

## 新規に合成されたジボリンのB≡B三重結合の反応性と その反応機構の予測

神奈川大理

山崎龍河, 堀智紀, 森久保真菜, ○松原世明

### Prediction of the reactivity and the reaction mechanism of the B≡B triple bond of newly synthesized diboryne. A quantum mechanical study.

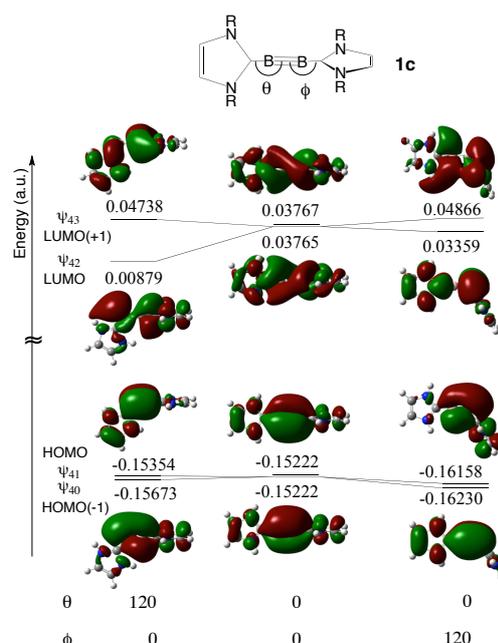
Ryouga Yamasaki, Tomonori Hori, Mana, Morikubo, ○Toshiaki, Matsubara  
Department of Chemistry, Kanagawa University, Japan

**【Abstract】** Diboryne, NHC-B≡B-NHC, was first synthesized by Braunschweig et al. They reported that CO is easily activated on the B≡B triple bond. If a charge transfer interaction really occurs, the breaking of the chemical bond would be possible on the B≡B triple bond. We therefore examine the mechanism of the  $\sigma$  bond cleavage on the B≡B triple bond of bis(NHC)-stabilized diboryne by the density functional method. Our calculations showed that both  $\sigma$  bonds of the nonpolar H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> are broken relatively easily through an electron donation and back-donation at one of B atoms. These are homolytic cleavage as well-known for transition metals. Meanwhile, the  $\sigma$  bonds of the polar H<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> are heterolytically broken not on the one site but on the two sites of the B≡B bond, both reactions being also easy. Thus, it was clarified that the B≡B triple bond has high reactivities for both polar and nonpolar molecules, flexibly changing the reaction channels.

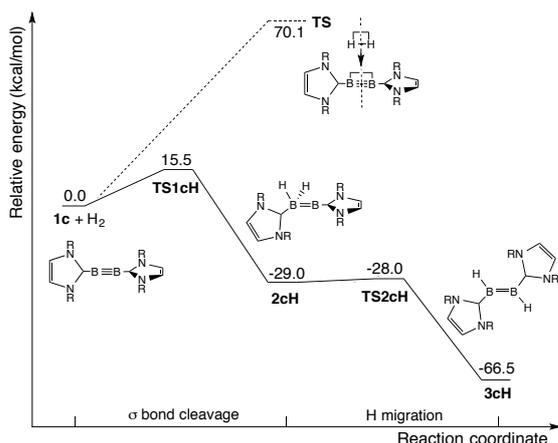
**【序】** N-ヘテロサイクリックカルベン(NHC)を配位子としてもつジボリンは、Braunschweig らによって初めて合成された<sup>1)</sup>。彼らはまた、B≡B 結合上で一酸化炭素が容易に活性化されることを報告しており<sup>2)</sup>、このことは、B≡B 結合から CO への電子の逆供与が起こっていることを示唆している。電子の供与および逆供与により基質との間で電荷移動相互作用が起これば、B≡B 結合上で結合開裂反応が可能である。B≡B 結合がこのような金属同様の性質を持つとすれば極めて興味深い。本研究では、B≡B 結合上での  $\sigma$  結合開裂反応について密度汎関数法により解析を行った。

**【計算方法】** 基質は、無極性分子として H<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub>、極性分子として NH<sub>3</sub> および H<sub>2</sub>O を用いた。計算は、M06-2X レベルで行った。基底関数は、基質に 6-311++G\*\*、ジボリンに 6-311+G\*を用いた。

