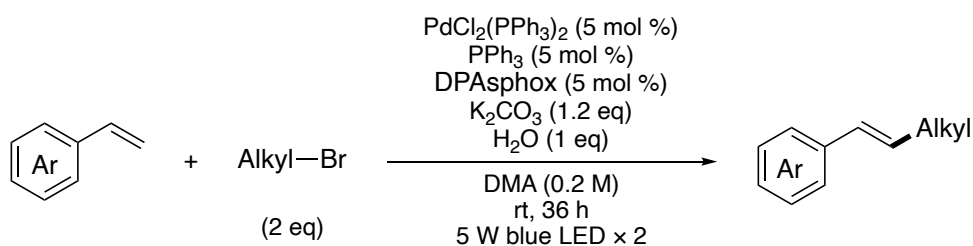
2-5. General procedure

General procedure for α-allylation of amines



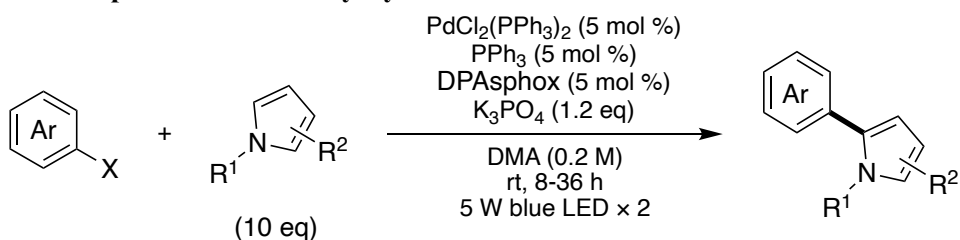
An 20 mL Shlenk tube containing a magnetic stirring bar was charged with *N*-aryamine (0.20 mmol, 1.0 equiv), [PdCl(allyl)]₂ (1.8 mg, 2.5 mol %), P(*p*-tolyl)₃ (3.0 mg, 5.0 mol %), DPAsphox (4.5 mg, 5.0 mol %), allyl carbonate (0.30 mmol, 1.5 equiv), and DMF (2.0 mL, 0.10 M). After the reaction mixture was degassed by freeze-pump-thaw cycles three times, it was stirred for 19 h at room temperature under irradiation with 5 W blue LED lights. Then, water (3 mL) was added to the reaction, and the aqueous layer was extracted with EtOAc (3 mL × 3). The combined organic layer was washed with water (3 mL × 3) and brine (3 mL), dried over Na₂SO₄, and concentrated. The crude product was purified by flash column chromatography to afford the corresponding product.

General procedure for Heck reaction of unactivated alkyl bromide



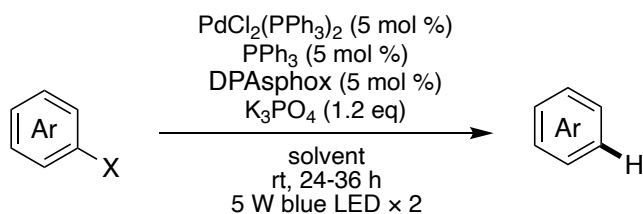
An 20 mL Shlenk tube containing a magnetic stirring bar was charged with $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (7.0 mg, 5.0 mol %), PPh_3 (2.6 mg, 5.0 mol %), DPAsphox (4.5 mg, 5.0 mol %), and K_2CO_3 (33.2 mg, 1.2 equiv). After the tube was evacuated and filled with argon, styrene (0.20 mmol, 1.0 equiv), alkyl bromide (0.40 mmol, 2.0 equiv), distilled water (3.6 μL , 1.0 equiv), and degassed DMA (1.0 mL, 0.20 M) were added under a stream of argon. The reaction mixture was stirred for 36 h at room temperature under irradiation with 5 W blue LED lights. Then, water (3 mL) was added to the reaction, and the aqueous layer was extracted with EtOAc (3 mL \times 3). The combined organic layer was washed with water (3 mL \times 3) and brine (3 mL), dried over Na_2SO_4 , and concentrated. The crude product was purified by flash column chromatography to afford the corresponding product.

General procedure for biaryl synthesis



An 20 mL Shlenk tube containing a magnetic stirring bar was charged with $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (7.0 mg, 5.0 mol %), PPh_3 (2.6 mg, 5.0 mol %), DPAsphox (4.5 mg, 5.0 mol %), K_3PO_4 (50.9 mg, 1.2 equiv), aryl halide (0.20 mmol, 1.0 equiv), pyrrole (2.0 mmol, 10.0 equiv), and DMA (1.0 mL, 0.20 M). After the reaction mixture was degassed by freeze-pump-thaw cycles three times, it was stirred at room temperature under irradiation with 5 W blue LED lights. Then, water (3 mL) was added to the reaction, and the aqueous layer was extracted with EtOAc (3 mL \times 3). The combined organic layer was washed with water (3 mL \times 3) and brine (3 mL), dried over Na_2SO_4 , and concentrated. The crude product was purified by flash column chromatography to afford the corresponding product.

General procedure for dehalogative hydrogenation



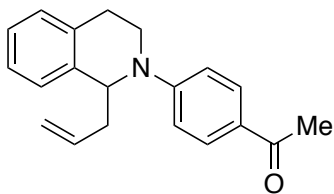
An 20 mL Shlenk tube containing a magnetic stirring bar was charged with $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (7.0 mg, 5.0 mol %), PPh_3 (2.6 mg, 5.0 mol %), DPAsphox (4.5 mg, 5.0 mol %), K_3PO_4 (50.9 mg, 1.2 equiv), aryl halide (0.20 mmol, 1.0 equiv), and solvent as specified. After the reaction mixture was degassed by freeze-pump-thaw cycles three times, it was stirred at room temperature under irradiation with 5 W blue LED lights. Then, water (3 mL) was added to the reaction, and the aqueous layer was extracted with EtOAc (3 mL \times 3). The combined organic layer was washed with water (3 mL \times 3) and brine (3 mL), dried over Na_2SO_4 , and concentrated. The crude product was purified by flash column chromatography to afford the corresponding product.

2-6. Characterization of the reaction products

Spectral data of the reported compounds were matched with the literature data.

References: (**31a, q, r**)⁴¹; (**31c, d, f-h**)⁷³; **31m**⁷⁴; (**37a, f**)³⁵; (**37b, n**)⁷⁵; (**37c, d, i, q**)³³; **37g**⁷⁶; **37h**⁷⁷; **37j**⁷⁸; (**37k, o, p**)⁷⁹; (**37l, m**)⁸⁰; **37r**⁸¹; (**43a, b, d, h-j**)⁸²; **43f**⁸³; **43g**⁸⁴; **43k**⁸⁵; **47d**⁸⁶; **47e**⁸⁷.

