

ホウ素触媒による有機分子変換反応の開発

辻 裕章

博士（理学）

平成 27 年度

(2015 年)

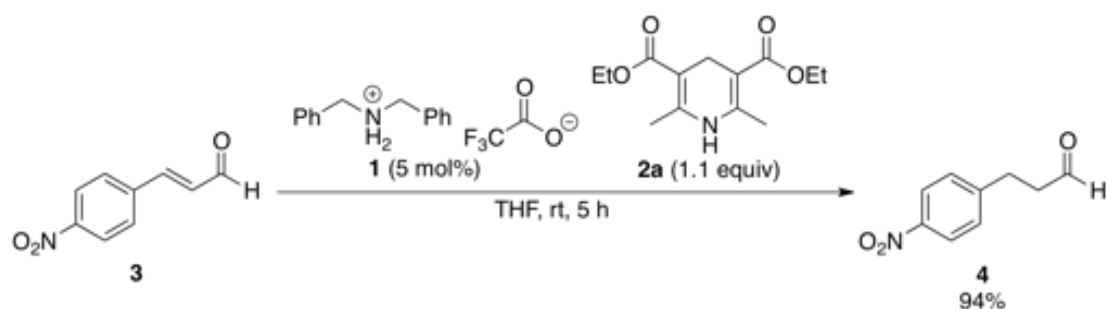
目次

序論.....	1
本論	
第 1 章 ホウ素触媒を用いた Hantzsch エステルを水素供与体とするカルボニル化合物の水素化反応.....	17
第 1 節 背景.....	18
第 2 節 ホウ素触媒を用いたアルデヒドの水素化反応における反応条件検討.....	20
第 3 節 カルボニル化合物の触媒的水素化反応の検討.....	23
実験項.....	31
第 2 章 ホウ素触媒を用いた Hantzsch エステルを水素供与体とするアルデヒドの水素化反応の触媒反応機構解析.....	48
第 1 節 背景.....	49
第 2 節 実験化学的手法による反応機構の検討.....	53
第 3 節 モデル系における理論計算.....	58
第 4 節 リアル系における理論計算.....	72
実験項.....	85
理論計算の詳細.....	92
結語.....	132
謝辞.....	134

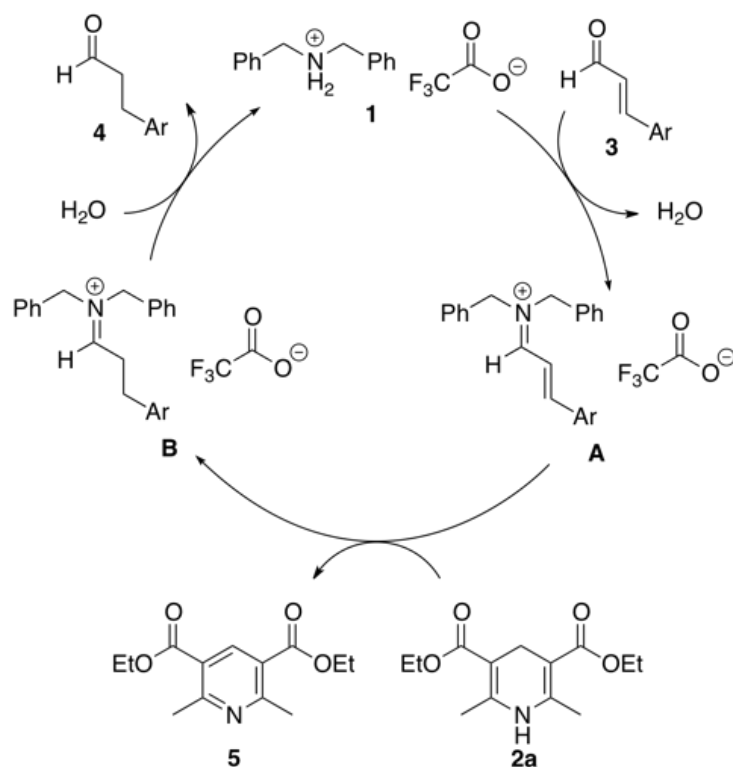
序論

カルボニル化合物、イミン、アルケンやアルキンなどの触媒的水素化反応は化学工業において基本的かつ重要な反応のひとつであり、医薬品、農薬、ファインケミカルや機能性材料などの合成に貢献している。従来、水素化反応の触媒としてニッケル、パラジウム、白金、ルテニウムおよびロジウムに代表される遷移金属が用いられてきた。¹ しかしながら、触媒的水素化反応に汎用される遷移金属は人体に対してしばしば毒性を示すため、生成物中への遷移金属の残留は医薬品および農薬の合成において特に問題とされてきた。

この問題点を克服する手法の一つとして、有機分子触媒を用いた水素化反応の開発研究が行われてきた。これまで、NADH 類縁体である Hantzsch エステルを水素供与体として用い、二級アミンやキラルリン酸などを触媒として用いることで遷移金属を用いない水素化が実現されてきた。² 2004 年、List らは二級アミン触媒による Hantzsch エステルを水素供与体とした α,β -不飽和カルボニル化合物の水素化反応を報告している(Scheme 1).³ 5 mol%のジベンジルアンモニウムトリフルオロアセテート(**1**)存在下室温にて α,β -不飽和アルデヒド**3**の Hantzsch エステル**2a**による 1,4-水素化が進行し、アルデヒド**4**を収率 94%で得ている。本反応のメカニズムは Scheme 2 に示したように想定されている。触媒**1**とアルデヒド**3**からのイミニウムイオン**A**の形成に続いて Hantzsch エステル**2a**から**A**への水素移動が起こり、イミニウムイオン**B**が形成される。



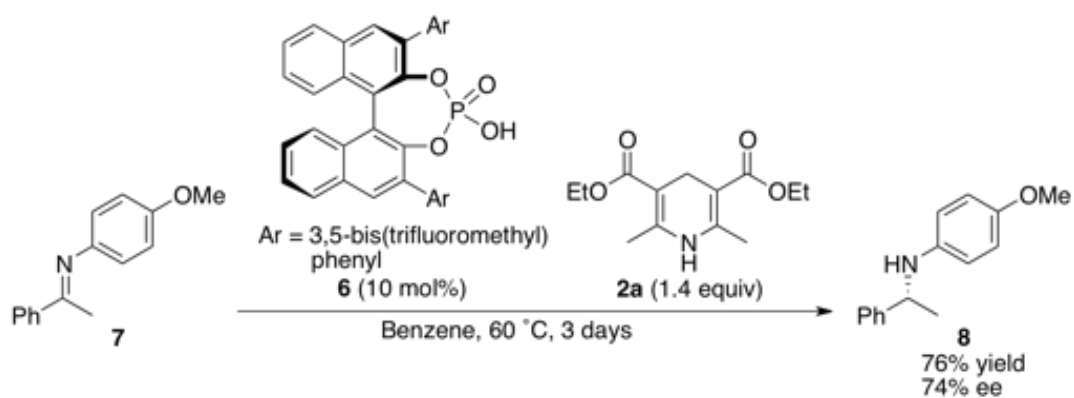
Scheme 1. Organocatalytic hydrogenation of α,β -unsaturated aldehyde **3**.



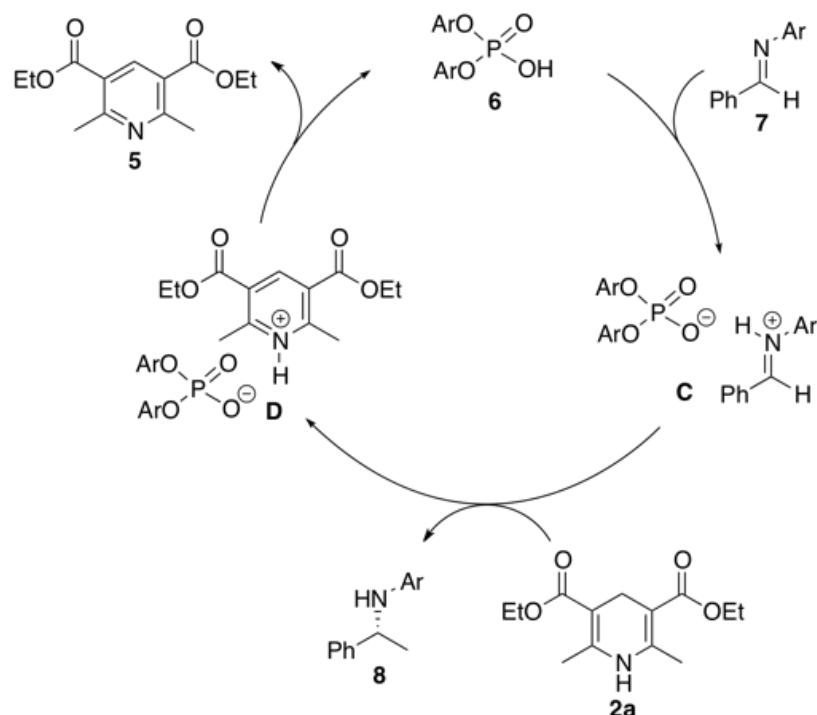
Scheme 2. Proposed reaction mechanism for the organocatalytic hydrogenation of α,β -unsaturated aldehyde **3**.

イミニウムイオン**B**の加水分解により、アルデヒド**4**および触媒**1**が生成する。

Rueping らは、キラルリン酸 **6** が Hantzsch エステル **2a** を水素供与体としたケチミン **7** の水素化反応を触媒し、アミン **8** を良好な収率および立体選択性で

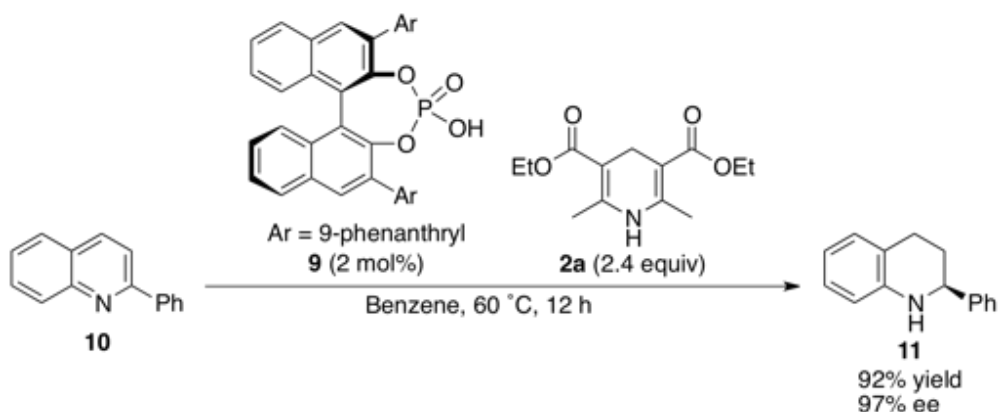


Scheme 3. Organocatalytic hydrogenation of ketimine **7**.



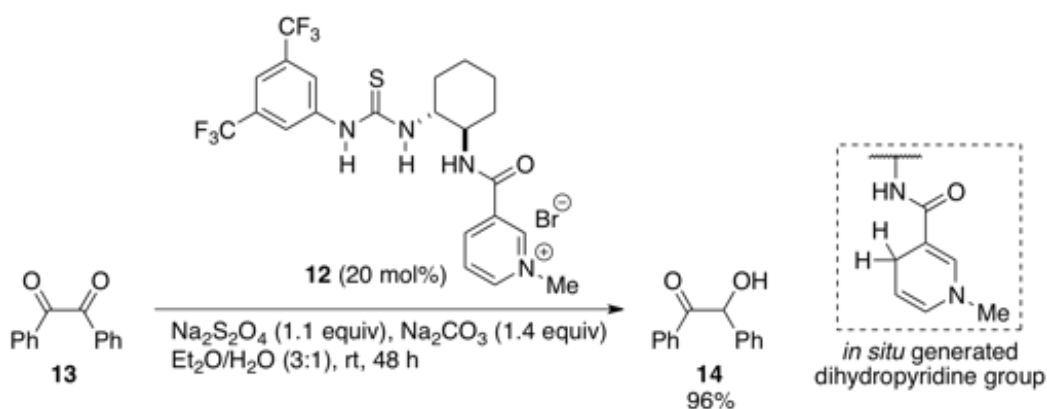
Scheme 4. Proposed reaction mechanism of the organocatalytic transfer hydrogenation of ketimine 7.

与えることを報告した(Scheme 3).⁴ 本反応は Scheme 4 に示したメカニズムで進行すると想定されている. 触媒 **6** によるケチミン **7** のプロトン化によりイミニウムイオン **C** が生成する. 続いて Hantzsch エステル **2a** から **C** への水素移動が起こり, イミン **8** およびピリジニウム塩 **D** が生成する. ピリジニウム塩 **D** はプロトン移動を起こし, 触媒 **6** と Hantzsch ピリジン **5** を与える. 本触媒反応システムはキノリンの触媒的水素化反応に対しても有効である(Scheme 5).⁵ 2 mol%のキラルリン酸 **9** および Hantzsch エステル **2a** の存在下にてキノリン **10** の水素化反応が進行し, テトラヒドロキノリン **11** を高収率かつ高立体選択的に得ている. このような有機分子触媒と NADH 類縁体を水素供与体を用いた水素化反応は, α,β -不飽和カルボニル化合物, イミン, キノリン誘導体の水素化において有効であり, 盛んに研究が展開されてきた.² Connon らは分子



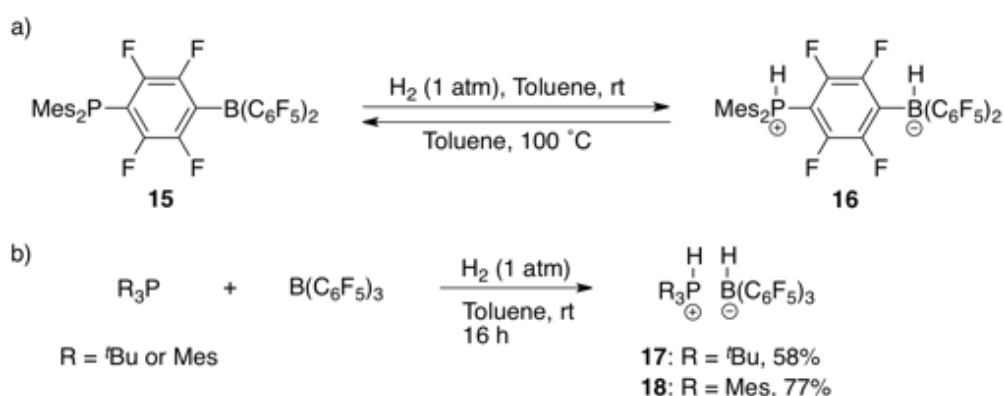
Scheme 5. Organocatalytic hydrogenation of quinoline **10**.

内にニコチンアミド部位を有するチオウレア触媒を用いた 1,2-ジケトンの水素化反応を報告している(Scheme 6).⁶ 20 mol%のチオウレア触媒 **12**, 1.1 当量の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ および 1.4 当量の Na_2CO_3 存在下にて 1,2-ジケトン **13** の水素化反応が進行し, α -ヒドロキシケトン **14** が収率 96%で得られた. 本反応では, 触媒に含まれるニコチンアミド部位が反応系中で $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ により還元されてジヒドロピリジンとなり, 水素供与体として機能すると考えられている. しかしながら, 活性化されていないケトンやアルデヒドの水素化反応は未だ達成されていない.



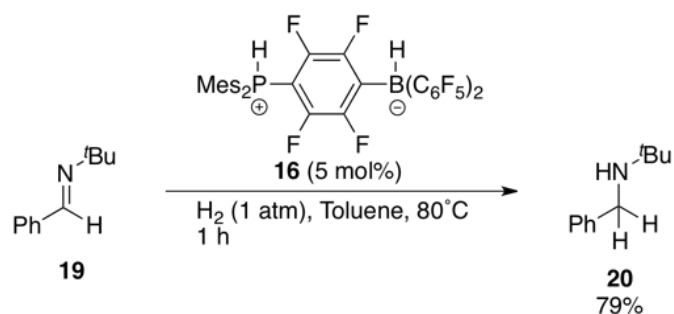
Scheme 6. Organocatalytic hydrogenation of 1,2-diketones **13**.

一方、分子状水素を水素源とした水素化反応として、嵩高い Lewis 酸と嵩高い Lewis 塩基の組み合わせである”frustrated Lewis pairs (FLPs)”を有機分子触媒とした反応系が注目されている。⁷ 2006 年、Stephan らは分子内に嵩高い Lewis 酸と嵩高い Lewis 塩基を有するホスフィノボラン **15** が分子状水素を活性化し、ホスホニウムボレート **16** が生成することを見出した(Scheme 7a).⁸ **16** はトルエン中 100 °C にて分子状水素を放出し、**15** を再生する。また、分子間での嵩高い Lewis 酸と嵩高い Lewis 塩基の組み合わせも分子状水素を活性化する(Scheme 7b).⁹ これらの知見に基づき、Stephan らはホスホニウムボレート **16** がイミンの水素化反応を触媒することを見出し、報告している(Scheme 8).¹⁰ 5 mol%の **16** 存在下 1 気圧の水素ガス雰囲気下 80 °C にてイミン **19** の水素化反応が進行し、アミン **20** を収率 79%で得ている。本反応のメカニズムは Scheme 9 に示したように提案されている。触媒 **16** によるイミン **19** のプロトン化に続いて水素移動が起こり、中間体 **F** が生成する。**F** の解離によってアミン **20** とホスフィノボラン **15** が生成し、**15** による分子状水素の活性化によって触媒 **16** が再生する。

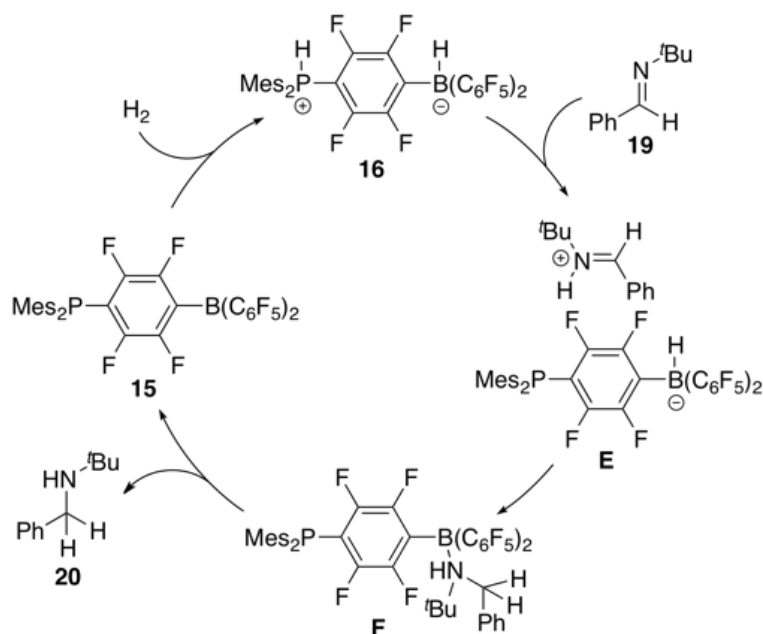


Scheme 7. a) Activation of molecular hydrogen with phosphino-borane **15**.

b) Activation of molecular hydrogen with PR_3 and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.



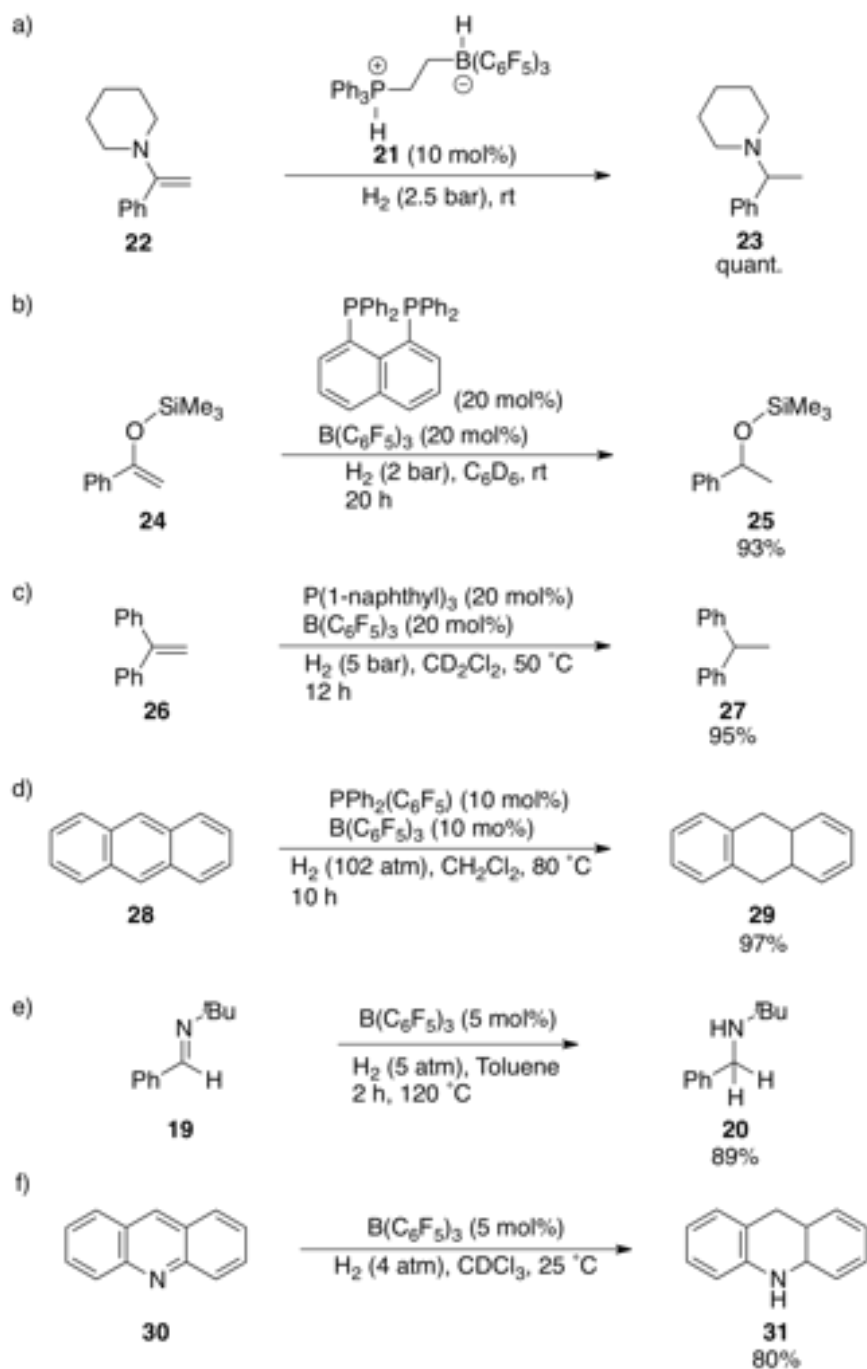
Scheme 8. Catalytic hydrogenation of imine **19** using phosphonium borate **16**.



Scheme 9. Proposed reaction mechanism of the catalytic hydrogenation of imine **19** using phosphonium borate **16**.

この報告以降, FLPsはイミン,¹¹ エナミン,^{11a,b,f,i,j} シリルエノールエーテル,^{11e,12} アルケン,^{11f,h,j,13} キノリン,^{11i,j,14} および多環芳香族炭化水素化合物¹⁵ の水素化反応を触媒することが明らかとされている(Scheme 10). ホスホニウムボレート **21** はエナミン **22** の水素化を触媒し, 目的とするアミン **23** を定量的に与える(Scheme 10a). $B(C_6F_5)_3$ と嵩高いホスフィンである 1,8-diphenylphosphinonaphthalene, $P(1\text{-naphthyl})_3$, および $PPh_2(C_6F_5)$ から成る FLPs は, シリルエノールエー

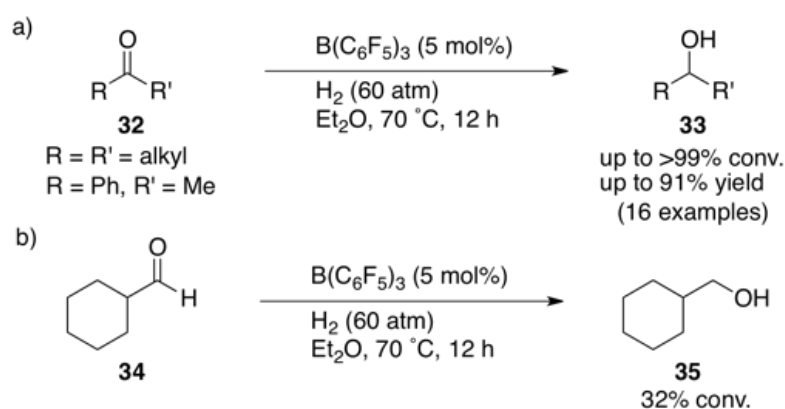
テル **24**, アルケン **26**, およびアントラセン **28** の触媒的水素化に対して有効である(Schemes 10b, 10c, and 10d). また, 5 mol%の $B(C_6F_5)_3$ 存在下水素ガス雰囲気下にてイミン **19** およびアクリジン(30)の水素化反応が進行し, アミン **20** お



Scheme 10. Typical examples of the catalytic hydrogenation of unsaturated compounds using FLP catalysts.

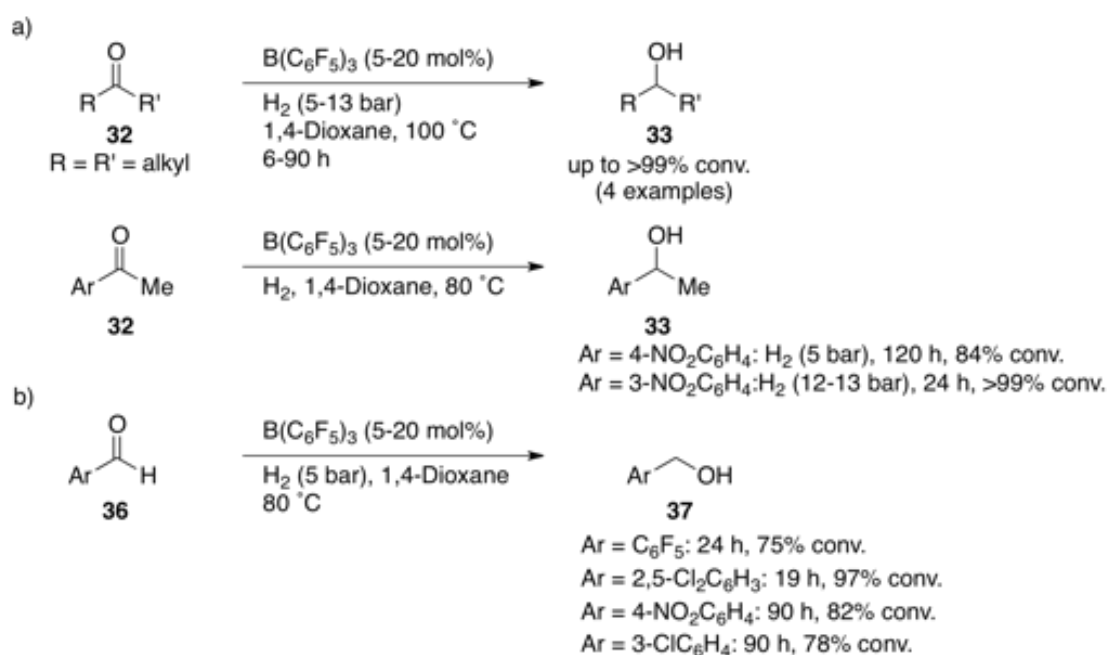
よび 9,10-ジヒドロアクリジン(31)が収率 89%および 80%でそれぞれ得られることが報告されている(Schemes 10e and 10f). これらの反応では嵩高い置換基を有するイミン **19** またはアクリジン(30)と $B(C_6F_5)_3$ による FLPs が形成され、この FLPs による分子状水素の活性化が起こることで触媒的水素化反応が促進すると考えられている.

2014 年, Stephan および Ashley らにより FLPs を触媒としたカルボニル化合物の水素化反応が報告された(Schemes 11 and 12).¹⁶ Stephan らは, $B(C_6F_5)_3$ が水素ガス雰囲気下ジエチルエーテル中にてケトン **32** およびアルデヒド **34** の触媒的水素化反応を触媒し, 対応するアルコール **33** および **35** を与えることを報告している(Scheme 11).^{16a} しかし, 本反応系は高い水素圧を必要とし, 基質適用範囲も脂肪族ケトンに限定されている. また, アルデヒドの反応は 1 例のみである. 一方, Ashley らは $B(C_6F_5)_3$ が水素ガス雰囲気下 1,4-ジオキササン中にてケトン **32** およびアルデヒド **36** の水素化反応を触媒し, 対応するアルコール **33** および **37** を与えることを報告している(Scheme 12).^{16b} 本反応系では, 反応

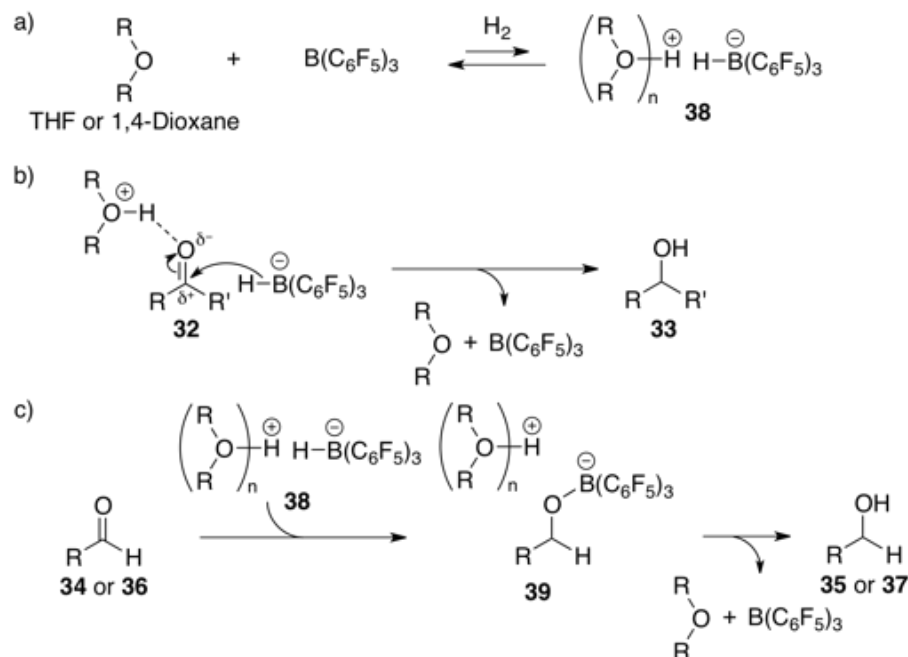


Scheme 11. Hydrogenation of carbonyl compounds using $B(C_6F_5)_3$ and Et_2O under H_2 . a) Hydrogenation of ketones **32**. b) Hydrogenation of cyclohexanecarbaldehyde (**34**).

基質が脂肪族ケトンと電子不足または立体的に嵩高い芳香族ケトンおよびアルデヒドに限定されている。Stephan および Ashley らによって報告された反応のメカニズムは Scheme 13 に示したように推定されている。溶媒であるジエチルエーテルまたは 1,4-ジオキサンと $B(C_6F_5)_3$ が FLPs として分子状水素を活性化し、ボレート塩 **38** が生成する(Scheme 13a)。ケトン **32** の水素化反応では、溶媒和されたプロトンがカルボニル基を活性化し、**38** による水素化が起こる(Scheme 13b)。アルデヒド **34** または **36** の水素化反応の場合、まず **38** とアルデヒド **34** または **36** の反応によって **39** が得られる。**39** はプロトン移動を起こし、アルコール **35** または **37** を与える。



Scheme 12. Hydrogenation of carbonyl compounds with $B(C_6F_5)_3$ and 1,4-dioxane under H_2 . a) Hydrogenation of ketones **32**. b) Hydrogenation of aldehydes **36**.



Scheme 13. a) Activation of molecular hydrogen with ether and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. b) Proposed mechanism of hydrogenation of ketones **32**. c) Proposed mechanisms of hydrogenation of aldehydes **34** and **36**.

FLPs を有機分子触媒として用いた水素化反応システムは様々な不飽和化合物の水素化反応に対する有効性が示されてきたが、カルボニル化合物の水素化反応への展開はごく最近行われたばかりであり、未だ十分に達成されていない。

ここまで述べた様に、これまで有機分子触媒による不飽和化合物の水素化反応は、二級アミン触媒やキラルリン酸触媒、チオウレア触媒による反応基質の活性化、または FLPs による分子状水素の活性化を経る反応システムにより実現されてきたが、カルボニル化合物の水素化反応は十分に達成されていない。そこで、この解決法を探るために、生体内におけるカルボニル化合物の水素化反応システムに着目した。生体内においては、カルボニル化合物の水素化反応

は NADH や NADPH (Figure 1-1) を水素供与体とした酵素反応により行われている。¹⁷ 例えば、アルコール発酵プロセスにおいて、アセトアルデヒドはアルコールデヒドロゲナーゼと NADH によって水素化されエタノールへと変換される。

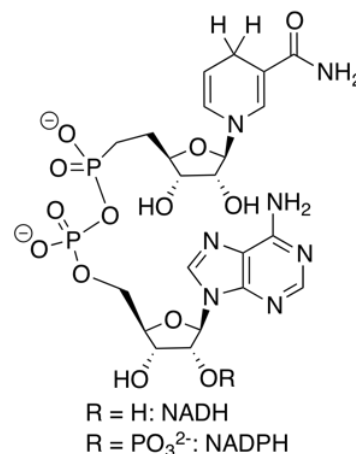
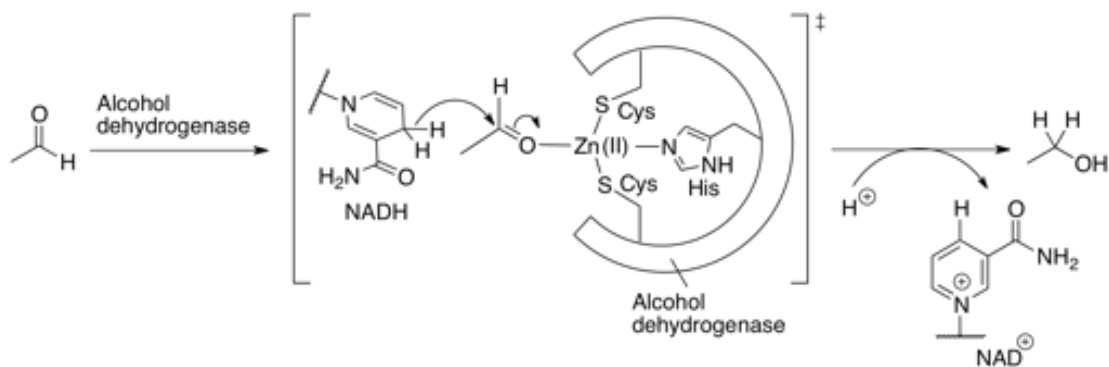


Figure 1-1. Structures of NADH and NADPH.

この水素化反応においては、アルコール

デヒドロゲナーゼに含まれる二価の亜鉛が Lewis 酸としてカルボニル基を活性化することで NADH による水素化反応を促進すると考えられている (Scheme 14).



Scheme 14. Hydrogenation of acetaldehyde with alcohol dehydrogenase and NADH.

そこで著者は、適切な Lewis 酸触媒によりカルボニル基を活性化し、NADH 類縁体を作用させることで、これまで困難であった有機分子触媒によるカルボニル化合物の水素化反応を実現できるのではないかと考えた。そこで、本学位論文では Lewis 酸触媒としてホウ素触媒を用い、水素供与体として Hantzsch エステルを用いたカルボニル化合物の水素化反応の開発について記す。

本学位論文は、序論、第 1 章、第 2 章、および結語から構成される。

第一章では、ホウ素触媒を用いた Hantzsch エステルを水素供与体とするカルボニル化合物の水素化反応について述べる。

第二章では、ホウ素触媒を用いた Hantzsch エステルを水素供与体とするアルデヒドの水素化反応の触媒反応機構解析について記述する。

参考文献

- (1) (a) Nishimura, S. *Handbook of Heterogeneous Hydrogenation for Organic Synthesis*, Wiley-Interscience **2001**; (b) De Vries, J. G.; Elsevier, D. J. *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, WILEY-VCH, Weinheim, **2007**.
- (2) (a) Adolfsson, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3340-3342; (b) Connon, S. J. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 3407-3417; (c) You, S.-L. *Chem. Asian. J.* **2007**, *2*, 820-827; (d) Johannes, G. D. V.; Nataša, M. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 727-735; (e) Rueping, M.; Dufour, J.; Schoepke, F. R. *Green. Chem.* **2011**, *13*, 1084-1105; (f) Zheng, C.; You, S.-L. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2498-2518.
- (3) Yang, J. W.; Fonseca, M. T. H.; List, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6660-6662.
- (4) Rueping, M.; Sugiono, E.; Azap, C.; Theissmann, T.; Bolte, M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3781-3783.
- (5) Rueping, M.; Antonchick, A. P.; Theissmann, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3683-3686.
- (6) Procuranti, B.; Connon, S. J. *Chem. Commun.* **2007**, 1421-1423.
- (7) (a) Stephan, D. W.; Erker, G.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46-76; (b) *Frustrated Lewis Pairs I, Uncovering and Understanding*; Erker, G.; Stephan, D. W.; Eds.; Topics in Current Chemistry 332; Springer: Heidelberg, Germany, 2013; (c) *Frustrated Lewis Pairs II, Expanding the Scope*; Erker, G.; Stephan, D. W. Eds.; Topics in Current Chemistry 334; Springer: Heidelberg, Germany, 2013.
- (8) Welch, G. C.; San Juan, R. R.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. *Science* **2006**, *314*,

1124-1126.

(9) Welch, G. C.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880-1881.

(10) Chase, P. A.; Welch, G. C.; Jurca, T.; Stephan, D. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050-8053.

(11) a) Spies, P.; Schwendemann, S.; Lange, S.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7543-7546; b) Sumerin, V.; Schulz, F.; Atsumi, M.; Wang, C.; Nieger, M.; Leskelä, M.; Repo, T.; Pyykkö, P.; Rieger, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14117-14119; c) Chen, D.; Klankermayer, J.; *Chem. Commun.* **2008**, 2130-2131; d) Jiang, C.; Blacque, O.; Berke, H.; *Chem. Commun.* **2009**, 5518-5520; e) Axenov, K. V.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Erker, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3454-3455; f) Erős, G.; Mehdi, H.; Pápai, I.; Rokob, T. A.; Király, P.; Tárkányi, G.; Soós, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6559-6563; g) Chen, D.; Wang, Y.; Klankermayer, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9475-9478; h) Reddy, J. S.; Xu, B.-H.; Mahdi, T.; Fröhlich, R.; Kehr, G.; Stephan, D. W.; Erker, G. *Organometallics* **2012**, *31*, 5638-5649; i) Farrell, J. M.; Hatnean, J. A.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15728-15731; j) Erős, G.; Nagy, K.; Mehdi, H.; Pápai, I.; Nagy, P.; Király, P.; Tárkányi, G.; Soós, T. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 574-585.

(12) Wang, H.; Fröhlich, R.; Kehr, G.; Erker, G.; *Chem. Commun.* **2008**, 5966-5968.

(13) a) Greb, L.; Oña-Burgos, P.; Schirmer, B.; Grimme, S.; Stephan, D. W.; Paradies, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10164-10168; b) Inés, B.; Palomas, D.; Holle, S.; Steinberg, S.; Nicasio, J. A.; Alcarazo, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12367-12369; c) Greb, L.; Daniliuc, C.-G.; Bergander, K.; Paradies, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5876-5879; d) Hounjet, L. J.; Bannwarth, C.; Garon, C. N.; Caputo,

- C. B.; Grimme, S.; Stephan, D. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7492-7495.
- (14) Geier, S. J.; Chase, P. A.; Stephan, D. W. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4884-4886.
- (15) Segawa, Y.; Stephan, D. W. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11963-11965.
- (16) (a) Mahdi, T.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15809-15812; (b) Scott, D. J.; Fuchter, M. J.; Ashley, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15813-15816.
- (17) Voet, D.; Voet, J. G.; Pratt, C. W. *Fundamentals of Biochemistry*, John Wiley & Sons **1999**.

