

# 博士論文

論文題目 高原子価コバルト触媒を用いた C-H 官能基化反応の開発

氏名 鈴木 雄大

高原子価コバルト触媒を用いた  
C-H 官能基化反応の開発

Development of Cp\*Co(III)-Catalyzed  
C-H Bond Functionalization

鈴木 雄大

## 謝辞

本研究の遂行に際し御指導御鞭撻を賜りました、東京大学大学院薬学系研究科 金井求教授に心より御礼を申し上げます。

学部・修士・博士を通して直接御指導頂き、研究をはじめ様々な面でお世話になりました、現北海道大学大学院薬学研究院 松永茂樹教授に心より感謝致します。

本研究の遂行に当たり、反応経路に関する DFT 計算を行ってくださった、星薬科大学薬学部 坂田健准教授に心より感謝致します。

研究を行うにあたり適切な助言を頂きました、東京大学大学院薬学系研究科 生長幸之助助教、清水洋平助教、現北海道大学大学院薬学研究院 吉野達彦助教に心より感謝致します。

研究室で日々お世話になりました、東京大学大学院薬学系研究科有機合成化学教室の皆様心より感謝致します。

最後に私が研究生活を応援して下さった父、母に心より感謝致します。

## 目次

略語表	1
<b><u>I. 序論</u></b>	3
<b><u>II. C-H 官能基化反応における Cp*Co(CO)I<sub>2</sub> 触媒の有用性の検証</u></b>	15
<u>II-1 研究戦略</u>	15
<u>II-2 アルキンを用いた酸化的環化反応の開発</u>	17
II-2-1 反応条件の最適化	17
II-2-2 考察	21
<u>II-3 アクリレートを用いた酸化的アルケニル化反応の開発</u>	23
II-3-1 反応条件の最適化	23
II-3-2 基質一般性	26
II-3-3 反応機構	29
<u>II-4 アルキンを用いたアルケニル化反応の開発</u>	30
II-4-1 反応条件の最適化	30
II-4-2 基質一般性	34
<u>II-5 小括</u>	36
<b><u>III. Cp*Co(III)触媒特有の反応の開発</u></b>	37
<u>III-1 背景</u>	37
<u>III-2 アリルアルコールを用いたアリル化反応の開発</u>	40
III-2-1 背景	40
III-2-2 研究戦略	43
III-2-3 反応条件の最適化	45
III-2-4 基質一般性	49
III-2-5 反応機構	53
<u>III-3 小括</u>	57
<b><u>IV. 総括</u></b>	58
<b><u>V. 実験項</u></b>	

## 略語表

便宜上、本論文の全般において以下の略語を用いた。

Ac	acetyl
acac	acetylacetonate
<i>t</i> -Amyl	2-methylbutyl
Ar	aryl
Bn	benzyl
Boc	<i>tert</i> -butoxycarbonyl
BQ	benzquinone
<i>n</i> -Bu	butyl
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyl
CMD	concerted metalation-deprotonation
Cp	cyclopentadienyl
Cp*	pentamethylcyclopentadienyl
DCE	1,2-dichloroethane
DG	directing group
DCM	dichloromethane
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamide
EDG	electron donating group
equiv.	equivalent(s)
Et	ethyl
FG	functional group
h	hour(s)
IPr·HCl	1,3-diisopropylimidazolium chloride
Me	methyl
PG	protecting group
Ph	phenyl
phen	phenanthroline
Piv	pivaloyl
PMP	4-methoxyphenyl
<i>p</i> -Ns	4-nitrobenzenesulfonyl
pym	pyrimidyl

rt	room temperature
S <sub>E</sub> Ar	electrophilic aromatic substitution
S <sub>N</sub>	nucleophilic substitution
TBHP	<i>tert</i> -butyl hydroperoxide
temp.	temperature
Tf	trifluoromethanesulfonyl
THF	tetrahydrofuran
Ts	<i>p</i> -toluenesulfonyl

## I. 序論

現代の生活において、医薬品は必要不可欠な存在である。実際、医薬品市場の規模は着実に成長しており、2013年時点で2009年の約1.2倍の9,800億ドルにまで市場規模が拡大している<sup>1</sup>。近年の医薬品開発では、抗体医薬、核酸医薬、中分子医薬品、再生医療などの研究が精力的に行われているが、これらの治療薬は患者の経済的負担が大きい。そのため、経済的負担が小さく、貧富問わず数多くの人々の生活を豊かにできる低分子医薬品は未だ多くの需要がある。

この低分子医薬品の骨格を構築するうえで、炭素-炭素結合形成反応は炭素骨格が生物活性を決定づける主要要素であるが故に重要であり、これまで多くの研究がなされてきた。パラジウムなどの遷移金属を触媒として用いたクロスカップリング反応はその代表的な反応の一つであり、このクロスカップリング反応の開発が精力的に行われてきたことにより、多くの炭素-炭素結合形成反応が実現した。その結果、数多くの低分子医薬品を開発できるに至った。

しかしながらこのクロスカップリング反応では、炭素-水素結合(以下 C-H 結合)をハロゲンやトリフラート基といった置換基へ事前に変換することで活性化しておく必要がある。また、反応を行うに際して、ハロゲンやトリフラート基が化学量論量の廃棄物として生じるため、原子効率の低下を招き、余分な工程数や生産コストがかかるといった問題や、環境配慮の欠如といった問題が残されている(Figure 1-1-a)。

近年、これらの問題の解決策として、C-H 結合を事前に活性化することなく、直接遷移金属触媒を用いて官能基化する”C-H 官能基化反応”の研究が盛んに行われ、数多くの反応が報告されている<sup>2</sup>。この C-H 官能基化反応を低分子医薬品の開発といった精密合成に利

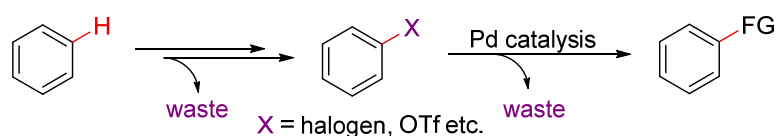
---

<sup>1</sup> 日本製薬協会 「DATE BOOK 2015」

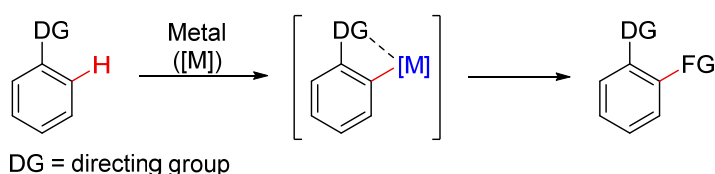
<sup>2</sup> Recent reviews on C-H bond functionalization: (a) *C-H Activation, Topics in Current Chemistry*, vol. 292, Eds. by Yu, J.-Q.; Shi, Z.-J., Springer, **2010**. (b) Colby, D. A.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624. (c) Mkhaliid, I. A. I.; Barnard, J. H.; Marder, T. B.; Murphy, J. M.; Hartwig, J. F. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890. (d) Lyons, T. W.; Sanford, M. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147. (e) Wencel-Delord, J.; Dröge, T.; Liu, F.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4740. (f) Cho, S. H.; Kim, J. Y.; Kwak, J.; Chang, S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5068. (g) Ackermann, L. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315. (h) Zhu, C.; Wang, R.; Falck, J. R. *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1502. (i) Kuhl, N.; Hopkinson, M. N.; Wencel-Delord, J.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10236. (j) Engle, K. M.; Mei, T.-S.; Wasa, M.; Yu, J.-Q. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 788. (k) Yamaguchi, J.; Yamaguchi, A. D.; Itami, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8960. (l) Li, B.-J.; Shi, Z.-J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5588. (m) Beatrice Arockiam, P.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5879. (n) Wencel-Delord, J.; Glorius, F. *Nature Chem.* **2013**, *5*, 369. (o) Rouquet, G.;

用するためには、有機化合物の中に数多く存在する C-H 結合のうち、特定の C-H 結合を選択的に官能基化する必要がある。この選択的な官能基化を実現するために、ピリミジル基やカルボニル基といった配位性官能基(配向基: DG)が利用される。配向基は遷移金属触媒と配位結合することで金属触媒を特定の位置に誘導し、金属触媒が近傍にある C-H 結合を選択的に活性化することを可能にする(Figure 1-1-b)。

(a) Conventional Cross Coupling Reaction with Pd catalysis

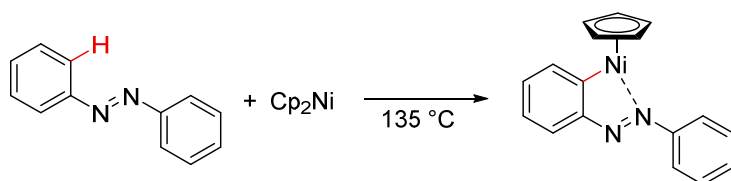


(b) Directing Group Assisted C-H Functionalization



**Figure 1-1.** Functionalization of C-H bond

配向基を用いた C-H 結合活性化は、1963 年に Kleiman、Dubeck によって初めて観測された。彼らはニッケル触媒を用いることで、アゾベンゼンの *ortho* 位の C-H 結合を活性化し、オルト-ニッケル錯体を得ることに成功した(Scheme 1-1)<sup>3</sup>。この *ortho* 位 C-H 結合活性化は、化学量論量の金属錯体を用いる必要がある。この報告以降、C-H 結合活性化の研究が行われ始めた。



Kleiman, J. P.; Dubeck, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1544.

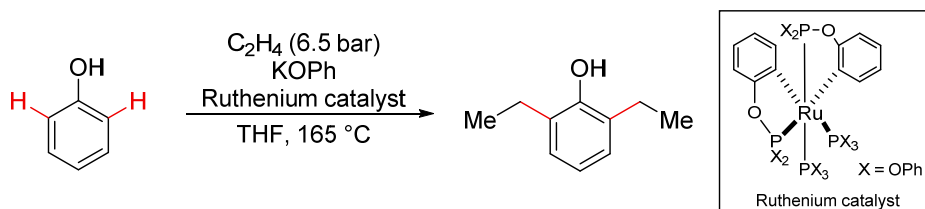
**Scheme 1-1.** Stoichiometric cleavage of *ortho* C-H bond by Nickel complex

Chatani, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11726. (p) Zhang, B.; Spring, D. R. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 6906. (q) Huang, Z.; Lim, H. N.; Mo, F.; Young M. C.; Dong, G. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7764. (r) Daugulis, O.; Roane, J.; Tram, L. D. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1053. (s) Yang, L.; Huang, H. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3468.

<sup>3</sup> Kleiman, J. P.; Dubeck, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1544.



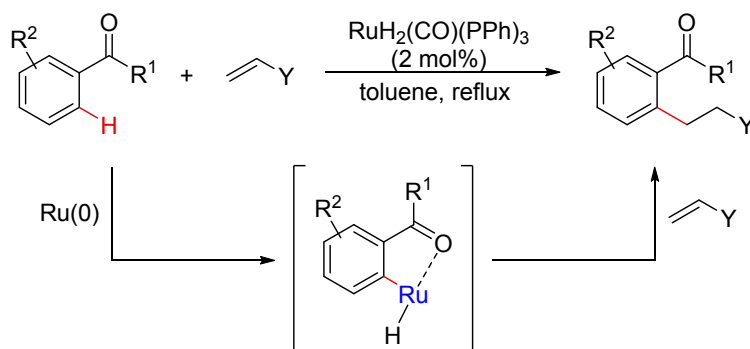
配向基を用いた C-H 結合活性化が報告されて約 20 年後の 1986 年に、触媒的 C-H 官能基化反応が Lewis らによって報告された(Scheme 1-2)<sup>4</sup>。彼らは、エチレン雰囲気下、*ortho*-メタル化されたルテニウム触媒を用いることで、フェノールの *ortho* 位選択的な C-H アルキル化に成功した。



Lewis, L. N.; Smith, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2728.

**Scheme 1-2.** *Ortho* C-H alkylation of phenol by Ruthenium catalyst

1993 年には、村井らによっても触媒的 C-H 官能基化反応が報告されている。彼らはルテニウム触媒を用いることで *ortho* 位選択的なアルキル化に成功している(Scheme 1-3)<sup>5</sup>。この反応では、カルボニル基が配向基の役割を担い、ルテニウム触媒と配位結合することで、ルテニウム触媒の *ortho* 位 C-H 結合選択的な酸化的付加を実現している。そして、生じた *ortho*-ルテニウム錯体がオレフィンと反応することで *ortho*-アルキル化体が得られている。



Murai, S. *et al. Nature*, **1993**, *369*, 529.

**Scheme 1-3.** Ketone-directed C-H alkylation with alkenes by Ruthenium catalyst

上記 2 つの反応は、C-H 結合を直接官能基化しており、事前に C-H 結合を活性化する必要がないため、従来のクロスカップリング反応や Snieckus 反応といった反応と比較して、

<sup>4</sup> Lewis, L. N.; Smith, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2728.

<sup>5</sup> Murai, S.; Kakiuchi, F.; Sekine, S.; Tanaka, Y.; Kamatani, A.; Sonoda, M.; Chatani, N. *Nature*, **1993**, *369*, 529.

原子効率が高く、アトムエコノミー・ステップエコノミーに優れた反応となっている。これらの反応の報告以降、様々な遷移金属触媒、配向基を用いた C-H 官能基化反応の研究が精力的に行われ、アルケンやアルキンといった非極性官能基への付加反応以外にも、イミンやアルデヒドといった極性官能基への求核付加反応や酸化的カップリング反応など、様々な形式の反応が報告されてきた。

数ある遷移金属触媒の中で、近年 Cp\*Rh(III)触媒(Cp\* = pentamethylcyclopentadienyl)を用いた C-H 官能基化反応の開発が盛んに行われている<sup>6</sup>。この Rh(III)触媒は、佐藤、三浦らによって初めて C-H 官能基化反応に用いられた(Scheme 1-4-a)<sup>7</sup>。彼らは、安息香酸を基質として用い、カルボン酸 *ortho* 位選択的な C-H 結合の活性化を実現している。そして、この C-H 結合活性化を利用して酸化的環化反応を行うことで、イソクマリン骨格を構築することに成功している。この反応は C-H/O-H 結合を同時に活性化し、二つの C-C 結合を構築できる優れた反応である。酸性 N-H 結合を有する配向基を用いることも可能で、C-H/N-H 結合を同時に活性化し、酸化的環化反応を行うことで、様々な環化体を得ることができ。例えば、2010 年に Rovis らは、ベンズアミドのオルト位選択的な C-H 結合活性化を利用することで、アルキンを用いたイソキノリン骨格の構築に成功している(Scheme 1-4-a)<sup>8</sup>。さらに、求電子剤としてオレフィンを用いることで、酸化的 Heck 反応を行うことも可能である。Glorius らは、アセトアニリドを求核剤、スチレンもしくはアクリレートを求電子剤とすることで、様々な酸化的アルケニル化体を得ることに成功している(Scheme 1-4-b)<sup>9</sup>。この反応では、ロジウム触媒と銀塩を反応させて、カチオン性の Cp\*Rh(III)触媒を系中で生み出すことで、反応性が向上している。

---

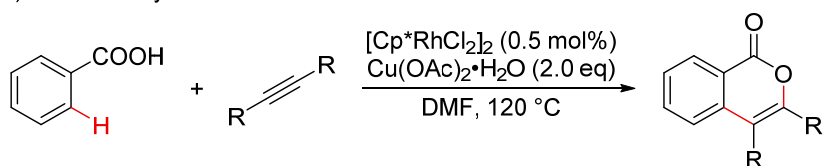
<sup>6</sup> Reviews on Cp\*Rh<sup>III</sup> catalysis: (a) Satoh, T.; Miura, M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11212. (b) Patureau, F. W.; Wencel-Delord, J.; Glorius, F. *Aldrichimica Acta* **2012**, *45*, 31. (c) Song, G.; Wang, F.; Li, X. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3651. (d) Chiba, S. *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 1554. (e) Kuhl, N.; Schroeder, N.; Glorius, F. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1443. (f) Song, G.; Li, X. *Acc. Chem. Res.*, **2015**, *48*, 1007.

<sup>7</sup> Ueura, K.; Satoh, T.; Miura, M. *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 5362.

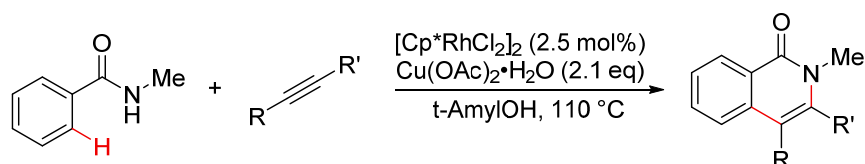
<sup>8</sup> Hyster, T. K.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 10565.

<sup>9</sup> Patureau, F. W.; Glorius, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9982.

(a) Oxidative Cyclization

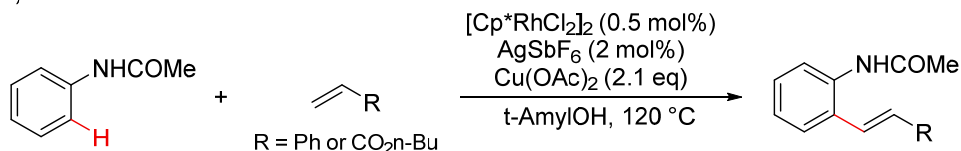


Satoh, T.; Miura, M. *et al. J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5362.



Rovis, T. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10565.

(b) Oxidative Heck Reaction



Glorius, F. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9982.

**Scheme 1-4.** Oxidative C-H functionalization by Cp\*Rh(III) catalyst

その後、Cp\*Rh(III)触媒に関する研究が進み、酸化的 C-H 官能基化反応だけでなく、その他の C-H 官能基化反応にも利用することが可能となった(Scheme 1-5)。2011 年に、Bergman、Ellman らは  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  と  $\text{AgSbF}_6$  を系中で反応させて生じたカチオン性の Cp\*Rh(III)を用いることで、2-フェニルピリジンの *ortho* 位選択的なイミンへの求核付加反応に成功している<sup>10</sup>。同時期に、Shi らもカチオン性の  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{SbF}_6)_2$  を用いることで、2-フェニルピリジンの *ortho* 位選択的なイミンへの求核付加反応に成功している<sup>11</sup>。上記 2 つの反応は、先ほどの酸化的 C-H 官能基化反応と異なりプロトン移動型の反応であるために、原子効率の高い反応である。これらの報告から始まり、アルデヒド、イソシアネート、 $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物といった極性官能基への付加反応が次々と報告された。また、Cp\*Rh(III)触媒は非極性官能基への付加反応も適用可能である。2010 年

<sup>10</sup> a) Tsai, A. S.; Tauchert, M. E.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 1248. b) Tauchert, M.E.; Incarvito, C. D.; Rheingold, A.L.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 1482.

<sup>11</sup> a) Li, Y.; Li, B.-J.; Wang, W.-H.; Huang, W.-P.; Zhang, X.-S.; Chen, K.; Shi, Z.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2115. b) Li, Y.; Zhang, X.-S.; Li, H.; Wang, W.-H.; Chen, K.; Li, B.-J.; Shi, J.-Z. *Chem. Sci.* **2012**, 3, 1634.

に、Schipper、Fagnou らによって、インドール 2 位選択的なアルキンの付加反応が報告された<sup>12</sup>。本反応では、本来反応性の高い 3 位で反応が進行するのではなく、2 位で反応が進行し、アルケニル化体が得られている。これは、カルバモイル配向基が活性点の制御を可能にしたことを示している。さらに、求核置換型の C-H 官能基化反応も報告されている。Fu らは、オキシムやピリジン配向基として利用し、シアノ化剤を用いることで C-H シアノ化反応を達成している<sup>13</sup>。この反応は、オキシム配向基の *ortho* 位 C-H 活性化後、ロジウム触媒がシアノ基に求核攻撃をし、その後アミド基が脱離していく反応機構が想定されている。Li、Wan らによつては、ピリジン配向基を有する求核剤とアジリジンを用いた、アジリジン開環反応が報告されている<sup>14</sup>。この開環反応では、キラルなアジリジンを用いた場合、目的物のエナンチオ選択性が低下することから、ゆるい S<sub>N</sub>2 反応もしくは S<sub>N</sub>1 反応で進行していると想定されている。

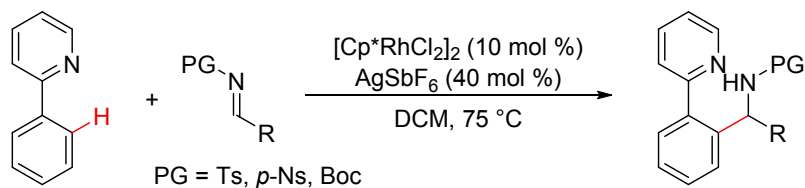
---

<sup>12</sup> Schipper, D. J.; Hutchinson, M.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6910.

<sup>13</sup> a) Gong, T.-J.; Xiao, B.; Cheng, W.-M.; Su, W.; Xu, J.; Liu, Z.-J.; Liu, L.; Fu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10630. b) Chaitanya, M.; Yadagiri, D.; Anbarasan, P. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4960.

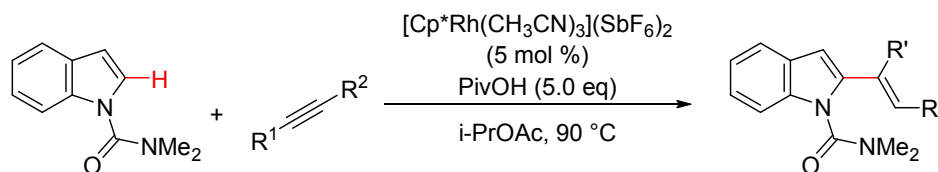
<sup>14</sup> Li, X.; Yu, S.; Wang, F.; Wan, B.; Yu, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2577.

(a) Nucleophilic Addition to Polar Functional Group



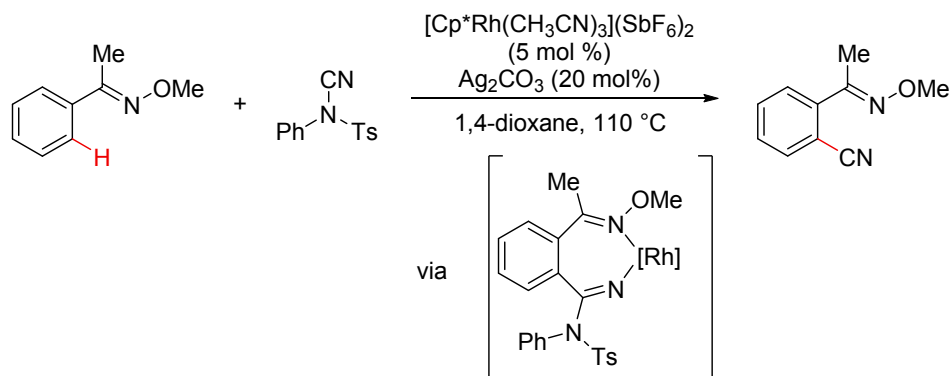
Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1248.

(b) Addition to Nonpolar Functional Group



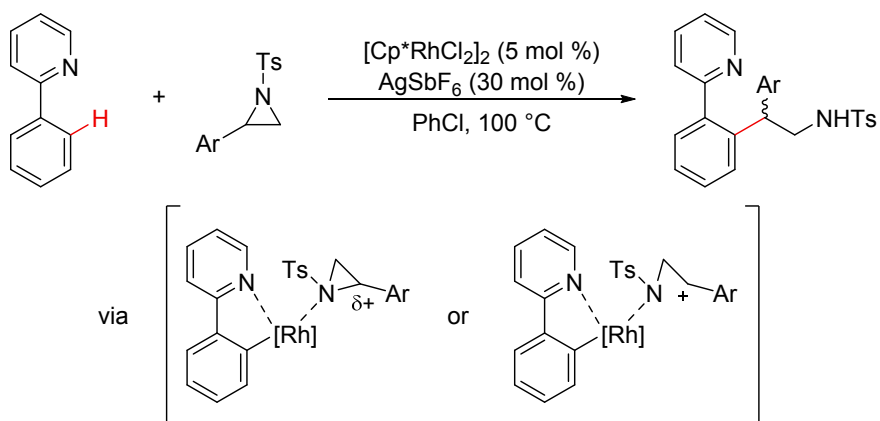
Schipper, J. D.; Fagnou, K. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6910.

(c) Nucleophilic Substitution



Fu, Y. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10630.

(d) Loose  $S_N2$  or  $S_N1$  Reaction

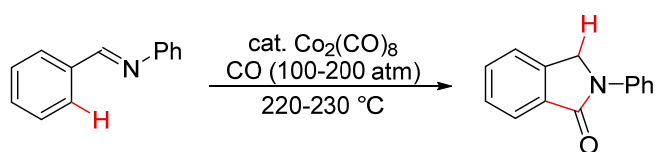


Li, X.; Wan, B. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2577.

**Scheme 1-5.** Redox-neutral C-H functionalization by Cp\*Rh(III) catalyst

上記のように、Cp\*Rh(III)触媒は様々な C-H 結合を活性化することができ、多様な反応形式を実現することが可能である。しかしながら、ロジウムは希少な金属ゆえに高価であるため、大量合成への利用を見据えると、より安価な触媒の開発が求められる。

このような背景から、安価な第 1 列遷移金属を用いた C-H 官能基化反応の開発が行われてきた<sup>15</sup>。中でも、コバルトは C-H 官能基化反応で有能な同族のロジウムよりも安価な C-H 官能基化反応の触媒として期待されている。コバルト触媒を用いた最初の C-H 官能基化反応は、1950 年に村橋らによって報告された(Scheme 1-6)。彼らは Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> 触媒存在下、高温・高圧でシッフ塩基と一酸化炭素を反応させることでフタルイミジンを得ている<sup>16</sup>。



Murahashi, S. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6403.

#### Scheme 1-6. First example of cobalt-catalyzed C-H functionalization

その後、コバルト触媒を用いた C-H 官能基化反応は近年までほとんど報告例がなかった<sup>15b</sup>。そして 2010 年になって、吉戒らが低原子価コバルト触媒の有用性を示した<sup>15b,c,d,e,17</sup>。彼らは、2 価の CoBr<sub>2</sub> を系中で還元することで、低原子価コバルト触媒が生み出され、種々の C-H 官能基化反応が進行することを報告している。例えば、求核剤として 2-フェニルピリジンを用いると、高原子価ロジウム触媒と同様に、極性官能基<sup>18</sup>、非極性官能基<sup>19</sup>への付加反応が進行することを見出している(Scheme 1-7)。低原子価コバルト触媒を用いた C-H 官能基化反応は経済的に優れた反応であるが、当量のグリニャール試薬が必要であるために、官能基許容性に欠点を抱えている。

<sup>15</sup> Review on the first-row transition metal-catalyzed C-H bond activation/C-C bond formation, (a) Kulkarni, A. A.; Daugulis, O. *Synthesis* **2009**, 4087. (b) Yoshikai, N. *Synlett* **2011**, 1047. (c) Gao, K.; Yoshikai, N. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 1208. (d) Yoshikai, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, 87, 843. (e) Ackermann, L. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 8948 (f) Hirano, K; Miura, M. *Chem. Lett.* **2015**, 44, 868.

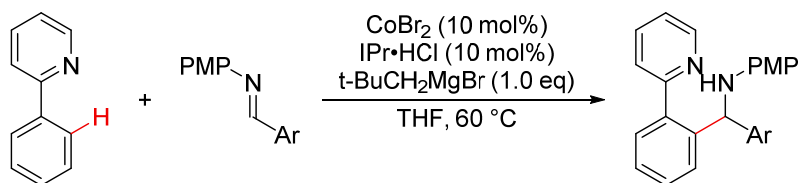
<sup>16</sup> Murahashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6403.

<sup>17</sup> (a) Gao, K.; Yamakawa, T.; Yoshikai, N. *Synthesis* **2014**, 46, 2024. (b) Yamakawa, T.; Seto, Y. W.; Yoshikai, N. *Synlett* **2015**, 26, 340. (c) Li, J.; Ackermann, L. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 5718. (d) Moselage, M.; Sauermann, N.; Richter, S. C.; Ackermann, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 6352. (e) Xu, W.; Paire, R.; Yoshikai, N. *Org. Lett.* **2015**, 17, 4192.

<sup>18</sup> Gao, K; Yoshikai, N. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 4305.

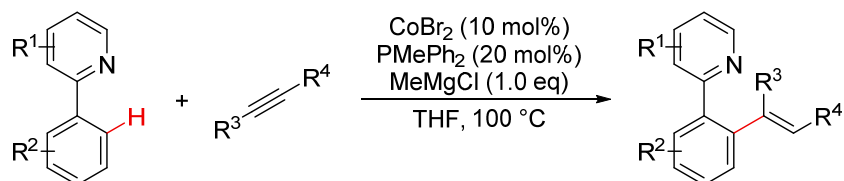
<sup>19</sup> Gao, K.; Lee, P.-S.; Fujita, T.; Yoshikai, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 12249.

(a) Nucleophilic Addition to Polar Functional Group



Yoshikai, N. *et al. Chem. Commun.* **2012**, 48, 4305.

(b) Addition to Nonpolar Functional Group



Yoshikai, N. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 12249.

**Scheme 1-7.** Low valent cobalt catalyzed C-H functionalization

この欠点の解決策として、3価の高原子価コバルト触媒を用いた C-H 官能基化反応の開発が進められている。高原子価コバルト触媒を用いた C-H 官能基化反応は大きく分けて2つの触媒系がある。それは、2価のコバルトと当量の酸化剤を用いて系中で高原子価コバルト触媒を発生させる系と保存可能な高原子価コバルト触媒を直接使用する系である。

2価のコバルトと当量の酸化剤を用いて系中で高原子価コバルト触媒を発生させる系は、2014年に Daugulis らによって報告された(Scheme 1-8)。彼らは、Co(OAc)<sub>2</sub>と酸化剤のMn(OAc)<sub>2</sub>を用いて、系中で高原子価コバルトを発生させ、コバルト触媒がより強固に配位することが可能な8-アミノキノリン配向基を有する基質とアルキンを反応させることで酸化的環化反応を行うことに成功している<sup>20a</sup>。この触媒系は、求電子剤をアルケン<sup>21</sup>、一酸化炭素<sup>22</sup>とすることでそれぞれ酸化的環化反応を行うことができる。また、アルコールを溶媒量用いることで C-H アルコキシ化を行うことも可能である<sup>23</sup>。さらに、求電子剤を加えないと二量化することも発見された<sup>24</sup>。これらの C-H 官能基化反応は、2座配向基を用

<sup>20</sup> (a) Grigorjeva, L.; Daugulis, O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 10209. (b) Zhang, L.-B.; Hao, X.-Q.; Liu, Z.-J.; Zheng, X.-X.; Zhang, S.-K.; Niu, J.-L.; Song, M.-P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 10012.

<sup>21</sup> (a) Grigorjeva, L.; Daugulis, O. *Org. Lett.* **2014**, 16, 4684. (b) Ma, W.; Ackermann, L. *ACS Catal.* **2015**, 5, 2822.

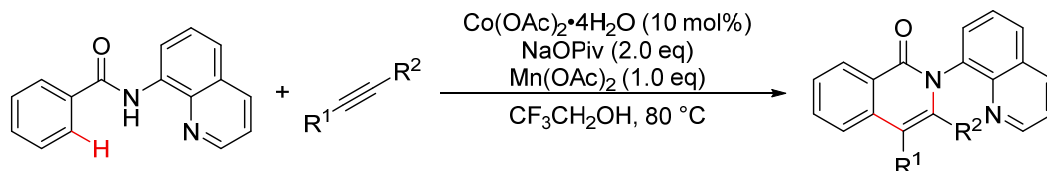
<sup>22</sup> Grigorjeva, L.; Daugulis, O. *Org. Lett.* **2014**, 16, 4688.

<sup>23</sup> Zhang, L.-B.; Hao, X.-Q.; Zhang, S.-K.; Liu, Z.-J.; Zheng, X.-X.; Gong, J.-F.; Niu, J.-L.; Song, M.-P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 272.

<sup>24</sup> Grigorjeva, L.; Daugulis, O. *Org. Lett.* **2015**, 17, 1204.

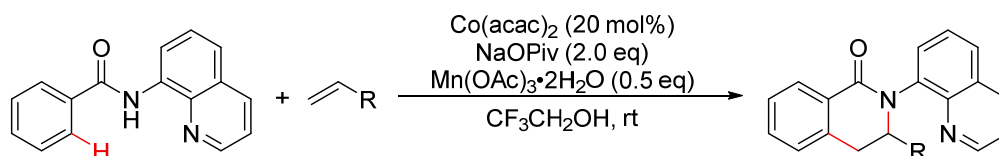
いなければならない点、活性な高原子価コバルト触媒を発生させるために当量の酸化剤が必要であり、それゆえに本触媒系が酸化反応にしか適さない点が問題として挙げられる。

(a) Alkynes



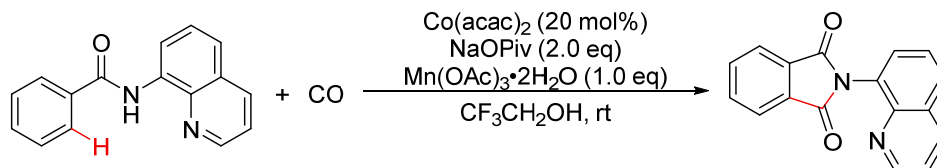
Daugulis, O. *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 10209.

(b) Alkenes



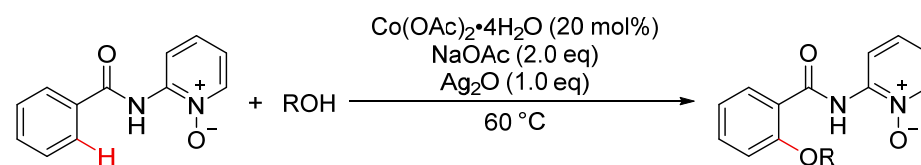
Daugulis, O. *et al. Org. Lett.* **2014**, *16*, 4684.

(c) Carbon Monoxide



Daugulis, O. *et al. Org. Lett.* **2014**, *16*, 4688.

(d) Alcohols



Song, M.-P. *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 272.

**Scheme 1-8.** In situ generated Co(III) catalyzed oxidative C-H functionalization

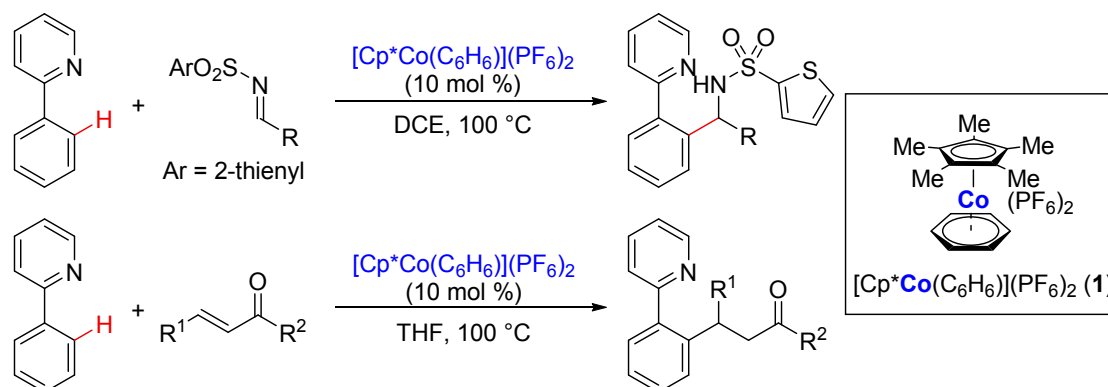
保存可能な高原子価コバルト触媒を直接使用する系は、当研究室が 2013 年に初めて報告した<sup>25</sup>。この触媒系で用いる Cp\*Co(III)触媒は、先に述べた Cp\*Rh(III)触媒と同様の電子配置、構造を有しているため、Cp\*Rh(III)触媒よりも安価な C-H 官能基化反応の触媒とし

<sup>25</sup> (a) Yoshino, T.; Ikemoto, H.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2207. (b) Yoshino, T.; Ikemoto, H.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9142.



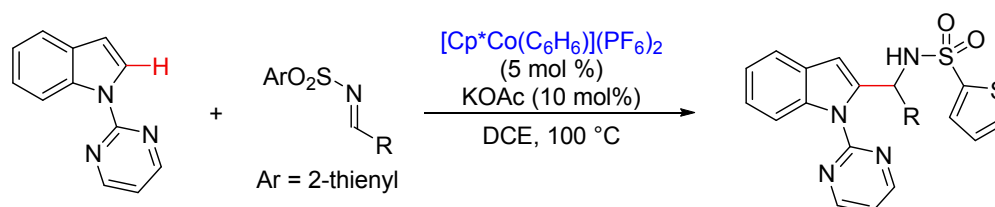
て有望である(Scheme 1-9)。実際、Cp\*Co(III)触媒は Cp\*Rh(III)触媒と同様の反応性を示しており、カチオン性の触媒[Cp\*Co(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**1**)存在下、2-フェニルピリジン(2)を求核剤として用いることで、イミンや $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物への付加反応が進行することが報告されている<sup>25a</sup>。インドールを求核剤とした場合には、インドール2位選択的なイミンへの付加反応が進行する<sup>25b</sup>。また本触媒系は、アルキンの付加反応にも適用可能であり、インドールのC-2位選択的なアルキンへの付加反応および環化反応が達成されている<sup>26</sup>。

(a) Nucleophilic Addition of 2-Phenylpyridines to Imines and  $\alpha,\beta$ -unsaturated compounds



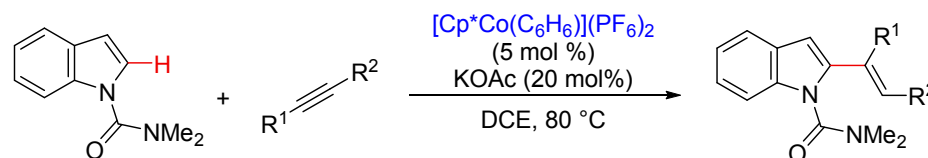
Yoshino, T.; Ikemoto, H.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2207.

(b) Nucleophilic Addition of Indoles to Imines



Yoshino, T.; Ikemoto, H.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9142.

(c) Addition of Indoles to Alkynes



Ikemoto, H.; Yoshino, T.; Sakata, K.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5424.

**Scheme 1-9.** [Cp\*Co(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> catalyzed C-H functionalization

<sup>26</sup> Ikemoto, H.; Yoshino, T.; Sakata, K.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5424.

