“保護された” NHC 付加体を用いた NHC – 金属錯体合成

Synthesis of Transition-metal NHC Complexes using “Protected” NHC Adduct

横浜国立大学大学院工学研究院 山口 佳隆*

Department of Materials Chemistry, Graduate School of Engineering, Yokohama National University, Yoshitaka Yamaguchi *
Received August 11, 2008; E-mail: Email: yyama@ynu.ac.jp

Since the successful isolation of *N*-heterocyclic carbenes (NHCs), NHCs are now fully established as an important class of ligands for the homogeneous catalysis. The most common method for the preparation of NHC complexes is direct complexation of the free NHC with the metal, in which the free NHC, either isolated or generated *in situ*, is produced by deprotonation of the corresponding salt as the NHC precursor. However manipulation of the free NHCs is often difficult due to their highly reactive nature toward air and moisture. The reaction of the imidazolium salt with metal precursors bearing the basic ligand such as acetate, acetylacetonate, or alkoxide is also effective for the preparation of NHC complexes, whereas this method is limited to the synthesis of the late transition metal complexes. Recently, the employment of NHC adducts as “protected” forms of the free carbene attracted much attention for new methods of the preparation of the NHC complexes. In this review, the recent developments of “protected” NHC adducts as versatile synthons for the synthesis of NHC complexes are described.

■ 1. はじめに

炭素 2 価化学種であるカルベンは、オクテット則を満たしていない反応活性な化学種として合成反応に広く利用されている。この不安定なカルベンが遷移金属に配位した形をもつカルベン錯体は、金属–カルベン炭素間に二重結合性を有することから、その構造、反応性に関して様々な研究が活発に展開されてきた。しかし、遊離のカルベンが不安定であるために、カルベン錯体の合成経路は限られていた。ところが、1991 年、Arduengo らによって、図 1 左上に示す構造をもつカルベンが単離された¹⁾。その後、図に示すような窒素原子で安定化された環状構造をもつカルベンが報告され、現在ではこれらは *N*-ヘテロサイクリックカルベン（あるいは含窒素環状カルベン、略して NHC）と総称されている。従来不安定とされてきたカルベン自身が単離されたことは、カルベンの化学、さらには有機金属化学に大きなインパクトを与えた。

一重項カルベンである NHC のカルベン炭素は空の *p* 軌道と電子対の詰まった σ 軌道を有しており、求電子性と求核性の両方の性質を併せ持つ。NHC はカルベ

Fig. 1 Carbene derivatives from five-membered heterocycles

ン炭素の隣にヘテロ原子を有していることから、特に、imidazolin-2-ylidene は 6π 電子系の安定化の寄与が大きく、求核的なカルベンとして機能する（図 2）。このような NHC の電子構造は、3 価リン化合物と等電子構造であり、金属錯体に対する配位子として注目されるようになった。すなわち、これまで有機金属化学における主要な役割を担ってきた 3 価リン配位子に代わる配位子として、NHC に関する研究が開始され、短期間のうちに膨大な研究成果が報告されている²⁻⁶⁾。

NHC 錯体に関する研究が進行するに伴い、NHC の特異な配位能力、すなわち、(1) 遷移金属と強固な結合を形成する、(2) 高い電子供与能を有していることから金属中心の電子密度を上げることができるといった特徴が明ら

連絡先著者名：山口 佳隆

連絡先：240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

横浜国立大学大学院工学研究院

Tel: 045-339-3932 Fax: 045-339-3932

Corresponding Author: Yoshitaka Yamaguchi

Address: Tokiwadai 79-5, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan

Keywords: *N*-heterocyclic carbene (NHC), transition metal, imidazolium salt, imidazolin-2-ylidene, “protected” NHC, NHC-adduct

Fig. 2 Electronic configuration of imidazolin-2-ylidene

かとなってきた。これらの特徴は、錯体触媒を構築する上で、配位子の解離による触媒の失活を防ぐことができること、さらに、酸化的付加反応を鍵とした有機基質の活性化に効果的であるといった利点につながる。その結果、リン配位子をもつ金属錯体を凌駕する NHC 錯体触媒が報告されるなど、新着の Journal には NHC 錯体に関する報告を見ないものはない。しかし、NHC 錯体を利用した触媒反応に比べ、NHC 錯体の合成に関する研究は比較的少ないのが現状である。NHC は単離可能ではあるが、酸素や湿気に対して非常に不安定であり、高機能な錯体触媒を設計・合成する上で、十分な情報（成果）が蓄積されているとは言えない。このような背景から、容易に反応性の高いカルベン、あるいはカルベン錯体へと導くことができ、なおかつそれ自体は安定に取り扱うことができる化合物、すなわち“保護された”カルベン（あるいはカルベン等価体）に関する研究が精力的に展開されている。本稿では、一般によく用いられているカルベン錯体の合成法を簡潔に概説し、カルベン等価体を利用した錯体合成を解説する。なお、本稿では NHC 配位子の電子的な性質に関しては省略する。すでに発表されている総説を参照していただきたい²⁻⁶⁾。

■ 2. NHC 錯体の一般的な合成法

2.1. 単離した NHC を用いる方法

1991 年、Arduengo らは imidazolium 塩を塩基で処理することにより、NHC が合成できることを報告した（スキーム 1^{1a)}）。この反応では、^tBuLi や KO^tBu、LDA や MN(SiMe₃)₂ (M = Li, Na, K) など、様々な塩基を利用することが可能である。NHC は単離可能な安定カルベンであることから、これを出発原料とすることによって様々な NHC 錯体を合成することができる。しかし、先にも述べたように実際の操作においては、湿気や酸素に不安定な NHC を取り扱うことは、熟練した研究者でも困難である

Scheme 1

ことが多い。

2.2. 塩基性配位子をもつ錯体と imidazolium 塩の反応

NHC 錯体に関する初期の研究として、1968 年に報告された二つの報告がある（スキーム 2）。Wanzlick らは酢酸水銀（[Hg(OAc)₂]）と imidazolium 塩との反応で、水銀錯体のアセタト配位子が塩基として作用し、生成した NHC が水銀錯体 [Hg(NHC)₂]²⁺ を与えることを報告している⁷⁾。一方、Öfele らは、imidazolium カチオンをカウンターイオンとして有するアニオン性ヒドリド錯体から NHC 錯体が得られることを報告している⁸⁾。