New substrates were characterized as follows:

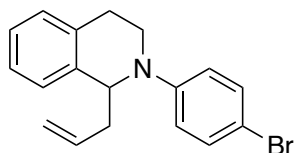


1-(4-(1-allyl-3,4-dihydroisoquinolin-2(1H)-yl)phenyl)ethan-1-one (**31b**)

The crude product was purified by preparative TLC ($\text{DCM}/\text{Et}_3\text{N} = 100/1$) to afford **31b** (44.7 mg) in 77% yield as light yellow oil.

^1H NMR (CDCl_3 , 399.8 MHz): δ 7.89 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 7.20-7.11 (m, 4H), 6.83 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 5.81 (ddt, $J = 16.9, 10.1, 7.3$ Hz, 1H), 5.12-5.07 (m, 2H), 4.85 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 3.75-3.60 (m, 2H), 3.05-3.01 (m, 2H), 2.75 (ddd, $J = 14.0, 6.9, 6.9$ Hz, 1H), 2.55-2.48 (m, 4H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.5 MHz): δ 196.3, 152.2, 137.2, 134.59, 134.57, 130.7, 128.3, 127.3, 127.0, 126.1, 125.8, 117.8, 111.2, 58.8, 42.2, 40.7, 27.7, 26.0; IR (ν , cm^{-1}): 1659, 1591, 1517, 1390, 1355, 1278, 1224, 1187, 810; HRMS (ESI) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NO}$, 292.1701; found,

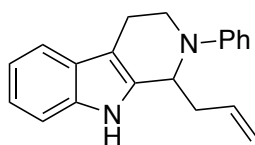
292.1678.



1-allyl-2-(4-bromophenyl)-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline (31e)

The crude product was purified by preparative TLC (*n*-hexane/EtOAc/Et₃N = 100/3/1) to afford **31e** (39.9 mg) in 61% yield as light yellow oil.

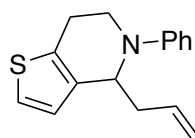
¹H NMR (CDCl₃, 399.8 MHz): δ 7.31 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.20-7.10 (m, 4H), 6.75 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 5.83 (ddt, *J* = 17.4, 10.1, 7.3 Hz, 1H), 5.09-5.05 (m, 2H), 4.69 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H), 3.65-3.51 (m, 2H), 3.05-2.98 (m, 1H), 2.93-2.86 (m, 1H), 2.74-2.67 (m, 1H), 2.52-2.45 (m, 1H); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100.5 MHz): δ 148.5, 137.9, 135.4, 134.8, 132.0, 128.6, 127.4, 126.9, 126.0, 117.4, 115.5, 109.1, 59.4, 42.1, 40.9, 27.4; IR (ν, cm⁻¹): 1587, 1490, 1389, 1332, 1223, 914, 799, 755; HRMS (ESI) *m/z*: [M + H]⁺ calcd for C₁₈H₁₉BrN, 328.0701; found, 328.0698.



1-allyl-2-phenyl-2,3,4,9-tetrahydro-1H-pyrido[3,4-b]indole (31i)

The crude product was purified by flash column chromatography (*n*-hexane/EtOAc = 10/1) to afford **31i** (48.3 mg) in 84% yield as yellow oil.

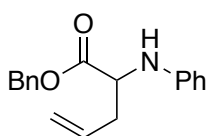
¹H NMR (CDCl₃, 399.8 MHz): δ 7.71 (br-s, 1H), 7.46 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.28-7.21 (m, 3H), 7.14 (dd, *J* = 7.3, 7.3 Hz, 1H), 7.08 (dd, *J* = 7.3, 7.3 Hz, 1H), 6.96 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.78 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 6.06-5.95 (m, 1H), 5.20-5.16 (m, 2H), 4.78 (t, *J* = 6.4 Hz, 1H), 3.91 (dd, *J* = 13.7, 4.1 Hz, 1H), 3.50 (ddd, *J* = 13.7, 11.4, 4.1 Hz, 1H), 2.92 (ddd, *J* = 16.5, 11.4, 4.1 Hz, 1H), 2.70-2.53 (m, 3H); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100.5 MHz): δ 150.3, 135.9, 135.7, 135.3, 129.4, 127.1, 121.8, 119.5, 118.8, 118.3, 116.40, 116.40, 110.9, 109.4, 55.9, 42.4, 38.4, 20.5; IR (ν, cm⁻¹): 3407, 1597, 1499, 1459, 1393, 1227, 744, 693; IR (ν, cm⁻¹): 1597, 1502, 1390, 1330, 1211, 889, 745, 691; HRMS (ESI) *m/z*: [M + H]⁺ calcd for C₂₀H₂₁N₂, 289.1705; found, 289.1697.



4-allyl-5-phenyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno[3,2-c]pyridine (31j)

The crude product was purified by preparative TLC (*n*-hexane/Et₃N = 200/1) to afford **31j** (35.3 mg) in 69 % yield as orange oil.

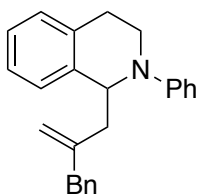
¹H NMR (CDCl₃, 399.8 MHz): δ 7.24-7.20 (m, 2H), 7.05 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 6.92 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 6.83 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 6.75 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 5.97-5.87 (m, 1H), 5.11-5.04 (m, 2H), 4.79 (t, *J* = 6.4 Hz, 1H), 3.90 (dd, *J* = 13.7, 5.0 Hz, 1H), 3.52 (ddd, *J* = 13.7, 11.9, 4.1 Hz, 1H), 3.01 (ddd, *J* = 15.6, 11.9, 5.0 Hz, 1H), 2.74-2.50 (m, 3H); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100.5 MHz): δ 150.2, 137.0, 135.9, 134.3, 129.4, 125.8, 122.1, 118.4, 117.2, 115.9, 58.1, 41.5, 39.3, 23.7; IR (ν, cm⁻¹): 1596, 1499, 1396, 1215, 914, 747, 710, 691, 656; HRMS (ESI) *m/z*: [M + H]⁺ calcd for C₁₆H₁₈NS, 256.1160; found, 256.1152.



benzyl 2-(phenylamino)pent-4-enoate (**31j**)

The crude product was purified by preparative TLC (*n*-hexane/Et₃N = 100/1) to afford **31i** (14.3 mg) in 25% yield as yellow oil.