上記のように、Cp\*Co(III)触媒は Cp\*Rh(III)触媒と比較して安価な C-H 官能基化反応の触媒として有望であることは示されたが、私が研究に着手した当初、基質適用範囲が狭く、多様な反応への適用が難しいという問題があった。そこで私は、Cp\*Co(III)触媒の基質適用範囲を拡張し、Cp\*Rh(III)触媒同様の反応および Cp\*Co(III)触媒特有の反応を開発することを目指し研究に取り組むこととした。

## II. C-H 官能基化反応における Cp\*Co(CO)<sub>2</sub> 触媒の有用性の検証

### II-1 研究戦略

上記したように、[Cp\*Co(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**1**)は、Cp\*Rh(III)触媒と比較して、基質適用範囲が狭く、多様な反応への適用が難しいとの知見が得られていた。その原因として、私は付随する PF<sub>6</sub> アニオンとベンゼンが触媒失活を引き起こす要因になっていると考察した。即ち、PF<sub>6</sub> アニオンに関しては、加熱すると HF が発生することが知られており、この HF が Cp\*Co(III)触媒 **1** に有毒であり、ベンゼンに関しては、電荷移動錯体のようにコバルトと電子の授受が行われており、コバルト中心から乖離する際に、触媒を失活させていると推察した。そこで、多様な基質・反応条件に耐えうるより安定な Cp\*Co(III)触媒を用いる必要があると考え、Cp\*Co(CO)<sub>2</sub> (**2**)に着目した(Figure 2-1)<sup>27</sup>。Cp\*Co(III)触媒 **1** は、ベンゼンと PF<sub>6</sub> が付随している。本錯体は系中で銀塩と混ぜることで C-H 結合活性化に必要な配位不飽和種を生成可能であり、高原子価コバルト触媒 **1** で問題だった付随物による触媒失活を防ぐことができる。さらに、適切な銀塩のカウンターアニオンを選択することで、より多彩な反応性を示す高原子価コバルト活性種を生み出すことができると考えた。

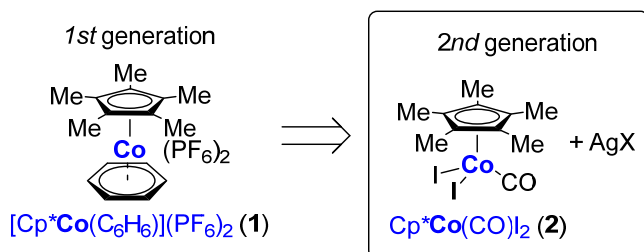
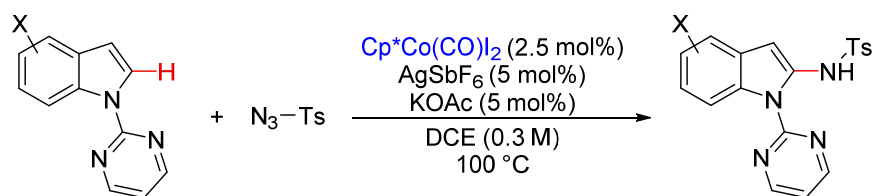


Figure 2-1. Cataionic Cp\*Co(III) catalysts

本触媒系は、私が研究に着手した初期に、当研究室の Sun 博士らによって報告されている<sup>28</sup>。彼らは、ピリミジル配向基を有するインドールとトシルアジドを反応させることで、インドール 2 位選択的な C-H アミノ化を達成した(Scheme 2-1)。

<sup>27</sup> (a) Frith, S. A.; Spencer, J. *Inorg. Synth.* 1990, 28, 273. (b) Li, W.; Weng, L.; Jin, G. *Inorg. Chem. Commun.* 2004, 7, 1174.

<sup>28</sup> Sun, B.; Yoshino, T.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 1491.



Sun, B.; Yoshino, T.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 1491.

**Scheme 2-1.** Amidation of indoles by  $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$

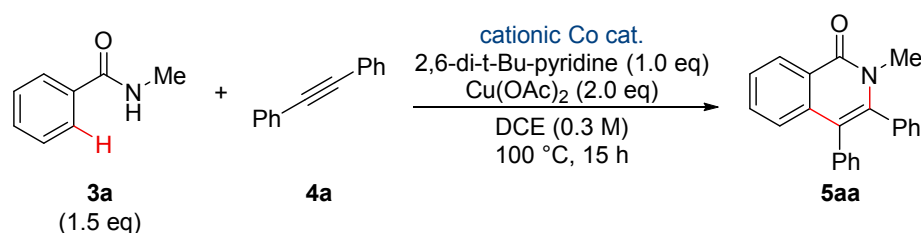
本反応は、求核剤としてインドールを用いており、求核剤の基質制限から脱却できていない。また、redox neutral な反応系からの脱却もできていないことから、私はベンズアミドを求核剤とするアルキンとの酸化的環化反応を検討することを計画した(Scheme 1-4-a)<sup>8</sup>。

## II-2 アルキンを用いた酸化的環化反応の開発

### II-2-1 反応条件の最適化

Cp\*Co(III)触媒 **1** を用いた際、若干ではあるが反応が進行することを確認していたので、その知見をもとに初期検討を行った(Table 2-1)。N-メチルベンズアミド(**3a**)を求核剤、ジフェニルアセチレン(**4a**)を求電子剤、酸化銅を酸化剤、2,6-di-t-ブチルピリジン(1.0 eq)を塩基とし、1,2-ジクロロエタン(DCE)溶媒中で、コバルト触媒の比較を行った。その結果、Cp\*Co(III)触媒 **1** を用いた際は、5%以下の収率であったのに対し、Cp\*Co(III)触媒 **2** と AgSbF<sub>6</sub> を用いた際には若干の収率の上昇が観測され、5%の収率で目的の環化体(**5a**)が得られた。また、Cp\*Co(III)触媒 **2** のみを用いた場合は、反応が進行しなかった。

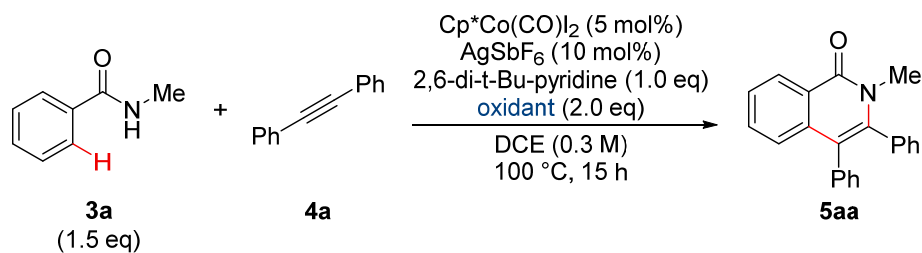
Table 2-1. Initial trial



entry	cationic Co cat.	yield (%) <sup>a</sup>
1	[Cp*Co(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (5 mol%)	< 5
2	Cp*Co(CO) <sub>2</sub> (5 mol%) + AgSbF <sub>6</sub> (10 mol%)	5
3	Cp*Co(CO) <sub>2</sub> (5 mol%)	0

a) Determined by crude <sup>1</sup>H NMR

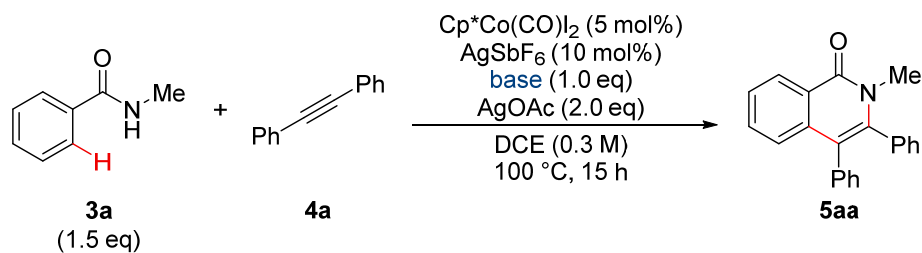
Cp\*Co(III)触媒 **2** の系で反応が観測されたので、種々の条件検討を行った(Table 2-2)。まず、酸化剤の検討を行った。適切な酸化力を有する酸化剤を選択することは、Cp\*Co(III)触媒を再酸化する過程において、重要な役割を果たす。すなわち、1 価の触媒を 3 価にまで酸化でき、かつ触媒を失活させない酸化剤を選ぶ必要がある。酸化銅の代わりに酢酸銀を用いて反応を行ったところ、10%まで収率が向上し、触媒回転することがわかった(entry 2)。また、他の有機酸化剤を用いて検討を行ったところ、酸化銅と同様の結果が得られた(entries 3-5)。これら結果から、酢酸銀を最適な酸化剤として選択した。

**Table 2-2.** Effect of oxidants

entry	oxidant	yield (%) <sup>a</sup>
1	Cu(OAc) <sub>2</sub>	5
2	AgOAc	10
3	BQ	5
4	TBHP	5
5	PhI(OAc) <sub>2</sub>	5

a) Determined by crude <sup>1</sup>H NMR

次に、種々塩基の検討を行った(Table 2-3)。Cp\*Co(III)触媒による C-H 官能基化反応は、concerted metalation-deprotonation(CMD)機構で進むと考えられている<sup>29</sup>。塩基はその過程において脱プロトン化を促進する役割があると考えられている。種々のアセテートイオン、カルボキシレートイオンを検討したところ、炭酸カリウムを用いた時に 19%収率で目的物が得られた(entries 2-7)。また、酢酸銀が酸化剤だけでなく塩基の役割も果たすと考え、外部塩基を添加しなかったところ、炭酸カリウムと同程度の収率で反応が進行した(entry 8)。

**Table 2-3.** Effect of bases

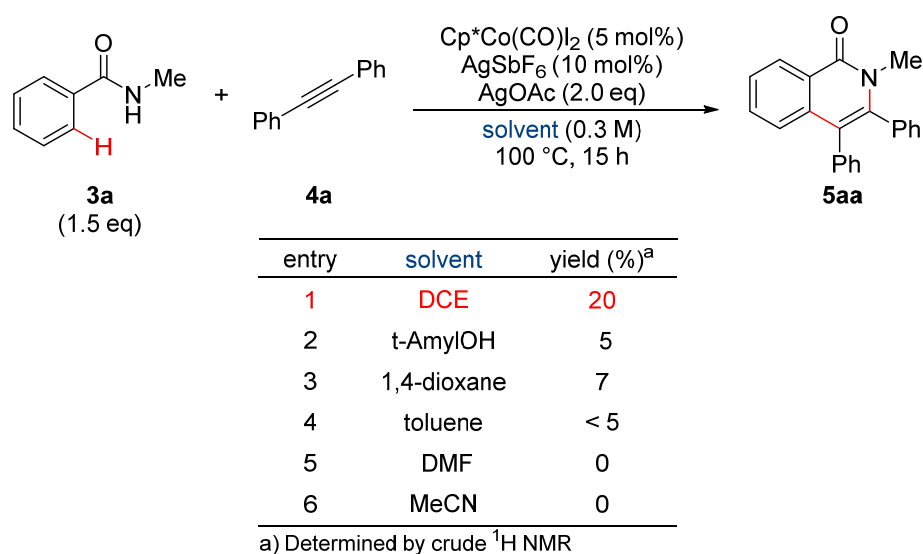
entry	base	yield (%) <sup>a</sup>	entry	base	yield (%) <sup>a</sup>
1	2,6-di- <i>t</i> -Bu-pyridine	10	5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	< 5
2	NaOAc	10	6	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	19
3	KOAc	5	7	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	< 5
4	CsOAc	5	8	x	20

a) Determined by crude <sup>1</sup>H NMR

<sup>29</sup> Review on concerted metalation-deprotonation mechanism: a) D. Lapointe, K. Fagnou, *Chem. Lett.* **2010**, 39, 1118. b) Ackermann L. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1315.

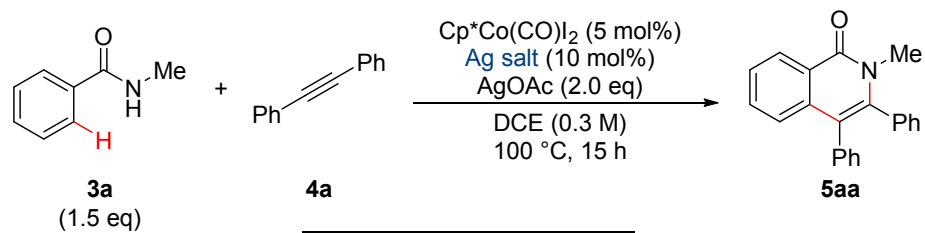
外部塩基を加えない条件で、溶媒の検討を行った (Table 2-4)。Cp\*Rh(III)触媒を用いたベンズアミドのアルキンとの酸化的環化反応で良い結果だった、*t*-アミルアルコールを溶媒とした場合、収率の大幅な低下がみられた(entry 2)<sup>8</sup>。また、Cp\*Co(III)触媒での反応で報告例のあるエーテル系溶媒も検討したが、ほとんど目的物が得られなかった(entry 3)<sup>25a</sup>。また、トルエン溶媒、非プロトン性極性溶媒でも反応を行ったが、いずれも良い結果を得ることができなかった(entries 4-6)。

**Table 2-4.** Effect of solvents



続いて銀塩の検討を行った(Table 2-5)。銀塩はカチオン性 Cp\*Co(III)触媒活性種を発生させるために必要である。銀塩のカウンターアニオンによって、Cp\*Co(III)触媒活性種の量が変化すると考えている<sup>26</sup>。AgPF<sub>6</sub>を用いた際はAgSbF<sub>6</sub>と同程度の収率であったが(entry 2)、AgBF<sub>4</sub>では収率が若干上昇し、27%収率で目的物が得られた(entry 3)。AgOTf、AgNTf<sub>2</sub>を銀塩とした場合は、これまでで最も高い33%収率で環化体が得られた(entries 4-5)。

**Table 2-5.** Effect of silver salt



entry	Ag salt	yield (%) <sup>a</sup>
1	$\text{AgSbF}_6$	19
2	$\text{AgPF}_6$	18
3	$\text{AgBF}_4$	27
4	$\text{AgNTf}_2$	33
5	$\text{AgOTf}$	33

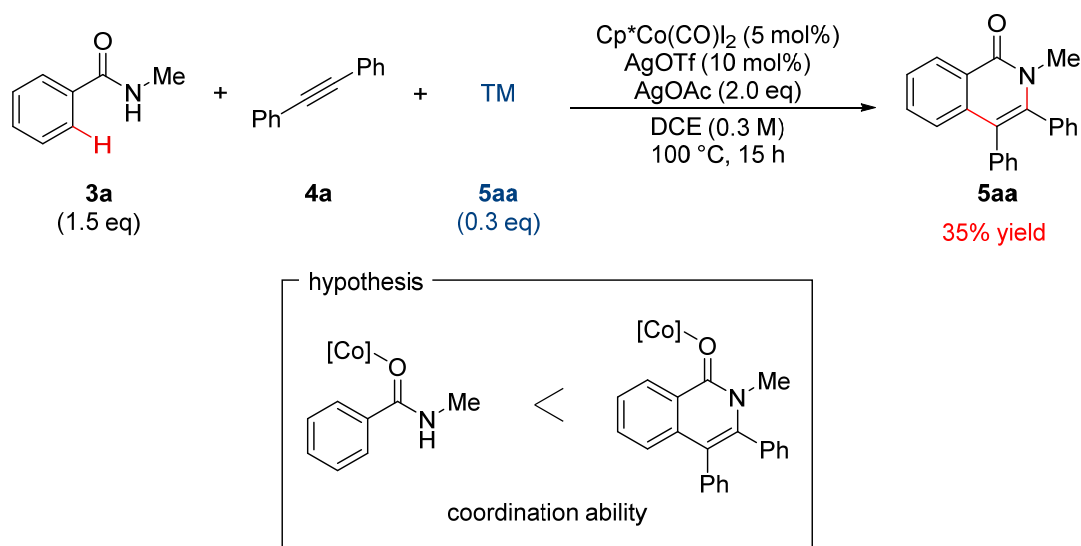
a) Determined by crude  $^1\text{H}$  NMR

さらに銀塩を  $\text{AgOTf}$  として、温度、濃度、基質の当量比といった条件の検討も行ったが、上記よりも良い結果が得られなかった。



## II-2-2 考察

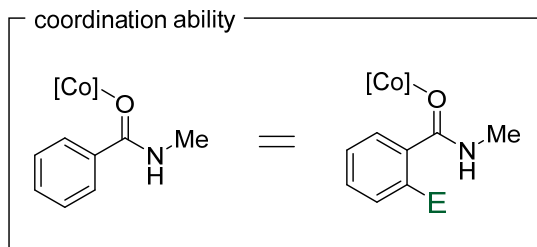
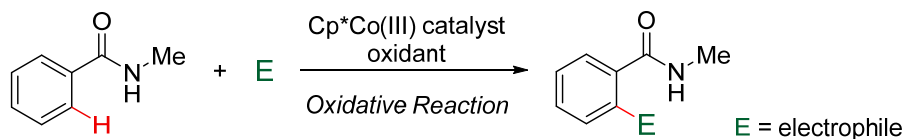
種々の条件検討を行ったが、収率が33%以上上昇することはなかった。そこで私は、目的物が反応の進行を阻害していると考察し、阻害効果実験を行った(Scheme 2-2)。1.5当量の*N*-メチルベンズアミドと1当量のジフェニルアセチレンに加え、目的物である環化体を0.3当量添加して反応条件に付したところ、35%収率で環化体が得られた。初めに添加した環化体とほぼ同程度の収率だったことから、系中で*N*-メチルベンズアミドとジフェニルアセチレンが反応して、新たな環化体が生成しておらず、目的物である環化体に阻害効果があることがわかった。この阻害効果は、環化体のコバルト中心に対する配位能が*N*-メチルベンズアミドの配位能よりも高いため、反応が進行するために必要な*N*-メチルベンズアミドのCp\*Co(III)触媒への配位が阻害されて生じたと考えている。



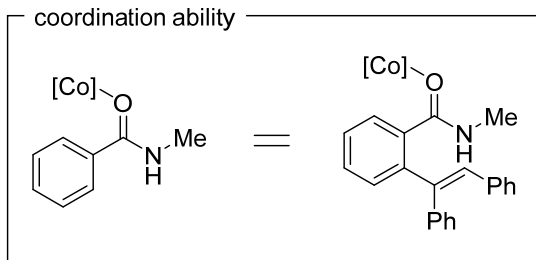
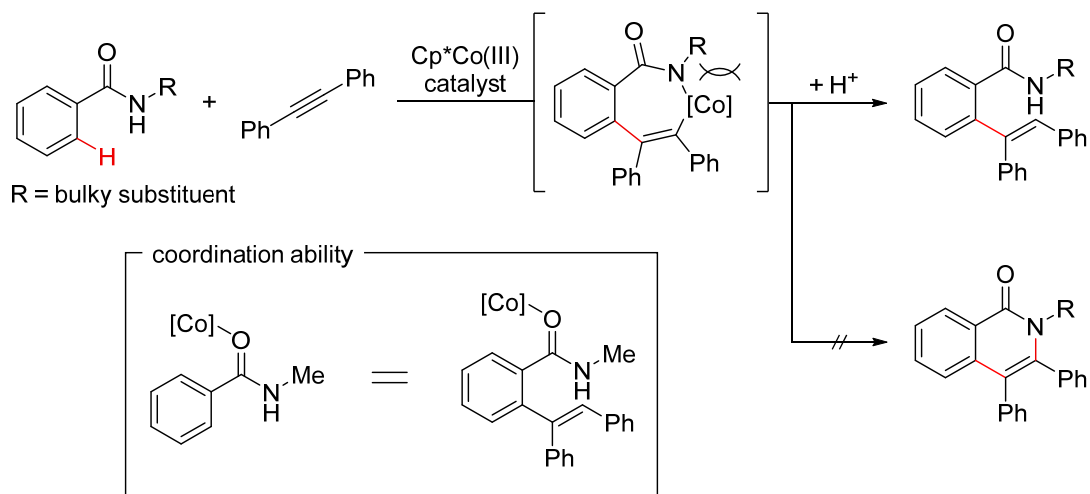
Scheme 2-2. Inhibition test

この実験事実から、2つの研究の方向性を考えた(Scheme 2-3)。1つ目は、環化が起こらない酸化反応を検討することである。上記の阻害実験で、目的物として環化体が得られると、出発物がコバルト中心に配位できなくなることがわかった。もし目的物が環化体でなければ、出発物と目的物の配位能がほぼ等しくなるため、目的物から出発物への配位子交換が起こり、反応が進行すると考えた(Scheme 2-3-a)。2つ目は、ベンズアミドのアルキンを用いた付加反応を検討することである。これまでの実験結果から、ベンズアミドを基質とした場合、Cp\*Co(III)触媒 2 が触媒回転することがわかった。ベンズアミドの窒素上の置換基を高くすることによって、コバルトの還元的脱離が抑制され、プロトン化が進行するのではないかと考えた。そして、得られた付加体は環化体ではないため、目的物による反応の阻害が起こることなく触媒回転すると考えた。

(a) Oxidative Non-Cyclization Reaction (Section II-3)



(b) Addition of Benzamides to Alkynes (Section II-4)



**Scheme 2-3.** Direction of research

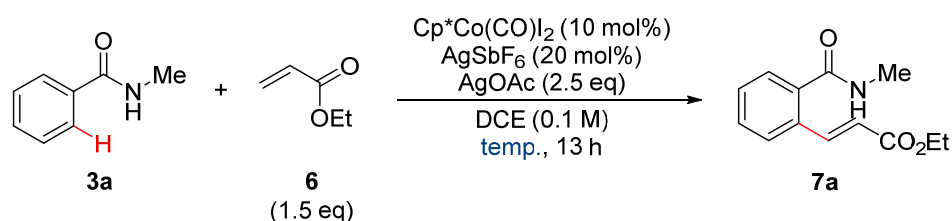
上記の仮説に基づいて、それぞれ検討を行った。環化が起こらない酸化反応に関しては II-3 章で、ベンズアミドのアルキンを用いた付加反応に関しては、II-4 章で報告する。

## II-3 アクリレートを用いた酸化的アルケニル化反応の開発

### II-3-1 反応条件の最適化

環化が起こらない酸化的 C-H 官能基化反応として、Cp\*Rh(III)触媒でも報告のある、酸化的 Heck 反応をモデルとして検討を行った(Table 2-6)<sup>9</sup>。10 mol% の Cp\*Co(III)触媒 **2** と 20 mol% の AgSbF<sub>6</sub> 存在下、求核剤として *N*-メチルベンズアミド、求電子剤としてエチルアクリレート(**6**)、酸化剤として酢酸銀を用いて、DCE 中 100°C で反応を行ったところ、予想通り反応が進行し、44% 収率でアルケニル化体を得られた(entry 1)。この条件では、crude <sup>1</sup>H NMR が煩雑であったため、副生成物を抑える目的で温度の低減化を行った。温度を下げるにつれて収率は上昇し、80°C では 74% 収率、60°C では最も高い 84% 収率で目的物を得ることに成功した。また、40°C まで温度を下げても反応は進行し、73% 収率でアルケニル化体を得られている。この結果は、Cp\*Co(III)触媒 **1** の C-H 官能基化反応で高温条件(80-100°C)が必須であった事実と異なっている。これは、Cp\*Co(III)触媒 **1** においては、活性種を出すために配位しているベンゼンを解離する必要があり、その過程で加熱しなければいけないのに対し、Cp\*Co(III)触媒 **2** においては、活性種を出すための、銀塩によってコバルト中心からヨウ素を乖離させる過程に、高温が必要ないからだと考えている。

Table 2-6. Effect of temperature



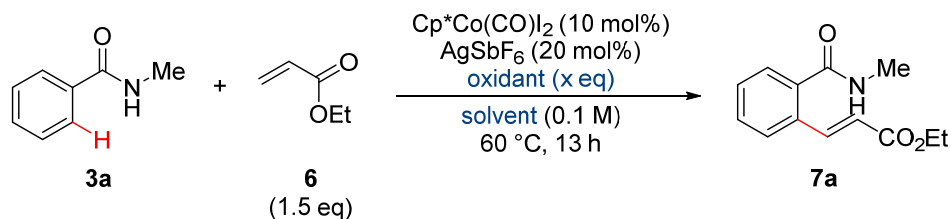
entry	temp. (°C)	yield (%) <sup>a</sup>
1	100	44
2	80	74
3	60	84
4	40	73

a) Determined by crude <sup>1</sup>H NMR

次に、溶媒と酸化剤の検討を行った(Table 2-7)。エーテル系溶媒、ベンゼン系溶媒、いずれにおいても、DCE よりも良い結果が得られなかった(entries 2-3)。また酸化剤に関しては、酢酸銅を用いた場合は反応が進行するものの、収率が中程度まで低減し、有機酸化剤を用いた場合は目的物が得られなかった(entries 4-5)。この結果と II-2 章の酸化剤の検討結果から、

酢酸銀が Cp\*Co(III)触媒 **2** を失活させることなく再酸化できる、最適な酸化剤であることがわかった。

**Table 2-7.** Effect of solvents and oxidants

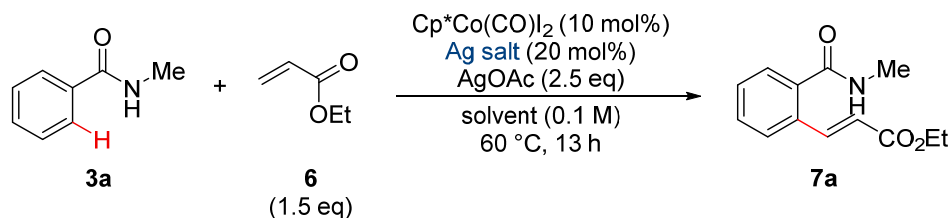


entry	oxidant (xeq)	solvent	yield (%) <sup>a</sup>
1	AgOAc (2.5)	DCE	84
2	AgOAc (2.5)	1,4-dioxane	0
3	AgOAc (2.5)	Ph-Cl	67
4	Cu(OAc) <sub>2</sub> (2.5)	DCE	47
5	BQ (1.3)	DCE	0

a) Determined by crude <sup>1</sup>H NMR

銀塩の検討も行った(Table 2-8)。Cp\*Co(III)触媒 **1** と同様の活性種が発生する AgPF<sub>6</sub> を用いた時が最も収率の低い結果で 54% だった(entry 2)。そのほかの銀塩も、中程度の収率は与えるものの、AgSbF<sub>6</sub> を上回る結果とならなかった。

**Table 2-8.** Effects of silver salts

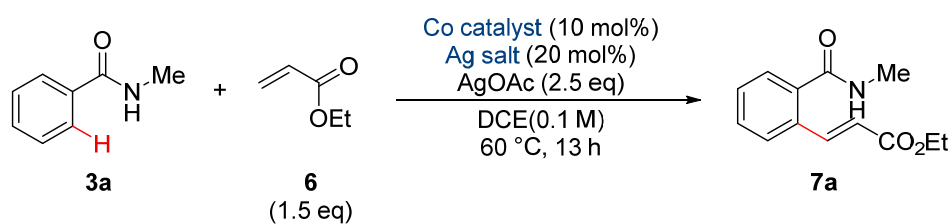


entry	Ag salt	yield (%) <sup>a</sup>
1	AgSbF <sub>6</sub>	84
2	AgPF <sub>6</sub>	54
3	AgBF <sub>4</sub>	74
4	AgNTf <sub>2</sub>	72
5	AgOTf	60

a) Determined by crude <sup>1</sup>H NMR

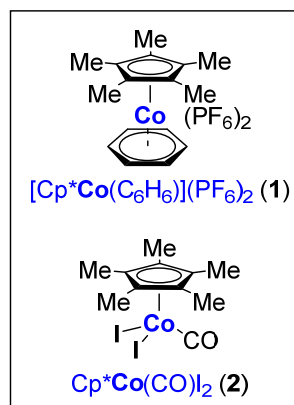
さらに、Negative control 実験を行った(Table 2-9)。Cp\*Co(III)触媒 **2** に銀塩を添加しなかった場合、反応は進行しなかった。このことから、カチオン性の触媒活性種が本反応の進行に必要なということがわかった(entry 2)。また Cp\*Co(III)触媒なしではアルケニル化体が得られなかった(entry 3)。カチオン性の Cp\*Co(III)触媒 **1** を用いて反応を行った場合も反応が進行しなかったことから、Cp\*Co(III)触媒 **2** の優位性が示された(entry 4)。その他、2 価や 3 価の市販のコバルトで検討を行ったが、全く反応が進行しなかった(entries 5-8)。これらの結果から、entry 1 の条件を最適条件と設定し、基質一般性の検討を行った。

**Table 2-9.** Negative control experiments



entry	Co catalyst	Ag salt	yield (%) <sup>a</sup>
<b>1</b>	<b>2</b>	AgSbF <sub>6</sub>	<b>84</b>
2	<b>2</b>	-	0
3	-	AgSbF <sub>6</sub>	0
4	<b>1</b>	-	0
5	CoI <sub>2</sub>	AgSbF <sub>6</sub>	0
6	Co(OAc) <sub>2</sub>	-	0
7	Co(acac) <sub>3</sub>	-	0
8	Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub>	-	0

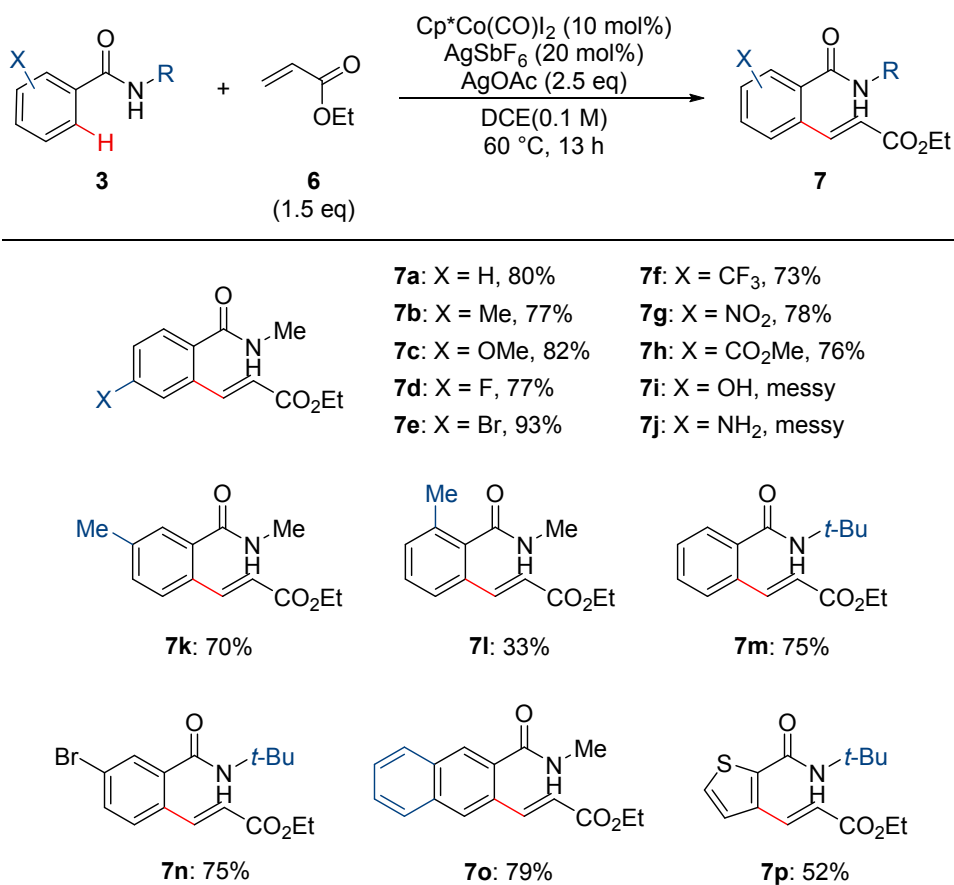
a) Determined by crude <sup>1</sup>H NMR



## II-3-2 基質一般性

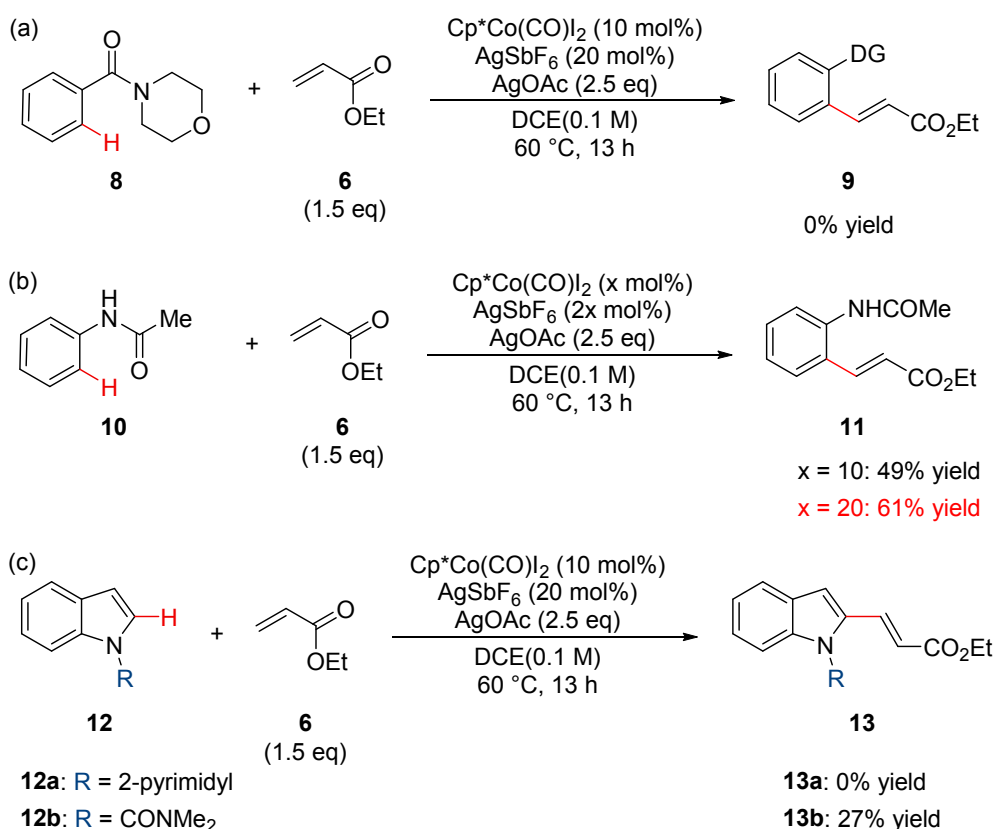
まず、求核剤のベンズアミド類縁体の検討を行った(Table 2-10)。N-メチルベンズアミドの *para* 位に置換基のある基質を検討したところ、電子供与基を有する基質、電子求引基を有する基質いずれの場合も高い収率でアルケニル化体が得られることがわかった(7a-7h)。特に、ブロモ基を有する基質の場合、最も高い93%収率で目的物が得られた(7e)。また、本反応はニトロ基やエステル基存在下でも問題なく反応が進行した(7g,7h)。しかしながら、フェノールやアニリンといった基質を用いた場合は、反応が複雑化した(7i,7j)。これは、エチルアクリレートがこれらの官能基と反応したために起こったと考えている。*meta* 位に置換基を有する場合は、立体障害を避け、高収率で置換基に対して *para* 位で反応が進行した(7k)。それに対し、*ortho* 位に置換基を有する基質は、立体障害の影響から大幅に収率が低下した(7l)。窒素上の置換基をより嵩高い *t*-Bu 基とした場合も、高収率で反応が進行した(7m,7n)。その他、ナフタレン環やチオフェン環を有する基質も反応が進行し、それぞれ79%、52%収率で目的物が得られることがわかった。

**Table 2-10.** Substrate scope of benzamide derivatives<sup>a</sup>



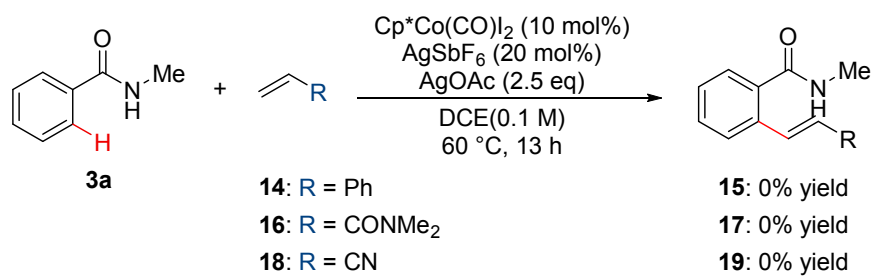
a) Reaction was run using **3** (0.1 mmol) and **6** (0.15 mmol). Isolated yields of **7** after purification by silica gel column chromatography are shown in Table 2-10.

