



Title	炭素原子が有機分子内を連続して移動する反応の発見：メリーゴーランド反応への展開
Author(s)	坂東, 正佳
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(薬科学)
Dissertation Number	甲第13964号
Issue Date	2020-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k13964
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/94375
Type	doctoral thesis
File Information	Masayoshi_BANDO.pdf



博士学位論文

炭素原子が有機分子内を連続して移動する 反応の発見 ーメリーゴランド反応への展開ー

坂東 正佳

北海道大学大学院生命科学院
生命科学専攻 生命医薬科学コース
有機合成触媒研究室

2020 年 3 月

目次

序論	研究の背景と概要	1
本論	第一章 炭素原子が有機分子内を連続して移動する反応の発見 ーメリーゴーランド反応への展開ー	8
	第二章 炭素原子が出発地点にある錯体の単離・構造解析	20
	第三章 置換基に Bpin 基を持つ錯体 6 の合成・誘導体化・構造解析	26
	第四章 チタン上での Cp 環とジエン部位のカップリングによるスピ ロ骨格の構築	32
	第五章 スタニル基とアルキル基を持つ非対称アルキンの位置選択的 二量化反応の開発 ー非対称なチタナシクロペンタジエンと 対称なジルコナシクロペンタジエンの合成ー	38
実験項		43
参考文献		100
略語表		102
謝辞		103

序論

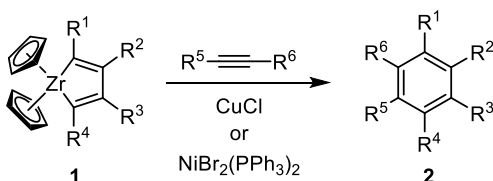
金属を含む環状化合物「メタラサイクル」は有機合成における重要な中間体であり、その反応性を探る研究が精力的に進められている¹⁻⁵⁾。メタラサイクルが重合反応やメタセシス反応などの中間体となっていることが発見されたことを機に、新しい構造を持ったメタラサイクルが次々と合成されるようになり、様々な反応性が見出されてきた。現在、その中心金属には前周期、後周期を問わず多くの種類の金属が用いられるようになり³⁻⁵⁾、個々の特性を活かした有機合成反応が開発されている。

メタラサイクルの反応性は、用いる金属と配位子の種類により異なる。当研究室では、Cp環を配位子に持つ第4族元素(チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム)のメタラサイクルを合成する方法を確立し、その反応性を明らかにしてきた。これまでの研究からチタナサイクルの反応性は、ジルコナサイクルやハフナサイクルの反応性とは大きく異なることが明らかになっている。

最も研究が進んでいるジルコナサイクル **1** は、他の分子と反応して様々な炭素骨格を構築することができる。ベンゼン誘導体やヘテロールの合成はその代表である。これらの反応では、錯体 **1** と金属ハロゲン化物との反応が鍵となっている。Scheme 1 に示すようにベンゼン誘導体 **2** は、ジルコナサイクル **1** を塩化銅や臭化ニッケルなどと反応させて他の金属へトランスメタル化させた後、アルキンと反応させることで合成される^{6,7)}。この合成法により 3 種類のアルキンから 1 種類のベンゼンを、異性体の生成を伴わずに高収率で得ることができる。同様の手法によりピリジンなどのヘテロ環式化合物も合成されている⁸⁾。

Scheme 1

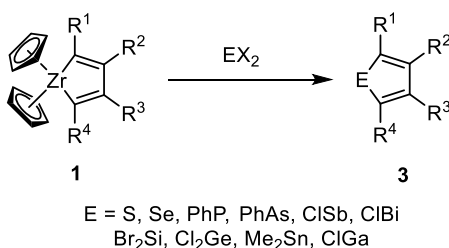
Takahashi (1998, 1999)



また、Fagan と Nugent らは同様に調製したジルコナサイクル **1** に金属ハロゲン化物や有機ハロゲン化物を作用させると、対応するヘテロール **3** が高い収率で得られることを報告している⁹⁾。このようにジルコナサイクルは、金属ハロゲン化物との反応により様々な化合物に変換することが可能である。

Scheme 2

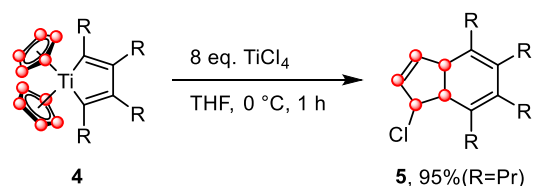
Fagan and Nugent (1994)