¹H NMR (CDCl₃, 399.8 MHz): δ 7.37-7.27 (m, 5H), 7.16 (dd, *J* = 8.2, 8.2 Hz, 2H), 6.74 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 6.61 (d, *J* = 7.3 Hz), 5.75 (ddd, *J* = 17.4, 9.6, 7.3 Hz, 1H), 5.15-5.10 (m, 4H), 4.23-4.15 (m, 2H), 2.64-2.55 (m, 2H); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100.5 MHz): δ 173.3, 146.6, 135.6, 132.7, 129.4, 128.7, 128.5, 128.4, 119.2, 118.6, 113.7, 67.0, 56.2, 37.1; IR (ν, cm⁻¹): 1737, 1604, 1505, 1315, 1262, 1180, 1147, 749, 693; HRMS (ESI) *m/z*: [M + Na]⁺ calcd for C₁₈H₁₉NNaO₂, 304.1314; found, 304.1302.

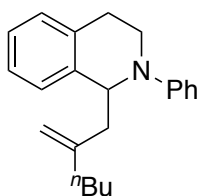


1-(2-benzylallyl)-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline (**31n**)

The crude product was purified by flash column chromatography (*n*-hexane/DCM/Et₃N = 100/2/1), and then, preparative TLC (chromatorex NH-TLC plate, *n*-hexane) to afford **31n** (42.1 mg) in 62% yield as light yellow oil.

¹H NMR (CDCl₃, 399.8 MHz): δ 7.27-7.03 (m, 11H), 6.87 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 6.73 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 4.86-4.83 (m, 3H), 3.60-3.56 (m, 2H), 3.31 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 3.03-2.95 (m, 1H), 2.78 (dt, *J* = 16.0, 5.0 Hz, 1H), 2.65 (dd, *J* = 13.7, 7.3 Hz, 1H), 2.33 (dd, *J* = 13.7, 7.3 Hz, 1H); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100.5 MHz): δ 149.5, 146.2, 139.4, 138.4, 134.8, 129.2, 129.1, 128.5, 128.3, 127.4,

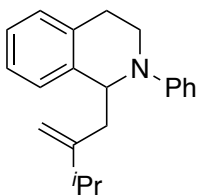
126.5, 126.1, 125.6, 117.4, 114.8, 114.3, 58.8, 43.2, 41.71, 41.68, 26.8; IR (ν , cm^{-1}): 1596, 1502, 1494, 1390, 1264, 1029, 894, 733, 695; HRMS (ESI) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}$, 340.2065; found, 340.2063.



1-(2-methylenehexyl)-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline (31o)

The crude product was purified by preparative TLC (*n*-hexane/DCM/ Et_3N = 100/2/1) to afford **31o** (33.3 mg) in 55% yield as light yellow oil.

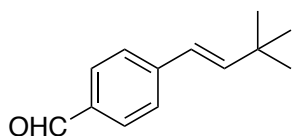
^1H NMR (CDCl_3 , 399.8 MHz): δ 7.24-7.21 (m, 2H), 7.16-7.06 (m, 4H), 6.90 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 6.72 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 4.85-4.80 (m, 2H), 4.71 (s, 1H), 3.64-3.60 (m, 2H), 3.06-2.98 (m, 1H), 2.87-2.81 (m, 1H), 2.70 (dd, J = 13.7, 7.3 Hz, 1H), 2.36 (dd, J = 13.7, 7.3 Hz, 1H), 2.03 (t, J = 6.9 Hz, 1H), 1.42-1.24 (m, 2H), 0.87 (t, J = 7.3 Hz, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.5 MHz): δ 149.6, 147.1, 138.7, 134.8, 129.3, 128.6, 127.7, 126.6, 125.6, 117.4, 114.3, 112.4, 58.7, 42.8, 41.8, 36.0, 30.1, 27.1, 22.6, 14.1; IR (ν , cm^{-1}): 1597, 1502, 1390, 1330, 1211, 889, 745, 691; HRMS (ESI) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}$, 306.2222; found, 306.2224.



1-(3-methyl-2-methylenebutyl)-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline (31p)

The crude product was purified by preparative TLC (*n*-hexane/DCM/ Et_3N = 100/2/1) to afford **31p** (40.6 mg) in 70% yield as colorless oil.

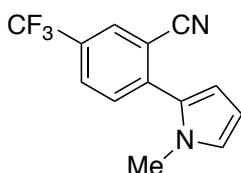
^1H NMR (CDCl_3 , 399.8 MHz): δ 7.24-7.20 (m, 2H), 7.14-7.06 (m, 4H), 6.89 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 6.72 (t, 7.3 Hz, 1H), 4.86 (s, 1H), 4.83 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 4.77 (s, 1H), 3.67-3.56 (m, 2H), 3.06-2.98 (m, 1H), 2.89-2.82 (m, 1H), 2.75 (dd, J = 14.2, 7.3 Hz, 1H), 2.37 (dd, J = 14.2, 7.3 Hz, 1H), 2.20-2.10 (m, 1H), 0.98 (t, J = 6.9 Hz, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.5 MHz): δ 153.0, 149.6, 138.7, 134.9, 129.3, 128.6, 127.7, 126.6, 125.6, 117.4, 114.2, 109.9, 59.3, 41.9, 41.5, 33.7, 27.2, 21.83, 21.76; IR (ν , cm^{-1}): 1597, 1502, 1389, 1330, 1210, 888, 744, 690; HRMS (ESI) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}$, 292.2065; found, 292.2055.



(E)-4-(3,3-dimethylbut-1-en-1-yl)benzaldehyde (37e)

The crude product was purified by flash column chromatography (*n*-hexane) to afford **37e** (24.0 mg) in 64% yield as colorless oil

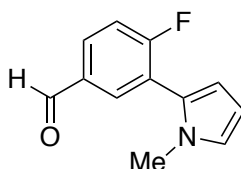
^1H NMR (CDCl_3 , 399.8 MHz): δ 9.94 (s, 1H), 7.79 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.48 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 6.43 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H), 6.33 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H), 1.13 (s, 9H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.5 MHz): δ 191.7, 145.7, 144.3, 134.8, 130.1, 126.4, 123.9, 33.7, 29.3; IR (ν , cm^{-1}): 2958, 1694, 1600, 1213, 1166, 971, 807; HRMS (ESI) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}$, 189.1279; found, 189.1286.



2-(1-methyl-1H-pyrrol-2-yl)-5-(trifluoromethyl)benzonitrile (43c)

The crude product was purified by flash column chromatography (*n*-hexane/EtOAc = 10/1) to afford **43c** (36.2 mg) in 72% yield as light yellow oil.