Wanzlick らの手法は、近年、ニッケルやパラジウム、ロジウムやイリジウム、さらにはルテニウムなど、後周期遷移金属の NHC 錯体合成における教科書的な手法として利用されている⁹⁻¹¹⁾。例えばニッケルやパラジウム錯体では、ジアセタト錯体を利用されており（スキーム 3）、ロジウムやイリジウム、ルテニウム錯体ではアルコキシド配位子を有する金属錯体と imidazolium 塩との反応により NHC 錯体が合成できる（スキーム 4）。これらの反応では、NHC とハロゲン（imidazolium 塩のカウンターアニオン）を有する錯体が生成する。また、これらの反応においては、適当な塩基を共存させる合成法も報告されている¹²⁾。

塩基性配位子の脱離反応を利用した合成法として、メタロセン錯体を利用した方法も報告されている（スキーム 5¹³⁾）。例えば、[MCp₂] (M = Ni, Cr) 錯体と imidazolium 塩との反応で、[MCp(X)NHC] (M = Ni, Cr) 型錯体が合成できる。アセチルアセトナト配位子を有するパラ

Scheme 2

Scheme 3

Scheme 4

Scheme 5

Scheme 6

ジウム錯体 $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ と imidazolium 塩との反応により、 $[\text{Pd}(\text{acac})\text{Cl}(\text{NHC})]$ 錯体の合成が報告されている¹⁴⁾。さらにごく最近、ニッケル錯体の合成も報告された。 $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ 錯体とペンタメチルシクロペンタジエニルの Li 塩との反応により、 $[\text{Ni}(\text{acac})\text{Cp}^*]$ を合成し、これと imidazolium 塩との反応により $[\text{NiCp}^*(\text{X})\text{NHC}]$ 錯体を得られる (スキーム 6)¹⁵⁾。電子供与性の高い 2 種類の配位子を有する点で興味深い錯体である。以上のように、塩基性配位子を有する金属錯体と imidazolium 塩との反応は、新規な NHC 錯体合成法として有用である。

なお、アニオン性錯体を利用した Öfele らの方法 (スキーム 2、下式) は、利用できるアニオン性錯体に限りがあるなど、やや一般性に欠ける合成法である。

2. 3. 原料錯体の存在下、imidazolium 塩と塩基を反応させる方法

Wanzlick や Öfele らの初期の報告、ならびに Lappert らによる電子リッチオレフィン (enetetramine) の開裂による NHC 錯体の合成法 (3.1 参照) が報告されて以来、NHC 配位子を有する錯体はいくつか報告されていたものの、一般的な NHC 錯体の合成法は Arduengo らによる NHC の単離を待たねばならなかった。すなわち、imidazolium 塩と塩基との反応により、NHC が合成できることが報告されて以来、単離した NHC を用いた合成法はもちろんのこと、系中で NHC を発生させ、金属錯体との反応を行う方法や、出発錯体と imidazolium 塩を共存させ、塩基を反応させるなどの方法が報告された。

しかしながら、塩基を添加する合成法では、用いた塩基が金属錯体と反応するなど、確実な方法であるとは言えない。例えば、筆者らの研究グループでは 6 族遷移金属であるモリブデンやタングステンの錯体に関する研究を行ってきた¹⁶⁾。特に、二つのシクロペンタジエニル配位子を有する 6 族メタロセン型錯体に関して、良好な出発錯体となりうるヒドリド (トシラト) 錯体の合成に成功し、この錯体を用いることで、ホスフィンが配位した 2 価モリブデノセン錯体が収率よく合成できることを報告している (スキーム 7)¹⁷⁾。そこでまず初めに、

Scheme 7

Scheme 8

$[\text{MoCp}_2(\text{H})\text{OTs}]$ と純粋な (単離した) NHC との反応を検討することにした。しかしながら、NHC の取り扱いが困難であり、目的とする錯体を合成することはできなかった (スキーム 8)。

そこで、NHC を単離することなく系中で発生させる方法 (塩基を共存させる方法) で錯体の合成を検討したところ、目的とする NHC 錯体を収率よく合成することができた^{16a, 18)}。この反応では、スキーム 9 に示したように、まず imidazolium 塩と KO^tBu との反応により NHC が発生し、これとモリブデン錯体が反応することにより NHC が配位したカチオン錯体が生成する。その後、もう 1 当量の KO^tBu との反応により目的錯体が生成したものと考えている。また、アニオン性モリブデノセン錯体を用いた場合、照射することが必要であるが、NHC 錯体が合成できる (スキーム 10)^{16a, 18)}。

しかし、塩基を共存させる方法では、飽和型の imidazolidinium 塩から対応する NHC-モリブデン錯体を合成することはできなかった。また、塩基共存下での imidazolium 塩とタングステン錯体 $[\text{WCp}_2(\text{H})\text{OTs}]$ との反応を試みたが、目的錯体の合成には至らなかった。

この研究を通して、カチオン性錯体あるいはアニオン性錯体のいずれの出発錯体を用いても、NHC が配位した目的錯体を得ることができた訳であるが、NHC そのものの取り扱いが予想以上に困難であること、塩基を用いる

Scheme 9

Scheme 10

方法では、目的とする錯体が得られないといった問題点に直面することになった。このような経緯から、安定に取り扱うことが可能なカルベン等価体に注目するようになった。次に、これまでに報告されているカルベン等価体を用いた錯体合成法を述べる。

3. “保護された” NHC (カルベン等価体) を用いた NHC 錯体合成

3.1. enetetramine の開裂を利用した NHC 錯体合成

imidazolidin-2-ylidene が 2 分子結合した形をもつ enetetramine は、通称、電子リッチオレフィンと呼ばれ、1970 年代に Lappert らにより精力的に研究が展開された¹⁹⁾。enetetramine 存在下、配位不飽和種を発生しうる金属錯体を加熱すると、炭素-炭素二重結合の開裂が起こり、NHC 錯体が合成できる。特に本反応では、0 価カルボニル錯体のように、加熱すると配位不飽和種を発生しやすい金属錯体に対して有効である (スキーム 11)。

Arduengo らによる報告の後、enetetramine の開裂による imidazolidin-2-ylidene との平衡反応 (Wanzlick 平衡と呼ばれる) に関する詳細な研究 (スキーム 12)²⁰⁾ も行われているが、enetetramine を用いた錯体合成には 120 ~ 130 °C 程度の高温条件が必要である。そのため、この方法は熱的に不安定な錯体の合成には適していない。