一方でチタナサイクル **4** は、金属ハロゲン化物を作用させたり、溶液中で加熱したりすると、一方の Cp 環と分子内でカップリング反応を起こす。Scheme 3 に示すようにチタナシクロペンタジエン **4** に四塩化チタンを作用させると、Cp 環がカップリングして化合物 **5** が得られる¹⁰⁾。このことは、Cp 環の炭素を ¹³C で標識して反応を追跡することにより確認されている。

Scheme 3

Takahashi (2007)

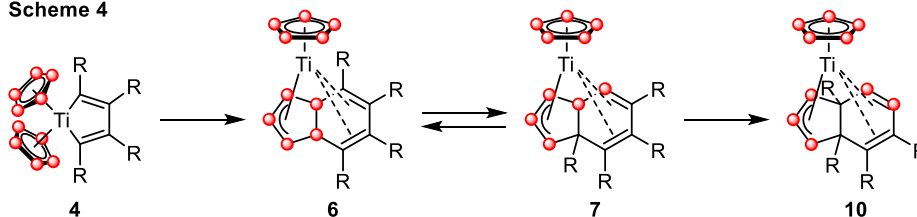


● : ¹³C-labeled carbon atoms

R = alkyl group

この結果は、Scheme 4 に示すように錯体 **4** が錯体 **6** となり、錯体 **6** のアリル位が四塩化チタンにより塩素化されて化合物 **5** が生成したと考えられている。しかしながら、これまでこの錯体 **6** は単離することも NMR で確認することもできていない。

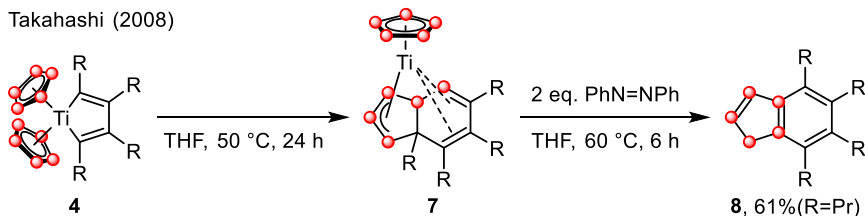
Scheme 4



錯体 **4** は加熱しても Cp 環のカップリング反応が進行するが、この場合も錯体 **6** を単離することはできない。錯体 **6** はより安定な錯体 **7** へと直ちに变換されるため、Scheme 5 に示すように錯体 **4** を加熱すると錯体 **7** が生成する。錯体 **7** では Cp 環に由来する 5 つの炭素が環状ではなく鎖状に並んでおり、このことも ¹³C ラベル化実験により確認されている。

Scheme 5

Takahashi (2008)



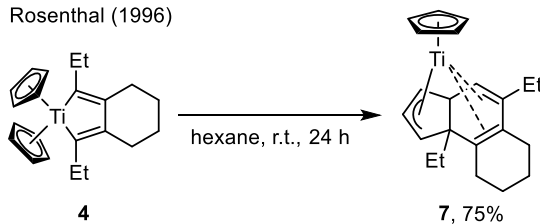
● : ¹³C-labeled carbon atoms

R = alkyl group

この錯体 **7** は Rosenthal らによって二環性のチタナシクロペンタジエン **4** を用いた反応で見出された(Scheme 6)¹¹⁾。錯体 **7** の構造は単結晶 X 線構造解析により決定されている。

Scheme 6

Rosenthal (1996)

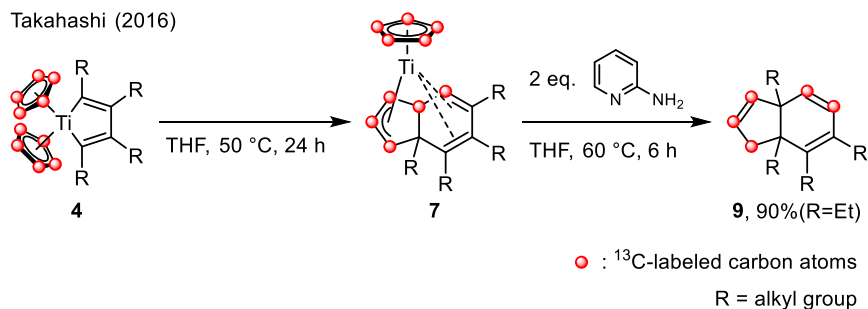


この錯体 **7** にアゾベンゼンを反応させると、Scheme 5 に示したように標識した 5 つの炭素が鎖状から環状に戻ってインデン **8** が生成する¹²⁾。すなわち、錯体 **7** から錯体 **6** に戻る経路が存在する(Scheme 4)。錯体 **7** とインデン **8** の生成についてそれぞれ kinetics を調べると、錯体 **6** が錯体 **4**→**7** の反応の中間体として存在し、錯体 **7** が錯体 **6** と平衡にあることが明らかになった。