次に、その他の求核剤について検討を行った(Scheme 2-4)。3級アミドを有するベンズアミド **8** を求核剤として用いたところ、反応は進行しなかった(Scheme-2-4-a)。一方で、アセトアニリド(**10**)を求核剤とした場合、反応が進行した(Scheme-2-4-b)。10 mol%の Cp\*Co(III)触媒 **2** では中程度の収率だったので、触媒量を 20 mol%まで増やしたところ、61%収率でアルケニル化体が得られた。また、インドールについても検討を行った(Scheme-2-4-c)。ピリミジル配向基を用いた際は目的物が得られなかったのに対し、カルバモイル配向基を用いた場合は、若干ではあるが目的物が得られた。



**Scheme-2-4.** Substrate scope of other nucleophile

求電子剤についても検討を行った(Scheme 2-5)。Cp\*Rh(III)触媒で報告例のあるスチレン(**14**)を用いて反応を行ったが目的物が得られなかった。この結果を踏まえて求電子性のアミド基やシアノ基を有する **16** や **18** で検討を行ったが、反応が進行しなかった。反応が進行しなかった原因は、アミド基やシアノ基の配位能が高かったためだと考えている。



**Scheme 2-5.** Substrate scope of electrophile



### II-3-3 反応機構

当研究室が報告した Cp\*Co(III)触媒の反応機構解析を基に、本反応の想定反応機構を示す (Figure 2-1)<sup>26</sup>。まず、酢酸銀存在下、AgSbF<sub>6</sub>によって Cp\*Co(III)触媒 **2** からヨウ素と一酸化炭素が解離し、Cp\*Co(III)(OAc)<sub>2</sub> が形成される。Cp\*Co(III)(OAc)<sub>2</sub> は休止状態であり、アセテートイオンが一つ脱離した触媒活性種 [Cp\*Co(III)(OAc)]<sup>+</sup> (**I**) と平衡状態にある。この触媒活性種の濃度が銀塩に依存しているため、Table 2-8 で示したような反応性の違いが生じると考えている。触媒活性種 [Cp\*Co(III)(OAc)]<sup>+</sup> にアミド配向基が配位した (**II**) 後に、アミド配向基 *ortho* 位選択的な CMD 機構による脱プロトン化が起こり、コバルタサイクル (**III**) が形成される。次にアクリレートが配位、挿入することでアルケニルコバルト中間体 (**IV**) が形成される。その後、β-ヒドリド脱離が起こることによってアルケニル化体と酢酸、Cp\*Co(I) 触媒が生成する (**V**)。生成した Cp\*Co(I) 触媒は酢酸銀によって再酸化されることで触媒活性種 [Cp\*Co(III)(OAc)]<sup>+</sup> (**I**) が再生すると考えている。また、3級アミドを有するベンズアミド **8** を用いた場合反応が進行しなかったのは、アミド基のアルキル鎖と芳香環の *ortho* 位水素が立体反発することで、コバルタサイクル (**III**) の安定性が変化したことが要因だと考えている。

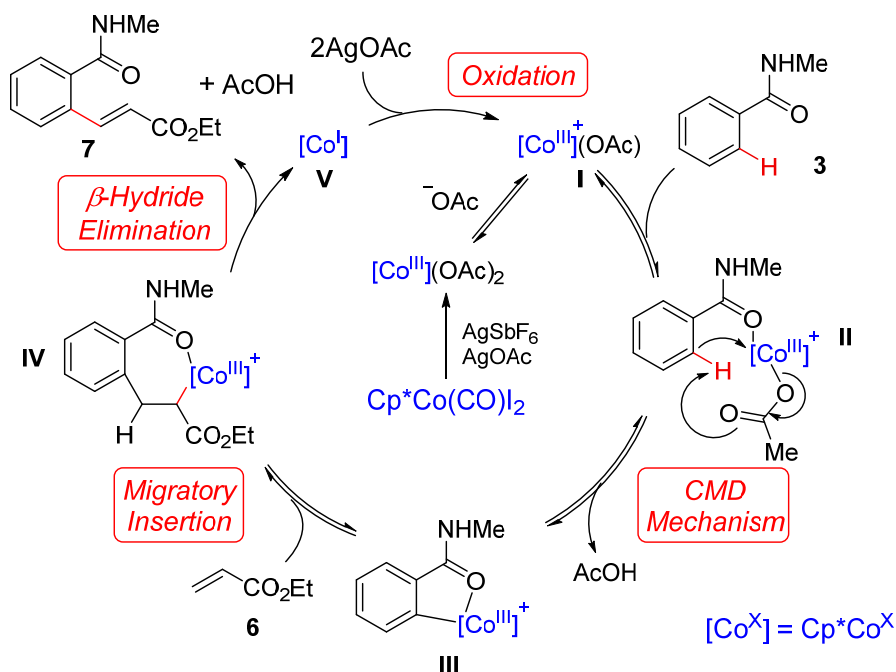
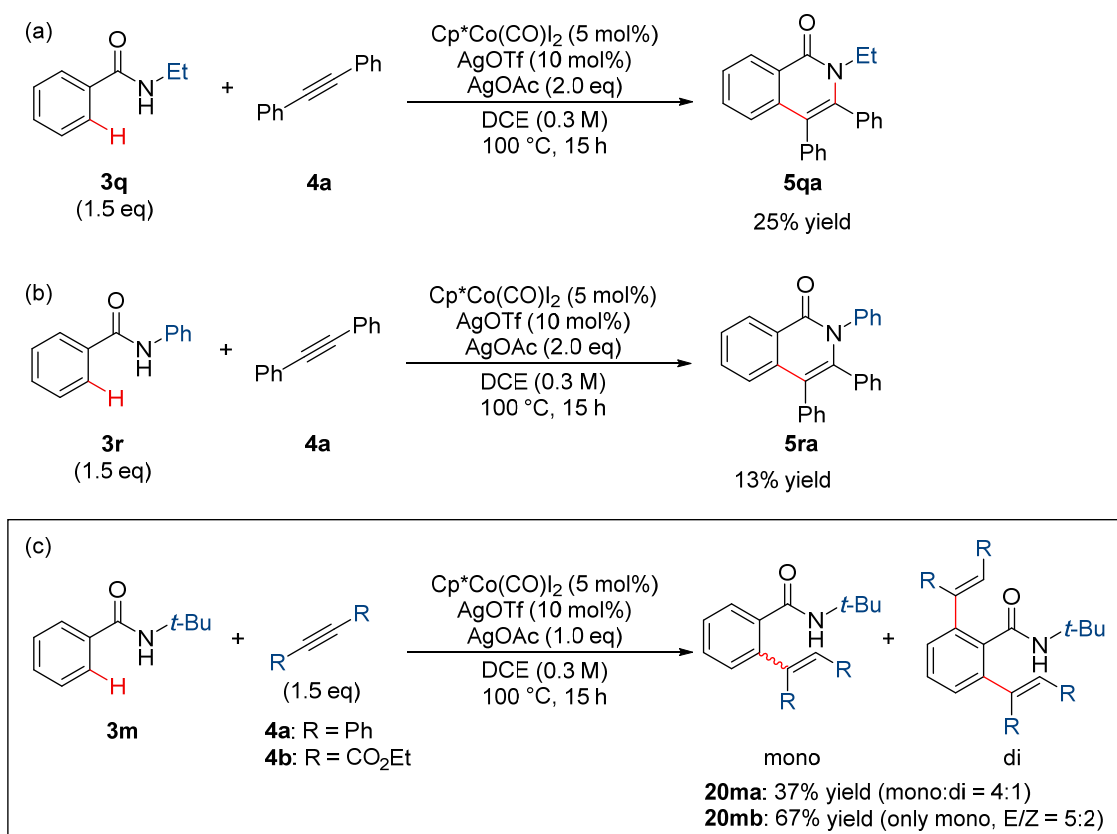


Figure 2-1. Plausible catalytic cycle

## II-4 アルキンを用いたアルケニル化反応の開発

### II-4-1 反応条件の最適化

まず仮説に基づき、窒素上の置換基を嵩高くしていった(Scheme 2-6)。エチル基、フェニル基を有する基質を用いた場合、いずれも環化体が得られた(Scheme 2-6-a,b)。それに対し、より嵩高い *t*-ブチル基を有する基質とジフェニルアセチレンを用いて検討したところ、付加体が全く得られず付加体が 37% 収率で得られた(Scheme 2-6-c)。この条件においては、mono 体と di 体が 4:1 の割合で得られた。ジフェニルアセチレンでは、低収率に留まったので、より求電子性の高いアセチレンジカルボン酸ジエチル(**4b**)で検討したところ、ジアステレオマー混合物ではあるものの 64% 収率で目的物が得られた。この条件を基に最適化を行った。

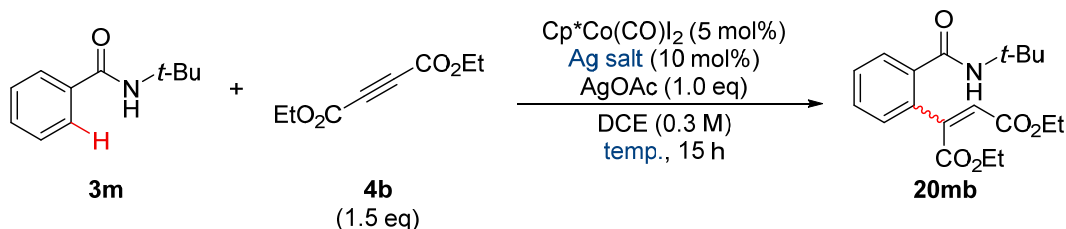


Scheme 2-6. Effect of substituent on nitrogen atom

銀塩の検討を行ったところ、AgOTf が最も収率が高い結果となった(Table 2-11, entries 1-3)。また、ジアステレオマー混合物が得られるのは、C-H 付加反応でできた *Z* 体が高温下で *E* 体に異性化することが原因だと推察し、反応温度の検討を行った(Table 2-11, entries 1,4-7)。120°C で反応を行うと、収率の大幅な低下が観測される同時に *E* 体のみが生成した。それに

対し、温度を低減させていくと、予想通り Z 体の割合が増え、40°Cにおいて 67%収率でほぼ単一のジアステレオマーを得ることに成功した。

**Table 2-11.** Effect of silver salt and temperature

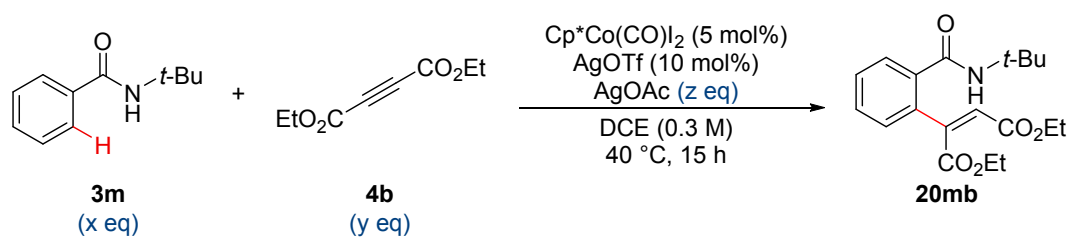


entry	temp. (°C)	Ag salt	yield (%) <sup>a</sup>	E/Z <sup>a</sup>
1	100	AgOTf	67	5:2
2	100	AgSbF <sub>6</sub>	56	3:1
3	100	AgNTf <sub>2</sub>	43	4:1
4	120	AgOTf	16	>15:1
5	80	AgOTf	64	2:1
6	60	AgOTf	74	3:2
7	40	AgOTf	67	1:>15

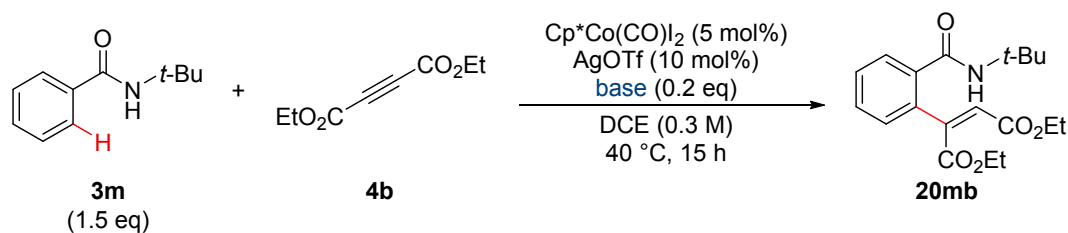
a) Determined by crude <sup>1</sup>H NMR

次に当量の調整を行った(Table 2-12)。求核剤と求電子剤の割合を検討したところ、求核剤を過剰に用いた方が、収率が高くなることがわかった(entries 1-3)。本反応は redox neutral な反応であり、酢酸銀は酸化剤ではなく塩基として働いていると考えている。余分な廃棄物を削減するため、酢酸銀の量を検討した(entries 4-6)。その結果、酢酸銀は 0.2 当量まで低減可能であり、1.0 当量用いた場合と同等の収率であった。一方で酢酸銀の量を 0.1 当量にまで低減すると、収率の大幅な低下がみられた。収率の低下は、アセテートイオンの量が減ったことで、CMD 機構が機能しなくなったことが原因だと考えている。

また、塩基の検討も行った(Table 2-13)。2,6-di-*t*-ブチルピリジンや種々のアセテートイオン、カルボキシレートイオンの検討を行ったところ、収率が大幅に低下した。酢酸銀以外に高収率で目的物が得られなかったことから、酢酸銀は塩基としての役割に加え、不慮の要因で還元された触媒を再酸化する役割もあると推察している。

**Table 2-12.** Investigation of equivalents

entry	x (eq)	y (eq)	z (eq)	yield (%) <sup>a</sup>
1	1.0	1.5	1.0	73
2	1.0	1.0	1.0	65
3	1.5	1.0	1.0	82
4	1.5	1.0	0.5	72
5	1.5	1.0	0.2	83
6	1.5	1.0	0.1	19

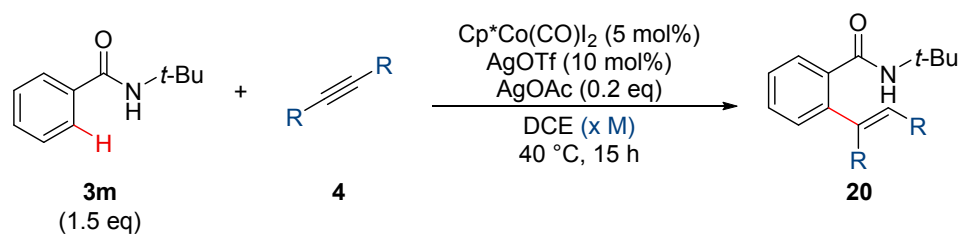
a) Determined by crude <sup>1</sup>H NMR**Table 2-13.** Effect of bases

entry	base	yield (%) <sup>a</sup>	entry	base	yield (%) <sup>a</sup>
1	AgOAc	83	5	CsOAc	10
2	2,6-di- <i>t</i> -Bu-pyridine	0	6	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0
3	NaOAc	23	7	$\text{K}_2\text{CO}_3$	0
4	KOAc	9	8	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	0

a) Determined by crude <sup>1</sup>H NMR

アセチレンジカルボン酸ジエチルで良い結果が得られたので、より汎用性の高いジフェニルアセチレンを求電子剤として最後の最適化を行った(Table 2-14)。アセチレンジカルボン酸ジエチルでの最適条件をジフェニルアセチレンにも適用したところ、60%収率で目的物が得られた(entry 2)。初期条件(Scheme 2-6-c)と比較して mono 体が多く得られたのは、温度の低減化に成功したため、2つ目のアルキンが付加しにくくなったためだと考えている。溶媒濃度が本反応では重要で、濃度を濃くすると収率の上昇がみられ、DCE 2.0M の際、最高の 82%収率で目的物が得られた(entries 3-5)。濃度を濃くすることで、コバルトに配位している出発物と目的物の交換が加速し、収率が上がったと考えている。

**Table 2-14.** Final optimization



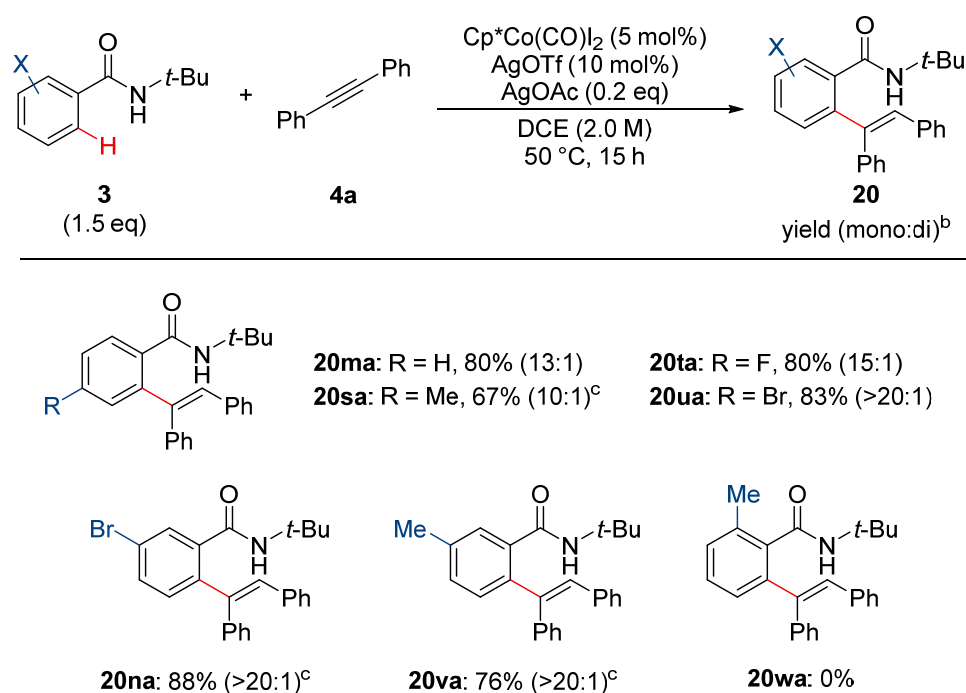
entry	R	alkyne	product	$x$ (M)	yield (%) <sup>a</sup>	mono:di <sup>a</sup>
1	CO <sub>2</sub> Et	4b	<b>20mb</b>	0.3	84	-
2	Ph	4a	<b>20ma</b>	0.3	60	9:1
3	Ph	4a	<b>20ma</b>	0.1	36	11:1
4	Ph	4a	<b>20ma</b>	1.0	67	11:1
<b>5</b>	<b>Ph</b>	<b>4a</b>	<b>20ma</b>	<b>2.0</b>	<b>82</b>	<b>11:1</b>

a) Determined by crude <sup>1</sup>H NMR

## II-4-2 基質一般性

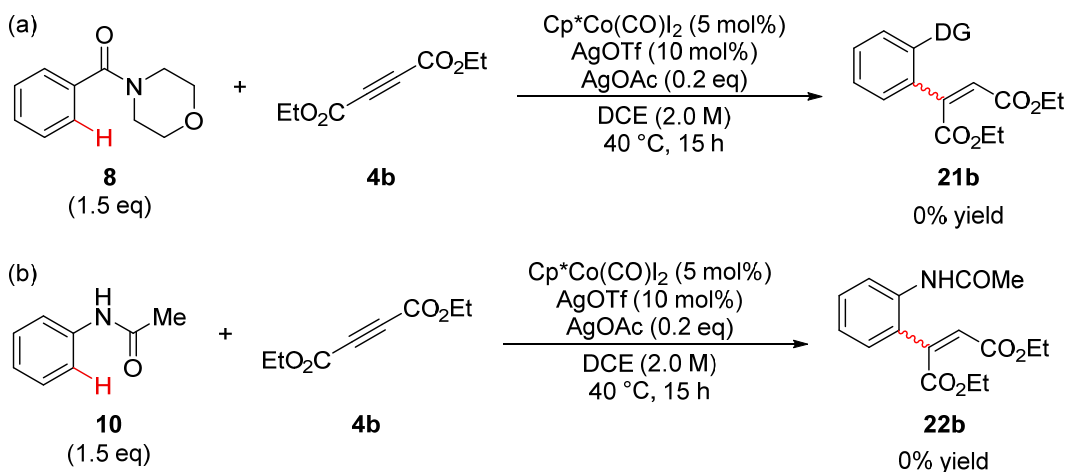
まず、求核剤のベンズアミド類縁体の検討を行った(Table 2-15)。*N*-*t*-ブチルベンズアミドの *para* 位に置換基のある基質を検討した。電子供与性のメチル基を有する基質の場合、10 mol%の触媒量で67%収率であった。また、モデル基質よりも mono 体と di 体の生成比が低下した(**20sa**)。一方で、電子求引性を有する基質の場合は、モデル基質と同程度もしくはそれ以上の mono 選択性かつ収率で反応が進行した(**20ta,20ua**)。電子求引性の置換基で収率が上がる理由は、CMD 機構における脱プロトン化が進行しやすくなるからだと考えている。また選択性が上がる理由は、*t*-ブチルベンズアミドの求核力が下がり、ジフェニルアセチレンの2つ目の付加段階が進行しづらくなるからだと考えている。*meta* 位に置換基を有する場合は、10 mol%の触媒量で、立体障害を避けるように高 mono 選択的に置換基に対して *para* 位で反応が進行した(**20na,20va**)。収率が低下し、mono 選択性が上昇した要因は、*meta* 位置置換基の立体障害による C-H 結合活性化の阻害だと考えている。実際、*meta* 位よりも立体障害の影響を与える *ortho* 位に置換基を有する基質を用いた場合、反応が全く進行しなかった(**20wa**)。

**Table 2-15.** Substrate scope of *N*-*t*-Bu benzamides



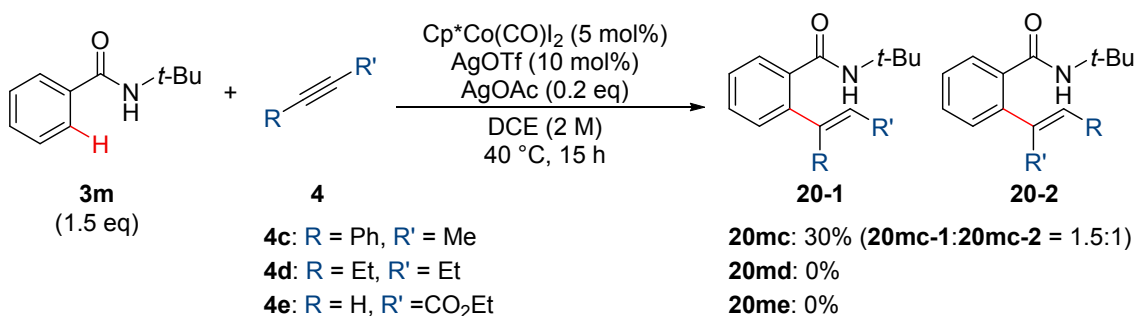
a) Reaction was run using **3** (0.15 mmol) and **4a** (0.1 mmol). Isolated yields of **20** after purification by silica gel column chromatography are shown in Table 2-14. b) *E/Z* ratio was determined by crude <sup>1</sup>H NMR c) Cp\*Co(CO)<sub>2</sub> (10 mol%), AgOTf (20 mol%) were used.

次に、その他の求核剤について検討を行った(Scheme 2-7)。3級アミドを有するベンズアミド **8**、アセトアニリド **10** を用いたが、いずれもアルケニル化体が得られなかった。



**Scheme 2-7.** Substrate scope of other nucleophile

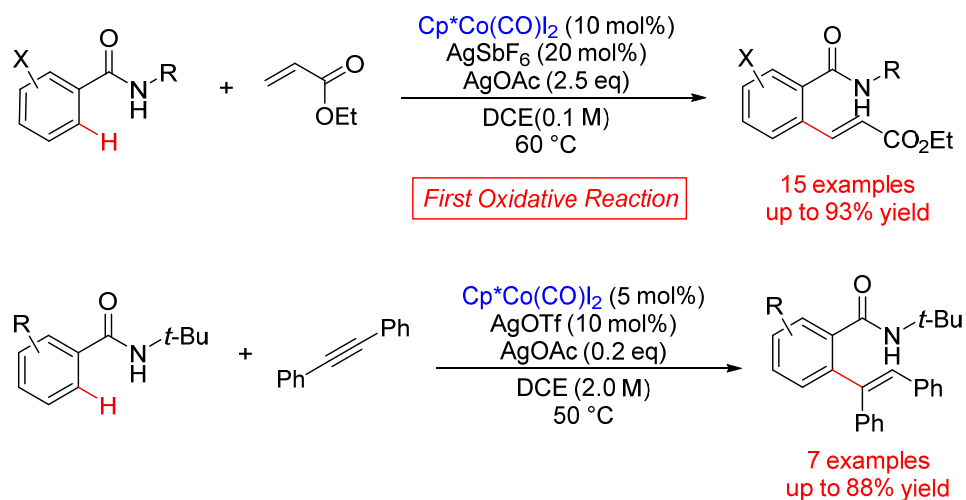
求電子剤についても検討を行った(Scheme 2-8)。一方にフェニル基を有する非対称なアルキン **4c** を用いた場合、わずかながら反応が進行したのに対し、ジアルキルアルキン **4d** を用いた場合、反応が進行しなかった(**20mc, 20md**)。これは、アルキンの求電子性が低下したことが原因だと考えている。すなわち、**4a** と **4c** と **4d** を比べると、**4a** > **4c** > **4d** の順に求電子性が下がっており、それに準じた反応性の違いが収率に反映したと推察した。また、アルケニル化体 **20mc** は位置異性体が得られる。Cp\*Co(III)触媒を用いた C-H アルケニル化反応の前例では、**20mc-2** と同じ異性体のみが得られている<sup>26</sup>。これは、コバルタサイクル中間体がアルキンに挿入する際、求核剤の炭素と立体的に小さいメチル基側の炭素が反応するからだと考えている。現在のところ、位置異性体が得られる要因は、コバルタサイクル中間体において、*t*-ブチルベンズアミドの酸素原子ではなく窒素原子が Cp\*Co(III)触媒に配位することで、よりコバルト中心に近くなった嵩高い *t*-ブチル基が選択性を低下させていると考えている。末端アルキン **4e** も検討したが、反応が進行しなかった(**20me**)。



**Scheme 2-8.** Substrate scope of electrophile

## II-5 小括

私は Cp\*Co(III)触媒活性種を発生させる方法として、Cp\*Co(III)触媒 **2** と種々の銀塩を添加する系に着目し、アクリレートを用いたベンズアミドの酸化的 C-H アルケニル化反応とアルキンを用いたベンズアミドの C-H アルケニル化反応を達成した。前者は、Cp\*Co(III)触媒を用いた初の酸化的反応であり、Cp\*Co(III)触媒による C-H 官能基化反応の汎用性を拡張できた。また、Cp\*Co(III)触媒 **2** が Cp\*Co(III)触媒 **1** と比較して、酸化剤にも耐えうるより安定な触媒であることが実証できた。後者は、これまでインドールでのみ可能だった Cp\*Co(III)触媒による C-H アルケニル化反応を、単純なフェニル基にも適用できることを実証した。これらの反応の開発によって、Cp\*Co(III)触媒の有用性を高めることができたと考えている<sup>30</sup>。



**Scheme 2-9.** Summary of chapter II

<sup>30</sup> Suzuki, Y.; Sun, B.; Yoshino, T.; Kanai, M.; Matsunaga, S. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 4552.



### III. Cp\*Co(III)触媒特有の反応の開発

#### III-1 背景

II章で示したように、Cp\*Co(III)触媒 **2** は有用な C-H 官能基化反応の触媒であることがわかった。私が研究を始めた後に、私の研究室も含めいくつかの研究室から Cp\*Co(III)触媒を用いた C-H 官能基化反応が報告された<sup>31,32</sup>。炭素-炭素結合形成反応にのみ焦点を当てると、シアノ化<sup>31a,e,g</sup>、アリル化<sup>31a,j,32b</sup>、アミド化<sup>31h,i</sup>、アルキル化<sup>31k</sup>、アルキニル化<sup>31l</sup>といった反応が報告されている(Scheme 3-1)。

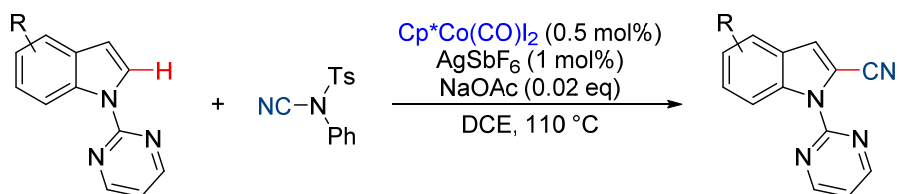
しかしながらほとんどの場合、Cp\*Rh(III)触媒でも進行する反応を Cp\*Co(III)触媒に代替したに過ぎず、Cp\*Co(III)触媒特有の反応は、私が研究に着手した時点では、2014年に当研究室が報告したインドールとアルキンを用いた C-H アルケニル化/環化連続反応のみであった(Scheme 3-2-a)<sup>26</sup>。この反応では、C-H 結合活性化、アルキン挿入の後に生成するアルケニルコバルト中間体がアルケニルロジウム中間体よりも求核力があることを利用して、配向基との環化反応を達成している。その後、2015年に Glorius らによって C-H アルキル化/環化連続反応が報告された(Scheme 3-2-b)。本反応では、コバルト触媒のルイス酸性を利用することで、ピリジン環窒素原子のエステルへの求核攻撃を実現している。またごく最近、当研究室より位置選択的酸化的 C-H 環化反応が報告された(Scheme 3-2-c)<sup>32c</sup>。この反応は、コバルトがロジウムよりも原子半径が小さいことを活かし、コバルト触媒を用いてベンゼン上の *meta* 位置換基と Cp\*の立体反発を大きくすることで、2つの *ortho* 位 C-H 結合を効率的に差別化している。このように Cp\*Co(III)触媒特有の反応が未だほとんど報告されていない状況を鑑み、私は Cp\*Co(III)触媒の特性を活かした C-H アリル化反応の開発に着手した。

---

<sup>31</sup> (a) Yu, D.-G.; Gensch, T.; de Azambuja, F.; Vásquez-Céspedes, S.; Glorius, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17722. (b) Figg, T. M.; Park, S.; Park, J.; Chang, S.; Musaev, D. G. *Organometallics* **2014**, *33*, 4076. (c) Hummel, J. R.; Ellman, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 490. (d) Patel, P.; Chang, S. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 853. (e) Li, J.; Ackermann, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3635. (f) Sun, B.; Yoshino, T.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4659. (g) Pawar, A. B.; Chang, S. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 660. (h) Li, J.; Ackermann, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8551. (i) Hummel, J. R.; Ellman, J. A. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2400. (j) Moselage, M.; Sauermann, N.; Koeller, J.; Liu, W.; Gelman, D.; Ackermann, L. *Synlett* **2015**, *26*, 1596. (k) Liu, X.-G. Zhang, S.-S.; Wu, J.-Q.; Li, Q.; Wang, H. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4093. (l) Zhang, Z.-Z.; Liu, B.; Wang, C.-Y.; Shi, B.-F. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4094.

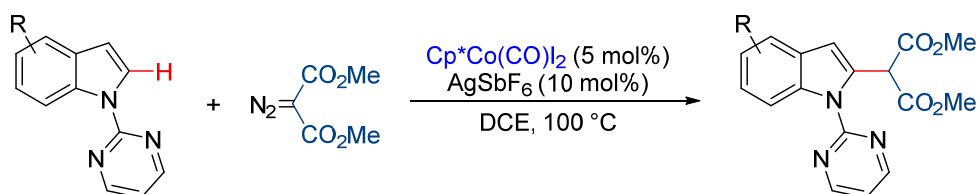
<sup>32</sup> a) Zhao, D.; Kim, J. H.; Stegemann, L.; Strassert, C. A.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4508. b) Gensch, T.; Vásquez-Céspedes, S. Yu, D.-G.; Glorius, F. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3714. (c) Sun, B.; Yoshino, T.; Kanai, M.; Matsunaga, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12968.

(a) C-H Cyanation



Glorius, F *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 17722.

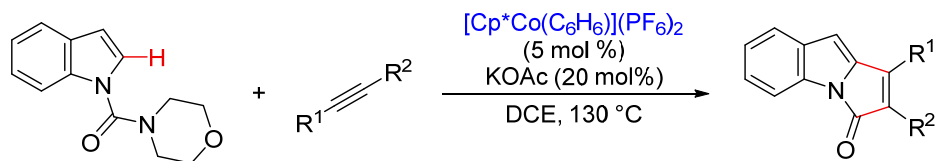
(b) C-H Alkylation



Wang, H. *et al.* *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 4093.

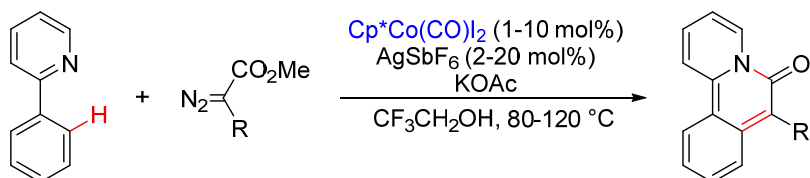
**Scheme 3-1.** Selected examples of  $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2$  catalyzed C-H functionalization forming C-C bond

(a) C-H Alkenylation/Annulation Sequence



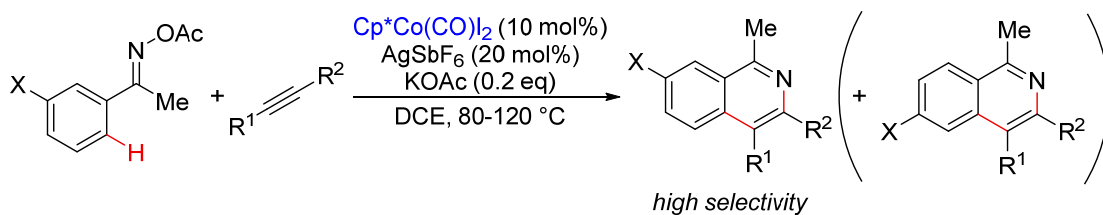
Ikemoto, H.; Yoshino, T.; Sakata, K.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5424.

(b) C-H Alkylation/Annulation Sequence



Glorius, F. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4508.

(c) Site-Selective Oxidative C-H Cyclization



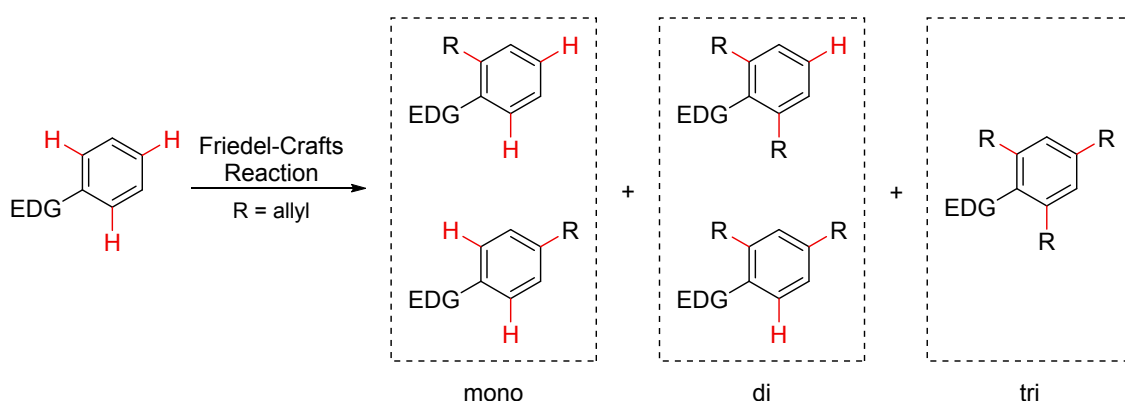
Sun, B.; Yoshino, T.; Kanai, M.; Matsunaga, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12968.

**Scheme 3-2.** Unique reactivity of Cp\*Co(III) catalysis

## III-2 アリルアルコールを用いたアリル化反応の開発

### III-2-1 背景

芳香族アリル化反応は、アリル基がアルコール基やカルボニル基といった多様な置換基に容易に変換可能なため、合成化学上有用な反応である。それ故に、これまで多くの芳香族アリル化反応が開発されてきた。中でも、クロスカップリングを用いたアリル化反応は強力であり、多くの合成に用いられてきた<sup>33</sup>。しかしながら、事前に C-H 結合を活性化するため、余分な工程数や廃棄物が生じる問題がある。それに対し、芳香族の C-H 結合を直接アリル化する反応は、アトムエコノミー・ステップエコノミーの観点から優れた反応である。古典的な反応として、Friedel-Crafts 反応が挙げられる<sup>34</sup>。この反応は、芳香族の C-H 結合を直接変換できる点で、クロスカップリングを用いたアリル化よりも優れた反応であるが、位置選択性の制御や、アリル基の導入数の制御、基質一般性といった点に問題を抱えている(Scheme 3-3)。



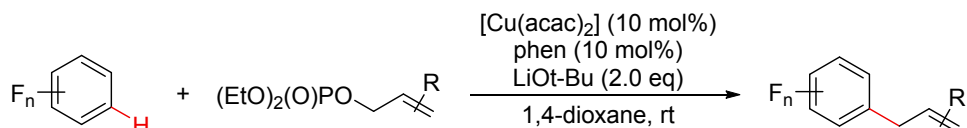
**Scheme 3-3.** Problems of Friedel-Crafts reaction

<sup>33</sup> Review: (a) Pigge, F. C. *Synthesis* **2010**, 1745. For more recent works, see (b) Farmer, J. L.; Hunter, H. N.; Organ, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17470 and references therein.

<sup>34</sup> Review: (a) Rueping, M.; Nachtsheim, B. J. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, doi: 10.3762/bjoc.6.6. For transition metal-catalyzed nucleophilic allylic substitution via activation of free allyl alcohols as  $\pi$ -allylic species, see: (b) Sundararaju, B.; Achard, M.; Bruneau, C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4467.

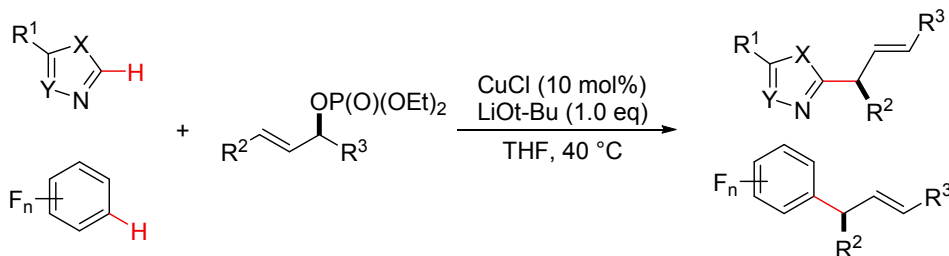
近年これらの問題を解決すべく、遷移金属触媒を用いた C-H アリル化反応の開発が盛んに行われている。遷移金属触媒を用いた C-H アリル化反応は2つに大別される。1つ目は、2011年に佐藤、三浦ら、Zhangらそれぞれによって報告された酸性 C-H 結合をアリル化する反応である(Scheme 3-4)<sup>35</sup>。彼らは、電子不足な芳香族であるポリフルオロアレーンの C-H アリル化に成功している(Scheme 3-4-a)<sup>35a,b</sup>。この反応では、酸性度の高い C-H 結合を LiOt-Bu や炭酸セシウムといった強塩基で活性化して生成した、アレーン銅中間体とアリル化剤を反応させることで、アリル化を達成している。2012年には澤村らによって基質適用範囲が拡張され、ヘテロ芳香環のアリル化も可能となった(Scheme 3-4-b)<sup>35c</sup>。また、キラルなアリル化剤を用いることで $\gamma$ -選択的かつ立体選択的にアリル化体が見出されている。これらの反応では求核剤が電子不足な芳香族に限られており、基質一般性に欠けている。さらに、アリルアルコールから事前に合成したアリルホスフェートといったアリル化剤が必要な点も問題である。

(a) Allylation of Polyfluoroarenes



Satoh, T.; Miura, M. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2990.