Scheme 11

Scheme 12

3.2. アルコールあるいはクロロホルムが付加した NHC

Enders らは triazolium 塩をメタノール中 NaOMe で処理することにより、5 位の炭素にメトキシ基が付加した化合物を得た。この反応で興味深い点は、用いた NaOMe が塩基としてではなく、求核剤として作用していることである。さらにこの化合物を真空中 80 °C に加熱するとメタノールが脱離し、トリアゾールカルベン (triazolin-5-ylidene) が定量的に生成する (スキーム 13)²¹⁾。この結果は、アルコール付加体が “保護された” NHC として利用できることを示唆している。また、得られた triazolin-5-ylidene は 150 °C の高温でも安定に存在することが報告されている。この高い熱安定性により、本カルベンは市販されている²²⁾。

Scheme 13

Grubbs らは、メタセシスの触媒となる $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{CHPh}]$ 錯体の活性向上を目的として、ホスフィン配位子の一つを NHC に置き換えた錯体の合成を検討した²³⁾。スキーム 14 に示した合成ルートにより、imidazolidinium 塩を合成し、金属ヒドリドとの反応を検討したところ、予想に反して、目的とする NHC は得られなかった²⁴⁾。そこで彼らは imidazolidinium 塩と NaOMe あるいは KO^tBu から、アルコールで保護された NHC である 2-(alkoxy)imidazolidine を合成し、これを用いて、ルテニウム錯体におけるホスフィン/NHC 置換反応を検討した (スキーム 15)。その結果、トルエンあるいは THF 中、60 ~ 80 °C で 5 ~ 30 分反応させることにより、目的のルテニウム錯体が収率よく得られることを見出した。この反応はグラムスケールでの実施が可能であり、実用性の高い錯体合成反応であると言える。

同様の NHC の保護基として、クロロホルムやアミンも利用できることが報告されている。

CHCl_3 付加体は、古くは enetetramine を合成するための前駆体として利用されていた¹⁹⁾。すなわち、熱反応によりクロロホルムを脱離させ、発生した NHC が二量化することによりオレフィンが合成できる。Grubbs らは CHCl_3 付加体の改良合成法を報告した。imidazolidinium 塩と NaOH (あるいは KOH) 存在下、クロロホルムとの反応により目的物を合成した。 CHCl_3 付加体は $^t\text{BuOH}$

(a): (i) RNH_2 , acetone/water, (ii) H_2 , Pd/C, EtOH or NaCNBH_3 , HCl, MeOH; (b) RBr , $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, ($\pm$)-BINAP, Na^tBu , toluene, 100 °C; (c) $\text{HC}(\text{OEt})_3$, NH_4BF_4 , 120 °C

Scheme 14

Scheme 15

Scheme 16

(a): CH(NMe₂)₃, pentane or hexane, reflux;
(b): CH(NMe₂)₂(O^tBu), 25 °C.

Scheme 17

付加体に比べ、熱的な安定性が高い。CHCl₃ 付加体を用いたホスフィン/NHC 置換反応では、60 °C で 90 分の反応により目的錯体が 84% の収率で得られる (スキーム 16)²⁵⁾。

類似の化合物として、ジメチルアミンが付加した NHC が報告されている。化合物の合成は、スキーム 17 に示したようにジアミンと CH(NMe₂)₃ をペンタン中で反応させるか、CH(NMe₂)₂(O^tBu) との反応により合成することができる。NMe₂H 付加体を用いて、ニッケルおよびパラジウム錯体が合成されている²⁶⁾。

これらの付加体を利用した NHC 錯体の合成例は後周期遷移金属錯体に限定されている。この理由のひとつとして、これらの付加体を用いた場合、脱離するアルコールやクロロホルム、ジメチルアミンは、比較的反応性の高い分子であり、電子欠損性の大きい前周期遷移金属錯体とは意図しない後続反応が起こりやすいことが挙げられる。

3. 3. ペンタフルオロベンゼンが付加した NHC

NHC の生成に伴う脱離した分子の反応性がアルコールやクロロホルムに比べて低い、より優れた方法が Waymouth らにより報告された²⁷⁾。彼らは種々の芳香族アルデヒドとジアミンとの反応により、芳香族化合物が付加した形の NHC を合成した (スキーム 18)。得られた NHC 付加体を触媒として用いた L-lactide の開環重合を検討した結果、ペンタフルオロベンゼンが付加した NHC を用いた場合、THF 中 65 °C、3 時間の反応で 80% の L-lactide が消費され、分子量 $M_n = 9,890$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 1.13$ のポリマーを与えた。比較のため、CHCl₃ 付加体を用いた重合反応も検討し、同程度の収率で反応が進行することを確認している。さらに、種々の芳香族化合物の付加体や窒素上の置換基の影響についても検討を行っている。その結果、窒素上の置換基として立体的に小さいフェニル基を有する場合、NHC の発生に長時間を要することなどが報告されている。

さらに、C₆F₅H 付加体を用いた NHC 錯体の合成につ

Scheme 18

Scheme 19

いても検討している。[Pd(η³-allyl)Cl]₂ との反応をトルエン中 80 °C で行ったところ、ほぼ定量的に目的錯体が得られた (スキーム 19)。またこの反応では、精製していない溶媒を空气中で用いても目的錯体が得られる。その他、C₆F₅H-NHC はホスファイト配位子を有するパラジウム錯体に対しても有効であり²⁸⁾、塩化鉄 (III) と 2 当量の C₆F₅H-NHC から系中で調製した触媒を用いて、トリルグリニヤール試薬と臭化シクロヘキサンとのクロスカップリング反応が良好に進行することも報告されている²⁹⁾。

ごく最近、CHCl₃ 付加体と C₆F₅H 付加体の反応性、安定性が詳細に比較された³⁰⁾。Grubbs らは、C₆F₅H 付加体と [RuCl₂(PCy₃)₂CHPh] をトルエン中 60 °C で 4 時間反応させることにより、目的の NHC 錯体が 91% の収率で得られることを報告した。CHCl₃-NHC を用いた同条件下の反応では、同じ錯体を 87% の収率で与えることから、C₆F₅H-NHC はクロロホルム付加体と遜色のない反応性を有していることがわかる (スキーム 20)。さらに、CHCl₃-NHC は室温で放置すると数週間で分解したのに対し、C₆F₅H-NHC は 9 ヶ月以上安定に存在した。保存の観点からも有用なカルベン付加体である。

NHC の窒素に結合した芳香族置換基の影響についても詳細な検討が行われている (図 3、表 1)。芳香環のオルト位に置換基を有する付加体は良好な反応性を示す。溶媒の影響についても検討しており、炭化水素系溶媒に比べ、極性が高いアセトンやアセトニトリルを用いた方が NHC は速やかに生成する (表 2)。また C₆F₅H-NHC はルテニウム錯体のみならず、ロジウムやイリジウム錯体に対しても有用である³⁰⁾。