第 1 章

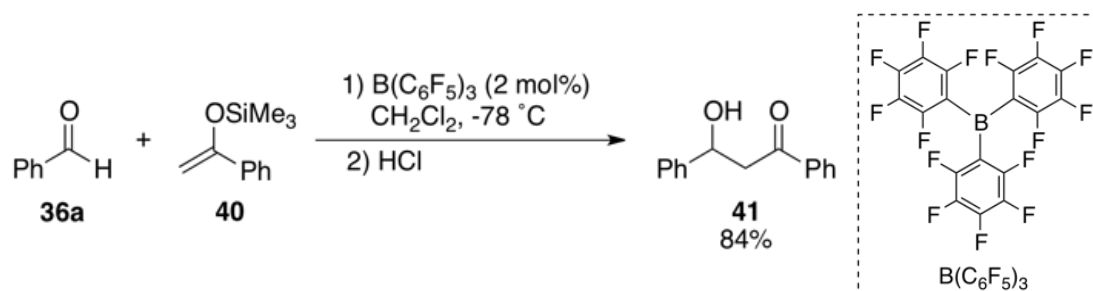
ホウ素触媒を用いた **Hantzsch** エステルを 水素供与体とするカルボニル化合物の水素化反応

Hamasaka, G.; Tsuji, H.; Uozumi, Y. *Synlett* **2015**, 26, 2037-2041

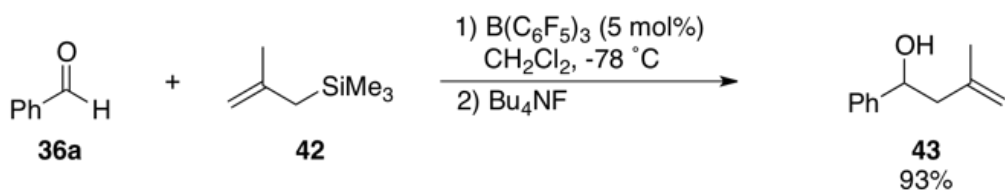
第1節 背景

序論で述べたように、著者は適切な Lewis 酸触媒を用い、NADH 類縁体を水素供与体とすることで有機分子触媒によるカルボニル化合物の水素化反応が実現するのではないかと考えた。著者は、Lewis 酸触媒として有機ホウ素化合物に注目した。

有機ホウ素化合物は、ホウ素中心の Lewis 酸性を活用することで様々な分子変換反応において触媒として用いられてきた。¹ 特に、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン($B(C_6F_5)_3$)は、様々な分子変換反応の触媒として用いられている。² 1993 年、Yamamoto らは $B(C_6F_5)_3$ を触媒に用いた有機分子変換反応を初めて報告した(Scheme 1-1).³ 触媒量の $B(C_6F_5)_3$ の存在下、ベンズアルデヒド (**36a**)とシリルエノールエーテル **40** の向山アルドール反応が進行し、対応する β -ヒドロキシケトン **41** を良好な収率で与えることを報告している。また、 $B(C_6F_5)_3$ はベンズアルデヒド(**36a**)とアリルシラン **42** の細見-櫻井アリル化反応の触媒としても有効である(Scheme 1-2).⁴ これらの反応は、 $B(C_6F_5)_3$ によるベンズアルデヒド(**36a**)のカルボニル基の活性化に続くシリルエノールエーテル **40** またはアリルシラン **42** との反応により進行していると予想される。



Scheme 1-1. $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed Mukaiyama aldol reaction and Michael addition.



Scheme 1-2. B(C₆F₅)₃-catalyzed Hosomi-Sakurai allylation.

以上のことから著者は、B(C₆F₅)₃のように3つの電子不足な芳香環をもつホウ素化合物が、有機分子触媒としてカルボニル基の活性化を必要とする分子変換反応に適していると考えた。

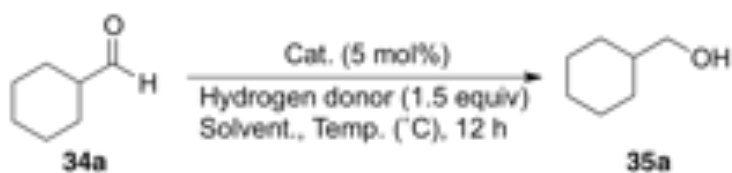
そこで、著者はB(C₆F₅)₃の様に3つの電子不足な芳香環をもつ有機ホウ素化合物を有機分子触媒として用いNADH 類縁体を水素供与体とすることで、カルボニル化合物の触媒的水素化反応の開発を行うこととした。

以下第2節ではホウ素触媒を用いたアルデヒドの水素化反応における反応条件検討について述べる。第3節では様々なカルボニル化合物の触媒的水素化反応の検討について記述する。

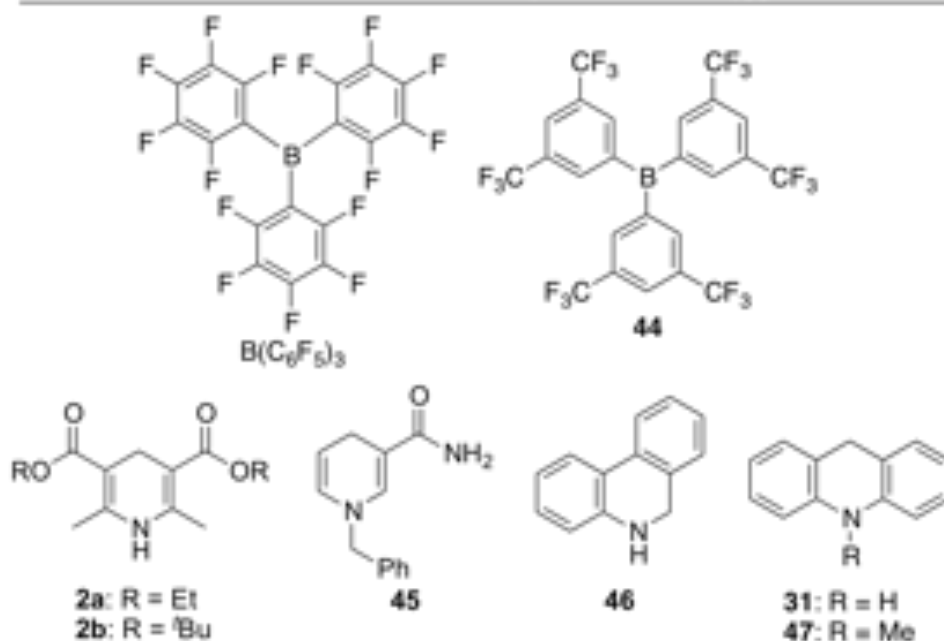
第 2 節 ホウ素触媒を用いたアルデヒドの水素化反応における反応条件検討

ホウ素触媒の存在下 NADH 類縁体によるシクロヘキサンカルボキシアルデヒド(**34a**)の水素化反応において、反応条件検討を実施した(Table 1-1). NADH 類縁体として Hantzsch エステル **2a**⁵を選定し、触媒量のトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン($B(C_6F_5)_3$)の存在下、シクロヘキサンカルボキシアルデヒド(**34a**)の水素化反応を行ったところ、目的のシクロヘキサンメタノール (**35a**)が収率 28%で得られた(Entry 1). さらなる収率の向上を目指し、 $B(C_6F_5)_3$ よりも強い Lewis 酸性を有するホウ素触媒を用いて反応を試みることにした. 最近, Ashley らはトリス[3,5-ビス(トリフルオロメチルフェニル)ボラン(**44**)^{6a}を合成し、このホウ素化合物 **44** が $B(C_6F_5)_3$ より強い Lewis 酸性を有することを報告している. そこで、ホウ素触媒としてボラン **44** を選定し、1.5 当量の Hantzsch エステル **2a** 存在下 60 °C にて **34a** の水素化反応を行ったところ、標的化合物である **35a** の収率が 70%へと向上した. 一方、 $BF_3 \cdot OEt_2$ をボラン触媒として反応を実施した場合、**35a** の収率はわずか 2%であった(Entry 3). また、 BEt_3 および BPh_3 をボラン触媒として用い **4a** の水素化反応を試みたが、目的の反応は進行しなかった (Entries 4 and 5). 次に、NADH 類縁体およびその他の水素供与体の検討を行った(Entry 6-16). Tert-ブチル基を有する Hantzsch エステル **2b** を水素供与体として反応を行ったところ、目的物の収率が 46%へと低下した(Entry 6). *N*-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド(**45**)⁷を用いた場合、目的の反応は全く進行しなかった(Entry 7). 1,2-ジヒドロフェナントリジン(**46**)⁸を用いて反応を実施したところ、目的のアルコールが収率 13%で得られた(Entry

Table 1-1. Screening of borane catalysts, hydrogen donors, and solvents



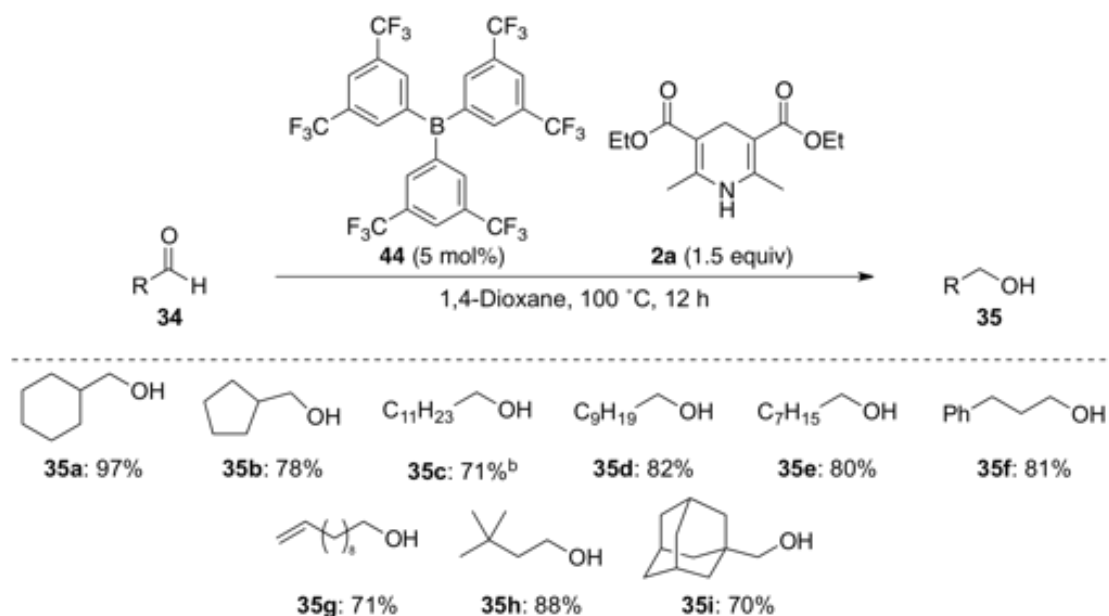
Entry	Cat.	Hydrogen donor	Solvent	Temp. (°C)	Yield (%)
1	B(C ₆ F ₅) ₃	2a	Toluene	60	28
2	44	2a	Toluene	60	70
3	BF ₃ ·OEt ₂	2a	Toluene	60	2
4	BEt ₃	2a	Toluene	60	0
5	BPh ₃	2a	Toluene	60	0
6	44	2b	Toluene	60	46
7	44	45	Toluene	60	0
8	44	46	Toluene	60	13
9	44	47a	Toluene	60	13
10	44	47b	Toluene	60	6
11	44	HCO ₂ H	Toluene	60	0
12	44	HCO ₂ Na	Toluene	60	0
13	44	HCO ₂ NH ₄	Toluene	60	0
14	44	1,4-cyclohexadiene	Toluene	60	0
15	44	ⁱ PrOH	Toluene	60	12
16	44	Hydroquinone	Toluene	60	0
17	44	H ₂ NNH ₂	Toluene	60	0
18	44	H ₂ (10 atm)	Toluene	60	0
19	44	2a	THF	60	70
20	44	2a	1,4-Dioxane	60	78
21	44	2a	DCE	60	72
22	44	2a	CH ₃ CN	60	23
23	44	2a	DMF	60	0
24	44	2a	DMSO	60	0
25	44	2a	ⁱ PrOH	60	0
26	44	2a	1,4-Dioxane	100	97



8). 9,10-ジヒドロアクリジン(31)⁹ および 9,10-ジヒドロ-10-メチルアクリジン(47)⁹ を用いた場合においても、目的のアルコールは低収率でしか得られなかった(entries 9 and 10). また、NADH 類縁体以外の水素供与体の検討も行った。蟻酸、蟻酸ナトリウム、蟻酸アンモニウム、1,4-シクロヘキサジエンを水素供与体として用いた場合、目的の反応は全く進行しなかった(Entry 11-14). イソプロピルアルコールの存在下にて反応を実施したが、目的のアルコール **35a** は収率 12%しか得られなかった(Entry 15). 水素供与体としてヒドロキノンやヒドラジンをを用いて反応を試みたが、目的物は得られなかった(Entries 16 and 17). また、10 気圧の水素ガス雰囲気下においても反応は進行しなかった(Entry 18). 次に、反応溶媒の検討を実施した(Entry 19-25). その結果、1,4-ジオキサソランが溶媒として適しており、目的とするアルコール **35a** を収率 78%で得た(Entry 20). 最終的には、5 mol%のボラン **44** および 1.5 当量 Hantzsch エステル **2a** の存在下 100 °C にて **34a** の水素化反応を行うことで、**35a** が収率 97%で得られた(Entry 26).

第3節 カルボニル化合物の触媒的水素化反応の検討

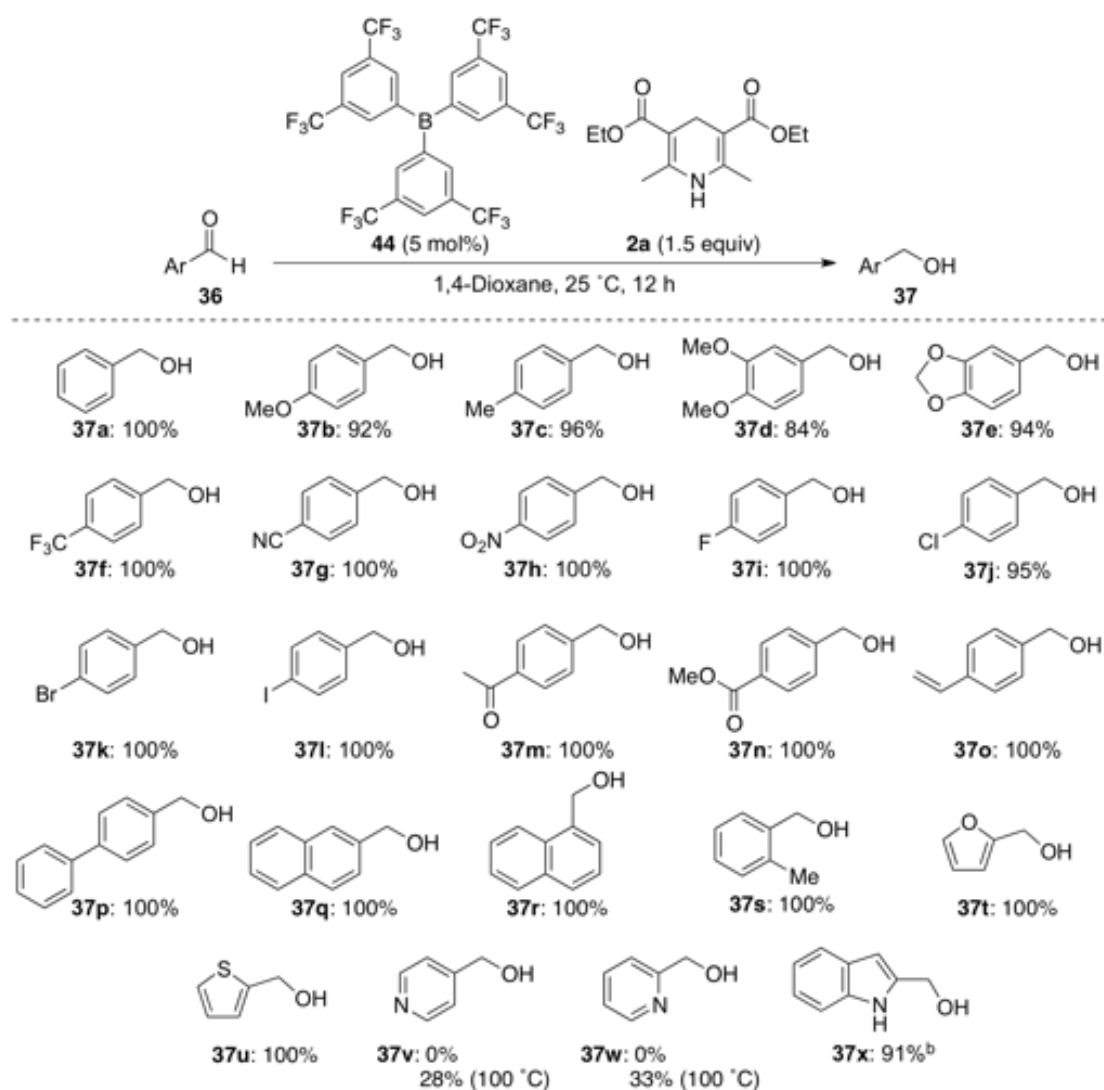
触媒量のボラン **44** および 1.5 当量の Hantzsch エステル **2a** の存在下にて、様々な脂肪族アルデヒド **34** の水素化反応を実施した(Scheme 1-3). シクロペンタンカルボアルデヒド(**34b**)の触媒的水素化反応を 1,4-ジオキサン中 100 °C にて行ったところ、シクロペンタンメタノール(**35b**)が収率 78%で得られた. 直鎖状の脂肪族アルデヒド **34c**, **34d**, **34e**, および **34f** の触媒的水素化反応が効率的に進行し、アルコール **35c**, **35d**, **35e**, および **35f** をそれぞれ収率 71%, 82%, 80%, および 81%で与えた. 10-ウンデセナール(**34g**)の水素化反応は末端オレフィンの還元が起こることなくアルデヒドのみ選択的に還元が進行し、良好な収率で標的化合物が得られた. 立体的に嵩高い脂肪族アルデヒド **34h** および **34i** を基



Scheme 1-3. Scope of aliphatic aldehydes. a) The yields were determined by GC analysis using an internal standard (biphenyl or mesitylene). b) Determined by ¹H NMR analysis using an internal standard (Cl₂CHCHCl₂).

質として用いたところ、アルコール **35h** および **35i** が収率 88%および 70%で得られた。

次に、芳香族アルデヒド **36** の触媒的水素化反応を実施した(Scheme 1-4)。 ボラン **44** はベンズアルデヒド(**36a**)の水素化反応を 25 °C で触媒し、ベンジルアルコール(**37a**)を定量的に与えた。ベンゼン環上に電子供与性(**36b, c, d, e**)およ

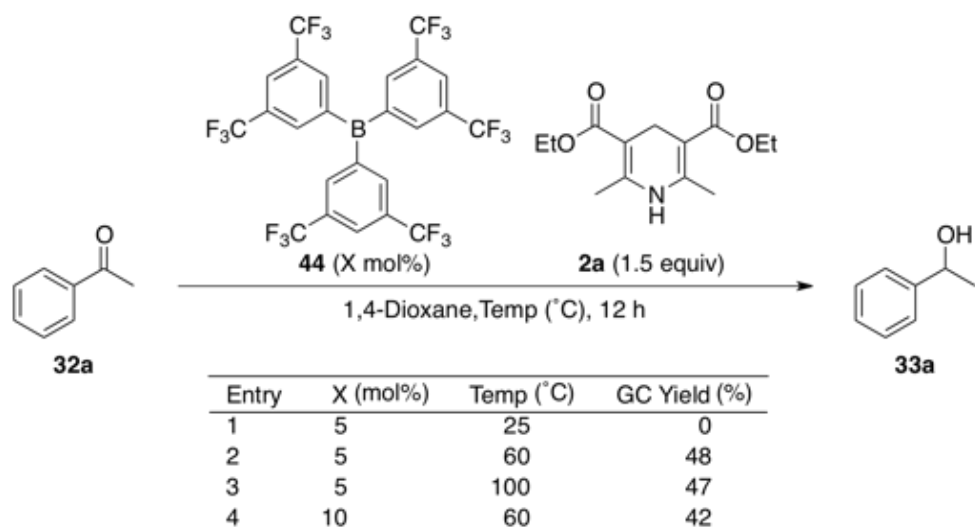


Scheme 1-4. Scope of aromatic aldehydes. a) The yields were determined by GC analysis using an internal standard (biphenyl or mesitylene). b) Determined by ¹H NMR analysis using an internal standard (Cl₂CHCHCl₂).

び電子求引性(**36f, g, h**)置換基を有するベンズアルデヒドの水素化反応が進行し、対応するベンジルアルコール(**37b-h**)が 92-100%の収率で得られた。ハロゲン原子を含むベンズアルデヒドの水素化反応も効率的に進行した(**37i-l**)。本水素化反応条件においては、ケトン、エステル、および末端オレフィンの還元は起こらず、アルデヒドの水素化のみが選択的に進行した (**36m-o**)。4-フェニルベンズアルデヒド(**36p**)、2-ナフチルアルデヒド (**36q**)、1-ナフチルアルデヒド (**36r**)、およびオルトトリルアルデヒド(**36s**)の水素化反応もまた定量的に進行した(**37p-s**)。2-チオフェンカルボアルデヒド(**36t**)およびフルフラール(**36u**)の水素化反応ではアルコール **37t** および **37u** を定量的に与えた。4-ピリジンカルボアルデヒド(**36v**)および 2-ピリジンカルボアルデヒド(**37w**)の水素化反応を 25 °C で実施したが、目的とするアルコールは得られなかった。そこで、反応温度を 100 °C にし反応を実施したところ、反応が進行し、4-ピリジンメタノール (**37v**)および2-ピリジンメタノール(**37w**)をそれぞれ収率 28%および 33%で得た。4-ピリジンカルボアルデヒド(**36v**)および 2-ピリジンカルボアルデヒド(**37w**)の水素化反応においては、ピリジン環の窒素原子のホウ素への配位が触媒反応の進行を妨げていると推測している。インドール-2-カルボアルデヒド(**36x**)の水素化反応は 25 °C で進行し、インドール-2-メタノール(**37x**)を収率 91%で与えた。

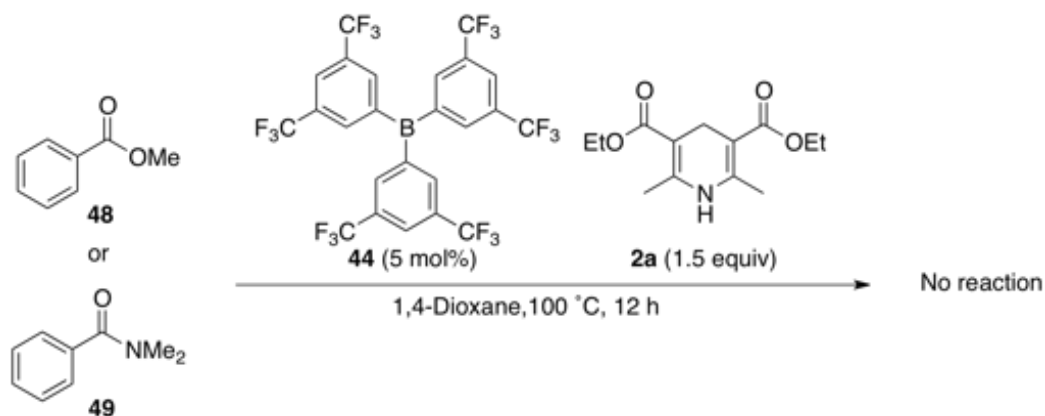
次に、ボラン **44** を触媒として、Hantzsch エステル **2a** を水素供与体に用い、アセトフェノン(**32a**)の水素化反応を試みた(Table 1-2)。5 mol%のボラン **44** および 1.5 当量の Hantzsch エステル **2a** の存在下、アセトフェノン(**32a**)の水素化反応を室温で 12 時間行った(Entry 1)。しかし、目的の 1-フェニルエタノール (**33a**)は得られなかった。反応温度を 60 °C にしたところ、目的の水素化反応

Table 1-2. Hydrogenation of acetophenone (**32a**).



が進行し、1-フェニルエタノール(**33a**)を収率 48%で得た(Entry 2). さらに、反応温度を 100 °C まで上昇させ水素化を行ったが、標的化合物 **33a** の収率は改善しなかった(Entry 3). そこで、触媒量を 10 mol%へと増やし 60 °C にて反応を試みたが、**33a** の収率は向上しなかった(Entry 4).

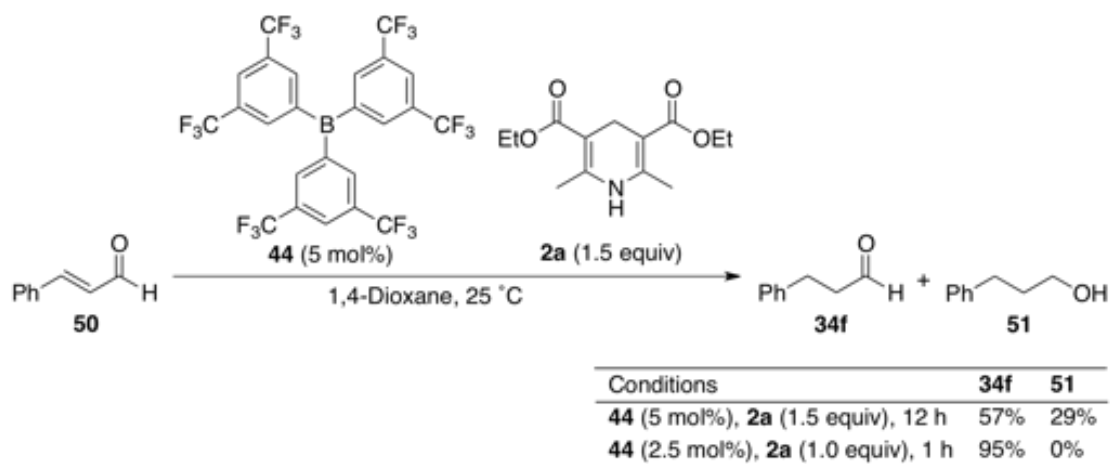
次に、更なる基質適用範囲の拡大を目指し、エステルおよびアミドの水素化反応を実施した(Scheme 1-5). 5 mol%のボラン **44** および 1.5 当量の Hantzsch



Scheme 1-5. Hydrogenation of methyl benzoate (**48**) and *N,N*-dimethylbenzamide (**49**).

エステル **2a** の存在下、安息香酸メチル(**48**)および *N,N*-ジメチルベンズアミド(**49**)の水素化反応を 100 °C で 12 時間行った。しかしながら、目的の水素化反応は反応温度 100 °C という条件下においても全く進行しなかった。

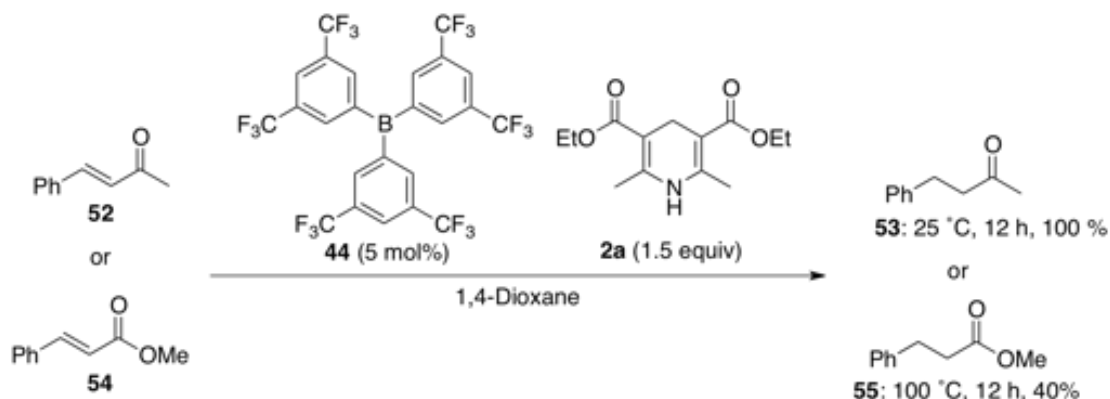
次に、 α, β -不飽和カルボニル化合物の水素化反応を試みた(Schemes 1-6 and 1-7)。5 mol%のボラン **44** および 1.5 当量の Hantzsch エステル **2a** の存在下、シナミルアルデヒド(**50**)の水素化反応を室温で 12 時間行った(Scheme 1-6)。1,4-水素化が選択的に進行し、3-フェニル-1-プロパナル(**34f**)が収率 45%で得られた。また、反応系中で生成した **34f** の水素化反応も進行し、3-フェニル-1-プロパノール(**51**)を収率 46%で与えた。2.5 mol%のボラン **44** および 1.0 当量の Hantzsch エステル **2a** の存在下室温にて 1 時間反応を実施することで選択的に 1,4-水素化が進行し、**34f** が収率 95%で得られた。



Scheme 1-6. Hydrogenation of cinnamyl aldehyde (**50**). a) The yields were determined by GC analysis using an internal standard (biphenyl).

次に、4-フェニル-3-ブテン-2-オン(**52**)およびケイ皮酸メチル(**54**)の水素化反応を試みた(Scheme 1-7)。4-フェニル-3-ブテン-2-オン(**52**)の水素化反応におい

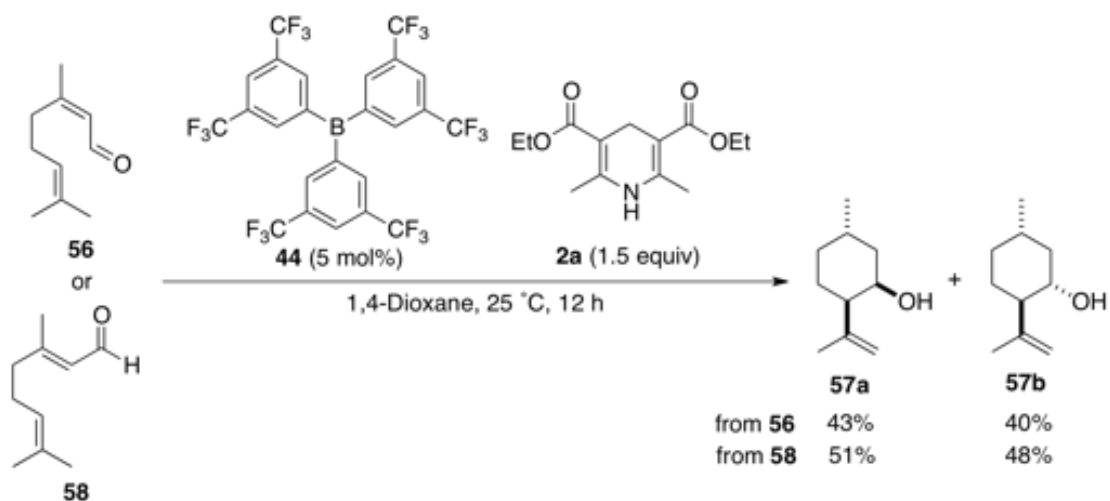
でもシナミルアルデヒド(**50**)の場合と同様に 1,4-水素化反応が選択的に進行し、ケトン **53** が定量的に得られた。ケイ皮酸メチル(**54**)を反応基質として用いた場合も同様に 1,4-水素化反応が進行した。しかし、その反応性は低く、反応温度 100 °C にて反応させた場合でも目的物 **55** は 40%しか得られなかった。



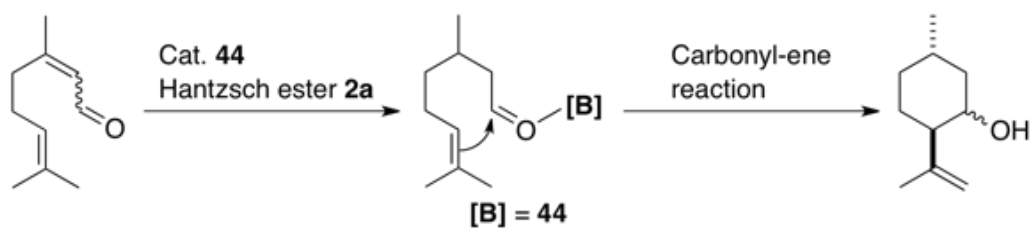
Scheme 1-7. Hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds **52** and **54**.

a) The yields were determined by ^1H NMR analysis using an internal standard ($\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$).

次に、本水素化反応条件下にてネラール(**56**)およびゲラニアル(**58**)の水素化反応を行った(Scheme 1-8)。5 mol%のボラン**44**およびHantzschエステル**2a**存在下室温にてネラール(**56**)の水素化反応を行ったところ、環化生成物 **57a**¹⁰ および **57b**¹⁰ がそれぞれ 43%および 40%で得られた。また、ゲラニアル(**58**)を用いた場合も同様な反応が進行し、環化生成物 **57a** および **57b** をそれぞれ 51%および 48%で得た。本反応では、ボラン **44** がネラール(**56**)またはゲラニアル(**58**)の 1,4-水素化反応および分子内カルボニル-エン反応¹¹の二つの反応を触媒していると考えられる (Scheme 1-9)。



Scheme 1-8. Hydrogenation of neral (**56**) and geranial (**58**). a) The yields were determined by ^1H NMR analysis using an internal standard ($\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$).



Scheme 1-9. Proposed mechanism.

第 1 章のまとめ

本章では、ホウ素触媒による NADH 類縁体を用いたカルボニル化合物の水素化反応の開発を試みた。その結果、トリス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラン(44)が Hantzsch エステル 2a を水素供与体としたアルデヒドの水素化反応を効率的に触媒し、対応するアルコールを良好な収率で与えることを見出した。本水素化反応システムは様々な脂肪族アルデヒドを 100 °C で水素化し、対応するアルコールを良好な収率で与えた。芳香族アルデヒドは室温にて水素化され、対応するアルコールが高収率で得られた。また、中程度の収率ではあるものの、本反応システムはケトンの水素化も可能である。 α, β -不飽和カルボニル化合物の水素化反応では、1,4-水素化が選択的に進行した。 α, β -不飽和カルボニル化合物としてネラール(56)またはゲラニアル(58)を用いた場合、1,4-水素化反応に続く分子内カルボニル-エン反応が進行し、環化生成物が得られた。

実験項

General

Commercially available chemicals were purchased from Aldrich, TCI, Kanto, Wako, and Nakalai and used without further purification unless otherwise noted. Aldehydes (**34a**, **34d**, **34e**, **34h**, **36a**, **36b**, **36c**, **36d**, **36g**, **36s**, **36t**, **36u**, **36v**, and **36w**), acetophenone (**32a**), methyl benzoate (**48**), N,N-dimethylbenzamide (**49**), and cinnamyl aldehyde (**50**) were purified by distillation prior to use. Toluene, THF, and 1,4-dioxane were dried by passage through a Grubbs's type column system.¹² DCE, DMSO, and *i*PrOH were distilled over CaH₂ prior to use. DMF was distilled over MgSO₄ prior to use. Tris[3,5-*bis*(trifluoromethyl)phenyl]borane (**44**),⁶ tris(pentafluorophenyl)borane,¹³ 4-ethenylbenzaldehyde (**40m**),¹⁴ 1-adamantanecarbaldehyde (**38i**),¹⁵ 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide (**45**),⁷ 5,6-dihydrophenanthridine (**46**),⁸ 9,10-dihydroacridine (**31**),^{9c} 9,10-dihydro-10-methylacridine (**47**),^{9c} geranial (**58**),¹⁶ were prepared according to the literature procedures. Neral (**56**) was prepared according to the same method to geranial (**58**). NMR spectra were recorded at 25 °C on a JEOL ECS-400 spectrometer (396 MHz for ¹H, 100 MHz for ¹³C, 373 MHz for ¹⁹F). Chemical shifts are reported in δ ppm referenced to an internal tetramethylsilane standard for ¹H NMR. Chemical shifts of ¹³C NMR are given relative to the solvent peak as an internal. The ¹⁹F was reported relative to external CF₃CO₂H (-78.5 ppm). GC and GC-MS analyses were carried out on an Agilent Technologies 6850 Series system and Agilent 4473N system, respectively.

General procedure for the hydrogenation reaction of aldehydes

In a glovebox, aldehydes (0.25 mmol) and Hantzsch ester **2a** (95 mg, 0.38 mmol) were added to a solution of tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borane (**44**) (8.1 mg, 12.5 μ mol) in 1 mL of anhydrous 1,4-dioxane. The reaction mixture was stirred at 25 or 100 °C for 12 h. An internal standard (biphenyl or mesitylene) was added to the reaction mixture and filtrated through a cotton plug. The resulting solution was analyzed with gas chromatography. After removal of the solvent, analytically pure alcohols were obtained after purification by silica gel column chromatography or preparative TLC.

Cyclohexanemethanol (**35a**) (CAS: 100-49-2, 16.7 mg, 53% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 0.88-0.98 (m, 2H, CyH), 1.11-1.31 (m, 3H, CyH), 1.42-1.53 (m, 2H, CyH), 1.65-1.78 (m, 5H, CyH), 3.44 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 25.8 (AdC), 26.6 (AdC), 29.5 (AdC), 40.5 (AdC), 68.8 (AdCH₂OH). MS (EI) m/z 114.1 ($[\text{M}]^+$).

Cyclopentanemethanol (**35b**) (CAS: 3637-61-4, 10.3 mg, 39% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 1.20-1.28 (m, 2H, -CH₂-), 1.65 (bs, 1H, -OH), 1.53-1.62 (m, 4H, -CH₂CH₂-), 1.71-1.79 (m, 2H, -CH₂-), 2.10 (quin, $J = 7.9$ Hz, 1H, -CHOH), 3.51 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, -CH₂OH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 25.4 (CH₂), 29.0 (CH₂), 42.1 (CH₂), 67.4 (CH₂). MS (EI) m/z 82.0 ($[\text{M-OH}]^+$).

1-Dodecanol (**35c**) (CAS: 112-53-8, 23 mg, 49% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 0.88 (t, $J = 4.4$ Hz, 3H, CH_3 -), 1.26 (bs, 18H), 1.39 (bs, 1H, $-\text{OH}$), 1.56 (tt, $J = 6.5$ and 6.5 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.64 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 14.1 (CH_2), 22.7 (CH_2), 25.7 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 31.9 (CH_2), 32.8 (CH_2), 63.1 ($-\text{CH}_2\text{OH}$). MS (EI) m/z 158.1 ($[\text{M}]^+$).

1-Decanol (**35d**) (CAS: 112-30-1, 23.3 mg, 59% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 0.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H, CH_3 -), 1.19-1.40 (m, 15H,), 1.57 (tt, $J = 6.7$ and 6.7 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.64 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 14.1 (CH_2), 22.7 (CH_2), 25.7 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.6 (CH_2), 31.9 (CH_2), 32.8 (CH_2), 63.1 ($-\text{CH}_2\text{OH}$). MS (EI) m/z 140.2 ($[\text{M}-\text{OH}]^+$).

1-Octanol (**35e**) (CAS: 111-87-5, 13.7 mg, 42% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 0.88 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3 -), 1.28 (bs, 10 H, $-(\text{CH}_2)_5-$), 1.42 (bs, 1H, $-\text{OH}$), 1.56 (tt, $J = 6.9$ and 6.9 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.64 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 14.1 (CH_2), 22.7 (CH_2), 25.8 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 31.8 (CH_2), 32.8 (CH_2), 63.1 ($-\text{CH}_2\text{OH}$). MS (EI) m/z 112.2 ($[\text{M}-\text{OH}]^+$).

Benzenepropanol (**35f**) (CAS: 112-97-4, 15.8 mg, 44% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 1.52 (bs, 1H, $-\text{OH}$), 1.89 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.70 (t, $J =$

7.9 Hz, 2H, ArCH₂-), 3.67 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H, -CH₂OH), 7.17-7.21 (m, 3H, ArH), 7.24-7.30 (m, 2H, ArH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 32.0 (CH₂), 34.2 (CH₂), 62.2 (CH₂), 125.8 (ArC), 128.4 (ArC), 128.4 (ArC), 141.8 (ArC). MS (EI) *m/z* 136.1 ([M]⁺).

10-Undecen-1-ol (**35g**) (CAS: 13019-22-2, 24.6 mg, 58% isolated yield)

¹H NMR (396 MHz, CDCl₃) δ 1.31 (bs, 14H), 1.44 (tt, *J* = 6.9 and 6.9 Hz, 2H, -CH₂CH₂OH), 2.06 (dt, *J* = 7.1 and 7.1 Hz, 2H, CH₂=CH₂CH₂-), 3.66 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, -CH₂OH), 4.95 (dt, *J* = 10.1 and 1.6 Hz, 1H, -CH=CHH), 5.02 (dt, *J* = 17.2 and 1.6 Hz, 1H, -CH₂=CHH), 5.83 (ddt, *J* = 17.2, 10.1, and 7.1 Hz, 1H, -CH=CH₂). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 25.7 (CH₂), 28.9 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.5 (CH₂), 32.7 (CH₂), 33.8 (CH₂), 63.0 (-CH₂OH), 114.1 (-CH=CH₂), 139.2 (-CH=CH₂) (One of the CH₂ signal of alkyl chain might be overlapped with the other peaks of carbon.). MS (EI) *m/z* 152.2 ([M-OH]⁺).

3,3-Dimethyl-1-butanol (**35h**) (CAS: 624-95-3, 5.6 mg, 16% isolated yield)

¹H NMR (396 MHz, CDCl₃) δ 0.93 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.17 (bs, 1H, -OH), 1.52 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H, -CCH₂C(CH₃)₃), 3.71 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H, -CH₂OH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 29.7 (-C(CH₃)₃), 29.7 (-C(CH₃)₃), 65.5 (-CH₂C(CH₃)₃), 60.2 (-CH₂OH). MS (EI) *m/z* 87.0 ([M-CH₃]⁺).

1-Adamantanemethanol (**35i**) (CAS: 770-71-8, 21.8 mg, 52% isolated yield)

¹H NMR (396 MHz, CDCl₃) δ 1.32 (bs, 1H, -OH), 1.51 (m, 6H, AdH), 1.64 (m, 1H,

AdH), 1.67 (m, 2H, AdH), 1.72 (m, 2H, AdH), 1.75 (m, 1H, AdH), 2.00 (m, 3H, AdH), 3.20 (s, 2H, AdCH₂OH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 28.1 (AdC), 34.5 (AdC), 37.1 (AdC), 39.0 (AdC), 73.8 (AdCH₂OH). MS (EI) *m/z* 166.1 ([M]⁺).