(b) Regio- and Stereo-Selective allylation of Heteroarenes and Polyfluoroarenes

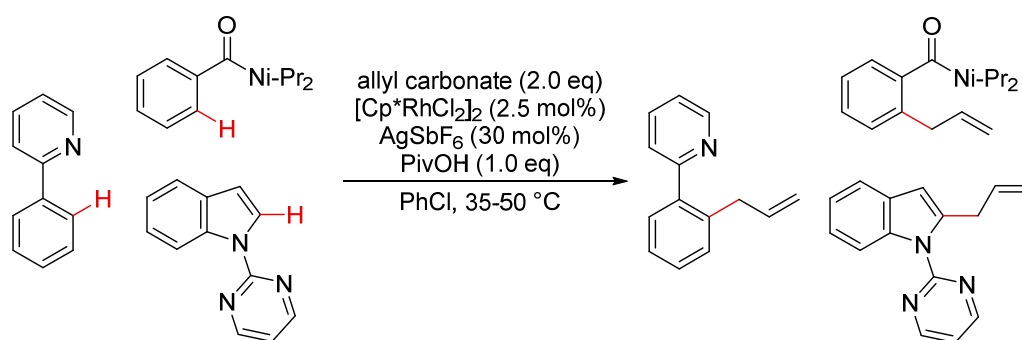


Sawamura, M. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4122.

**Scheme 3-4.** Allylation of electron-deficient arenes

<sup>35</sup> (a) Yao, T.; Hirano, K.; Satoh, T.; Miura, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2990. (b) Fan, S.; Chen, F.; Zhang, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5918. (c) Makida, Y.; Ohmiya, H.; Sawamura, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4122.

2つ目は、配向基を用いた C-H アリル化反応である(Scheme 3-5)<sup>31a,j,32b,36,37</sup>。遷移金属触媒の中でも、Cp\*Rh(III)触媒を用いた C-H アリル化反応の開発が精力的に行われている<sup>37</sup>。例えば、Glorius らによる最初の配向基を用いた C-H アリル化反応の報告例では、Cp\*Rh(III)触媒存在下、アリル化剤としてアリルカーボネートを用いることで、様々な配向基を有する求核剤の C-H アリル化を達成している<sup>36a</sup>。この反応では、C-H 結合活性化、アリル化剤の二重結合部位に転位挿入後、β-ヒドロキシ脱離が起こることによりアリル化体が得られると考えられている。また、私が研究に着手した後に、Glorius らによって Cp\*Co(III)触媒 **2** を用いたインドールの 2 位選択的なアリル化反応も報告されている<sup>31a</sup>。これらの反応でも、アリルアルコールから事前に合成したアリル化剤が必要であり、余分な廃棄物と工程数がかかるため環境負荷の観点から劣っている。もしアリルアルコールから直接 C-H アリル化が行えれば、水のみを排出する環境調和型の反応が実現可能である。このような背景のもと、私はアリルアルコールを直接用いた C-H アリル化反応の開発に着手した。



Glorius, F. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5386.

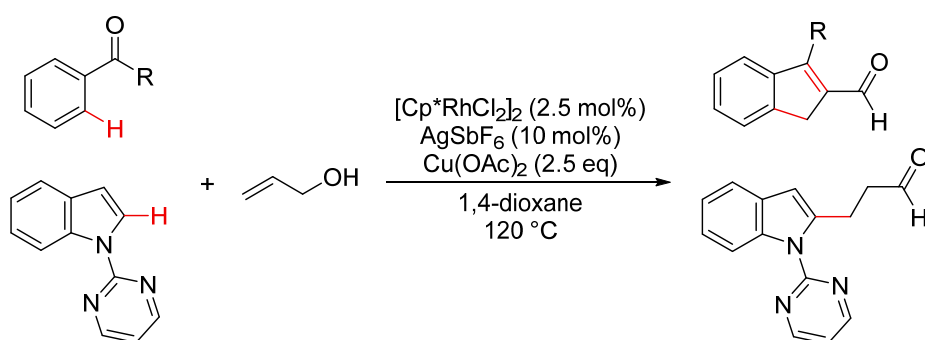
**Scheme 3-5.** Directing group assisted C-H allylation

<sup>36</sup> For leading examples of transition metal-catalyzed directing group assisted redox neutral C-H allylation of arenes, see: (a) Oi, S.; Tanaka, Y.; Inoue, Y. *Organometallics* **2006**, *25*, 4773. (b) Kuninobu, Y.; Ohta, K.; Takai, K. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10791. (c) Aihara, Y.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5308. (d) Asako, S.; Ilies, L.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17755. (e) Cong, X.; Li, Y.; Wei, Y.; Zeng, X. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3926.

<sup>37</sup> Cp\*Rh<sup>III</sup>-catalyzed redox neutral C-H allylation: (a) Wang, H.; Schröder, N.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5386. (b) Wang, H.; Beiring, B.; Yu, D.-G.; Collins, K. D.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12430. (c) Feng, S.; Feng, D.; Loh, T.-P. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 342. For related works under Cp\*Rh<sup>III</sup>-catalysis, see also: (d) Tsai, A. S.; Brasse, M.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 540. (e) Yu, S.; Li, X. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1200. For related works on C-H allylation using allenes as substrates, see also: (f) Zeng, R.; Fu, C.; Ma, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9597. (g) Ye, B.; Cramer, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 636.

### III-2-2 研究戦略

アリルアルコールを用いた C-H 官能基化反応は一般的にアリル化体ではなく、アルデヒド化体が生成することが知られている。2013 年に Glorius らは、様々な配向基を有する求核剤に対し、アリルアルコールを用いることで、種々のアルデヒド体を得ることに成功している(Scheme 3-6)<sup>38</sup>。この反応では、アリーロロジウム種のアリルアルコールへの転移挿入後、 $\beta$ -ヒドリド脱離が起こり、続く還元的脱離によって生じた Cp\*Rh(I)触媒が酢酸銅によって再酸化されることで触媒回転している。

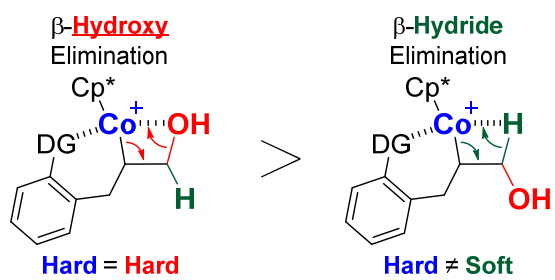


Glorius, F. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5386.

#### Scheme 3-6. Oxidative aldehyde formation reaction with allyl alcohols

上記の反応において、転移挿入後の $\beta$ -脱離の際に、 $\beta$ -ヒドリド脱離ではなく $\beta$ -ヒドロキシ脱離を起こすことが可能となれば、目的のアリル化体が得られる。私は Cp\*Co(III)触媒を用いることで、この反応を達成できると考えた(Figure 3-1)。コバルトはロジウムよりも原子番号が小さく、Hard な性質を有している。そのため、Cp\*Co(III)触媒が $\beta$ -脱離を起こす際に、Soft な水素原子と Hard な Cp\*Co(III)触媒の間に結合ができる $\beta$ -ヒドリド脱離ではなく、Hard な水酸基と Hard な Cp\*Co(III)触媒の間に結合ができる $\beta$ -ヒドロキシ脱離が優先することで、脱水型アリル化反応が達成できると考えた。このような仮説のもと、2-ピリミジルインドールを求核剤として用いて反応条件の検討を行った。

<sup>38</sup> Shi, Z.; Boultadakis-Arapinis, M.; Glorius, F. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6489.



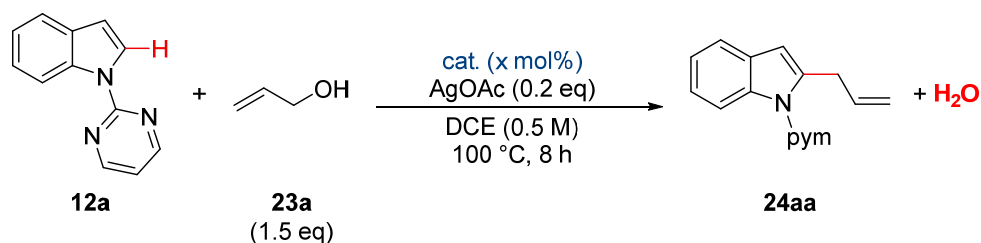
**Figure 3-1.** Working hypothesis



### III-2-3 反応条件の最適化

まず、仮説を検証すべく、触媒の検討を行った(Table 3-1)。Cp\*Co(III)触媒 **2** と AgSbF<sub>6</sub> 存在下、*N*-ピリミジルインドールとアリルアルコール(**23a**)を用いて、DCE 中 100 °C で加熱したところ予想通り反応が進行し、66%収率でアリル化体(**24aa**)、11%収率で二重結合が内部に異性化したアルケニル化体が得られた。本反応は、インドール 2 位選択的な反応であり、単純な Friedel-Crafts 反応でないことが示唆される。Cp\*Co(III)触媒 **1** を用いた場合は、反応が進行しなかった。さらに Cp\*Rh(III)触媒で検討を行ったところ、期待通り目的物が得られなかったことから、本反応は Cp\*Co(III)触媒の特性を活かした反応だとわかった。

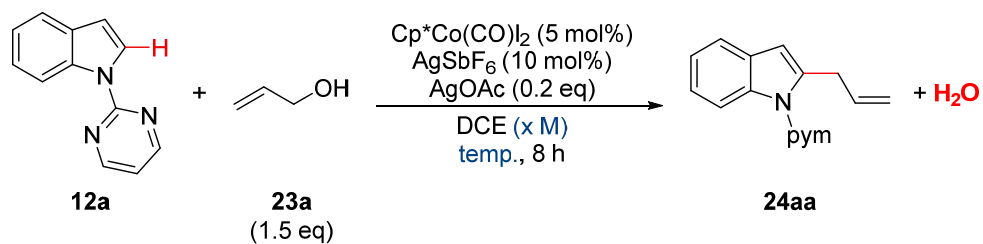
Table 3-1. Hypothesis testing



entry	cat.	yield (%) <sup>a</sup>
1	Cp*Co(CO) <sub>2</sub> (5 mol%) + AgSbF <sub>6</sub> (10 mol%)	66 + 11 isomer
2	[Cp*Co(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (5 mol%)	0
3	[Cp*RhCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (2.5 mol%) + AgSbF <sub>6</sub> (10 mol%)	0

a) Determined by crude <sup>1</sup>H NMR

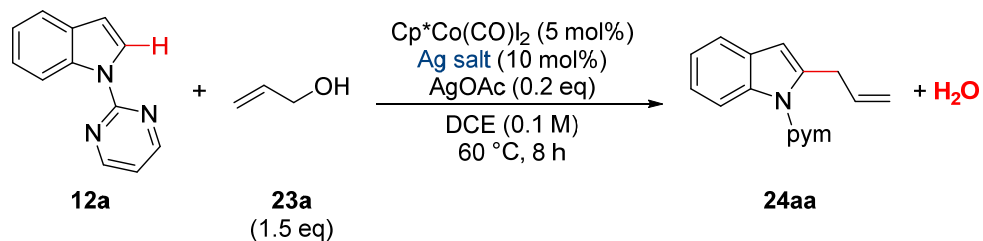
先の初期検討で異性体が生じたのは、触媒反応で生成したアリル化体が熱力学的に安定なアルケニル化体に異性化したことが原因だと考え、それを防ぐ目的で温度の検討を行った(Table 3-2)。その結果、温度を低減すると異性体の割合が低下し、80 °Cでは3%まで異性体が低減し、60°Cではほぼ異性体が生じず、78%収率で目的物が得られた(entries 1-3)。また、40°Cまで温度を低減すると、反応性が低下した(entry 4)。さらに、濃度検討も行った。濃度を濃くしたところ、異性体収率が上がり、アリル化体収率が下がった(entry 5)。そこで、逆に濃度を薄くしたところ、0.1 M の時、異性体が生成することなく、これまでで最も高い 88% 収率でアリル化体を得られた(entry 6)。

**Table 3-2.** Effect of temperature and concentration

entry	temp. (°C)	x (M)	yield (%) <sup>a</sup>
1	100	0.5	66 + 11 isomer
2	80	0.5	72 + 3 isomer
3	60	0.5	78 + 1 isomer
4	40	0.5	67 + 0 isomer
5	60	1.0	67 + 2 isomer
<b>6</b>	<b>60</b>	<b>0.1</b>	<b>88 + 0 isomer</b>

a) Determined by crude <sup>1</sup>H NMR

収率の改善を目指し銀塩の検討も行ったところ(Table 3-3)、AgOTfを用いた際に最も高い99%収率でアリル化体が得られた(entry 5)。この時、4%のアルデヒド化体も同時に生成した。

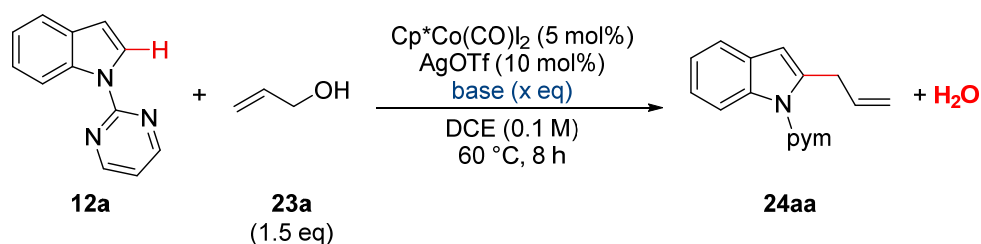
**Table 3-3.** Effect of silver salts

entry	Ag salt	yield (%) <sup>a</sup>
1	AgSbF <sub>6</sub>	88
2	AgPF <sub>6</sub>	88
3	AgBF <sub>4</sub>	88
4	AgNTf <sub>2</sub>	83
<b>5</b>	<b>AgOTf</b>	<b>99 + 4 aldehyde</b>

a) Determined by crude <sup>1</sup>H NMR

アルデヒド体が生成するのは、酢酸銀が塩基に加え酸化剤として働いているためだと考察し、塩基の検討を行った(Table 3-4)。種々のアセテートイオンと炭酸銀を検討したが、アルデヒド体の生成は抑制できるものの、酢酸銀と同等の結果が得られなかった(entries 1-5)。そこで、酢酸銀の等量を 10 mol% まで減じたところ、ほぼアルデヒド体を抑制することに成功したので、この条件を最適条件とした(entry 6)。

**Table 3-4.** Effect of bases

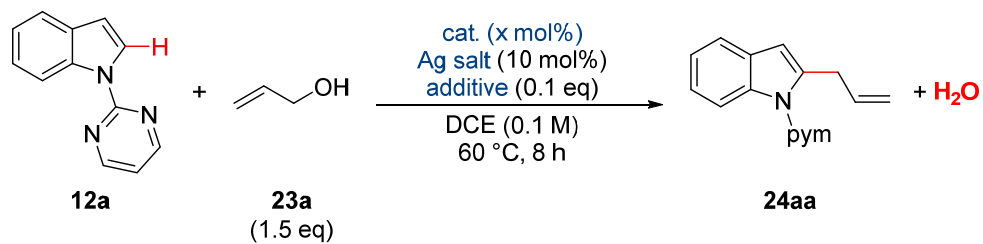


entry	base (eq)	yield (%) <sup>a</sup>
1	AgOAc (0.2)	99 + 4 aldehyde
2	NaOAc (0.2)	80 + 0 aldehyde
3	KOAc (0.2)	55 + 0 aldehyde
4	CsOAc (0.2)	70 + 0 aldehyde
5	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.2)	92 + 2 aldehyde
6	AgOAc (0.1)	99 + 0 aldehyde

a) Determined by crude <sup>1</sup>H NMR

最後に最適条件を参考に negative control 実験を行った(Table 3-5)。酢酸銀を添加しない場合、反応は進行したものの、収率の低下が観測された(entry 2)。Entry 2 における C-H 結合活性化は、*N*-ピリミジルインドールもしくはトリフラーチオンを塩基とした CMD 機構か、芳香族求電子置換反応(S<sub>E</sub>Ar)が起きていると想定している。Cp\*Co(III)触媒 2 と銀塩は必須で、一方を添加しなかった場合、反応が進行しなかった(entries 3,4)。その他のコバルト触媒を用いた場合も、反応が進行しなかった(entries 5-8)。Cp\*Rh(III)触媒について再度検討を行ったところ、最適条件にて Cp\*Rh(III)触媒を用いた際に、わずかではあるが反応が進行した(entry 9)。しかしながら、Cp\*Co(III)触媒 2 の状況とは異なり、酢酸銀を添加しない場合や、銀塩として AgOTf 以外を用いた場合には反応が全く進行しなかった(entries 10,11)。これは、本反応においては Cp\*Co(III)触媒が Cp\*Rh(III)触媒と比較して優れた触媒であり、本反応が Cp\*Co(III)触媒の特性を活かしていることを示している。また、Cp\*Rh(III)触媒によるアリルカーボネートを用いた C-H アリル化反応では、塩基ではなく酸が用いられていたため、酸を添加し検討してみたところ、反応は進行しなかった(entry 12)。

**Table 3-5.** Control experiment



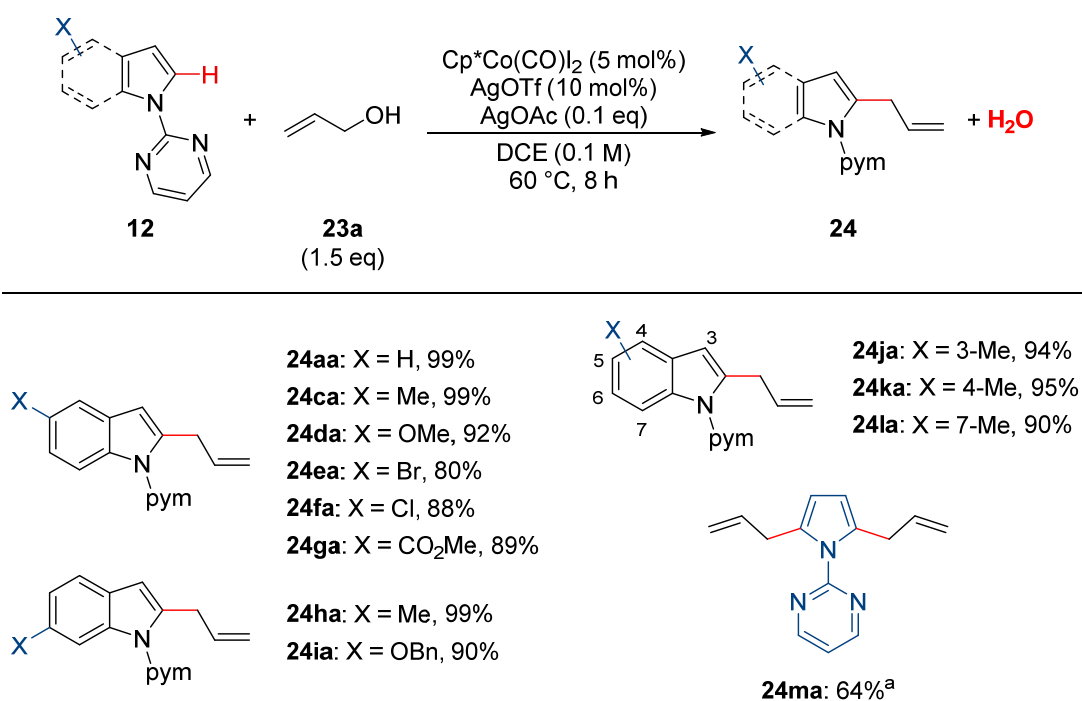
entry	cat. (x mol%)	Ag salt	additive	yield (%) <sup>a</sup>
1	Cp*Co(CO)I <sub>2</sub> (5)	AgOTf	AgOAc	99
2	Cp*Co(CO)I <sub>2</sub> (5)	AgOTf	-	70
3	Cp*Co(CO)I <sub>2</sub> (5)	-	AgOAc	0
4	-	AgOTf	AgOAc	0
5	CoI <sub>2</sub> (5)	AgOTf	AgOAc	0
6	Co(OAc) <sub>2</sub> (5)	AgOTf	-	0
7	Co(acac) <sub>3</sub> (5)	AgOTf	AgOAc	0
8	Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> (5)	AgOTf	AgOAc	0
9	[Cp*RhCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (2.5)	AgOTf	AgOAc	31
10	[Cp*RhCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (2.5)	AgOTf	-	0
11	[Cp*RhCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (2.5)	AgSbF <sub>6</sub>	AgOAc	0
12	[Cp*RhCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (2.5)	AgSbF <sub>6</sub>	PivOH	0

a) Determined by crude <sup>1</sup>H NMR

### III-2-4 基質一般性

求核剤のインドール類縁体の検討を行った(Table 3-6)。インドールの5位に置換基のある基質を検討したところ、電子供与性の置換基、電子求引性の置換基、いずれの場合も高い収率で目的物が得られた(**24aa-24ga**)。また、様々な置換パターンのメチルインドールについても検討を行ったところ、立体障害の考えられる3位や7位にメチル基を有するインドールも含め、いずれも高い収率でアリル化体を得られた(**24ca,24ha,24ja-24la**)。さらに、*N*-ピリミジルピロールでも反応を行ったところ、10 mol%の Cp\*Co(III)触媒 **2** と 20 mol%の AgOTf 存在下、4 当量のアリルアルコールを用いることで、ジアリル化体が 64%得られた(**24ma**)。

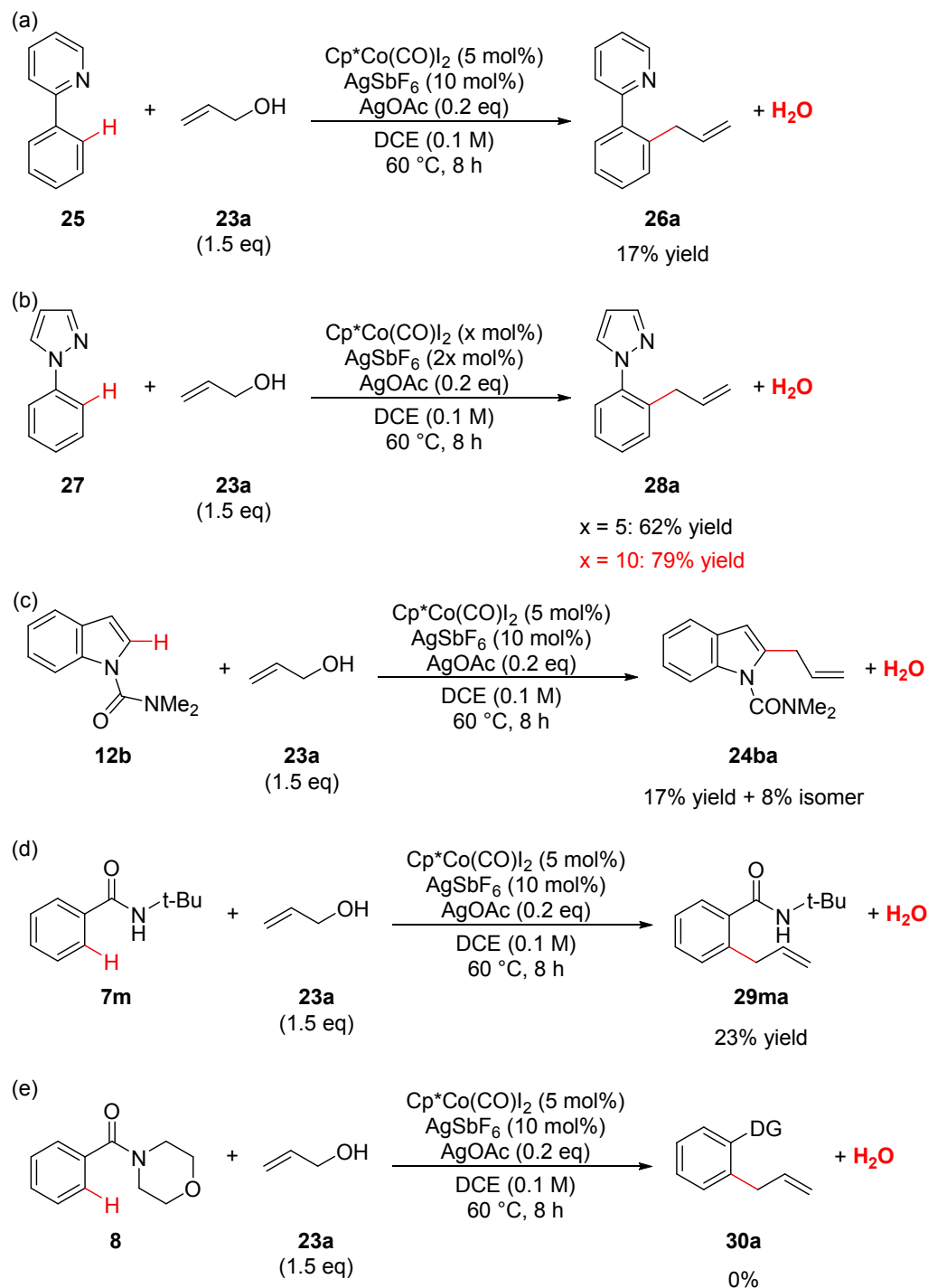
Table 3-6. Substrate scope of indole derivatives<sup>a</sup>



a) Reaction was run using **12** (0.1 mmol) and **23a** (0.15 mmol). Isolated yields of **24** after purification by silica gel column chromatography are shown in Table 3-6. b) **23a** (4 eq), Cp\*Co(CO)<sub>2</sub> (10 mol%), AgOTf (20 mol%) and AgOAc (20 mol%) were used.

その他の求核剤について検討を行った(Scheme 3-7)。ピリジン系配向基の基質として、2-フェニルピリジンを用いた場合、反応が進行したものの低収率に留まった(Scheme 3-7-a)。インドールと比較して、求核力が低いことが問題だと考え、2-フェニルピリジンよりも *ortho* 位の電子密度が高いと考えられる 2-フェニルピラゾールを基質として用いたところ、62%収率で目的物が得られた(Scheme 3-7-b)。また触媒量を 10 mol% に上げることで、アリル化体が 79%得られた。アミド系の配向基を有する基質についても検討を行った。その結果、ピリジン系配向基を有する基質と比較して、低収率に留まった(Scheme 3-7-c,d,e)。特に、カル

バモイル配向基を有するインドールを用いた場合に、低収率だったことは特筆すべき点である(Scheme 3-7-c)。

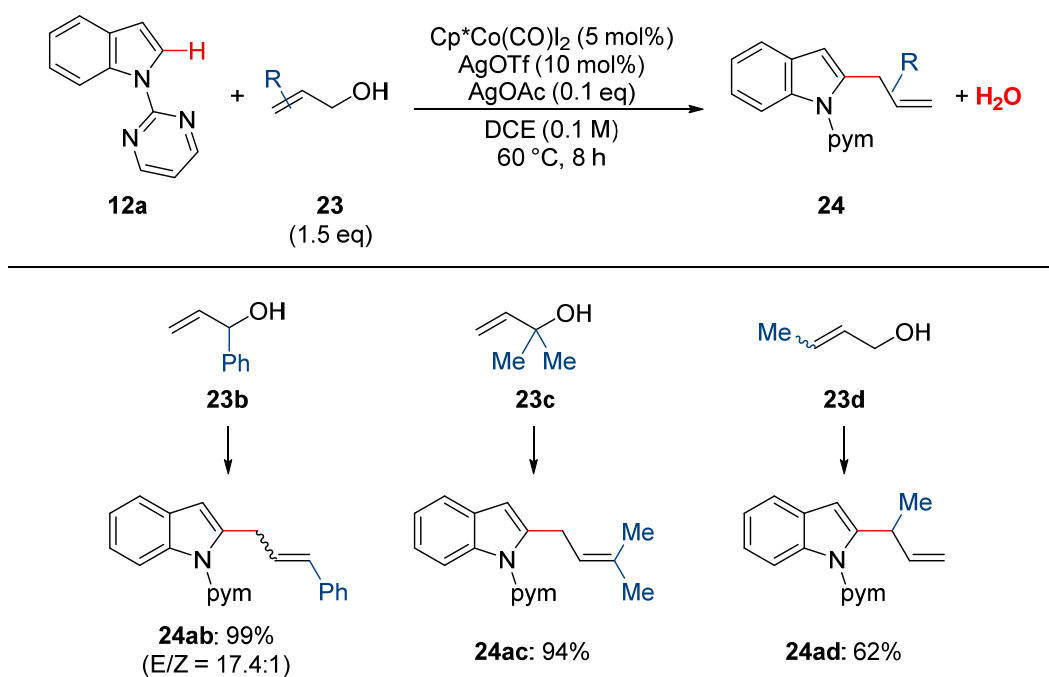


**Scheme 3-7.** Substrate scope of other nucleophiles

ピリジン系配向基とアミド系配向基の違いに関して、ピリジン系配向基では、ピリジンの窒素原子とアリルアルコールの酸素原子のコバルトに対する配位能が近い故に、求核剤と求電子剤がそれぞれ一つずつコバルトと配位結合した状態を取ることができるため、反応が進行している。一方で、アミド系配向基では、アミド基のコバルトに対する配位能が低い故に、求核剤がほとんどコバルトに配位できないため、反応が進行しないと考えている。

アリルアルコールの基質一般性の検討も行った(Table 3-7)。アルコールの $\alpha$ 位に置換基を有するアリルアルコールは、2級、3級いずれの場合も高い収率で $\gamma$ 位選択的に反応が進行した(**24ab**,**24ac**)。また、アルコールの $\gamma$ 位に置換基を有するアリルアルコールを用いた場合も、 $\gamma$ 位選択的に反応が進行し、アリルアルコールを 10 当量用いた場合に、62%収率で目的物が得られた(**24ad**)。いずれのアリルアルコールも  $\gamma$  位選択的にアリル化が進行していることから、本反応はアリルカチオンや $\pi$ -アリル中間体を経由しない反応であることが示唆される。

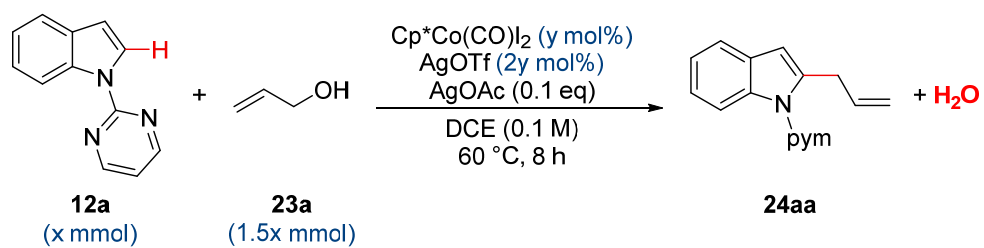
**Table 3-7.** Substrate scope of allyl alcohols



a) Reaction was run using **12a** (0.1 mmol) and **23** (0.15 mmol). Isolated yields of **24** after purification by silica gel column chromatography are shown in Table 3-6. b) **24d** (10 eq) was used.

最後に触媒量の低減を行ったところ、触媒量は 1 mol% まで低減可能で、92% 収率でアリル化体が得られた (entry 4)。また、グラムスケールでの合成も可能であることがわかった (entry 3)。

**Table 3-8.** Catalyst loading



entry	x (mmol)	y (mol%)	yield (%) <sup>a</sup>
1	0.1	5	99
2	0.2	2.5	95
3	6.0	2.5	94
4	0.5	1	92

a) Isolated yields of **24aa** after purification by silica gel column chromatography



### III-2-5 反応機構

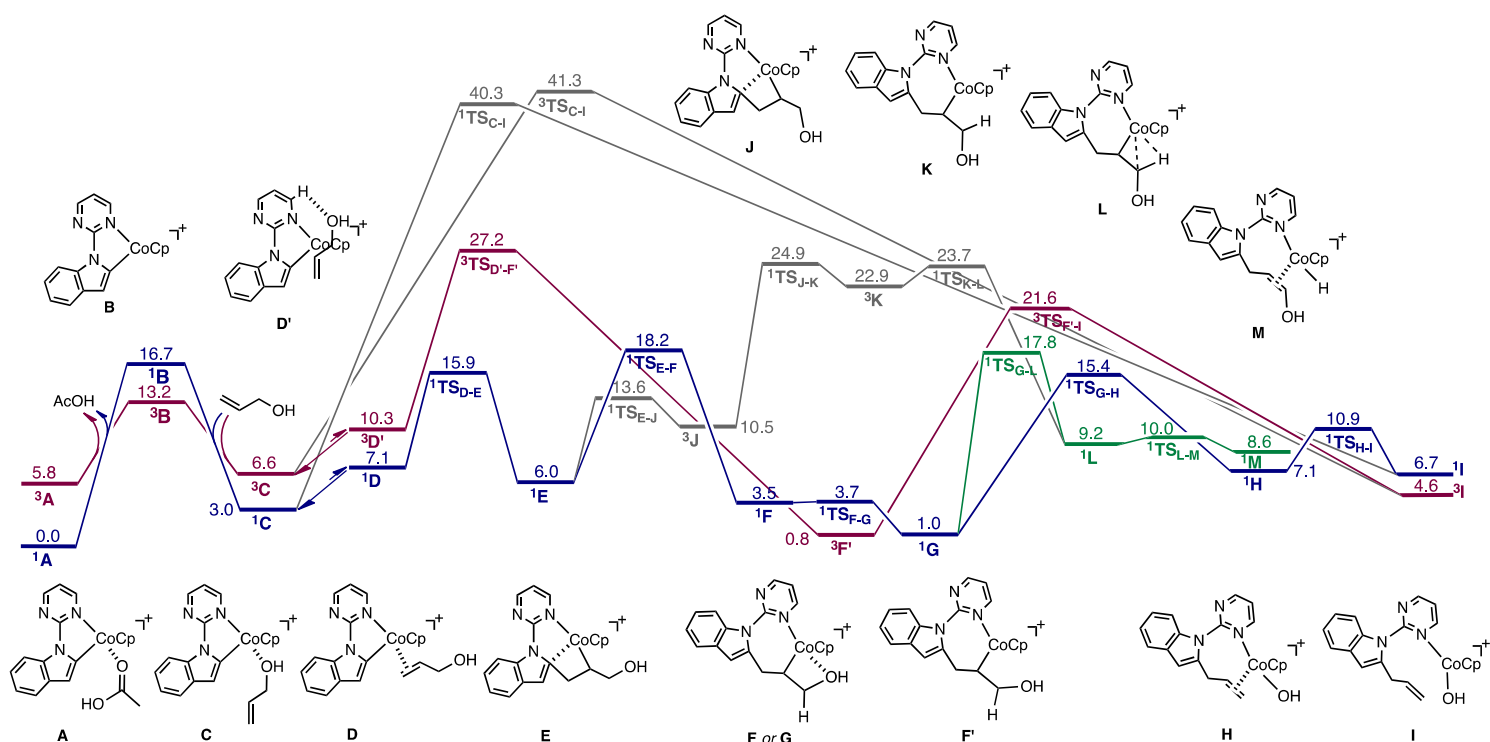
共同研究者が Gaussian09<sup>39</sup>(B3LYP/6-31G\*\*<sup>40</sup>)を用いて、[Cp\*Co(III)(OAc)]<sup>+</sup>触媒による *N*-ピリミジルインドール(**12a**)とアリルアルコール(**31a**)の反応をモデルとした、C-H 結合活性化以降の反応経路に関する DFT 計算を行った(Figure 3-2)。Cp\*Co(III)触媒の C-H 結合活性化に関する DFT 計算は、既に当研究室で報告している<sup>26</sup>。[Cp\*Co(III)(OAc)]<sup>+</sup>触媒による *N*-ピリミジルインドールの 2-位選択的 C-H 結合活性化は、一重項状態 **1A** と三重項状態 **3A** を与える<sup>26</sup>。一重項状態 **1A** は、三重項状態 **3A** と比較して 5.8 kcal/mol 安定である。一重項状態においては、**1A** 中の酢酸とアリルアルコールが配位子交換することで、アルコールの酸素原子が配位した **1C** もしくは、二重結合部位が配位した **1D** 状態をとる。**1C** では、6 員環遷移状態 **1TS<sub>C-I</sub>** を経由し協奏的な S<sub>N</sub>2' 反応が起こる(Figure 3-3)。一方で、**1D** からコバルト触媒がアリルアルコールの二重結合部位に転移挿入する経路も存在する(**1D** → **1TS<sub>D-E</sub>** → **1E**)。両者の遷移状態のギブスの自由エネルギーを比較すると、**1TS<sub>D-E</sub>** (15.9 kcal/mol)が **1TS<sub>C-I</sub>** (40.3 kcal/mol)よりも低いことから、協奏的な S<sub>N</sub>2' 反応が起こる経路よりも、コバルト触媒がアリルアルコールの二重結合部位に転移挿入する経路のほうが有利だとわかった。転移挿入後の **1E** は、コバルト原子とインドールの 2 位の炭素原子の間で相互作用がある(2.18 Å)。この相互作用は、コバルト原子がアリルアルコールのβ-水素原子と相互作用する経路(**1E**

---

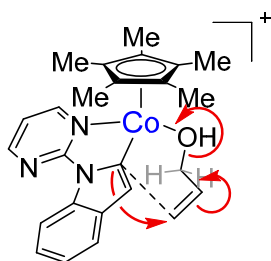
<sup>39</sup> Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision D.01* Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.