Scheme 20

Fig. 3 2-(Pentafluorophenyl)imidazolidines

 Table 1. Comparison of the thermolysis of 2-(pentafluorophenyl)imidazolidines to >95%³⁰⁾

C ₆ F ₅ H-NHC	Time (h)	Temp (°C)
A	4	60
B	2	60
C	5	60
D	336	107

 Table 2. Comparison of percent conversion to C₆F₅H in different solvents in the thermolysis of A (in Fig. 3) after 1 h at 45 °C³⁰⁾

Solvent	conversion (%)
C ₆ D ₆	8
toluene-d ₈	8
THF-d ₈	29
CD ₂ Cl ₂	32
acetone-d ₆	90
CD ₃ CN	>95

以上のように、Waymouth や Grubbs らにより報告された C₆F₅H 付加体を用いた反応では、副生成物が反応性の低いペンタフルオロベンゼンであり、その沸点は 85 °C であることから、反応系中から容易に除去することができる。imidazolidin-2-ylidene を配位子とする金属錯体の優れた合成法であると考えられる。

3. 4. 二酸化炭素が付加した NHC

imidazolium 塩はイオン液体のひとつであり、近年、錯体化学のみならず幅広い分野で注目を集めている³¹⁾。イオン液体で使われる imidazolium 塩は、通常、N-メチルイミダゾールとハロゲン化アルキルとの反応（イミダゾール窒素の 4 級化反応）により合成される。Rogers らは環境負荷の小さいメチル化剤として dimethyl carbonate ((MeO)₂CO) を用いたイミダゾールの 4 級化反応を検討したところ、予想外にも、NHC が二酸化炭素と付加体を形成した化合物が生成することを報告した（スキーム 21）³²⁾。得られた二酸化炭素付加体の構造解析の結果、カルベン炭素と二酸化炭素の炭素-炭素結合距離は 1.523(3) Å であり、これは炭素-炭素単結合距離に相当する。

Scheme 21

Louie らは、窒素上に 2,4,6-trimethylphenyl 基あるいは 2,6-diisopropylphenyl 基を有する NHC と CO₂ との反応を行うことにより、CO₂-NHC を合成した。対応する imidazolium 塩を CO₂ 雰囲気下、KO^tBu で処理することによっても、良好な収率で目的とする付加体が得られる。得られた CO₂-NHC は NHC と CO₂ に解離する可逆的な平衡が存在していることを報告している³³⁾。これは CO₂-NHC が NHC 等価体として機能することを期待させる結果である。これらの化合物は固体状態では空気中でも安定に存在するが、酸素を含んだ溶液状態では速やかに分解する。また、これらの化合物は比較的極性の高い溶媒（メタノールや DMSO、ハロゲン系溶媒）には可溶であるが、THF や炭化水素系溶媒にはほとんど溶けない。

Crabtree らは CO₂-NHC を用いた錯体合成を検討した³⁴⁾。例えば [Rh(cod)Cl]₂ とアセトニトリル中 75 °C で 15 分間加熱することにより、NHC-ロジウム錯体を 93% の収率で得ている（スキーム 22）。ロジウム錯体だけでなく、イリジウムやルテニウム錯体合成についても良好な収率で NHC 錯体が合成できる。さらに、Pd(OAc)₂ との反応では NHC が 3 つ配位したカチオン性錯体が得られた。これらの反応は、90:10 (v/v) H₂O-MeCN 混合溶媒を用いても、アセトニトリル溶媒のみの条件と同じ収率で NHC 錯体が合成できることから、CO₂-NHC は水が存在する場合でも、NHC 錯体合成に有効であることを明らかにしている。

さらに、スキーム 23 に示した NHC の 2 位がエステル化された化合物もロジウムやイリジウム錯体の合成に有効である^{34b)}。エステル体を用いた NHC 錯体合成では、酸素や湿気を厳密に除去しなくても目的錯体が得られる。

Delaude らは imidazolidinium 塩を KN(SiMe₃)₂ で処理した後、CO₂ との反応を行うことにより、飽和型 NHC (imidazolidin-2-ylidene) に CO₂ が付加した化合物を合成

Scheme 22

Scheme 23

した。これらの化合物を用いて、imidazolidin-2-ylidene を有するルテニウム錯体を合成している³⁵⁾。この方法では塩基を用いて遊離の NHC を発生させ、それを取り扱う必要があるものの、不飽和型の NHC のみならず飽和型の NHC 錯体合成においても CO₂ 付加体が有効であることを示す結果である。

アルコールやクロロホルム、ペンタフルオロベンゼンや二酸化炭素で“保護された”NHC はいずれも単座の NHC 配位子として作用するものに限定されている。Crabtree らはキレート型 NHC に対してエステル付加を検討したが、エステル体は低収率であり、ロジウムやイリジウム錯体への導入は成功しなかったことを報告している^{34b)}。

3.5. トリエチルボランが付加した NHC

NHC は遷移金属に対する配位子としてのみならず、Lewis 酸性典型元素化合物、とりわけ 13 族元素化合物に対して、Lewis 塩基として機能し、Lewis 酸-塩基の付加体を形成することが報告されている³⁶⁾。特にボラン(BH₃)との付加体は、熱的に安定な付加体を形成することから、機能性材料への展開が注目を集めている³⁷⁾。

我々は全く別の目的から、imidazolium 塩と LiBEt₃H との反応を検討したところ、BEt₃ が NHC に付加した化合物が得られることを見出した(スキーム 24)³⁸⁾。X 線結晶構造解析の結果、これらの化合物のホウ素-カルベン炭素間距離は 1.685(5) Å および 1.678(5) Å あり、BH₃-NHC や BF₃-NHC 化合物の B-C 結合距離(1.596(4)³⁷⁾、1.603(3)³⁹⁾ および 1.635(5) Å⁴⁰⁾) に比べ長くなっていた。そこで、BEt₃ が付加した化合物と BH₃·THF および BF₃·OEt₂ との反応を行ったところ、交換反応が進行し、

Scheme 24

Scheme 25

BH₃ あるいは BF₃ が結合した NHC を得ることができた。さらに、Mo(CO)₆ との反応を検討したところ、NHC が配位したペンタカルボニル錯体が得られた(スキーム 25)。