Benzenemethanol (**37a**) (CAS: 100-51-6, 13 mg, 48% isolated yield)

¹H NMR (396 MHz, CDCl₃) δ 1.86 (bs, 1H, -OH), 658 (s, 2H, ArCH₂OH), 7.28-7.36 (m, 5H, ArH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 65.3 (ArCH₂OH), 127.0 (ArC), 127.6 (ArC), 128.5 (ArC), 140.8 (ArC). MS (EI) *m/z* 108.1 ([M]⁺).

4-Methoxybenzenemethanol (**37b**) (CAS: 105-13-5, 20 mg, 56% isolated yield)

¹H NMR (396 MHz, CDCl₃) δ 1.79 (bs, 1H, -OH), 3.80 (s, 3H, ArCH₃), 650 (s, 2H, ArCH₂OH), 6.89 (d, *J* = 8.3 Hz, ArH), 7.28 (d, *J* = 8.3 Hz, ArH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 55.3 (ArOCH₃), 65.0 (ArCH₂OH), 113.9 (ArC), 128.6 (ArC), 133.1 (ArC), 144.1 (ArC). MS (EI) *m/z* 138.0 ([M]⁺).

4-Methylbenzenemethanol (**37c**) (CAS: 589-18-4, 26.7 mg, 87% isolated yield)

¹H NMR (396 MHz, CDCl₃) δ 1.61 (bs, 1H, -OH), 2.35 (s, 3H, ArCH₃), 657 (s, 2H, ArCH₂OH), 7.17 (d, *J* = 7.5 Hz, ArH), 7.26 (d, *J* = 7.5 Hz, ArH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 21.1 (ArCH₃), 65.1 (ArCH₂OH), 127.0 (ArC), 129.2 (ArC), 137.3 (ArC), 137.8 (ArC). MS (EI) *m/z* 122.1 ([M]⁺).

4-Trifluoromethylbenzenemethanol (**37d**) (CAS: 349-95-1, 37 mg, 84% isolated yield)

¹H NMR (396 MHz, CDCl₃) δ 1.81 (bs, 1H, -OH), 4.78 (s, 2H, -CH₂OH), 7.49 (d, 2H,

$J = 7.9$ Hz, ArH), 7.62 (d, 2H, $J = 7.9$ Hz, ArH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 64.4 (-COH), 124.1 (q, $J_{\text{CF}} = 271.8$ Hz, $-\text{CF}_3$), 125.4 (q, $J_{\text{CF}} = 3.8$ Hz, ArC), 126.8 (ArC), 129.7 (q, $J_{\text{CF}} = 32.5$ Hz, ArC), 144.7 (ArC). ^{19}F NMR (372 MHz, CDCl_3): δ -64.2. MS (EI) m/z 176.1 ($[\text{M}]^+$).

4-Hydroxymethylbenzonitrile (**37e**) (CAS: 874-89-5, 31 mg, 93% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 1.9 (bs, 1H, -OH), 4.79 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H, ArCH₂OH), 7.48 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H, ArH), 7.66 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H, ArH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 64.0 (ArC attached to OH), 110.9 (ArC), 118.8 (ArC), 126.9 (ArC), 132.2 (ArC), 165.3 (ArC). MS (EI) m/z 153.1 ($[\text{M}-\text{H}]^+$).

4-Nitrobenzenemethanol (**37f**) (CAS: 619-73-8, 35 mg, 91% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 1.91 (t, $J = 44$ Hz, 1H, -OH), 4.85 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H, ArCH₂OH), 7.54 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, ArH), 8.23 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, ArH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 63.9 (ArC attached to OH), 123.7 (ArC), 126.9 (ArC), 147.1 (ArC), 148.2 (ArC). MS (EI) m/z 153.1 ($[\text{M}]^+$).

4-Fluorobenzenemethanol (**37g**) (CAS: 444-56-3, 16.3 mg, 52% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 1.75 (bs, 1H, -OH), 6.56 (s, 2H, -CH₂OH), 7.05 (dd, 2H, $J = 8.5$ and 8.5 Hz, ArH), 7.33 (dd, 2H, $J = 8.5$ and 5.5 Hz, ArH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 66.5 (-COH), 115.4 (d, $J_{\text{CF}} = 21.9$ Hz, ArC), 128.7 (d, $J_{\text{CF}} = 7.7$ Hz, ArC), 136.5 (d, $J_{\text{CF}} = 2.9$ Hz, ArC), 162.3 (d, $J_{\text{CF}} = 245.2$ Hz, ArC). ^{19}F NMR (372 MHz, CDCl_3): δ -116.6. MS (EI) m/z 126.1 ($[\text{M}]^+$).

4-Chlorobenzenemethanol (**37h**) (CAS: 873-76-7, 32.7 mg, 92% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 1.68 (bs, 1H, -OH), 658 (d, $J = 4.4$ Hz, 2H, -CH₂OH), 7.29-7.35 (m, 4H, ArH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 665 (-COH), 128.3 (ArC), 128.7 (ArC), 133.3 (ArC), 139.2 (ArC). MS (EI) m/z 142.1 ($[\text{M}]^+$), 144.1 ($[\text{M}+2]^+$).

4-Bromobenzenemethanol (**37i**) (CAS: 873-75-6, 35.5 mg, 76% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 1.77 (bs, 1H, -OH), 655 (s, 2H, -CH₂OH), 7.24 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, ArH), 7.49 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, ArH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 64.5 (-COH), 121.4 (ArC), 128.6 (ArC), 131.6 (ArC), 139.7 (ArC). MS (EI) m/z 186.0 ($[\text{M}-1]^+$), 187.9 ($[\text{M}+1]^+$).

4-Iodobenzenemethanol (**37j**) (CAS: 18282-51-4, 50.7 mg, 86% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 1.62 (bs, 1H, -OH), 656 (s, 2H, -CH₂OH), 7.12 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, ArH), 7.69 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, ArH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 64.5 (-COH), 93.0 (ArC), 128.8 (ArC), 137.6 (ArC), 140.4 (ArC). MS (EI) m/z 234.0 ($[\text{M}]^+$).

1-[4-(Hydroxymethyl)phenyl]ethanone (**37k**) (CAS: 75633-63-5, 26.3 mg, 68% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 1.95 (bs, 1H, -OH), 2.61 (s, 3H, -C(O)CH₃), 4.78 (s, 2H, ArCH₂OH), 7.65 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, ArH), 7.95 (d, $J = 8.7$ Hz, ArH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 26.6 (ArCH₂OH), 64.4 (-C(O)CH₃), 126.5 (ArC), 128.5 (ArC), 136.1 (ArC), 165.3 (ArC), 198.1 (-C(O)CH₃). MS (EI) m/z 150.1 ($[\text{M}]^+$).

4-Hydroxymethylbenzoic acid methyl ester (**37l**) (CAS: 6908-41-4, 30.6 mg, 74% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 2.32 (bs, 1H, -OH), 3.91 (s, 2H, -CH₂OH), 7.41 (d, J = 8.1 Hz, 2H, ArH), 8.00 (d, J = 8.1 Hz, 2H, ArH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 52.1 (-C(O)OCH₃), 64.4 (-COH), 126.3 (ArC), 129.0 (ArC), 129.7 (ArC), 165.1 (ArC), 167.0 (-C(O)OCH₃). MS (EI) m/z 166.1 ($[\text{M}]^+$).

4-Ethynylbenzenemethanol (**37m**) (CAS: 107651-9, 22 mg, 66% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 1.73 (t, 1H, J = 5.0 Hz, -OH), 6.58 (d, J = 5.0 Hz, 2H, -CH₂OH), 5.25 (d, J = 10.9 Hz, -CH=CHH), 5.75 (d, J = 17.6 Hz, -CH=CHH), 6.72 (dd, J = 17.6 and 10.9 Hz, 1H, -CH=CHH), 7.32 (d, J = 7.9 Hz, ArH), 7.41 (d, J = 7.9 Hz, ArH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 64.8 (-COH), 113.8 (ArC), 126.3 (-CH=CHH), 127.1 (-CH=CHH), 136.4 (ArC), 136.8 (ArC), 140.3 (ArC). MS (EI) m/z 134.1 ($[\text{M}]^+$).

1,1'-Biphenyl-4-methanol (**37n**) (CAS: 3447-91-9, 20.9 mg, 43% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 1.87 (bs, 1H, -OH), 4.72 (s, 2H, -CH₂OH), 7.34 (dd, 1H, J = 7.5 and 7.5 Hz), 7.34 (m, 4H), 7.58 (m, 4H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 65.0 (-COH), 127.0 (ArC), 127.3 (ArC), 127.4 (ArC), 128.8 (ArC), 139.8 (ArC), 140.6 (ArC), 140.8 (ArC) (One of the ArC signal of biphenyl group might be overlapped with the other peaks of carbon.). MS (EI) m/z 184.1 ($[\text{M}]^+$).

3,4-Dimethoxybenzenemethanol (**37o**) (CAS: 93-03-8, 35.8 mg, 84% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 1.63 (bs, 1H, -OH), 3.89 (s, 3H, -OCH₃), 3.90 (s, 3H, -OCH₃), 6.53 (s, 2H, -CH₂OH), 6.85 (d, J = 8.3 Hz, 1H, ArH), 6.90 (dd, J = 8.3 and 2.0 Hz, 1H, ArH), 6.94 (d, J = 2.0 Hz, 1H, ArH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 55.7 (-OCH₃), 55.8 (-OCH₃), 65.1 (-COH), 110.3 (ArC), 110.9 (ArC), 119.3 (ArC), 133.5 (ArC), 148.9 (ArC). MS (EI) m/z 168.1 ($[\text{M}]^+$).

1,3-Benzodioxole-5-methanol (**37p**) (CAS: 495-76-1, 36.3 mg, 94% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 2.02 (bs, 1H, -OH), 4.55 (s, 2H, -CH₂OH), 4.44 (s, 2H, -OCH₂O-), 6.77 (d, J = 8.1 Hz, 2H, ArH), 6.80 (d, J = 8.1 Hz, 2H, ArH), 6.85 (s, 1H, ArH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 65.1 (-COH), 101.0 (-OCH₂O-), 107.8 (ArC), 108.1 (ArC), 120.4 (ArC), 134.8 (ArC), 147.0 (ArC), 147.7 (ArC). MS (EI) m/z 152.1 ($[\text{M}]^+$).

2-Naphthalenemethanol (**37q**) (CAS: 1442-38-7, 36.1 mg, 91% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 1.80 (t, J = 5.0 Hz, 1H, -OH), 4.86 (d, J = 5.0 Hz, 2H, -CH₂OH), 7.47-7.50 (m, 3H, ArH), 7.82-7.86 (m, 4H, ArH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 65.3 (-COH), 125.1 (ArC), 125.4 (ArC), 125.8 (ArC), 126.1 (ArC), 127.7 (ArC), 127.8 (ArC), 128.3 (ArC), 132.8 (ArC), 133.3 (ArC), 138.2 (ArC). MS (EI) m/z 158.1 ($[\text{M}]^+$).

1-Naphthalenemethanol (**37r**) (CAS: 4780-79-4, 32.4 mg, 80% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 1.77 (t, J = 5.0 Hz, 1H, -OH), 5.16 (d, J = 5.0 Hz, 2H,

-CH₂OH), 7.82 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, ArH), 7.43-7.58 (m, 3H, ArH), 7.88 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, ArH), 8.13 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, ArH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 63.5 (-COH), 123.6 (ArC), 125.3 (ArC), 125.3 (ArC), 125.8 (ArC), 126.3 (ArC), 128.5 (ArC), 128.6 (ArC), 131.1 (ArC), 133.7 (ArC), 136.2 (ArC). MS (EI) *m/z* 158.1 ([M]⁺).

2-Methylbenzenemethanol (**37s**) (CAS: 89-95-2, 22.6 mg, 74% isolated yield)

¹H NMR (396 MHz, CDCl₃) δ 1.52 (bs, 1H, -OH), 2.37 (s, 3H, ArCH₃), 4.71 (s, 2H, ArCH₂OH), 7.17-7.23 (m, 3H, ArH), 7.345-7.37 (m, 1H, ArH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 18.7 (ArCH₃), 63.5 (ArCH₂OH), 126.0 (ArC), 127.5 (ArC), 127.8 (ArC), 130.3 (ArC), 136.1 (ArC), 138.6 (ArC). MS (EI) *m/z* 122.1 ([M]⁺).

2-Furanmethanol (**37t**) (CAS: 98-00-0, 13.8 mg, 54% isolated yield)

¹H NMR (396 MHz, CDCl₃) δ 1.91 (bs, 1H, -OH), 6.51 (s, 2H, -CH₂OH), 6.30 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H, ArH), 6.36 (dd, *J* = 3.2 and 1.6 Hz, 1H, ArH), 7.40 (m, 1H, ArH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 57.4 (-ArCOH), 107.8 (ArC), 110.3 (ArC), 142.6 (ArC), 153.9 (ArC). MS (EI) *m/z* 98.1 ([M]⁺).

2-Thiophenemethanol (**37u**) (CAS: 66-72-6, 25.6 mg, 88% isolated yield)

¹H NMR (396 MHz, CDCl₃) δ 2.06 (bs, 1H, -OH), 4.81 (s, 2H, -CH₂OH), 6.98 (dd, *J* = 5.0 and 3.2 Hz, 1H, ArH), 7.01 (m, 1H, ArH), 7.28 (dd, *J* = 5.0 and 1.6 Hz, 1H, ArH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 44.9 (-ArCOH), 125.5 (ArC), 125.6 (ArC), 126.8 (ArC), 143.9 (ArC). MS (EI) *m/z* 114.1 ([M]⁺).

4-Pyridinemethanol (**37v**) (CAS: 586-95-8, 3.2 mg, 12% isolated yield)

¹H NMR (396 MHz, CDCl₃) δ 3.47 (bs, 1H, -OH), 4.75 (s, 2H, -CH₂OH), 7.32 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H, ArH), 8.53 (m, 2H, ArH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 63.1 (-COH), 121.2 (ArC), 149.4 (ArC), 150.7 (ArC). MS (EI) *m/z* 109.1 ([M]⁺).

2-Pyridinemethanol (**37w**) (CAS: 586-98-1, 4.4 mg, 16% isolated yield)

¹H NMR (396 MHz, CDCl₃) δ 3.67 (bs, 1H, -OH), 4.77 (s, 2H, -CH₂OH), 7.21 (dd, *J* = 6.3 and 6.3 Hz, 1H, ArH), 7.26 (d, *J* = 6.3 Hz, 1H, ArH), 7.69 (ddd, *J* = 7.5, 7.5, and 2.0 Hz, 1H, ArH), 8.57 (m, 1H, ArH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 64.1 (-COH), 120.5 (ArC), 122.4 (ArC), 136.7 (ArC), 148.5 (ArC), 144.0 (ArC). MS (EI) *m/z* 108.1 ([M-H]⁺).

1*H*-Indole-2-methanol (**37x**) (CAS: 26521-70-3, 17 mg, 46% isolated yield)

¹H NMR (396 MHz, CDCl₃) δ 1.75 (bs, 1H, -OH), 4.82 (s, 2H, -CH₂OH), 6.41 (dd, *J* = 2.4 and 0.79 Hz, -C=CH-), 7.10 (ddd, *J* = 7.9, 7.1, and 0.79 Hz, 1H, ArH), 7.19 (ddd, *J* = 8.3, 7.1, and 1.2 Hz, 1H, ArH), 7.35 (dd, *J* = 8.3 and 1.2 Hz, 1H, ArH), 7.58 (dd, *J* = 7.9 and 0.79 Hz, 1H, ArH), 8.35 (bs, 1H, -NH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 58.5 (-COH), 100.5 (-C=C-), 111.0 (-C=C-), 119.9 (ArC), 120.6 (ArC), 122.1 (ArC), 127.9 (ArC), 136.3 (ArC), 137.4 (ArC). MS (EI) *m/z* 147.1 ([M]⁺).

Procedure for the hydrogenation of acetophenone

In a glovebox, acetophenone (0.25 mmol) and Hantzsch ester **2a** (95 mg, 0.38 mmol) were added to a solution of tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borane (**44**) (8.1 mg,

12.5 μmol) in 1 mL of anhydrous 1,4-dioxane. The reaction mixture was stirred at 60 °C for 12 h. An internal standard (mesitylene) was added to the reaction mixture and filtrated through a cotton plug. The resulting solution was analyzed with gas chromatography. After removal of the solvent, the crude material was purified with silica gel column chromatography to give 1-phenylethanol (**33a**).

1-Phenylethanol (**33a**) (CAS: 98-85-1, 11.7 mg, 37% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 1.50 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.86 (bs, 1H, $-\text{OH}$), 4.90 (q, $J = 6.3$ Hz, 1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)$), 7.25-7.30 (m, 1H, ArH), 7.33-7.39 (m, 4H, ArH).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 25.1 ($-\text{CH}_3$), 70.4 ($-\text{CH}(\text{OH})$), 125.4 (ArC), 127.5 (ArC), 128.5 (ArC), 145.8 (ArC). MS (EI) m/z 122.1 ($[\text{M}]^+$).

Procedure for the hydrogenation of cinnamyl aldehyde

In a glovebox, cinnamyl aldehyde (**50**) (0.25 mmol) and Hantzsch ester **2a** (63 mg, 0.25 mmol) were added to a solution of tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borane (**44**) (4.1 mg, 6.2 μmol) in 1 mL of anhydrous 1,4-dioxane. The reaction mixture was stirred at 25 °C for 1 h. An internal standard (biphenyl) was added to the reaction mixture and filtrated through a cotton plug. The resulting solution was analyzed with gas chromatography. After removal of the solvent, the crude material was purified with silica gel column chromatography to give 3-phenyl-1-propanal (**51**).

3-Phenyl-1-propanal (**51**) (CAS: 104-53-0, 17.8 mg, 53% isolated yield)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3) δ 2.79 (td, $J = 7.9$ and 1.4 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CHO}$), 2.97 (t, J

= 7.5 Hz, 2H, PhCH₂-), 7.19-7.23 (m, 3H, ArH), 7.28-7.32 (m, 2H, ArH), 9.83 (t, *J* = 1.4 Hz, 1H, -CHO). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 28.09 (PhCH₂-), 45.3 (-CH₂CHO), 126.3 (ArC), 128.3 (ArC), 128.6 (ArC), 140.3 (ArC), 201.6 (-CHO). MS (EI) *m/z* 134.1 ([M]⁺).

Procedure for the hydrogenation of 4-phenyl-3-buten-2-one (**52**)

In a glovebox, 4-phenyl-3-buten-2-one (**52**) (0.25 mmol) and Hantzsch ester **2a** (95 mg, 0.38 mmol) were added to a solution of tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borane (**44**) (8.1 mg, 12.5 μmol) in 1 mL of anhydrous 1,4-dioxane. The reaction mixture was stirred at 25 °C for 12 h. After removal of the solvent, a CDCl₃ solution of 1,1,2,2-tetrachloroethane (an internal standard) was added to the product. The resulting CDCl₃ solution was analyzed by ¹H NMR to determine the yield. 4-Phenyl-2-butanone (**53**) were obtained by purification with silica gel column chromatography.

4-Phenyl-2-butanone (**53**) (CAS: 2550-26-7, 34.6 mg, 94% isolated yield)

¹H NMR (396 MHz, CDCl₃) δ 2.13 (s, 3H, -CH₃), 2.76 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, -CH₂-), 2.90 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, -CH₂-), 7.17-7.21 (m, 3H, ArH), 7.27 (ddd, *J* = 7.5, 8.3, and 0.79 Hz, 2H, ArH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 29.6 (-CH₂-), 30.0 (-CH₂-), 45.1 (-C(O)CH₃), 126.0 (ArC), 128.2 (ArC), 128.4 (ArC), 140.9 (ArC), 207.9 (-C(O)CH₃-). MS (EI) *m/z* 148.1 ([M]⁺).

Procedure for the hydrogenation of methyl cinnamate (**54**)

In a glovebox, methyl cinnamate (**54**) (0.25 mmol) and Hantzsch ester **2a** (95 mg, 0.38 mmol) were added to a solution of tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borane (**44**) (8.1 mg, 12.5 μ mol) in 1 mL of anhydrous 1,4-dioxane. The reaction mixture was stirred at 100 °C for 12 h. After removal of the solvent, a CDCl₃ solution of 1,1,2,2-tetrachloroethane (an internal standard) was added to the product. The resulting CDCl₃ solution was analyzed by ¹H NMR to determine the yield. After purification by silica gel column chromatography, an inseparable mixture of product **55** and substrate **54** was obtained (¹H NMR; **54** : **55** = 18 : 82).

Procedure for the hydrogenation of neral (**56**) and geranial (**58**)

In a glovebox, neral (**56**) or geranial (**58**) (0.25 mmol) and Hantzsch ester **2a** (95 mg, 0.38 mmol) were added to a solution of tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borane (**44**) (8.1 mg, 12.5 μ mol) in 1 mL of anhydrous 1,4-dioxane. The reaction mixture was stirred at 25 °C for 12 h. After removal of the solvent, a CDCl₃ solution of 1,1,2,2-tetrachloroethane (an internal standard) was added to the product. The resulting CDCl₃ solution was analyzed by ¹H NMR to determine the yield. Analytically pure products **57a** and **57b** were obtained after purification by silica gel column chromatography.

Cyclized product **57a** (CAS: 29141-10-4, 6.7 mg, 20% isolated yield)

¹H NMR (396 MHz, CDCl₃) 0.89 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, -CHCH₃-), 0.93-1.00 (m, 1H, -CHH-), 1.10-1.16 (m, 1H, -CHH-), 1.41-1.48 (m, 2H, -CH₂-), 1.66-1.77 (m, 2H,

-**CH**₂-), 1.79 (s, 3H, -C(**CH**₃)=CH₂), 1.96-2.01 (m, 2H, -**CH**₂-), 3.99 (m, 1H, -**CH**(OH)), 4.79 (s, 1H, -CH=**CHH**), 4.95 (s, 1H, -CH=**CHH**). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 22.2 (-CH(**CH**₃-), 22.8 (-C(**CH**₃)=CH₂), 23.9 (-**CH**₂-), 25.8 (-**CH**₂-), 34.7 (-CH(**CH**₃-), 40.8 (-**CH**₂-), 48.4 (-C(**CH**₃)=CH₂), 66.3 (-CH(OH)), 111.3 (-CH=CH₂), 147.3 (-CH=CH₂). MS (EI) *m/z* 154.2 ([M]⁺).

Cyclized product **57b** (CAS: 50373-36-9, 7.7 mg, 23% isolated yield)

¹H NMR (396 MHz, CDCl₃) 0.88-1.02 (m, 5H, -CH**CH**₃- and -**CH**₂-), 1.26-1.38 (m, 1H, -**CHH**-), 1.44-1.58 (m, 1H, -**CHH**-), 1.58-1.70 (m, 2H, -**CH**₂-), 1.71 (s, 3H, -C(**CH**₃)=CH₂), 1.87-1.92 (m, 2H, -**CH**₂-), 2.02-2.07 (m, 1H, -**CHH**-), 3.47 (ddd, *J* = 20.0, 10.7, and 4.4 Hz, 1H, -**CH**(OH)-), 4.86 (s, 1H, -CH=**CHH**), 4.91 (s, 1H, -CH=**CHH**). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 19.18 (-CH**CH**₃), 22.5 (-C(**CH**₃)=CH₂), 29.6 (-CH**CH**₃), 31.4 (-**CH**₂-), 34.3 (-**CH**₂-), 42.6 (-**CH**₂-), 54.1 (-C(**CH**₃)=CH₂), 70.3 (-CH(OH)), 112.9 (-CH=CH₂), 146.6 (-CH=CH₂). MS (EI) *m/z* 154.2 ([M]⁺).

参考文献

- (1) (a) Yamamoto, H. *Lewis Acids in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; (b) Yamamoto, H.; Ishihara, K. *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- (2) (a) Piers, W. E.; Chivers, T. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345; (b) Ishihara, K.; Yamamoto, H. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 527; (c) Erker, G. *Dalton Trans.* **2005**, 1883.
- (3) Ishihara, K.; Hanaki, N.; Yamamoto, H. *Synlett* **1993**, 577.
- (4) Ishihara, K.; Hanaki, N.; Funahashi, M.; Miyata, M.; Yamamoto, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1721.
- (5) (a) Adolfsson, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3340-3342; (b) Connon, S. J. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 3407-3417; (c) You, S.-L. *Chem. Asian. J.* **2007**, *2*, 820-827; (d) Johannes, G. D. V.; Nataša, M. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 727-735; (e) Rueping, M.; Dufour, J.; Schoepke, F. R. *Green. Chem.* **2011**, *13*, 1084-1105; (f) Zheng, C.; You, S.-L. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2498-2518.
- (6) (a) Herrington, T. J.; Thom, A. J. W.; White, A. J. P.; Ashley, A. E. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9019-9022; (b) Kolychev, E. L.; Bannenberg, T.; Freytag, M.; Daniliuc, C. G.; Jones, P. G.; Tamm, M. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16938-16965.
- (7) Paul, C. E.; Gargiulo, S.; Opperman, D. J.; Lavandera, I.; Gotor-Fernández, V.; Gotor, V.; Taglieber, A.; Arends, I. W. C. E.; Hollmann, F. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 180-183.
- (8) Matesic, L.; Locke, J. M.; Vine, K. L.; Ranson, M.; Bremner, J. B.; Skropeta, D. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 6810-6819.
- (9) (a) Fukuzumi, S.; Ishikawa, M.; Tanaka, T. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**,

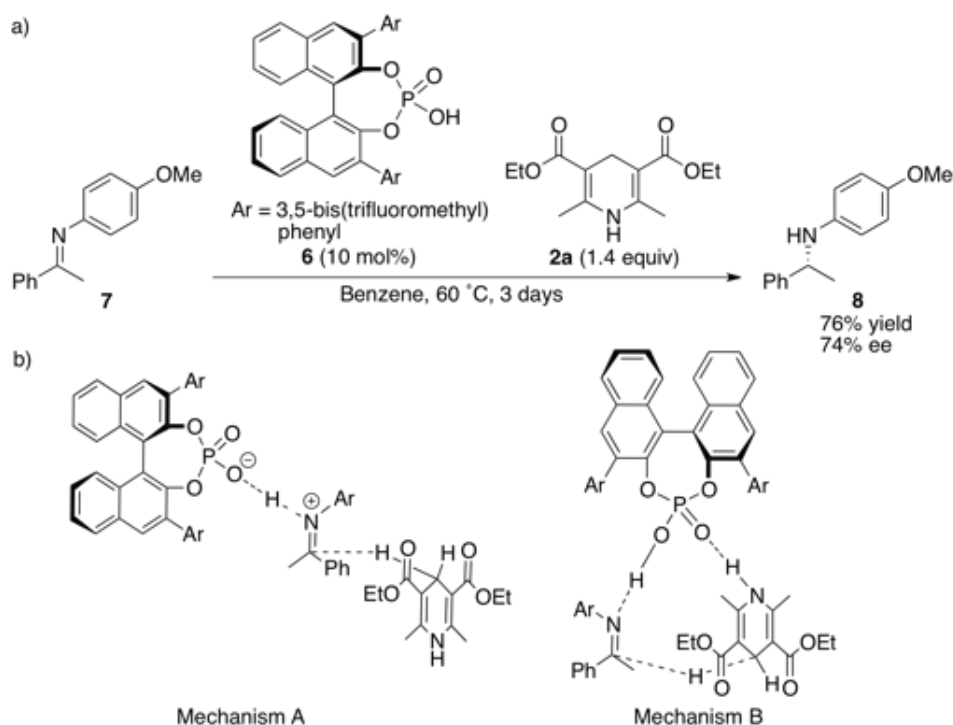
- 1069-1071. (b) Ishikawa, M.; Fukuzumi, S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1353-1355. (c) Pintér, Á.; Sud, A.; Sureshkumar, D.; Klusmann, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5004-5007.
- (10) Schlosser, M.; Franzini, L.; Bauer, C.; Leroux, F. *Chem. Eur. J.* **2001**, 1909-1914.
- (11) Ho, T.-L. *Carbocycle Construction in Terpene Synthesis*, VCH, **1988**.
- (12) Pangborn, A. B.; Girdello, M. A.; Grubbs, R. H.; Rosen, R. K.; Timmers, F. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 1518-1520.
- (13) Lehmann, M.; Schulz, A.; Villinger, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7444-7447.
- (14) Jackson, A. W.; Stakes, C.; Fulton, D. A. *Plym. Chem.* **2011**, *2*, 2500-2511.
- (15) Alaimo, P. J.; Arndtsen, B. A.; Bergman, R. G. *Organometallics* **2000**, *19*, 2130-2143.
- (16) Li, Z.; Parr, B. T.; Davies, H. M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10942-10946.

第 2 章

ホウ素触媒を用いた **Hantzsch** エステルを
水素供与体とするアルデヒドの水素化反応の
触媒反応機構解析

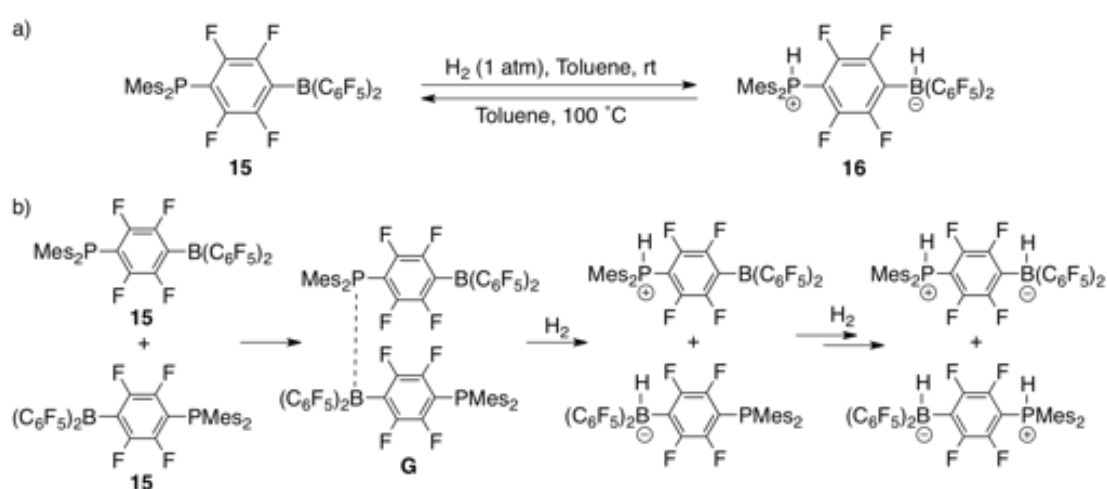
第 1 節 背景

触媒反応の反応機構を明らかとすることは、高効率かつ高選択的な触媒反応を実現するための触媒設計や反応システムをデザインする上で重要である。触媒反応機構解析は、分光化学的手法を用いた反応中間体の観測などの実験化学的手法を中心として行われていたが、近年、触媒反応機構解析の手段のひとつとして、理論計算が非常に強力なツールとなりつつある。これは、コンピュータの性能向上や汎用性の高い計算プログラムソフトの開発によるものである。実際、有機分子触媒による水素化反応の反応機構解析についても、理論計算を用いた解析が盛んに実施されている。¹ 例えば、序論で述べたキラルリン酸を触媒とした Hantzsch エステルによるイミンの水素化反応について、



Scheme 2-1. a) Organocatalytic hydrogenation of ketimines. b) Mechanism of the organocatalytic hydrogenation of ketimines.

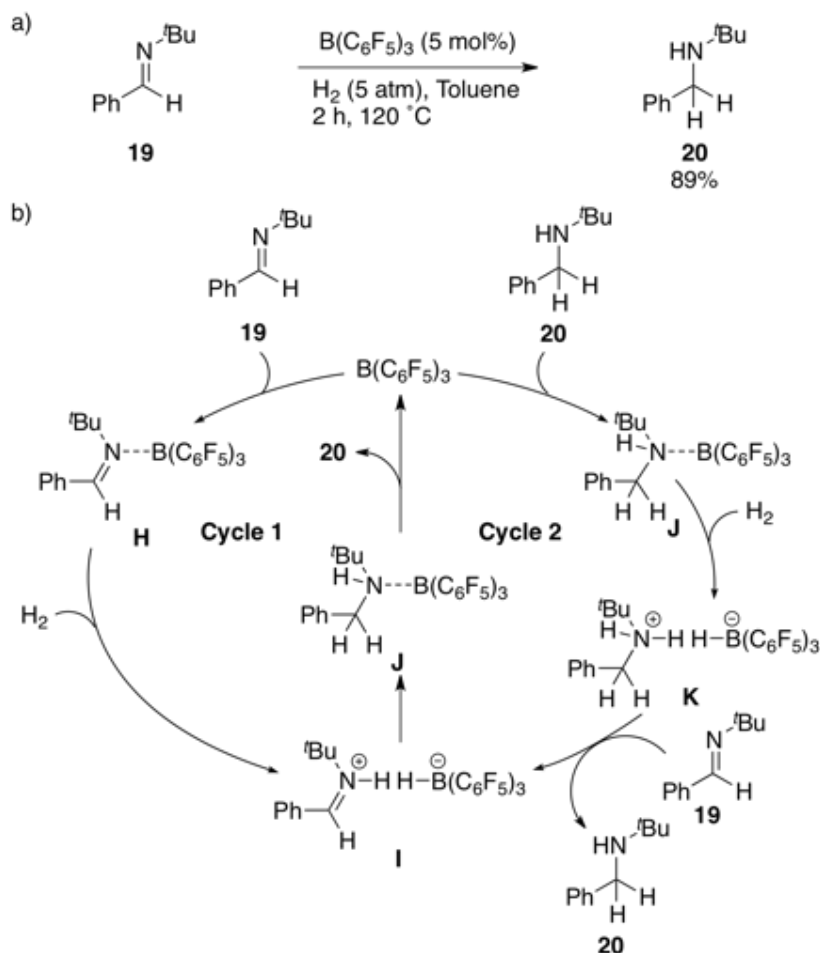
Goodman らは理論計算による触媒反応機構解析を実施している(Scheme 2-1).^{1a} この理論計算研究の結果は、反応が触媒 **6** によるイミンの活性化および Hantzsch エステルとの相互作用により進行し(Scheme 2-1b, mechanism B), 触媒 **6** の役割がイミンの活性化のみ(Scheme 2-1a, mechanism A)にとどまらないことを示した。遷移状態では基質のイミンが Z 配置をとることや触媒の嵩高い置換基が立体選択性に寄与していることなどの重要な知見も得られている。また、嵩高い Lewis 酸と嵩高い Lewis 塩基の組み合わせである FLPs が分子状水素を活性化するメカニズムなどについて理論計算による解析が精力的に実施されており、FLPs による分子状水素活性化のエネルギー的な妥当性や遷移状態構造の詳細など多くの有用な知見が得られている。² Li らは、Stephan らにより見出されたホスフィノボラン **15** による分子状水素活性化のメカニズムについて理論計算による解析を実施している(Scheme 2-2).³ この解析は、2 分子のホスフィノボラン **15** から成る中間体 **G** が分子状水素を活性化し、反応を促進するメカニズムを示唆した(Scheme 2-2b).



Scheme 2-2. a) Activation of molecular hydrogen with phosphino-borane **15**.

b) Proposed reaction mechanism.

Pápai らは、 $B(C_6F_5)_3$ を触媒としたイミン **19** の水素化反応の理論計算結果に基づき、2つの可能な反応機構を提案している(Scheme 2-3). すなわち、Cycle 1 では、イミン **19** の $B(C_6F_5)_3$ への配位に続いて分子状水素の活性化が起こり、イミニウムヒドリドボレート **I** が生成する. 生成したイミニウムヒドリドボレート **I** は分子内で水素移動を起こし中間体 **J** を経てアミン **20** と $B(C_6F_5)_3$ を与えるというものである. 一方、Cycle 2 では、系中で生成したアミン **20** の $B(C_6F_5)_3$ への配位に続く分子状水素の活性化が起こり、アンモニウムヒドリドボレートが生成する. 次に、イミン **19** がアンモニウムヒドリドボレートによ



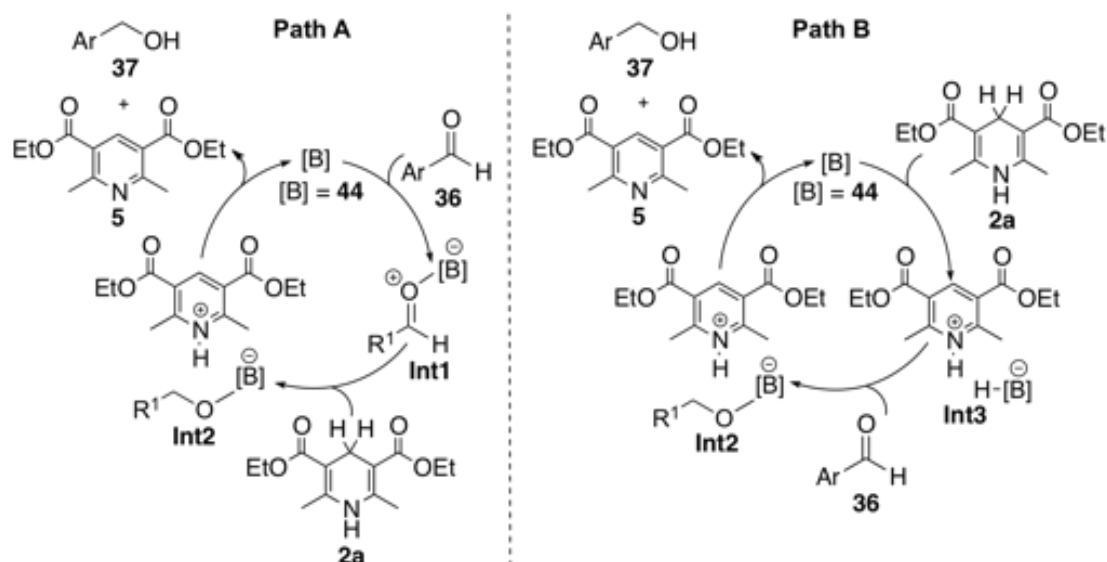
Scheme 2-3. a) $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed hydrogenation of imine **19** under H_2 . b) Proposed reaction mechanisms.

りプロトン化され、アミン **20** とイミニウムヒドリドボレート **I** が生成する。イミニウムヒドリドボレート **I** の生成以降は、Cycle 1 と同様にして反応が進行する。以上の研究結果より、理論計算は触媒反応の反応機構解析において有用な手段のひとつであり、遷移状態や中間体のエネルギーおよび構造の詳細など数多くの重要な知見を与えると考えられる。

第 2 章で述べたように、著者はホウ素触媒による Hantzsch エステルを水素供与体としたカルボニル化合物の水素化反応を開発した。本反応は有機分子触媒による新しいカルボニル化合物の触媒的水素化反応システムであり、触媒反応機構の詳細を明らかにすることは、本触媒的水素化反応システムを確立するうえで重要である。本反応の触媒反応機構解析は本触媒的水素化反応の中間体や遷移状態などの詳細やホウ素触媒の違いによる反応性の差などの理解に繋がるため、優れた触媒システムの設計に寄与すると予想される。そこで、著者は本触媒反応の反応機構について実験化学的および理論的な解析を行うこととした。本章第 2 節では、想定される 2 つの反応機構と実験化学に基づく反応機構解析について記述する。第 3 節および 4 節では、実験結果より推定される反応機構の詳細を考察すべく、理論計算を実施した。第 3 節においては Hantzsch エステルをモデル化したモデル系における理論計算結果を示す。第 4 節ではリアル系における理論計算結果について述べる。

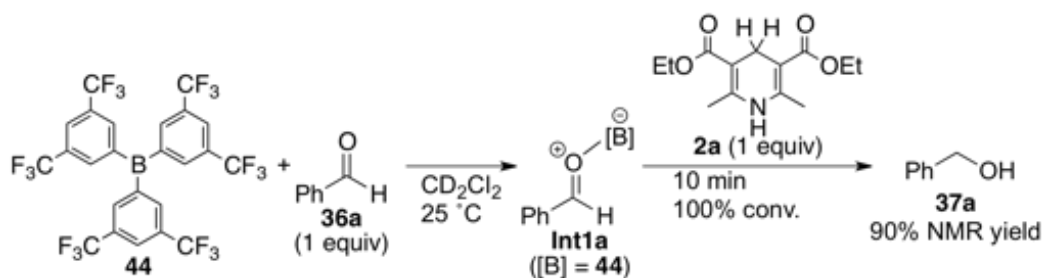
第 2 節 実験化学的手法による反応機構の検討

本触媒反応の反応機構として、Scheme 2-4 に示す 2 つの反応経路が考えられる。Path A は、当初、著者が想定した反応経路である。著者アルデヒド **36** のカルボニル基がボラン[B](B = **44**)へ配位し、中間体 **Int1** を与える。次に、Hantzsch エステル **2a** から **Int1** への水素移動により、ピリジニウムアルコキシボレート **Int2** が生成する。最終的には、**Int2** からのボラン[B]の再生に伴いアルコール **37** および Hantzsch ピリジン **5** が得られる。Path B は、Stephan および Ashley らにより報告された反応メカニズムを参考にした反応経路である。初めに Hantzsch エステル **2a** からボラン[B]へ水素移動が起こり、ピリジニウムヒドロボレート **Int3** が生成する。**Int3** はアルデヒド **36** を水素化し、ピリジニウムアルコキシボレート **Int2** を与える。**Int2** から Path A と同様に[B]が再生され、アルコール **37** および Hantzsch ピリジン **5** を与える。



Scheme 2-4. Proposed two reaction pathways.