また、Scheme 7 に示すように錯体 **7** に 2-アミノピリジンを作用させると、鎖状に並んだ 5 つの炭素が 3 炭素と 2 炭素に分かれて化合物 **9** が得られる¹³⁾。この結果は Scheme 4 のように錯体 **7** から錯体 **10** が生成することを示している。錯体 **10** の存在は、チタンが外れた有機物の同定とその有機物のどこにチタンが結合していたかを調べる重水素化実験によって確認されている。

Scheme 7

Takahashi (2016)

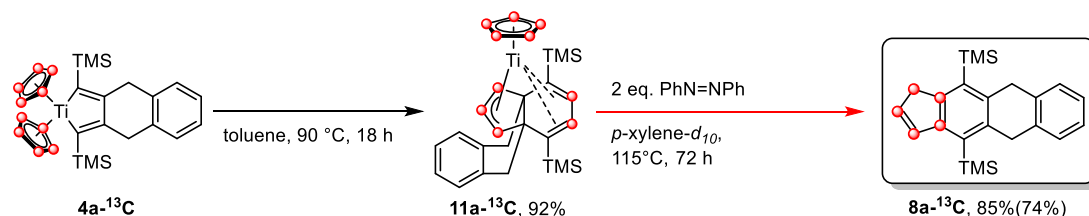
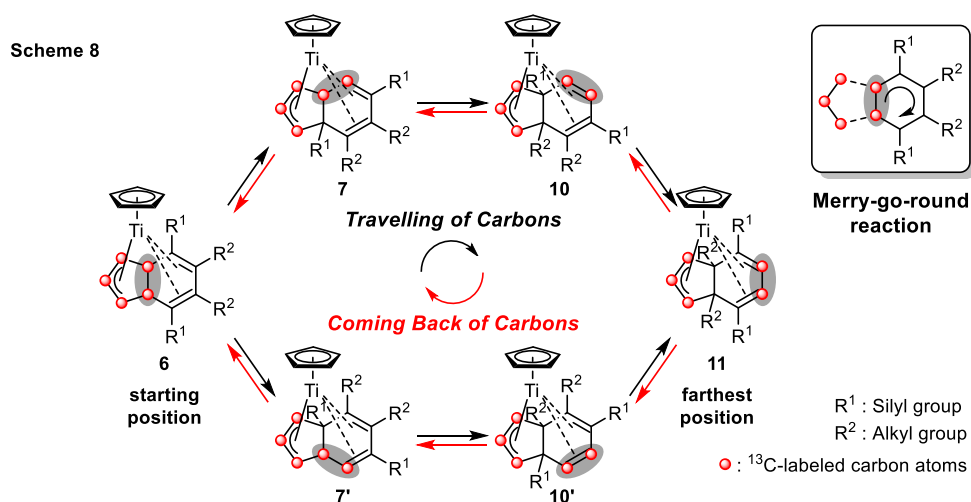


一連の結果をまとめた Scheme 4 を見ると、錯体 **6** の 5 員環と 6 員環の架橋部にある 2 炭素が、錯体 **6** から錯体 **7**、錯体 **7** から錯体 **10** へと 6 員環部位を置換基とともに移動していることがわかる。本研究ではこのようなジルコナサイクルやハフナサイクルには見られない、チタナサイクルに特異な反応性を開拓する中で新しい化学を創出することを目指した。以下に本研究の概要を示した。

第一章 炭素原子が有機分子内を連続して移動する反応の発見

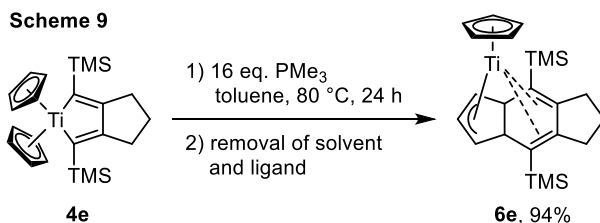
ーメリーゴーランド反応への展開ー

本研究では上述の2炭素が錯体 **6**、錯体 **7**、錯体 **10** と移動していく反応において、錯体 **10** の地点からさらに2炭素が移動した錯体 **11** という新しい地点が存在することを見出した (Scheme 8)¹⁴。また、この最も遠い地点に移動させた2炭素を出発地点(錯体 **6** の位置)に戻せることも見出した。このように2炭素が6員環部分の回転に伴って移動するメリーゴーランド反応へと展開することで、錯体 **6, 7, 10, 11** が平衡にあり、これを利用して炭素原子が有機分子内を連続して移動しているということを明らかにしたので、これについて第一章で述べる。