^1H NMR (CDCl_3 , 399.8 MHz): δ 7.98 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.83 (dd, $J = 8.7, 1.4$ Hz, 1H), 7.56 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 6.84 (dd, $J = 2.8, 1.8$ Hz, 1H), 6.51 (dd, $J = 3.7, 1.8$ Hz, 1H), 6.27 (dd, $J = 3.7, 2.8$ Hz, 1H), 3.64 (s, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.5 MHz): δ 140.2, 131.1, 130.7 (q, $J = 3.8$ Hz), 129.6 (q, $J = 33.6$ Hz), 129.1 (q, $J = 3.8$ Hz), 128.7, 126.4, 123.1 (q, $J = 273.2$ Hz), 117.6, 113.05, 113.02, 109.0, 35.1; ^{19}F NMR (CDCl_3 , 376.2 MHz): δ -62.8; IR (ν , cm^{-1}): 1329, 1169, 1125, 1080, 751, 730, 722; HRMS (ESI) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_2$, 251.0796; found, 251.0787.

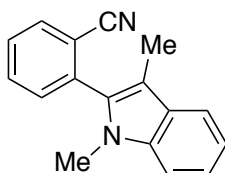


4-fluoro-3-(1-methyl-1H-pyrrol-2-yl)benzaldehyde (43e)

The crude product was purified by flash column chromatography (*n*-hexane/EtOAc = 10/1) to afford **43e** (30.2 mg) in 74% yield as colorless oil.

^1H NMR (CDCl_3 , 399.8 MHz): δ 9.99 (s, 1H), 7.91-7.86 (m, 2H), 7.32-7.27 (m, 1H), 6.80 (dd, $J = 1.8, 2.8$ Hz, 1H), 6.30 (dd, $J = 3.7, 1.8$ Hz, 1H), 6.25 (dd, $J = 3.7, 2.8$ Hz, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR

(CDCl₃, 100.5 MHz): δ 190.5, 163.5 (d, $J = 256.9$ Hz), 134.0 (d, $J = 5.8$ Hz), 132.9 (d, $J = 2.9$ Hz), 130.5 (d, $J = 9.6$ Hz), 126.5, 124.3, 122.4 (d, $J = 16.3$ Hz), 116.8 (d, $J = 24.0$ Hz), 110.9, 108.2, 34.7 (d, $J = 4.8$ Hz); ¹⁹F NMR (CDCl₃, 376.2 MHz): δ -103.2; IR (ν , cm⁻¹): 1699, 1582, 1497, 1249, 1225, 1167, 825, 718, 614; HRMS (ESI) m/z : [M + H]⁺ calcd for C₁₂H₁₁FNO, 204.0825; found, 204.0818.



2-(1,3-dimethyl-1H-indol-2-yl)benzonitrile (**43I**)

The crude product was purified by flash column chromatography (*n*-hexane/EtOAc = 20/1 to 10/1) to afford **43I** (15.4 mg) in 31% yield as white solid.

Mp 126-128 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 399.8 MHz): δ 7.83 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.70 (dd, $J = 7.8, 7.8$ Hz, 1H), 7.63 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.53 (dd, $J = 7.8, 7.8$ Hz, 1H), 7.47 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.36-7.28 (m, 2H), 7.17 (dd, $J = 7.8$ Hz, 1H), 3.59 (s, 3H), 2.26 (s, 3H); ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 100.5 MHz): δ 137.6, 136.0, 133.3, 133.2, 132.4, 132.3, 128.5, 128.1, 122.6, 119.4, 119.3, 117.9, 114.5, 111.4, 109.4, 30.9, 9.5; IR (ν , cm⁻¹): 1467, 1428, 1384, 1362, 1330, 1243, 1233, 765, 740; HRMS (ESI) m/z : [M + H]⁺ calcd for C₁₇H₁₅N₂, 247.1235; found, 247.1227.

参考文献

1. For reviews on transition-metal-catalyzed reactions, see: (a) Nicolaou, K. C., Bulger, P. G., Sarlah, D. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions in Total Synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442–4489. (b) Magano, J., Dunetz, J. R. Large-Scale Applications of Transition Metal-Catalyzed Couplings for the Synthesis of Pharmaceuticals. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2177–2250. (c) Johansson Seechurn, C. C. C., Kitching, M. O., Colacot, T. J., Snieckus, V. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062–5085. (d) Zweig, J. E., Kim, D. E., Newhouse, T. R. Methods Utilizing First-Row Transition Metals in Natural Product Total Synthesis. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11680–11752.
2. For examples, see: (a) Mei, L.-Y., Wei, Y., Tang, X.-Y., Shi, M. Catalyst-Dependent Stereodivergent and Regioselective Synthesis of Indole-Fused Heterocycles through Formal Cycloadditions of Indolyl- Allenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8131–8137. (b) Alam, K., Hong, S. W., Oh, K. H., Park, J. K. Divergent C–H Annulation for Multifused N-Heterocycles: Regio- and Stereospecific Cyclizations of *N*-Alkynylindoles. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 13387–13391. (c) Ding, D., Mou, T., Xue, J., Jiang, X. Access to Divergent Benzo- Heterocycles via a Catalyst-Dependent Strategy in the Controllable Cyclization of *o*-Alkynyl-*N*-Methoxyl-Benzamides. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5279–5282. (d) Liao, J.-Y., Ni, Q., Zhao, Y. Catalyst-Enabled Scaffold Diversity: Highly Chemo- and Stereoselective Synthesis of Tricyclic Ketals and Triarylmethanes. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4074–4077. (e) Shimbayashi, T., Matsushita, G., Nanya, A., Eguchi, A., Okamoto, K., Ohe, K. Divergent Catalytic Approach from Cyclic Oxime Esters to Nitrogen-Containing Heterocycles with Group 9 Metal Catalysts. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7773–7780.
3. For examples, see: (a) Baran, P. S., Maimone, T. J., Richter, J. M. Total Synthesis of Marine Natural Products without Using Protecting Groups. *Nature* **2007**, *446*, 404–408. (b) Koizumi, Y., Kobayashi, H., Wakimoto, T., Furuta, T., Fukuyama, T., Kan, T. Total Synthesis of (–)-Serotobenine. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16854–16855. (c) Hutters, A. D., Quasdorf, K. W., Styduhar, E. D., Garg, N. K. Total Synthesis of (–)-*N*-Methylwelwitindolinone C Isothiocyanate. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15797–15799. (d) Mascal, M., Modes, K. V., Durmus, A. Concise Photochemical Synthesis of the Antimalarial Indole Alkaloid Decursivine. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4445–4446. (e) Qin, H., Xu, Z., Cui, Y., Jia, Y. Total Synthesis of (±)-Decursivine and (±)-Serotobenine: A Witkop Photocyclization/ Elimination/O-Michael Addition Cascade Approach. *Angew.*

Chem., Int. Ed. **2011**, *50*, 4447–4449.