著者は本触媒反応機構の知見を得るため、ボラン **44** と当量のベンズアルデヒド(**36a**)との反応を重ジクロロメタン中 25 °C にて実施した(Scheme 2-5). 反応を ^1H NMR で追跡したところ、**Int1a** のホウ素化合物由来のピークの高磁場シフトおよびベンズアルデヒドのベンゼン環部位の低磁場シフトが観測された(Figure 2-1). また、 ^{13}C NMR におけるカルボニル炭素のピークの低磁場シフト(Figure 2-2)および ^{11}B NMR におけるホウ素化合物のピークの高磁場シフト(Figure 2-3)を確認した. これらの結果は **Int1a** の生成を示唆している. また、**Int1a** は Hantzsch エステル **2a** と速やかに反応し、ベンジルアルコール(**37a**)を与えた.



Scheme 2-5. Stoichiometric reaction of borane **44** with **36a** followed by treatment with the Hantzsch ester **2a**.

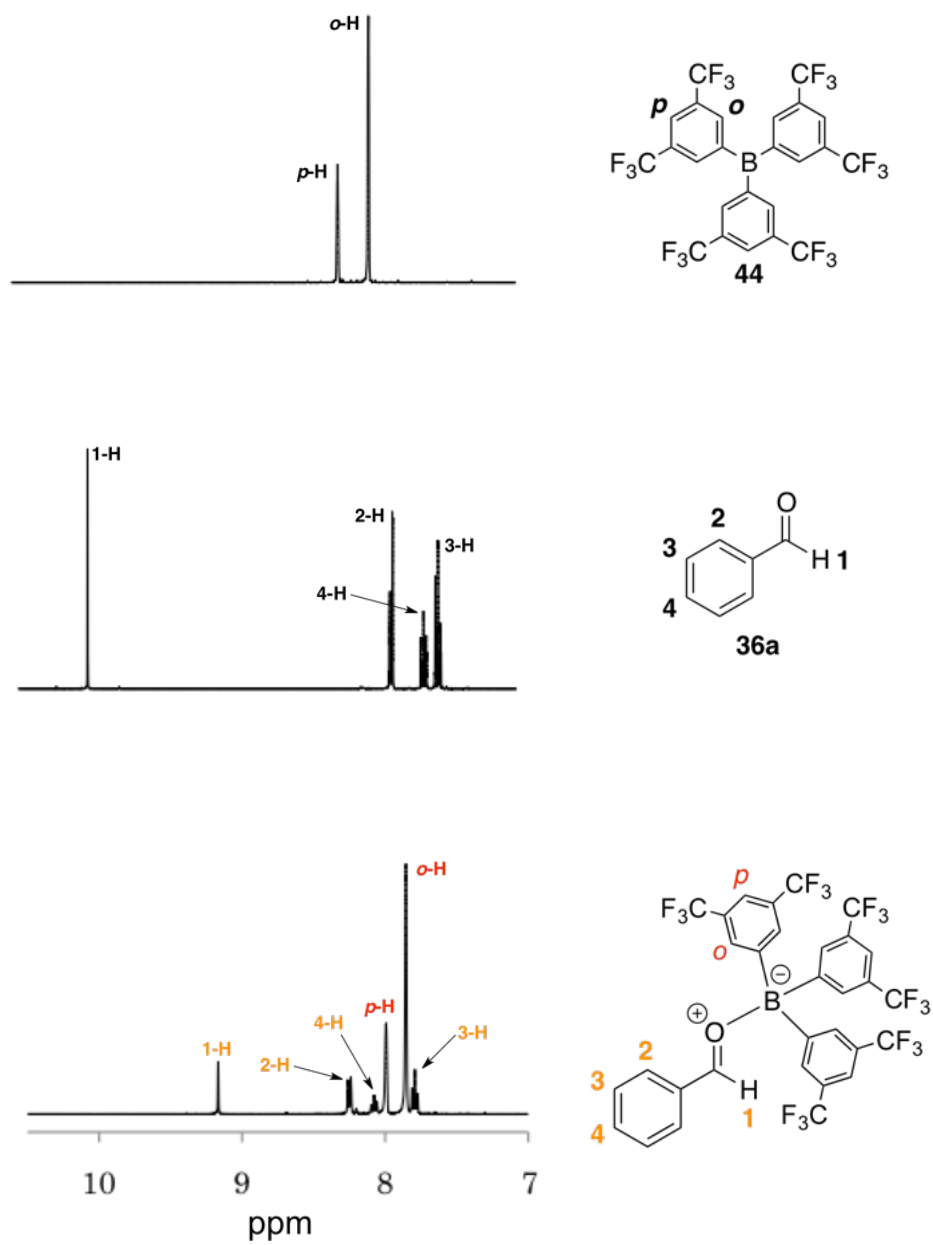


Figure 2-1. ^1H NMR spectra of borane **44** (top), benzaldehyde (**36a**) (middle), and **Int1a** (bottom).

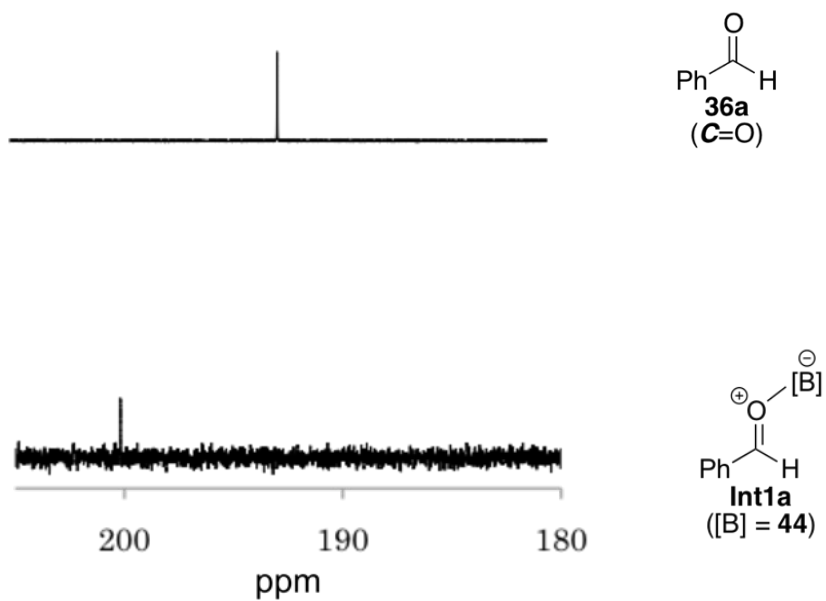


Figure 2-2. ^{13}C NMR spectra of benzaldehyde (**36a**) (top) and **Int1a** (bottom).

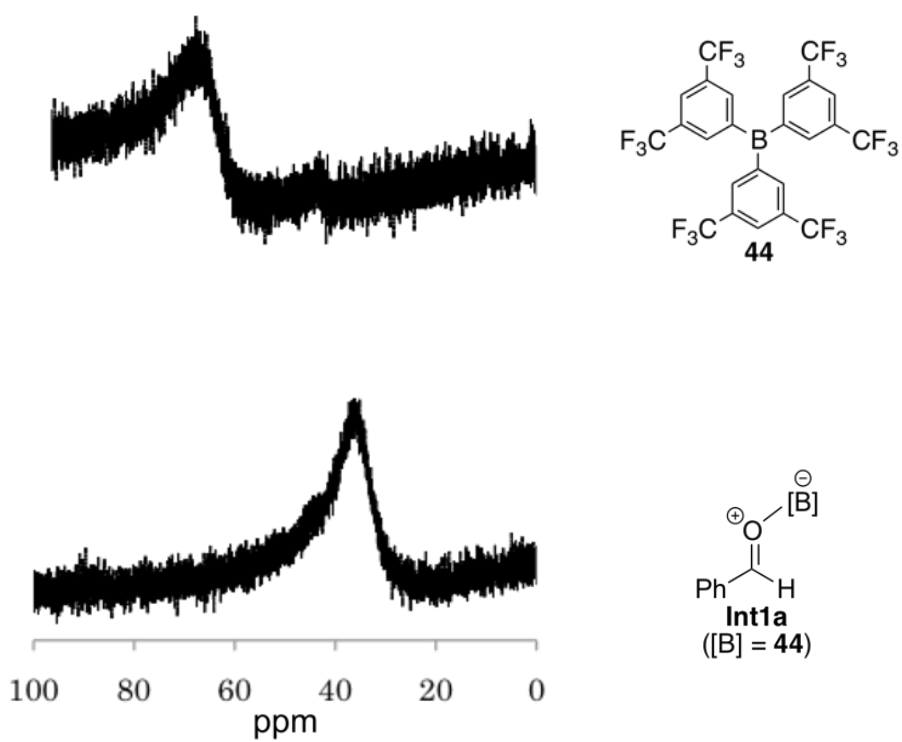
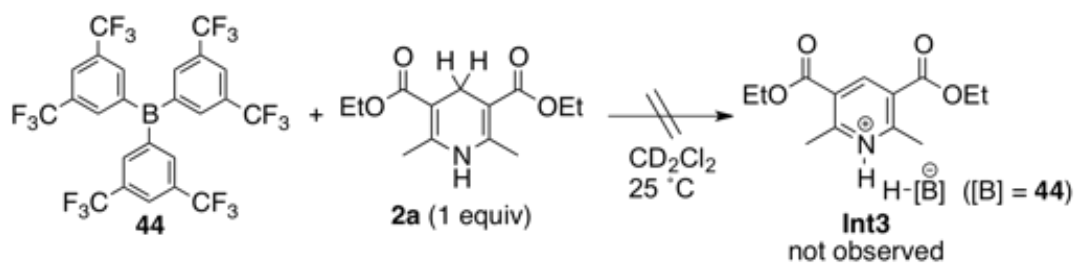


Figure 2-3. ^{11}B NMR spectra of borane **44** (top) and **Int1a** (bottom).

一方で、ボラン **44** と当量の Hantzsch エステル **2a** の反応を試みたが、ピリジニウムヒドロボレート **Int3** の N-H と B-H に由来するピークが ^1H および ^{11}B NMR 上で観測されなかった。これらの NMR 実験の結果は、本反応条件下において **Int3** が生成しないことを示唆している(Scheme 2-6)。

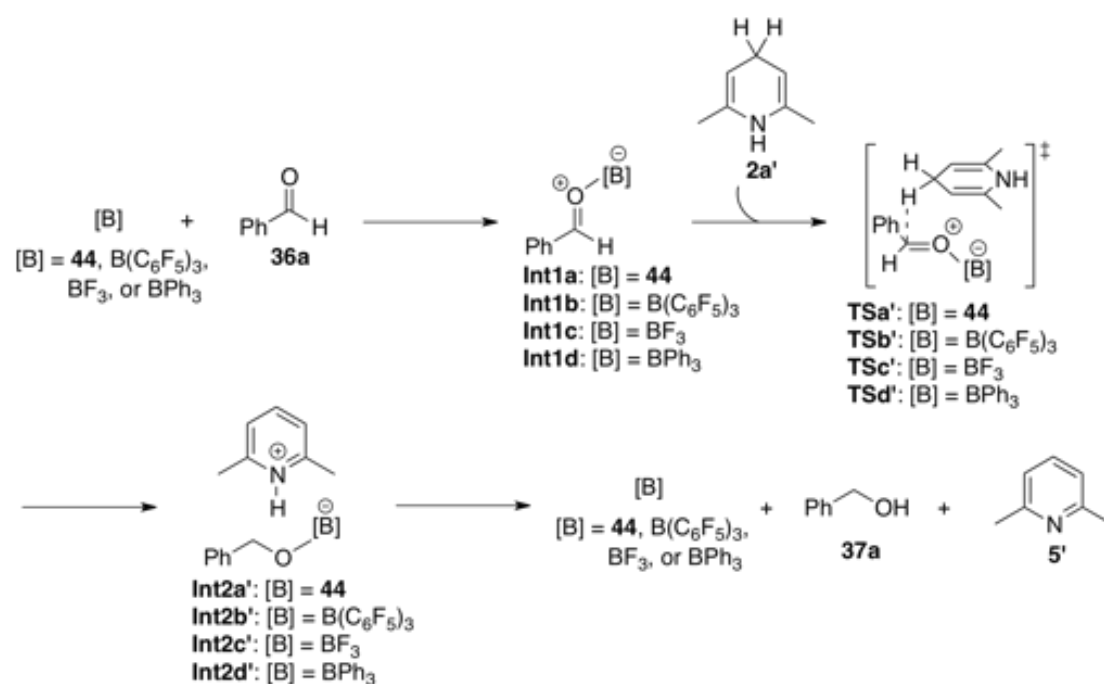


Scheme 2-6. Stoichiometric reaction of borane **44** with the Hantzsch ester **2a**.

以上、実験結果より、本触媒反応の反応経路は Path A であると考えられる。

第3節 モデル系における理論計算

実験的化学的手法における検討から本触媒反応は Path A で進行すると示唆された。Path A の詳細を明らかとするために、計算化学的手法による解析を試みた。反応系としてベンズアルデヒド(**36a**)の水素化を選定し Hantzsch エステル **2a** を 1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチルピリジン(**2a'**)と置き換えたモデル系にて計算を実施した。モデル化した場合の Path A の詳細を Scheme 2-7 に示す。本反応の遷移状態 **TS'**は水素供与体である 1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチルピリジン(**2a'**)から中間体 **Int1** への水素移動過程であると考えた。



Scheme 2-7. Possible path A in model systems.

はじめに、ベンズアルデヒド(**36a**)、ベンジルアルコール(**37a**)、1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチルピリジン(**2a'**)、および 2,6-ジメチルピリジン(**5'**)、トリス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラン(**44**)、B(C₆F₅)₃、BF₃、および BPh₃ の構

構造最適化計算を実施した。構造最適化は B3LYP/6-31G(d,p) レベルで行った。計算により得られた最適化構造を Figure 2-4 に示す。ボラン **44**, $B(C_6F_5)_3$, および BP_3 の構造最適化では, C_3 対称性を指定して計算を実施した。その結果, ボラン **44**, $B(C_6F_5)_3$, および BP_3 の最適化構造が得られ, ホウ素に結合する 3 つの芳香環は同一平面に位置しておらずねじれていることが分かった。

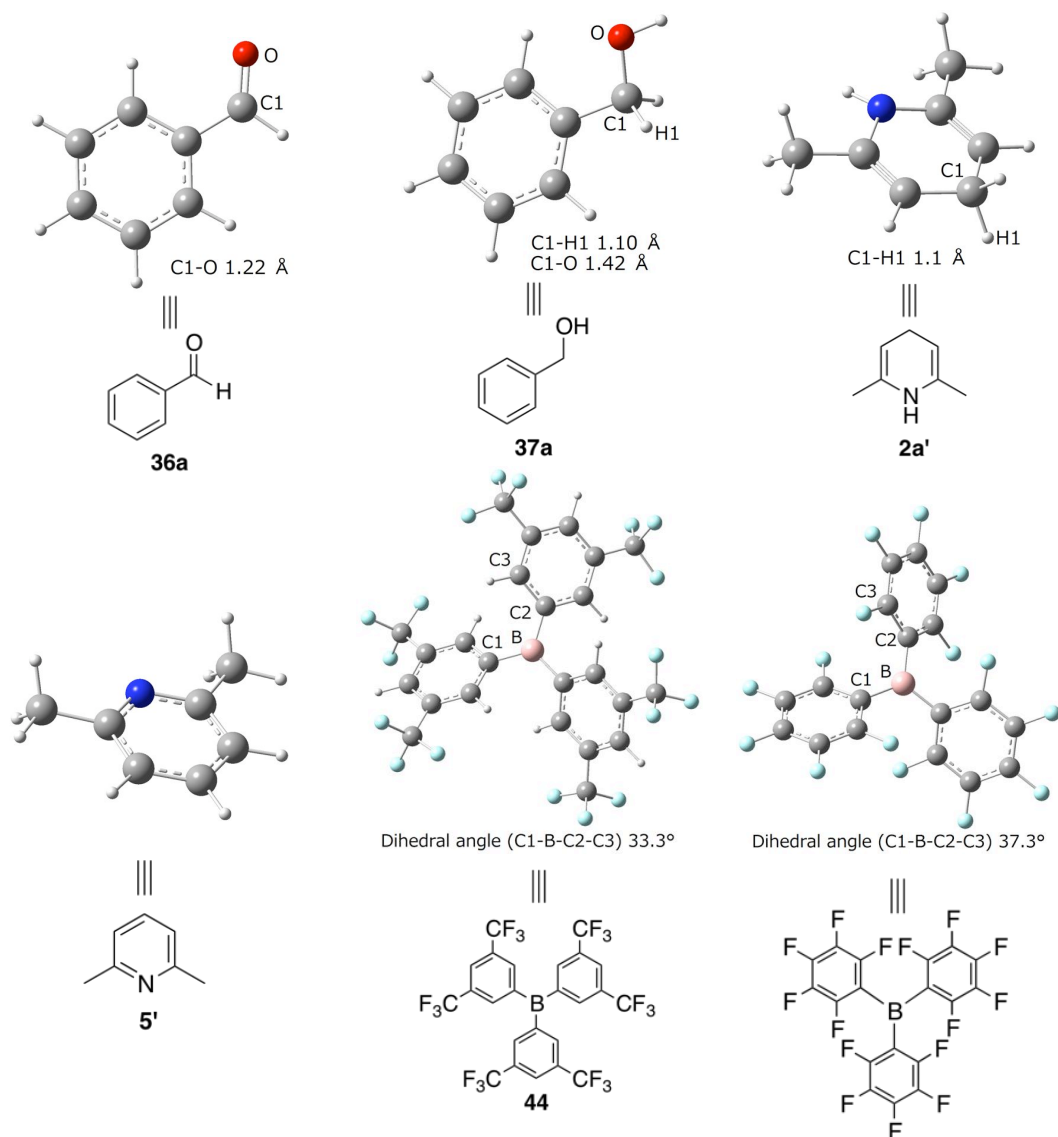


Figure 2-4. Optimized geometries of benzaldehyde (**36a**), benzyl alcohol (**37a**), 1,4-dihydro-2,6-dimethylpyridine (**5**), 2,6-dimethylpyridine (**5'**), borane **44**, $B(C_6F_5)_3$, BF_3 , and BPh_3 .

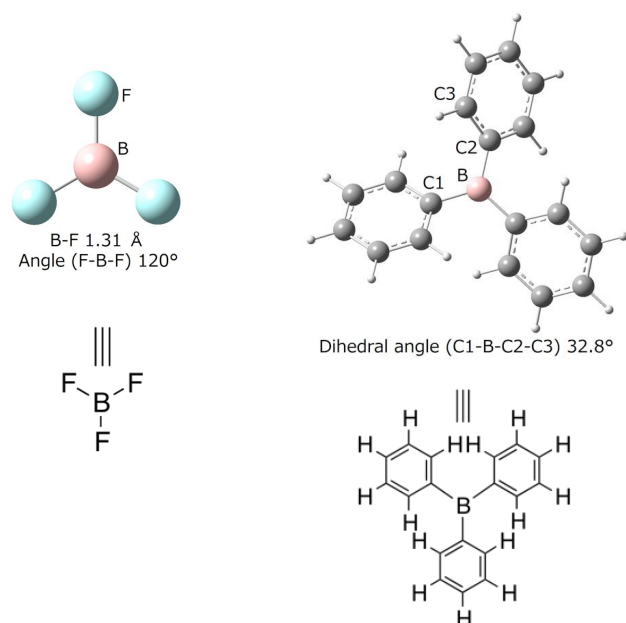
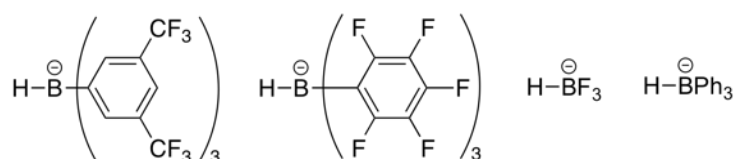


Figure 2-4 (Continued). Optimized geometries of benzaldehyde (**36a**), benzyl alcohol (**37a**), 1,4-dihydro-2,6-dimethylpyridine (**5**), 2,6-dimethylpyridine (**5'**), borane **44**, $B(C_6F_5)_3$, BF_3 , and BPh_3 .

次に、ベンズアルデヒド(**36a**)がホウ素へ配位した中間体 **Int1a**, **Int1b**, **Int1c**, および **Int1d** の構造最適化を行った。中間体 **Int1** のホウ素中心は 4 配位であることから、四面体型構造をとることが予想される。そこでまず、Scheme 2-8 に示した様なヒドリドボレートの構造最適化を行い、最適化構造を得た。得られた最適化構造とベンズアルデヒド(**36a**)の最適化構造を用いて **Int1** の初期構造を作成し、構造最適化を実施した。得られた中間体 **Int1a**, **Int1b**, **Int1c**, および **Int1d** の最適化構造を Figure 2-5 に示す。得られた中間体 **Int1a**, **Int1b**, **Int1c**



Scheme 2-8. Hydrideborates

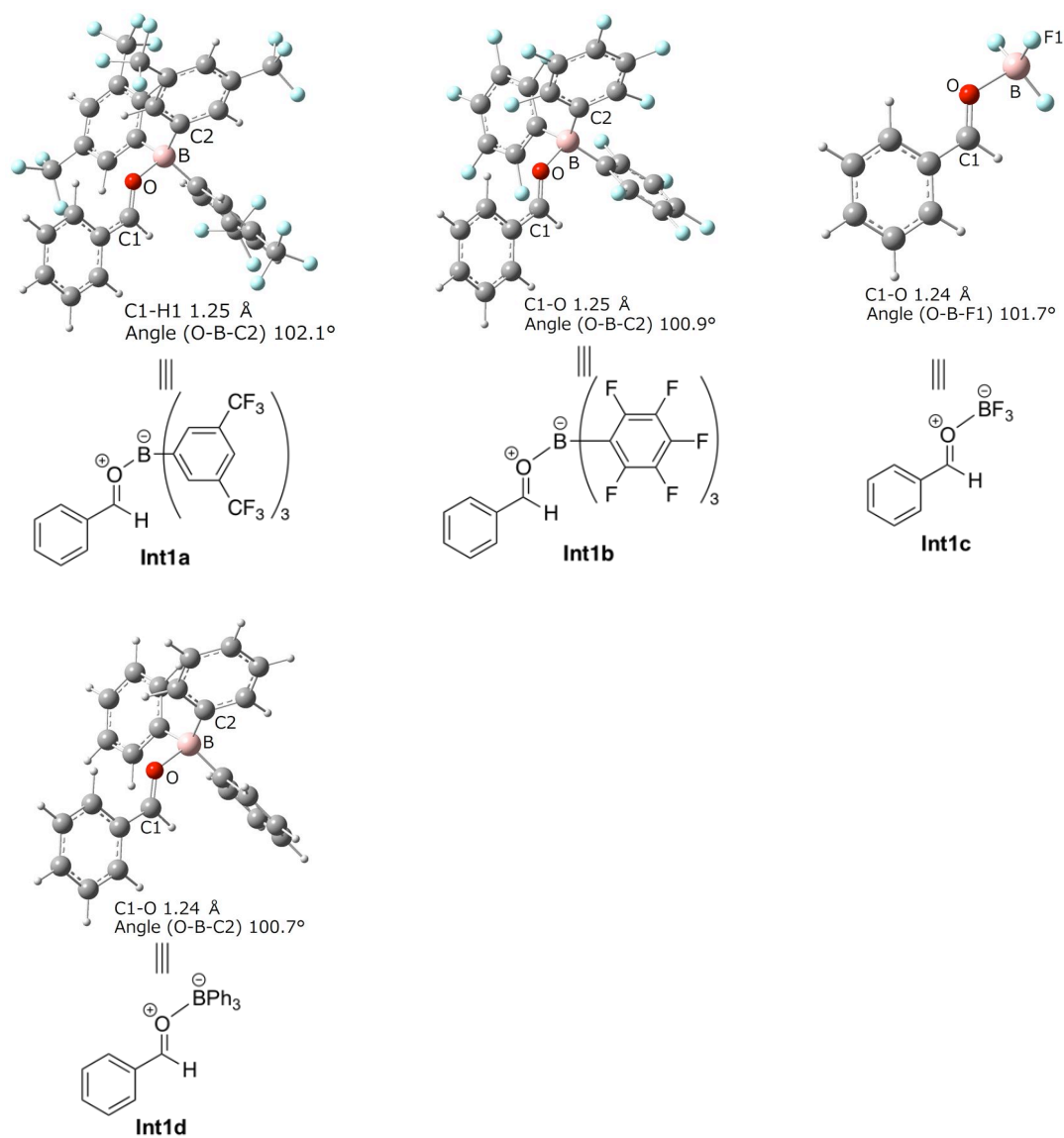


Figure 2-5. Optimized geometries of **Int1a**, **Int1b**, **Int1c**, and **Int1d**.

および **Int1d** の最適化構造は、二面角 O-B-C2 の角度がそれぞれ 102.1° , 100.9° , 101.7° ,および 100.7° であることから、4 配位のホウ素中心であることが確認できた。

次に、得られた中間体 **Int1a**, **Int1b**, **Int1c**, **Int1d** および 1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチルピリジン(**2a'**)の最適化構造を基に初期構造を作成し、遷移状態 **TSa'**, **TSb'**, **TSc'**, および **TSd'**の構造最適化を試みた. 構造最適化は B3LYP/6-31G(d,p)レベルで行った. まず、遷移状態 **TSa'**の構造最適化を実施した(Figure 2-6). 中間体 **Int1a** および 1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチルピリジン(**2a'**)の最適化構造を用いて初期構造 **TSa'-initial** を作成した(Figure 2-6a). **TSa'-initial** の C1 と H1 の結合距離を 1.7-1.2 Å までそれぞれ固定して構造最適化計算を行った. 各結合距離

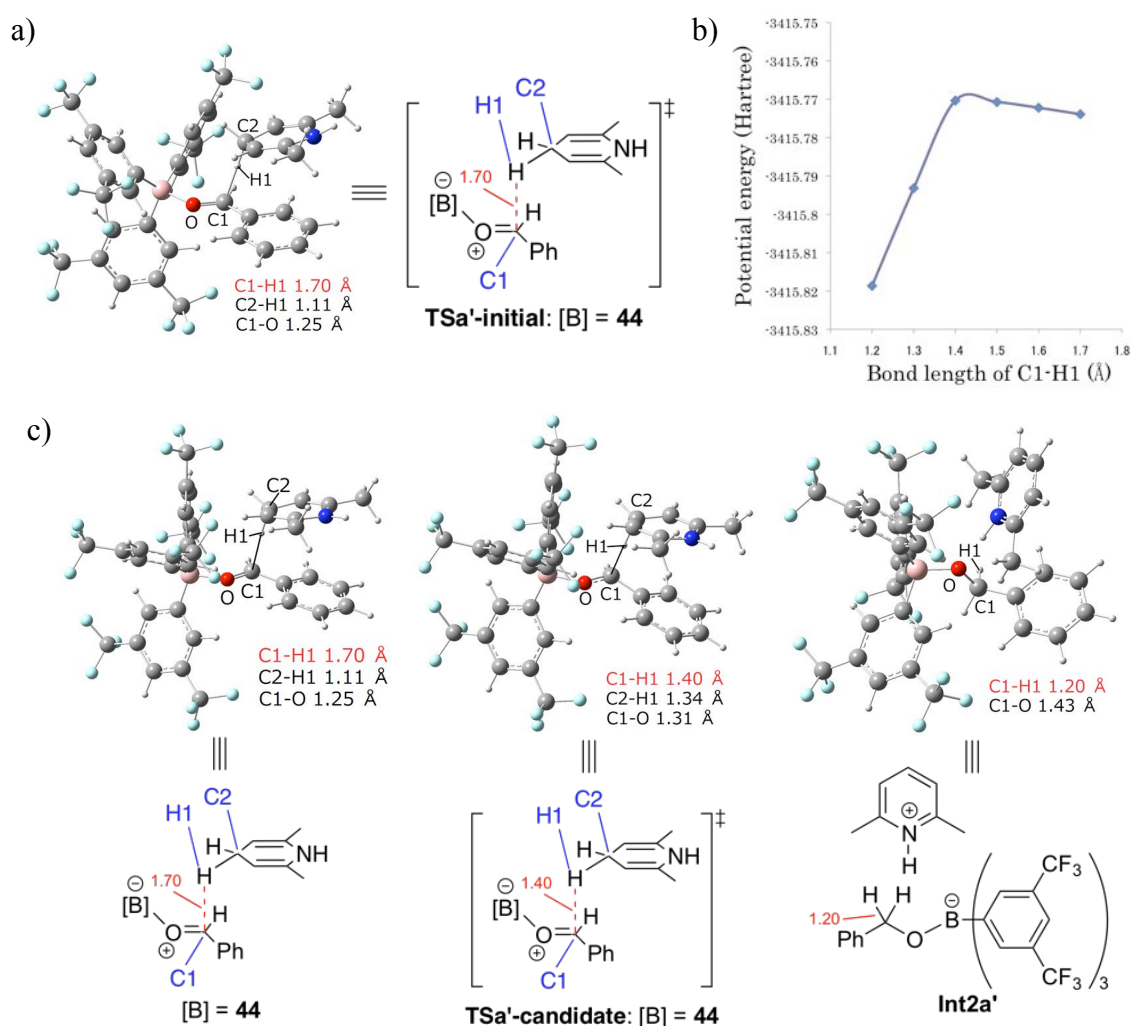


Figure 2-6. Geometry optimization of **TSa'**. a) Initial geometry. b) Potential energy curve. c) Examples of optimized geometries.

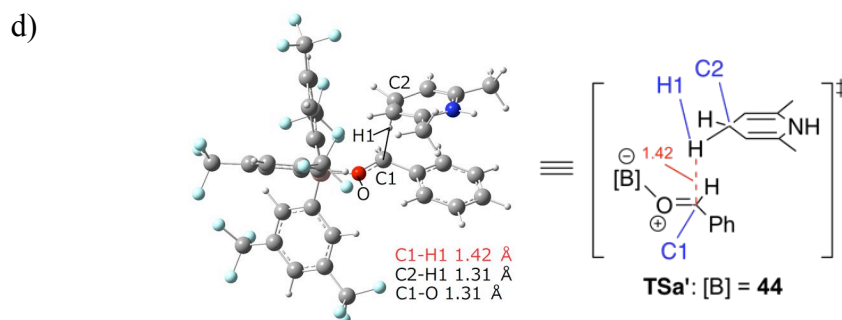


Figure 2-6. Geometry optimization of **TSa'** (continued). d) Optimized geometry of **TSa'**.

での最適化計算で得られたポテンシャルエネルギーに対して結合距離をプロットした図を Figure 2-6b に示す. $C1-H1$ の結合距離を 1.7 Å に固定して最適化計算を行った場合, $C2-H1$ および $C1-O1$ の結合距離は変化しなかった(Figure 2-6c). $C1-H1$ の結合距離を 1.4 Å に固定して最適化計算を行ったとき, ポテンシャルエネルギー値が最も高い最適化構造 **TSa'-candidate** を得た. また, $C2-H1$ および $C1-O1$ の結合距離は 1.7 Å に固定した場合と比較して伸長していた. $C1-H1$ の結合距離を 1.2 Å に固定して最適化計算を行った場合, 目的とする中間体 **Int2a'** へと計算が収束した. 次に, 得られた最適化構造 **TSa'-candidate** を初期構造として, 遷移状態構造の最適化を実施した. その結果, 目的の計算は収束し遷移状態 **TSa'** の最適化構造が得られた(Figure 2-6d). 遷移状態 **TSa'** における $C1-H1$ の距離は 1.42 Å であった. また, $C2-H1$ および $C1-O1$ の結合距離は 1.31 Å および 1.31 Å であった. さらに, **TSa'** の振動数計算を行った結果, 1 つの虚数振動が観測された. この虚数振動モードは H1 から C1 への振動モードであり, 水素移動過程の遷移状態であることを示唆している.

中間体 **Int1b** および 1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチルピリジン(**2a'**)の最適化構造を用いて初期構造 **TSb'-initial** を作成した(Figure 2-7a). **TSb'-initial** の C1 と H1

の結合距離を 1.6-1.2 Å までそれぞれ固定して構造最適化計算を行った。各結合距離での最適化計算で得られたポテンシャルエネルギーに対して結合距離をプロットした図を Figure 2-7b に示す。C1-H1 の結合距離を 1.6 Å に固定して最適化計算を行った場合、C2-H1 および C1-O1 の結合距離がわずかに伸長した(Figure 2-7c)。C1-H1 の結合距離を 1.4 Å に固定して最適化計算を行ったとき、ポテンシャルエネルギー値が最も高い最適化構造 **TSb'-candidate** を得た(Figure 2-7c)。また、C2-H1 および C1-O1 の結合距離は 1.6 Å に固定した場合

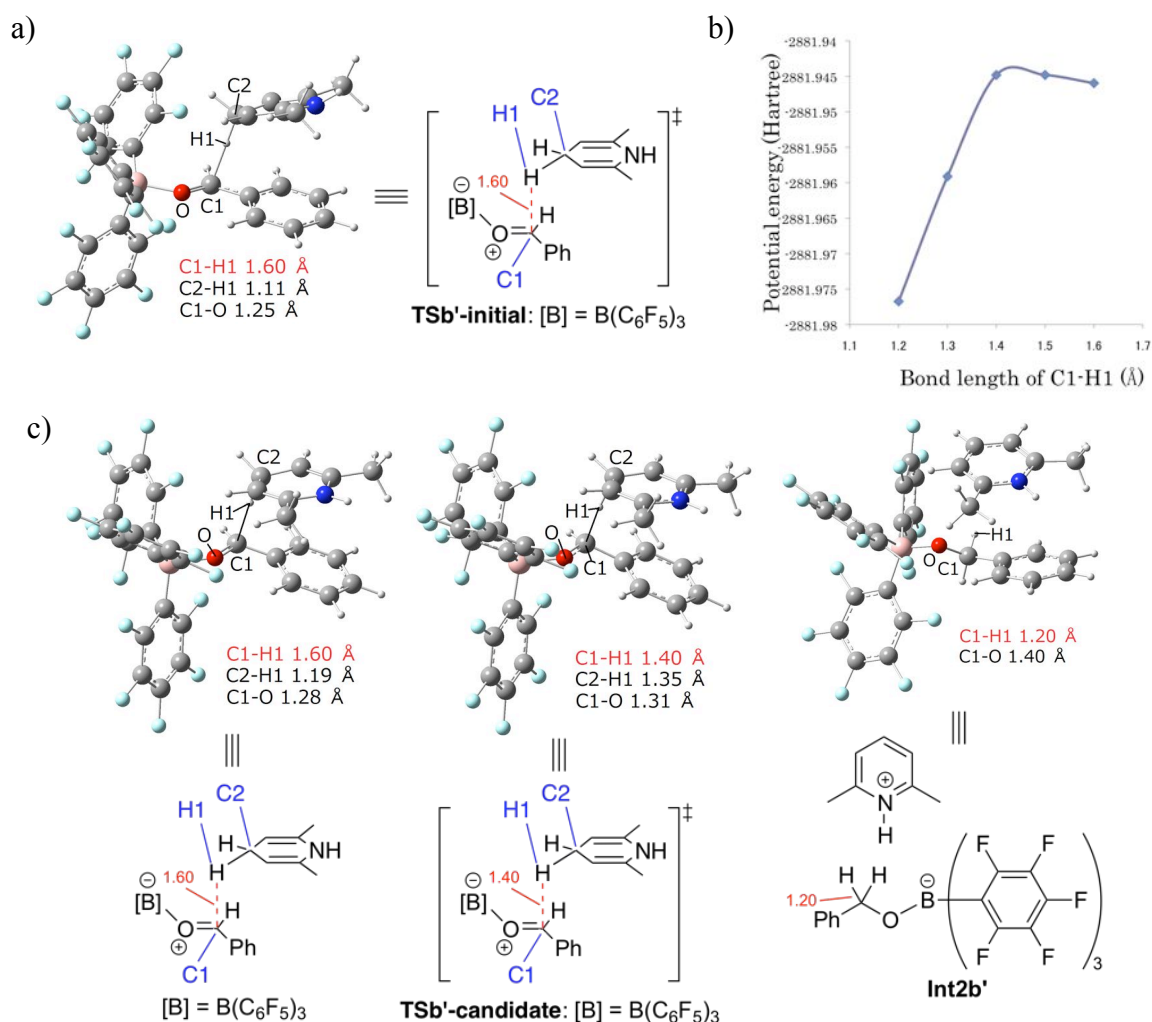


Figure 2-7. Geometry optimization of **TSb'**. a) Initial geometry. b) Potential energy curve. c) Examples of optimized geometries.

d)

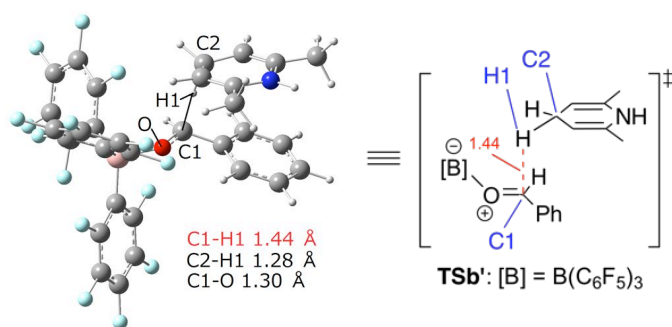


Figure 2-7. Geometry optimization of **TSb'** (continued). d) Optimized geometry of **TSb'**.

と比較してさらに伸長していた。C1-H1 の結合距離を 1.2 Å に固定して最適化計算を行った場合、目的とする中間体 **Int2b'** へと計算が収束した。次に、得られた最適化構造 **TSb'-candidate** を初期構造として、遷移状態構造の最適化を実施した。その結果、目的の計算は収束し遷移状態 **TSb'** の最適化構造が得られた(Figure 2-7d)。遷移状態 **TSb'** における C1-H1 の距離は 1.44 Å であった。また、C2-H1 および C1-O1 の結合距離は 1.28 Å および 1.30 Å であった。さらに、**TSb'** の振動数計算は 1 つの虚数振動が存在することを示した。この虚数振動モードは H1 から C1 への水素移動過程であることを示唆した。

中間体 **Int1c** および 1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチルピリジン(**2a'**)の最適化構造を用いて初期構造 **TSc'-initial** を作成した(Figure 2-8a)。**TSc'-initial** の C1 と H1 の結合距離を 1.6-1.1 Å までそれぞれ固定して構造最適化計算を行った。各結合距離での最適化計算で得られたポテンシャルエネルギーに対して結合距離をプロットした図を Figure 2-8b に示す。C1-H1 の結合距離を 1.6 Å に固定して最適化計算を行った場合、C2-H1 および C1-O1 の結合距離が伸長した (Figure 2-8c)。C1-H1 の結合距離を 1.5 Å に固定して最適化計算を実施したところ、ポ

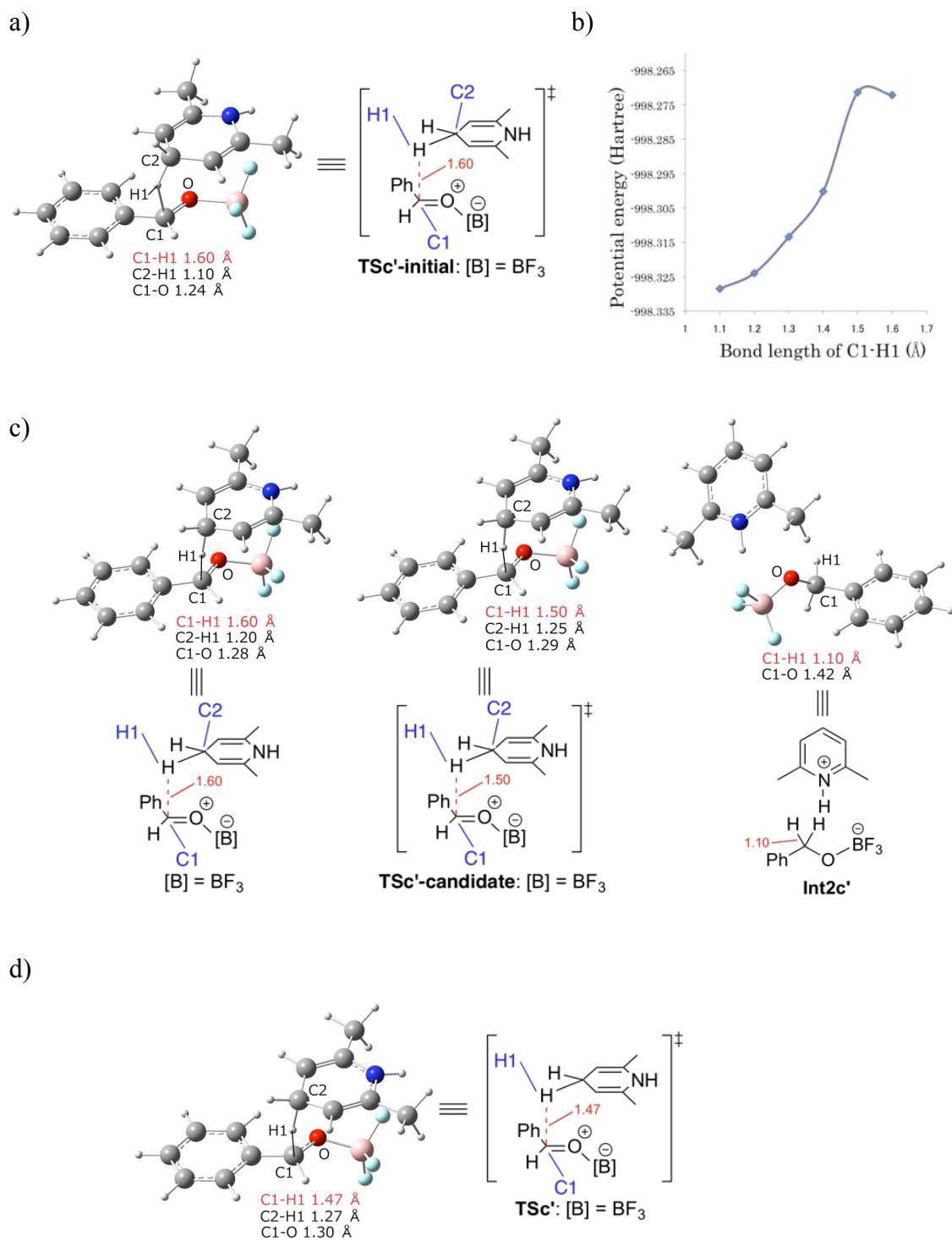


Figure 2-8. Geometry optimization of TSc'. a) Initial geometry. b) Potential energy curve. c) Examples of optimized geometries. d) Optimized geometry of TSc'.