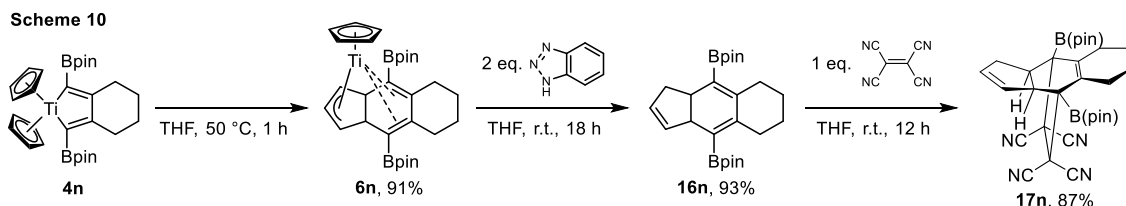
第二章 炭素原子が出発地点にある錯体(錯体 **6**)の単離・構造解析

錯体 **6** は炭素原子移動反応の出発地点にあたる重要な化合物であるにもかかわらず、上述したように単離や NMR での確認がなされていなかった。本研究ではチタナシクロペンタジエン **4** の置換基を変えて反応を調べたところ、5 員環を側環に持つ錯体 **4e** から錯体 **6e** が得られることを見出したので、これについて第二章で述べる(Scheme 9)。



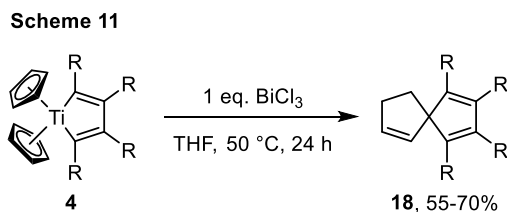
第三章 置換基に Bpin 基を持つ錯体 **6** の合成・誘導体化・構造解析

最も遠い錯体 **11** の地点まで炭素を移動させることができる 6 員環を側環に用いて、錯体 **6** の合成を検討したところ、Bpin 基を持つ錯体 **4n** から錯体 **6n** が得られることを見出した(Scheme 10)。錯体 **6n** の構造は、錯体 **6n** から取り出した有機分子 **16n** にテトラシアノエチレンを付加させた化合物 **17n** を X 線で構造解析することにより確認された。研究の詳細を第三章で述べる。



第四章 チタン上での Cp 環とジエン部位のカップリングによるスピロ骨格の構築

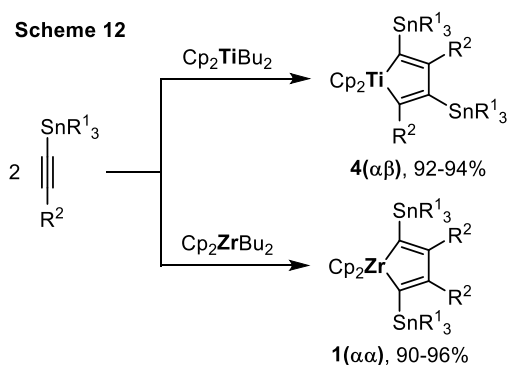
チタナシクロペンタジエン **4** における Cp 環とジエン部位のカップリング反応は、上述のように 5 員環と 6 員環が縮合したジヒドロインデン骨格を与える。本研究では錯体 **4** に塩化ビスマスを作用させると 5 員環と 5 員環が 1 つの炭素で結合したスピロ化合物 **18** が得られることを見出した(Scheme 11)¹⁵⁾。これは、Scheme 2 に示したジルコナシクロペンタジエン **1** と塩化ビスマスの反応からビスモール **3** が得られるのとは対照的である。



第五章 スタニル基とアルキル基を持つ非対称アルキンの位置選択的二量化反応の開発

—非対称なチタナシクロペンタジエンと対称なジルコナシクロペンタジエンの合成—

非対称なアルキン 2 分子からメタラシクロペンタジエンを合成すると、いくつかの例外を除いて、置換基の位置が異なるメタラサイクルの混合物($\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\beta$)が得られる。本研究ではスタニル基とアルキル基を持つ非対称アルキンの二量化反応が、チタンとジルコニウムで位置選択性に違いがあることを見出した¹⁶⁾。チタノセンジブチルを用いると非対称なチタナシクロペンタジエン **4**(スタニル基に関して $\alpha\beta$ 異性体)が高い位置選択性で得られるのに対し、ジルコノセンジブチルを用いると対称なジルコナシクロペンタジエン **1**(スタニル基に関して $\alpha\alpha$ 異性体)が高い選択性で得られることを明らかにした(Scheme 12)。



本博士論文では、表題にある「炭素原子が有機分子内を連続して移動する反応」に関する研究について中心に述べる。

List of publications

- (1) Bando, M.; Nakajima, K.; Song, Z.; Takahashi, T. *Organometallics* **2019**, *38*, 731–734.
 - (2) Bando, M.; Mizukami, Y.; Nakajima, K.; Song, Z.; Takahashi, T. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 16408–16411.
 - (3) Bando, M.; Nakajima, K.; Song, Z.; Takahashi, T. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 13912–13915.
- Two articles are in preparation.