<sup>40</sup> (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Becke, A. D.; Roussel, M. R. *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 3761. (c) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785. (d) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623. (e) Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, 1986. (f) Wachters, A. J. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033. (g) Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377. (h) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

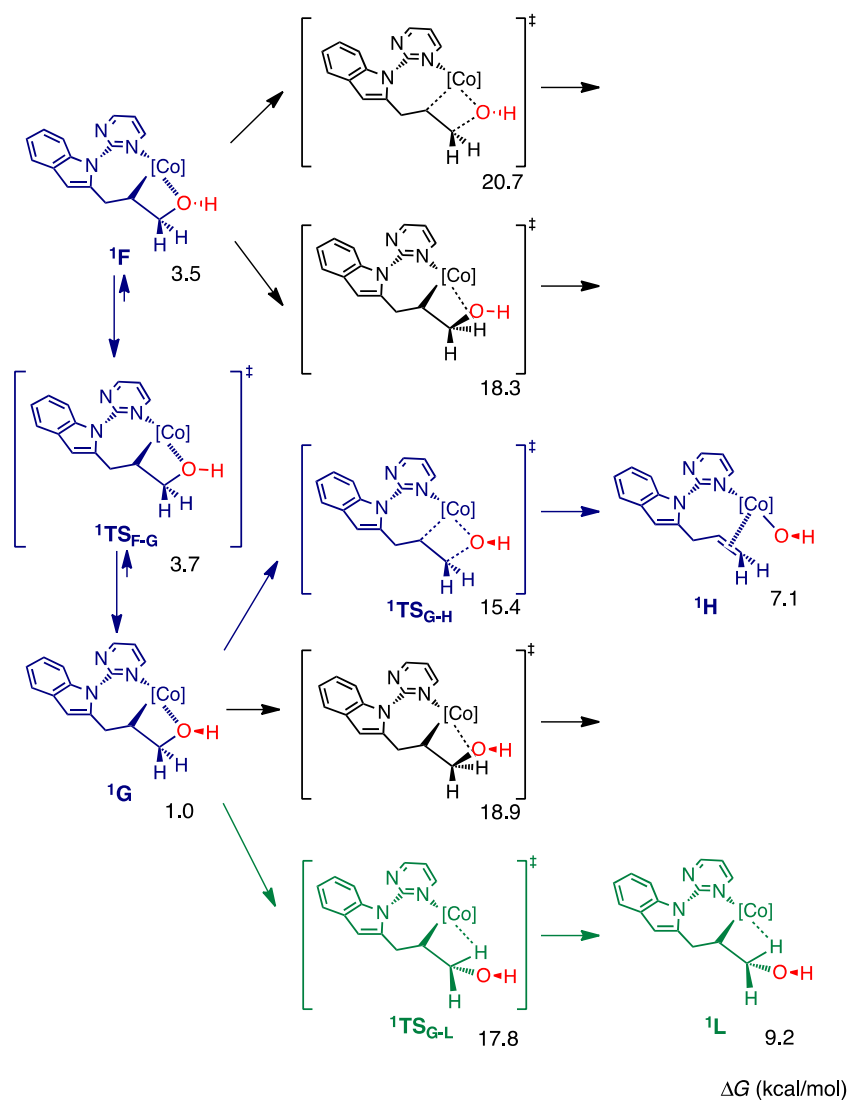
→  ${}^1\text{TS}_{\text{E-J}}$  →  ${}^1\text{J}$  →  ${}^1\text{TS}_{\text{J-K}}$  →  ${}^1\text{K}$  →  ${}^1\text{TS}_{\text{K-L}}$  →  ${}^1\text{L}$ )か、アリルアルコールの酸素原子と相互作用する経路( ${}^1\text{E}$  →  ${}^1\text{TS}_{\text{E-F}}$  →  ${}^1\text{F}$ )を経ることで消失する。後者の遷移状態の方が( ${}^1\text{TS}_{\text{E-F}}$ :  $\Delta G = 18.2$  kcal/mol)、前者の遷移状態( ${}^1\text{TS}_{\text{J-K}}$ :  $\Delta G = 24.9$  kcal/mol、 ${}^1\text{TS}_{\text{K-L}}$ :  $\Delta G = 23.7$  kcal/mol)よりもギブスの自由エネルギーが低いことから、アリルアルコールの酸素原子と相互作用する経路が有利である( ${}^1\text{E}$  →  ${}^1\text{TS}_{\text{E-F}}$  →  ${}^1\text{F}$ )。  ${}^1\text{F}$  は水酸基のプロトンの向きが異なる  ${}^1\text{G}$  へ容易に移行する。その後、 ${}^1\text{F}$  もしくは  ${}^1\text{G}$  から、 $\beta$ -ヒドリド脱離もしくは $\beta$ -ヒドロキシ脱離が起こるが (Figure 3-4)、遷移状態  ${}^1\text{TS}_{\text{G-H}}$ ( $\Delta G = 15.4$  kcal/mol)が遷移状態  ${}^1\text{TS}_{\text{G-L}}$ ( $\Delta G = 17.8$  kcal/mol)よりも有利なことから $\beta$ -ヒドロキシ脱離が進行する( ${}^1\text{G}$  →  ${}^1\text{TS}_{\text{G-H}}$  →  ${}^1\text{H}$ )。三重項状態  ${}^3\text{A}$  においても、協奏的な  $\text{S}_{\text{N}}2'$  反応の遷移状態のギブスの自由エネルギーは高く( ${}^3\text{TS}_{\text{C-I}}$ :  $\Delta G = 41.3$  kcal/mol)、ピリミジルの水素原子とアリルアルコールの酸素原子が相互作用する経路が有利であった( ${}^3\text{TS}_{\text{D'-F'}}$ :  $\Delta G = 27.2$  kcal/mol)。三重項状態における、転移挿入、 $\beta$ -ヒドロキシ脱離過程( ${}^3\text{D}'$  →  ${}^3\text{TS}_{\text{D'-F'}}$  →  ${}^3\text{F}'$  →  ${}^3\text{TS}_{\text{F'-I}}$  →  ${}^3\text{I}$ )の遷移状態のエネルギー( ${}^3\text{TS}_{\text{D'-F'}}$ :  $\Delta G = 27.2$  kcal/mol、 ${}^3\text{TS}_{\text{F'-I}}$ :  $\Delta G = 21.6$  kcal/mol)は、一重項のそれよりも高く不利な経路だとわかった。



**Figure 3-2.** Relative Gibbs free-energy diagram (298.15 K) for the reaction pathway following the C-H bond metalation (kcal/mol)



**Figure 3-3.** Concerted  $S_N2'$  substitution



**Figure 3-4.** The transition states of  $\beta$ -hydroxide and  $\beta$ -hydride eliminations from the complexes  $^1\mathbf{F}$  and  $^1\mathbf{G}$ .

上記の計算結果を踏まえ、本反応の想定反応機構を示す(Figure 3-5)。まず、酢酸銀存在下、 $\text{AgSbF}_6$ によって  $\text{Cp}^*\text{Co(III)}$ 触媒 **2** からヨウ素と一酸化炭素が解離し、 $\text{Cp}^*\text{Co(III)(OAc)}_2$  と触媒活性種  $[\text{Cp}^*\text{Co(III)(OAc)}]^+$ (**I**)が形成される。触媒活性種  $[\text{Cp}^*\text{Co(III)(OAc)}]^+$ がピリミジル配向基に対して配位した(**II**)後に、インドール 2 位選択的な CMD 機構による脱プロトン化が起こり、コバルタサイクル(**III**)が形成される。次にアリルアルコールが配位、転移挿入することでアルケニルコバルト中間体(**IV**)が形成される。その後、 $\beta$ -ヒドロキシ脱離が $\beta$ -ヒドリド脱離よりも優先して起こることでアリル化体と、 $[\text{Cp}^*\text{Co(III)(OH)}]^+$ が生成する(**V**)。最後に、 $[\text{Cp}^*\text{Co(III)(OH)}]^+$ がアセテートイオンと配位し交換することで、 $[\text{Cp}^*\text{Co(III)(OAc)}]^+$ (**I**)が再生すると考えている。また、協奏的な  $\text{S}_{\text{N}}2'$ 反応によって、**IV**を経由せず **III** から **V** に進む経路も考えられるが、計算結果から不利であることがわかった。

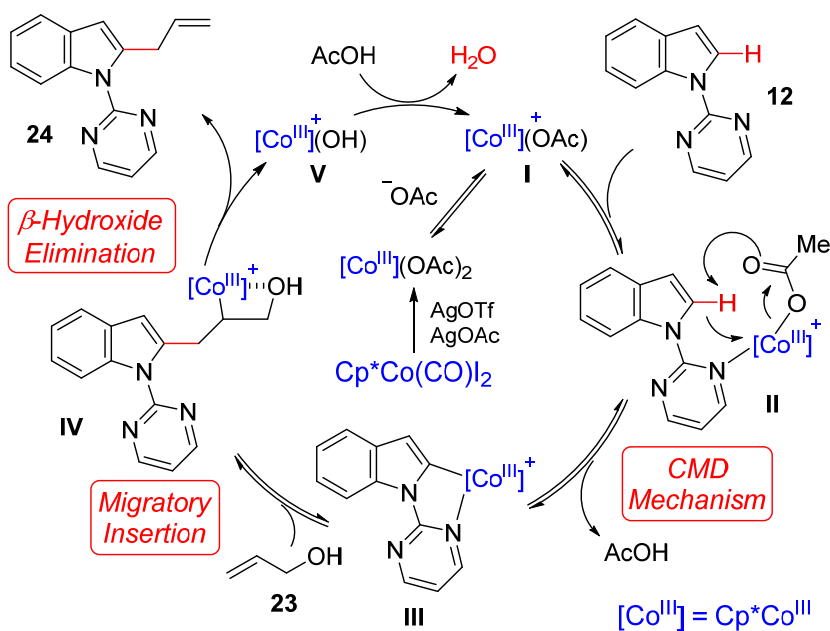
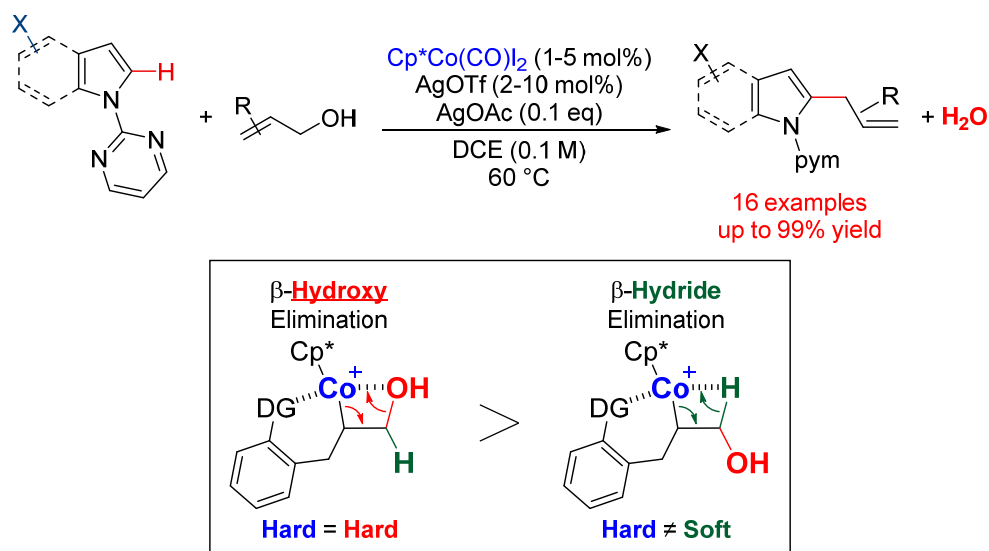


Figure 3-5. Plausible catalytic cycle

### III-3 小括

私は Cp\*Co(III)触媒の特性を活かした反応開発を行い、アリルアルコールを用いたインドール C-2 位選択的なアリル化を達成した。共同研究者による DFT 計算の結果から、本反応は協奏的な S<sub>N</sub>2'反応によるアリル化ではなく、転移挿入・β-ヒドロキシ脱離を経由するアリル化が進行していることが示唆された。また、β-脱離に関する DFT 計算で、β-ヒドリド脱離よりもβ-ヒドロキシ脱離が有利だという結果が得られたことは、実験事実と一致する。本反応はアリル化剤を事前に合成することなく、直接アリルアルコールを用いることが可能であり、さらに反応終了後、水のみが当量廃棄物となる環境調和型のアリル化反応である。さらに、Cp\*Rh(III)触媒を用いた際に、反応がほとんど進行しないことから、Cp\*Co(III)触媒特有の反応であると言える<sup>41</sup>。



Scheme 3-8. Summary of chapter III

<sup>41</sup> Suzuki, Y.; Sun, B.; Sakata, K.; Yoshino, T.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9944.

## IV. 総括

私は本学博士課程において、 $\text{Cp}^*\text{Co(III)}$ 触媒の基質適用範囲を拡張し、 $\text{Cp}^*\text{Rh(III)}$ 触媒同様の反応および  $\text{Cp}^*\text{Co(III)}$ 触媒特有の反応を開発することを目指し研究に取り組んだ。そして、 $\text{Cp}^*\text{Co(III)}$ 触媒活性種を発生させる方法として、 $\text{Cp}^*\text{Co(III)}$ 触媒 **2** と銀塩を添加する系に着目することで、3つの反応の開発を達成した。これらの反応の開発によって、新たに求核剤としてベンズアミド、アセトアミド、求電子剤としてアクリレート、アリルアルコールが  $\text{Cp}^*\text{Co(III)}$ 触媒による C-H 官能基化反応に適用できることを見出し、基質適用範囲の拡張に成功した。また II 章において、 $\text{Cp}^*\text{Co(III)}$ 触媒は redox neutral な反応だけでなく、酸化反応も可能であることを実証した。さらに III 章において、 $\text{Cp}^*\text{Rh(III)}$ 触媒では達成できない  $\text{Cp}^*\text{Co(III)}$ 触媒特有の反応性を見出すことで、 $\text{Cp}^*\text{Co(III)}$ 触媒が単なる  $\text{Cp}^*\text{Rh(III)}$ 触媒の代替ではなく、独自性を持った有用な触媒であることを示せた。

## V. 実験項

**General:** Infrared (IR) spectra were recorded on a JASCO FT/IR 410 Fourier transform infrared spectrophotometer. NMR spectra were recorded on JEOL JNM-ECS400 and JNM-ECX500 spectrometers. Chemical shifts in CDCl<sub>3</sub> was reported in the scale relative to CHCl<sub>3</sub> (7.26 ppm for <sup>1</sup>H NMR) and CDCl<sub>3</sub> (77.16 ppm for <sup>13</sup>C NMR) as an internal reference. ESI mass spectra for HRMS were measured on a JEOL JMS-T100LC AccuTOF spectrometer. Column chromatography was performed with silica gel Merck 60 (230–400 mesh ASTM). 1,2-Dichloroethane (DCE) was distilled from CaH<sub>2</sub>, purged with argon for over 30 min and stored over activated molecular sieves 4A under argon atmosphere. Cp\*Co(CO)I<sub>2</sub> was synthesized according to the literature<sup>1</sup>. All benzamides were prepared by the same procedure as described in the literature<sup>2,3,4</sup>. Commercially available ethyl acrylate (TCI) was purified by distillation before use. Acetanilide and diphenylacetylene was purchased from Aldrich and used without purification. Diethyl acetylenedicarboxylate was purchased from TCI and used without purification. All 2-pyrimidyl protected indoles and pyrrole were prepared by the same procedure as described in the literature<sup>5</sup>. Allyl alcohols were purchased from TCI and Aldrich used without purification.

[1] Sun, B.; Yoshino, T.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1491.

[2] Ackermann, L.; Wang, L.; Wolfram, R.; Lygin, A.V. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 728.

[3] Ryu, J.; Shin, K.; Park, S. H.; Kim, J. Y.; Chang, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9904.

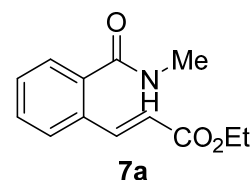
[4] Bellamy, E.; Bayh, O.; Hoarau, C.; Trécourt, F.; Quéguiner, G.; Marsais, F. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7043.

[5] Ackermann, L.; Lygin, A. V. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3332.

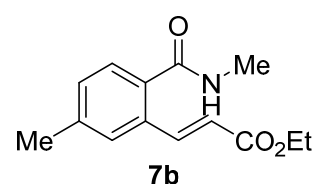
### General Procedure of Cobalt(III)-catalyzed Oxidative C-H Alkenylation with Ethyl Acrylate (II-3)

To a dried screw-capped vial were added benzamide **3** (0.10 mmol), ethyl acrylate **6** (0.15 mmol), **2** (4.8 mg, 0.01 mmol), AgSbF<sub>6</sub> (6.8mg, 0.02 mmol), AgOAc (41.7 mg, 0.25 mmol) and 1,2-dichloroethane (1.0 mL) under Ar atmosphere. The vial was capped and the mixture was heated at 60 °C for 13 h with stirring. After the mixture was cooled to room temperature, saturated EDTA·2Na aq. was added following dilution with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Organic layer was separated and aqueous layer was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (x 2). Combined organic layers were dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After filtration and evaporation, obtained crude mixture was purified by silica gel column chromatography (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc) to give a corresponding product **7**.

**(E)-ethyl 3-(2-(methylcarbamoyl)phenyl)acrylate (7a):** a colorless solid; IR (KBr)  $\nu$  3085, 2979, 1714, 1703, 1635, 1557, 1270, 1048, 980, 767 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  1.31 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3 H), 2.99 (d,  $J$  = 4.6 Hz, 3H), 4.23 (q,  $J$  = 7.3 Hz, 2H), 5.98 (brs, 1H), 6.35 (d,  $J$  = 16.0 Hz, 1H), 7.34-7.50 (m, 3H), 7.59 (s,  $J$  = 7.3 Hz, 1H), 7.96 (d,  $J$  = 16.0 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  14.4, 27.0, 60.7, 120.9, 127.2, 127.7, 129.9, 130.4, 132.8, 137.3, 141.9, 166.6, 169.5; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NNaO<sub>3</sub><sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup>: 256.0944, found: 256.0956



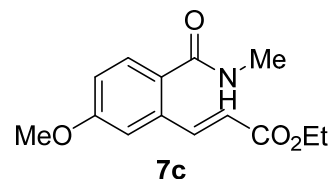
**(E)-ethyl 3-(5-methyl-2-(methylcarbamoyl)phenyl)acrylate (7b):** a colorless solid; IR (KBr)  $\nu$  2982, 1714, 1643, 1550, 1317, 1178, 1037, 976, 862 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  1.32 (t,  $J$  = 5.5 Hz, 3 H), 2.38 (s, 3H), 3.00 (d,  $J$  = 4.1 Hz, 3H), 4.23 (q,  $J$  = 5.5 Hz, 2H), 5.78 (brs, 1H), 6.36 (d,  $J$  = 12.4 Hz, 1H), 7.19 (d,  $J$  = 6.4 Hz, 1H), 7.34-7.42 (m, 2H), 8.00 (d,  $J$  = 12.4 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  14.4, 21.4, 27.0, 60.7, 120.7, 127.8, 127.8, 130.6, 132.9, 134.5, 140.5, 142.3, 166.7, 169.5; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NNaO<sub>3</sub><sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup>: 270.1101, found: 270.1092





**(E)-ethyl 3-(5-methoxy-2-(methylcarbamoyl)phenyl)acrylate**

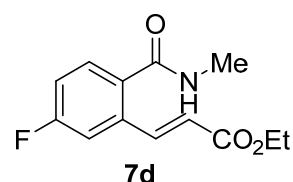
**(7c):** a colorless solid; IR (KBr)  $\nu$  2985, 2942, 1715, 16641, 1625, 1546, 1314, 1293, 1228, 1182, 1034, 974, 862  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  1.32 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3 H), 2.98 (d,  $J = 5.0$  Hz, 3H), 3.83 (s, 3H), 4.24 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 5.88 (brs, 1H), 6.33 (d,



$J = 16.7$  Hz, 1H), 6.89 (dd,  $J = 2.3, 8.7$  Hz, 1H), 7.06 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 7.43 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1s) 8.02 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  14.4, 27.1, 55.6, 60.8, 112.2, 115.4, 121.1, 129.5, 129.7, 135.0, 142.3, 161.0, 166.6, 169.2; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NNaO}_4^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 286.1050, found: 286.1054

**(E)-ethyl 3-(5-fluoro-2-(methylcarbamoyl)phenyl)acrylate (7d):**

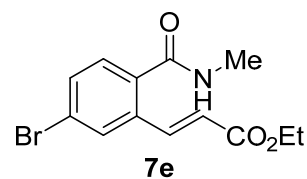
a colorless solid; IR (KBr)  $\nu$  3082, 2984, 1721, 1635, 1558, 1321, 1182, 1034, 971, 855  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  1.30 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3 H), 2.99 (d,  $J = 5.0$  Hz, 3H), 4.24 (q,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 5.95 (brs, 1H),



6.34 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1H), 7.04 (ddd,  $J = 2.8, 8.7, 8.7$  Hz, 1H), 7.25 (dd,  $J = 2.8, 10.1$  Hz, 1H), 7.44 (dd,  $J = 6.0, 8.7$  Hz, 2H), 7.91 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  14.4, 27.1, 60.9, 113.9 (d,  $J = 22.9$  Hz), 116.8 (d,  $J = 22.9$  Hz), 122.1, 130.6 (d,  $J = 9.5$  Hz), 133.4 (d,  $J = 2.9$  Hz), 135.5 (d,  $J = 7.6$  Hz), 140.8 (d,  $J = 2.9$  Hz), 163.5 (d,  $J = 254.7$  Hz), 166.3, 168.6; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{FNNaO}_3^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 274.0850, found: 274.0844

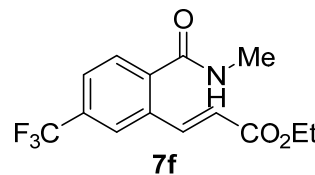
**(E)-ethyl 3-(5-bromo-2-(methylcarbamoyl)phenyl)acrylate (7e):**

a colorless solid; IR (KBr)  $\nu$  3079, 2975, 2935, 1719, 1642, 1561, 1316, 1190, 1032, 979, 862  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  1.32 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3 H), 3.00 (d,  $J = 5.2$  Hz, 3H), 4.23 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2H),

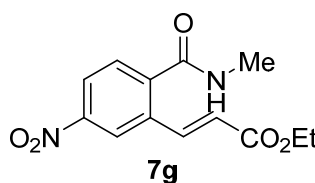


5.88 (brs, 1H), 6.36 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H), 7.34 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 7.49 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 7.74 (s, 1H) 7.90 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  14.4, 27.1, 60.1, 122.1, 124.1, 124.7, 129.3, 130.1, 132.7, 134.9, 135.8, 140.5, 166.2, 168.5; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{BrNNaO}_3^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 334.0049, found: 334.0050

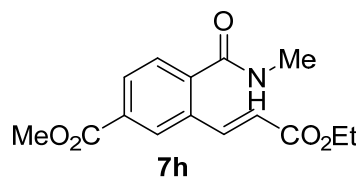
**(E)-ethyl 3-(2-(methylcarbamoyl)-5-(trifluoromethyl)phenyl)acrylate (7f):** a colorless solid; IR (KBr)  $\nu$  3084, 2974, 1717, 1642, 1551, 1337, 1292, 1159, 1122, 1042, 989, 924, 843  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  1.33 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3 H), 3.04 (d,  $J = 4.6$  Hz, 3H), 4.24 (q,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 5.88 (brs, 1H), 6.45 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H), 7.57-7.65 (m, 2H), 7.85 (s, 1H) 7.94 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  14.4, 27.1, 61.0, 122.6, 123.5 (q,  $J = 273.4$  Hz), 124.1 (q,  $J = 3.8$  Hz), 126.3 (q,  $J = 22.9$  Hz), 128.4, 132.5 (q,  $J = 32.9$  Hz), 133.7; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{NNaO}_3^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 324.0818, found: 324.0818



**(E)-ethyl 3-(2-(methylcarbamoyl)-5-nitrophenyl)acrylate (7g):** a colorless solid; IR (KBr)  $\nu$  3085, 2977, 1713, 1643, 1556, 1522, 1352, 1282, 1040, 989, 825  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  1.31 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3 H), 3.03 (d,  $J = 5.0$  Hz, 3H), 4.26 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 6.14 (brs, 1H), 6.50 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1H), 7.62 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.89 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1H), 8.19 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H) 8.43 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  14.4, 27.2, 61.2, 122.1, 123.7, 124.2, 134.7, 139.4, 142.3, 148.8, 165.9, 167.5; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{NaO}_5^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 301.0795, found: 301.0791

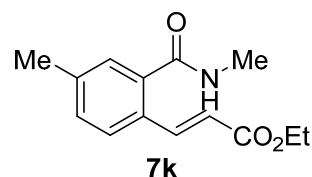


**(E)-methyl 3-(3-ethoxy-3-oxoprop-1-en-1-yl)-4-(methylcarbamoyl)benzoate (7h):** a colorless solid; IR (KBr)  $\nu$  3082, 2988, 2954, 1721, 1644, 1551, 1320, 1252, 1184, 1032, 976, 866, 760  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  1.32 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 3.02 (d,  $J = 4.8$  Hz, 3H), 3.94 (s, 3H), 4.25 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 6.07 (brs, 1H), 6.46 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H), 7.50 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.92 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H), 7.99 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 8.35 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  14.4, 27.1, 52.7, 60.9, 122.1, 122.1, 127.9, 128.4, 130.6, 131.9, 133.2, 140.8, 140.9, 166.0, 166.4, 168.6; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NNaO}_5^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 314.0999, found: 314.0993



**(E)-ethyl 3-(4-methyl-2-(methylcarbamoyl)phenyl)acrylate**

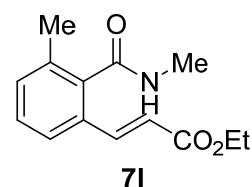
**(7k):** a colorless solid; IR (KBr)  $\nu$  2979, 1715, 1639, 1604, 1541, 1309, 1272, 1178, 1030, 977, 822  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  1.30 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3 H), 2.35 (s, 3H), 3.00 (d,  $J = 5.0$  Hz,



3H), 4.22 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 5.88 (brs, 1H), 6.32 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H), 7.29-7.37 (m, 2H), 7.48 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.92 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  14.4, 21.4, 27.0, 60.7, 119.9, 127.2, 128.4, 129.9, 131.1, 137.3, 140.4, 141.8, 166.8, 169.6; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NNaO}_3^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 270.1101, found: 270.1104

**(E)-ethyl 3-(3-methyl-2-(methylcarbamoyl)phenyl)acrylate (7l):** a

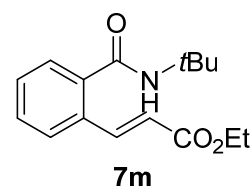
colorless liquid; IR (KBr)  $\nu$  2980, 1710, 1638, 1543, 1313, 1233, 1090, 1039, 979, 867, 790  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  1.31 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3 H), 2.34 (s, 3H), 3.04 (d,  $J = 5.0$  Hz, 3H), 4.22 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 5.72 (brs, 1H), 6.38 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H), 7.21 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 7.28



(dd,  $J = 7.8, 7.8$  Hz, 1H), 7.70 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  14.4, 19.3, 26.8, 60.7, 120.8, 124.0, 129.3, 131.7, 121.9, 135.6, 138.2, 141.6, 166.7, 169.8; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NNaO}_3^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 270.1101, found: 270.1102

**(E)-ethyl 3-(2-(tert-butylcarbamoyl)phenyl)acrylate (7m):** a

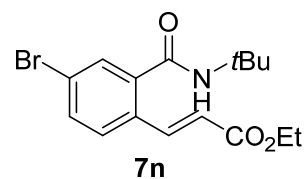
colorless liquid; IR (KBr)  $\nu$  3063, 2971, 1712, 1639, 1538, 1314, 1177, 1094, 1042, 977, 879, 764  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  1.33 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3 H), 1.49 (s, 9H), 4.26 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 5.55 (brs, 1H), 6.39



(d,  $J = 16.0$  Hz, 1H), 7.36-7.50 (m, 3H), 7.59 (s,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 7.98 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  14.4, 28.9, 52.4, 60.7, 120.8, 127.0, 127.7, 130.0, 130.1, 132.3, 138.7, 142.0, 166.6, 168.3; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{BrNNaO}_3^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 298.1414, found: 298.1423

**(E)-ethyl 3-(4-bromo-2-(tert-butylcarbamoyl)phenyl)acrylate**

**(7n):** a colorless liquid; IR (KBr)  $\nu$  3065, 2973, 1714, 1641, 1541, 1312, 1263, 1178, 1097, 1041, 976, 895, 816  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  1.31 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3 H), 1.47(s, 9H), 4.24 (q,  $J = 7.3$  Hz,

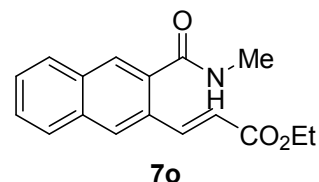


2H), 5.64 (brs, 1H), 6.35 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1H), 7.43 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 7.52 (dd,  $J = 2.3, 7.8$  Hz, 1H), 7.57 (s,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 7.85 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  14.4,

28.8, 52.7, 60.8, 121.3, 124.0, 128.5, 130.7, 131.2, 133.1, 140.0, 140.7, 166.3, 166.7; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $C_{16}H_{21}NNaO_3^+$   $[M+Na]^+$ : 376.0519, found: 376.0520

**(E)-ethyl 3-(3-(methylcarbamoyl)naphthalen-2-yl)acrylate**

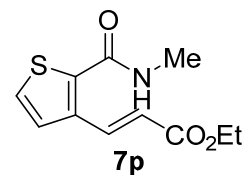
**(7o):** a colorless solid; IR (KBr)  $\nu$  2981, 1715, 1644, 1622, 1551, 1304, 1177, 1033, 976, 863, 758  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$  1.33 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3 H), 3.05 (d,  $J = 5.0$  Hz, 3H), 4.26 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 6.14 (brs, 1H), 6.44 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1H), 7.50-7.57



(m, 2H), 7.76-7.87 (m, 2H), 7.91 (s, 1H), 8.01 (s, 1H), 8.23 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1H);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$  14.5, 27.1, 60.7, 120.8, 127.6, 127.7, 127.8, 127.9, 128.2, 128.4, 130.4, 133.0, 133.6, 134.4, 142.5, 166.7, 169.5; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $C_{17}H_{17}NNaO_3^+$   $[M+Na]^+$ : 306.1101, found: 306.1105

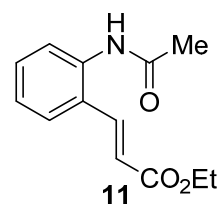
**(E)-ethyl 3-(2-(methylcarbamoyl)thiophen-3-yl)acrylate (7p):** a

colorless solid; IR (neat)  $\nu$  2979, 1707, 1632, 1536, 1244, 1178, 1037, 987, 867, 774  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$  1.33 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3 H), 3.01 (s, 3H), 4.26 (q,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 6.33 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1H), 5.84 (brs, 1H), 7.29 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1H), 7.33 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1H), 8.26 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1H);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$  14.5, 27.2, 60.8, 121.7, 127.0, 127.2, 136.4, 136.5, 138.6, 162.8, 162.9; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $C_{11}H_{13}NNaO_3S^+$   $[M+Na]^+$ : 262.0508, found: 262.0513



**(E)-ethyl 3-(2-acetamidophenyl)acrylate (11):** a colorless solid; IR

(KBr)  $\nu$  2978, 1712, 1659, 1537, 1455, 1302, 1270, 1045, 971, 764, 743  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$  1.33 (t,  $J = 7.6$  Hz, 3 H), 2.23 (s, 3H), 4.26 (q,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 6.39 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H), 7.20 (m, 1H), 7.29-7.43 (m, 2H), 7.54 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.70-7.90 (m, 2H);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 100



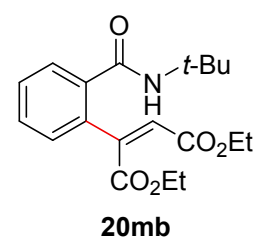
MHz)  $\delta$  14.4, 24.4, 60.9, 120.9, 125.3, 126.0, 127.3, 127.7, 130.9, 136.0, 139.4, 166.9, 169.0; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $C_{13}H_{15}NNaO_3^+$   $[M+Na]^+$ : 256.0944, found: 256.0936

### General Procedure of Cobalt(III)-catalyzed C-H Alkenylation with Alkynes (II-4)

To a dried screw-capped vial were added benzamide **3** (0.10 mmol), ethyl acrylate **4** (0.15 mmol), **2** (4.8 mg, 0.005 mmol), AgOTf (2.6 mg, 0.01 mmol), AgOAc (3.4 mg, 0.02 mmol) and 1,2-dichloroethane (50  $\mu$ l) under Ar atmosphere. The vial was capped and the mixture was heated at 50 °C for 15 h with stirring. After the mixture was cooled to room temperature, saturated EDTA·2Na aq. was added following dilution with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Organic layer was separated and aqueous layer was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (x 2). Combined organic layers were dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After filtration and evaporation, obtained crude mixture was purified by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc) to give a corresponding product **20**.

**Diethyl 2-(2-(tert-butylcarbamoyl)phenyl)maleate (20mb):** a colorless

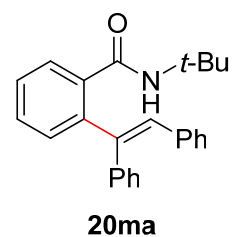
liquid; IR (neat)  $\nu$  3361, 3063, 2977, 2935, 1722, 1663, 1531, 1456, 1260, 1206, 1180, 1096, 1029, 881, 781 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  1.26 (t, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 1.33 (t, *J* = 6.9 Hz, 3 H), 1.36 (s, 9H), 4.21 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H), 4.33 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H), 6.06 (s, 1H), 6.28 (brs,



1H), 7.31 (dd, *J* = 1.7, 7.5 Hz, 1H), 7.35-7.42 (m, 2H), 7.48 (dd, *J* = 1.2, 6.9 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$  14.1, 14.2, 28.4, 52.1, 61.1, 62.3, 76.9, 77.2, 77.4, 124.1, 127.5, 129.2, 129.6, 129.7, 132.3, 137.8, 145.7, 164.6, 167.5, 167.9; HRMS (ESI): *m/z* calculated for C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>5</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup>: 370.1625, found: 370.1618

**(E)-N-(tert-butyl)-2-(1,2-diphenylvinyl)benzamide (20ma):** a colorless

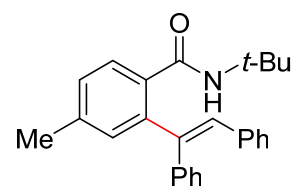
solid; IR (neat)  $\nu$  3309, 3056, 2968, 1652, 1597, 1541, 1520, 1507, 1456, 1363, 1310, 1221, 1075, 946, 759, 697 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  1.21 (s, 9H), 5.75 (brs, 1H), 6.75 (s, 1H), 7.08-7.25 (m, 11H), 7.32-7.37 (m,



2H), 7.55-7.58 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$  28.7, 51.6, 127.1, 127.7, 127.7, 128.2, 128.4, 128.5, 129.5, 129.6, 130.5, 131.0, 131.1, 137.3, 137.6, 139.8, 141.4, 142.2, 168.8; HRMS (ESI): *m/z* calculated for C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>NONa<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup>: 378.1828, found: 378.1837

**(E)-N-(tert-butyl)-2-(1,2-diphenylvinyl)-4-methylbenzamide**

**(20ma):** a colorless solid; IR (neat)  $\nu$  3246, 3055, 2968, 2925, 1652, 1627, 1542, 1456, 1392, 1363, 1327, 1226, 1076, 923, 885, 695  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  1.20 (s, 9H), 2.33 (s, 3H), 5.76 (brs, 1H), 6.73 (s, 1H), 7.04 (s, 1H), 7.08-7.22 (m, 11H), 7.49 (d,  $J = 8.1$  Hz,

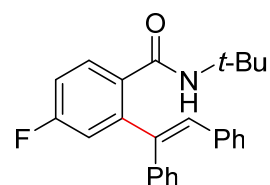


**20sa**

1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  21.3, 28.7, 51.5, 127.1, 127.6, 128.1, 128.3, 128.6, 129.5, 130.4, 130.8, 131.6, 134.8, 137.3, 139.7, 139.7, 141.6, 142.1, 168.7; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{NONa}^+$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$ : 392.1985, found: 392.1989

**(E)-N-(tert-butyl)-2-(1,2-diphenylvinyl)-4-fluorobenzamide (20ta):**

a colorless solid; IR (neat)  $\nu$  3290, 2971, 1636, 1541, 1488, 1456, 1393, 1363, 1262, 1223, 1189, 1092, 876, 695  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  1.20 (s, 9H), 5.71 (brs, 1H), 6.76 (s, 1H), 6.92 (dd,  $J = 2.9$ , 9.7 Hz, 1H), 7.01 (ddd,  $J = 2.9$ , 8.6, 8.6 Hz, 1H), 7.08-7.11 (m, 2H), 7.14-

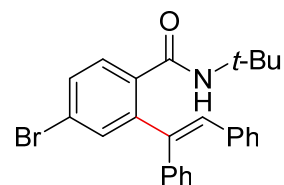


**20ta**

7.19 (m, 5H), 7.22-7.25 (m, 3H), 7.57 (dd,  $J = 5.7$ , 8.6 Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  28.7, 51.7, 114.5 ( $J = 20.3$  Hz), 117.8 ( $J = 21.5$  Hz), 127.4, 127.9, 128.2, 128.6, 129.5, 130.4, 130.6, 130.7, 131.7, 133.8 ( $J = 3.6$  Hz), 136.8, 139.2, 140.3, 144.8 ( $J = 7.2$  Hz), 163.0 ( $J = 248.0$  Hz), 167.8; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{FNONa}^+$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$ : 396.1734, found: 396.1742

**(E)-4-bromo-N-(tert-butyl)-2-(1,2-diphenylvinyl)benzamide**

**(20ua):** a colorless solid; IR (neat)  $\nu$  3272, 3057, 2969, 2972, 1634, 1583, 1541, 1393, 1364, 1321, 1222, 955, 880, 820, 704  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  1.19 (s, 9H), 5.70 (brs, 1H), 6.74 (s, 1H), 7.08-7.11 (m, 2H), 7.13-7.19 (m, 5H), 7.20-7.25 (m, 3H), 7.41-7.49 (m, 2H);

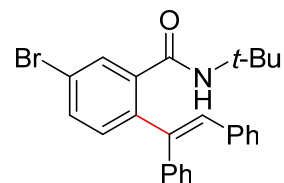


**20ua**

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  28.6, 51.8, 123.7, 127.4, 128.0, 128.6, 129.6, 130.1, 130.4, 130.7, 131.8, 133.7, 136.4, 136.8, 139.0, 140.2, 144.2, 167.7; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{BrNONa}^+$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$ : 456.0933, found: 456.0929

**(E)-5-bromo-N-(tert-butyl)-2-(1,2-diphenylvinyl)benzamide**

**(20na):** a colorless solid; IR (neat)  $\nu$  2924, 2853, 1733, 1457, 1276, 1122, 1075, 743  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  1.20 (s, 9H), 5.66 (brs, 1H), 6.74 (s, 1H), 7.07-7.11 (m, 3H), 7.14-7.17 (m, 5H), 7.20-7.24 (m, 3H), 7.47 (dd,  $J = 2.3, 8.0$  Hz, 1H) 7.68 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$

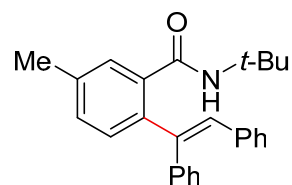


**20na**

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  28.6, 51.9, 121.6, 127.4, 127.9, 128.2, 128.5, 129.5, 130.5, 131.4, 131.4, 132.6, 132.7, 137.0, 139.3, 139.4, 140.3, 141.2, 167.2; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{BrNONa}^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 456.0933, found: 456.0929

**(E)-N-(tert-butyl)-2-(1,2-diphenylvinyl)-5-methylbenzamide (20va):** a colorless solid; IR

(neat)  $\nu$  3285, 2968, 1653, 1635, 1540, 1456, 1363, 1222, 1074, 818, 775, 760, 695  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  1.20 (s, 9H), 2.38 (s, 3H), 5.72 (brs, 1H), 6.73 (s, 1H), 7.08-7.12 (m, 3H), 7.12-7.19 (m, 6H), 7.19-7.23 (m, 3H), 7.40 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  21.1, 28.7, 51.6, 127.0, 127.6, 128.2, 128.4, 129.1, 129.5, 130.3,



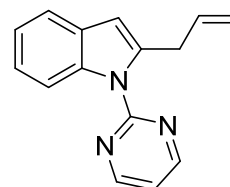
**20va**

130.5, 130.7, 131.1, 137.3, 137.4, 137.6, 139.3, 139.9, 141.3, 168.9; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{NONa}^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 392.1985, found: 392.1995

### General Procedure of Cp\*Co<sup>III</sup>-Catalyzed C-H Alkylation with Allyl Alcohols (III-2)

To a dried screw-capped vial were added Cp\*Co(CO)I<sub>2</sub> (2.4 mg, 5 μmol), AgOTf (2.6 mg, 10 μmol), AgOAc (1.7 mg, 10 μmol), indoles **12** (0.10 mmol), and 1,2-dichloroethane (1.0 mL) under Ar atmosphere. Allyl alcohol **23** (0.15 mmol) was then added to the vial. The vial was capped and the mixture was heated at 60 °C for 8 h with stirring. After the mixture was cooled to room temperature, saturated EDTA·2Na aq. was added, and the mixture was diluted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was separated, and aqueous layer was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (x 2). Combined organic layers were dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After filtration and evaporation, the crude residue was purified by silica gel column chromatography (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane) to give a corresponding product **24**.