テンシャルエネルギー値が最も高い最適化構造 **TSc'-candidate** を得た(Figure 2-8c). また, C2-H1 および C1-O1 の結合距離は 1.6 Å に固定した場合と比較してさらに伸長していた. C1-H1 の結合距離を 1.1 Å に固定して最適化計算を行った場合, 目的とする中間体 **Int2c'**へと計算が収束した. 次に, 得られた最適化構造 **TSc'-candidate** を初期構造として, 遷移状態構造の最適化を試みた. その結果, 目的の計算は収束し 遷移状態 **TSc'**の最適化構造が得られた (Figure 2-8d). 遷移状態 **TSc'**における C1-H1 の距離は 1.47 Å であった. また, C2-H1 および C1-O1 の結合距離は 1.27 Å および 1.30 Å であった. さらに, **TSc'**の振動数計算によって 1 つの虚数振動の存在を確認した. この虚数振動モードは H1 から C1 への振動モードであり, 水素移動過程の遷移状態であることを示唆している.

中間体 **Int1d** および 1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチルピリジン(**2a'**)の最適化構造を用いて初期構造 **Tsd'-initial** を作成した(Figure 2-9a). **Tsd'-initial** の C1 と H1 の結合距離を 1.6-1.2 Å までそれぞれ固定して構造最適化計算を行った. 各結合距離での最適化計算で得られたポテンシャルエネルギーに対して結合距離をプロットした図を Figure 2-9b に示す. C1-H1 の結合距離を 1.6 Å に固定して最適化計算を行った場合, C2-H1 および C1-O1 の結合距離が伸長した(Figure 2-9c). C1-H1 の結合距離を 1.4 Å に固定して最適化計算を行ったとき, ポテンシャルエネルギー値が最も高い最適化構造 **Tsd'-candidate** を得た(Figure 2-9c). C1-H1 の結合距離を 1.2 Å に固定して最適化計算を行った場合, 目的とする中間体 **Int2d'**へと計算が収束した. 次に, 得られた最適化構造 **Tsd'-candidate** を初期構造として, 遷移状態構造の最適化を実施した. その結果, 目的の計算は収束し遷移状態 **Tsd'**の最適化構造が得られた(Figure 2-9d). 遷移状態 **Tsd'**

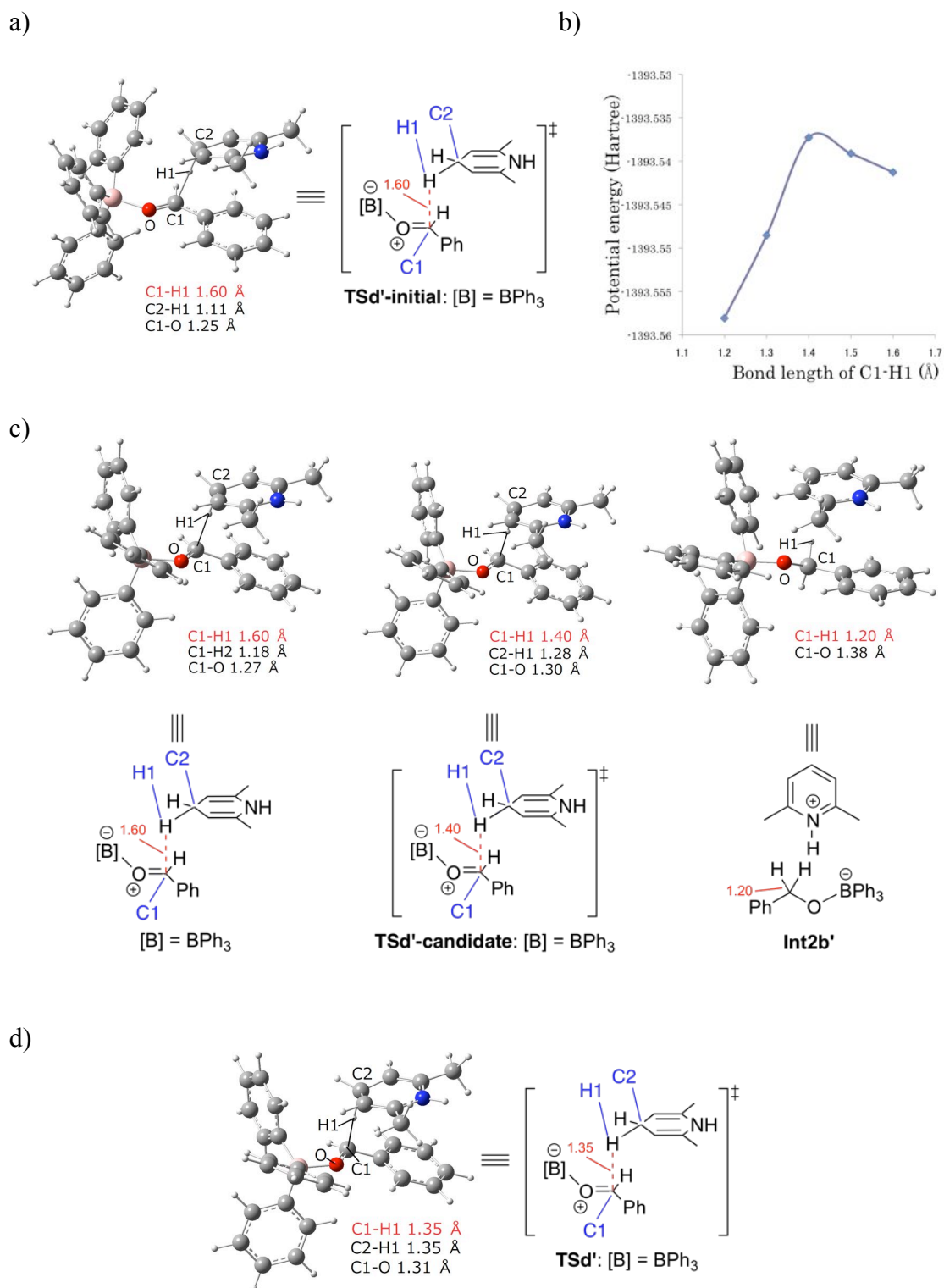


Figure 2-9. Geometry optimization of **TSd'**. a) Initial geometry. b) Potential energy curve. c) Examples of optimized geometries. d) Optimized geometry of **TSd'**.

における C1-H1 の距離は 1.35 Å であった。また、C2-H1 および C1-O1 の結合距離は 1.35 Å および 1.31 Å であった。さらに、**TSD'** の振動数計算により、1 つの虚数振動の存在を確認した。この虚数振動モードは H1 から C1 への振動モードであり、水素移動過程の遷移状態であることを示唆している。

次に、遷移状態構造の最適化計算にて得られた **Int2a'**、**Int2b'**、**Int2c'**、および **Int2d'** を初期構造として、C1-H1 の結合を固定化せずに **Int2a'**、**Int2b'**、**Int2c'**、および **Int2d'** の構造最適化計算を実施した。得られた最適化構造を Figure 2-10 に示す。

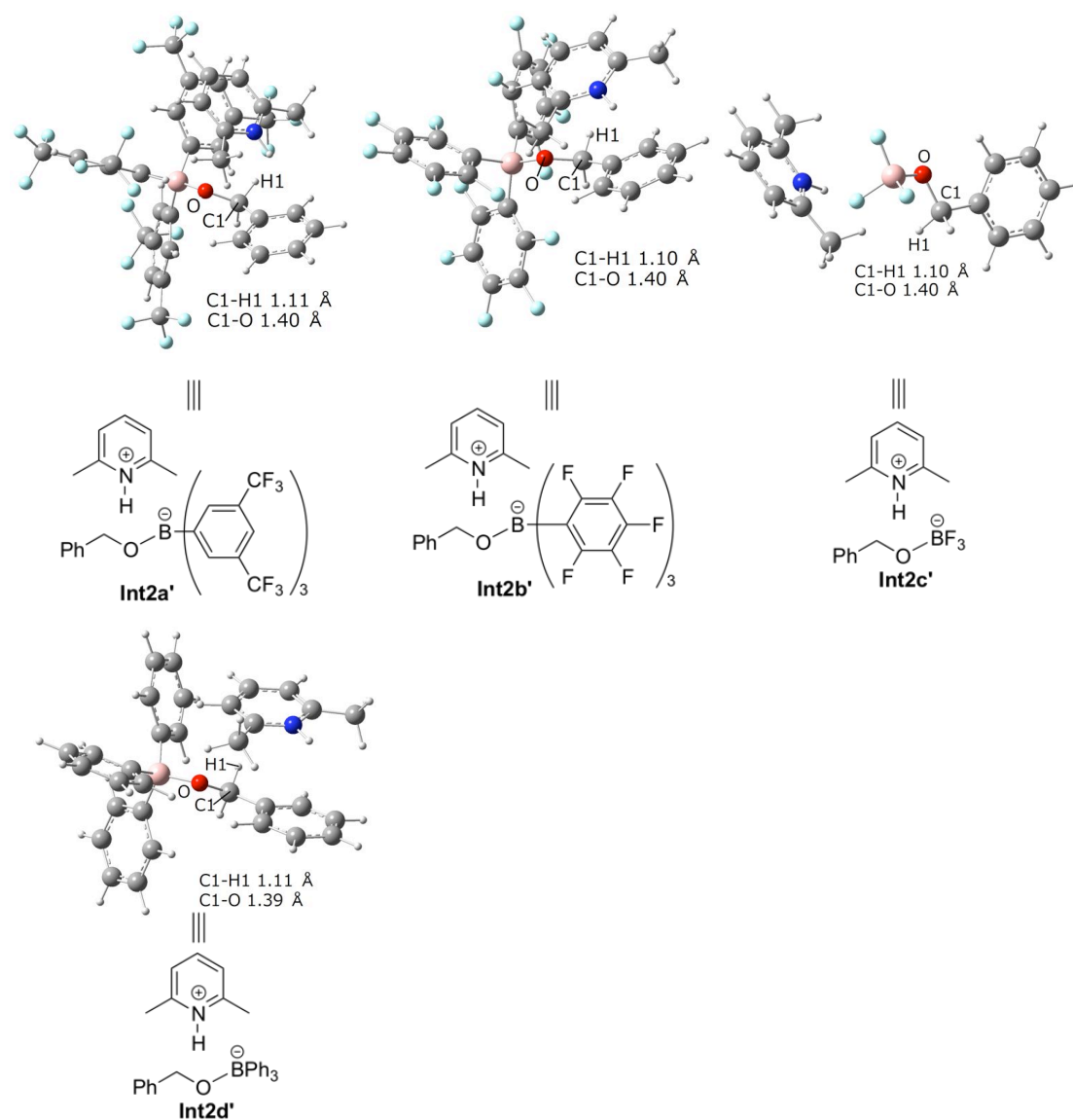


Figure 2-10. Optimized geometries of **Int2a'**, **Int2b'**, **Int2c'**, and **Int2d'**.

ここまでの計算で得られたベンズアルデヒド(36a), ベンジルアルコール(37a), 1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチルピリジン(2a'), および 2,6-ジメチルピリジン(5'), Int1, Int2, および TS'のゼロ点エネルギーを用いてエネルギー概略図を作成した(Figure 2-11). ボラン 44 を用いた場合, 中間体 Int1a のエネルギーはボラン 44, ベンズアルデヒド(36a), および 1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチルピリジン(2a')が解離した状態(44+36a+2a')のエネルギーよりも 7.8 kcal/mol 低下した (Red line). また, TSa'のエネルギーは Int1a+2a'のエネルギーよりも 1.3 kcal/mol 低いことが分かった. BF₃を用いた場合においても, TSa'のエネルギーが

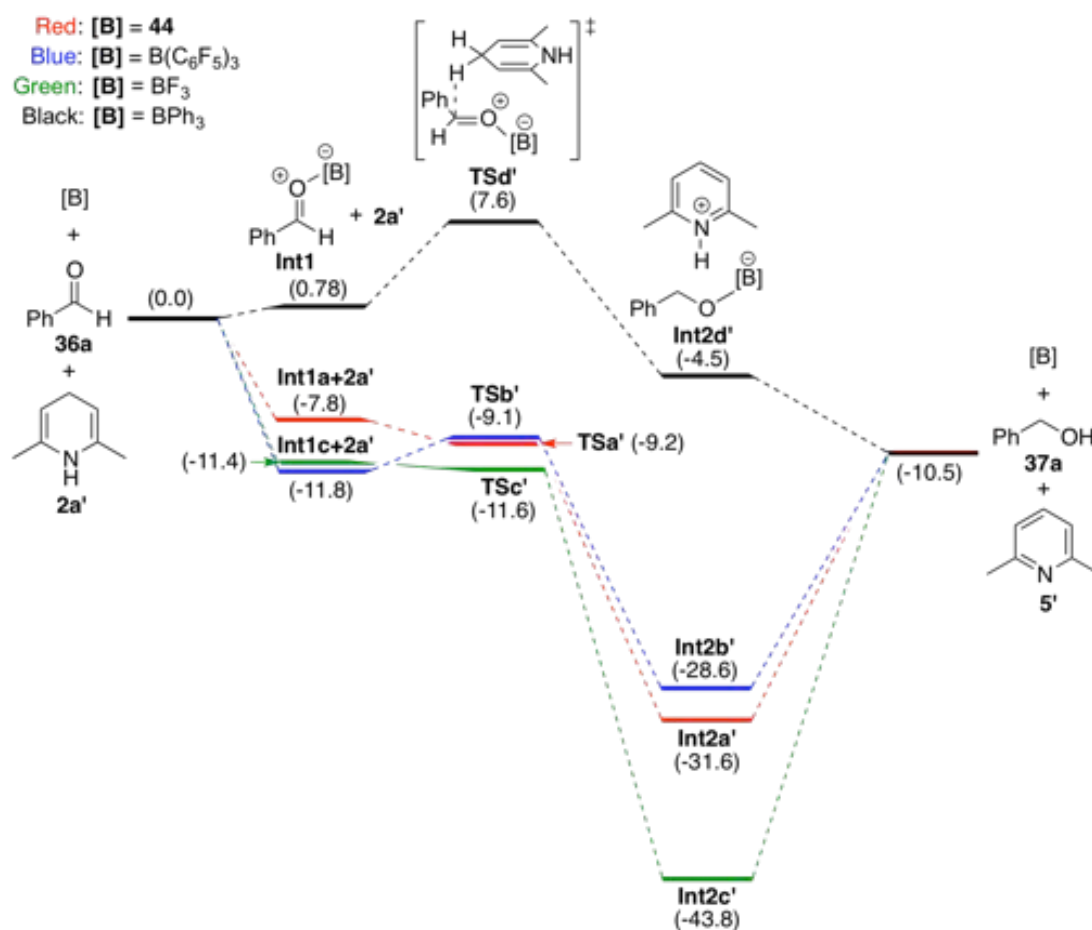


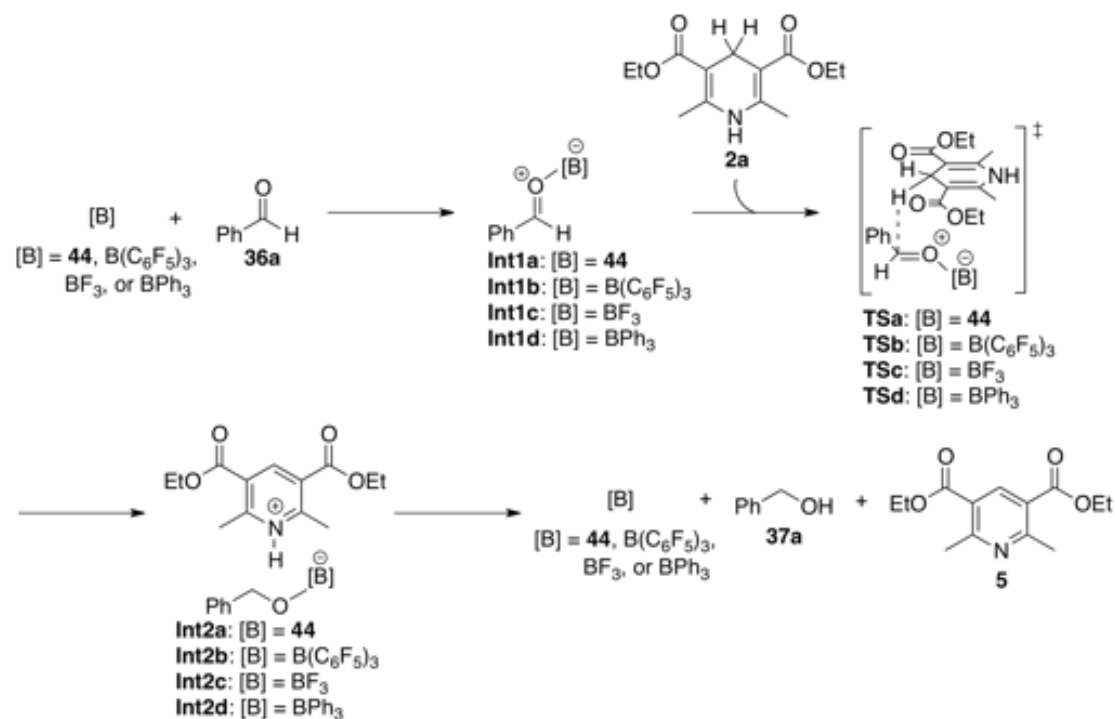
Figure 2-11. Energy diagrams of the path A in the model systems with borane 44, B(C₆F₅)₃, BF₃, and BPh₃ (B3LYP/6-31G(d,p), an zero-point energy).

Int1c+2a'のエネルギーよりも 0.2 kcal/mol 低下した(Green line). 一方, $B(C_6F_5)_3$ および BPh_3 を用いた場合, **TSb'**および **TSd'**のエネルギーは **Int1b+2a'**および **Int1d+2a'**のエネルギーよりも高いことが分かった (Blue line および Black line). 遷移状態 **TS'**のエネルギーは **Int1a+2a'**のエネルギーよりも高いと予想していたが, ボラン **44** および BF_3 を用いた場合の理論計算は **TSa'**および **TSc'**のエネルギーが **Int1a+2a'**および **Int1c+2a'**のエネルギーよりも低いことを示した. これらのことから, モデル系にて得られたエネルギー概略図では反応機構の詳細は議論できない. このような結果を与えるのは, Hantzsch エステル **2a**のエチルエステル部位を除いたことによる, 系のエネルギー変化のためであると予想した. そこで, Hantzsch エステル **2a** を用いたリアル系での理論計算を実施することとした.

第4節 リアル系における理論計算

第3節にてモデル系での Path A の理論計算を実施した。しかし、**TSa'**および **TSc'**のエネルギーが **Int1a+2a'**および **Int1c+2a'**のエネルギーよりも低いという結果を与え、得られたエネルギー概略図では反応機構の議論を行うことができなかった。これらの結果は、Hantzsch エステル **2a** を 1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチルピリジン(**2a'**)にモデル化したことによって、系のエネルギーが変化したためと考えられる。そこで、Hantzsch エステル **2a** そのものを用いたリアル系にて本反応の理論計算を実施することとした。

リアル系を用いた場合の Path A の詳細を Scheme 2-9 に示す。初めに、リアル系での理論計算に必要な Hantzsch エステル **2a** と Hantzsch ピリジン **5** 構造最適化計算を実施した。構造最適化は B3LYP/6-31G(d,p)レベルで行った。得



Scheme 2-9. Possible path A in real systems

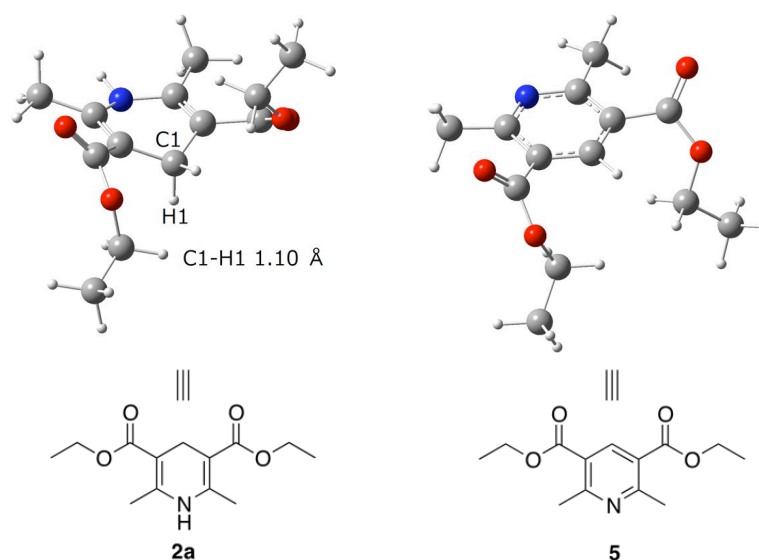


Figure 2-12. Optimized geometries of the Hantzsch ester **2a** and the Hantzsch pyridine **5**.

られた最適化構造を Figure 2-12 に示す。Hantzsch エステル **2a** の最適化構造においては、2つのエチルエステル基はジヒドロピリジン環に対して逆向きに位置することが分かった。また、水素原子 H1 はジヒドロピリジン環のゆがみによって環から押し出された位置に存在している。

次に、中間体 **Int1a**, **Int1b**, **Int1c**, **Int1d** および Hantzsch エステル **2a** の最適化構造を用いて遷移状態 **TSa**, **TSb**, **TSc**, および **TSd** の構造最適化を試みた。構造最適化は B3LYP/6-31G(d,p) レベルで行った。

まず、**TSa** の構造最適化計算を実施した(Figure 2-13)。中間体 **Int1a** および Hantzsch エステル **2a** の最適化構造を用いて初期構造 **TSa-initial** を作成した(Figure 2-13a)。**TSa-initial** の C1 と H1 の結合距離を 1.6-1.3 Å までそれぞれ固定して構造最適化計算を行った。各結合距離での最適化計算で得られたポテンシャルエネルギーに対して結合距離をプロットした図を Figure 2-13b に示す。C1-H1 の結合距離を 1.6 Å に固定して最適化計算を行った場合、C2-H1 および

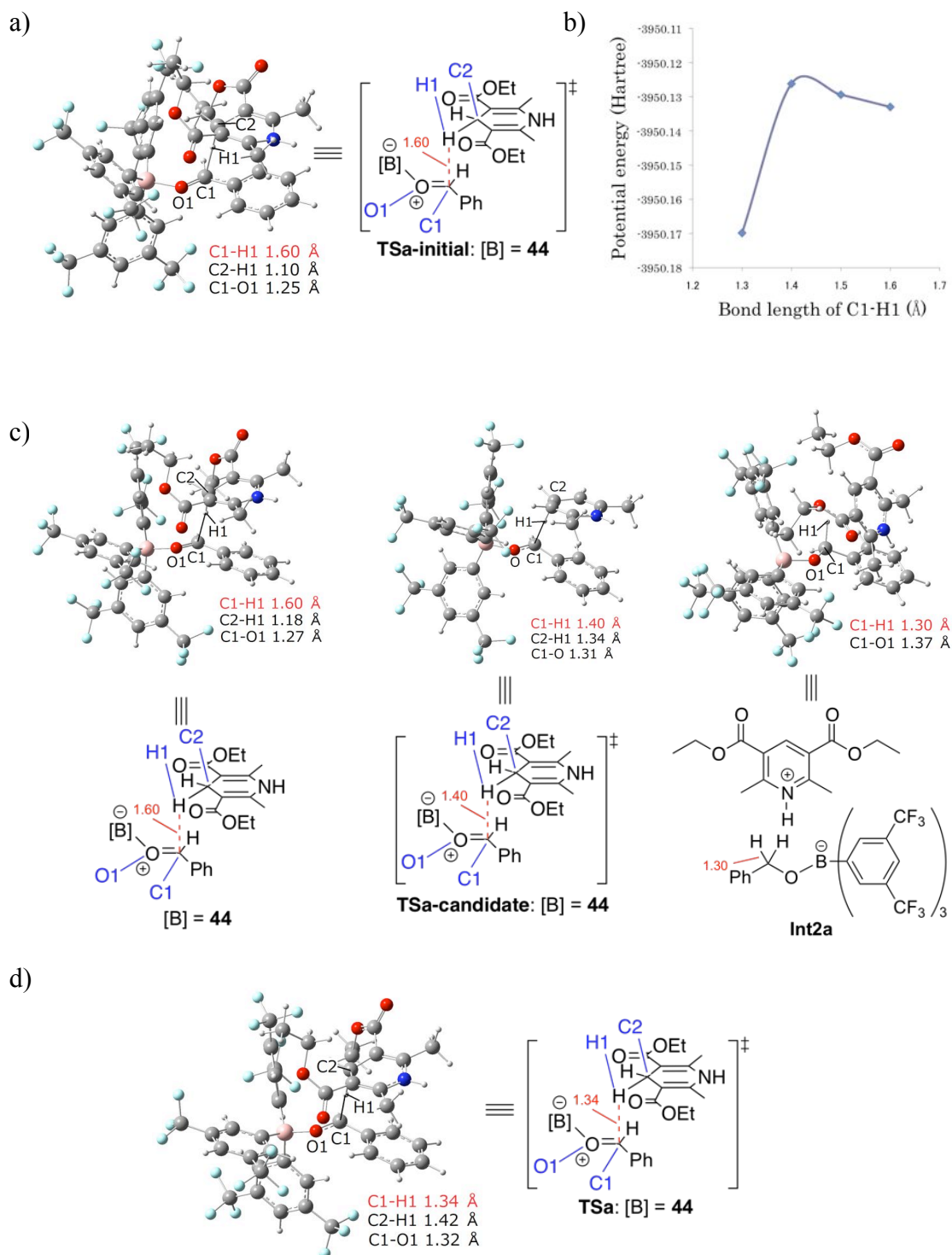


Figure 2-13. Geometry optimization of **TSa**. a) Initial geometry. b) Potential energy curve. c) Examples of optimized geometries. d) Optimized geometry of **TSa**.

C1-O1 の結合距離にわずかな伸長が見られた(Figure 2-13c). C1-H1 の結合距離を 1.4 Å に固定して最適化計算を行ったとき、ポテンシャルエネルギー値の最も高い最適化構造 **TSa-candidate** が得られた. また, C2-H1 および C1-O1 の結合距離は 1.6 Å に固定した場合と比較してさらに伸長していた. C1-H1 の結合距離を 1.2 Å に固定して最適化計算を行った場合, 目的とする中間体 **Int2a** へと計算が収束した. 次に, 得られた最適化構造 **TSa-candidate** を初期構造として, 遷移状態構造の最適化を実施した. その結果, 目的の計算は収束し遷移状態 **TSa** の最適化構造が得られた(Figure 2-13d). 遷移状態 **TSa** における C1-H1 の距離は 1.34 Å であった. また, C2-H1 および C1-O1 の結合距離は 1.42 Å および 1.32 Å であった. さらに, **TSa** の振動数計算により, 1 つの虚数振動の存在を確認した. この虚数振動モードは H1 から C1 への振動モードであり, 水素移動過程の遷移状態であることを示唆している.

次に, 遷移状態 **TSb** の構造最適化結果を Figure 2-14 に示す. 中間体 **Int1b** および Hantzsch エステル **2a** の最適化構造を用いて初期構造 **TSb-initial** を作成した(Figure 2-14a). **TSb-initial** の C1 と H1 の結合距離を 1.5-1.1 Å までそれぞれ

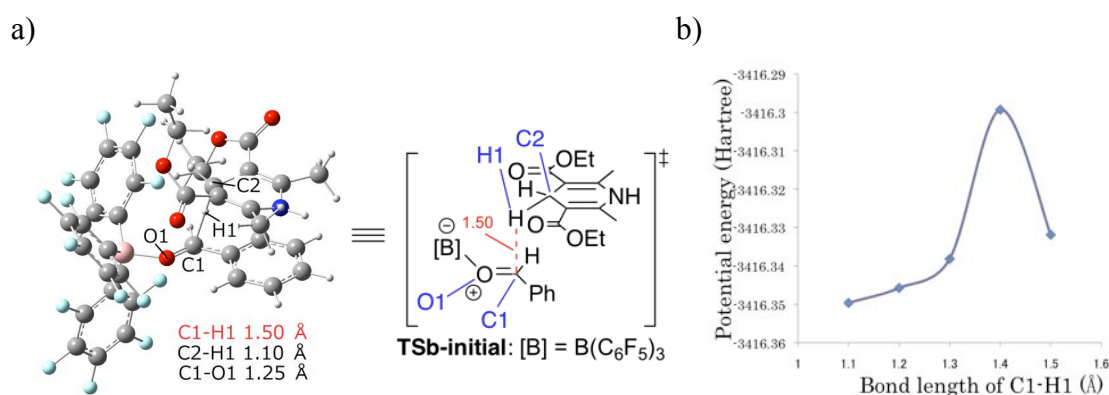


Figure 2-14. Geometry optimization of **TSb**. a) Initial geometry. b) Potential energy curve.

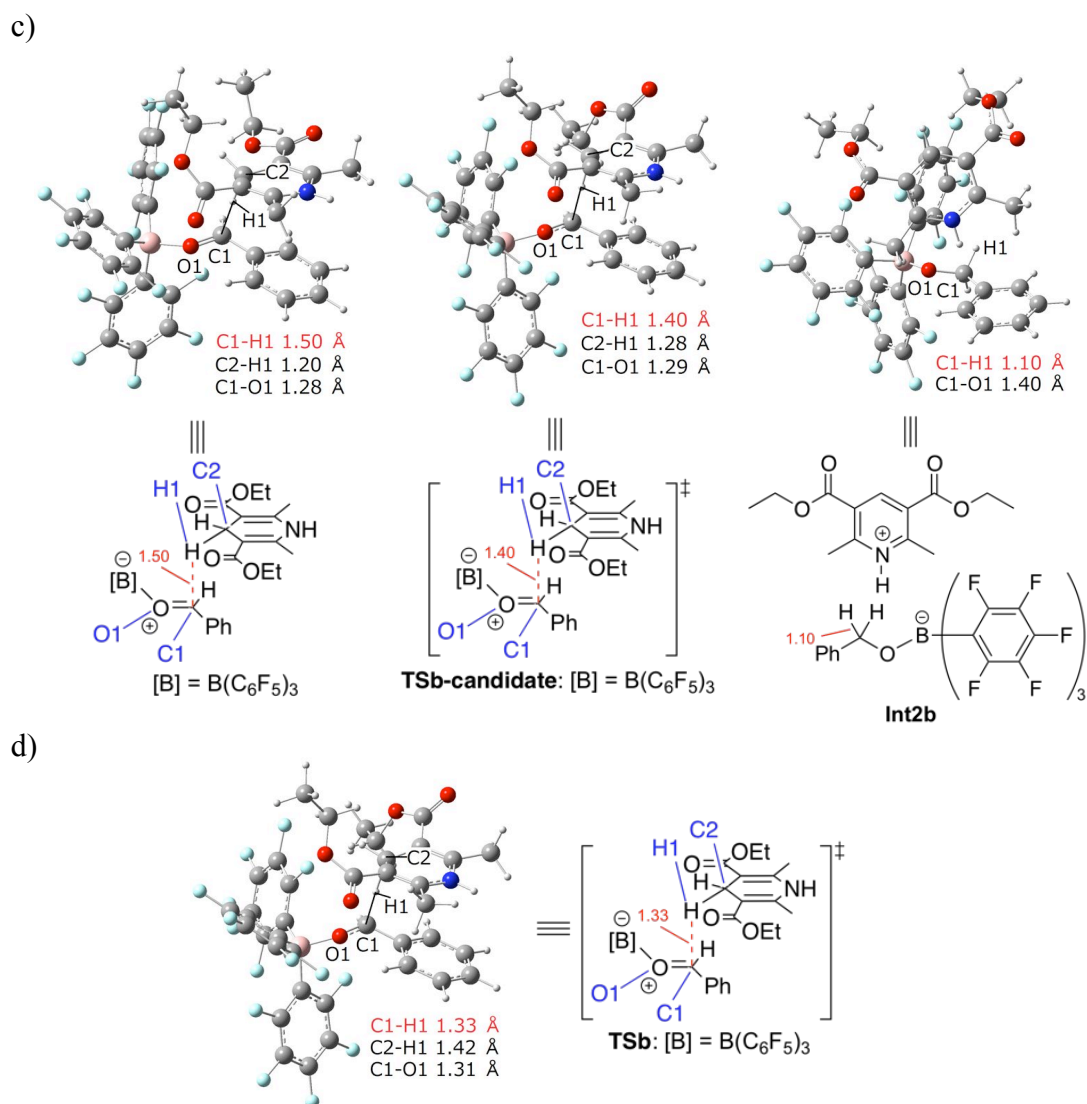


Figure 2-14. Geometry optimization of **TSb** (continued). c) Examples of optimized geometries. d) Optimized geometry of **TSb**.

れ固定して構造最適化計算を実施した。各結合距離での最適化計算で得られたポテンシャルエネルギーに対して結合距離をプロットした図を Figure 2-14b に示す。C1-H1 の結合距離を 1.5 Å に固定して最適化計算を行った場合、C2-H1 および C1-O1 の結合距離に伸長が見られた(Figure 2-14c)。C1-H1 の結合距離を 1.4 Å に固定して最適化計算を行ったとき、ポテンシャルエネルギー値が最も高い最適化構造 **TSb-candidate** を得た。また、C2-H1 および C1-O1 の結合距

離は 1.5 Å に固定した場合と比較してさらに伸長していた. C1-H1 の結合距離を 1.1 Å に固定して最適化計算を行った場合, 目的とする中間体 **Int2b** へと計算が収束した. 次に, 得られた最適化構造 **TSb-candidate** を初期構造として, 遷移状態構造の最適化を行った. その結果, 目的の計算は収束し遷移状態 **TSb** の最適化構造が得られた(Figure 2-14d). 遷移状態 **TSb** における C1-H1 の距離は 1.33 Å であった. また, C2-H1 および C1-O1 の結合距離は 1.42 Å および 1.31 Å であった. さらに, **TSb** の振動数計算により 1 つの虚数振動の存在を確認した. この虚数振動モードは H1 から C1 への振動モードであり, 水素移動過程の遷移状態であることを示唆している.

次に, 遷移状態 **TSc** の構造最適化結果を Figure 2-15 に示す. 中間体 **Int1c** および Hantzsch エステル **2a** の最適化構造を用いて初期構造 **TSc-initial** を作成した(Figure 2-15a). **TSc-initial** の C1 と H1 の結合距離を 1.6-1.1 Å までそれぞれ固定して構造最適化計算を実施した. 各結合距離での最適化計算で得られたポテンシャルエネルギーに対して結合距離をプロットした図を Figure 2-15b に示す. C1-H1 の結合距離を 1.6 Å に固定して最適化計算を行った場合, C2-H1

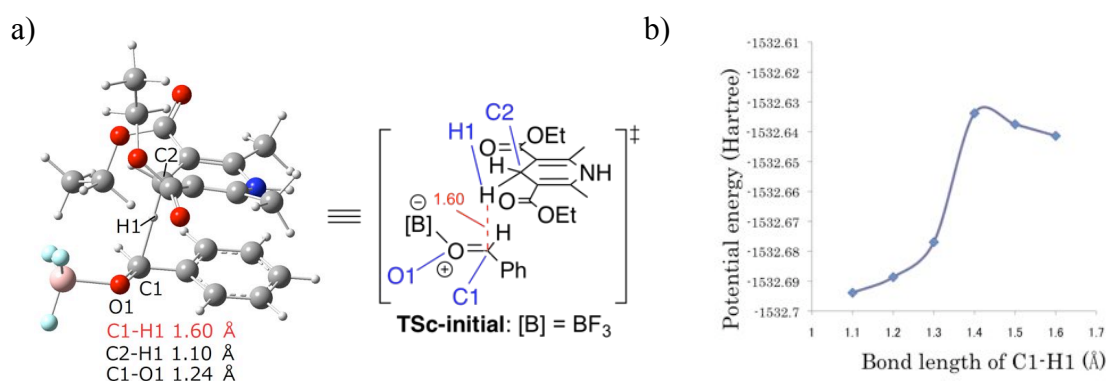


Figure 2-15. Geometry optimization of **TSc**. a) Initial geometry. b) Potential energy curve.

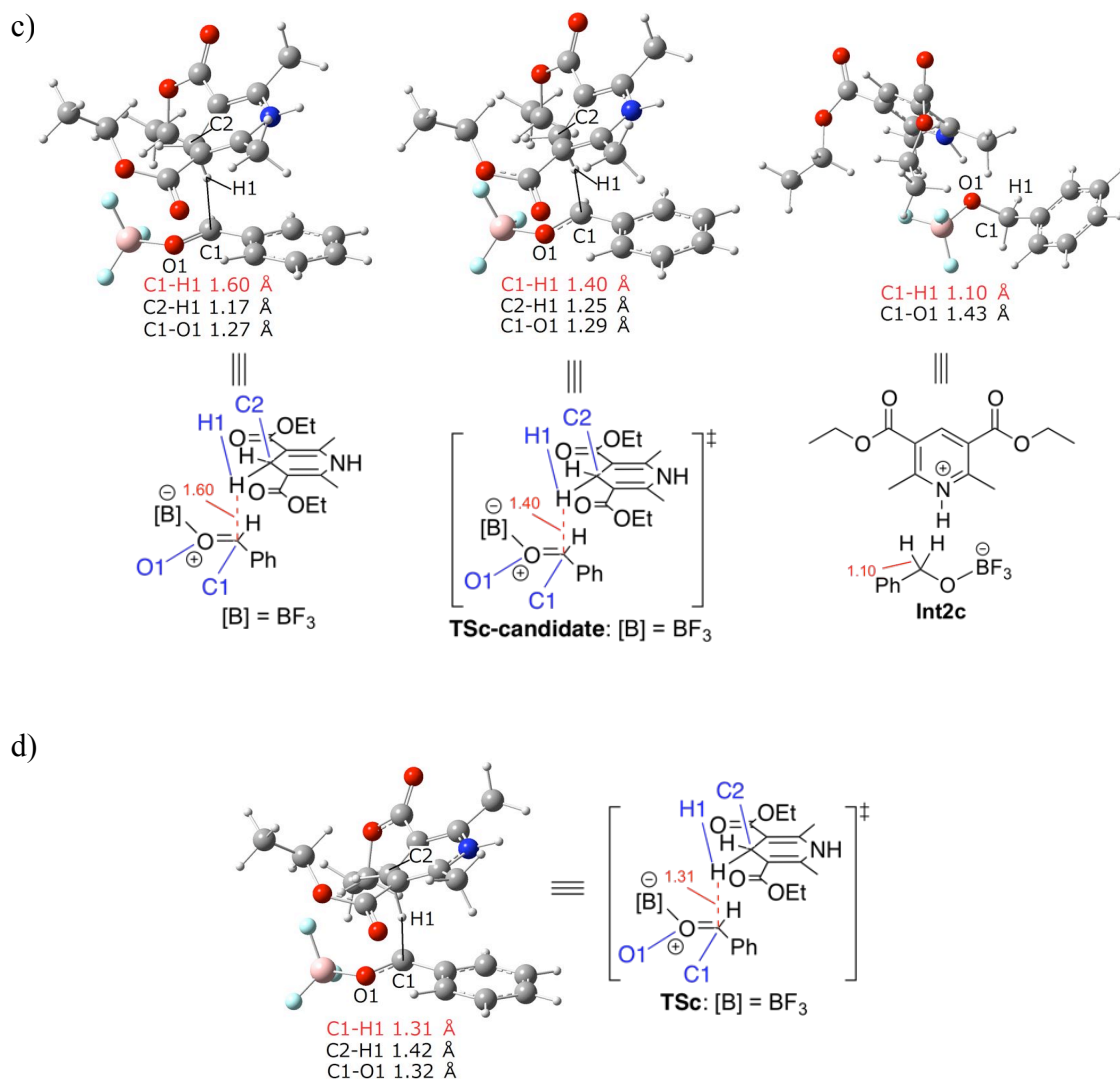


Figure 2-15. Geometry optimization of TSc (continued). c) Examples of optimized geometries. d) Optimized geometry of TSc.