本論

第一章

炭素原子が有機分子内を連続して移動する反応の発見

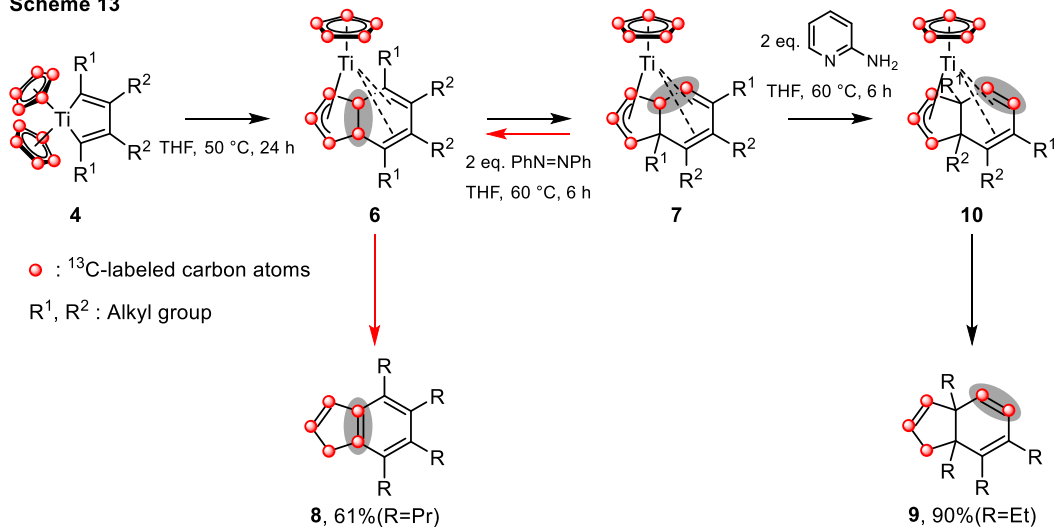
ーメリーゴーランド反応への展開ー

先行研究をまとめた Scheme 13 において、ジエン部位とカップリングした Cp 環の炭素の位置を比較すると、2 炭素が錯体 **6**、錯体 **7**、錯体 **10** と 6 員環部分を移動していることがわかる。本研究では、この反応が実際に図のように炭素原子が連続して移動していく反応なのかどうか、もしそうであるならばどのような原理に基づき炭素原子は移動しているのかを明らかにすることを目的にした。そこでまず、この炭素が移動していく反応をどのように理解し説明するのが適切なのかを考えた。そして、次に示す 2 つの原理に基づいて実は炭素が移動しているのではないかという考えに至った。

①炭素の位置が異なる化合物が平衡にある場合、その中で熱力学的に最も安定な化合物の位置に炭素が移動する。

②非可逆な経路で化合物が平衡状態から外れると、外れた化合物の位置に炭素が移動する。

Scheme 13

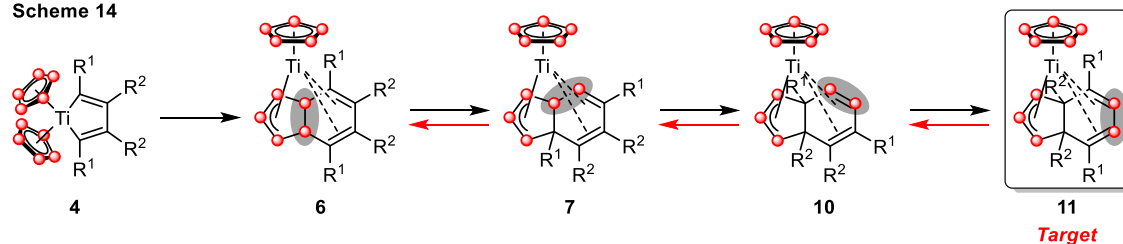


この 2 つの原理を基に先行研究の結果を見直してみる。まず原理①を基に錯体 **7** の生成について考えると、「平衡にある錯体 **6** と錯体 **7** の中で錯体 **7** の方がより熱力学的に安定な化