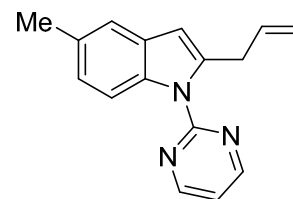
**2-Allyl-1-(pyrimidin-2-yl)-1H-indole (24aa)**: a colorless solid; IR (neat)  $\nu$  2925, 1574, 1562, 1454, 1428, 1348, 10991, 912, 802, 745 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  3.98 (dd, *J* = 0.9, 6.9 Hz, 2 H), 5.00-5.12 (m, 2H), 6.01 (ddt, *J* = 6.9, 10.2, 16.9 Hz, 1H), 6.49 (s, 1H), 7.13 (t, *J* = 5.0 Hz, 1H), 7.19-7.23 (m, 2H), 8.26 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.78 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H); <sup>13</sup>C



**24aa**

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  34.2, 106.6, 113.9, 116.5, 117.2, 119.9, 121.9, 122.8, 129.3, 135.7, 137.2, 139.9, 158.2, 158.3; HRMS (ESI): *m/z* calculated for C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup>: 258.1002, found: 258.1006

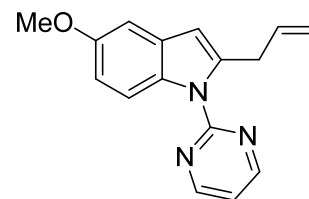
**2-Allyl-5-methyl-1-(pyrimidin-2-yl)-1H-indole (24ca)**: a colorless solid; IR (neat)  $\nu$  2916, 1579, 1558, 1429, 1334, 1092, 923, 806 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  2.45 (s, 3H), 3.97 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H), 5.01-5.10 (m, 2H), 6.01 (ddt, *J* = 6.1, 10.4, 17.4 Hz, 1H), 6.42 (s, 1H), 7.04-7.12 (m, 2H), 7.33 (s, 1H), 8.18 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.76 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  21.5, 34.3, 106.4, 113.8, 116.4, 116.9, 119.8, 124.2, 129.6, 131.3, 135.5, 135.9, 139.9, 158.1, 158.4; HRMS (ESI): *m/z* calculated for C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup>: 272.1158, found: 272.1145



**24ca**

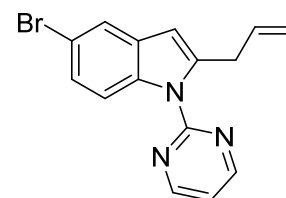


**2-Allyl-5-methoxy-1-(pyrimidin-2-yl)-1H-indol (24da):** a yellow solid; IR (neat)  $\nu$  2932, 1576, 1561, 1475, 1429, 1339, 1206, 1172, 1117, 1093, 917, 802  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  3.86 (s, 3H), 3.97 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 5.00-5.12 (m, 2H), 6.00 (ddt,  $J = 6.4, 10.5, 17.4$  Hz, 1H), 6.43 (s, 1H), 6.86 (dd,  $J = 2.8, 9.2$  Hz, 2H), 7.01 (d,  $J = 2.8$  Hz, 1H), 7.10 (t,  $J = 5.0$  Hz, 1H), 8.23 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H), 8.75 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  34.5, 55.8, 102.4, 106.4, 106.6, 111.7, 115.1, 116.5, 116.9, 130.1, 132.1, 135.8, 140.6, 155.5, 158.1, 158.3; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{NaO}^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 288.1107, found: 288.1113



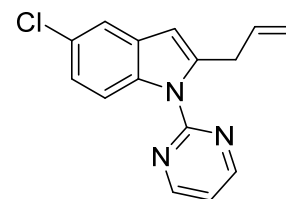
**24da**

**2-Allyl-5-bromo-1-(pyrimidin-2-yl)-1H-indole (24ea):** a colorless solid; IR (neat)  $\nu$  1642, 1575, 1560, 1426, 1334, 1287, 1197, 1093, 919, 801  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  3.95 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 4.99-5.10 (m, 2H), 5.97 (ddt,  $J = 6.3, 10.5, 17.4$  Hz, 1H), 6.42 (s, 1H), 7.16 (t,  $J = 5.0$  Hz, 1H), 7.30 (dd,  $J = 1.8, 9.2$  Hz, 1H), 7.65 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 8.15 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H), 8.78 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  34.2, 105.8, 115.1, 115.6, 116.9, 117.5, 122.4, 125.5, 131.1, 135.3, 135.9, 141.3, 158.1, 158.3; HRMS (DART):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BrN}_3^+$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 314.0287, found: 314.0290



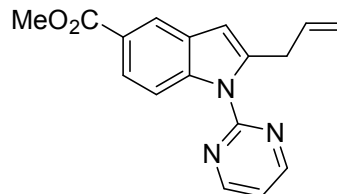
**24ea**

**2-Allyl-5-chloro-1-(pyrimidin-2-yl)-1H-indole (24fa):** a colorless solid; IR (neat)  $\nu$  2925, 1642, 1574, 1560, 1427, 1335, 1287, 1093, 921, 802  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  3.95 (d,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 5.02-5.10 (m, 2H), 5.98 (ddt,  $J = 6.9, 10.5, 17.4$  Hz, 1H), 6.43 (s, 1H), 7.13-7.19 (m, 2H), 7.49 (s, 1H), 8.20 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H), 8.77 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  34.3, 106.0, 115.2, 116.9, 117.5, 119.4, 122.8, 127.4, 130.5, 135.3, 135.5, 141.4, 158.1, 158.3; HRMS (DART):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_3^+$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 270.0793, found: 270.0795



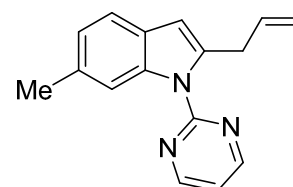
**24fa**

**Methyl 2-allyl-1-(pyrimidin-2-yl)-1H-indole-5-carboxylate (24ga):** a colorless solid; IR (neat)  $\nu$  2948, 1713, 1562, 1448, 1427, 1355, 1305, 1288, 1245, 1150, 1088, 915, 805, 768  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  3.93 (s, 3H), 3.95 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 5.02-5.09 (m, 2H), 5.96 (ddt,  $J = 6.4, 10.6, 17.4$  Hz, 1H), 6.56 (s, 1H), 7.20 (t,  $J = 5.0$  Hz, 1H), 7.92 (dd,  $J = 1.8, 8.7$  Hz, 2H), 8.22 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 8.27 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 8.81 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  34.0, 52.0, 107.0, 113.5, 117.0, 117.9, 122.4, 123.8, 124.2, 129.0, 135.2, 139.8, 141.4, 158.0, 158.4, 168.1; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{NaO}_2^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 316.1056, found: 316.1051



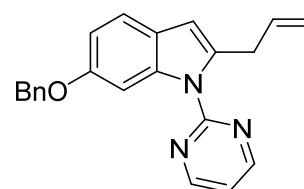
**24ga**

**2-Allyl-6-methyl-1-(pyrimidin-2-yl)-1H-indole (24ha):** a colorless solid; IR (neat)  $\nu$  2922, 1563, 1428, 1346, 1201, 1093, 918, 814  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  2.49 (s, 3H), 3.94 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 4.99-5.08 (m, 2H), 5.99 (ddt,  $J = 6.4, 10.6, 17.4$  Hz, 1H), 6.45 (s, 1H), 7.03 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 7.13 (t,  $J = 5.0$  Hz, 1H), 7.43 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 8.06 (s, 1H), 8.79 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  22.1, 34.1, 106.4, 113.8, 116.4, 117.1, 119.6, 119.6, 123.4, 127.1, 132.6, 135.8, 137.5, 139.4, 158.2, 158.3; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Na}^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 272.1158, found: 272.1160



**24ha**

**2-Allyl-6-(benzyloxy)-1-(pyrimidin-2-yl)-1H-indole (24ia):** a colorless solid; IR (neat)  $\nu$  3034, 2924, 1616, 1559, 1484, 1429, 1267, 1167, 1039, 917, 809, 735, 696  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  3.95 (dd,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 4.99-5.09 (m, 2H), 5.13 (s, 2H), 5.81 (ddt,  $J = 6.9, 10.5, 17.4$  Hz, 1H), 6.43 (s, 1H), 6.93 (dd,  $J = 1.8, 8.7$  Hz, 1H), 7.12 (t,  $J = 5.0$  Hz, 2H), 7.30-7.38 (m, 1H), 7.36-7.42 (m, 3H), 7.45-7.51 (m, 2H), 8.76 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  34.3, 70.9, 100.5, 104.5, 106.4, 111.3, 116.4, 117.0, 123.7, 127.8, 127.9, 128.6, 135.9, 137.7, 137.9, 139.0, 156.1, 158.1, 158.4; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{NaO}^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 364.1420, found: 364.1411

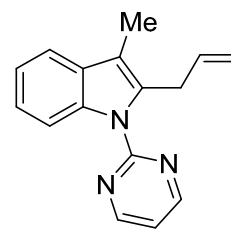


**24ia**

**2-Allyl-3-methyl-1-(pyrimidin-2-yl)-1H-indole (24ja):** a colorless solid;

IR (neat)  $\nu$  3046, 2918, 1560, 1456, 1428, 1343, 1199, 1092, 912, 803, 744  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  2.36 (s, 3H), 4.03 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 4.86-4.94 (m, 2H), 5.86-5.99 (m, 1H), 7.11 (t,  $J = 5.0$  Hz, 1H), 7.23-7.30 (m, 2H), 7.56 (d,  $J = 1.8, 6.8$  Hz, 1H), 8.27 (dd,  $J = 1.4, 7.3$  Hz, 1H), 8.78 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  8.9, 30.6, 113.7, 113.9,

115.1, 116.9, 118.2, 121.6, 123.0, 130.5, 134.2, 136.1, 136.4, 158.2, 158.3; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Na}^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 272.1158, found: 272.1157

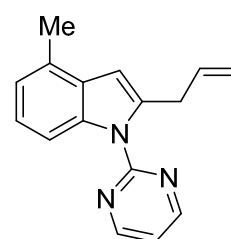


**24ja**

**2-Allyl-4-methyl-1-(pyrimidin-2-yl)-1H-indole (24ka):** a colorless solid;

IR (neat)  $\nu$  2918, 1566, 1434, 1348, 1204, 1158, 1089, 990, 916, 802, 769, 741  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  2.55 (s, 3H), 3.98 (d,  $J = 6.0$  Hz, 2H), 5.03-5.10 (m, 2H), 6.02 (ddt,  $J = 6.0, 10.5, 17.4$  Hz, 1H), 6.53 (s, 1H), 7.00 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1H), 7.11-7.17 (m, 2H), 8.09 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 8.78 (d,  $J = 4.6$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  18.7, 34.2, 105.0,

111.4, 116.5, 117.2, 122.3, 122.9, 128.9, 129.3, 135.8, 136.9, 139.2, 158.2, 158.4; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Na}^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 272.1158, found: 272.1157

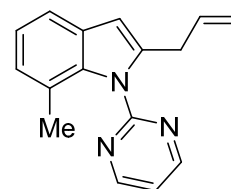


**24ka**

**2-Allyl-7-methyl-1-(pyrimidin-2-yl)-1H-indole (24la):** a colorless solid;

IR (neat)  $\nu$  3045, 2927, 1561, 1422, 1348, 1226, 1082, 914, 815, 742  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  1.97 (s, 3H), 3.55 (d,  $J = 5.5$  Hz, 2H), 4.85-4.94 (m, 2H), 5.84 (ddt,  $J = 5.5, 10.5, 17.0$  Hz, 1H), 6.45 (s, 1H), 6.96 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.08 (t,  $J = 5.0$  Hz, 1H), 7.29 (dd,  $J = 7.5, 7.5$  Hz, 1H), 7.44

(d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 8.84 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  20.2, 32.3, 104.2, 116.5, 118.2, 119.2, 121.4, 121.8, 125.2, 129.6, 134.7, 136.7, 139.8, 158.4, 158.9; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Na}^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 272.1158, found: 272.1157

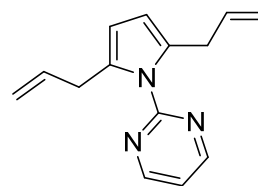


**24la**

**2-(2,5-Diallyl-1H-pyrrol-1-yl)pyrimidine (24ma):** a colorless oil; IR

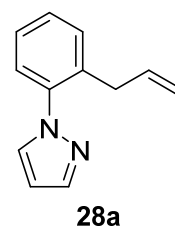
(neat)  $\nu$  3005, 1640, 1571, 1432, 1092, 916, 817, 759  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  3.56 (d,  $J = 6.9$  Hz, 4H), 4.78-4.85 (m, 4H), 5.98 (s, 2H), 7.18 (t,  $J = 5.2$  Hz, 1H), 8.76 (d,  $J = 5.2$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  32.6, 108.7, 115.5, 118.4, 132.5, 136.3, 158.2,

158.3; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Na}^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 248.1158, found: 248.1155

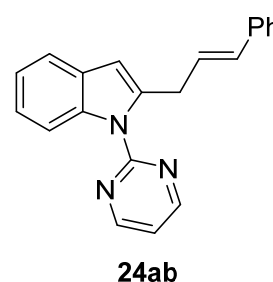


**24ma**

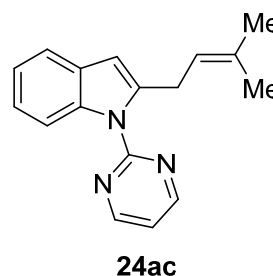
**1-(2-allylphenyl)-1H-pyrazole (28a):** a colorless oil; IR (neat)  $\nu$  3076, 2978, 1637, 1517, 1498, 1394, 1328, 1044, 939, 916, 756  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  3.33 (d,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 4.91-5.04 (m, 2H), 5.84 (ddt,  $J = 6.3, 10.3, 17.2$  Hz, 1H), 6.42 (brs, 1H), 7.29-7.40 (m, 4H), 7.60 (m, 1H), 7.72 (brs, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  35.7, 106.3, 116.4, 126.7, 127.2, 128.8, 130.8, 130.9, 135.9, 136.7, 139.9, 140.5; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Na}^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 207.0893, found: 207.0884



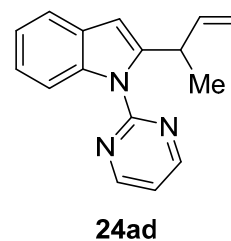
**2-Cinnamyl-1-(pyrimidin-2-yl)-1H-indole (24ab):** a colorless solid; IR (neat)  $\nu$  3025, 1574, 1561, 1454, 1428, 1348, 1205, 967, 803, 744, 695  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  4.12 (d,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 6.38 (dt,  $J = 6.3, 16.1$  Hz, 1H), 6.44 (d,  $J = 16.1$  Hz, 1H), 6.55 (s, 1H), 7.12-7.34 (m, 8H), 7.54 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 8.29 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H) 8.80 (d,  $J = 4.6$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  33.4, 106.8, 114.0, 117.2, 120.0, 122.0, 122.9, 126.3, 127.3, 127.5, 128.6, 129.4, 131.8, 137.3, 137.6, 140.0, 158.3, 158.4; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Na}^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 334.1315 found: 334.1316



**2-(3-Methylbut-2-en-1-yl)-1-(pyrimidin-2-yl)-1H-indole (24ac):** a yellow oil; IR (neat)  $\nu$  3046, 2971, 2924, 1574, 1562, 1455, 1428, 1348, 1205, 1095, 802, 745  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  1.68 (s, 3H), 1.75 (s, 3H), 3.87 (d,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 5.33 (t,  $J = 6.9$  Hz, 1H), 6.46 (s, 1H), 7.10-7.24 (m, 3H), 7.52 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 8.23 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 8.79 (d,  $J = 4.0$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Na}^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 286.1315, found: 286.1319



**2-(But-3-en-2-yl)-1-(pyrimidin-2-yl)-1H-indole (24ad):** a colorless oil; IR (neat)  $\nu$  2965, 2930, 1654, 1561, 1454, 1425, 1265, 1093, 917, 800, 739  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  1.42 (d,  $J = 7.3$  Hz, 3H), 4.66 (dq,  $J = 7.3, 7.3$  Hz, 1H), 4.78-4.86 (m, 2H), 5.91 (ddd,  $J = 7.3, 10.5, 17.4$  Hz, 1H), 6.54 (s, 1H), 7.15-7.22 (m, 3H), 7.56 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 8.24 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H) 8.81 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  19.8, 35.8, 104.5, 113.1, 113.5, 117.6, 120.1, 121.8, 122.8, 129.1, 137.5, 142.1, 144.8, 158.3, 158.4; HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Na}^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 272.1158, found: 272.1161



**Computational Details.** All the density functional theory (DFT) calculations were carried out with the *Gaussian 09* program package.<sup>S1</sup> Geometry optimization and analytical vibrational frequency analysis were performed by the restricted and unrestricted Kohn–Sham DFT method using the B3LYP hybrid functional.<sup>S2</sup> Pople’s 6-311G\*\* basis set<sup>S3</sup> for C, N, O, and H atoms and the (14s9p5d)/[9s5p3d] basis set of Wachters–Hay<sup>S4,S5</sup> with one polarization f-function ( $\alpha = 1.17$ ) for Co atom were used for the Gaussian basis functions. The electronic energies of each structure were calculated by using the B3LYP functional with the D3 dispersion corrections (B3LYP-D3).<sup>S6</sup>

**Results and Discussion of DFT Calculations.** For the model reaction between *N*-pyrimidin-2-yl indole **12a** and allyl alcohol **23a** catalyzed by [CpCo(III)(OAc)]<sup>+</sup>, we examined the reaction pathway after the C–H bond metalation step. For the analysis of [CpCo(III)(OAc)]<sup>+</sup>-catalyzed C–H bond metalation, see our previous work.<sup>S7</sup> The Gibbs free energy diagrams are shown in Figure S1, and the energies of each structure are listed in Table S1. The [CpCo(III)(OAc)]<sup>+</sup>-catalyzed C–H bond metalation of *N*-pyrimidin-2-yl indole **1a** with [CpCo(III)(OAc)]<sup>+</sup> provides the complex **1A** or **3A**.<sup>S7</sup> The free energy of the singlet-state complex **1A** is more stable than that of the triplet-state complex **3A** by 5.8 kcal/mol. In the singlet state, the substitution between AcOH in **1A** and allyl alcohol gives the oxygen-coordinated complex **1C** or the  $\pi$ -coordinated complex **1D**. In **1C**, the S<sub>N</sub>2’ concerted substitution occurs via the six-membered cyclic transition state **1TS<sub>C-I</sub>**. The activation free-energy activation is 36.4 kcal/mol, which is too high. On the other hand, the insertion of the Co–C bond to the C=C bond in allyl alcohol proceeds from **1D** to **1E** via the transition state **1TS<sub>D-E</sub>**. The relative energy of **1TS<sub>D-E</sub>** (15.9 kcal/mol) is much lower than that of **1TS<sub>C-I</sub>** (40.3 kcal/mol). Thus, the Co–C bond insertion is more favorable in comparison with the S<sub>N</sub>2’ substitution. The interaction between Co atom and the C2 atom, which exists in **1E** (the Co–C distance is 2.18 Å), is vanished through two pathways (**1E** → **1TS<sub>E-J</sub>** → **1J** → **1TS<sub>J-K</sub>** → **1K** → **1TS<sub>K-L</sub>** → **1L** or **1E** → **1TS<sub>E-F</sub>** → **1F**). The Co atom interacts with the  $\beta$ -hydrogen atom in allyl alcohol through the former pathway (from **1E** to **1L**), while the Co atom interacts with the oxygen atom of the OH group via the latter pathway (from **1E** to **1F**). The relative energies of transition states in the former pathway, **1TS<sub>J-K</sub>** and **1TS<sub>K-L</sub>** (24.9 and 23.7 kcal/mol), are higher than that of the transition state in the latter one, **1TS<sub>E-F</sub>** (18.2 kcal/mol). Therefore, the latter pathway (from **1E** to **1F**) is more favorable. The complex **1F** is easily converted to the complex **1G**, in which the direction of the proton in the OH group is different from that in **1F**. As shown in Figure S2, either the  $\beta$ -hydroxide elimination or  $\beta$ -hydride

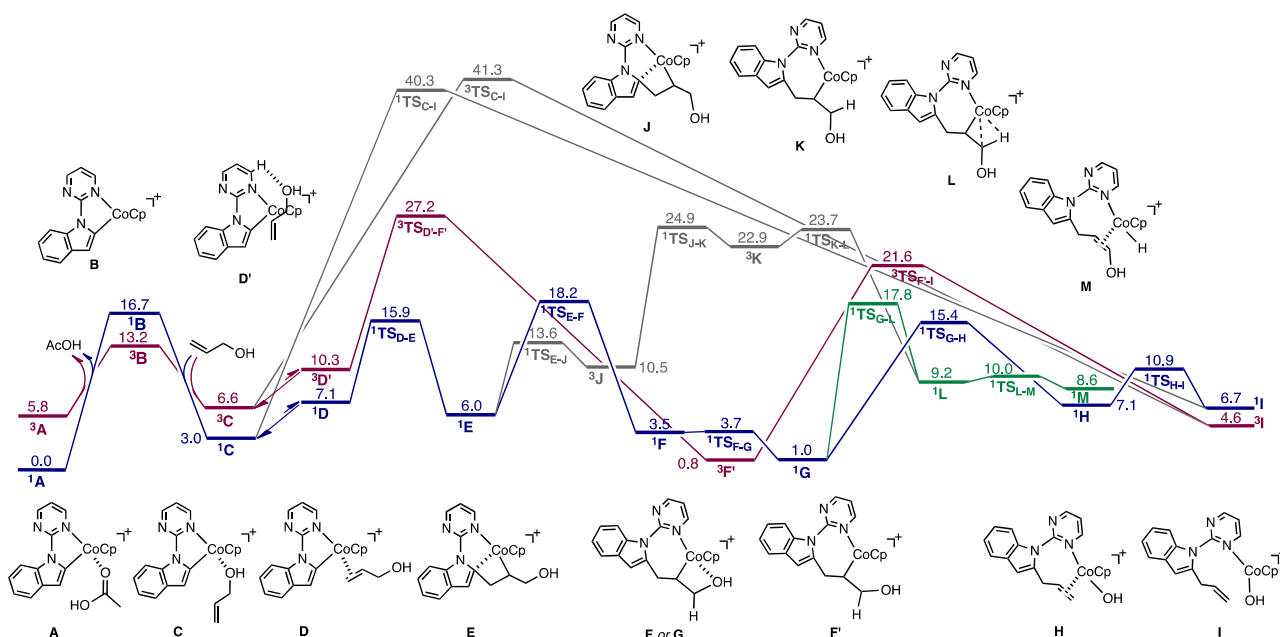
elimination occurs from the complex  ${}^1\mathbf{F}$  or  ${}^1\mathbf{G}$ . The transition state  ${}^1\mathbf{TS}_{\mathbf{G-H}}$ , which leads to the  $\beta$ -hydroxide elimination, has the lowest free energy among five transition states taken into account shown in Figure S2. Thus, the  $\beta$ -hydroxide elimination (the blue line in Figure S1 and Figure S2; 15.4 kcal/mol) is more favorable to the  $\beta$ -hydride elimination (the green line in Figure S1 and Figure S2; 17.8 kcal/mol).

We also examined the triplet-state pathways. The relative free energy of the transition state of the  $\text{S}_{\text{N}}2'$  substitution,  ${}^3\mathbf{TS}_{\mathbf{C-I}}$ , is also high (41.3 kcal/mol). The  $\pi$ -coordinated complex in the triplet-state, which corresponds to  ${}^1\mathbf{D}$  in the singlet-state, was not found in the present study. Alternatively, we optimized the complex  ${}^3\mathbf{D}'$ , in which the oxygen atom in allyl alcohol is interacted with the pyrimidyl hydrogen atom. For the triplet-state Co–C bond insertion followed by the  $\beta$ -hydroxide elimination ( ${}^3\mathbf{D}' \rightarrow {}^3\mathbf{TS}_{\mathbf{D'-F'}} \rightarrow {}^3\mathbf{F}' \rightarrow {}^3\mathbf{TS}_{\mathbf{F'-I}} \rightarrow {}^3\mathbf{I}$ ), the relative free energies of the transition states,  ${}^3\mathbf{TS}_{\mathbf{D'-F'}}$  and  ${}^3\mathbf{TS}_{\mathbf{F'-I}}$ , are 27.2 and 21.6 kcal/mol, respectively, which are higher than those in the singlet-state pathway. As a result, the triplet-state pathway is unfavorable.

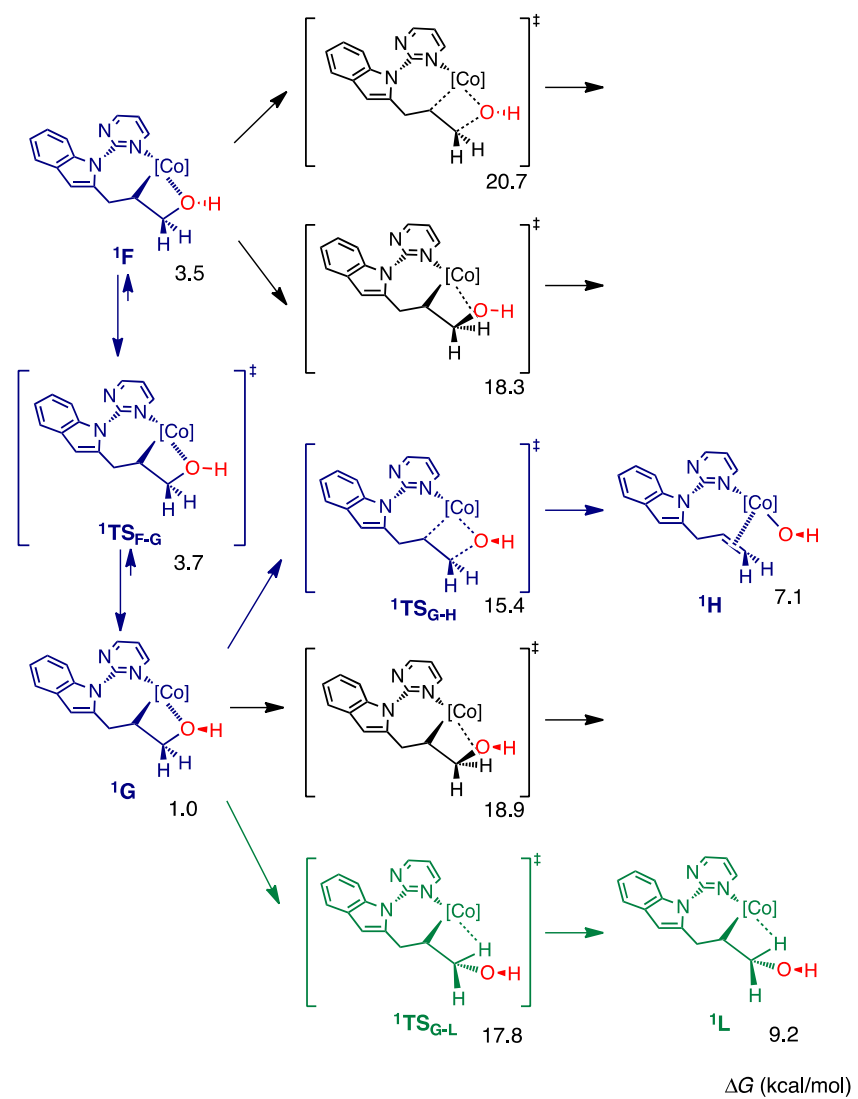
## References

- (S1) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision D.01* Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- (S2) (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Becke, A. D.; Roussel, M. R. *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 3761. (c) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785. (d) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frish, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- (S3) Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, 1986.

- (S4) Wachters, A. J. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033.  
 (S5) Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377.  
 (S6) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.  
 (S7) Ikemoto, H.; Yoshino, T.; Sakata, K.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5424.



**Figure S1.** Relative Gibbs free-energy diagram (298.15 K) for the reaction pathway following the C–H bond metalation (kcal/mol).



**Figure S2.** The transition states of  $\beta$ -hydroxide and  $\beta$ -hydride eliminations from the complexes  $^1\mathbf{F}$  and  $^1\mathbf{G}$ .



**Table S1.** Total energies  $E$  and Gibbs free energies  $G$  at 298.15K (hartree)

	B3LYP		B3LYP-D3//B3LYP	
	$E$	$thermal$ $free\ term$	$E$	$G$
<sup>1</sup> A	-2431.817390	0.275040	-2431.869034	-2431.593994
CH <sub>3</sub> COOH	-229.156428	0.034567	-229.159427	-229.124860
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> OH	-193.173709	0.057346	-193.177935	-193.120589
<sup>1</sup> B	-2202.623925	0.217414	-2202.659970	-2202.442556
<sup>1</sup> C	-2395.825166	0.297417	-2395.882366	-2395.584949
<sup>1</sup> D	-2395.819085	0.301957	-2395.880394	-2395.578437
<sup>1</sup> E	-2395.822783	0.302904	-2395.883061	-2395.580157
<sup>1</sup> F	-2395.827941	0.304238	-2395.888373	-2395.584135
<sup>1</sup> G	-2395.832453	0.305255	-2395.893364	-2395.588109
<sup>1</sup> H	-2395.815149	0.301313	-2395.879757	-2395.578444
<sup>1</sup> I	-2395.815446	0.296858	-2395.875970	-2395.579112
<sup>1</sup> J	-2395.815875	0.301881	-2395.874856	-2395.572975
<sup>1</sup> K	-2395.795019	0.299904	-2395.853167	-2395.553263
<sup>1</sup> L	-2395.817045	0.302509	-2395.877519	-2395.575010
<sup>1</sup> M	-2395.815446	0.300944	-2395.876932	-2395.575988
<sup>1</sup> TS <sub>C-I</sub>	-2395.762046	0.297978	-2395.823410	-2395.525432
<sup>1</sup> TS <sub>D-E</sub>	-2395.806921	0.303266	-2395.867604	-2395.564338
<sup>1</sup> TS <sub>E-F</sub>	-2395.803614	0.301386	-2395.862151	-2395.560765
<sup>1</sup> TS <sub>F-G</sub>	-2395.827086	0.304008	-2395.887850	-2395.583842
<sup>1</sup> TS <sub>G-H</sub>	-2395.804092	0.301892	-2395.867068	-2395.565176
<sup>1</sup> TS <sub>H-I</sub>	-2395.809632	0.298857	-2395.871164	-2395.572307
<sup>1</sup> TS <sub>G-L</sub>	-2395.804174	0.302015	-2395.863367	-2395.561352
<sup>1</sup> TS <sub>L-M</sub>	-2395.813438	0.300602	-2395.874463	-2395.573861
<sup>1</sup> TS <sub>E-J</sub>	-2395.812575	0.303483	-2395.871515	-2395.568032
<sup>1</sup> TS <sub>J-K</sub>	-2395.793366	0.300384	-2395.850405	-2395.550021
<sup>1</sup> TS <sub>K-L</sub>	-2395.794914	0.301083	-2395.853033	-2395.551950
<sup>3</sup> A	-2431.804501	0.268873	-2431.853607	-2431.584734
<sup>3</sup> B	-2202.627127	0.213963	-2202.661988	-2202.448025

---

<sup>3</sup> C	-2395.818625	0.291693	-2395.870832	-2395.579139
<sup>3</sup> D'	-2395.817869	0.289293	-2395.862578	-2395.573285
<sup>3</sup> F'	-2395.830454	0.298568	-2395.886962	-2395.588394
<sup>3</sup> I	-2395.816656	0.296186	-2395.878529	-2395.582343
<sup>3</sup> TS <sub>C-I</sub>	-2395.757031	0.292449	-2395.816352	-2395.523903
<sup>3</sup> TS <sub>D'-F'</sub>	-2395.785368	0.297268	-2395.843603	-2395.546335
<sup>3</sup> TS <sub>F'-I</sub>	-2395.792142	0.297177	-2395.852489	-2395.555312

---

Cartesian coordinates of stationary points are given below:

<sup>1</sup>A (NIMAG=0)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.443351	-0.320156	-0.471067
2	6	0	-1.890791	-0.144536	-2.475144
3	6	0	-3.090808	0.212483	-1.765106
4	6	0	-1.604764	-1.506682	-2.182092
5	6	0	-3.473698	-0.879455	-0.984727
6	6	0	-2.529011	-1.944227	-1.204873
7	1	0	-1.345047	0.482796	-3.162850
8	1	0	-3.577345	1.175846	-1.795669
9	1	0	-0.772652	-2.070309	-2.571230
10	1	0	-4.290541	-0.902721	-0.279027
11	1	0	-2.557644	-2.920534	-0.745869
12	7	0	-0.788212	1.490548	-0.082174
13	6	0	0.570114	1.602898	-0.017378
14	6	0	-1.506215	2.597126	0.163017
15	7	0	1.231855	2.731889	0.215887
16	6	0	-0.895495	3.810514	0.426134
17	6	0	0.500090	3.822952	0.425847
18	1	0	-2.583247	2.491958	0.145035
19	1	0	-1.476032	4.701863	0.616347
20	1	0	1.052039	4.739915	0.606739
21	7	0	1.215620	0.418614	-0.203706
22	6	0	0.426017	-0.744922	-0.388745
23	6	0	2.585312	0.084293	-0.198314
24	6	0	1.285554	-1.802478	-0.503630
25	6	0	2.647335	-1.315408	-0.381284
26	6	0	3.723022	0.870988	-0.049085
27	6	0	3.893091	-1.948168	-0.420386
28	6	0	4.950837	0.215508	-0.093808

29	6	0	5.036680	-1.171862	-0.277332
30	1	0	1.005305	-2.831073	-0.680750
31	1	0	3.652882	1.939145	0.091828
32	1	0	3.965034	-3.020207	-0.561200
33	1	0	5.860082	0.794388	0.014642
34	1	0	6.011331	-1.643815	-0.307447
35	8	0	-1.838553	-0.555377	1.459921
36	6	0	-1.301057	-1.129465	2.418861
37	8	0	-0.155994	-1.757260	2.348339
38	6	0	-1.934379	-1.148768	3.772962
39	1	0	-2.061430	-2.183608	4.098753
40	1	0	-1.264630	-0.666699	4.489223
41	1	0	-2.893224	-0.637669	3.752100
42	1	0	0.236133	-1.676051	1.442548

-----

CH<sub>3</sub>COOH (NIMAG=0)

-----

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.157229	0.000000
2	8	0	0.187529	1.345827	0.000000
3	8	0	-1.243976	-0.384805	0.000000
4	6	0	1.062427	-0.909236	0.000000
5	1	0	2.044542	-0.442632	0.000000
6	1	0	0.948805	-1.545977	0.880133
7	1	0	0.948805	-1.545977	-0.880133
8	1	0	-1.865135	0.358451	0.000000

-----

CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>OH (NIMAG=0)

-----

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.505761	-0.532002	-0.000016
2	6	0	0.783494	0.581808	0.000053
3	1	0	1.029158	-1.504274	-0.000129
4	1	0	2.589100	-0.499650	0.000046
5	1	0	1.270424	1.554796	0.000186
6	6	0	-0.714408	0.632968	-0.000068
7	1	0	-1.047631	1.200443	-0.884503
8	1	0	-1.047753	1.200592	0.884220
9	8	0	-1.253826	-0.680024	0.000001
10	1	0	-2.211763	-0.608360	0.000361

**<sup>1</sup>B (NIMAG=0)**

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.587797	-0.528609	-0.049511
2	6	0	-2.340623	-2.330435	0.543929
3	6	0	-2.588791	-2.133600	-0.833084
4	6	0	-2.979151	-1.264235	1.255989
5	6	0	-3.412899	-0.962657	-0.973309
6	6	0	-3.669727	-0.449826	0.312642
7	1	0	-1.738105	-3.108662	0.984599
8	1	0	-2.205850	-2.733675	-1.644383
9	1	0	-2.929413	-1.098782	2.321963
10	1	0	-3.740761	-0.535605	-1.909610
11	1	0	-4.239550	0.436416	0.546525
12	6	0	0.233584	-0.875151	-0.021744
13	6	0	1.125126	-1.941411	-0.042238
14	7	0	1.021551	0.296657	0.017668
15	6	0	2.461264	-1.441972	-0.024528