および C1-O1 の結合距離にわずかな伸長が見られた(Figure 2-15c). C1-H1 の結合距離を 1.4 Å に固定して最適化計算を行ったとき、ポテンシャルエネルギー値が最も高い最適化構造 **TSc-candidate** を得た。また、C2-H1 および C1-O1 の結合距離は 1.6 Å に固定した場合と比較してさらに伸長していた。C1-H1 の結合距離を 1.1 Å に固定して最適化計算を行った場合、目的とする中間体 **Int2c** へと計算が収束した。次に、得られた最適化構造 **TSc-candidate** を初期構造と

して、遷移状態構造の最適化を実施した。その結果、目的の計算は収束し遷移状態 **TSc** の最適化構造が得られた(Figure 2-15d). 遷移状態 **TSc** における C1-H1 の距離は 1.31 Å であった。また、C2-H1 および C1-O1 の結合距離は 1.42 Å および 1.32 Å であった。さらに、**TSc** の振動数計算の結果は、1 つの虚数振動の存在を示した。この虚数振動モードは H1 から C1 への振動モードであり、水素移動過程の遷移状態であることを示唆している。

次に、遷移状態 **Tsd** の構造最適化結果を Figure 2-16 に示す。中間体 **Int1d** および Hantzsch エステル **2a** の最適化構造を用いて初期構造 **Tsd-initial** を作成した(Figure 2-16a). **Tsd-initial** の C1 と H1 の結合距離を 1.6-1.1 Å までそれぞれ固定して構造最適化計算を行った。各結合距離での最適化計算で得られたポテンシャルエネルギーに対して結合距離をプロットした図を Figure 2-16b に示す。C1-H1 の結合距離を 1.6 Å に固定して最適化計算を行った場合、C2-H1 および C1-O1 の結合距離にわずかな伸長が見られた(Figure 2-16c). C1-H1 の結合距離を 1.3 Å に固定して最適化計算を行ったとき、ポテンシャルエネルギー値が最も高い最適化構造 **Tsd-candidate** を得た(Figure 2-16c). また、C2-H1 およ

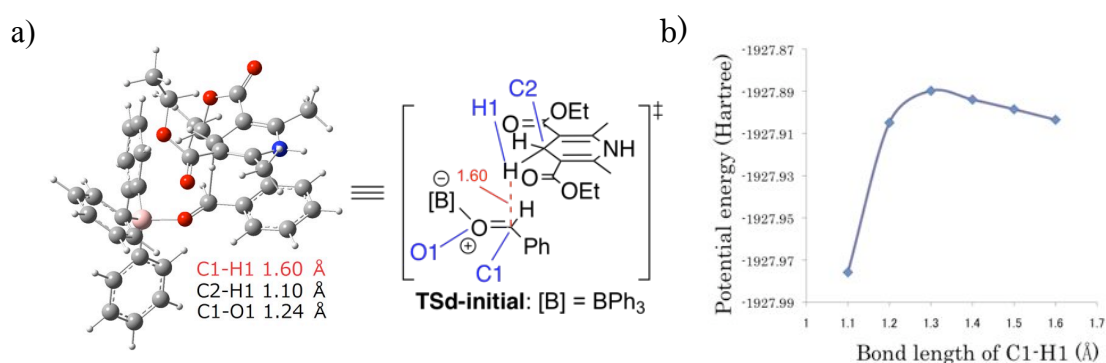


Figure 2-16. Geometry optimization of **Tsd**. a) Initial geometry. b) Potential energy curve.

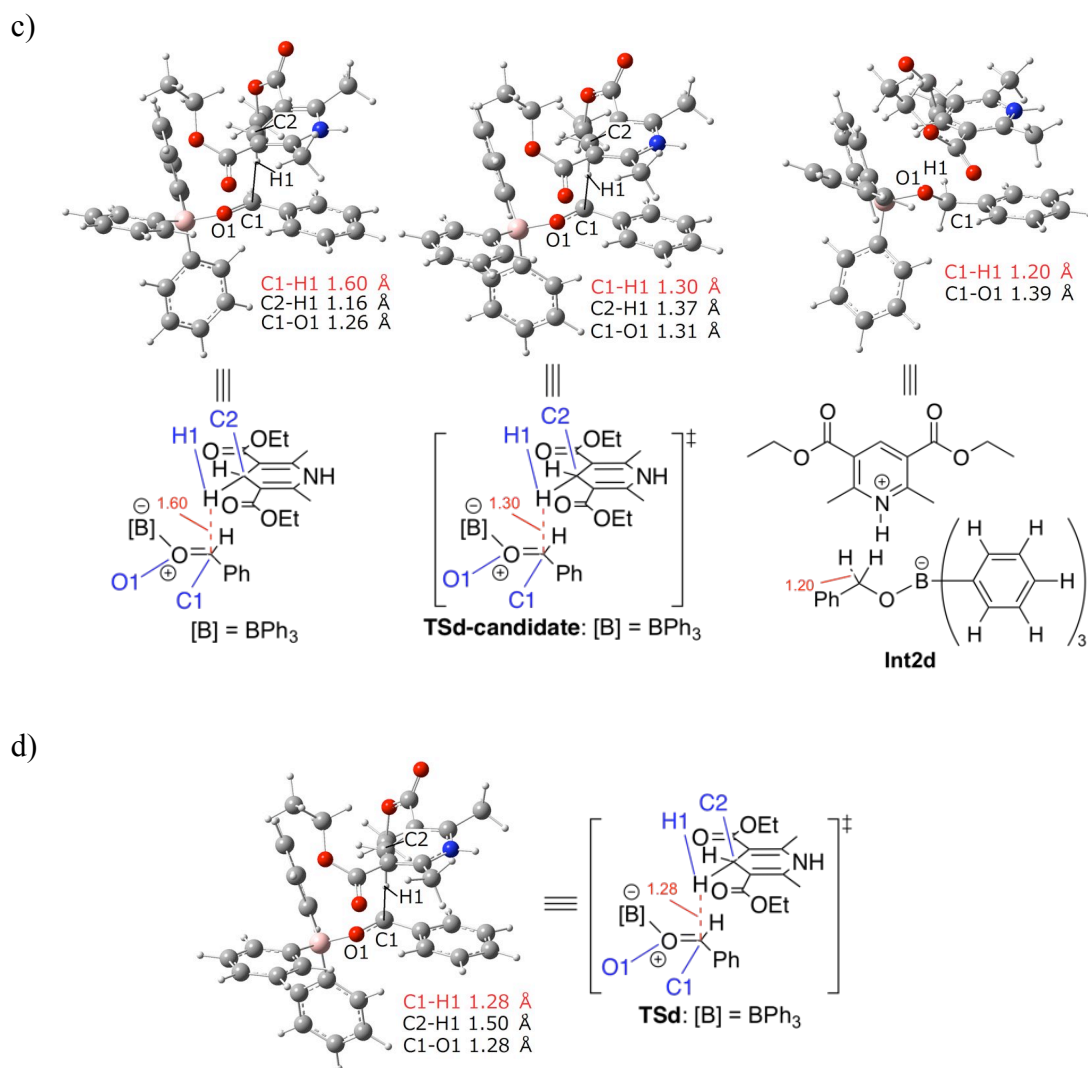


Figure 2-16. Geometry optimization of **TSd**. (continued) c) Examples of optimized geometries. d) Optimized geometry of **TSd**.

び $C1-O1$ の結合距離は 1.6 Å に固定した場合と比較してさらに伸長していた。
 $C1-H1$ の結合距離を 1.2 Å に固定して最適化計算を行った場合、目的とする中間体 **Int2d** へと計算が収束した。次に、得られた最適化構造 **TSd-candidate** を初期構造として、遷移状態構造の最適化を行った。その結果、目的の計算は収束し遷移状態 **TSd** の最適化構造が得られた(Figure 2-16d)。遷移状態 **TSd** における $C1-H1$ の距離は 1.28 Å であった。また、 $C2-H1$ および $C1-O1$ の結合距離

は 1.50 Å および 1.28 Å であった. さらに, **TSd** の振動数計算を行った結果, 1 つの虚数振動が観測された. この虚数振動モードは H1 から C1 への振動モードであり, 水素移動過程の遷移状態であることを示唆している.

次に, 遷移状態構造の最適化計算にて得られた **Int2a**, **Int2b**, **Int2c**, および **Int2d** を初期構造として, C1-H1 の結合を固定化せずに **Int2a**, **Int2b**, **Int2c**, お

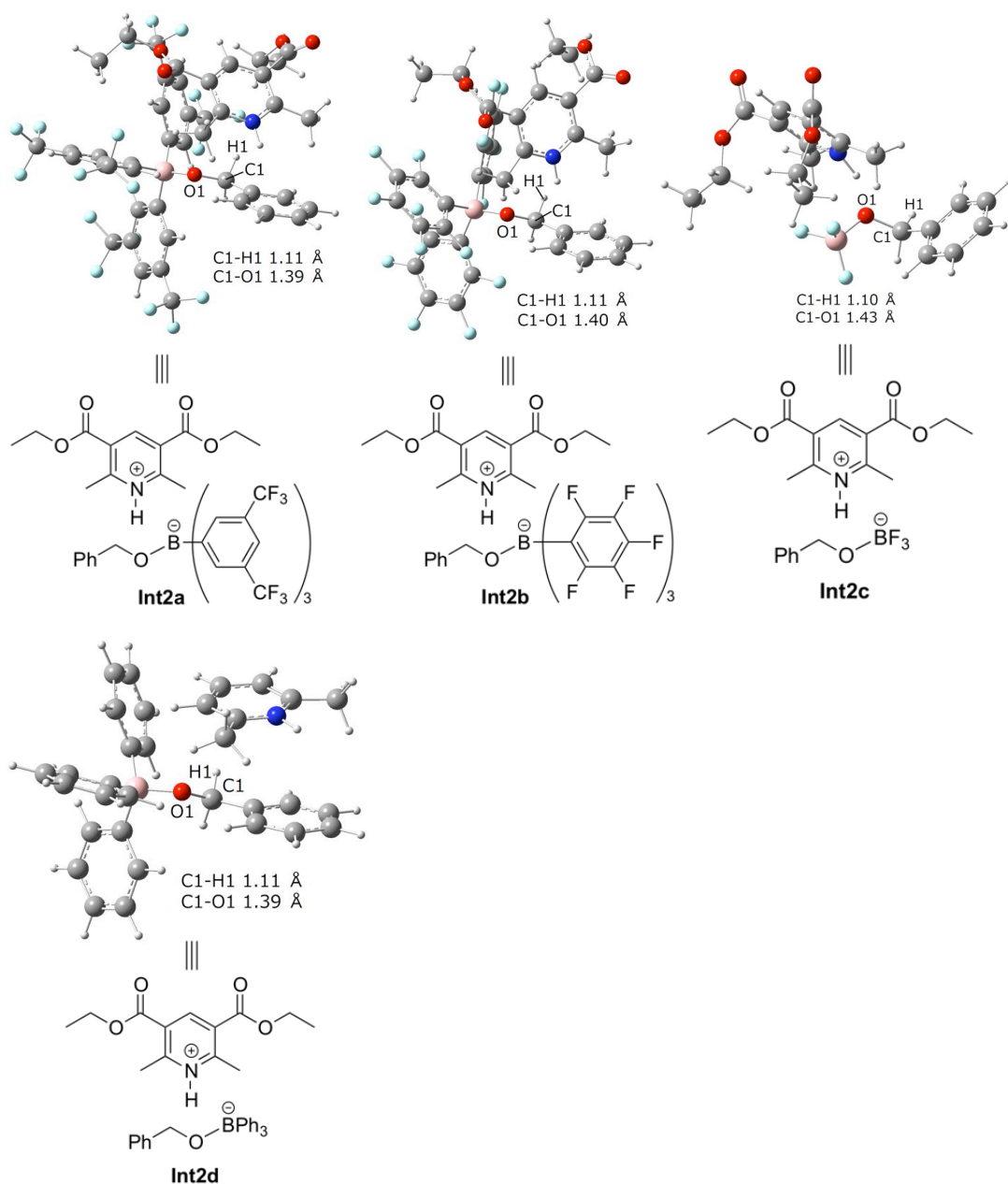


Figure 2-17. Optimized geometries of **Int2a**, **Int2b**, **Int2c**, and **Int2d**.

よび **Int2d** の構造最適化計算を実施した。得られた最適化構造を Figure 2-17 に示す。

ここまでの計算で得られたベンズアルデヒド(**36a**)、ベンジルアルコール(**37a**)、Hantzsch エステル **2a**、および Hantzsch ピリジン **5**、**Int1**、**Int2**、および **TS** のゼロ点エネルギーを用いてエネルギー概略図を作成し、リアル系における本反応機構の詳細の解明および高触媒活性の理由について考察した (Figure 2-18)。ボラン **44** を用いた場合、中間体 **Int1a** のエネルギーはボラン **44**、ベンズアルデヒド(**36a**)、および Hantzsch エステル **2a** が解離した状態(**44+36a+2a**)

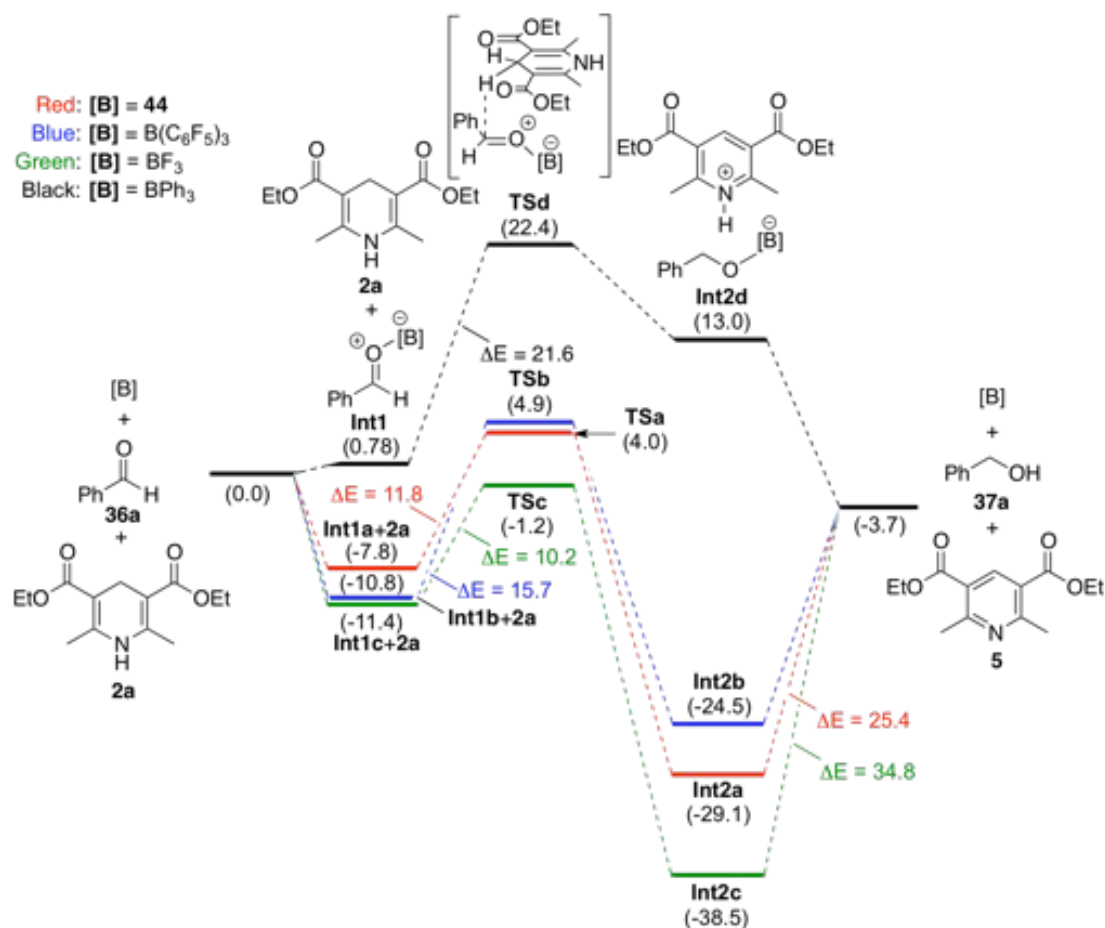


Figure 2-18. Energy diagrams of the path A in the real systems with borane **44**, B(C₆F₅)₃, BPh₃, and BF₃ (B3LYP/6-31G(d,p), zero-point energy)

のエネルギーよりも 7.8 kcal/mol 低下した(Red line). 遷移状態 **TSa** の活性化エネルギーは 11.8 kcal/mol であると算出された. ピリジニウムアルコキシボレート **Int2a** とボラン **44**, ベンズアルデヒド **36a**, および Hantzsch ピリジン **5** が解離した状態(**44+37a+5**)のエネルギー差は 25.4 kcal/mol であることが分かった. このことから, **Int2a** は本反応条件下にて解離し, ベンジルアルコール **37a**, Hantzsch ピリジン **5**, およびボラン **44** を与え触媒反応が進行するものと考えられる. 次に, ボラン **44** の高い活性の理由を理解すべく, $B(C_6F_5)_3$, BF_3 , および BPh_3 を用いた場合の計算結果と比較した. $B(C_6F_5)_3$ を用いた場合, 遷移状態 **TSb** の活性化エネルギーは 15.7 kcal/mol であり, **TSa** の活性化エネルギーよりも高いことから, ボラン **44** の触媒活性が優れていることを示唆した (Blue line). 一方, BF_3 を用いた場合, **TSc** の活性化エネルギーは **TSa** の活性化エネルギーよりも低く, 10.2 kcal/mol であると算出された(Green line). しかしながら, ピリジニウムアルコキシボレート **Int2c** と BF_3 , ベンジルアルコール **37a**, および Hantzsch ピリジン **5** が解離した状態($BF_3+37a+5$)のエネルギー差は 34.8 kcal/mol であった. これらのことから, BF_3 は Hantzsch エステルからの水素移動を十分に促進するが, BF_3 の再生過程の大きなエネルギー差によって触媒反応の進行が妨げられていると考えられる. BPh_3 を用いた場合, **TSd** の活性化エネルギーは 21.6 kcal/mol であり, **TSa**, **TSb**, および **TSc** の活性化エネルギーよりも高いことが分かった(Black line). これらの結果は, 本反応においてボラン **44** の触媒活性が $B(C_6F_5)_3$, BF_3 , および BPh_3 よりも高いことを支持している.

第 2 章のまとめ

本章では、ボラン触媒による Hantzsch エステルを水素供与体としたアルデヒドの水素化反応の反応機構の解明を試みた。実験結果は、本反応がトリス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラン(**44**)によるカルボニル基の活性化に続く Hantzsch エステル **2a** からの水素移動によって進行すること(Path A)を示した。また、理論計算結果より作成したエネルギー概略図は、本反応が Path A で進行しているという実験結果を支持した。さらに、エネルギー概略図はボラン **44** による水素化反応が $B(C_6F_5)_3$, BF_3 , および BPh_3 を用いた水素化反応よりもエネルギー的に有利な反応であり、本水素化反応におけるボラン **44** の触媒活性が高いという実験結果を支持した。

実験項

General

Commercially available chemicals were purchased from Aldrich, TCI, Kanto, Wako, and Nakalai and used without further purification unless otherwise noted. Benzaldehyde (**36a**) were purified by distillation prior to use. Tris[3,5-*bis*(trifluoromethyl)phenyl]borane (**44**)⁵ was prepared according to the literature procedures. NMR spectra were recorded at 25 °C on a JEOL ECS-400 spectrometer (396 MHz for ¹H, 100 MHz for ¹³C, 373 MHz for ¹⁹F, 127 MHz for ¹¹B). Chemical shifts are reported in δ ppm. Chemical shifts of ¹H and ¹³C NMR are given relative to the solvent peak as an internal standard. Chemical shifts of ¹⁹F and ¹¹B NMR were reported relative to external CF₃CO₂H (-78.5 ppm) and BF₃•OEt₂ (0 ppm).

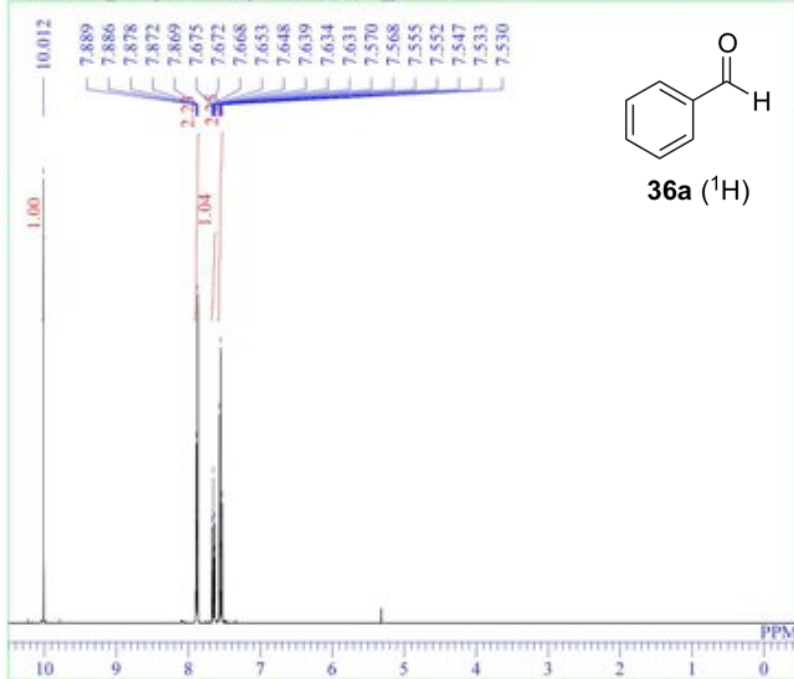
Stoichiometric reaction of borane **44** with benzaldehyde (**36a**)

In a glovebox, benzaldehyde (**36a**) was added to a solution of tris[3,5-*bis*(trifluoromethyl)phenyl]borane (**44**) (19.5 mg, 0.03 mmol) in 0.75 mL of CD₂Cl₂ in a sealable J-Young NMR tube at 25 °C. The resulting clear solution was characterized by ¹H, ¹³C and ¹¹B NMR analyses to be **Int1a** (Charts 1, 2, and 3). The Hantzsch ester **2a** (7.6 mg, 0.03 mmol) was added to the solution at 25 °C in a glovebox. The resulting solution was immediately analyzed with ¹H NMR (<10 min) to be the formation of benzyl alcohol (**36a**) (Chart 4). GC-MS analysis of the solution also supported the formation of benzyl alcohol (**36a**).

Stoichiometric reaction of borane **44** with the Hantzsch ester **2a**

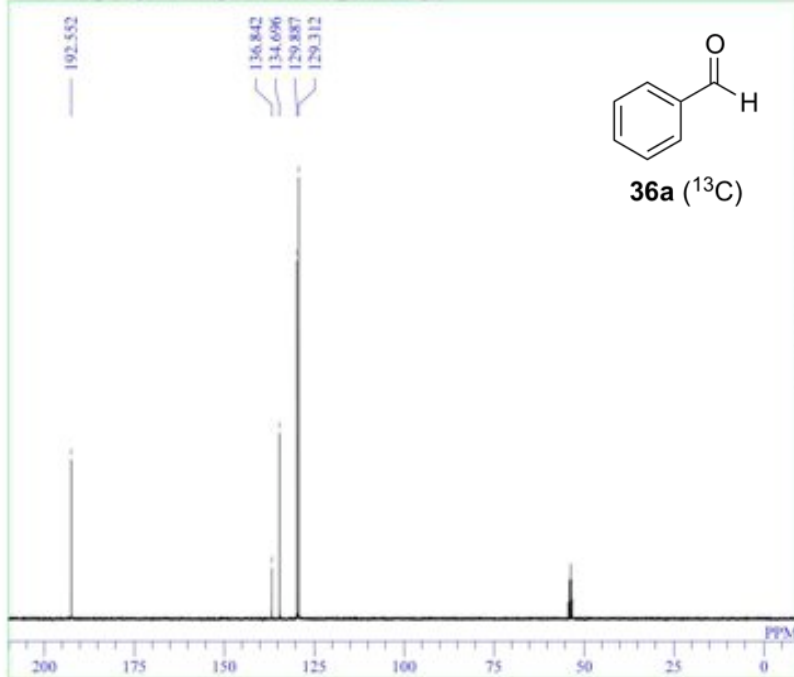
In a glovebox, the Hantzsch ester **2a** (7.6 mg, 0.03 mmol) was added to a solution of tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borane (**44**) (19.5 mg, 0.03 mmol) in 0.75 mL of CD₂Cl₂ in a sealable J-Young NMR tube at 25 °C. The resulting yellow-green solution was analyzed with ¹H and ¹¹B NMR (Charts 5 and 6). Resonances attributable to NH around 13 ppm in ¹H NMR and BH around 3.5 ppm (quartet, *J* = ~80 Hz) in ¹H NMR and around 24 ppm (doublet, *J* = ~80 Hz) in ¹¹B NMR were not observed under the reaction conditions.⁶ Formation of 1,2-dihydropyridine adduct **59** was suggested by ¹H and ¹¹B NMR analyses.⁶

single_pulse
Z:\UOZUMI_G\tsuji\benzaldehyde-1H-CD2Cl2a_proton-2-1.als



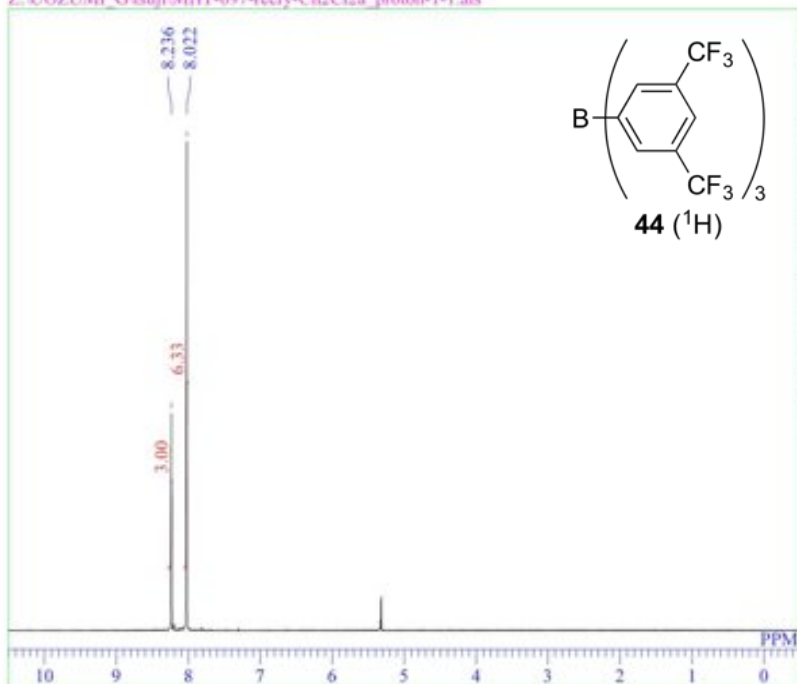
DFILE	benzaldehyde-1H-CD2C
COMNT	single_pulse
DATIM	2014-09-30 22:12:24
OBNUC	¹ H
EXMOD	proton.jxp
OBFRQ	395.88 MHz
OBSET	6.28 KHz
OBFIN	0.87 Hz
POINT	13107
FREQU	5938.24 Hz
SCANS	8
ACQTM	2.2073 sec
PD	5.0000 sec
PW1	3.12 usec
IRNUC	¹ H
CTEMP	19.2 c
SLVNT	CD2CL2
EXREF	5.32 ppm
BF	0.00 Hz
RGAIN	34

single pulse decoupled gated NOE
Z:\UOZUMI_G\tsuji\benzaldehyde-13C-CD2Cl2_carbon-1-1.jdf



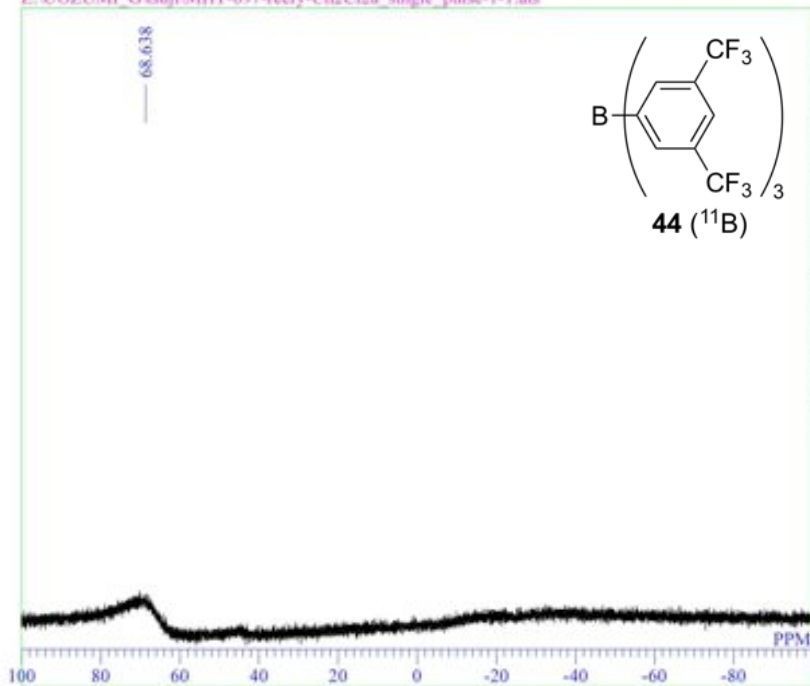
DFILE	benzaldehyde-13C-CD2Cl2_c
COMNT	single pulse decoupled gated 1
DATIM	2014-10-29 21:31:01
OBNUC	¹³ C
EXMOD	carbon.jxp
OBFRQ	99.55 MHz
OBSET	5.15 KHz
OBFIN	0.98 Hz
POINT	32767
FREQU	31250.00 Hz
SCANS	65
ACQTM	1.0486 sec
PD	2.0000 sec
PW1	3.42 usec
IRNUC	¹³ C
CTEMP	19.7 c
SLVNT	CD2CL2
EXREF	53.80 ppm
BF	1.00 Hz
RGAIN	60

single_pulse
Z:\UOZUMI_G\tsuji\MHT-697-recry-Ch2Cl2a_proton-1-1.als



DFILE MHT-697-recry-Ch2Cl2
COMNT single_pulse
DATIM 2014-10-28 23:49:46
OBNUC 1H
EXMOD proton.jxp
OBFRQ 395.88 MHz
OBSET 6.28 KHz
OBFIN 0.87 Hz
POINT 16384
FREQU 7422.80 Hz
SCANS 8
ACQTM 2.2073 sec
PD 5.0000 sec
PW1 3.12 usec
IRNUC 1H
CTEMP 18.9 c
SLVNT CD2CL2
EXREF 5.32 ppm
BF 0.20 Hz
RGAIN 46

single_pulse
Z:\UOZUMI_G\tsuji\MHT-697-recry-Ch2Cl2a_single_pulse-1-1.als



DFILE MHT-697-recry-Ch2Cl2
COMNT single_pulse
DATIM 2014-10-29 00:01:05
OBNUC 11B
EXMOD single_pulse.jxp
OBFRQ 127.01 MHz
OBSET 5.53 KHz
OBFIN 4.57 Hz
POINT 13107
FREQU 31847.13 Hz
SCANS 6000
ACQTM 0.4116 sec
PD 5.0000 sec
PW1 5.00 usec
IRNUC 11B
CTEMP 19.0 c
SLVNT CD2CL2
EXREF 0.00 ppm
BF 0.40 Hz
RGAIN 40

Chart 1

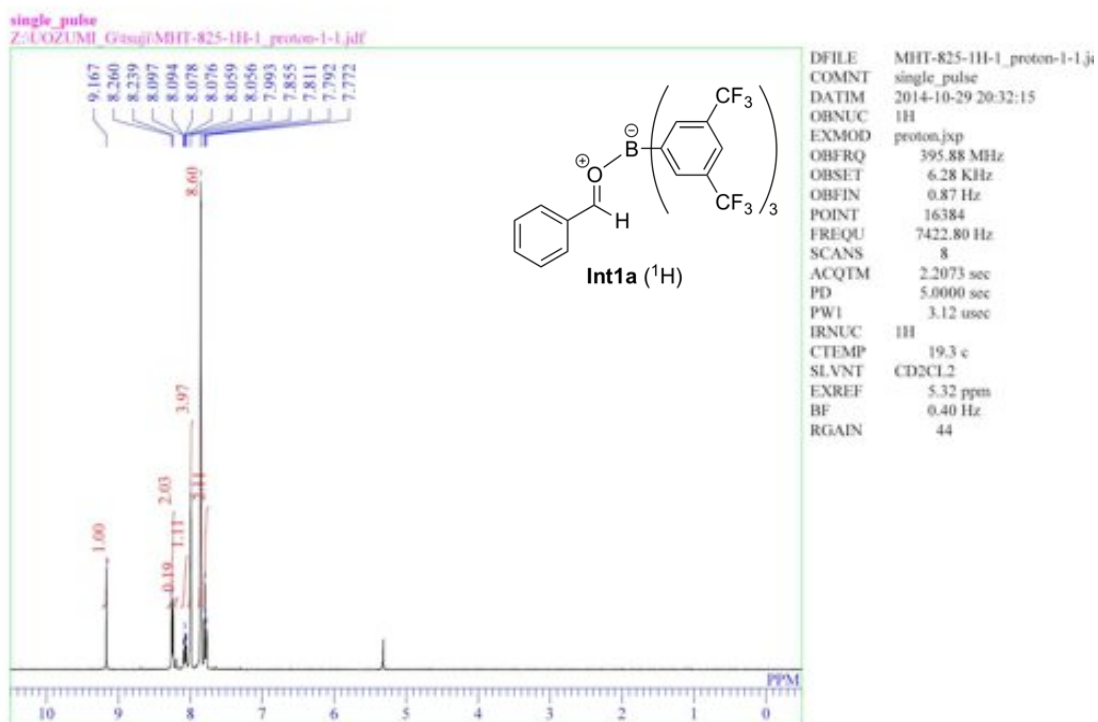


Chart 2

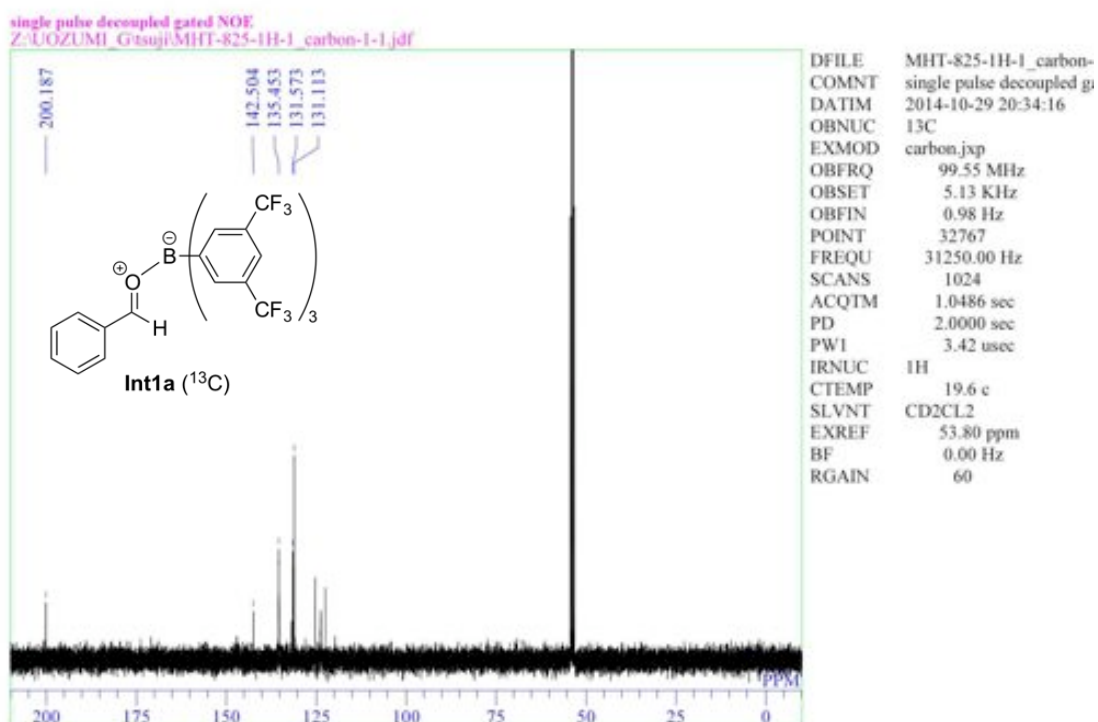


Chart 3

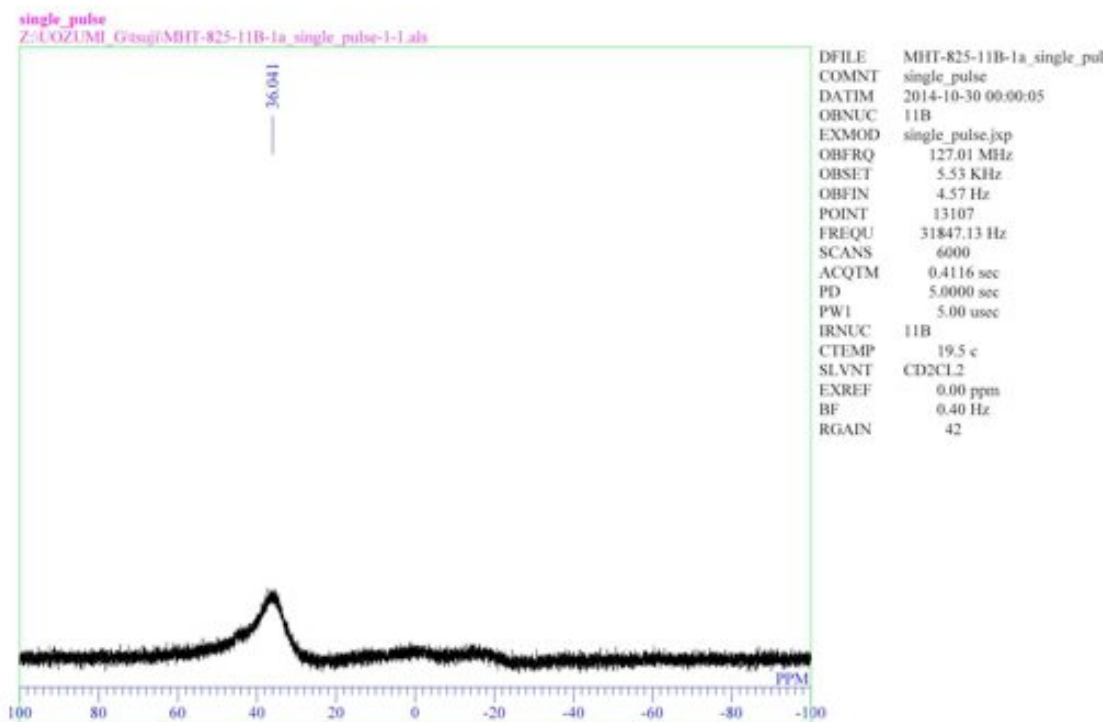


Chart 4

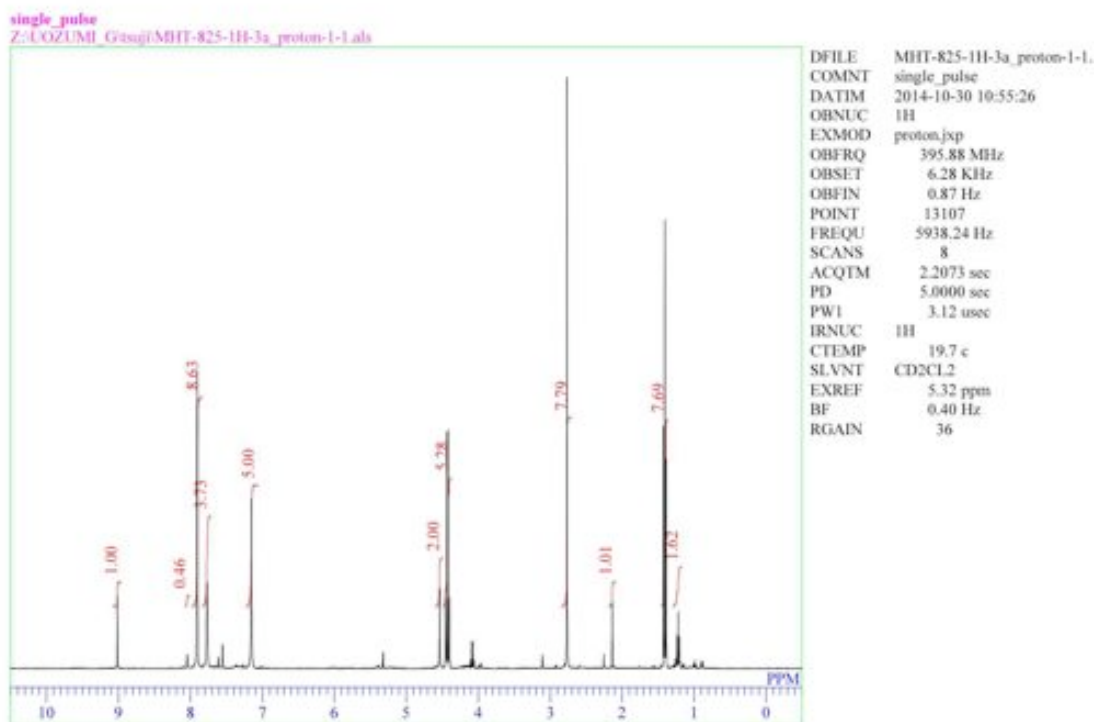


Chart 5

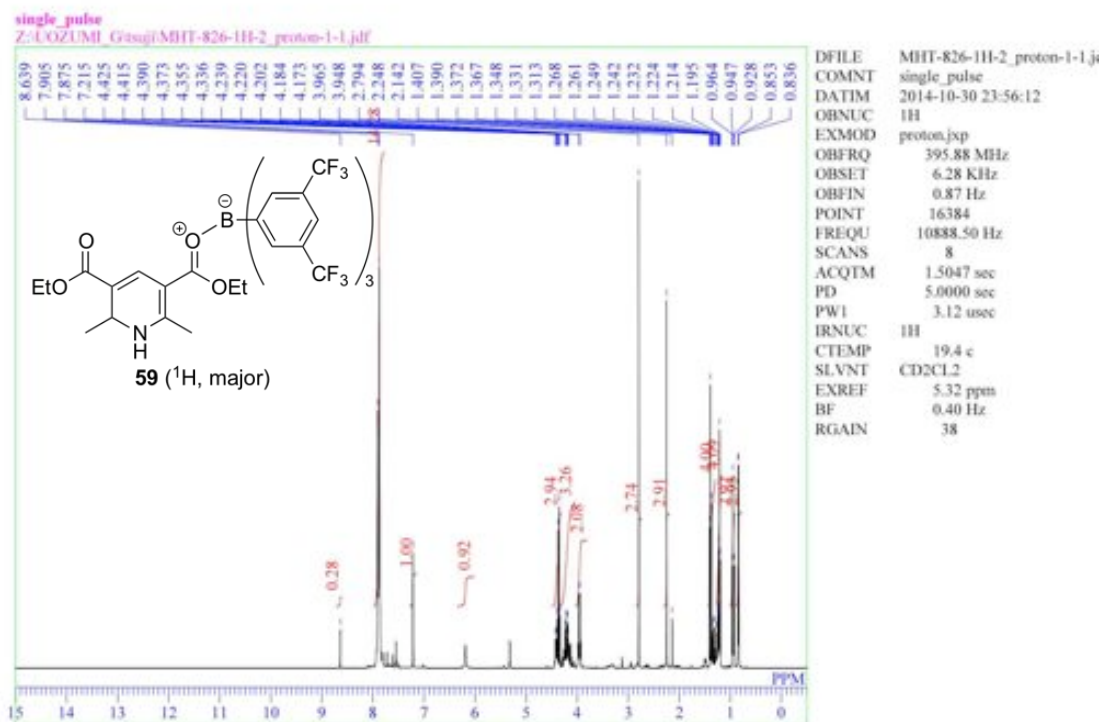
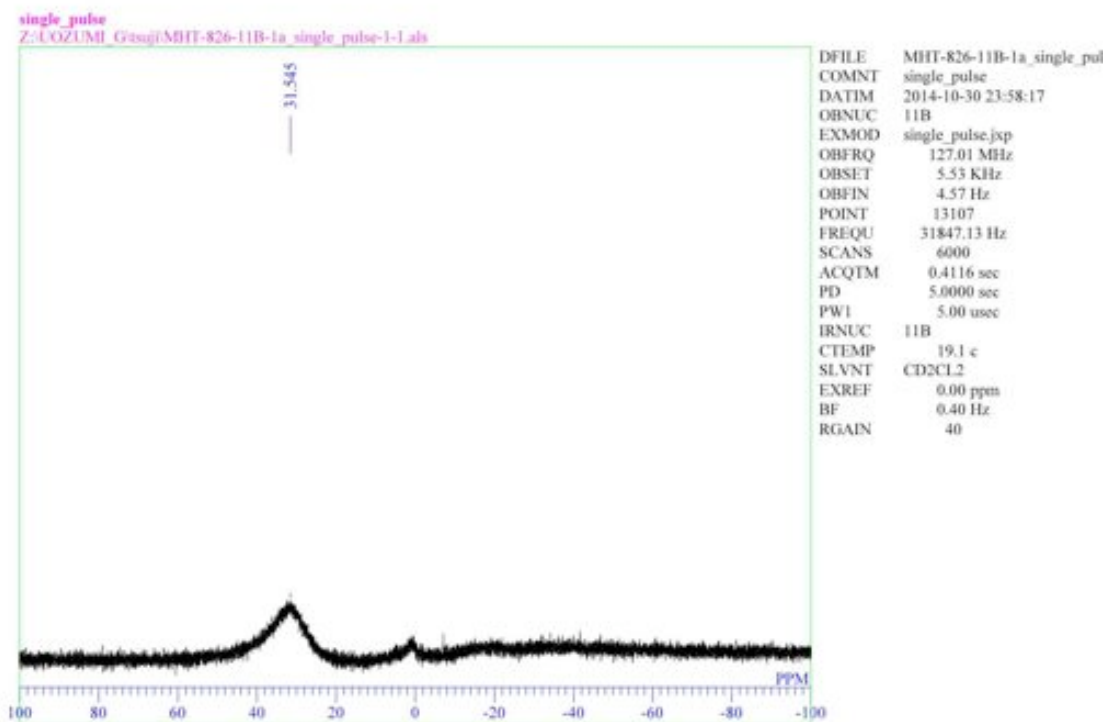


Chart 6



理論計算の詳細

Computational methods

All calculations were carried out with the Gaussian 09 program package.⁷ Geometry optimizations and frequency calculations were performed with B3LYP method using 6-31G(d,p) basis set. All the stationary geometries were confirmed to be energy minima by achieving vibrational frequency analyses. Transition structures were also confirmed to be true transition states on the potential energy surfaces by achieving vibrational frequency analyses.