次に、BH₃ および BF₃ が付加した NHC を用いて、Mo(CO)₆ との反応をトルエン中、還流条件下で反応を行った。その結果、BH₃ 付加体を用いた場合には、目的とする NHC 錯体は得られるものの、溶媒として用いたトルエンが配位したアレーン錯体も生成し、その生成比は 1 対 1 であった。さらに、BF₃ 付加体を用いた場合には、NHC 錯体は全く得られず、トルエン錯体が生成するとともに BF₃ 付加体が回収された。これらの結果から、BEt₃ は NHC の保護基として有用であることが明らかとなった。

次に、BEt₃-NHC の適応範囲を明らかにするため、アミジナト(ピリジン)錯体との反応を検討した(スキーム 26)⁴¹⁾。この錯体は置換活性なピリジン配位子を有しており、単座あるいは 2 座のリン配位子と置換反応が速やかに進行し、対応するホスフィン錯体を与えることがすでにわかっている⁴²⁾。そこで、この錯体と BEt₃-NHC との反応について、種々の溶媒中、いくつかの反応温度について検討を行った。その結果を表 3 に示す。

エーテル系溶媒として THF を用いた場合、目的とする錯体を得ることはできなかった。これは THF の沸点が 65 °C と低いことに起因していると考えている。DME(1,2-ジメトキシエタン、沸点 85 °C)を用いて反応を検討したところ、還流条件下では目的錯体を 90% の収率で単離することができた。70 °C で反応を行ったところ 83% の収率であったが、60 °C では収率の低下が見られた(50%)。次に炭化水素系溶媒として、トルエンを用いて反応を行ったところ、70 °C 以上の温度条件であれば 90% 以上の収率で目的錯体を得られた。しかし、60 °C 以下では満足

Scheme 26

Table 3. Yield of NHC complex in Scheme 26 by the reaction of NHC-BEt₃ with molybdenum complex under various conditions⁴¹⁾

Solvent (b.p.)	reflux	70 °C	60 °C	50 °C
toluene (110 °C)	92%	93%	62%	21%
DME (85 °C)	90%	83%	50%	b
ClCH ₂ CH ₂ Cl (84 °C)	80%	48%	b	b
CH ₃ CN (82 °C)	61%	a	b	b

Isolated yield. Reaction time = 3 h

a: Considerable amount of impurities was formed.

b: Not examined.

R	E	yield (%)
Me	<i>o</i> -xylylene	83
<i>i</i> Pr	<i>o</i> -xylylene	96
Me	ethylene	95
Me	propylene	94

Scheme 27

のいく結果は得られなかった。トルエンを用いた場合には、70 °C 20 分の反応条件でも、87%で目的錯体を得ることができた。さらにハロゲン系溶媒である 1,2-ジクロロエタンも利用可能であった。しかし、ニトリル系溶媒であるアセトニトリルでは若干収率が低くなる傾向が見られた。以上のように、BEt₃ が付加した NHC は種々の溶媒中で NHC 錯体を与えることが明らかとなった。

前節で述べた NHC 付加体とは異なり、BEt₃ による NHC 付加体は二座 NHC 配位子についても合成可能である。*o*-キシリレン基やエチレン、あるいはプロピレン基で結合した bis(imidazolium) 塩と 2 当量の LiBEt₃H との反応により、目的とする BEt₃ 付加体が良好な収率で得られた (スキーム 27)^{38, 43)}。これらの反応で生成する Li 塩 (LiBr あるいは LiI) を除去するため、水での洗浄を試みたところ、化合物は分解することなく、Li 塩のみを除去することができ、湿気などに対する BEt₃ 付加体の高い安定性が明らかとなった。

二座の化合物に関しても X 線構造解析を行うことができた。その結果、B-C 結合距離は単座のそれと同程度の値であった。そこで、この化合物を用いて 6 族ヘキサカルボニル錯体との反応を行ったところ、二座 NHC 配位子がキレート配位したテトラカルボニル錯体を得られた⁴³⁾。

BEt₃ 付加体の合成に関して、benzimidazolium 塩や飽和型の imidazolidinium 塩についても LiBEt₃H を用いた反応を試みたが目的とする BEt₃ 付加体は得られておらず、適応範囲の拡大に向けた更なる条件検討が必要である。

3. 6. NHC – 銀錯体を利用した NHC 錯体合成

Arduengo らは、1993 年、単離した NHC と 1 価の銀あるいは銅との反応による NHC 錯体の合成を報告した (スキーム 28)⁴⁴⁾。その後、Bertrand らは、1,2,4-triazolin-3,5-diylidene と銀化合物を組み合わせることにより、銀 – triazolin ユニットから構成される高分子錯体を合成している (スキーム 29)⁴⁵⁾。しかしながら、銀に NHC が配位した錯体の合成例は比較的少なかった。1998 年、Lin らは benzimidazolium 塩を酸化銀で処理することにより、NHC が配位した銀錯体を合成した (スキーム 30)。さらに、彼

Scheme 28

Scheme 29

らは銀に配位した NHC が他の遷移金属に容易に移動することを報告した⁴⁶⁾。

スキーム 30 に示したように、酸化銀と benzimidazolium 塩との反応で生成する NHC – 銀錯体の構造は、用いた benzimidazolium 塩のカウンターアニオンに依存する。Br 塩を用いた場合、Ag(NHC)₂ カチオンと AgBr₂⁻ アニオンが生成し、銀 – 銀結合を有する二核錯体を形成する。一方、配位性の低い PF₆⁻ 塩を用いた場合、単核錯体 [Ag(NHC)₂][PF₆]⁺ が得られる。こうして得られた銀の二核錯体および単核錯体の NHC 配位子は、パラジウムや金など、他の金属に容易に移動し、これらの NHC 錯体が生成する。銀からパラジウムや金への NHC の移動は、いずれの場合も室温で攪拌するだけで速やかに進行する。また、この反応で生成するハロゲン化銀 (AgX) は回収・再利用できることも報告されている。

Lin らの報告を契機に、NHC – 銀錯体に関する研究が活発に展開された⁵⁾。その結果、NHC – 銀錯体について以下のことが明らかにされている。

(1) NHC – 銀錯体の合成には、酸化銀に加えて酢酸銀^{45, 47)} や炭酸銀⁴⁸⁾ など利用でき、溶媒としては、ジクロロメタンだけでなく、1,2-ジクロロエタン、DMSO、アセトン、メタノール、アセトニトリル、DMF、さらには水を用いることも可能である。

Scheme 30

(2) 立体的に嵩高い置換基を有する NHC-銀錯体の合成には加熱条件が必要⁴⁸⁾であることや、反応で生成する H₂O を除去するため、モレキュラーシーブスを共存させることで反応効率が改善される⁴⁹⁾。