16	6	0	2.388879	-0.021634	0.016131
17	6	0	3.716913	-2.072735	-0.038625
18	6	0	3.521451	0.777329	0.041970
19	6	0	4.853043	-1.281144	-0.011390
20	6	0	4.753200	0.120385	0.028113
21	1	0	0.848600	-2.985108	-0.071683
22	1	0	3.789924	-3.153190	-0.069979
23	1	0	3.451150	1.854404	0.071728
24	1	0	5.832813	-1.742172	-0.020772
25	1	0	5.660384	0.712518	0.048811
26	6	0	0.360115	1.486545	0.010000
27	7	0	-1.000399	1.327009	-0.029861
28	7	0	1.001853	2.647453	0.034149
29	6	0	0.250266	3.745107	0.010864
30	6	0	-1.145727	3.704891	-0.039894
31	6	0	-1.735534	2.456674	-0.058815
32	1	0	-2.809713	2.335047	-0.099118
33	1	0	0.783009	4.690338	0.032478
34	1	0	-1.741319	4.606305	-0.063512

-----

<sup>13</sup>C (NIMAG=0)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.589359	-0.604395	-0.033379
2	6	0	-2.230377	-1.394380	-1.812245
3	6	0	-3.346939	-0.657260	-1.285866
4	6	0	-1.954314	-2.463973	-0.910384
5	6	0	-3.677388	-1.196346	-0.041448
6	6	0	-2.788106	-2.304219	0.215807
7	1	0	-1.741243	-1.221620	-2.758197
8	1	0	-3.805944	0.202826	-1.749960
9	1	0	-1.180687	-3.204250	-1.031680

10	1	0	-4.447413	-0.831767	0.623206
11	1	0	-2.793109	-2.935120	1.092123
12	6	0	0.272385	-1.018484	-0.002681
13	6	0	1.123057	-2.032720	0.315837
14	7	0	1.055007	0.062200	-0.485187
15	6	0	2.483006	-1.597142	0.055237
16	6	0	2.422953	-0.279290	-0.453178
17	6	0	3.727815	-2.215141	0.204220
18	6	0	3.558077	0.439128	-0.812428
19	6	0	4.870282	-1.508004	-0.153868
20	6	0	4.785416	-0.201490	-0.653750
21	1	0	0.842728	-3.002263	0.700037
22	1	0	3.800527	-3.225589	0.589190
23	1	0	3.486773	1.444281	-1.200727
24	1	0	5.842979	-1.973060	-0.047059
25	1	0	5.692554	0.323732	-0.927461
26	6	0	0.416992	1.223700	-0.777351
27	7	0	-0.934130	1.152391	-0.591778
28	7	0	1.073478	2.306770	-1.185678
29	6	0	-1.639902	2.276355	-0.786956
30	6	0	0.349150	3.400642	-1.398738
31	6	0	-1.032180	3.448551	-1.198282
32	1	0	-2.705429	2.219682	-0.604723
33	1	0	0.894835	4.275229	-1.739096
34	1	0	-1.603603	4.351211	-1.360450
35	8	0	-1.663507	0.033736	1.916827
36	6	0	-0.539559	0.289481	2.847277
37	1	0	-0.894582	-0.008284	3.837754
38	1	0	0.288876	-0.355511	2.556921
39	6	0	-0.165419	1.733402	2.828346
40	1	0	-0.963699	2.437034	3.050010
41	6	0	1.078103	2.161765	2.629387
42	1	0	1.894033	1.476471	2.422044
43	1	0	1.329485	3.214039	2.688636
44	1	0	-2.355131	-0.415227	2.410935

<sup>1</sup>D (NIMAG=0)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.156088	-0.746640	-0.135817
2	6	0	-1.163792	-1.307824	-2.126607
3	6	0	-2.433264	-0.709487	-1.858721
4	6	0	-1.063938	-2.486522	-1.323635
5	6	0	-3.069825	-1.443990	-0.848740
6	6	0	-2.203168	-2.544514	-0.501439
7	1	0	-0.435230	-0.969954	-2.847048
8	1	0	-2.805696	0.198301	-2.308641
9	1	0	-0.226724	-3.164440	-1.305393
10	1	0	-4.025781	-1.211487	-0.407948
11	1	0	-2.404625	-3.299475	0.243922
12	7	0	-0.704171	1.166698	-0.278215
13	6	0	0.636413	1.439375	-0.268440
14	6	0	-1.537884	2.203969	-0.478362
15	7	0	1.169872	2.649244	-0.433944
16	6	0	-1.059582	3.487369	-0.668171
17	6	0	0.326947	3.655102	-0.636098
18	1	0	-2.596817	1.979117	-0.446749
19	1	0	0.776326	4.633542	-0.775613
20	1	0	-1.732563	4.317522	-0.829027
21	7	0	1.406673	0.344361	-0.064831
22	6	0	0.761575	-0.908806	0.090734
23	6	0	2.804978	0.184514	0.060833
24	6	0	1.720984	-1.845441	0.310472
25	6	0	3.017289	-1.191116	0.300539
26	6	0	3.844470	1.104327	-0.014006
27	6	0	4.322352	-1.659836	0.470559
28	6	0	5.135881	0.609910	0.159137
29	6	0	5.372026	-0.750213	0.397797



30	1	0	1.559596	-2.900076	0.476768
31	1	0	3.656281	2.151268	-0.199237
32	1	0	4.512872	-2.710565	0.655234
33	1	0	5.973357	1.295044	0.106541
34	1	0	6.390184	-1.097330	0.527229
35	6	0	-0.960636	-0.813696	2.062275
36	6	0	-2.288236	-0.557918	1.860048
37	1	0	-0.278823	-0.018955	2.339758
38	1	0	-0.612643	-1.817659	2.260723
39	1	0	-2.979502	-1.392168	1.828484
40	6	0	-2.948560	0.769301	2.080419
41	1	0	-2.216118	1.584108	2.077941
42	1	0	-3.392734	0.729028	3.084172
43	8	0	-3.962663	0.970998	1.094647
44	1	0	-4.636470	1.556330	1.456121

-----

<sup>1</sup>E (NIMAG=0)

-----

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.064248	-0.742294	-0.200060
2	6	0	-0.958227	-1.005478	-2.358023
3	6	0	-2.303403	-0.993719	-1.836951
4	6	0	-0.274406	-2.059445	-1.752504
5	6	0	-2.445941	-2.098388	-0.959828
6	6	0	-1.176245	-2.719333	-0.843367
7	1	0	-0.544471	-0.296128	-3.059141
8	1	0	-3.089405	-0.305971	-2.105900
9	1	0	0.768874	-2.302546	-1.889168
10	1	0	-3.342344	-2.348498	-0.416539
11	1	0	-0.941700	-3.578215	-0.233334
12	7	0	-0.841712	1.223050	-0.179880
13	6	0	0.409400	1.636046	0.130976

14	6	0	-1.713008	2.164783	-0.583238
15	7	0	0.885519	2.858242	-0.038043
16	6	0	-1.308545	3.477649	-0.761887
17	6	0	0.030276	3.769532	-0.508456
18	1	0	-2.729564	1.829155	-0.746071
19	1	0	0.431157	4.765114	-0.667578
20	1	0	-2.001720	4.235645	-1.099162
21	7	0	1.207715	0.634634	0.665764
22	6	0	0.587622	-0.542926	1.207597
23	6	0	2.524518	0.340745	0.313665
24	6	0	1.557509	-1.536678	1.194098
25	6	0	2.755213	-1.025353	0.630689
26	6	0	3.505556	1.136654	-0.279483
27	6	0	4.015912	-1.599585	0.374704
28	6	0	4.733785	0.539580	-0.522643
29	6	0	4.991794	-0.809989	-0.198760
30	1	0	1.429159	-2.516181	1.632436
31	1	0	3.322573	2.176991	-0.505694
32	1	0	4.209937	-2.635220	0.626987
33	1	0	5.525893	1.133199	-0.963484
34	1	0	5.972217	-1.222968	-0.400977
35	6	0	-0.567686	-0.426300	2.239977
36	6	0	-1.902753	-0.723345	1.568451
37	1	0	-0.531920	0.583091	2.659188
38	1	0	-0.346831	-1.119865	3.053525
39	1	0	-2.237928	-1.738310	1.782783
40	6	0	-3.025340	0.263559	1.812803
41	1	0	-2.624554	1.278782	1.936605
42	1	0	-3.548373	0.007230	2.744417
43	8	0	-3.945452	0.226311	0.711403
44	1	0	-4.799545	0.546622	1.019705

-----

<sup>1</sup>F (NIMAG=0)

-----

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	1.814914	-0.370240	0.269382
2	6	0	0.711652	-0.805604	1.977370
3	6	0	1.705031	0.155703	2.390729
4	6	0	1.387612	-1.971159	1.543416
5	6	0	2.962049	-0.385753	2.129644
6	6	0	2.779158	-1.691287	1.549752
7	1	0	-0.358782	-0.688669	2.052447
8	1	0	1.502694	1.140272	2.785225
9	1	0	0.917443	-2.877057	1.195438
10	1	0	3.912483	0.109310	2.265938
11	1	0	3.568255	-2.364854	1.252200
12	7	0	0.784873	1.247253	-0.314434
13	6	0	-0.569006	1.366629	-0.427046
14	6	0	1.486709	2.402398	-0.290104
15	7	0	-1.216175	2.534274	-0.375188
16	6	0	0.889752	3.643545	-0.317524
17	6	0	-0.507028	3.649924	-0.309973
18	1	0	2.562632	2.312066	-0.198541
19	1	0	1.473144	4.553266	-0.295520
20	1	0	-1.069428	4.577245	-0.257505
21	7	0	-1.336838	0.232824	-0.579259
22	6	0	-1.013763	-0.898545	-1.378755
23	6	0	-2.646128	0.047612	-0.059055
24	6	0	-2.056187	-1.765798	-1.342151
25	6	0	-3.090861	-1.215137	-0.504335
26	6	0	-3.416709	0.844761	0.784178
27	6	0	-4.344131	-1.689160	-0.103134
28	6	0	-4.658560	0.350287	1.171897
29	6	0	-5.119867	-0.898951	0.733658
30	1	0	-2.106243	-2.692439	-1.894073
31	1	0	-3.087156	1.822364	1.102137
32	1	0	-4.699185	-2.655994	-0.439941
33	1	0	-5.285154	0.953191	1.818080

34	1	0	-6.095257	-1.247403	1.051052
35	6	0	0.250325	-0.975089	-2.170064
36	1	0	0.461659	-0.004256	-2.632064
37	1	0	0.074892	-1.670976	-2.998705
38	6	0	1.449809	-1.447485	-1.351358
39	1	0	1.344112	-2.502976	-1.109058
40	6	0	2.808656	-1.134113	-1.935080
41	1	0	3.530462	-1.944731	-1.850391
42	1	0	2.802084	-0.763135	-2.963092
43	8	0	3.309228	-0.053102	-1.037045
44	1	0	3.400739	0.768960	-1.530792

-----

<sup>1</sup>G (NIMAG=0)

-----

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.768416	-0.450819	-0.282398
2	6	0	-0.464325	-1.103364	-1.774943
3	6	0	-1.430920	-0.261406	-2.434607
4	6	0	-1.151250	-2.212914	-1.227362
5	6	0	-2.694195	-0.810275	-2.222248
6	6	0	-2.540734	-2.001337	-1.423859
7	1	0	0.604138	-0.953955	-1.759865
8	1	0	-1.214325	0.658721	-2.956267
9	1	0	-0.697168	-3.028143	-0.686757
10	1	0	-3.633455	-0.384706	-2.545918
11	1	0	-3.334471	-2.664768	-1.114016
12	7	0	-0.850247	1.261049	0.189234
13	6	0	0.495707	1.433243	0.309898
14	6	0	-1.596038	2.384032	0.091707
15	7	0	1.109056	2.607473	0.158558
16	6	0	-1.032286	3.640350	0.016928
17	6	0	0.362077	3.690145	-0.007619

18	1	0	-2.667365	2.238244	0.066328
19	1	0	-1.643607	4.528212	-0.063320
20	1	0	0.894460	4.625942	-0.147650
21	7	0	1.286739	0.337724	0.591742
22	6	0	0.959108	-0.718875	1.483581
23	6	0	2.595110	0.109498	0.093612
24	6	0	2.000851	-1.588302	1.524512
25	6	0	3.038849	-1.111351	0.646239
26	6	0	3.369021	0.835651	-0.808988
27	6	0	4.295647	-1.614364	0.292661
28	6	0	4.613609	0.312764	-1.146863
29	6	0	5.074188	-0.895198	-0.603279
30	1	0	2.050730	-2.461059	2.158221
31	1	0	3.038692	1.783679	-1.206493
32	1	0	4.651407	-2.548000	0.712305
33	1	0	5.243797	0.860904	-1.836862
34	1	0	6.052120	-1.266570	-0.884878
35	6	0	-0.298272	-0.705564	2.292589
36	1	0	-0.125407	-1.338610	3.169703
37	1	0	-0.472099	0.304490	2.679348
38	6	0	-1.535512	-1.192743	1.536586
39	1	0	-1.548137	-2.280250	1.487597
40	6	0	-2.865410	-0.640376	2.008079
41	1	0	-2.799135	0.088099	2.817069
42	1	0	-3.607823	-1.398252	2.261028
43	8	0	-3.350111	0.106604	0.807115
44	1	0	-4.234447	-0.186082	0.561759

-----

<sup>1</sup>H (NIMAG=0)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.893401	-0.460934	-0.202224

2	6	0	-0.541227	-0.875328	-1.830604
3	6	0	-1.835990	-0.494553	-2.286044
4	6	0	-0.669088	-2.017308	-1.021725
5	6	0	-2.762554	-1.476248	-1.824557
6	6	0	-2.060601	-2.391110	-1.016535
7	1	0	0.377768	-0.339383	-2.012665
8	1	0	-2.077720	0.366964	-2.888195
9	1	0	0.137201	-2.530251	-0.521680
10	1	0	-3.827007	-1.461715	-1.995920
11	1	0	-2.490246	-3.233751	-0.495195
12	7	0	-0.903524	1.287059	0.235696
13	6	0	0.446141	1.452941	0.318749
14	6	0	-1.640748	2.420795	0.177328
15	7	0	1.066058	2.617893	0.174339
16	6	0	-1.060434	3.673427	0.110190
17	6	0	0.327658	3.715864	0.045075
18	1	0	-2.711840	2.256517	0.145737
19	1	0	-1.669834	4.565097	0.059569
20	1	0	0.868539	4.646243	-0.097235
21	7	0	1.255108	0.346214	0.557962
22	6	0	1.070470	-0.605287	1.589933
23	6	0	2.529406	0.129622	-0.015098
24	6	0	2.161133	-1.414659	1.643000
25	6	0	3.092715	-0.992733	0.629755
26	6	0	3.180801	0.786805	-1.057941
27	6	0	4.345029	-1.468896	0.221836
28	6	0	4.421060	0.292525	-1.446363
29	6	0	4.998497	-0.820609	-0.815314
30	1	0	2.307460	-2.211099	2.357435
31	1	0	2.764485	1.667370	-1.526122
32	1	0	4.792420	-2.326777	0.709871
33	1	0	4.957575	0.787863	-2.246644
34	1	0	5.970007	-1.171338	-1.141720
35	6	0	-0.148102	-0.611763	2.457361
36	1	0	-0.451022	0.398276	2.743598
37	1	0	0.115230	-1.130097	3.386156

38	6	0	-1.309587	-1.362322	1.860240
39	1	0	-1.106184	-2.401895	1.626207
40	6	0	-2.598564	-0.932219	1.845286
41	1	0	-2.874138	0.037083	2.236697
42	1	0	-3.409050	-1.629587	1.671731
43	8	0	-3.484236	0.540986	-0.108646
44	1	0	-4.277521	0.015981	0.034178

-----

<sup>1</sup>I (NIMAG=0)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.730216	-1.061190	0.024140
2	6	0	-0.246382	-2.461056	0.419217
3	6	0	-0.273426	-2.200687	-0.966168
4	6	0	-1.544568	-2.941208	0.813060
5	6	0	-1.587212	-2.467508	-1.436682
6	6	0	-2.364037	-2.963253	-0.333693
7	1	0	0.585195	-2.269257	1.081026
8	1	0	0.540844	-1.789354	-1.542735
9	1	0	-1.845255	-3.191772	1.819409
10	1	0	-1.949190	-2.313326	-2.442745
11	1	0	-3.410981	-3.225462	-0.370359
12	6	0	0.877574	0.509676	1.578507
13	6	0	2.023316	-0.061288	2.047016
14	7	0	1.008054	0.660363	0.170469
15	6	0	2.921062	-0.284430	0.944018
16	6	0	2.284450	0.209410	-0.216422
17	6	0	4.200382	-0.846807	0.837826
18	6	0	2.881169	0.152541	-1.475319
19	6	0	4.802993	-0.904530	-0.410101
20	6	0	4.150867	-0.409646	-1.551584
21	1	0	2.232832	-0.245054	3.090258

22	1	0	4.709161	-1.224972	1.716789
23	1	0	2.403513	0.568261	-2.352505
24	1	0	5.794722	-1.328978	-0.508746
25	1	0	4.652511	-0.451885	-2.510883
26	6	0	0.069467	1.230191	-0.683628
27	7	0	-1.192041	0.731987	-0.666742
28	7	0	0.466674	2.218033	-1.474395
29	6	0	-2.138231	1.440215	-1.321044
30	6	0	-0.456185	2.845172	-2.197685
31	6	0	-1.812167	2.535976	-2.094816
32	1	0	-3.153926	1.087076	-1.203597
33	1	0	-0.100542	3.631048	-2.856430
34	1	0	-2.571545	3.094480	-2.624210
35	8	0	-3.100034	-0.251113	0.765752
36	6	0	-1.490635	3.252215	1.940170
37	1	0	-1.526963	4.334131	1.888686
38	1	0	-2.421150	2.717615	1.773948
39	6	0	-0.362053	2.609530	2.226007
40	1	0	0.554058	3.168047	2.402293
41	6	0	-0.256328	1.106751	2.366388
42	1	0	-1.221435	0.658381	2.117186
43	1	0	-0.056712	0.857798	3.414091
44	1	0	-3.758176	-0.795993	1.215000

-----

<sup>1</sup>J (NIMAG=0)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	1.082078	-0.681934	0.425779
2	6	0	0.167592	-1.909438	1.989655
3	6	0	0.868761	-0.861876	2.584888
4	6	0	1.081945	-2.638477	1.149215
5	6	0	2.236815	-0.921512	2.128721



6	6	0	2.369536	-2.066781	1.300898
7	1	0	-0.888968	-2.107706	2.090414
8	1	0	0.453917	-0.107439	3.236705
9	1	0	0.842346	-3.509439	0.558768
10	1	0	3.039492	-0.268840	2.437397
11	1	0	3.275703	-2.399322	0.819406
12	7	0	0.792548	1.282320	0.357738
13	6	0	-0.433102	1.646438	-0.094213
14	6	0	1.563862	2.262689	0.859312
15	7	0	-0.967474	2.853217	0.000715
16	6	0	1.099154	3.562135	0.968825
17	6	0	-0.207164	3.803335	0.547159
18	1	0	2.552729	1.978122	1.193726
19	1	0	1.718577	4.345458	1.382832
20	1	0	-0.657764	4.786168	0.637623
21	7	0	-1.141267	0.611625	-0.683507
22	6	0	-0.429455	-0.547299	-1.142314
23	6	0	-2.474323	0.274055	-0.450980
24	6	0	-1.357290	-1.580391	-1.194320
25	6	0	-2.621301	-1.106481	-0.757215
26	6	0	-3.537557	1.042050	0.024988
27	6	0	-3.878882	-1.724657	-0.611658
28	6	0	-4.761014	0.401948	0.160597
29	6	0	-4.935263	-0.962782	-0.155335
30	1	0	-1.151304	-2.560714	-1.599987
31	1	0	-3.417195	2.093242	0.242908
32	1	0	-4.008921	-2.771600	-0.858164
33	1	0	-5.614449	0.972697	0.507059
34	1	0	-5.915053	-1.409658	-0.041461
35	6	0	0.810761	-0.387151	-2.058414
36	1	0	0.829364	0.639362	-2.430931
37	1	0	0.680034	-1.038413	-2.924165
38	6	0	2.065864	-0.721168	-1.266220
39	1	0	2.372903	-1.751932	-1.450945
40	6	0	3.255128	0.182484	-1.489957
41	1	0	2.995378	1.232428	-1.294133

42	1	0	4.075035	-0.097429	-0.813595
43	8	0	3.636692	0.015429	-2.855653
44	1	0	4.417484	0.550959	-3.030682

-----

<sup>1</sup>K (NIMAG=0)

-----

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	1.694865	-0.110335	0.620492
2	6	0	1.152683	0.542926	2.617779
3	6	0	2.531201	0.372770	2.575390
4	6	0	0.544853	-0.688375	2.175600
5	6	0	2.810837	-0.981315	2.143732
6	6	0	1.585471	-1.652572	1.982565
7	1	0	0.625203	1.455933	2.848599
8	1	0	3.275303	1.131762	2.771757
9	1	0	-0.514349	-0.872798	2.070267
10	1	0	3.793667	-1.408517	2.008040
11	1	0	1.447177	-2.678895	1.682754
12	7	0	0.745655	1.317084	-0.348004
13	6	0	-0.590501	1.341186	-0.618804
14	6	0	1.423599	2.476317	-0.509079
15	7	0	-1.273153	2.465449	-0.845631
16	6	0	0.795157	3.655437	-0.842728
17	6	0	-0.599099	3.601753	-0.939954
18	1	0	2.494180	2.442633	-0.337202
19	1	0	1.348615	4.574790	-0.971443
20	1	0	-1.187228	4.498224	-1.110885
21	7	0	-1.277930	0.151465	-0.640272
22	6	0	-0.784092	-1.080778	-1.159823
23	6	0	-2.609029	-0.052144	-0.190063
24	6	0	-1.749582	-2.022447	-1.010083
25	6	0	-2.900997	-1.418939	-0.385553

26	6	0	-3.519345	0.823127	0.395972
27	6	0	-4.144252	-1.922206	0.011210
28	6	0	-4.748746	0.297482	0.784023
29	6	0	-5.059856	-1.056193	0.594081
30	1	0	-1.674931	-3.039690	-1.364131
31	1	0	-3.302337	1.874348	0.514464
32	1	0	-4.385597	-2.968365	-0.135531
33	1	0	-5.484112	0.955809	1.230667
34	1	0	-6.029897	-1.427188	0.902160
35	6	0	0.533985	-1.163532	-1.860919
36	1	0	0.657934	-0.291675	-2.512970
37	1	0	0.508514	-2.029938	-2.526255
38	6	0	1.743424	-1.292381	-0.927994
39	1	0	1.825040	-2.324082	-0.583521
40	6	0	3.060351	-0.938607	-1.623192
41	1	0	3.034378	0.095355	-2.003655
42	1	0	3.907802	-1.024247	-0.925587
43	8	0	3.206725	-1.862541	-2.697685
44	1	0	4.027095	-1.671138	-3.164949

-----

<sup>1</sup>L (NIMAG=0)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.755104	-0.563450	-0.329483
2	6	0	-0.525383	-1.222549	-1.869298
3	6	0	-1.604278	-0.466522	-2.461769
4	6	0	-1.082777	-2.344722	-1.216725
5	6	0	-2.808214	-1.095283	-2.129558
6	6	0	-2.497837	-2.232405	-1.303217
7	1	0	0.526862	-0.995136	-1.949297
8	1	0	-1.494392	0.441278	-3.035833
9	1	0	-0.531125	-3.102692	-0.683035

10	1	0	-3.799808	-0.762939	-2.399325
11	1	0	-3.216355	-2.924732	-0.889744
12	7	0	-0.890750	1.203384	-0.005551
13	6	0	0.446625	1.418916	0.140262
14	6	0	-1.657746	2.298010	-0.203573
15	7	0	1.035715	2.594246	-0.084369
16	6	0	-1.124469	3.559730	-0.353806
17	6	0	0.269129	3.642529	-0.347232
18	1	0	-2.725350	2.132068	-0.264388
19	1	0	-1.753849	4.423648	-0.514561
20	1	0	0.782728	4.578877	-0.542805
21	7	0	1.256278	0.370325	0.527803
22	6	0	0.944509	-0.601823	1.516603
23	6	0	2.583936	0.140652	0.083976
24	6	0	2.012526	-1.425026	1.666944
25	6	0	3.055194	-1.000945	0.767161
26	6	0	3.354422	0.799580	-0.871317
27	6	0	4.336132	-1.491774	0.492568
28	6	0	4.623864	0.290429	-1.128589
29	6	0	5.111389	-0.839303	-0.455858
30	1	0	2.074417	-2.229218	2.384678
31	1	0	3.002841	1.690326	-1.370478
32	1	0	4.712654	-2.365082	1.012043
33	1	0	5.251810	0.788488	-1.857489
34	1	0	6.107589	-1.202082	-0.678414
35	6	0	-0.337558	-0.560391	2.286353
36	1	0	-0.188214	-1.135021	3.205380
37	1	0	-0.567232	0.460270	2.597323
38	6	0	-1.507533	-1.145919	1.514094
39	1	0	-1.559917	-2.229302	1.569624
40	6	0	-2.828330	-0.490442	1.561851
41	1	0	-3.659164	-1.175421	1.745813
42	1	0	-3.129434	-0.140285	0.414261
43	8	0	-2.879912	0.681187	2.312267
44	1	0	-3.797288	0.938456	2.455743

<sup>1</sup>M (NIMAG=0)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.774685	-0.530622	-0.389202
2	6	0	-0.389878	-1.140202	-1.927266
3	6	0	-1.590993	-0.570346	-2.464480
4	6	0	-0.735555	-2.263624	-1.163908
5	6	0	-2.678925	-1.394453	-2.068061
6	6	0	-2.163236	-2.404617	-1.213275
7	1	0	0.608587	-0.750317	-2.057159
8	1	0	-1.652841	0.300539	-3.098690
9	1	0	-0.049881	-2.890784	-0.615542
10	1	0	-3.715387	-1.252032	-2.331115
11	1	0	-2.741477	-3.182271	-0.736648
12	7	0	-0.926519	1.248558	-0.031758
13	6	0	0.408664	1.456917	0.147255
14	6	0	-1.674936	2.357236	-0.236876
15	7	0	1.015276	2.625791	-0.051751
16	6	0	-1.123817	3.614733	-0.365598
17	6	0	0.267927	3.685883	-0.327181
18	1	0	-2.739734	2.199315	-0.326468
19	1	0	-1.743380	4.484435	-0.533858
20	1	0	0.796854	4.617128	-0.504862
21	7	0	1.207021	0.399296	0.547083
22	6	0	0.894552	-0.543644	1.559475
23	6	0	2.532457	0.157005	0.110222
24	6	0	1.962372	-1.363894	1.734759
25	6	0	3.004454	-0.966040	0.823151
26	6	0	3.301003	0.789401	-0.865018
27	6	0	4.284858	-1.465242	0.558195
28	6	0	4.568781	0.272343	-1.111960
29	6	0	5.057300	-0.839604	-0.409819

30	1	0	2.023013	-2.148518	2.474089
31	1	0	2.949179	1.667353	-1.386677
32	1	0	4.662741	-2.324276	1.099991
33	1	0	5.195296	0.749566	-1.855888
34	1	0	6.052508	-1.209029	-0.625655
35	6	0	-0.390526	-0.492905	2.323434
36	1	0	-0.649632	0.533272	2.590280
37	1	0	-0.232175	-1.023721	3.267570
38	6	0	-1.549935	-1.151647	1.605898
39	1	0	-1.490862	-2.228718	1.507259
40	6	0	-2.828992	-0.628383	1.601192
41	1	0	-3.687077	-1.264420	1.414235
42	8	0	-3.073617	0.570578	2.172393
43	1	0	-4.005931	0.800168	2.090158
44	1	0	-3.078282	0.115460	-0.347543

-----

<sup>1</sup>TS<sub>C-I</sub> (NIMAG=1, 352.5i cm<sup>-1</sup>)

-----

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.482330	-0.619771	-0.184904
2	6	0	-0.949480	-1.674165	-1.955154
3	6	0	-2.053914	-0.845874	-2.268992
4	6	0	-1.376302	-2.596449	-0.944881
5	6	0	-3.128650	-1.182738	-1.415481
6	6	0	-2.706034	-2.287856	-0.604846
7	1	0	0.021182	-1.651404	-2.424910
8	1	0	-2.044718	-0.030375	-2.977362
9	1	0	-0.776944	-3.377215	-0.505734
10	1	0	-4.100343	-0.714640	-1.394061
11	1	0	-3.298682	-2.792593	0.143235
12	6	0	0.385866	-0.723216	0.565376
13	6	0	1.354724	-1.740236	0.572251

14	7	0	1.087214	0.431258	0.067688
15	6	0	2.619199	-1.222279	0.189315
16	6	0	2.438833	0.154094	-0.126311
17	6	0	3.902723	-1.795266	0.090281
18	6	0	3.495104	0.963303	-0.541701
19	6	0	4.949763	-0.996683	-0.327598
20	6	0	4.744601	0.363101	-0.639726
21	1	0	1.178661	-2.744615	0.930272
22	1	0	4.059013	-2.839581	0.333029
23	1	0	3.344490	2.008822	-0.766441
24	1	0	5.945529	-1.413639	-0.414504
25	1	0	5.589450	0.961859	-0.958819
26	6	0	0.341792	1.525252	-0.288900
27	7	0	-0.982526	1.254459	-0.367152
28	7	0	0.893747	2.712513	-0.502083
29	6	0	-1.819749	2.284907	-0.540289
30	6	0	0.054073	3.719643	-0.747549
31	6	0	-1.332123	3.566756	-0.738419
32	1	0	-2.875312	2.049999	-0.510431
33	1	0	0.510579	4.685274	-0.939481
34	1	0	-1.998362	4.403383	-0.894503
35	8	0	-2.597226	-0.025051	1.236393
36	6	0	-1.772620	0.306878	3.231477
37	1	0	-2.483839	1.085368	3.472467
38	1	0	-2.065438	-0.707380	3.468515
39	6	0	-0.471024	0.596555	2.939571
40	1	0	-0.160543	1.628686	2.818553
41	6	0	0.433382	-0.438123	2.615788
42	1	0	0.164874	-1.440110	2.930308
43	1	0	1.495248	-0.224815	2.644626
44	1	0	-3.354148	-0.606048	1.372100

-----

${}^1\text{TS}_{\text{D-E}}$  (NIMAG=1, 281.8i cm<sup>-1</sup>)

-----

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.221459	-0.722650	-0.155570
2	6	0	-1.347981	-1.042717	-2.271169
3	6	0	-2.632677	-0.701544	-1.721978
4	6	0	-0.926700	-2.235743	-1.660137
5	6	0	-2.993869	-1.689476	-0.787378
6	6	0	-1.909028	-2.618338	-0.698611
7	1	0	-0.803694	-0.480197	-3.014199
8	1	0	-3.227353	0.159518	-1.984859
9	1	0	0.017608	-2.729468	-1.826924
10	1	0	-3.899290	-1.695551	-0.202692
11	1	0	-1.870296	-3.493204	-0.067179
12	7	0	-0.779790	1.209008	-0.230231
13	6	0	0.550610	1.484404	-0.141464
14	6	0	-1.601838	2.246218	-0.470201
15	7	0	1.102744	2.679275	-0.324414
16	6	0	-1.108617	3.524042	-0.668133
17	6	0	0.275258	3.684402	-0.600434
18	1	0	-2.660268	2.022404	-0.465338
19	1	0	0.737851	4.652760	-0.763133
20	1	0	-1.770717	4.354560	-0.868217
21	7	0	1.311040	0.396322	0.177106
22	6	0	0.659248	-0.844138	0.429289
23	6	0	2.702912	0.200427	0.123858
24	6	0	1.639511	-1.799942	0.539648
25	6	0	2.920137	-1.182308	0.344718
26	6	0	3.747584	1.092452	-0.099937
27	6	0	4.230040	-1.682647	0.347597
28	6	0	5.035910	0.566172	-0.094043
29	6	0	5.276223	-0.800180	0.127361
30	1	0	1.474742	-2.838542	0.786565
31	1	0	3.562881	2.143442	-0.262392
32	1	0	4.417369	-2.736233	0.517570
33	1	0	5.874887	1.231219	-0.259949



34	1	0	6.295937	-1.165637	0.126230
35	6	0	-0.562690	-0.847793	1.985466
36	6	0	-1.956430	-0.663823	1.734689
37	1	0	-0.014170	-0.029220	2.442068
38	1	0	-0.251907	-1.821627	2.336941
39	1	0	-2.563467	-1.556165	1.849840
40	6	0	-2.683632	0.586694	2.153201
41	1	0	-2.002879	1.445882	2.189425
42	1	0	-3.070364	0.431649	3.169198
43	8	0	-3.768434	0.828286	1.249580
44	1	0	-4.441781	1.340451	1.709518

-----

<sup>1</sup>TS<sub>E-F</sub> (NIMAG=1, 232.8i cm<sup>-1</sup>)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.421252	-0.605280	-0.340917
2	6	0	-0.372894	-1.565158	-1.866207
3	6	0	-1.322497	-0.735143	-2.488008
4	6	0	-1.062937	-2.495056	-1.003760
5	6	0	-2.593224	-1.086722	-1.958977
6	6	0	-2.440582	-2.209161	-1.077891
7	1	0	0.701243	-1.492446	-1.964124
8	1	0	-1.115486	0.084892	-3.158006
9	1	0	-0.589050	-3.245327	-0.390058
10	1	0	-3.524558	-0.574059	-2.149491
11	1	0	-3.235722	-2.690463	-0.531683
12	7	0	-0.845841	1.279759	-0.024083
13	6	0	0.468974	1.541652	0.185966
14	6	0	-1.654692	2.328767	-0.276316
15	7	0	1.033795	2.730631	0.000355
16	6	0	-1.149592	3.606227	-0.420610
17	6	0	0.236136	3.744606	-0.322604

18	1	0	-2.709309	2.098056	-0.364604
19	1	0	-1.795860	4.447024	-0.630274
20	1	0	0.720721	4.701444	-0.489436
21	7	0	1.255060	0.484938	0.608116
22	6	0	0.827141	-0.556717	1.484227
23	6	0	2.571486	0.201151	0.179897
24	6	0	1.833604	-1.469309	1.574216
25	6	0	2.935034	-1.036709	0.755863
26	6	0	3.421438	0.898830	-0.675700
27	6	0	4.192937	-1.585648	0.476192
28	6	0	4.663366	0.330257	-0.938477
29	6	0	5.047291	-0.894865	-0.370251
30	1	0	1.821696	-2.332106	2.223555
31	1	0	3.147317	1.858636	-1.088265
32	1	0	4.490566	-2.530203	0.916090
33	1	0	5.354865	0.855218	-1.586517
34	1	0	6.026929	-1.299718	-0.593466
35	6	0	-0.432765	-0.453335	2.306612
36	1	0	-0.525462	0.575828	2.670353
37	1	0	-0.278454	-1.073246	3.194795
38	6	0	-1.731199	-0.871421	1.585890
39	1	0	-1.915373	-1.935959	1.735167
40	6	0	-2.962322	-0.059300	1.975173
41	1	0	-3.538583	-0.563937	2.759681
42	1	0	-2.665638	0.925619	2.355645
43	8	0	-3.785869	0.106635	0.798171
44	1	0	-4.658410	0.415270	1.067888

-----

<sup>1</sup>TS<sub>F-G</sub> (NIMAG=1, 354.6i cm<sup>-1</sup>)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.772465	-0.435273	-0.299343

2	6	0	-0.467513	-1.085078	-1.776478
3	6	0	-1.423939	-0.235835	-2.441293
4	6	0	-1.165787	-2.199148	-1.245122
5	6	0	-2.691265	-0.780712	-2.239886
6	6	0	-2.549189	-1.980081	-1.453644
7	1	0	0.601536	-0.941300	-1.750834
8	1	0	-1.198616	0.686150	-2.955941
9	1	0	-0.719901	-3.018952	-0.704630
10	1	0	-3.628800	-0.347937	-2.557831
11	1	0	-3.354026	-2.623834	-1.133593
12	7	0	-0.844453	1.265397	0.189349
13	6	0	0.502066	1.429620	0.324059
14	6	0	-1.578304	2.394235	0.084246
15	7	0	1.122632	2.603184	0.189126
16	6	0	-1.010340	3.648816	0.024640
17	6	0	0.385020	3.691184	0.022774
18	1	0	-2.649992	2.260798	0.024562
19	1	0	-1.615929	4.539881	-0.063064
20	1	0	0.924216	4.625277	-0.101847
21	7	0	1.288014	0.329543	0.598071
22	6	0	0.954473	-0.737716	1.475461
23	6	0	2.597677	0.103203	0.100300
24	6	0	1.993305	-1.610566	1.508059
25	6	0	3.035314	-1.126152	0.638480
26	6	0	3.376257	0.837100	-0.791755
27	6	0	4.290876	-1.629606	0.281689
28	6	0	4.619730	0.313650	-1.133305
29	6	0	5.074455	-0.902426	-0.603475
30	1	0	2.038882	-2.490963	2.131419
31	1	0	3.050749	1.790984	-1.179022
32	1	0	4.641772	-2.569937	0.690303
33	1	0	5.253393	0.867725	-1.815323
34	1	0	6.051563	-1.274186	-0.887387
35	6	0	-0.303162	-0.726016	2.283135
36	1	0	-0.469677	0.282150	2.678437
37	1	0	-0.134154	-1.366520	3.155746

38	6	0	-1.543702	-1.198202	1.523097
39	1	0	-1.558892	-2.284852	1.461074
40	6	0	-2.871476	-0.654189	2.033222
41	1	0	-2.758354	0.111970	2.804498
42	1	0	-3.579140	-1.414502	2.370355
43	8	0	-3.393813	-0.033209	0.811091
44	1	0	-4.197885	0.486738	0.905564

-----

<sup>1</sup>TS<sub>G-H</sub> (NIMAG=1, 313.1i cm<sup>-1</sup>)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.811245	-0.463197	-0.236583
2	6	0	-0.447938	-1.013468	-1.787801
3	6	0	-1.557903	-0.304546	-2.364070
4	6	0	-0.944092	-2.166443	-1.159004
5	6	0	-2.724102	-1.037696	-2.088159
6	6	0	-2.372059	-2.163473	-1.286809
7	1	0	0.589117	-0.718511	-1.831609
8	1	0	-1.504924	0.625637	-2.908843
9	1	0	-0.350105	-2.893978	-0.628495
10	1	0	-3.727986	-0.738777	-2.351590
11	1	0	-3.047540	-2.922271	-0.921811
12	7	0	-0.867878	1.271163	0.215743
13	6	0	0.477956	1.445955	0.325490
14	6	0	-1.616287	2.394613	0.121804
15	7	0	1.091000	2.618191	0.181170
16	6	0	-1.048210	3.650742	0.046790
17	6	0	0.343403	3.703561	0.020058
18	1	0	-2.685452	2.227262	0.094748
19	1	0	-1.661735	4.537414	-0.031710
20	1	0	0.876780	4.639103	-0.117468
21	7	0	1.278090	0.347229	0.589716