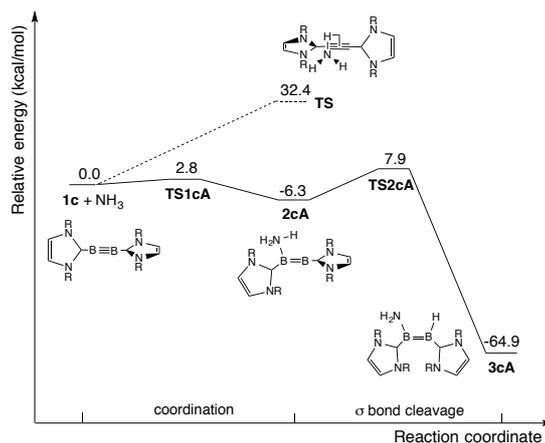
**【結果・考察】** ジボリン NHC-B≡B-NHC(**1c**) の2つの NHC カルベン配位子は、B≡B 三重結合の2つの $\pi$ 軌道からの電子の逆供与によってそれぞれ相互作用している。そのため、



**Fig. 1.** Changes in the energy level and the shape of the selected molecular orbitals by the bend of the NHC ligand in **1c**.



**Fig. 2.** Potential energy profile of the reaction of **1c** with the H<sub>2</sub> molecule.



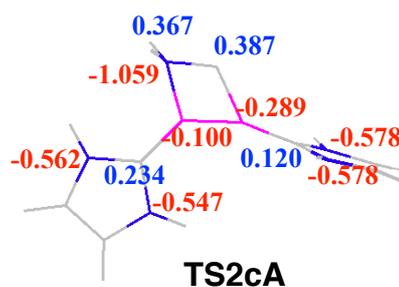
**Fig. 3.** Potential energy profile of the reaction of **1c** with the NH<sub>3</sub> molecule.

互いに垂直である方がエネルギー的に安定になる。また、NHCのN原子をC原子に置き換えると、その逆供与が強くなるため三重結合の性質は減少する。基質と反応する際は、**1c**の左側のNHCが折れ曲がる。これによって、Fig. 1に示すように、LUMOのエネルギー準位が下がり、基質からの電子の供与が容易になる。また、LUMOとともに基質へ電子を逆供与するHOMOのローブも電荷移動相互作用が容易になるように大きくなる。したがって、基質がH<sub>2</sub>分子の場合、左側のB原子(one site)において、電子の供与、逆供与によって金属でよく見られるホモリティックな開裂が起こる(Scheme 1)。このエネルギー障壁は15.5 kcal/molであり反応は進行し易い(Fig. 2)。CH<sub>4</sub>の場合も同様に反応が進行し、エネルギー障壁は29.9 kcal/molだった。

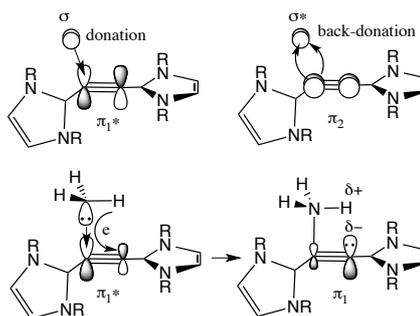
一方NH<sub>3</sub>の場合は、まず、電子の供与によって左側のB原子に配位する(Fig. 3)。その後、B≡B結合上(two site)で結合が開裂する。遷移状態**TS2cA**はエネルギー的に安定でエネルギー障壁は低い。左側のB原子(one site)での反応を想定するとエネルギー障壁は非常に高くなる。NH<sub>3</sub>の場合は、**TS2cA**の電荷分布(Fig. 4)からも分かるように、Scheme 1に示すヘテロティックな開裂により右側のB原子がH原子をプロトンとして引き取っていると考えられる。H<sub>2</sub>Oの場合も、H<sub>2</sub>Oが配位した平衡構造は存在しないものの同様に反応が進行し、エネルギー障壁は小さい。このようにジボリンは、分子によって反応経路を異にしてうまく対応でき反応性が高いと予測される。

#### 【参考文献】

- [1] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science*, **336**, 1420-1422 (2012).
- [2] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.*, **5**, 1025-1028 (2013).



**Fig. 4.** NBO charges (e) of the transition state **TS2cA** in the reaction of **1c** with the NH<sub>3</sub> molecule.



**Scheme 1.**