(3) imidazolium 塩だけでなく、imidazolidinium 塩（飽和型 NHC）からも対応する NHC-銀錯体が合成できる^{5b, 5c)}。

(4) イミダゾールの 4 位あるいは 5 位がカルベン炭素として機能する NHC 配位子は abnormal NHC と呼ばれるが、abnormal NHC の合成にも有効である⁵⁰⁾。Crabtree らは、2 位（と 4 位）にフェニル基を導入した imidazolium 塩から NHC が 5 位で配位したイリジウム錯体の合成に成功した（スキーム 31）^{50a)}。この反応ではまず、imidazolium 塩と酸化銀との反応により、5 位で銀に結合した abnormal NHC 錯体が生成することをスペクトル的に確認しているが、この銀錯体は徐々に分解することから、その単離には至っていない。

(5) 二座 NHC 配位子である bis(imidazolium) 塩に対しても銀錯体を合成することができる^{5b, 5c)}。さらに、NHC の窒素上の置換基にも配位部位をもつ、ハイブリッド型のキレート配位子についても NHC-銀錯体の合成が可能である。例えば、imidazolium 塩の窒素に pyridyl 基を有する imidazolium 塩を塩基 (KO^tBu など) で処理すると、2 位のプロトンが引き抜かれ NHC が合成できる。しかしながら、メチレン鎖で結合した imidazolium 塩を用いた場合、2 位のプロトンではなく、窒素上のメチレンプロト

ン (α-プロトン) の引き抜き反応が進行し、目的とする NHC を合成することができない^{5b, 51)}。Danopoulos らは炭酸銀を用いることにより臭素で架橋した二核銀錯体が収率よく合成できることを報告している⁴⁸⁾。塩基を利用した方法では合成不可能な NHC に対して、銀を用いることで NHC 錯体が合成可能である点は特筆すべき特徴であると考えられる（スキーム 32）。

こうして合成された NHC-銀錯体からのカルベン移動によって、金、銅、ニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、イリジウムおよびルテニウム錯体が合成されている。実際の合成については、すでに発表されている総説^{5b, 5c)}などを参照していただきたい。

銀の NHC 錯体を利用した新規な NHC 錯体合成法は非常に優れた方法である。しかしながら、NHC-銀錯体は光による分解が起こることや、系内に存在するハロゲンの影響により、NHC-銀錯体は複核あるいは多核錯体を形成し、有機溶媒に対する溶解性が低下するといった問題点もある。NHC-銀錯体の多様な構造に関しては、数多くの報告が行われており、構造化学的に興味深い。しかしながら、NHC 錯体合成における NHC 源として利用することを考えた場合、NHC-銀錯体の構造が複雑で、しばしば一義的に決定できないことには注意が必要である。

また、銀以外の NHC-遷移金属錯体から、配位している NHC が他の遷移金属に移動する反応も報告されている⁵²⁾。6 族遷移金属であるタングステンあるいはクロムの NHC 錯体から後周期遷移金属錯体が合成できる。

3.7. アニオン性配位部位と NHC を組み合わせたハイブリッド型配位子を有する新規な金属錯体合成を目指して

これまで述べてきたように、カルベン等価体を用いた金属錯体合成は非常に有効な手段であると考えられる。しかしながら、いずれの場合も単座の配位子として機能する NHC に対しては有効であっても、二座の NHC に対しては適応できないなどの問題点が残されている。

NHC 配位子を利用した新しい触媒を構築するために、ピリジンやホスフィンなどと組み合わせた機能性複合系配位子を利用した金属錯体に関する注目度は高い。その中で近年、注目を集めているハイブリッド型配位子の一つに、アニオン性配位子であるシクロペンタジエニル類縁体との複合系配位子を挙げることができる⁵³⁾。

Danopoulos らは、インデニル基を有する imidazolium 塩を合成し、4 価のアミド錯体 [V(NMe₂)₄] との反応により、インデニル-NHC がキレート配位したバナジウム錯体を合成した⁵⁴⁾。しかしこの反応ではバナジウム 3 価への還元も併発しており、必ずしも予想通りの反応が進行したとは言いがたい。さらに Shen らは、[NiCl₂(DME)] 錯体との反応を行い、キレート型ニッケル錯体の合成を

Scheme 31

Scheme 32

Scheme 33

報告している⁵⁵⁾。しかし、得られた錯体のハロゲン配位子は塩素ではなく、イミダゾリウム塩に由来する臭素が配位している。その後、Danopoulos らは、3 価のチタン錯体を用いてインデニル-NHC のキレート錯体が合成できることを報告した⁵⁶⁾。また、希土類錯体についても報告されている⁵⁷⁾ (スキーム 33)。

これらの方法では、酸素や湿気に対して反応性の高い金属錯体とインデニル基を有する imidazolium 塩との反応、あるいは、インデニル部位と imidazolium 塩の両方の脱プロトン化を行い、インデニルアニオンが結合した NHC を発生させて目的錯体の合成を行っている。いずれも細心の注意が必要な合成法である。

Danopoulos らは、インデン- imidazolium 塩と酸化銀との反応も検討しており、対応する NHC-銀錯体が生成することを述べているが⁵⁴⁾、この銀錯体を用いたキレート型錯体の合成には触れられていない。

我々のグループでも同様の配位子に注目し、LiBEt₃H との反応による BEt₃ 付加体の合成を検討した (スキーム 34)⁵⁸⁾。その結果、インデンと NHC-BE₃ がアルキル鎖で結合した化合物を合成することができた。この配位子には、酸性度の異なる 2 種類のプロトンが存在するが、LiBEt₃H との反応では選択的に imidazolium のプロトンが引き抜かれた⁵⁹⁾。

Scheme 34

Scheme 35

次にインデニルが配位した錯体の合成を検討した。インデン-NHC-BE₃ を ⁿBuLi で処理し、インデニルアニオンを発生させた後、モリブデン錯体との反応を行ったところ、インデニル基が η⁵-配位した錯体を得た。この反応において、NHC-BE₃ 部位はインデンの“単なる置換基”として振舞っていること、すなわち、ⁿBuLi との反応において分解などの副反応が起こっていない点で興味深い。さらに、この錯体をピリジン中還流すると、目的とするキレート型錯体を得ることができた。