4. For reviews, see: (a) Nemoto, T., Harada, S., Nakajima, M. Synthetic Methods for 3,4-Fused Tricyclic Indoles via Indole Ring Formation. *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 1730–1742. (b) Connon, R., Guiry, P. J. Recent Advances in the Development of One-Pot/Multistep Syntheses of 3,4-Annulated Indoles. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 151696. For representative methodologies, see: (c) Breazzano, S. P., Poudel, Y. B., Boger, D. L. A Pd(0)-Mediated Indole (Macro)cyclization Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1600–1606. (d) Shan, D., Gao, Y., Jia, Y. Intramolecular Larock Indole Synthesis: Preparation of 3,4-Fused Tricyclic Indoles and Total Synthesis of Fargesine. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 4902–4905. (e) Zhang, X., Li, Y., Shi, H., Zhang, L., Zhang, S., Xu, X., Liu, Q. Rhodium(III)-Catalyzed Intramolecular Amidoarylation and Hydroarylation of Alkyne via C–H Activation: Switchable Synthesis of 3,4-Fused Tricyclic Indoles and Chromans. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7306–7309. (f) Zhou, B., Yang, Y., Tang, H., Du, J., Feng, H., Li, Y. Rh(III)-Catalyzed Intramolecular Redox-Neutral or Oxidative Cyclization of Alkynes: Short, Efficient Synthesis of 3,4-Fused Indole Skeletons. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3900–3903. (g) Fan, L., Hao, J., Yu, J., Ma, X., Liu, J., Luan, X. Hydroxylamines As Bifunctional Single-Nitrogen Sources for the Rapid Assembly of Diverse Tricyclic Indole Scaffolds. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6698–6707. (h) Cheng, C., Zuo, X., Tu, D., Wan, B., Zhang, Y. Synthesis of 3,4-Fused Tricyclic Indoles through Cascade Carbopalladation and C–H Amination: Development and Total Synthesis of Rucaparib. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4985–4989. (i) Harada, S., Yanagawa, M., Nemoto, T. Dual-Function Enone-Directing Group/Electrophile for Sequential C–C Bond Formation with α -Diazomalonate: A Short Synthesis of Chiral 3,4-Fused Tricyclic Indoles. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 11971–11979.
5. Nakano, S., Inoue, N., Hamada, Y., Nemoto, T. Pd-Catalyzed Cascade Cyclization by Intramolecular Heck Insertion of an Allene-Allylic Amination Sequence: Application to the Synthesis of 3,4-Fused Tricyclic Indoles. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2622–2625.
6. (a) Inoue, N., Nakano, S., Harada, S., Hamada, S., Nemoto, T. Synthetic Study of Dragmacidin E: Construction of the Core Structure Using Pd-Catalyzed Cascade Cyclization and Rh-Catalyzed Aminoacetoxylation. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 2787–2793. (b) Tanaka, Y., Suzuki, Y., Hamada, Y., Nemoto, T. Total Synthesis of Fargesine Using a Platinum-Catalyzed Intramolecular Friedel-Crafts-Type C-H Coupling-Allylic Amination Cascade. *Heterocycles*, **2017**, *95*, 243–350.
7. Kuribara, T., Ueda, J., Tanaka, Y., Nakajima, M., Harada, S., Nemoto, T. Intramolecular Heck Insertion of A Diene-Allylic Amination Cascade to Synthesize A 2-Alkenyl-3,4-fused

Indole Structure. *Heterocycles*, **2018**, *97*, 1175.

8. (a) Suzuki, Y.; Tanaka, Y.; Nakano, S.; Dodo, K.; Yoda, N.; Shinohara, K.; Kita, K.; Kaneda, A.; Sodeoka, M.; Hamada, Y.; Nemoto, T. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4418. (b) 鈴木雄太. 医薬有用分子の効率的創出を志向した新規 Friedel-Crafts 型反応の開発. 千葉大学. 2016 年. 博士論文.
9. For examples, see: (a) Sperger, T., Sanhueza, I. A., Kalvet, I., Schoenebeck, D. Computational Studies of Synthetically Relevant Homogeneous Organometallic Catalysis Involving Ni, Pd, Ir, and Rh: An Overview of Commonly Employed DFT Methods and Mechanistic Insights. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9532–9586. (b) Chin, Y. P., See, N. W., Jenkins, I. D., Krenske, E. H. Computational discoveries of reaction mechanisms: recent highlights and emerging challenges. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 2028–2042. (c) Reiher, M., Wiebe, N., Svore, K. M., Wecker, D., Troyer, M. Elucidating Reaction Mechanisms on Quantum Computer. *PNAS*, **2017**, *114*, 7555–7560.
10. Kuribara, T., Matsumoto, K., Nagasawa, S., Suzuki, Y., Nakajima, M., Hamada, Y., Nemoto, T. Computational studies of the mechanism of Pd-Catalyzed Intramolecular Friedel–Crafts allylic alkylation of phenols. *Tetrahedron*, **2020**, *76*, 131146.
11. Nemoto, T., Ishige, Y., Yoshida, M., Kohno, Y., Kanematsu, M., Hamada, Y. Novel Method for Synthesizing Spiro[4.5]cyclohexadienones through a Pd-Catalyzed Intramolecular *ipso*-Friedel–Crafts Allylic Alkylation of Phenols. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5020–5023.
12. (a) Morokuma, K. Molecular Orbital Studies of Hydrogen Bonds. III. C=O···H–O Hydrogen Bond in H₂CO···H₂O and H₂CO···2H₂O *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236. (b) Ess, D. H., Houk, K. N. Distortion/Interaction Energy Control of 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10646–10647. (c) Bickelhaupt, F. M., Houk, K. N. Analyzing Reaction Rates with the Distortion/Interaction-Activation Strain Model. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10070–10086.
13. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parameterization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
14. (a) Zhao, Y., Truhlar, D. G. Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157–167. (b) Zhao, Y., Truhlar, D. G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and

Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.