Cartesian coordinates of optimized geometries	
Benzaldehyde (36a)	
C 0.437996 0.265044 0.070141	C 0.437996 0.265044 0.070141
C -0.007919 -1.060271 0.099629	C -0.007919 -1.060271 0.099629
C 1.909946 0.593981 0.181876	C 1.909946 0.593981 0.181876
C -1.735848 1.060175 0.000000	O 2.686383 -0.507034 -0.273090
C -2.216161 -0.251229 0.000000	H -1.706282 -2.380219 0.056418
C -1.325648 -1.331200 0.000000	H -3.368466 -0.537737 -0.092523
C 0.045639 -1.100850 0.000000	H -2.586354 1.823150 -0.149504
C 0.533750 0.214676 0.000000	H -0.167025 2.330507 -0.059539
C -0.361458 1.292166 0.000000	H 0.723196 -1.858841 0.157318
C 1.992025 0.469312 -0.000001	H 2.124194 1.504089 -0.401163
O 2.846551 -0.396165 0.000001	H 2.147387 0.828451 1.233635
H -2.430394 1.894712 0.000000	H 3.605982 -0.338679 -0.034278
H -3.286937 -0.433704 0.000000	
H -1.706659 -2.348054 0.000000	1,4-dihydro-2,6-dimethylpyridine (2a')
H 0.760535 -1.917462 0.000000	C 1.242349 1.090483 -0.038239
H 0.024855 2.308877 0.000000	C 1.213609 -0.250287 0.011829
H 2.272408 1.546649 0.000001	N 0.000000 -0.944892 0.158691
	C -1.213607 -0.250289 0.011830
Benzyl alcohol (37a)	C -1.242351 1.090481 -0.038237
C -1.372563 -1.346402 0.038712	C -0.000001 1.947365 0.033645
C -2.306809 -0.313141 -0.045364	C 2.433698 -1.125571 -0.039058
C -1.867744 1.011795 -0.075715	C -2.433698 -1.125572 -0.039058
C -0.503524 1.296588 -0.023553	H 2.206315 1.584893 -0.111546

H	0.000002	-1.903710	-0.161872	H	3.315019	-0.472434	0.000003
H	-2.206317	1.584889	-0.111542	H	2.443654	-1.747312	-0.879440
H	-0.000002	2.689963	-0.781810	H	2.443651	-1.747313	0.879440
H	0.000000	2.554585	0.957198	H	-2.443643	-1.747327	-0.879428
H	3.340264	-0.524769	-0.131880	H	-2.443661	-1.747298	0.879450
H	2.396032	-1.814712	-0.893840	H	-3.315019	-0.472434	-0.000018
H	2.516556	-1.738535	0.866956				
H	-2.516566	-1.738529	0.866959	Borane 44			
H	-2.396025	-1.814720	-0.893834	B	0.000000	0.000000	0.000000
H	-3.340261	-0.524768	-0.131896	C	0.000000	1.568724	0.000000
				C	-1.005775	2.301955	0.661797
2,6-dimethylpyridine (5')				C	1.005775	2.301955	-0.661797
C	1.199772	1.134392	0.000000	C	-0.997655	3.695807	0.675247
C	1.157179	-0.265527	0.000000	H	-1.798150	1.780542	1.186179
N	0.000000	-0.945938	-0.000001	C	0.997655	3.695807	-0.675247
C	-1.157180	-0.265527	-0.000001	H	1.798150	1.780542	-1.186179
C	-1.199772	1.134392	0.000000	C	0.000000	4.399552	0.000000
C	0.000000	1.840949	0.000000	H	0.000000	5.484707	0.000000
C	2.417116	-1.095740	0.000001	C	1.358554	-0.784362	0.000000
C	-2.417116	-1.095740	0.000000	C	1.490664	-2.022004	-0.661797
H	2.153630	1.652503	0.000000	C	2.496439	-0.279951	0.661797
H	-2.153630	1.652503	0.000001	C	2.701835	-2.711898	-0.675247
H	0.000001	2.927493	0.000000	H	0.642920	-2.447514	-1.186179

C	3.699490	-0.983909	0.675247	F	1.514561	5.218731	-2.403364
H	2.441069	0.666972	1.186179	F	3.762273	-3.921014	-2.403364
C	3.810124	-2.199776	0.000000	F	1.687318	-4.421129	-1.970054
H	4.749896	-2.742354	0.000000	F	2.985151	3.671825	-1.970054
C	-1.358554	-0.784362	0.000000	F	-4.672469	0.749304	-1.970054
C	-1.490664	-2.022004	0.661797	F	4.672469	0.749304	1.970054
C	-2.496439	-0.279951	-0.661797	F	-2.985151	3.671825	1.970054
C	-2.701835	-2.711898	0.675247	F	-1.687318	-4.421129	1.970054
H	-0.642920	-2.447514	1.186179	F	5.276834	-1.297717	2.403364
C	-3.699490	-0.983909	-0.675247	F	-1.514561	5.218731	2.403364
H	-2.441069	0.666972	-1.186179	F	-3.762273	-3.921014	2.403364
C	-3.810124	-2.199776	0.000000	F	5.965868	-0.329891	0.587470
H	-4.749896	-2.742354	0.000000	F	-2.697240	5.331539	0.587470
C	2.056682	4.475593	-1.413590	F	-3.268628	-5.001648	0.587470
C	2.847636	-4.018935	-1.413590				
C	-4.904318	-0.456657	-1.413590	B(C ₆ F ₅) ₃			
C	-2.056682	4.475593	1.413590	B	0.000000	0.000000	0.000000
C	4.904318	-0.456657	1.413590	C	0.000000	1.568787	0.000000
C	-2.847636	-4.018935	1.413590	C	-0.944175	2.319310	0.718044
F	-5.965868	-0.329891	-0.587470	C	0.944175	2.319310	-0.718044
F	2.697240	5.331539	-0.587470	C	0.000000	4.407288	0.000000
F	3.268628	-5.001648	-0.587470	C	1.358609	-0.784393	0.000000
F	-5.276834	-1.297717	-2.403364	C	1.536494	-1.977335	-0.718044

C	2.480669	-0.341975	0.718044	F	-2.860585	-3.801878	1.454660
C	3.816824	-2.203644	0.000000	F	-4.970016	-2.869440	0.000000
C	-1.358609	-0.784393	0.000000	F	-4.722816	-0.576400	-1.454660
C	-1.536494	-1.977335	0.718044	F	-2.411682	0.777641	-1.456888
C	-2.480669	-0.341975	-0.718044				
C	-3.816824	-2.203644	0.000000	BF ₃			
C	0.953237	3.709228	-0.738534	B	0.000000	0.000000	0.000000
C	-0.953237	3.709228	0.738534	F	0.000000	1.317739	0.000000
C	3.688904	-1.029087	0.738534	F	1.141195	-0.658869	0.000000
C	2.735667	-2.680141	-0.738534	F	-1.141195	-0.658869	0.000000
C	-2.735667	-2.680141	0.738534				
C	-3.688904	-1.029087	-0.738534	BPh ₃			
F	0.000000	5.738880	0.000000	B	0.000000	0.000000	0.000000
F	1.862231	4.378278	-1.454660	C	0.000000	1.569282	0.000000
F	1.879298	1.699757	-1.456888	C	-1.011347	2.307957	0.652591
F	-1.879298	1.699757	1.456888	C	1.011347	2.307957	-0.652591
F	-1.862231	4.378278	1.454660	H	-1.805736	1.775869	1.167758
F	2.411682	0.777641	1.456888	H	1.805736	1.775869	-1.167758
F	4.722816	-0.576400	1.454660	C	0.000000	4.402665	0.000000
F	4.970016	-2.869440	0.000000	H	0.000000	5.489255	0.000000
F	2.860585	-3.801878	-1.454660	C	1.359038	-0.784641	0.000000
F	0.532384	-2.477398	-1.456888	C	1.493076	-2.029830	-0.652591
F	-0.532384	-2.477398	1.456888	C	2.504423	-0.278127	0.652591

H	0.635079	-2.451748	-1.167758	Int1a		
H	2.440816	0.675879	1.167758	C	0.738092	-0.340559 6.034894
C	3.812820	-2.201332	0.000000	C	1.586625	0.591475 6.647868
H	4.753834	-2.744628	0.000000	C	2.226257	1.580864 5.895721
C	-1.359038	-0.784641	0.000000	C	2.018658	1.641206 4.522436
C	-1.493076	-2.029830	0.652591	C	1.167361	0.707762 3.899719
C	-2.504423	-0.278127	-0.652591	C	0.525228	-0.287570 4.665324
H	-0.635079	-2.451748	1.167758	C	0.976375	0.802382 2.471860
H	-2.440816	0.675879	-1.167758	O	0.237489	0.023974 1.834898
C	-3.812820	-2.201332	0.000000	H	0.248353	-1.102865 6.631640
H	-4.753834	-2.744628	0.000000	H	1.748863	0.544053 7.720461
C	1.007085	3.701894	-0.666832	H	2.880813	2.297388 6.380346
H	1.789977	4.242337	-1.191714	H	2.508735	2.405164 3.925193
C	-1.007085	3.701894	0.666832	H	-0.127218	-0.998919 4.171288
H	-1.789977	4.242337	1.191714	H	1.501481	1.597237 1.928799
C	3.709477	-0.978786	0.666832	B	-0.018994	-0.009706 0.190805
H	4.568960	-0.571003	1.191714	C	-1.621780	-0.221630 0.101716
C	2.702392	-2.723108	-0.666832	C	-2.392711	0.366583 -0.912570
H	2.778983	-3.671334	-1.191714	C	-2.297537	-1.061705 1.003622
C	-2.702392	-2.723108	0.666832	C	-3.767805	0.132451 -1.020317
H	-2.778983	-3.671334	1.191714	H	-1.922214	1.026953 -1.633683
C	-3.709477	-0.978786	-0.666832	C	-3.671944	-1.284261 0.913169
H	-4.568960	-0.571003	-1.191714	H	-1.742766	-1.559933 1.791502

C	-4.419208	-0.688873	-0.103609	C	-4.535334	0.733994	-2.168073
H	-5.485323	-0.863554	-0.179950	C	0.494069	-4.170287	-2.783456
C	0.828447	-1.314314	-0.273587	C	3.177030	2.763728	-2.774726
C	2.108750	-1.599745	0.226525	F	-0.173718	6.127215	-0.926165
C	0.320231	-2.195324	-1.242036	F	-5.498612	-2.679518	1.492144
C	2.843365	-2.705729	-0.207405	F	4.978184	-3.716674	-0.397971
H	2.563909	-0.952976	0.970700	F	0.208618	5.521774	1.127087
C	1.054318	-3.295692	-1.691992	F	-4.698141	-1.383942	3.043059
H	-0.670514	-2.028849	-1.651338	F	4.036465	-3.730449	1.560840
C	2.320352	-3.563093	-1.173827	F	4.837452	-1.876354	0.763363
H	2.885919	-4.421761	-1.514275	F	-3.567701	-3.123429	2.402172
C	0.512452	1.402207	-0.404366	F	-1.650468	4.948405	0.161293
C	1.604910	1.496100	-1.281235	F	-0.849396	-4.278393	-2.699227
C	-0.118733	2.610935	-0.051434	F	-4.081924	1.968597	-2.479983
C	2.043355	2.726209	-1.782492	F	4.110720	1.826560	-2.498805
H	2.128022	0.595397	-1.583798	F	0.772793	-3.671399	-4.009943
C	0.325645	3.843919	-0.532482	F	-4.425159	-0.017662	-3.287787
H	-0.985588	2.592698	0.603382	F	2.743760	2.529836	-4.033275
C	1.410633	3.909078	-1.407262	F	1.007308	-5.419970	-2.740180
H	1.753325	4.862817	-1.789509	F	-5.853855	0.842421	-1.892969
C	-4.360515	-2.121906	1.956764	F	3.796953	3.964783	-2.784819
C	4.175988	-3.007597	0.423221				
C	-0.327615	5.112336	-0.050884				

Int1b				C	1.846285	-2.743761	-3.087503
C	2.855987	-1.536545	4.589211	C	-0.060713	1.577548	-0.533424
C	3.897677	-0.723002	5.055018	C	0.108946	2.062752	-1.833519
C	4.227118	0.466108	4.398028	C	-0.249987	2.570183	0.433307
C	3.512347	0.847019	3.267885	C	-0.067601	4.364564	-1.145344
C	2.465818	0.033452	2.795734	C	-2.909682	-2.129344	1.697059
C	2.136964	-1.165608	3.462127	C	-4.011787	-0.247604	0.698851
C	1.736188	0.447452	1.621201	C	0.475741	-2.836784	-2.872397
O	0.802602	-0.240788	1.165396	C	2.579691	-1.786030	-2.393306
H	2.612043	-2.456399	5.110397	C	0.109338	3.420943	-2.151231
H	4.455940	-1.020005	5.937847	C	-0.247534	3.934780	0.166267
H	5.035490	1.087955	4.767815	F	-5.244821	-1.833538	1.951280
H	3.756450	1.768234	2.746183	F	-2.955620	-3.259888	2.416788
H	1.325156	-1.774875	3.078726	F	-0.624231	-2.447818	1.410629
H	2.015768	1.380920	1.123828	F	-2.818416	1.303972	-0.547739
B	-0.131210	-0.004277	-0.142501	F	-5.127514	0.451462	0.451160
C	-1.580593	-0.494717	0.421760	F	-1.474162	-2.125775	-1.833648
C	-2.782786	0.180236	0.197190	F	-0.242263	-3.746362	-3.543218
C	-1.706731	-1.669679	1.172033	F	2.452658	-3.559581	-3.955353
C	-4.076402	-1.409130	1.458907	F	3.900039	-1.672603	-2.594313
C	0.549665	-1.010936	-1.230130	F	2.686355	-0.015411	-0.879778
C	1.918860	-0.950144	-1.501291	F	0.262873	1.221162	-2.872505
C	-0.142155	-1.979531	-1.961800	F	0.277631	3.822324	-3.417215

F	-0.062013	5.669429	-1.432633	Int1d			
F	-0.418706	4.828953	1.149611	C	-4.707245	-1.880332	-0.445718
F	-0.442201	2.211290	1.727684	C	-5.741743	-0.940444	-0.354162
				C	-5.457687	0.415942	-0.176690
Int1c				C	-4.133877	0.836493	-0.089897
C	-3.029011	1.355477	-0.000025	C	-3.091650	-0.102071	-0.180961
C	-3.921353	0.275497	0.000013	C	-3.384398	-1.467215	-0.359997
C	-3.450172	-1.040007	0.000018	C	-1.718710	0.368505	-0.086455
C	-2.079575	-1.279567	-0.000008	O	-0.743062	-0.392668	-0.161355
C	-1.179279	-0.199868	-0.000015	H	-4.940302	-2.931309	-0.583472
C	-1.660413	1.123556	-0.000051	H	-6.774497	-1.269410	-0.421827
C	0.244229	-0.478486	0.000023	H	-6.264827	1.137857	-0.106814
O	1.103602	0.417557	0.000004	H	-3.898371	1.888381	0.047900
B	2.773187	0.030740	0.000004	H	-2.566142	-2.175746	-0.428445
F	2.773449	-1.339548	0.000378	H	-1.548115	1.444575	0.050020
F	3.189677	0.607907	1.151526	B	0.937534	0.054474	0.025306
F	3.189672	0.607202	-1.151873	C	1.605325	-0.786415	-1.178197
H	-3.408185	2.372258	-0.000039	C	2.632725	-0.251737	-1.975843
H	-4.991049	0.462844	0.000026	C	1.235196	-2.120955	-1.438500
H	-4.149145	-1.869896	0.000043	C	2.853612	-2.312174	-3.224863
H	-1.698256	-2.297113	-0.000010	C	1.232447	-0.526345	1.505746
H	-0.947944	1.941451	-0.000069	C	0.417450	-0.224419	2.613774
H	0.578083	-1.523365	-0.000014	C	2.356166	-1.334271	1.756649

C	1.824348	-1.495027	4.112017	H	3.329345	-2.895094	-4.009069
C	0.966571	1.661639	-0.135520	H	1.520955	-3.897601	-2.622972
C	1.344913	2.525963	0.908232	H	0.459411	-2.582401	-0.832758
C	0.613122	2.272412	-1.358764				
C	1.005095	4.486105	-0.470579	Int2a'			
C	1.837856	-2.872508	-2.446775	C	-0.582368	-2.313113	5.171589
C	3.253695	-0.999070	-2.980549	C	-1.322158	-1.656754	6.160008
C	2.655138	-1.807821	3.036196	C	-1.693283	-0.326071	5.969518
C	0.698470	-0.698272	3.895616	C	-1.329250	0.340474	4.793537
C	1.370849	3.914237	0.747615	C	-0.592606	-0.309574	3.791715
C	0.623214	3.657309	-1.528229	C	-0.225429	-1.648262	3.997703
H	-0.462607	0.402685	2.480287	C	-0.164673	0.424845	2.533226
H	0.041445	-0.446407	4.724414	O	-0.244036	-0.413017	1.416829
H	2.049676	-1.867335	5.107771	H	-0.279195	-3.345989	5.318001
H	3.535583	-2.426339	3.190952	H	-1.598671	-2.176633	7.072278
H	3.010553	-1.597870	0.931064	H	-2.256803	0.198476	6.736089
H	0.335826	1.643337	-2.202187	H	-1.583093	1.391741	4.670738
H	0.344500	4.089725	-2.485983	H	0.339855	-2.157794	3.224634
H	1.022850	5.565144	-0.598515	H	0.862560	0.800469	2.683501
H	1.677795	4.548437	1.575401	B	0.391287	-0.002645	0.106647
H	1.633997	2.102141	1.865222	C	0.235759	-1.308659	-0.874786
H	2.956703	0.771519	-1.807788	C	0.792273	-1.351324	-2.165914
H	4.047749	-0.552481	-3.573762	C	-0.467167	-2.449664	-0.466472

C	0.637980	-2.457825	-3.004813	H	-2.546915	4.395737	-1.747597
H	1.359746	-0.500383	-2.532122	C	-1.471898	-4.710371	-0.830749
C	-0.634300	-3.560838	-1.301684	C	4.900595	-1.228875	2.244223
H	-0.879157	-2.463512	0.535575	C	-3.045803	2.141844	-3.168240
C	-0.084789	-3.574848	-2.581835	C	1.303912	-2.475631	-4.354470
H	-0.211305	-4.430265	-3.233816	C	4.764934	2.577228	-1.019240
C	1.994436	0.308138	0.299377	C	-1.049028	4.944112	0.457524
C	2.755784	-0.486725	1.174946	F	-3.209652	3.270684	-3.884965
C	2.698489	1.287271	-0.418233	F	-1.260951	-5.844014	-1.522351
C	4.131035	-0.311179	1.334982	F	6.034522	-0.654664	2.707978
H	2.257368	-1.262947	1.747583	F	-4.298126	1.816643	-2.692622
C	4.079140	1.467532	-0.270795	F	-2.816782	-4.440925	-0.939947
H	2.167957	1.929161	-1.115129	F	5.270380	-2.370658	1.615833
C	4.807004	0.671750	0.610111	F	4.169776	-1.601715	3.322199
H	5.874048	0.812468	0.730083	F	-1.274849	-4.989956	0.482856
C	-0.424878	1.303003	-0.510320	F	-2.706174	1.155065	-4.017312
C	-0.328126	2.571388	0.093260	F	4.257917	2.735340	-2.263378
C	-1.317206	1.214229	-1.594132	F	1.361568	-1.243055	-4.905623
C	-1.096816	3.663587	-0.325179	F	-1.876742	4.873334	1.547877
H	0.377621	2.724780	0.903860	F	4.621553	3.769904	-0.389749
C	-2.064835	2.308292	-2.043654	F	2.575740	-2.932397	-4.281723
H	-1.424230	0.268594	-2.114780	F	0.179986	5.216135	0.934682
C	-1.971462	3.544420	-1.403827	F	6.093743	2.362342	-1.149043

F	0.650778	-3.278197	-5.228514	Int2b'		
F	-1.459681	6.009443	-0.260491	C	3.345169	-3.365334 -1.805250
C	-4.050899	-1.560191	0.168594	C	4.466129	-2.922801 -2.516985
C	-3.623533	-1.541466	1.489531	C	4.516850	-1.596952 -2.957310
N	-3.581541	-0.337906	2.121445	C	3.469432	-0.719951 -2.661104
C	-3.947338	0.847628	1.569757	C	2.346414	-1.152492 -1.943456
C	-4.388602	0.834118	0.253833	C	2.291275	-2.491156 -1.529665
C	-4.421471	-0.367432	-0.450936	C	1.197329	-0.203258 -1.661998
C	-3.250658	-2.757364	2.276451	O	0.607655	-0.480329 -0.418601
C	-3.855100	2.089773	2.403797	H	3.279437	-4.403939 -1.490526
H	-4.048486	-2.500702	-0.367058	H	5.272908	-3.610961 -2.754313
H	-3.167593	-0.317262	3.055632	H	5.364939	-1.249107 -3.542099
H	-4.660919	1.763351	-0.228902	H	3.518519	0.311710 -3.002433
H	-4.722604	-0.360882	-1.492494	H	1.409540	-2.828447 -0.998426
H	-0.794978	1.326385	2.424222	H	0.466231	-0.295654 -2.480778
H	-3.055545	-3.597461	1.610832	B	-0.714926	0.124057 -0.113548
H	-4.070819	-3.034393	2.950019	C	-1.110001	-0.340688 1.435844
H	-2.359798	-2.575729	2.883519	C	-1.776483	0.452612 2.377130
H	-3.585289	1.865789	3.437500	C	-0.891689	-1.653157 1.865571
H	-4.818187	2.608957	2.404769	C	-1.875503	-1.299045 4.028366
H	-3.111974	2.780171	1.993296	C	-1.966489	-0.486521 -1.029541
				C	-1.920761	-1.664665 -1.775864
				C	-3.235015	0.100344 -0.974765

C	-4.256479	-1.578678	-2.352376	F	0.636510	5.778585	-0.928673
C	-0.513184	1.775047	-0.294704	F	1.385350	4.456549	1.369661
C	-0.832732	2.488708	-1.453022	F	0.637541	1.969282	1.800857
C	0.223374	2.522628	0.624005	C	2.869729	0.098685	1.783654
C	0.261145	4.508096	-0.723727	C	3.445030	-1.124465	1.453579
C	-1.233139	-2.138432	3.126354	N	4.628313	-1.100418	0.791699
C	-2.149894	0.008813	3.645879	C	5.314284	0.024444	0.444278
C	-4.363100	-0.405326	-1.611513	C	4.760910	1.242264	0.798570
C	-3.023371	-2.211326	-2.434801	C	3.525575	1.280011	1.455602
C	-0.481101	3.821764	-1.677006	C	2.846117	-2.446105	1.809096
C	0.621531	3.841641	0.441653	C	6.611248	-0.155816	-0.283155
F	-2.218159	-1.741524	5.246551	H	1.899555	0.115831	2.259002
F	-0.957284	-3.409960	3.469185	H	4.984630	-1.990494	0.453099
F	-0.309581	-2.569770	1.044605	H	5.283982	2.154925	0.539375
F	-2.087116	1.735458	2.107198	H	3.058940	2.229311	1.695465
F	-2.768479	0.835029	4.503546	H	1.577148	0.832040	-1.710948
F	-3.414495	1.234356	-0.260920	H	2.869772	-2.581130	2.896184
F	-5.548240	0.218820	-1.516112	H	3.381190	-3.276634	1.343867
F	-5.327987	-2.089395	-2.976076	H	1.802958	-2.478885	1.486943
F	-2.900223	-3.345818	-3.145328	H	6.456709	-0.736545	-1.198166
F	-0.768047	-2.363058	-1.925320	H	7.342440	-0.682735	0.340282
F	-1.489088	1.894338	-2.472383	H	7.031431	0.813256	-0.554299
F	-0.824115	4.435929	-2.819857				

Int2c'				C	3.735034	0.241399	0.180924
C	-5.021305	-1.218347	0.049530	C	4.128599	-0.859313	-0.584547
C	-3.689077	-1.156287	0.449186	C	2.271819	0.598448	0.352813
N	-3.068966	0.045229	0.411575	O	1.437918	-0.406979	-0.162959
C	-3.643237	1.196532	-0.007071	B	0.075171	-0.101059	-0.360998
C	-4.974657	1.154739	-0.412450	F	-0.617718	-1.199273	-0.882801
C	-5.662040	-0.057431	-0.380593	F	-0.173722	1.048397	-1.134808
C	-2.875551	-2.327519	0.904187	F	-0.587570	0.189515	0.956266
C	-2.783047	2.422145	-0.012241	H	5.774364	-2.021009	-1.343792
H	-5.538171	-2.170278	0.071117	H	7.513140	-0.602642	-0.272532
H	-2.035577	0.084854	0.683134	H	6.825943	1.358402	1.097398
H	-5.454650	2.064212	-0.753433	H	4.427336	1.888722	1.388445
H	-6.699597	-0.098731	-0.697781	H	3.358388	-1.469403	-1.042259
H	-3.450414	-3.251093	0.825571	H	2.077861	1.559202	-0.151525
H	-1.968195	-2.390286	0.295050	H	2.066739	0.764325	1.424133
H	-2.560105	-2.196558	1.944954				
H	-2.494514	2.690786	1.009866	Int2d'			
H	-1.858350	2.223790	-0.565505	C	3.115139	-3.034844	0.904841
H	-3.316592	3.263185	-0.456981	C	4.184854	-3.103225	0.007339
C	5.482808	-1.160973	-0.746349	C	4.069870	-2.483181	-1.240980
C	6.460057	-0.366696	-0.146240	C	2.908394	-1.780925	-1.571019
C	6.073557	0.734388	0.622186	C	1.834196	-1.695039	-0.673379
C	4.721548	1.032131	0.784643	C	1.949639	-2.343246	0.563382

C	0.574765	-0.933067	-1.047639	C	-4.422884	-1.641608	-2.342335
O	-0.152703	-0.562221	0.079315	C	-3.157841	-3.414676	-1.320912
H	3.181092	-3.541088	1.864974	C	-0.981275	2.726362	-2.936065
H	5.084904	-3.654408	0.265368	C	-1.312389	3.919016	-0.874241
H	4.881841	-2.555210	-1.960641	C	1.532498	1.823071	0.874881
H	2.828403	-1.297953	-2.542825	C	2.393705	0.992013	1.578782
H	1.108455	-2.293651	1.245527	N	3.624417	0.768622	1.049724
H	-0.024428	-1.567847	-1.724481	C	4.088218	1.300914	-0.114927
B	-1.570212	-0.004730	-0.092973	C	3.239873	2.145941	-0.809326
C	-2.167236	0.134513	1.428196	C	1.951829	2.397255	-0.322707
C	-3.358826	0.833690	1.705349	C	2.061887	0.354475	2.889387
C	-1.564224	-0.504420	2.528066	C	5.472499	0.919264	-0.543104
C	-3.259479	0.287961	4.063305	H	0.530147	1.985142	1.244994
C	-2.515150	-1.079963	-0.900891	H	4.211995	0.085641	1.518398
C	-2.336356	-2.464615	-0.712694	H	3.579637	2.584017	-1.740274
C	-3.585161	-0.703187	-1.732843	H	1.262027	3.026604	-0.877439
C	-4.210430	-3.005899	-2.142906	H	0.875413	-0.059120	-1.656658
C	-1.464705	1.455829	-0.876250	H	0.979329	0.251953	2.983603
C	-1.202339	1.521742	-2.262446	H	2.426893	0.975178	3.716722
C	-1.522571	2.701195	-0.216868	H	2.513738	-0.637675	2.973521
C	-1.029676	3.938345	-2.242416	H	5.540076	-0.164383	-0.686969
C	-2.090424	-0.433586	3.822412	H	6.215770	1.216506	0.205357
C	-3.896240	0.917494	2.990973	H	5.725020	1.407521	-1.485026

H	-0.673668	-1.100579	2.349295	C	-1.479082	-1.580898	0.180481
H	-1.594557	-0.952612	4.640980	O	-0.750560	-0.788739	-0.561298
H	-3.675957	0.348591	5.065550	H	-3.591178	-3.357203	-3.566980
H	-4.818127	1.470575	3.157026	H	-4.686230	-5.139180	-2.226832
H	-3.885427	1.322478	0.888434	H	-4.255984	-5.298271	0.215711
H	-3.770676	0.353537	-1.911767	H	-2.756925	-3.659969	1.318417
H	-5.240830	-1.306243	-2.976574	H	-2.076278	-1.722997	-2.458766
H	-4.856436	-3.740168	-2.617764	H	-1.082158	-1.873171	1.160145
H	-2.981769	-4.474852	-1.150577	B	0.535291	-0.017906	-0.097202
H	-1.531457	-2.802123	-0.062721	C	0.444271	1.432229	-0.843007
H	-1.191955	0.598962	-2.837318	C	1.362527	2.462371	-0.568809
H	-0.784942	2.721038	-4.006214	C	-0.547697	1.720941	-1.788572
H	-0.873523	4.880373	-2.762283	C	1.287638	3.706987	-1.196196
H	-1.382017	4.853288	-0.320510	H	2.149129	2.303583	0.162262
H	-1.758170	2.721983	0.844785	C	-0.644495	2.973880	-2.404482
				H	-1.269501	0.954092	-2.044978
TSa'				C	0.273296	3.979334	-2.116780
C	-3.421450	-3.411896	-2.495762	H	0.199676	4.951886	-2.587347
C	-4.037518	-4.416041	-1.741201	C	1.810051	-0.869527	-0.658478
C	-3.797765	-4.505245	-0.367711	C	1.668435	-1.869998	-1.631853
C	-2.955201	-3.584269	0.252680	C	3.120897	-0.594329	-0.230575
C	-2.331569	-2.574594	-0.499685	C	2.768731	-2.560500	-2.148950
C	-2.575285	-2.493105	-1.881673	H	0.679293	-2.116966	-2.001396

C	4.225960	-1.275316	-0.746242	F	-2.964226	3.408311	-2.592260
H	3.293800	0.157447	0.533594	F	3.646696	-3.929395	-3.876664
C	4.058526	-2.268016	-1.711648	F	1.539932	-3.384275	-3.999537
H	4.912746	-2.801782	-2.109348	F	-2.053541	2.205324	-4.151445
C	0.506459	0.125424	1.534133	F	-1.042578	3.499020	3.559273
C	1.103777	-0.815724	2.391720	F	6.119501	0.114907	-1.042400
C	-0.222808	1.154042	2.153239	F	2.830721	4.652115	0.334110
C	0.974134	-0.739111	3.782562	F	1.672672	-2.978151	4.096143
H	1.681963	-1.631291	1.968613	F	5.633954	-0.485757	0.987582
C	-0.375638	1.226538	3.540703	F	3.377753	4.659082	-1.768478
H	-0.684640	1.921802	1.539106	F	2.976172	-1.413662	4.851265
C	0.225693	0.280657	4.369064	F	6.478116	-1.932059	-0.408073
H	0.111852	0.334825	5.444496	F	1.833132	6.007702	-1.051197
C	-1.808799	3.238683	-3.311656	F	1.107397	-1.849474	5.872983
C	2.544695	-3.670729	-3.138349	C	-3.860844	0.663699	-0.252537
C	-1.265704	2.291365	4.116940	C	-4.920982	0.268685	-1.010722
C	2.330765	4.756173	-0.916680	N	-5.764479	-0.713770	-0.528631
C	5.612879	-0.897850	-0.300049	C	-5.637765	-1.260239	0.729859
C	1.681512	-1.744762	4.652178	C	-4.586861	-0.886746	1.510784
F	-1.126380	2.421816	5.451385	C	-3.538099	-0.012039	1.000399
F	-1.657813	4.346623	-4.060602	C	-5.286691	0.854706	-2.343011
F	2.203949	-4.830209	-2.523016	C	-6.702705	-2.233425	1.140342
F	-2.580463	2.000987	3.886342	H	-3.235795	1.471345	-0.611757

H	-6.549880	-0.992980	-1.099004	H	2.934380	2.618347	2.267392
H	-4.513919	-1.284262	2.516438	H	2.149197	1.348747	-1.759710
H	-3.014699	0.587367	1.747820	H	0.954234	1.186010	1.770837
H	-2.526834	-0.787706	0.723128	B	-0.873902	0.020592	-0.018327
H	-4.580293	1.632654	-2.630688	C	-1.010621	-1.429472	-0.784967
H	-6.292247	1.291317	-2.319473	C	-2.025548	-2.341473	-0.479789
H	-5.278298	0.080786	-3.119954	C	-0.156960	-1.850677	-1.807480
H	-6.649572	-3.139067	0.524102	C	-1.254192	-3.980316	-2.060523
H	-7.704733	-1.804740	1.024782	C	-1.613754	1.242123	-0.840678
H	-6.574603	-2.526001	2.183290	C	-1.386186	2.572384	-0.474138
				C	-2.437017	1.093084	-1.959311
TSb'				C	-2.706607	3.468096	-2.262266
C	3.737183	2.802142	-1.523254	C	-1.314026	-0.114597	1.566395
C	4.460297	3.584088	-0.615877	C	-2.321164	0.606026	2.216001
C	4.172297	3.515715	0.749608	C	-0.674505	-1.050713	2.383016
C	3.167255	2.665190	1.206520	C	-1.961920	-0.502428	4.327242
C	2.430940	1.888014	0.298624	C	-0.246778	-3.096537	-2.425259
C	2.728312	1.955478	-1.072615	C	-2.161913	-3.590227	-1.082053
C	1.386849	0.967508	0.788605	C	-2.979058	2.168091	-2.667055
O	0.632722	0.390716	-0.102937	C	-1.899511	3.673821	-1.146930
H	3.953478	2.866117	-2.585751	C	-2.649151	0.432149	3.561578
H	5.236040	4.254862	-0.973745	C	-0.957243	-1.255388	3.728964
H	4.723442	4.130629	1.454729	F	-1.352648	-5.180824	-2.645167

F	0.650969	-3.451723	-3.367028	H	5.794815	-0.958722	-1.302924
F	0.834870	-1.054620	-2.276288	H	4.657385	-0.066000	2.595111
F	-2.963259	-2.033567	0.440944	H	2.594397	-1.497956	2.232969
F	-3.155250	-4.417180	-0.725768	H	2.287781	-0.057911	1.259452
F	-2.767962	-0.126262	-2.432684	H	2.852294	-2.751046	-2.384757
F	-3.758535	1.952661	-3.737340	H	4.564590	-3.204975	-2.251637
F	-3.215466	4.510159	-2.931183	H	4.099833	-1.662033	-2.983780
F	-1.634442	4.922165	-0.731772	H	6.746841	1.139136	0.164719
F	-0.636139	2.846213	0.622324	H	7.512739	-0.431631	0.470198
F	-3.062489	1.518382	1.560985	H	6.875451	0.525308	1.818649
F	-3.624277	1.160579	4.122289				
F	-2.259617	-0.674382	5.620232	TSc'			
F	-0.277235	-2.165608	4.444409	C	-4.142824	-0.028144	1.248005
F	0.303385	-1.840757	1.862311	C	-4.975149	-0.550350	0.254724
C	2.968796	-1.780878	0.119156	C	-4.486965	-0.726931	-1.043366
C	3.926394	-1.704581	-0.843616	C	-3.170922	-0.388092	-1.344134
N	5.090355	-1.004303	-0.580900	C	-2.329103	0.136441	-0.349773
C	5.359957	-0.426071	0.640073	C	-2.825612	0.314110	0.951124
C	4.421816	-0.486162	1.624275	C	-0.927376	0.469266	-0.669505
C	3.097361	-1.047110	1.376142	O	-0.224724	1.104631	0.220169
C	3.853607	-2.372536	-2.185942	B	0.993287	1.973490	-0.213414
C	6.699812	0.234022	0.782221	F	1.519822	1.410458	-1.378367
H	2.072876	-2.357142	-0.066695	F	1.898192	1.895728	0.841781