さらに、NHC 部位に他の金属錯体フラグメントを導入することを検討した (スキーム 35)。モリブデンのアミジナト (ピリジン) 錯体との反応をヘプタン中で行うことにより、インデニル-NHC が架橋配位子として機能した二核錯体が収率よく合成できることが明らかとなった。

インデニル-NHC ハイブリッド型の配位子をもつ錯体の合成は、この 1、2 年の間にいくつかのグループから立て続けに報告された。しかし、得られた錯体はいずれも両配位部位が同一の金属に配位した単核のキレート型錯体である。我々の結果は、NHC 部位を BEt₃ で保護することにより、NHC の配位能を ON-OFF することが可能であること示している。

4. 終わりに

NHC が単離・同定されたのを契機に、NHC が係わる研究が活発に展開されている。本稿では特に「不安定な NHC を如何に安定に取り扱うか」に着目して最近の報告をまとめた。NHC に関する研究は、5 員環の NHC だけでなく 4～7 員環の NHC さらには非環式のジアミノカルベンなどの研究へと展開されている^{2,4,5)}。さらには、本稿でも一部紹介したが NHC の 4(5) 位で結合した abnormal NHC や、rNHC と呼ばれる、カルベン炭素の隣に窒素などのヘテロ原子が直接結合していない環状カルベン⁶⁰⁾、さらには窒素の代わりに炭素やリン、硫黄などの原子を有するカルベンも報告されている⁶¹⁾。さらに、高機能な NHC 配位子の創製を目指して、様々なドナー配位子との複合化が行われている。このような複合系 NHC 配位子を自由自在に取り扱うためにも、NHC を保護するという考え方は、有機合成化学における保護基の

方法論を NHC 錯体合成に取り入れたものであり、ハイブリッド型 NHC 配位子をもつ錯体に代表される今後の NHC 錯体触媒の設計・合成に欠かせないコンセプトになるものと予想される。

さらに、本稿でも少し触れたが、NHC を金属錯体の配位子として利用するのではなく、有機触媒として利用した研究も活発に行われている⁶²⁾。安定に取り扱うことのできる NHC 等価体を利用することで更なる発展が期待できる。

■ ■ 5. 謝辞

本総説をまとめるにあたり、浅見真年教授（横浜国立大学大学院工学研究院）ならびに緒方賢一博士（中央大学理工学部）には有益な議論と助言をいただきました。記して謝意を表します。

■ ■ 文献

- 1) a) A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 361 (1991). b) A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5530 (1992). c) A. J. Arduengo, III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11027 (1995). d) A. J. Arduengo, III, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 913 (1999).
- 2) a) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2162 (1997). b) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, **100**, 39 (2000). c) T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **600**, 12 (2000). d) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1290 (2002). e) C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 2247 (2004). f) N. M. Scott, S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1815 (2005). g) R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.*, **690**, 5451 (2005). h) X. Hu, K. Meyer, *J. Organomet. Chem.*, **690**, 5474 (2005). i) P. L. Arnold, S. T. Liddle, *Chem. Commun.*, 3959 (2006). j) O. Kühl, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 592 (2007). k) S. T. Liddle, I. S. Edworthy, P. L. Arnold, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1732 (2007). l) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2768 (2007). m) A. T. Normand, K. J. Cavell, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2781 (2008). n) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3122 (2008).
- 3) a) *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, S. P. Nolan (ed), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2006). b) *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, F. Glorius (ed), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2007) (*Top. Organomet. Chem.*, **21** (2007)).
- 4) NHC の特集号として, *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 595 (2007).
- 5) a) P. L. Arnold, *Heteroat. Chem.*, **13**, 534 (2002). b) J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.*, **105**, 3978 (2005). c) I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 642 (2007). d) A. Kascatan-Nebioglu, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 884 (2007).
- 6) a) M. C. Perry, K. Burgess, *Tetrahedron: Asymmetry*, **14**, 951 (2003). b) V. César, S. Bellemin-Lapponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.*, **33**, 619 (2004). c) R. E. Douthwaite, *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 702 (2007). d) L. H. Gade, S. Bellemin-Lapponnaz, *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 718 (2007).
- 7) H. -W. Wanzlick, H. -J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **7**, 141 (1968).
- 8) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, **12**, P42 (1968).
- 9) a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2371 (1995). b) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.*, **2**, 772 (1996). c) W. A. Herrmann, G. Gerstberger, M. Spiegler, *Organometallics*, **16**, 2209 (1997). d) W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.*, **575**, 80 (1999). e) W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, *Organometallics*, **18**, 4082 (1999).
- 10) C. Köcher, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **532**, 261 (1997).
- 11) W. Baratta, W. A. Herrmann, P. Rigo, J. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, **593-594**, 489 (2000).
- 12) D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Chem. Ber.*, **129**, 1483 (1996).
- 13) a) M. H. Voges, C. Rømming, M. Tilset, *Organometallics*, **18**, 529 (1999). b) C. D. Abernethy, A. H. Cowley, R. A. Jones, *J. Organomet. Chem.*, **596**, 3 (2000). c) R. A. Kelly, N. M. Scott, S. Díez-González, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics*, **24**, 3442 (2005).
- 14) N. Marion, E. C. Ecarnot, O. Navarro, D. Amoroso, A. Bell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.*, **71**, 3816 (2006).
- 15) V. Ritleng, C. Barth, E. Brenner, S. Milosevic, M. J. Chetcuti, *Organometallics*, **27**, 4223 (2008).
- 16) a) 伊藤卓, 山口佳隆, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **62**, 214 (2004). b) M. Minato, T. Ito, *Coord. Chem. Rev.*, **252**, 1613 (2008).
- 17) T. Ito, T. Tokunaga, M. Minato, T. Nakamura, *Chem. Lett.*, 1893 (1991).
- 18) Y. Yamaguchi, R. Oda, K. Sado, K. Kobayashi, M. Minato, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 991 (2003).
- 19) a) M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, **100**, 139 (1975). b) M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, **358**, 185 (1988). c) M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, **690**, 5467 (2005).
- 20) a) M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 2057 (1999). b) R. W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5896 (2004) and references therein. c) M. K. Denk, A. Hezarkhani, F. -L. Zheng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3527 (2007).
- 21) D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. -P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1021 (1995).
- 22) 1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene は ACROS 社から販売されている。ACROS ORGANICS カタログ Vol. 4 (2004) 参照。
- 23) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, **1**, 953 (1999).
- 24) 金属ヒドリドとして LiAlH₄ を用いた報告; A. J. Arduengo, III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron*, **55**, 14523 (1999).
- 25) T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T. -L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2546 (2003).
- 26) a) B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, J. A. Chamizo, P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, H. Küçükbay, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2047 (1998). b) J. A. Chamizo, J. Morgado, S. Bernés, *Transition Met. Chem.*, **25**, 161 (2000).
- 27) G. W. Nyce, S. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Chem. Eur. J.*, **10**, 4073 (2004).