22	6	0	0.987205	-0.694215	1.506583
23	6	0	2.574777	0.125607	0.063616
24	6	0	2.040253	-1.552264	1.538194
25	6	0	3.048859	-1.079658	0.625662
26	6	0	3.316276	0.845643	-0.871529
27	6	0	4.303329	-1.573045	0.248790
28	6	0	4.558000	0.332360	-1.231970
29	6	0	5.048502	-0.860275	-0.679126
30	1	0	2.116820	-2.412069	2.186977
31	1	0	2.964905	1.783651	-1.275107
32	1	0	4.682594	-2.493788	0.676252
33	1	0	5.163700	0.876148	-1.946871
34	1	0	6.024055	-1.223424	-0.978977
35	6	0	-0.245366	-0.696138	2.354012
36	1	0	-0.463867	0.312747	2.716558
37	1	0	-0.018169	-1.294421	3.242327
38	6	0	-1.483714	-1.286522	1.696201
39	1	0	-1.418737	-2.349033	1.482478
40	6	0	-2.752333	-0.803241	1.989612
41	1	0	-2.888306	0.091550	2.580934
42	1	0	-3.617089	-1.449322	1.914554
43	8	0	-3.431939	0.347124	0.382438
44	1	0	-4.222747	-0.129670	0.109430

-----

<sup>1</sup>TS<sub>H-I</sub> (NIMAG=1, 48.3i cm<sup>-1</sup>)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.834851	-0.403289	-0.541688
2	6	0	-0.335266	-0.990898	-1.881663
3	6	0	-1.601516	-0.759968	-2.505571
4	6	0	-0.502309	-1.988079	-0.908318
5	6	0	-2.537592	-1.696641	-1.957219

6	6	0	-1.872048	-2.426277	-0.952405
7	1	0	0.573398	-0.439062	-2.067070
8	1	0	-1.814748	-0.020415	-3.262929
9	1	0	0.254028	-2.331272	-0.219083
10	1	0	-3.583601	-1.767701	-2.214306
11	1	0	-2.322239	-3.152953	-0.293356
12	7	0	-0.963439	1.335930	0.041909
13	6	0	0.347985	1.529593	0.341793
14	6	0	-1.726039	2.447694	-0.078263
15	7	0	0.940313	2.715393	0.371586
16	6	0	-1.185938	3.716265	0.005689
17	6	0	0.192012	3.799679	0.180246
18	1	0	-2.778734	2.259654	-0.245493
19	1	0	-1.808413	4.594409	-0.097710
20	1	0	0.712673	4.752052	0.186872
21	7	0	1.150246	0.418174	0.620028
22	6	0	1.038853	-0.447736	1.738822
23	6	0	2.380361	0.165863	-0.015764
24	6	0	2.132145	-1.260323	1.760919
25	6	0	2.988502	-0.915647	0.657627
26	6	0	2.956310	0.764733	-1.136050
27	6	0	4.211473	-1.414702	0.188578
28	6	0	4.170115	0.251540	-1.579288
29	6	0	4.789715	-0.827018	-0.926540
30	1	0	2.333507	-2.000566	2.520945
31	1	0	2.506781	1.620263	-1.623957
32	1	0	4.696640	-2.242342	0.692594
33	1	0	4.652702	0.702414	-2.438046
34	1	0	5.737653	-1.196921	-1.298043
35	6	0	-0.089479	-0.377477	2.731239
36	1	0	-0.563723	0.606862	2.728805
37	1	0	0.353321	-0.497183	3.726280
38	6	0	-1.132194	-1.455032	2.547996
39	1	0	-0.747795	-2.471746	2.504146
40	6	0	-2.446993	-1.245107	2.504690
41	1	0	-2.874892	-0.251656	2.561064

42	1	0	-3.146956	-2.070287	2.433194
43	8	0	-3.376861	0.305971	-0.028270
44	1	0	-4.182153	-0.161772	-0.275935

-----

<sup>1</sup>TS<sub>G-L</sub> (NIMAG=1, 202.0i cm<sup>-1</sup>)

-----

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.720840	-0.547145	-0.366452
2	6	0	-0.526785	-1.288959	-1.826285
3	6	0	-1.483522	-0.457416	-2.520315
4	6	0	-1.235985	-2.370498	-1.221826
5	6	0	-2.752483	-0.956757	-2.249412
6	6	0	-2.611437	-2.123755	-1.405697
7	1	0	0.545383	-1.160737	-1.827095
8	1	0	-1.251102	0.434231	-3.082442
9	1	0	-0.792280	-3.176204	-0.658850
10	1	0	-3.690686	-0.521324	-2.563029
11	1	0	-3.423288	-2.730150	-1.031703
12	7	0	-0.873191	1.192802	-0.010010
13	6	0	0.459585	1.415784	0.149632
14	6	0	-1.656686	2.279026	-0.187719
15	7	0	1.038602	2.599443	-0.054272
16	6	0	-1.133050	3.546918	-0.318373
17	6	0	0.260253	3.642391	-0.306761
18	1	0	-2.723349	2.101086	-0.229308
19	1	0	-1.769425	4.408286	-0.464296
20	1	0	0.764281	4.586828	-0.487817
21	7	0	1.267736	0.364956	0.532157
22	6	0	0.937077	-0.628145	1.495358
23	6	0	2.598276	0.137932	0.097206
24	6	0	1.999101	-1.461285	1.636408
25	6	0	3.054804	-1.022416	0.758635

26	6	0	3.383212	0.815952	-0.832438
27	6	0	4.336479	-1.513189	0.487205
28	6	0	4.653200	0.306490	-1.086656
29	6	0	5.126504	-0.841950	-0.435808
30	1	0	2.049384	-2.281769	2.336394
31	1	0	3.041448	1.720555	-1.313332
32	1	0	4.702665	-2.400602	0.989934
33	1	0	5.292710	0.818871	-1.795308
34	1	0	6.123541	-1.204530	-0.654974
35	6	0	-0.352146	-0.589744	2.253193
36	1	0	-0.214855	-1.181898	3.164051
37	1	0	-0.572895	0.430965	2.573859
38	6	0	-1.529619	-1.136212	1.451774
39	1	0	-1.552236	-2.225921	1.489482
40	6	0	-2.916583	-0.617025	1.858472
41	1	0	-3.247641	-1.184276	2.740626
42	1	0	-3.667824	-0.852314	1.075093
43	8	0	-2.901514	0.783181	2.110243
44	1	0	-3.632251	1.003135	2.696290

-----

<sup>1</sup>TS<sub>L,M</sub> (NIMAG=1, 529.2i cm<sup>-1</sup>)

-----

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.764226	-0.543342	-0.349949
2	6	0	-0.468932	-1.155179	-1.918078
3	6	0	-1.617093	-0.472379	-2.455775
4	6	0	-0.917828	-2.294476	-1.228867
5	6	0	-2.766012	-1.203105	-2.096154
6	6	0	-2.346780	-2.300267	-1.279738
7	1	0	0.560179	-0.847937	-2.027933
8	1	0	-1.595909	0.433835	-3.041917
9	1	0	-0.293870	-3.002583	-0.705981



10	1	0	-3.786035	-0.952956	-2.345230
11	1	0	-2.994594	-3.047983	-0.846908
12	7	0	-0.903801	1.229038	-0.003557
13	6	0	0.433127	1.436808	0.159015
14	6	0	-1.658534	2.332517	-0.204514
15	7	0	1.033724	2.609219	-0.044978
16	6	0	-1.113615	3.591690	-0.338651
17	6	0	0.279205	3.666127	-0.310453
18	1	0	-2.724877	2.172205	-0.284262
19	1	0	-1.735802	4.460240	-0.502834
20	1	0	0.802701	4.600135	-0.490093
21	7	0	1.235628	0.378816	0.542840
22	6	0	0.921369	-0.591530	1.530400
23	6	0	2.561633	0.145059	0.098884
24	6	0	1.987486	-1.417659	1.682591
25	6	0	3.030719	-0.997332	0.782282
26	6	0	3.332649	0.800686	-0.858607
27	6	0	4.310045	-1.492241	0.506064
28	6	0	4.599848	0.287442	-1.117562
29	6	0	5.085346	-0.843179	-0.444314
30	1	0	2.046929	-2.221706	2.400772
31	1	0	2.983117	1.692152	-1.358068
32	1	0	4.684956	-2.366124	1.025739
33	1	0	5.227986	0.782626	-1.848262
34	1	0	6.080039	-1.209079	-0.668433
35	6	0	-0.361094	-0.553537	2.299329
36	1	0	-0.603506	0.467028	2.601183
37	1	0	-0.206493	-1.117567	3.224359
38	6	0	-1.529553	-1.166128	1.550855
39	1	0	-1.529560	-2.249813	1.511155
40	6	0	-2.816016	-0.574565	1.563681
41	1	0	-3.687322	-1.221947	1.512245
42	8	0	-2.979686	0.593234	2.248376
43	1	0	-3.907622	0.854057	2.255212
44	1	0	-3.083383	-0.012236	0.068396

<sup>1</sup>TS<sub>E,J</sub> (NIMAG=1, 92.7i cm<sup>-1</sup>)

---

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.067598	-0.818644	-0.312769
2	6	0	-0.115329	-2.150061	-1.764739
3	6	0	-0.870617	-1.198753	-2.449227
4	6	0	-0.985437	-2.834054	-0.844007
5	6	0	-2.229857	-1.277734	-1.970177
6	6	0	-2.300946	-2.341091	-1.033977
7	1	0	0.948310	-2.308689	-1.860952
8	1	0	-0.498701	-0.493868	-3.177801
9	1	0	-0.698908	-3.633024	-0.177614
10	1	0	-3.064842	-0.694208	-2.327961
11	1	0	-3.187052	-2.669963	-0.514413
12	7	0	-0.894143	1.161383	-0.434694
13	6	0	0.323401	1.630564	-0.062762
14	6	0	-1.733438	2.050335	-0.991751
15	7	0	0.786970	2.849085	-0.284320
16	6	0	-1.347164	3.358704	-1.230358
17	6	0	-0.043838	3.705441	-0.881643
18	1	0	-2.713519	1.685677	-1.268930
19	1	0	0.347747	4.698702	-1.074588
20	1	0	-2.022835	4.067717	-1.687917
21	7	0	1.103890	0.691879	0.591434
22	6	0	0.464636	-0.447568	1.182590
23	6	0	2.446892	0.402576	0.359796
24	6	0	1.446732	-1.421917	1.314756
25	6	0	2.674420	-0.930221	0.800455
26	6	0	3.457161	1.172136	-0.218507
27	6	0	3.960517	-1.493907	0.684831
28	6	0	4.710251	0.585876	-0.320413
29	6	0	4.964400	-0.728908	0.126678

---

30	1	0	1.301726	-2.366313	1.819863
31	1	0	3.275264	2.188191	-0.537378
32	1	0	4.152147	-2.502374	1.031389
33	1	0	5.524434	1.161650	-0.744348
34	1	0	5.964267	-1.133988	0.032587
35	6	0	-0.761127	-0.246707	2.107908
36	1	0	-0.568998	-0.781334	3.040366
37	1	0	-0.839909	0.810687	2.355771
38	6	0	-2.016566	-0.744425	1.405841
39	1	0	-2.224107	-1.773498	1.697813
40	6	0	-3.277789	0.110602	1.543437
41	1	0	-3.490992	0.669338	0.621080
42	1	0	-4.134956	-0.552032	1.716404
43	8	0	-3.108375	1.020293	2.628939
44	1	0	-3.951752	1.446612	2.810555

-----

<sup>1</sup>TS<sub>J-K</sub> (NIMAG=1, 117.0i cm<sup>-1</sup>)

-----

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	1.562509	-0.193376	0.656457
2	6	0	0.804296	0.015888	2.655880
3	6	0	2.124637	0.452061	2.639395
4	6	0	0.773976	-1.327954	2.130157
5	6	0	2.939637	-0.620667	2.115443
6	6	0	2.113303	-1.741790	1.877860
7	1	0	-0.064263	0.600419	2.920199
8	1	0	2.479309	1.437756	2.902213
9	1	0	-0.115876	-1.918609	1.967305
10	1	0	4.005991	-0.572848	1.945484
11	1	0	2.427575	-2.703679	1.506245
12	7	0	0.729087	1.372804	-0.262658
13	6	0	-0.601091	1.412990	-0.551319

14	6	0	1.407437	2.538564	-0.338480
15	7	0	-1.288534	2.541764	-0.722519
16	6	0	0.775160	3.735578	-0.599740
17	6	0	-0.615701	3.684783	-0.728808
18	1	0	2.475374	2.493945	-0.158193
19	1	0	1.325688	4.663844	-0.658581
20	1	0	-1.203637	4.588581	-0.855277
21	7	0	-1.269837	0.214227	-0.651261
22	6	0	-0.732890	-0.981683	-1.214330
23	6	0	-2.596883	-0.043614	-0.225540
24	6	0	-1.675218	-1.955414	-1.111655
25	6	0	-2.848850	-1.409437	-0.478361
26	6	0	-3.536296	0.782764	0.385271
27	6	0	-4.082206	-1.961991	-0.115286
28	6	0	-4.754017	0.208469	0.738410
29	6	0	-5.026099	-1.145209	0.491746
30	1	0	-1.570080	-2.953856	-1.509094
31	1	0	-3.348769	1.834011	0.546884
32	1	0	-4.293624	-3.007386	-0.306909
33	1	0	-5.512213	0.827992	1.202112
34	1	0	-5.988735	-1.553845	0.774313
35	6	0	0.588139	-1.003296	-1.923559
36	1	0	0.708010	-0.085999	-2.509479
37	1	0	0.563302	-1.818755	-2.650586
38	6	0	1.805160	-1.205084	-1.006458
39	1	0	1.870999	-2.261196	-0.737512
40	6	0	3.118043	-0.811332	-1.675376
41	1	0	3.114588	0.259461	-1.934319
42	1	0	3.964446	-0.993990	-0.998136
43	8	0	3.231515	-1.610212	-2.849576
44	1	0	4.043830	-1.376328	-3.310838

---

${}^1\text{TS}_{\text{K-L}}$  (NIMAG=1, 55.3i cm<sup>-1</sup>)

---

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	1.720147	-0.106635	0.594733
2	6	0	1.304483	0.704877	2.568582
3	6	0	2.670117	0.463440	2.478139
4	6	0	0.619421	-0.520809	2.237056
5	6	0	2.865864	-0.925961	2.122516
6	6	0	1.602807	-1.545062	2.061327
7	1	0	0.832159	1.655524	2.764219
8	1	0	3.457229	1.195407	2.592637
9	1	0	-0.450925	-0.659014	2.190954
10	1	0	3.820238	-1.409994	1.975872
11	1	0	1.401704	-2.580862	1.840340
12	7	0	0.745942	1.283209	-0.411608
13	6	0	-0.597307	1.310262	-0.646023
14	6	0	1.426543	2.432048	-0.628604
15	7	0	-1.277955	2.433131	-0.887745
16	6	0	0.798176	3.604881	-0.983006
17	6	0	-0.598832	3.559875	-1.037804
18	1	0	2.500981	2.396181	-0.484154
19	1	0	1.354608	4.514941	-1.156925
20	1	0	-1.185091	4.455565	-1.219195
21	7	0	-1.293786	0.126898	-0.615093
22	6	0	-0.820853	-1.122929	-1.112064
23	6	0	-2.624947	-0.049094	-0.152539
24	6	0	-1.797937	-2.047578	-0.936967
25	6	0	-2.936922	-1.415268	-0.318087
26	6	0	-3.519380	0.850119	0.421585
27	6	0	-4.184117	-1.893303	0.096415
28	6	0	-4.753276	0.349417	0.828124
29	6	0	-5.084148	-1.003229	0.667340
30	1	0	-1.738757	-3.073355	-1.268546
31	1	0	-3.287226	1.900278	0.517975
32	1	0	-4.440496	-2.938842	-0.027459
33	1	0	-5.476348	1.026642	1.266520

34	1	0	-6.057061	-1.354644	0.989064
35	6	0	0.495365	-1.243298	-1.810807
36	1	0	0.647673	-0.385215	-2.473458
37	1	0	0.451372	-2.116519	-2.465925
38	6	0	1.688566	-1.398087	-0.863074
39	1	0	1.700150	-2.412543	-0.463661
40	6	0	3.032942	-1.125070	-1.544408
41	1	0	3.153527	-0.047032	-1.762223
42	1	0	3.860539	-1.429129	-0.889931
43	8	0	3.048596	-1.870041	-2.757411
44	1	0	3.884199	-1.711956	-3.209701

-----

<sup>3</sup>A (NIMAG=0)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.443626	-0.409184	-0.425549
2	6	0	-1.779381	-1.045026	-2.524187
3	6	0	-2.690135	-0.010937	-2.322129
4	6	0	-2.063572	-2.084251	-1.545595
5	6	0	-3.520370	-0.366709	-1.206823
6	6	0	-3.190190	-1.679501	-0.793196
7	1	0	-0.993884	-1.081245	-3.262984
8	1	0	-2.721782	0.923899	-2.861115
9	1	0	-1.560484	-3.037574	-1.487114
10	1	0	-4.312160	0.240698	-0.792130
11	1	0	-3.657748	-2.231512	0.007206
12	7	0	-0.758895	1.501746	-0.221976
13	6	0	0.598103	1.590123	-0.170426
14	6	0	-1.450769	2.644201	-0.101212
15	7	0	1.288886	2.716769	-0.030764
16	6	0	-0.813070	3.862788	0.053050
17	6	0	0.581966	3.839961	0.075292

18	1	0	-2.530465	2.563517	-0.129712
19	1	0	-1.371346	4.783281	0.147164
20	1	0	1.155206	4.755158	0.184767
21	7	0	1.226389	0.380349	-0.271243
22	6	0	0.431881	-0.789481	-0.395991
23	6	0	2.587999	0.032055	-0.248546
24	6	0	1.283354	-1.860850	-0.468132
25	6	0	2.639870	-1.379008	-0.360848
26	6	0	3.735676	0.812453	-0.133494
27	6	0	3.881938	-2.026739	-0.361000
28	6	0	4.954560	0.142016	-0.139947
29	6	0	5.029714	-1.256206	-0.253032
30	1	0	0.992722	-2.892785	-0.597277
31	1	0	3.677019	1.886845	-0.047505
32	1	0	3.941937	-3.105160	-0.447051
33	1	0	5.869555	0.716111	-0.056749
34	1	0	6.000744	-1.736268	-0.255026
35	8	0	-1.834050	-0.366891	1.680286
36	6	0	-1.247942	-0.767829	2.687420
37	8	0	-0.071993	-1.365976	2.649171
38	6	0	-1.806360	-0.627960	4.067744
39	1	0	-1.932704	-1.619743	4.508650
40	1	0	-1.096176	-0.085898	4.696053
41	1	0	-2.759980	-0.107537	4.036770
42	1	0	0.251520	-1.427532	1.724402

-----

**<sup>3</sup>B (NIMAG=0)**

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.577450	-0.462432	0.000285
2	6	0	-2.380713	-2.373514	0.000106
3	6	0	-2.909801	-1.720928	-1.162823

4	6	0	-2.910371	-1.720690	1.162611
5	6	0	-3.676116	-0.630051	-0.716740
6	6	0	-3.676424	-0.629846	0.715878
7	1	0	-1.769997	-3.262922	0.000343
8	1	0	-2.713750	-1.994783	-2.187989
9	1	0	-2.714890	-1.994355	2.187937
10	1	0	-4.179103	0.089323	-1.346762
11	1	0	-4.179794	0.089630	1.345477
12	6	0	0.230359	-0.882017	0.000071
13	6	0	1.088549	-1.966620	0.000004
14	7	0	1.045576	0.283663	0.000072
15	6	0	2.437825	-1.494292	-0.000018
16	6	0	2.402937	-0.073258	0.000006
17	6	0	3.677287	-2.155781	-0.000047
18	6	0	3.557007	0.698840	-0.000012
19	6	0	4.832325	-1.392625	-0.000054
20	6	0	4.770303	0.012744	-0.000041
21	1	0	0.789322	-3.003577	0.000004
22	1	0	3.723209	-3.238095	-0.000062
23	1	0	3.513496	1.777573	0.000013
24	1	0	5.799800	-1.879272	-0.000069
25	1	0	5.692591	0.581233	-0.000046
26	6	0	0.421665	1.491232	0.000032
27	7	0	-0.944489	1.390016	0.000072
28	7	0	1.101368	2.632556	-0.000043
29	6	0	0.386498	3.753765	-0.000096
30	6	0	-1.012268	3.767158	-0.000067
31	6	0	-1.645936	2.541599	0.000023
32	1	0	-2.724708	2.452682	0.000046
33	1	0	0.952717	4.679844	-0.000170
34	1	0	-1.573663	4.690440	-0.000118

-----

<sup>3</sup>C (NIMAG=0)

-----



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.403056	-0.835182	0.023380
2	6	0	-1.806839	-2.550950	-1.322556
3	6	0	-2.806443	-1.624441	-1.615765
4	6	0	-1.908243	-2.876226	0.086900
5	6	0	-3.531401	-1.353030	-0.407551
6	6	0	-3.027917	-2.185101	0.617223
7	1	0	-1.069646	-2.945918	-2.003995
8	1	0	-2.973964	-1.150543	-2.571309
9	1	0	-1.303133	-3.604358	0.604698
10	1	0	-4.366747	-0.673041	-0.319085
11	1	0	-3.387952	-2.249375	1.632767
12	6	0	0.473094	-1.070362	0.175397
13	6	0	1.371093	-1.961266	0.696533
14	7	0	1.211913	-0.003631	-0.403506
15	6	0	2.701600	-1.448127	0.485432
16	6	0	2.587665	-0.223859	-0.219316
17	6	0	3.972581	-1.929096	0.826787
18	6	0	3.696818	0.529591	-0.591403
19	6	0	5.084049	-1.186043	0.457529
20	6	0	4.945806	0.024795	-0.240787
21	1	0	1.129951	-2.889217	1.191608
22	1	0	4.082335	-2.862915	1.365286
23	1	0	3.588656	1.458576	-1.130796
24	1	0	6.075643	-1.542113	0.709338
25	1	0	5.833459	0.581302	-0.516763
26	6	0	0.524121	1.013301	-0.995754
27	7	0	-0.827088	0.853728	-0.933856
28	7	0	1.149240	2.045133	-1.555832
29	6	0	-1.583045	1.821567	-1.470813
30	6	0	0.377910	2.985138	-2.097611
31	6	0	-1.016276	2.926487	-2.081243
32	1	0	-2.656071	1.694925	-1.400212
33	1	0	0.897008	3.819421	-2.558988

34	1	0	-1.626358	3.703044	-2.519891
35	8	0	-1.857204	0.500656	1.714455
36	6	0	-0.922457	1.265439	2.545217
37	1	0	-0.895624	0.796613	3.533694
38	1	0	0.054160	1.134218	2.082741
39	6	0	-1.304073	2.709098	2.628680
40	1	0	-2.276697	2.927301	3.065315
41	6	0	-0.509979	3.705088	2.248193
42	1	0	0.475764	3.521379	1.831388
43	1	0	-0.804879	4.741444	2.361760
44	1	0	-2.682620	0.385292	2.197360

-----

<sup>3</sup>D' (NIMAG=0)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-0.305420	-1.262272	-0.169901
2	6	0	-0.513058	-3.302493	-0.897100
3	6	0	-1.660838	-2.611407	-1.313016
4	6	0	-0.458092	-3.232136	0.542236
5	6	0	-2.319937	-2.097500	-0.151381
6	6	0	-1.608506	-2.534434	0.995449
7	1	0	0.216338	-3.780397	-1.533017
8	1	0	-1.961503	-2.443179	-2.336678
9	1	0	0.296533	-3.685687	1.166328
10	1	0	-3.216299	-1.490920	-0.158430
11	1	0	-1.857257	-2.323183	2.024150
12	7	0	-0.425220	0.661265	-0.502513
13	6	0	0.784611	1.298941	-0.413968
14	6	0	-1.503630	1.415814	-0.799686
15	7	0	0.979353	2.596792	-0.607553
16	6	0	-1.376223	2.775809	-1.014500
17	6	0	-0.096522	3.322002	-0.907805

18	1	0	-2.467117	0.918329	-0.848854
19	1	0	0.074651	4.382179	-1.066205
20	1	0	-2.237317	3.383835	-1.251575
21	7	0	1.809286	0.459549	-0.098387
22	6	0	1.501831	-0.914341	0.088627
23	6	0	3.179995	0.681507	0.098853
24	6	0	2.689945	-1.550536	0.398269
25	6	0	3.744711	-0.584739	0.413454
26	6	0	3.943727	1.839994	0.032680
27	6	0	5.122880	-0.682913	0.667564
28	6	0	5.306916	1.708791	0.289646
29	6	0	5.890315	0.467548	0.602475
30	1	0	2.802415	-2.605856	0.595017
31	1	0	3.498817	2.794018	-0.207199
32	1	0	5.570736	-1.639412	0.908829
33	1	0	5.934788	2.590733	0.246516
34	1	0	6.954984	0.416810	0.794527
35	6	0	-4.628280	2.250101	2.127250
36	6	0	-4.846943	1.082729	1.530196
37	1	0	-4.911705	3.189501	1.662289
38	1	0	-4.182626	2.310831	3.113237
39	1	0	-4.570834	0.154987	2.026181
40	6	0	-5.509197	0.933509	0.198058
41	1	0	-5.782193	1.913983	-0.206827
42	1	0	-6.423153	0.336471	0.302621
43	8	0	-4.600078	0.254906	-0.702712
44	1	0	-5.098442	-0.001690	-1.486528

-----

<sup>3</sup>F' (NIMAG=0)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	1.555299	-0.450890	0.294060

2	6	0	1.766367	-0.222819	2.564770
3	6	0	2.996356	-0.652397	2.010977
4	6	0	0.762791	-1.184470	2.266024
5	6	0	2.754990	-1.859418	1.313094
6	6	0	1.356588	-2.195789	1.483361
7	1	0	1.613280	0.689355	3.123694
8	1	0	3.941285	-0.135118	2.077646
9	1	0	-0.275315	-1.133300	2.557691
10	1	0	3.492022	-2.465436	0.808524
11	1	0	0.870135	-3.083423	1.109145
12	7	0	0.759724	1.342394	-0.104072
13	6	0	-0.580778	1.478327	-0.271260
14	6	0	1.488566	2.474070	-0.009356
15	7	0	-1.229828	2.636527	-0.180555
16	6	0	0.891384	3.716763	0.019377
17	6	0	-0.505160	3.736838	-0.015886
18	1	0	2.559824	2.344559	0.059678
19	1	0	-1.058180	4.666669	0.074158
20	1	0	1.475918	4.622080	0.103645
21	7	0	-1.304952	0.333991	-0.543602
22	6	0	-0.903020	-0.720758	-1.420477
23	6	0	-2.620033	0.059439	-0.094884
24	6	0	-1.912174	-1.626994	-1.484221
25	6	0	-2.997873	-1.180784	-0.650739
26	6	0	-3.451963	0.767664	0.769419
27	6	0	-4.249135	-1.725690	-0.340380
28	6	0	-4.689348	0.204904	1.063278
29	6	0	-5.085964	-1.024875	0.515874
30	1	0	-1.907239	-2.508189	-2.108311
31	1	0	-3.169020	1.729373	1.171046
32	1	0	-4.555047	-2.675777	-0.762135
33	1	0	-5.365319	0.736675	1.721999
34	1	0	-6.060449	-1.427376	0.764531
35	6	0	0.375210	-0.688996	-2.211815
36	6	0	1.587143	-1.299657	-1.495214
37	1	0	0.605646	0.331502	-2.528326

38	1	0	0.193100	-1.261390	-3.129307
39	1	0	1.484882	-2.381122	-1.415324
40	6	0	2.942458	-0.897055	-2.037580
41	1	0	2.919536	-0.756541	-3.126289
42	1	0	3.692041	-1.657596	-1.800894
43	8	0	3.278886	0.350865	-1.385468
44	1	0	4.185699	0.591967	-1.605613

-----

<sup>3</sup>I (NIMAG=0)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.915015	-0.471416	-0.335118
2	6	0	-0.552067	-1.120449	-2.016490
3	6	0	-1.875462	-1.247905	-2.418741
4	6	0	-0.355950	-1.936339	-0.838304
5	6	0	-2.527544	-2.143564	-1.484819
6	6	0	-1.555030	-2.625353	-0.571888
7	1	0	0.202131	-0.496287	-2.471808
8	1	0	-2.355570	-0.737375	-3.239796
9	1	0	0.577209	-2.049081	-0.308445
10	1	0	-3.561132	-2.454852	-1.529916
11	1	0	-1.729874	-3.334167	0.221944
12	7	0	-0.947313	1.323145	0.059636
13	6	0	0.388981	1.542329	0.175448
14	6	0	-1.721810	2.420325	-0.117658
15	7	0	0.979134	2.706903	-0.067042
16	6	0	-1.180453	3.679663	-0.284629
17	6	0	0.209440	3.760123	-0.323639
18	1	0	-2.786669	2.226048	-0.151559
19	1	0	-1.813213	4.544788	-0.426751
20	1	0	0.723150	4.690475	-0.544807
21	7	0	1.210804	0.489096	0.565544

22	6	0	1.076211	-0.280249	1.750869
23	6	0	2.450459	0.173400	-0.029556
24	6	0	2.166862	-1.085592	1.866870
25	6	0	3.043118	-0.842188	0.751246
26	6	0	3.048002	0.661545	-1.190822
27	6	0	4.272334	-1.386627	0.355178
28	6	0	4.266994	0.105481	-1.561152
29	6	0	4.872545	-0.907128	-0.799073
30	1	0	2.352619	-1.755862	2.692851
31	1	0	2.609342	1.466740	-1.764174
32	1	0	4.743859	-2.164979	0.943475
33	1	0	4.764972	0.471230	-2.451028
34	1	0	5.825600	-1.311979	-1.117203
35	6	0	-0.070686	-0.117993	2.706572
36	1	0	-0.395538	0.923770	2.769308
37	1	0	0.307572	-0.379265	3.700640
38	6	0	-1.246863	-1.015948	2.416760
39	1	0	-1.012714	-2.075785	2.355625
40	6	0	-2.521267	-0.619371	2.329871
41	1	0	-2.810620	0.418551	2.442080
42	1	0	-3.328639	-1.332685	2.218939
43	8	0	-3.524368	0.302950	-0.217735
44	1	0	-4.237382	-0.063629	-0.752550

-----

<sup>3</sup>TS<sub>C-I</sub> (NIMAG=1, 327.0i cm<sup>-1</sup>)

-----

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.588950	-0.639826	-0.067413
2	6	0	-1.162446	-1.631643	-1.971289
3	6	0	-2.166856	-0.689434	-2.262421
4	6	0	-1.711238	-2.613320	-1.054013
5	6	0	-3.272144	-0.985022	-1.433142

6	6	0	-3.008696	-2.220693	-0.738729
7	1	0	-0.179343	-1.675424	-2.414944
8	1	0	-2.069375	0.164801	-2.913747
9	1	0	-1.195615	-3.488678	-0.690913
10	1	0	-4.191886	-0.421573	-1.377988
11	1	0	-3.685675	-2.720840	-0.062692
12	6	0	0.336975	-0.738766	0.479725
13	6	0	1.237428	-1.810612	0.533649
14	7	0	1.097576	0.369008	-0.001077
15	6	0	2.534183	-1.373277	0.162687
16	6	0	2.434923	0.007885	-0.171349
17	6	0	3.780719	-2.026191	0.083884
18	6	0	3.547936	0.744156	-0.580840
19	6	0	4.879172	-1.299084	-0.328651
20	6	0	4.758656	0.067711	-0.656033
21	1	0	0.980444	-2.804905	0.870143
22	1	0	3.867857	-3.075780	0.338446
23	1	0	3.465717	1.793230	-0.819694
24	1	0	5.848478	-1.776734	-0.400876
25	1	0	5.641311	0.611113	-0.972142
26	6	0	0.457375	1.555003	-0.324233
27	7	0	-0.881863	1.453498	-0.368543
28	7	0	1.165643	2.657893	-0.543973
29	6	0	-1.570701	2.578660	-0.573891
30	6	0	0.463206	3.765326	-0.793794
31	6	0	-0.929779	3.789632	-0.795790
32	1	0	-2.650879	2.488480	-0.562576
33	1	0	1.041222	4.663433	-0.986731
34	1	0	-1.483388	4.701116	-0.972996
35	8	0	-2.581216	0.013885	1.358606
36	6	0	-1.649002	0.463785	3.346125
37	1	0	-2.307863	1.292684	3.566928
38	1	0	-1.995037	-0.522501	3.622906
39	6	0	-0.354227	0.665161	2.961080
40	1	0	0.004467	1.672286	2.780947
41	6	0	0.482540	-0.422897	2.667247

42	1	0	0.169353	-1.409144	2.987440
43	1	0	1.551348	-0.271909	2.590389
44	1	0	-3.457384	-0.376512	1.463215

-----

<sup>3</sup>TS<sub>D',F'</sub> (NIMAG=1, 307.6i cm<sup>-1</sup>)

-----

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.251942	-0.798651	-0.091809
2	6	0	-1.390755	-1.526391	-2.158662
3	6	0	-2.507406	-0.702595	-1.934476
4	6	0	-1.491403	-2.672987	-1.280639
5	6	0	-3.231118	-1.247310	-0.843154
6	6	0	-2.629303	-2.510627	-0.492691
7	1	0	-0.618905	-1.369540	-2.897418
8	1	0	-2.724283	0.226339	-2.438379
9	1	0	-0.800484	-3.501782	-1.253742
10	1	0	-4.117548	-0.822524	-0.399093
11	1	0	-2.982634	-3.186784	0.271290
12	7	0	-0.687879	1.353800	-0.313007
13	6	0	0.640297	1.526881	-0.180216
14	6	0	-1.404939	2.435067	-0.644936
15	7	0	1.307415	2.661254	-0.354045
16	6	0	-0.802565	3.665216	-0.866939
17	6	0	0.579345	3.722576	-0.708614
18	1	0	-2.476798	2.292285	-0.703229
19	1	0	1.126776	4.646957	-0.862341
20	1	0	-1.380147	4.535564	-1.145700
21	7	0	1.324415	0.374632	0.182477
22	6	0	0.611349	-0.837768	0.373433
23	6	0	2.698257	0.109365	0.120364
24	6	0	1.572370	-1.853495	0.471559
25	6	0	2.858983	-1.296293	0.305689



26	6	0	3.788738	0.945976	-0.100406
27	6	0	4.150139	-1.864915	0.288920
28	6	0	5.047466	0.352572	-0.109018
29	6	0	5.231090	-1.033016	0.084438
30	1	0	1.348544	-2.889754	0.678002
31	1	0	3.658900	2.007112	-0.243736
32	1	0	4.281190	-2.930504	0.433480
33	1	0	5.917333	0.980017	-0.263487
34	1	0	6.234192	-1.440701	0.070070
35	6	0	-0.556037	-0.791492	2.050039
36	6	0	-1.927418	-0.459807	1.822906
37	1	0	0.093988	-0.023530	2.455914
38	1	0	-0.328968	-1.790479	2.397401
39	1	0	-2.637646	-1.263097	1.988706
40	6	0	-2.469672	0.899107	2.179887
41	1	0	-1.678777	1.657370	2.141997
42	1	0	-2.830946	0.852175	3.216560
43	8	0	-3.545234	1.231335	1.300677
44	1	0	-4.131640	1.845573	1.754251

-----

<sup>3</sup>TS<sub>F-I</sub> (NIMAG=1, 430.9i cm<sup>-1</sup>)

-----

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	27	0	-1.942041	-0.456730	-0.195774
2	6	0	-0.805509	-0.593100	-2.142968
3	6	0	-2.180067	-0.508131	-2.426868
4	6	0	-0.611154	-1.725181	-1.314697
5	6	0	-2.836264	-1.673209	-1.884062
6	6	0	-1.878265	-2.423965	-1.208155
7	1	0	-0.048952	0.119633	-2.430885
8	1	0	-2.666036	0.277274	-2.988198
9	1	0	0.331877	-2.066635	-0.914731

10	1	0	-3.887945	-1.901833	-1.974827
11	1	0	-2.038786	-3.357499	-0.690161
12	7	0	-0.765673	1.403524	0.255347
13	6	0	0.581520	1.518809	0.279161
14	6	0	-1.464532	2.546666	0.112776
15	7	0	1.253398	2.640696	0.021425
16	6	0	-0.846739	3.767087	-0.088099
17	6	0	0.544341	3.746893	-0.179298
18	1	0	-2.541924	2.438840	0.150211
19	1	0	-1.417419	4.678062	-0.203176
20	1	0	1.110707	4.645447	-0.404284
21	7	0	1.323381	0.385768	0.583624
22	6	0	0.974121	-0.603352	1.539097
23	6	0	2.602928	0.068610	0.067925
24	6	0	1.978388	-1.517350	1.605995
25	6	0	3.010681	-1.137800	0.678283
26	6	0	3.386349	0.708384	-0.892218
27	6	0	4.235170	-1.717113	0.323243
28	6	0	4.595617	0.110975	-1.230003
29	6	0	5.018488	-1.085839	-0.631022
30	1	0	2.002916	-2.358965	2.282236
31	1	0	3.088300	1.647968	-1.332340
32	1	0	4.561598	-2.639937	0.788291
33	1	0	5.230377	0.590554	-1.965473
34	1	0	5.971115	-1.515707	-0.916069
35	6	0	-0.270912	-0.544363	2.370437
36	1	0	-0.501260	0.482900	2.661367
37	1	0	-0.052603	-1.083902	3.298796
38	6	0	-1.495964	-1.191187	1.738894
39	1	0	-1.390925	-2.254033	1.538447
40	6	0	-2.790731	-0.770089	2.088310
41	1	0	-2.937762	0.083568	2.735504
42	1	0	-3.619733	-1.464529	2.032165
43	8	0	-3.450876	0.383355	0.561917
44	1	0	-4.313982	0.073271	0.260539