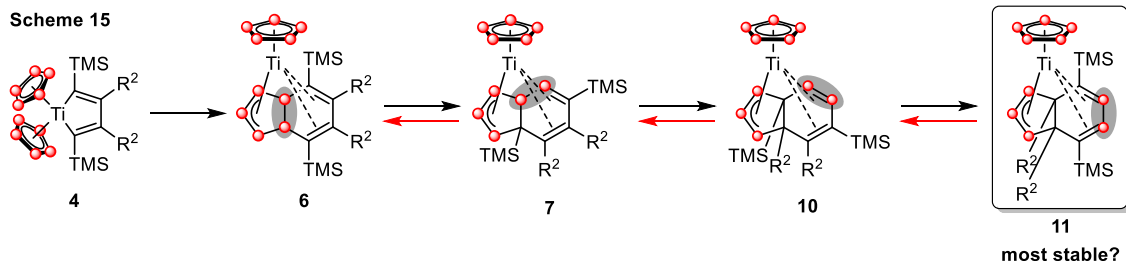
化合物となるため、錯体 **4** を加熱すると錯体 **7** が生成し錯体 **7** の位置に 2 炭素が移動した」と理解することができる。次に原理②を基にアゾベンゼンの反応を考えてみる。「アゾベンゼンによる錯体 **6** の橋頭位の水素の引き抜きという非可逆な経路で錯体 **6** と錯体 **7** の平衡から錯体 **6** が除かれた(消費された)ことにより、錯体 **7** から錯体 **6** への変換が誘導され 2 炭素がインデン **8** の位置に移動した」と解釈することができる。アミノピリジンの反応も同様に原理②をもとに説明することが可能である。「錯体 **6**, **7** 間と同様に錯体 **7**, **10** 間も平衡にあるとすれば、錯体 **10** のプロトン化という非可逆な経路で錯体 **7** と錯体 **10** の平衡から錯体 **10** が除かれた(消費された)ことにより、錯体 **7** から錯体 **10** への変換が誘導され 2 炭素がジヒドロインデン **9** の位置に移動した」と考えられる。このように、この 2 つの原理を基にこれまでに報告されている反応を捉え直してみるとその結果を体系的に説明することができる。

そこで本研究では、この原理に基づいて本当に炭素原子が移動しているのかどうかを確認するため、この原理を実際に使って新しい地点、すなわち出発地点から最も離れた錯体 **11** の地点にまで 2 炭素を移動させることができるかどうか検証を行うことにした(Scheme 14)。すなわち、まず原理①に基づき、錯体 **6**, **7**, **10**, **11** の中で錯体 **11** が熱力学的に最も安定となるよう分子設計を行うことによって、2 炭素を最も遠い地点に移動させることができるかどうか検証を行う。実際に炭素原子を移動させることができたなら、原理①を実証したことになるだろう。錯体 **11** を単離することができたなら、次に原理②を用いて、すなわち非可逆な経路で錯体 **6** を錯体 **6**, **7**, **10**, **11** の平衡から外すことによって、最も遠い錯体 **11** の地点にある 2 炭素を出発地点に戻せるか検証を行う。実際に戻すことができたなら、原理②も実証したことになるだろう。したがって、これまで確認されていなかった錯体 **11** の合成が 2 つの原理の検証において重要な意味を持つと考え、錯体 **11** の合成に着手した。

Scheme 14



錯体 **11** の合成にあたりチタン錯体がもつ置換基に着目した。錯体 **6**, **7**, **10**, **11** の構造は置換基の位置に違いがあるので、用いる置換基の種類とその位置により錯体の安定性が変化すると推測される。筆者は錯体の安定性を左右する因子に、「 α 炭素上の置換基の電子的性質」、「橋頭位の置換基の嵩高さ」、「ジエン部位の置換基の数」の3つが重要と推定し、これらを考え合わせると置換基 R^1 に TMS 基を用いた場合に錯体 **11** が最も安定な錯体になるのではないかと考えた(Scheme 15)。



TMS 基には隣接する原子の負電荷を超共役により安定化する効果がある。置換基 R^1 に TMS 基を用いると、錯体 **6**, **11** ではチタンと結合した部分負電荷をもつ炭素の隣に TMS 基が位置するため、錯体 **6**, **11** は安定化される。一方、錯体 **7**, **10** は立体的に混みあった橋頭位に、嵩高い TMS 基を持つことになるので、立体反発により不安定化されることが予想される。錯体 **6** と **11** を比較すると、錯体 **11** のジエン部位は二置換で、錯体 **6** の四置換よりもチタンに強く配位できると考えられるため、錯体 **11** が錯体 **6**, **7**, **10**, **11** の中で最も安定になると推測した。そこで、置換基 R^1 に TMS 基を持つ錯体 **4** を用いて錯体 **11** の合成を検討し、原理の検証を行うこととした。