- 28) R. B. Bedford, M. Betham, M. E. Blake, R. M. Frost, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, R. -M. López-Nicolás, *Dalton Trans.*, 2774 (2005).
- 29) R. B. Bedford, M. Betham, D. W. Bruce, A. D. Danopoulos, R. M. Frost, M. Hird, *J. Org. Chem.*, **71**, 1104 (2006).
- 30) A. P. Blum, T. Ritter, R. H. Grubbs, *Organometallics*, **26**, 2122 (2007).
- 31) a) T. Welton, *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999). b) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3772 (2000).
- 32) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, 28 (2003).
- 33) H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.*, 112 (2004).
- 34) a) A. M. Voutchkova, L. N. Appelhans, A. R. Chianese, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17624 (2005). b) A. M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12834 (2007).
- 35) a) A. Tudose, A. Demonceau, L. Delaude, *J. Organomet. Chem.*, **691**, 5356 (2006). b) A. Tudose, L. Delaude, B. Andre, A. Demonceau, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 8529 (2006).
- 36) N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 829 (2005) and references therein.
- 37) T. Ramnial, H. Jong, I. D. McKenzie, M. Jennings, J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.*, 1722 (2003).
- 38) Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, K. Ogata, Y. Miura, Y. Nakamura, K. Kobayashi, T. Ito, *Chem. Commun.*, 2160 (2004).
- 39) N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.*, **126**, 2041 (1993).
- 40) A. J. Arduengo, III, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, R. Schmutzler, *Monatsh. Chem.*, **131**, 251 (2000).
- 41) K. Ogata, Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, T. Ito, *J. Organomet. Chem.*, **690**, 5701 (2005).
- 42) a) Y. Yamaguchi, K. Ogata, K. Kobayashi, T. Ito, *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 2657 (2004). b) Y. Yamaguchi, K. Ogata, K. Kobayashi, T. Ito, *Dalton Trans.*, 3982 (2004).
- 43) 緒方賢一, 山口佳隆, 伊藤卓, 栗原庸次, 上田一義, 第 53 回有機金属化学討論会, 大阪, 2006 年 9 月, Abst. No. PA123.
- 44) A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Organometallics*, **12**, 3405 (1993).
- 45) O. Guerret, S. Solé, H. Gornitzka, M. Teichert, G. Trinquier, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6668 (1997).
- 46) H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics*, **17**, 972 (1998).
- 47) O. Guerret, S. Solé, H. Gornitzka, G. Trinquier, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.*, **600**, 112 (2000).
- 48) A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Winston, S. Kleinhenz, G. Eastham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4499 (2000).
- 49) a) A. A. Danopoulos, A. A. D. Tulloch, S. Winston, G. Eastham, M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.*, 1009 (2003). b) L. G. Bonnet, R. E. Douthwaite, R. Hodgson, J. Houghton, B. M. Kariuki, S. Simonovic, *Dalton Trans.*, 3528 (2004).
- 50) a) A. R. Chianese, A. Kovacevic, B. M. Zeglis, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **23**, 2461 (2004). b) P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 596 (2007).
- 51) メチレン基を有する imidazolium 塩からの NHC 生成には、 $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ が有効であることが報告されている。R. E. Douthwaite, D. Haüssinger, M. L. H. Green, P. Silcock, P. T. Gomes, A. M. Martins, A. A. Danopoulos, *Organometallics*, **18**, 4584 (1999).
- 52) S. -T. Liu, K. R. Reddy, *Chem. Soc. Rev.*, **28**, 315 (1999) and references therein.
- 53) a) J. Müller, I. Piotrowski, L. van Chrzanowski, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **62**, 467 (2007). b) A. P. de Costa, M. Viciano, M. Sanaú, S. Merino, J. Tejada, E. Peris, B. Royo, *Organometallics*, **27**, 1305 (2008).
- 54) S. P. Downing, A. A. Danopoulos, *Organometallics*, **25**, 1337 (2006).
- 55) H. -M. Sun, D. -M. Hu, Y. -S. Wang, Q. Shen, Y. Zhang, *J. Organomet. Chem.*, **692**, 903 (2007).
- 56) S. P. Downing, S. C. Guadaño, D. Pugh, A. A. Danopoulos, R. M. Bellabarba, M. Hanton, D. Smith, R. P. Tooze, *Organometallics*, **26**, 3762 (2007).
- 57) B. Wang, D. Wang, D. Cui, W. Gao, T. Tang, X. Chen, X. Jing, *Organometallics*, **26**, 3167 (2007).
- 58) a) 高木大地, 山口佳隆, 日本化学会第 87 春季年会, 大阪, 2007 年 3 月, Abst. No. 1R1-40. b) 高木大地, 山口佳隆, 日本化学会第 88 春季年会, 東京, 2008 年 3 月, Abst. No. 5E4-05.
- 59) 酸性度に基づいて、塩基との反応ではインデンの脱プロトン化が優先されることを Danopoulos らは指摘している。しかし、彼らもまた、実際の $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ との反応では、まず最初に imidazolium 塩のプロトンが引き抜かれることを報告している (文献 53)。NHC の塩基性度に関する報告は、a) R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1267 (1995). b) H. Chen, D. R. Justes, R. G. Cooks, *Org. Lett.*, **7**, 3949 (2005).
- 60) H. G. Raubenheimer, S. Cronje, *Dalton Trans.*, 1265 (2008) and references therein.
- 61) D. Martin, A. Bacciredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1700 (2005).
- 62) a) D. Enders, T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.*, **37**, 534 (2004). b) V. Nair, S. Bindu, V. Sreekumar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5130 (2004). c) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2988 (2007). d) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.*, **107**, 5606 (2007).

Profile

山口 佳隆

横浜国立大学大学院工学研究院 准教授 博士 (理学)

[経歴] 1991 年広島大学理学部卒業、1996 年広島大学大学院理学研究科博士課程修了、同年理化学研究所基礎科学特別研究員 (有機金属化学研究室)、1998 年科学技術振興事業団派遣研究員 (九州大学機能物質科学研究所)、1999 年横浜国立大学工学部助手、2001 年横浜国立大学大学院工学研究院助手、2005 年同助教授、2007 年より現職。[専門] 錯体化学、有機金属化学