15. Glendening, E. D., Reed, A. E., Carpenter, J. E., Weinhold, F. NBO, ver. 3.1; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2003.
16. Baize, M. W., Blosser, P. W., Plantevin, V., Scimpff, D. G., Gallucci, J. C., Wojcicki, A. η^3 -Propargyl/Allenyl Complexes of Platinum and Palladium of the Type $[(PPh_3)_2M(\eta^3-CH_2CCR)]^+$. *Organometallics* **1996**, *15*, 164–173.
17. Graham, J. P.; Wojcicki, A.; Bursten, B. E. Molecular Orbital Description of the Bonding and Reactivity of the Platinum η^3 -Propargyl Complex $[(\eta^3-CH_2CCPh)Pt(PPh_3)_2]^+$. *Organometallics* **1999**, *18*, 837–842.
18. Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M.-H. *Orbital Interactions in Chemistry*, 2nd ed.; Wiley: Hoboken, NJ, 2013.
19. Elsevier, C. J.; Kleijn, H.; Boersma, J.; Vermeer, P. Synthesis, Structure, and Reactivity of Some (σ -Allenyl)- and (σ -Prop-2-ynyl)palladium(II) Complexes. *Organometallics* **1986**, *5*, 716–720.
20. Baize, M. W.; Blosser, P. W.; Plantevin, V.; Scimpff, D. G.; Gallucci, J. C.; Wojcicki, A. η^3 -Propargyl/Allenyl Complexes of Platinum and Palladium of the Type $[(PPh_3)_2M(\eta^3-CH_2CCR)]^+$. *Organometallics* **1996**, *15*, 164–173.
21. Nishida, T.; Ogoshi, S.; Tsutsumi, K.; Fukunishi, Y.; Kurosawa, H. Kinetic Evidence for π -Complex Formation Prior to Oxidative Addition of Propargyl Halides to Triphenylphosphine–Platinum(0) Complexes. *Organometallics* **2000**, *19*, 4488–4491.
22. (a) Huang, T.-M.; Chen, J.-T.; Lee, G.-H.; Wang, Y. A Versatile Route to the β -Substituted π -Allyl Complexes via Addition to a Cationic η^3 -Propargyl Complex of Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1170–1171. (b) Stang, P. J.; Crittell, C. M.; Arif, A. M. Interaction of (triphenylphosphine)₂PC₂H₄ with Alkynyl(phenyl)- iodonium Triflates. Formation of η^3 -Propargyl/Allenyl–Pt and σ -Acetylide–Pt Complexes. Molecular Structure of $[(Ph_3P)_2Pt(\eta^3-CHCH_3CCBu-t)]OSO_2CF_3$. *Organometallics* **1993**, *12*, 4799–4804. (c) Ogoshi, S.; Tsutsumi, K.; Kurosawa, H. Synthesis and Structure of Cationic η^3 -Allenyl/Propargylpalladium Complexes. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, C19–C21.
23. Tsutsumi, K.; Kawase, T.; Kakiuchi, K.; Ogoshi, S.; Okada, Y.; Kurosawa, H. Synthesis

and Characterization of Some Cationic h^3 -Propargylpalladium Complexes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 2687–2692.

24. For reviews, see: (a) Johansson Seechurn, C. C. C., Kitching, M. O., Colacot, T. J., Snieckus, V. Palladium-catalyzed cross-coupling: a historical contextual perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062–5085. (b) Nicolaou, K. C., Bulger, P. G., Sarlah, D. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in total synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442–4489. (c) Magano, J., Dunetz, J. R. Large-scale applications of transition metal-catalyzed couplings for the synthesis of pharmaceuticals. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2177–2250.
25. Ishiyama, T., Miyaura, N., Suzuki, A. Palladium-catalyzed carbonylative cross-coupling reaction of iodoalkanes with 9-alkyl-9-BBN derivatives. A direct and selective synthesis of ketones. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6923–6926.
26. Imperato, G., König, B. Acceleration of Suzuki–Miyaura- and Stille-type Coupling Reactions by Irradiation with Near-UV-A Light. *Chem. Sus. Chem.* **2008**, *1*, 993–996.
27. Fredricks, M. A., Dress, M., Köhler, K. Acceleration of the Rate of the Heck Reaction through UV- and Visible-Light-Induced Palladium(II) Reduction. *Chem. Cat. Chem.* **2010**, *2*, 1467–1476.
28. For reviews, see: (a) Cheng, Q.-M., Shang, R. Transition Metal-Catalyzed Organic Reactions under Visible Light: Recent Developments and Future Perspectives. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 9170–9196. (b) Cheung, K. P. S., Sarkar, S., Gevorgyan, V. Visible Light-Induced Transition Metal Catalysis. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1543–1625.
29. Casper, J. V. Long-Lived Reactive Excited States of Zero-Valent Phosphine, Phosphite, and Arsine Complexes of Nickel, Palladium, and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6719–6721.
30. Coulson, D. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1530.
31. Parasram, M., Chuentragool, P., Sarkar, D., Gevorgyan, V. Photoinduced formation of hybrid aryl Pd-radical species capable of 1,5-HAT: selective catalytic oxidation of silyl ethers into silyl enol ethers. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *38*, 6340–6343.
32. Kurandina, D., Parasram, M., Gevorgyan, V. Visible Light-Induced Room-Temperature Heck Reaction of Functionalized Alkyl Halides with Vinyl Arenes/Heteroarenes. *Angew.*

Chem. Int. Ed. **2017**, *56*, 14212–14216.

33. Wang, G.-Z., Shang, R., Cheng, W.-M., Fu, Y. Irradiation-Induced Heck Reaction of Unactivated Alkyl Halides at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18307–18312.
34. Lee, G. S., Kim, D., Hong, S. H. Pd-catalyzed formal Mizoroki–Heck coupling of unactivated alkyl chlorides. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 991.
35. Kurandina, D., Rivas, M., Radzhabov, M., Gevorgyan, V. Heck Reaction of Electronically Diverse Tertiary Alkyl Halides. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 357–360.
36. Luo, Y.-C., Tong, F.-F., Zhang, Y., He, C.-Y. & Zhang, X. Visible-light-induced palladium-catalyzed selective defluoroarylation of trifluoromethylarenes with arylboronic acids. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13971–13979.
37. For a review, see: (##) Shee, M., Singh, N. D. P. Cooperative photoredox and palladium catalysis: recent advances in various functionalization reactions. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 742–767.
38. Osawa, M., Nagai, H., Akita, M. Photo-activation of Pd-catalyzed Sonogashira coupling using a Ru/bipyridine complex as energy transfer agent. *Dalton Trans.* **2007**, 827–829.
39. Kalyani, D., McMurtrey, K. B., Neufeldt, S. R., Sanford, M. S. Room-Temperature C–H Arylation: Merger of Pd-Catalyzed C–H Functionalization and Visible-Light Photocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18566–18569.
40. Lang, S. B., O’Nele, K. M., Tunge, J. A., Decarboxylative Allylation of Amino Alkanoic Acids and Esters via Dual Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13606–13609.
41. Xuan, J., Zeng, T.-T., Feng, Z.-J., Deng, Q.-H., Chen, J.-R., Lu, L.-Q., Xiao, W.-J., Alper, H. Redox-Neutral α -Allylation of Amines by Combining Palladium Catalysis and Visible-Light Photoredox Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1625–1628.
42. Kuribara, T., Nakajima, M., Nemoto, T. Visible-Light-Induced Metal-/Photocatalyst-Free C–H Bond Imidation of Arenes. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2235–2239.
43. For examples, see: (a) Shrestha, R., Mukherjee, P., Tan, Y., Litman, Z. C., Hartwig, J. F. Sterically Controlled, Palladium-Catalyzed Intermolecular Amination of Arenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8480–8483. (b) Yu, S., Wan, B., Li, X. Rhodium(III)-Catalyzed C–