出発物質である TMS 基を持つ錯体 **4** には、錯体 **4a** と錯体 **4b** を用意した(Scheme 16)。これは、後々 X 線 で生成物の構造を決定することを考慮し、置換基には rigid で溶解性の低いものが適すると考えたからである。また、環構造を持つものと持たないもので反応に違いが生じる可能性も考え、錯体 **4a** と錯体 **4b** を用いて反応を行うことにした。錯体 **4a** と錯体 **4b** は、チタノセンジクロリド **12** を還元して、1 当量のジインあるいは 2 当量のアルキンを経過的に環化付加させることで調製した。カラムクロマトグラフィーと再結晶による精製を行い、錯体 **4a** と錯体 **4b** をそれぞれ 53%、23%の収率で単離した。錯体 **4b** は単結晶 X 線構造解析により構造決定した。Figure 1 をみると、チタンが結合した α 炭素上に(置換基 R^1 に)TMS 基があることを確認することができる。

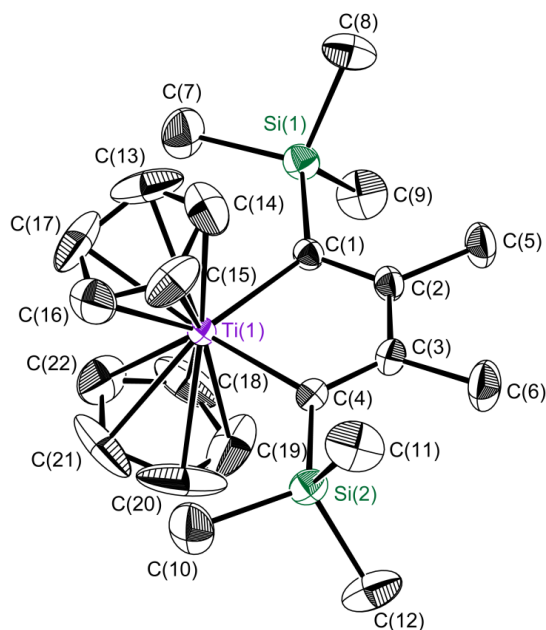
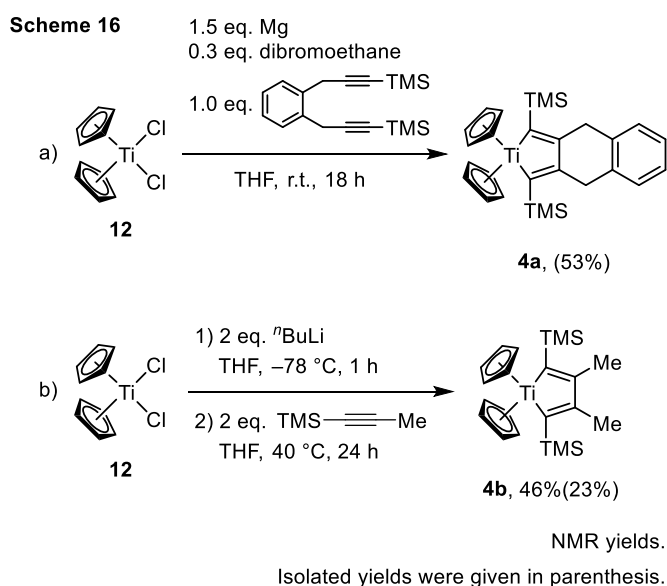
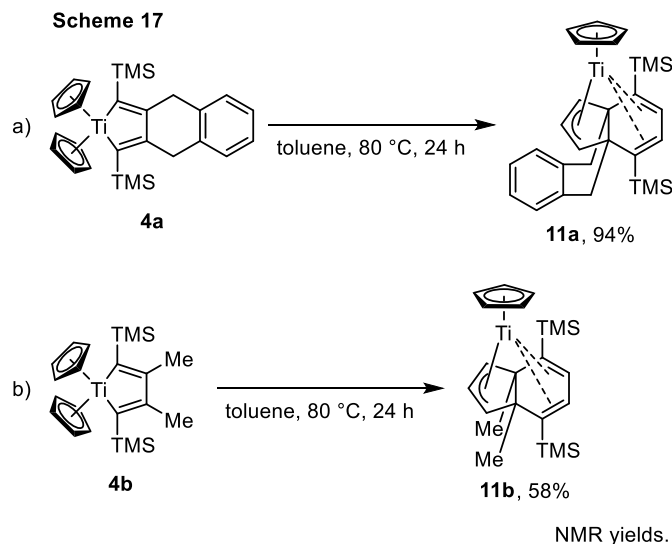


Figure 1. Molecular structure of complex **4b**. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

そこで、この単離した錯体 **4a**, **4b** を用いて、次に Cp 環のカップリング反応を行った (Scheme 17)。錯体 **4a** と錯体 **4b** をそれぞれトルエン中 80 °C で 24 時間加熱すると、期待したとおり錯体 **11a** と錯体 **11b** が生成し、それぞれ 94%, 58% の NMR 収率で得られた。