F	0.522794	3.244849	-0.417422	H	4.776312	-1.229377	-1.232710
H	-4.524735	0.118585	2.254061	H	3.828078	0.113249	-1.914969
H	-6.002569	-0.813402	0.488398	H	3.724401	-1.499847	-2.637697
H	-5.134621	-1.124278	-1.819167				
H	-2.790340	-0.522463	-2.353883	Tsd'			
H	-2.171250	0.738957	1.704078	C	-3.160740	-2.258270	-2.138043
H	-0.665046	0.617422	-1.722685	C	-3.986774	-3.070533	-1.355370
C	0.639334	-1.621645	1.098062	C	-3.705789	-3.244441	0.002282
C	1.802949	-1.013202	1.457974	C	-2.607423	-2.604136	0.573719
N	2.784102	-0.825465	0.512289	C	-1.772811	-1.789243	-0.206862
C	2.660038	-1.257039	-0.792722	C	-2.062017	-1.617516	-1.568834
C	1.517506	-1.878578	-1.181986	C	-0.635927	-1.071757	0.429800
C	0.343814	-1.883619	-0.307053	O	0.179895	-0.417908	-0.357745
C	2.110452	-0.511977	2.836230	H	-3.368456	-2.135171	-3.197309
C	3.819838	-0.960272	-1.693915	H	-4.836767	-3.576640	-1.804028
H	-0.116155	-1.803774	1.853081	H	-4.336733	-3.884904	0.611715
H	3.503504	-0.147095	0.720958	H	-2.383579	-2.745465	1.628436
H	1.437694	-2.249259	-2.197465	H	-1.402824	-0.996939	-2.165238
H	-0.368863	-0.894494	-0.663730	H	-0.208254	-1.553186	1.319057
H	-0.393963	-2.668398	-0.498472	B	1.666036	-0.020036	0.037990
H	1.334591	-0.816985	3.540147	C	1.960842	1.350862	-0.798547
H	2.146751	0.581775	2.808511	C	2.968696	2.256929	-0.417243
H	3.075718	-0.885984	3.195331	C	1.281595	1.651256	-1.995661

C	2.577958	3.666677	-2.346422	H	-0.666854	2.283031	0.188590
C	2.625923	-1.221491	-0.514961	H	-4.574852	1.867386	-1.176856
C	2.162223	-2.275720	-1.320382	H	-3.686357	0.154356	2.507190
C	4.004811	-1.217830	-0.225759	H	-1.358064	1.151880	2.332272
C	4.375019	-3.240848	-1.499829	H	-1.340759	-0.140957	1.102877
C	1.743969	0.154645	1.668150	H	-1.304077	3.208719	-1.961472
C	2.055686	-0.930690	2.512051	H	-2.912618	3.946467	-1.788073
C	1.427811	1.365322	2.317538	H	-2.705541	2.479488	-2.757619
C	1.710515	0.386658	4.513327	H	-5.926628	-0.231134	-0.057856
C	1.577354	2.784090	-2.758730	H	-6.394189	1.384910	0.504664
C	3.276133	3.393208	-1.170042	H	-5.968431	0.123875	1.674224
C	4.867622	-2.203425	-0.704250	H	3.527755	2.073532	0.497104
C	3.015422	-3.271371	-1.806081	H	4.062358	4.066160	-0.835874
C	2.037624	-0.826029	3.905821	H	2.814435	4.548107	-2.936727
C	1.409373	1.488282	3.709969	H	1.037237	2.970722	-3.685105
C	-1.66527	1.886425	0.314872	H	0.509299	0.970268	-2.342872
C	-2.60634	2.151746	-0.633945	H	1.213994	2.245841	1.716377
N	-3.88618	1.660797	-0.467355	H	1.171942	2.446324	4.167300
C	-4.282296	0.953986	0.646582	H	1.702109	0.476295	5.596515
C	-3.364142	0.679015	1.615337	H	2.286925	-1.690253	4.517079
C	-1.963483	1.012940	1.435516	H	2.333874	-1.880206	2.061808
C	-2.368331	2.996337	-1.851280	H	4.414169	-0.422718	0.393658
C	-5.723457	0.539246	0.695755	H	5.925790	-2.163897	-0.456042

H	5.042822	-4.012130	-1.874865	H	-0.596910	-3.416177	0.004117
H	2.615364	-4.071137	-2.425598	H	0.392722	0.144318	-1.817333
H	1.108287	-2.320693	-1.580697	H	0.171460	1.259395	-0.491444
Hantzsch ester 2a				H	2.643634	-2.591025	1.173394
C	1.054445	-0.610820	0.116564	H	1.215012	-3.100889	2.059666
C	0.779487	-1.929665	0.312445	H	1.610485	-3.890965	0.522017
N	-0.406449	-2.445208	-0.197937	H	-3.010842	-2.841458	0.523175
C	-1.518993	-1.636861	-0.454643	H	-3.652565	-1.708831	-0.700977
C	-1.322637	-0.307541	-0.622336	H	-2.804327	-3.172791	-1.202554
C	0.107771	0.201641	-0.754178	H	-1.343097	1.090891	1.406779
C	1.618243	-2.932208	1.054603	H	-0.905720	2.725025	0.868359
C	-2.828488	-2.373014	-0.452075	H	-2.237234	2.849517	2.972367
C	-2.463525	0.621800	-0.840696	H	-3.154705	3.566958	1.631344
O	-2.415193	1.839455	-0.224849	H	-3.560729	1.941720	2.209780
O	-3.405161	0.389763	-1.571997	H	2.767762	0.260906	-1.658312
C	-1.743837	2.039324	1.035920	H	2.188760	1.936942	-1.597235
C	-2.736345	2.635363	2.021566	H	4.499053	1.861706	-2.532251
C	2.199001	0.023394	0.809728	H	4.502790	2.703444	-0.969086
O	2.750821	1.139321	0.235920	H	5.080037	1.031400	-1.071267
O	2.639199	-0.341177	1.882933	Hantzsch pyridine 5			
C	2.928802	1.238354	-1.191205	C	-1.211450	-0.653643	0.272104
C	4.339782	1.738147	-1.455868	C	-1.166169	-1.867506	-0.448188

N	-0.000006	-2.423464	-0.807521	H	1.268578	2.590539	0.111909
C	1.166161	-1.867508	-0.448203	H	1.727576	1.433817	-1.151119
C	1.211453	-0.653642	0.272087	H	2.708604	3.709390	-1.590938
C	0.000004	-0.052417	0.616891	H	3.991704	2.511734	-1.313307
C	-2.407684	-2.616253	-0.856391	H	3.546482	3.646572	-0.026782
C	2.407668	-2.616255	-0.856431	H	-1.727672	1.433761	-1.151167
C	2.512900	-0.099806	0.774010	H	-1.268542	2.590465	0.111827
O	2.739090	1.237274	0.668505	H	-2.708625	3.709374	-1.590941
O	3.343087	-0.791564	1.316480	H	-3.546401	3.646610	-0.026729
C	2.113913	2.058603	-0.340236	H	-3.991762	2.511781	-1.313214
C	3.155628	3.040670	-0.848275				
C	-2.512887	-0.099803	0.774052	Int2a			
O	-2.739090	1.237271	0.668516	C	1.039064	-0.584000	5.356003
O	-3.343052	-0.791555	1.316564	C	1.443422	-1.801798	5.910782
C	-2.113929	2.058570	-0.340264	C	1.365044	-2.964995	5.138705
C	-3.155630	3.040682	-0.848243	C	0.912042	-2.904049	3.819842
H	0.000007	0.865022	1.197277	C	0.515351	-1.687103	3.247721
H	-3.153734	-1.957513	-1.310961	C	0.571009	-0.530546	4.036726
H	-2.883546	-3.064143	0.020905	C	0.013936	-1.643007	1.814154
H	-2.132741	-3.401535	-1.560958	O	-0.211094	-0.337683	1.381249
H	2.132711	-3.401523	-1.561009	H	1.052088	0.318530	5.962110
H	3.153720	-1.957513	-1.310995	H	1.789227	-1.848482	6.939068
H	2.883534	-3.064163	0.020853	H	1.653437	-3.920961	5.566802

H	0.853173	-3.816058	3.229295	C	-0.660151	-2.194826	-1.547600
H	0.211679	0.397278	3.605609	C	0.651452	-0.235139	-1.890059
H	-0.901436	-2.257218	1.760290	C	-0.037856	-2.809928	-2.639385
B	-1.063098	-0.138829	0.152715	H	-1.428578	-2.747264	-1.015929
C	-1.153776	1.479814	-0.097067	C	1.276350	-0.837066	-2.988179
C	-1.748322	2.020259	-1.251675	H	0.935858	0.777325	-1.620841
C	-0.690421	2.402335	0.850195	C	0.930083	-2.131230	-3.378556
C	-1.875110	3.396998	-1.448588	H	1.385158	-2.590372	-4.247753
H	-2.120748	1.354091	-2.024224	C	-0.195710	4.725772	1.652721
C	-0.807649	3.784323	0.660161	C	-4.927838	-0.941581	3.443885
H	-0.238549	2.025849	1.760664	C	2.348794	-0.101342	-3.737126
C	-1.403887	4.295871	-0.490467	C	-2.570890	3.920502	-2.675884
H	-1.496746	5.364519	-0.641057	C	-5.743228	-1.775246	-1.434295
C	-2.603451	-0.655939	0.430139	C	-0.373272	-4.231671	-2.996107
C	-3.111623	-0.663545	1.740098	F	2.554394	-0.592216	-4.974234
C	-3.510320	-1.002549	-0.585818	F	-0.786625	5.935465	1.669912
C	-4.435813	-1.006333	2.024641	F	-6.039201	-1.688431	3.636493
H	-2.452596	-0.391741	2.558983	F	3.562372	-0.176898	-3.094543
C	-4.838645	-1.344151	-0.312744	F	1.128387	4.947323	1.371021
H	-3.186200	-1.004384	-1.622200	F	-5.237971	0.324413	3.814602
C	-5.313434	-1.351707	0.997818	F	-3.993389	-1.379951	4.321613
H	-6.340837	-1.617867	1.212809	F	-0.221175	4.238933	2.917097
C	-0.352047	-0.882233	-1.146562	F	2.084538	1.219052	-3.863470

F	-5.471091	-1.119564	-2.585443	O	5.304023	-2.810950	-0.593719
F	-2.376405	3.118398	-3.747052	O	6.618161	-2.308258	1.121620
F	0.424727	-5.111422	-2.321398	C	3.954624	-2.906348	-1.147925
F	-5.614035	-3.098360	-1.702666	C	3.735361	-4.350857	-1.552653
F	-3.907872	4.017962	-2.496412	H	3.078039	-0.024673	3.648004
F	-1.642709	-4.555035	-2.686540	H	0.750563	-2.166030	1.171891
F	-7.047948	-1.562984	-1.147214	H	4.717066	0.147168	-0.847007
F	-2.131594	5.156713	-3.015299	H	4.148389	-3.125016	2.782259
F	-0.190974	-4.485221	-4.310276	H	5.473823	-2.222672	3.505414
C	4.663944	-1.013831	0.973105	H	3.812677	-2.054162	4.149729
C	4.200931	-1.039752	2.289331	H	2.107388	1.967471	3.631254
N	3.535836	0.052982	2.737415	H	3.522728	2.978543	3.252740
C	3.366852	1.222965	2.067601	H	2.149845	2.992229	2.173627
C	3.827733	1.264392	0.748444	H	4.302245	4.198843	-1.877685
C	4.418062	0.122176	0.195466	H	3.773216	3.095384	-3.182699
C	4.412083	-2.171590	3.245756	H	2.140087	4.986204	-2.877160
C	2.736170	2.347739	2.823674	H	1.385915	3.428422	-2.506234
C	3.751866	2.552439	-0.027525	H	1.897078	4.511796	-1.187989
O	3.584274	2.325464	-1.328991	H	3.224038	-2.583833	-0.400272
O	3.866244	3.636742	0.503980	H	3.900610	-2.226910	-1.999249
C	3.526436	3.502299	-2.202707	H	2.728231	-4.473701	-1.957209
C	2.149125	4.139665	-2.182855	H	4.460679	-4.653879	-2.311953
C	5.593935	-2.117970	0.504240	H	3.842005	-5.014583	-0.689994

Int2b			C	6.004468	-0.823727	0.821399	
C	0.099923	-3.620488	-3.936726	C	0.672513	-0.221584	1.637874
C	-0.472219	-4.876535	-3.737302	C	1.000945	-0.877378	2.827168
C	-0.651442	-5.352557	-2.434845	C	-0.613506	0.314580	1.640573
C	-0.278020	-4.566066	-1.344636	C	-1.094851	-0.353549	3.894397
C	0.290487	-3.295903	-1.534121	C	2.212091	2.566409	-2.550431
C	0.487442	-2.836011	-2.844238	C	1.403721	3.738205	-0.629398
C	0.727728	-2.466415	-0.342302	C	5.278481	0.056310	1.619423
O	0.874164	-1.119676	-0.705336	C	5.338580	-1.558073	-0.151288
H	0.265738	-3.253909	-4.945946	C	0.158984	-0.949201	3.941943
H	-0.765452	-5.486511	-4.586436	C	-1.474962	0.297253	2.727523
H	-1.081724	-6.336319	-2.269529	F	1.949714	4.923501	-2.608851
H	-0.415792	-4.944496	-0.333680	F	2.659960	2.565327	-3.815906
H	0.987471	-1.884577	-2.986522	F	2.455014	0.260168	-2.510372
H	1.668850	-2.884588	0.041984	F	0.871316	2.621736	1.324185
B	1.576699	-0.201114	0.229041	F	1.022952	4.880897	-0.027510
C	1.623265	1.286813	-0.519059	F	3.261871	1.064476	2.210431
C	1.316530	2.524333	0.051439	F	5.906555	0.781571	2.558531
C	2.093627	1.375956	-1.835374	F	7.327127	-0.958780	0.989850
C	1.857754	3.766415	-1.942012	F	6.025202	-2.407756	-0.932737
C	3.181714	-0.550689	0.471199	F	3.410817	-2.154412	-1.295789
C	3.960689	-1.402032	-0.313893	F	2.178513	-1.516029	2.964119
C	3.908070	0.174701	1.420596	F	0.542007	-1.604223	5.046569

F	-1.936419	-0.414768	4.939015	H	-5.240630	1.268971	-0.547415
F	-2.692095	0.896122	2.658437	H	-3.816469	-3.403948	0.074108
F	-1.101487	0.931221	0.523430	H	-4.372285	-3.516407	-1.586098
C	-4.574542	-0.770072	-0.648064	H	-2.623129	-3.556527	-1.234210
C	-3.557865	-1.621182	-1.086499	H	-0.259423	0.091271	-2.351393
N	-2.491220	-1.050570	-1.702111	H	-1.246573	0.410659	-3.806580
C	-2.342854	0.267925	-1.992773	H	-0.921537	1.716516	-2.673274
C	-3.356841	1.133748	-1.567461	H	-4.342841	3.343895	0.812554
C	-4.449648	0.603690	-0.880879	H	-2.858840	2.389543	0.566030
C	-3.578424	-3.111499	-0.951998	H	-2.453573	4.410877	1.999157
C	-1.113594	0.648734	-2.744670	H	-1.486693	4.467867	0.519526
C	-3.319031	2.589831	-1.983305	H	-2.959098	5.455086	0.655704
O	-3.518585	3.541047	-1.066175	H	-4.628516	0.212620	1.659774
O	-3.172572	2.865625	-3.151835	H	-6.125507	0.492951	2.564862
C	-3.341286	3.345868	0.369283	H	-4.454485	-0.885492	3.867117
C	-2.506990	4.492858	0.908943	H	-5.951536	-1.802162	3.563390
C	-5.848684	-1.357093	-0.076253	H	-4.493408	-2.121140	2.605195
O	-6.346898	-0.842042	1.057299				
O	-6.440148	-2.218446	-0.684718	Int2c			
C	-5.501655	-0.270808	2.096223	C	5.226121	0.112880	0.580825
C	-5.081849	-1.337044	3.093330	C	5.722668	0.549807	-0.650605
H	-1.707124	-1.662358	-1.956326	C	5.208867	0.015780	-1.832513
H	-0.011985	-2.590127	0.470354	C	4.198378	-0.947762	-1.779506

C	3.691849	-1.388928	-0.551707	O	-0.495608	3.811422	0.650732
C	4.219732	-0.850635	0.631669	O	-1.538628	4.216707	-1.271495
C	2.576930	-2.412936	-0.493665	C	-0.415262	2.956731	1.831553
O	1.311838	-1.844917	-0.145762	C	0.379750	3.720213	2.871653
B	0.905207	-1.673247	1.295482	C	-4.122200	-0.535572	-1.123182
F	-0.427733	-2.123203	1.385445	O	-4.505007	-1.449749	-0.210527
F	0.933090	-0.290582	1.599404	O	-4.876141	-0.175047	-1.995187
F	1.754073	-2.381937	2.123907	C	-3.854379	-1.554814	1.092919
H	5.629247	0.520223	1.503752	C	-4.565302	-2.659747	1.848161
H	6.509774	1.297506	-0.687166	H	0.472213	-0.905240	-0.940168
H	5.595634	0.344179	-2.793187	H	2.462605	-2.888854	-1.474636
H	3.804890	-1.368010	-2.702819	H	-3.403465	2.031813	-0.774055
H	3.829741	-1.193990	1.584709	H	-1.056299	-2.790891	-0.666017
H	2.813511	-3.190829	0.237100	H	-2.642032	-2.653530	-1.474397
C	-2.717809	0.011391	-1.032147	H	-1.146440	-2.491063	-2.412141
C	-1.590560	-0.801390	-1.181418	H	1.796794	1.272971	-1.747669
N	-0.370890	-0.221752	-1.111011	H	1.356958	2.610304	-0.667751
C	-0.148938	1.090371	-0.873175	H	1.785327	1.012326	-0.000776
C	-1.257948	1.928231	-0.719020	H	-1.436138	2.761736	2.178724
C	-2.536080	1.382272	-0.842951	H	0.058278	1.999944	1.600206
C	-1.620256	-2.277169	-1.448568	H	0.445478	3.126027	3.787673
C	1.281342	1.534293	-0.818713	H	1.394917	3.915457	2.515761
C	-1.117979	3.411660	-0.475433	H	-0.096910	4.675708	3.105153

H	-2.789109	-1.773306	0.989527	C	-3.103613	1.225527	-1.747688
H	-3.961640	-0.592554	1.605797	C	-1.867478	2.384184	-0.065219
H	-4.122904	-2.762660	2.843201	C	-3.034032	3.647507	-1.769143
H	-5.630088	-2.438094	1.956884	C	-3.099923	-0.313846	1.405825
H	-4.460200	-3.614553	1.326010	C	-2.863674	0.229535	2.682550
				C	-4.398455	-0.810478	1.180406
Int2d				C	-5.116367	-0.250514	3.423300
C	2.315131	0.821141	3.829611	C	-1.992415	-1.591173	-0.757541
C	3.275802	-0.147430	4.136167	C	-2.372785	-2.860265	-0.270488
C	3.149478	-1.429511	3.596518	C	-1.567370	-1.565930	-2.102197
C	2.068864	-1.732838	2.763517	C	-1.944952	-3.938458	-2.398295
C	1.101305	-0.768109	2.445806	C	-2.231980	3.610953	-0.626565
C	1.246202	0.518794	2.983105	C	-3.469800	2.443403	-2.326750
C	-0.110458	-1.141833	1.611855	C	-5.390787	-0.782587	2.162121
O	-0.560534	-0.086106	0.808283	C	-3.843231	0.259949	3.678035
H	2.389279	1.815440	4.263222	C	-2.354508	-4.011054	-1.064542
H	4.100940	0.088640	4.802554	C	-1.544788	-2.704624	-2.914531
H	3.878348	-2.198412	3.840882	H	-1.885967	0.652214	2.901715
H	1.958408	-2.743394	2.374274	H	-3.613277	0.686738	4.652102
H	0.514960	1.277710	2.728737	H	-5.884255	-0.228872	4.192455
H	-0.903694	-1.464727	2.306940	H	-6.380780	-1.176281	1.942086
B	-1.971668	-0.245371	0.205475	H	-4.643519	-1.227010	0.205996
C	-2.284977	1.149581	-0.601793	H	-1.271675	-0.618615	-2.546458

H	-1.213245	-2.624549	-3.946689	O	1.828661	-2.755951	-2.279963
H	-1.944787	-4.826120	-3.026034	O	1.581539	-0.872424	-3.438679
H	-2.671334	-4.963293	-0.644423	C	1.399191	-3.435868	-1.062214
H	-2.717600	-2.944323	0.756776	C	1.663374	-4.913695	-1.260584
H	-3.479311	0.308365	-2.193038	H	4.736622	0.174545	0.720809
H	-4.106043	2.452002	-3.209086	H	0.132874	-2.037846	1.018251
H	-3.329173	4.597770	-2.207495	H	0.525769	0.754221	-1.475435
H	-1.889302	4.535813	-0.169232	H	4.354576	-2.442179	0.289557
H	-1.264540	2.382127	0.838335	H	4.055415	-2.566432	-1.454062
C	2.218989	-0.542973	-1.216374	H	5.384266	-1.560121	-0.853007
C	3.432132	-0.712121	-0.566981	H	5.024429	2.216998	1.387097
N	3.871089	0.318570	0.211716	H	3.997043	3.506606	0.719108
C	3.266529	1.520304	0.368007	H	3.475887	2.649016	2.158521
C	2.039156	1.710420	-0.274168	H	1.589793	2.587349	-2.762002
C	1.491940	0.648410	-1.001964	H	-0.177343	2.624235	-2.475858
C	4.358389	-1.889799	-0.657474	H	0.446645	4.058811	-4.429775
C	3.992109	2.529023	1.204676	H	-0.251005	5.019831	-3.112257
C	1.377780	3.060732	-0.084858	H	1.506913	5.030531	-3.385813
O	0.932863	3.745022	-1.139831	H	1.946431	-3.038883	-0.201675
O	1.362285	3.568712	1.016392	H	0.335347	-3.236500	-0.929563
C	0.740220	3.218130	-2.479882	H	1.324827	-5.463432	-0.377436
C	0.606269	4.410395	-3.406169	H	1.108699	-5.282062	-2.126322
C	1.801009	-1.420562	-2.383022	H	2.727923	-5.118984	-1.411103

TSa				C	2.521516	4.131605	-0.894848
C	-1.999008	-1.591421	-4.608311	H	2.906665	5.121780	-1.105024
C	-2.631279	-2.838060	-4.598793	C	2.210250	-1.056886	-0.482281
C	-2.722362	-3.566504	-3.408717	C	2.146749	-1.883011	-1.613086
C	-2.191075	-3.043627	-2.232321	C	3.395797	-1.126653	0.274136
C	-1.562055	-1.787064	-2.233580	C	3.191305	-2.748104	-1.960076
C	-1.472359	-1.059664	-3.431576	H	1.276402	-1.848485	-2.258584
C	-1.028927	-1.225289	-0.961973	C	4.442656	-1.984030	-0.065823
O	-0.172543	-0.228784	-1.057218	H	3.511037	-0.499162	1.152787
H	-1.902106	-1.038543	-5.538256	C	4.346971	-2.809556	-1.187748
H	-3.030600	-3.252474	-5.519892	H	5.155273	-3.480206	-1.451467
H	-3.186979	-4.547922	-3.404406	C	0.482506	-0.200547	1.464755
H	-2.232036	-3.625513	-1.315127	C	0.794099	-1.302277	2.278384
H	-0.987740	-0.089965	-3.425087	C	-0.394004	0.752991	2.016730
H	-0.832201	-1.971662	-0.180653	C	0.271585	-1.443701	3.570424
B	1.026622	-0.004941	-0.071122	H	1.458807	-2.072875	1.901403
C	1.531176	1.518833	-0.350695	C	-0.936492	0.607360	3.296257
C	2.211168	2.267667	0.622391	H	-0.651618	1.632790	1.433073
C	1.368674	2.122562	-1.607897	C	-0.599608	-0.489529	4.090832
C	2.703717	3.549460	0.357856	H	-1.016110	-0.601695	5.084073
H	2.368050	1.851926	1.613361	C	1.577224	4.036361	-3.215390
C	1.846542	3.406409	-1.876341	C	3.025216	-3.658881	-3.144849
H	0.854031	1.585634	-2.394703	C	-1.970248	1.586003	3.773029

C	3.372622	4.329104	1.455785	N	-5.027722	-0.448374	-2.277449
C	5.711962	-1.979408	0.743331	C	-4.159358	0.607401	-2.422181
C	0.663459	-2.635767	4.402389	C	-3.357807	0.938200	-1.354910
F	-2.128938	1.577226	5.107907	C	-3.318646	0.053751	-0.195084
F	2.507738	4.968025	-3.533352	C	-6.466796	-2.013982	-1.114303
F	4.205077	-4.135569	-3.597880	C	-4.252978	1.317878	-3.740859
F	-3.196030	1.291310	3.231756	C	-2.429424	2.118606	-1.450448
F	0.376495	4.660936	-3.248133	O	-2.348560	2.935932	-0.378993
F	2.416461	-3.034669	-4.180036	O	-1.748725	2.329109	-2.430193
F	2.256430	-4.736506	-2.842862	C	-3.517286	3.230014	0.440497
F	1.567558	3.123379	-4.214129	C	-3.329150	4.626948	0.999778
F	-1.692577	2.854155	3.397536	C	-4.944917	-1.250965	1.349291
F	5.483373	-1.674767	2.040360	O	-4.077356	-1.736444	2.251667
F	2.467872	4.964530	2.242414	O	-6.108781	-1.099513	1.654859
F	0.739316	-3.760688	3.647888	C	-2.865816	-2.427863	1.861912
F	6.331926	-3.182138	0.713867	C	-2.652915	-3.576679	2.830615
F	4.099431	3.532642	2.272436	H	-5.595855	-0.694766	-3.077518
F	1.867184	-2.476466	4.988527	H	-2.172113	-0.733701	-0.463340
F	6.600411	-1.070971	0.277577	H	-2.890210	0.466761	0.715388
F	4.203898	5.280202	0.973495	H	-6.455682	-2.707746	-0.276827
F	-0.232551	-2.878701	5.388633	H	-7.391674	-1.432441	-1.040716
C	-4.465611	-0.828050	-0.017738	H	-6.490114	-2.584531	-2.049534
C	-5.274693	-1.100644	-1.097769	H	-5.286528	1.624784	-3.937327

H	-3.598667	2.184784	-3.773526	H	-2.624706	-5.039215	-3.293715
H	-3.941390	0.637587	-4.541587	H	-3.222960	-5.108596	-0.882337
H	-4.416629	3.164348	-0.180605	H	-2.354639	-3.375442	0.659286
H	-3.595373	2.500284	1.248579	H	-0.250741	-1.506866	-2.586685
H	-4.192180	4.892162	1.618478	H	-0.734805	-1.500720	1.088076
H	-2.434060	4.668966	1.623777	B	1.484936	0.037329	0.181608
H	-3.233043	5.360212	0.195258	C	1.758489	1.447911	-0.610979
H	-2.973343	-2.792260	0.834856	C	2.058848	2.676817	-0.021269
H	-2.034186	-1.722141	1.904604	C	1.679362	1.486022	-2.007238
H	-1.715842	-4.089546	2.596145	C	2.122391	3.839979	-2.126319
H	-2.581586	-3.206420	3.855719	C	2.587460	-1.136769	-0.194607
H	-3.475689	-4.294336	2.774625	C	2.355343	-2.471087	0.148072
				C	3.797598	-0.929681	-0.863241
TSb				C	4.378754	-3.268759	-0.856799
C	-1.410685	-3.264900	-3.100787	C	1.312755	0.232234	1.810008
C	-2.256142	-4.270500	-2.620482	C	2.226315	-0.195311	2.779257
C	-2.596221	-4.308440	-1.265044	C	0.221476	0.919006	2.339518
C	-2.111284	-3.329519	-0.398938	C	0.927246	0.674457	4.615941
C	-1.275994	-2.309207	-0.880083	C	1.845188	2.637527	-2.766967
C	-0.920788	-2.285730	-2.238591	C	2.235059	3.857397	-0.742373
C	-0.800077	-1.225972	0.028463	C	4.679870	-1.957097	-1.201057
O	0.145956	-0.450485	-0.453182	C	3.199534	-3.529287	-0.167074
H	-1.120080	-3.255626	-4.147417	C	2.055656	0.010205	4.150008

C	-0.001562	1.141026	3.692258	C	-3.139576	0.217506	-4.031450
F	2.282364	4.966148	-2.834966	C	-1.874009	1.869849	-1.871470
F	1.741660	2.599913	-4.102862	O	-1.705059	2.889705	-1.004731
F	1.455248	0.349241	-2.706579	O	-1.238570	1.862964	-2.905180
F	2.208373	2.794632	1.318757	C	-2.734383	3.402222	-0.126418
F	2.510784	5.009107	-0.107550	C	-2.766817	4.913221	-0.278615
F	4.204198	0.306884	-1.212507	C	-5.028416	-0.434571	1.348134
F	5.821030	-1.685903	-1.851514	O	-4.411679	-0.189826	2.521267
F	5.213949	-4.266051	-1.174559	O	-6.240453	-0.506590	1.325562
F	2.895953	-4.785622	0.197220	C	-3.089128	-0.690883	2.835664
F	1.248864	-2.801066	0.866824	C	-3.048029	-0.962065	4.327887
F	3.362154	-0.830237	2.436171	H	-4.620542	-1.533851	-2.998792
F	2.969563	-0.435332	5.022130	H	-1.915975	-0.509110	0.081154
F	0.737057	0.864434	5.926597	H	-2.785866	1.005632	0.621857
F	-1.116916	1.771986	4.108096	H	-6.073753	-2.575293	0.039071
F	-0.725545	1.431102	1.499326	H	-6.866900	-1.644293	-1.218482
C	-4.239869	-0.497622	0.070197	H	-5.762165	-2.965336	-1.669370
C	-4.783576	-1.191919	-0.992037	H	-3.894424	-0.315817	-4.617357
N	-4.267413	-0.966845	-2.239237	H	-3.160107	1.274885	-4.297374
C	-3.374101	0.024752	-2.561202	H	-2.145329	-0.143170	-4.303946
C	-2.816458	0.754000	-1.530163	H	-3.704364	2.961797	-0.380031
C	-3.048463	0.307541	-0.162956	H	-2.469517	3.121718	0.897364
C	-5.935199	-2.154106	-0.953634	H	-3.500173	5.339583	0.413344

H	-1.786837	5.340217	-0.052341	H	4.220876	1.560605	-2.721943
H	-3.040927	5.197687	-1.298028	H	1.772641	1.175523	-2.787339
H	-2.901615	-1.603780	2.260929	H	2.247226	-2.369896	-0.405767
H	-2.350206	0.062064	2.562869	H	-0.123921	-0.342866	-2.476607
H	-2.062811	-1.349976	4.604091	C	-0.508119	1.973337	0.444924
H	-3.219969	-0.039214	4.886262	C	0.619998	2.677434	0.812125
H	-3.806965	-1.694776	4.613351	N	1.661076	1.979533	1.368800
				C	1.605603	0.672285	1.793021
TSc				C	0.485277	-0.061354	1.472856
C	4.066454	-1.299336	-0.878177	C	-0.472922	0.521091	0.543079
C	4.619968	-0.189132	-1.521788	C	0.836527	4.161261	0.719137
C	3.791901	0.706672	-2.205767	C	2.800055	0.212262	2.576710
C	2.416881	0.490491	-2.240891	C	0.398450	-1.486634	1.959433
C	1.855063	-0.621618	-1.592359	O	-0.766096	-1.985947	2.392952
C	2.688693	-1.516771	-0.906646	O	1.389313	-2.190557	2.003570
C	0.381278	-0.816072	-1.624823	C	-1.966446	-1.221921	2.658787
O	-0.082135	-2.004192	-1.277140	C	-2.663663	-1.875059	3.838791
B	-1.563582	-2.284731	-1.519141	C	-1.761053	2.756982	0.145787
F	-1.950114	-1.614238	-2.684402	O	-2.724444	2.261104	-0.642425
F	-2.264883	-1.712210	-0.416317	O	-1.939168	3.832798	0.686405
F	-1.727262	-3.633947	-1.580625	C	-2.500192	1.282089	-1.695924
H	4.709670	-2.003673	-0.358696	C	-3.490031	1.561107	-2.809315
H	5.694074	-0.028015	-1.502128	H	2.497454	2.500724	1.596278

H	-0.010340	0.021584	-0.700774	C	1.617256	3.141470	-0.107898
H	-1.410984	-0.011539	0.431220	C	0.779283	2.223009	-0.759902
H	0.258618	4.600544	-0.091185	C	0.701740	2.237332	-2.160499
H	0.507991	4.651034	1.640759	C	0.011492	1.210316	0.035038
H	1.899520	4.378364	0.565028	O	-0.958155	0.577329	-0.598234
H	3.262779	1.051572	3.106458	H	1.366587	3.183770	-3.974776
H	2.532929	-0.566292	3.288448	H	2.868324	4.785603	-2.809995
H	3.536304	-0.226838	1.895229	H	3.001009	4.776158	-0.326974
H	-1.708117	-0.181493	2.884222	H	1.654744	3.158501	0.978629
H	-2.586027	-1.263162	1.761388	H	0.047346	1.527052	-2.653425
H	-3.602995	-1.352880	4.046430	H	-0.208483	1.530649	1.064270
H	-2.891480	-2.920214	3.615478	B	-2.286752	0.123227	0.130660
H	-2.039094	-1.839510	4.735832	C	-3.043328	-0.859387	-0.925169
H	-1.471995	1.376884	-2.057342	C	-3.968813	-1.829289	-0.496220
H	-2.651578	0.280715	-1.296224	C	-2.872897	-0.732599	-2.315520
H	-3.376913	0.786399	-3.572909	C	-4.488994	-2.476739	-2.768088
H	-4.514104	1.521662	-2.428837	C	-3.188842	1.466724	0.381928
H	-3.323911	2.542908	-3.261469	C	-2.860068	2.737774	-0.120948
				C	-4.407868	1.378032	1.085565
TSd				C	-4.865891	3.736438	0.795997
C	1.451152	3.159522	-2.891667	C	-1.875985	-0.662090	1.516520
C	2.293497	4.063289	-2.237332	C	-2.089499	-0.148331	2.809242
C	2.370683	4.056465	-0.841512	C	-1.283801	-1.943150	1.450820

C	-1.159780	-2.123105	3.863546	C	4.155973	0.372223	0.004152
C	-3.574645	-1.526247	-3.224497	N	3.961636	0.438415	-1.349553
C	-4.684737	-2.623676	-1.394407	C	2.979149	-0.229326	-2.036781
C	-5.231107	2.483885	1.295623	C	2.011934	-0.888906	-1.307501
C	-3.676032	3.855715	0.080599	C	1.976225	-0.709667	0.131773
C	-1.751189	-0.864136	3.964780	C	5.448186	0.962417	0.490520
C	-0.924002	-2.661083	2.594304	C	3.117429	-0.182947	-3.530442
H	-1.953429	2.864450	-0.705074	C	0.957488	-1.668403	-2.046521
H	-3.381715	4.819564	-0.329138	O	0.559217	-2.854410	-1.540179
H	-5.504386	4.601480	0.955379	O	0.472512	-1.263726	-3.079939
H	-6.161656	2.368329	1.846631	C	1.390589	-3.679771	-0.689989
H	-4.725013	0.413365	1.474737	C	1.210485	-5.120981	-1.132919
H	-1.145227	-2.398072	0.472569	C	3.568245	-0.656787	2.175878
H	-0.488976	-3.654393	2.502247	O	2.662106	-0.592491	3.159164
H	-0.900179	-2.685519	4.756444	O	4.675155	-1.103016	2.401372
H	-1.956009	-0.438030	4.944277	C	1.559812	0.353866	3.138913
H	-2.558188	0.825934	2.916703	C	1.386837	0.883310	4.549716
H	-4.130860	-1.975563	0.569482	H	4.641117	0.951920	-1.895712
H	-5.392223	-3.360670	-1.020737	H	0.947583	0.374609	0.272668
H	-5.039600	-3.095129	-3.472626	H	1.335212	-1.377649	0.701797
H	-3.406187	-1.402590	-4.291886	H	5.428956	1.144915	1.562352
H	-2.168986	0.000798	-2.696250	H	6.278411	0.275974	0.294232
C	3.197204	-0.256976	0.768718	H	5.647652	1.906189	-0.029449

H	4.173190	-0.228842	-3.818250
H	2.569312	-0.990717	-4.008846
H	2.695676	0.755977	-3.904543
H	2.437029	-3.367580	-0.768767
H	1.064054	-3.548747	0.346436
H	1.792442	-5.783465	-0.484293
H	0.158481	-5.410172	-1.072109
H	1.546289	-5.256956	-2.164407
H	1.796638	1.163277	2.441411
H	0.660329	-0.163561	2.802946
H	0.543139	1.578963	4.576927
H	1.173363	0.062938	5.238591
H	2.286768	1.403577	4.889721

参考文献

- (1) (a) Simon, L.; Goodman, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8741-8747. (b) Yamanaka, M.; Hirota, T. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3266-3271. (c) Marcelli, T.; Hammar, P.; Himo, F. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 525-529. (d) Shibata, Y.; Yamanaka, M. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 3731-3736.
- (2) *Frustrated Lewis Pairs I, Uncovering and Understanding*; Erker, G., Stephan, D. W., Eds.; Topics in Current Chemistry 332; Springer: Heidelberg, Germany, 2013.
- (3) Guo, Y.; Li, S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6212-6219.
- (4) Rokob, T. A.; Hamza, A.; Stirling, A.; Pápai, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029-2036.
- (5) (a) Herrington, T. J.; Thom, A. J. W.; White, A. J. P.; Ashley, A. E. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9019-9022; (b) Kolychev, E. L.; Bannenberg, T.; Freytag, M.; Daniliuc, C. G.; Jones, P. G.; Tamm, M. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16938-16946.
- (6) Stephan, Crudden, and co-workers previously reported the reaction of tris(pentafluorophenyl)borane with Hantzsch ester **4a**. The resulting hydridoborate salt was characterized by NMR analyses. J. D. Webb, V. S. Laberge, S. J. Geier, D. W. Stephan, C. M. Crudden. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4895-4902.
- (7) Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J.

E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

結語

本学位論文の結語は以下の通りである。

1. 有機分子触媒としてトリス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラン (**44**)を用い, NADH 類縁体のひとつである Hantzsch エステル **2a** を水素供与体とすることでカルボニル化合物の水素化反応が進行し, 対応するアルコールを与えることを見出した. 特に, 本触媒反応システムは様々な脂肪族アルデヒドおよび芳香族アルデヒドの水素化反応に対して有効であり, 目的とするアルコールが良好な収率で得られた.

2. 本触媒反応システムによるアルデヒドの水素化触媒反応機構の解析を実施した. 実験結果および理論計算結果は, 本反応がボラン **44** によるカルボニル基の活性化に続く Hantzsch エステル **2a** からの水素移動により進行していることを示した. また, 本水素化反応における中間体や遷移状態の詳細を理論計算により明らかとした. 本反応におけるエネルギー概略図を作成し, 解析したところ, ボラン **44** による水素化反応が $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, BF_3 , および BPh_3 を用いた水素化反応よりもエネルギー的に有利な反応であった. この理論計算の結果はボラン **44** の本水素化反応における触媒活性が $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, BF_3 , および BPh_3 よりも高いという実験結果を支持した.

本学位研究では, 有機分子触媒を用いた新しい水素化反応システムを開発した. 本触媒反応システムならびに反応機構に関する知見が, 水素化反応のみならず様々な有機分子変換反応の開発に寄与することを期待する.

謝辭

本研究は、総合研究大学院大学物理科学研究科機能分子科学専攻魚住研究室にて行われたものであり、その遂行にあたってご指導、ご鞭撻下さいました同専攻教授・魚住泰広先生に感謝申し上げます。同専攻助教・大迫隆男先生、並びに浜坂剛先生には多大なるご指導・ご協力を頂きましたことに感謝致します。また、研究生活を支えて頂きました魚住研究室の皆様には感謝します。総合研究大学院大学物理科学研究科機能分子科学専攻教授・江原正博先生には、本学位論文第2章の理論計算においてご指導、ご助言を頂きましたことに感謝申し上げます。全ての理論計算は自然科学研究機構岡崎共通研究施設計算科学研究センターにて実施させて頂きました。ここに感謝の意を表します。鳥取大学在学中にご指導頂きました同大学大学院化学・生物応用工学専攻教授・伊藤敏幸先生、並びに同専攻准教授・川面基先生(現 日本大学文理学部化学科教授)に感謝申し上げます。平成24年4月から平成27年3月まで分子科学研究所特別奨学生として分子科学研究所若手育成基金よりご支援を賜りました。ここに感謝申し上げます。最後に、著者の研究生活を支えて頂きました両親、兄、祖父母をはじめとする家族に感謝致します。