- H Activation and Amidation of Arenes Using N-Arenesulfonated Imides as Amidating Reagents. *Org. Lett.* **2013**, *14*, 3706–3709. (c) Lüning, U., Skell, P. S. Imidyl radicals. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4289–4302. (d) Kim, H. J., Kim, J., Cho, S. H., Chang, S. Intermolecular Oxidative C–N Bond Formation under Metal-Free Conditions: Control of Chemoselectivity between Aryl sp² and Benzylic sp³ C–H Bond Imidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16382–16385. (e) Allen, L. J., Cabrera, P. J., Lee, M., Sanford, M. S. *N*-Acyloxyphthalimides as Nitrogen Radical Precursors in the Visible Light Photocatalyzed Room Temperature C–H Amination of Arenes and Heteroarenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5607. (f) Kim, H., Kim, T., Lee, D. G., Roh, S. W., Lee, C. Nitrogen-centered radical-mediated C–H imidation of arenes and heteroarenes via visible light induced photocatalysis. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9273.
44. Wu, C.-L., Chang, C.-H., Chang, Y.-T., Chen, C.-T., Chen, C.-T., Su, C.-J. High efficiency non-dopant blue organic light-emitting diodes based on anthracene-based fluorophores with molecular design of charge transport and red-shifted emission proof. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7188–7200.
45. Beránek, T., Žádný, J., Strašák, T., Karban, J., Císařová, I., Sýkora, J., Storch, J. Synthesis of a Helical Phosphine and a Catalytic Study of Its Palladium Complex. *ACS Omega* **2020**, *5*, 882–892.
46. Xing, C., Liu, J., Chen, F., Li, Y., Lv, C., Peng, Q., Hou, H., Li, K. Diphenyl-1-pyrenylphosphine: photo-triggered AIE/ACQ transition with remarkable third-order nonlinear optical signal change. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 4220–4223.
47. Roth, H. G., Romero, N. A., Nicewicz, D. A. Experimental and Calculated Electrochemical Potentials of Common Organic Molecules for Applications to Single-Electron Redox Chemistry. *Synlett* **2016**, *27*, 714–723.
48. Bravo-Altamirano, K., Huang, Z., Montchamp, J.-L. Palladium-catalyzed phosphorus–carbon bond formation: cross-coupling reactions of alkyl phosphinates with aryl, heteroaryl, alkenyl, benzylic, and allylic halides and triflates. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6315–6329.
49. Romero, N. A., Nicewicz, D. A. Organic Photoredox Catalysis. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075.
50. Heinrich, G., Schoof, S., Gusten, H. 9,10-diphenylanthracene as a fluorescence quantum yield standard. *J. Photochem.* **1974-1975**, *3*, 315–320.

51. Shaikh, T. M., Weng, C.-M. & Hong, F.-E. Secondary phosphine oxides: versatile ligands in transition metal-catalyzed cross-coupling reactions. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 771–803.
52. Rehm, D., Weller, A. Kinetics of fluorescence quenching by electron and H-atom transfer. *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259–271.
53. Montalti, M., Credi, A., Prodi, L., Gandolfi, M. T. Handbook of Photochemistry, 3rd ed., CRC, Taylor & Francis, Boca Raton, 2006.
54. Zhang, P., Zhang, W., Zhang, T., Wang, Z., Zhou, W. The mechanism of the palladium-catalysed reaction of allylic acetates with carbonyl compounds via electrochemical reduction. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, *1*, 491–492.
55. Luo, Y.-C., Tong, F.-F., Zhang, Y., He, C.-Y., Zhang, X. Visible-light-induced palladium-catalyzed selective defluoroarylation of trifluoromethylarenes with arylboronic acids. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13971–13979.
56. Masuda, Y., Ito, M., Murakami, M. Dehydrative allylation of α C(sp³)–H bonds of alkylamines with allylic alcohols. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4467–4470.
57. Zhu, X., Lin, Y., Martin, J. S., Sun, Y., Zhu, D., Yan, Y. Lead halide perovskites for photocatalytic organic synthesis. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2843.
58. Toriumi, N., Yamashita, K., Iwasawa, N. Metal-free photoredox-catalyzed hydrodefluorination of fluoroarenes utilizing amide solvent as reductant. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 12635–12641.
59. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.;

Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian 16, Rev. C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2016.

60. (a) 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.* **1985**, *82*, 270–283. (b) 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.* **1985**, *82*, 284–298. (c) 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.* **1985**, *82*, 299–310.
61. (a) Hehre, W. J., Ditchfield, R., Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261. (b) Hariharan, P. C., Pople, J. A. The Influence of Polarization Functions on Molecular Orbital Hydrogenation Energies. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222. (c) Francl, M. M., Pietro, W. J., Hehre, W. J., Binkley, J. S., Gordon, M. S., DeFrees, D. J., Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.
62. Marenich, A. V., Cramer, C. J., Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
63. Andrae, D., Häußermann, U., Dolg, M., Stoll, H., Preuss, H. Energy-Adjusted Ab Initio Pseudopotentials for the Second and Third Row Transition Elements. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
64. a) McLean, A. D., Chandler, G. S. Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, $Z = 11-18$. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648. (b) 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.* **1980**, *72*, 650–654. (c) Clark, T., Chandrasekhar, J., Spitznagel, G. W., Schleyer, P. v. R. Efficient Diffuse Function-Augmented Basis Sets for Anion Calculations. III. The 3-21+G Basis Set for First-Row Elements, Li–F. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.
65. Yu, H. S., He, X., Li, S. L. & Truhlar, D. G. MN15: A Kohn–Sham global-hybrid exchange–correlation density functional with broad accuracy for multi-reference and single-reference systems and noncovalent interactions. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5032–5051.

66. Scalmani, G., Frisch, M. J. Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110.
67. Chai, J.-D., Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
68. a) Tanoue, A., Yoo, W.-J., Kobayashi, S. Sulfuryl Chloride as an Efficient Initiator for the Metal-Free Aerobic Cross-Dehydrogenative Coupling Reaction of Tertiary Amines. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2346–2349. (b) Luo, W., Yang, J.-D., Cheng, J.-P. Toward Rational Understandings of α -C–H Functionalization: Energetic Studies of Representative Tertiary Amines. *iScience* **2020**, *23*, 100851. (c) Xu, C., Zhu, Z., Wang, Y., Jing, Z., Gao, B., Zhao, L., Dong, W.-K. Oxidative α -Trichloromethylation of Tertiary Amines: An Entry to α -Amino Acid Esters. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 2234–2242.
69. Chen, H., Jia, X., Yu, Y., Qian, Q., Gong, H. Nickel-Catalyzed Reductive Allylation of Tertiary Alkyl Halides with Allylic Carbonates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13103–13106.
70. Song, D., Cho, S., Han, Y., You, Y., Nam, W. Ratiometric Fluorescent Probes for Detection of Intracellular Singlet Oxygen. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3582–3585.
71. Hussain, M. I., Feng, Y., Hu, L., Deng, Q., Zhang, X., Xiong, Y. Copper-Catalyzed Oxidative Difunctionalization of Terminal Unactivated Alkenes. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 7852–7859.
72. Greulich, T. W., Daniliuc, C. G., Studer, A. *N*-Aminopyridinium Salts as Precursors for *N*-Centered Radicals – Direct Amidation of Arenes and Heteroarenes. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 254–257.
73. Feng, Z., Zeng, T., Xuan, J., Liu, Y., Lu, L., Xiao, W.-J. C–H allylation of *N*-aryl-tetrahydroisoquinolines by merging photoredox catalysis with iodide catalysis. *Sci. China Chem.* **2016**, *59*, 171–174.
74. Li, Z., Ma, P., Tan, Y., Liu, Y., Gao, M., Zhang, Y., Yang, B., Huang, X., Gao, Y., Zhang, J. Photocatalyst- and transition-metal-free α -allylation of *N*-aryl tetrahydroisoquinolines mediated by visible light. *Green Chem.* **2020**, *22*, 646–650.
75. Koy, M., Sanford, F., Tlahuext-Aca, A., Quach, L., Daniliuc, C. G., Glorius, F. Palladium-

Catalyzed Decarboxylative Heck-Type Coupling of Activated Aliphatic Carboxylic Acids Enabled by Visible Light. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 4552–4555.

76. Zong, Z., Wang, W., Bai, X., Xi, H., Li, Z. Manganese-Catalyzed Alkyl-Heck-Type Reaction via Oxidative Decarbonylation of Aldehydes. *Asian. J. Org. Chem.* **2015**, *4*, 622–625.
77. Shi, H., Dai, W., Wang, B., Cao, S. Copper- and Nickel-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Monofluoroalkenes with Tertiary, Secondary, and Primary Alkyl and Aryl Grignard Reagents. *Organometallics* **2018**, *37*, 459–463.
78. Mai, W.-P., Song, G., Sun, G.-C., Yang, L.-R., Yuan, J.-W., Xiao, Y.-M., Mao, P., Qu, L.-B. Cu/Ag-catalyzed double decarboxylative cross-coupling reaction between cinnamic acids and aliphatic acids in aqueous solution. *RSC Advances* **3**, 19264–19267 (2013).
79. Lu, X.-L., Shannon, M., Peng, X.-S., Wong, H. N. C. Stereospecific Iron-Catalyzed Carbon(sp²)–Carbon(sp³) Cross-Coupling with Alkylolithium and Alkenyl Iodides. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2546–2549.
80. Zhang, Y.-L., Yang, L., Wu, J., Zhu, C., Wang, P. Vinyl Sulfonium Salts as the Radical Acceptor for Metal-Free Decarboxylative Alkenylation. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 7768–7772.
81. Huang, H.-J., Wang, Y.-T., Wu, Y.-K., Ryu, I. Pd/light-induced alkyl–alkenyl coupling reaction between unactivated alkyl iodides and alkenylboronic acids. *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1266–1270.
82. Constantin, T., Juliá, F., Sheikh, N. S., Leonori, D. A case of chain propagation: α -aminoalkyl radicals as initiators for aryl radical chemistry. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 12822–12828.
83. Yu, F., Mao, R., Yu, M., Gu, X., Wang, Y. Generation of Aryl Radicals from Aryl Halides: Rongalite-Promoted Transition-Metal-Free Arylation. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 9946–9956.
84. Marzo, L., Ghosh, I., Esteban, F., König, B. Metal-Free Photocatalyzed Cross Coupling of Bromoheteroarenes with Pyrroles. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6780–6784.
85. Ghosh, I., Shaikh, R. S., König, B. Sensitization-Initiated Electron Transfer for Photoredox Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8544–8549.
86. Tokuyasu, T., Kunikawa, S., McCullough, K. J., Masuyama, A., Nojima, M. Synthesis of

Cyclic Peroxides by Chemo- and Regioselective Peroxidation of Dienes with Co(II)/O₂/Et₃SiH. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 251–260.

87. Gathirwa, J. W., Maki, T. Benzylolation of hydroxy groups with tertiary amine as a base. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 370–375.

主論文目録

本学位論文内容は下記の発表論文による。

1. Kuribara, T.; Nakajima, M.; Nemoto, T. Mechanistic Studies of the Pd- and Pt-Catalyzed Selective Cyclization of Propargyl/Allenyl Complexes.
J. Org. Chem. **2021**, *86*, 9670.
2. Kuribara, T.; Nakajima, M.; Nemoto, T. A visible-light activated secondary phosphine oxide ligand enabling Pd-catalyzed radical cross-couplings.
Nat. Commun. **2022**, *13*, 4052.

審査委員

本学位論文の審査は千葉大学大学院薬学研究院で指名された下記の審査委員により行われた。

主査 千葉大学大学院教授 (薬学研究院) 薬学博士 石川勇人
副査 千葉大学大学院教授 (薬学研究院) 理学博士 石橋正己
副査 千葉大学大学院准教授 (薬学研究院) 薬学博士 荒井秀

謝辞

学士から博士課程に至るまで、終始多大なるご指導・ご鞭撻を賜りました千葉大学大学院薬学研究院 根本哲宏教授に心より御礼申し上げます。

指導教官として、6年もの年月に渡り直接ご指導・ご鞭撻を賜りました千葉大学大学院薬学研究院 中島誠也助教に心より御礼申し上げます。

学部生の僅かな期間でしたが直接ご指導いただき、その後も貴重なご助言をいただきました千葉大学大学院薬学研究院 原田慎吾講師に厚く御礼申し上げます。

研究活動をご支援いただきました公益社団法人日本薬学会 長井記念薬学研究奨励金に御礼申し上げます。

研究活動を送るにあたり、様々な場面でお世話になりました千葉大学 薬化学研究室の皆様、また関わりのある全ての皆様に深謝いたします。

最後に、長い学生生活を支えてくれた家族に心より感謝いたします。

2023年3月 栗原崇人