錯体 **11** の分子構造を確認するため、単結晶の作製を行った。錯体 **11a** を少量のトルエンに溶解し-30 °C で静置すると、錯体 **11a** の黒緑色の針状結晶が得られた。Figure 2 に錯体 **11a** の X 線結晶構造解析の結果を示す。置換基の位置から目的とする最も遠い地点に 2 炭素が移動した錯体 **11** が得られたことが確認できる。

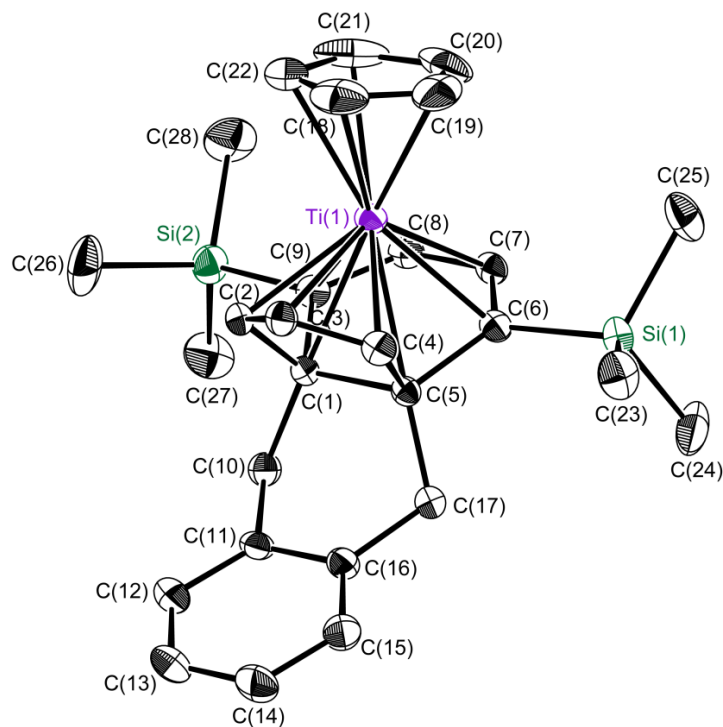
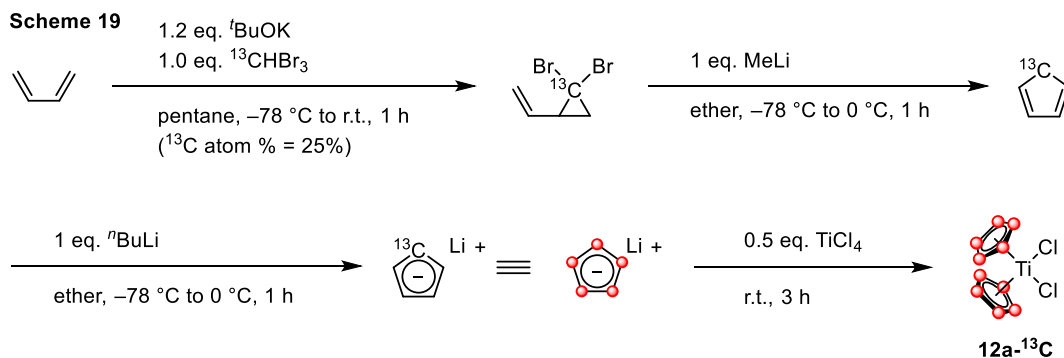
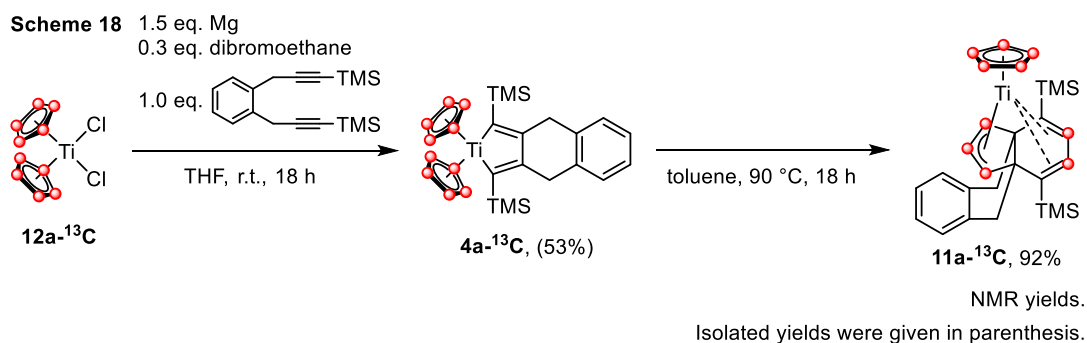


Figure 2. Molecular structure of complex **11a**. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

2 炭素が最も遠い地点に移動したことを NMR でも確認するため、Cp 環の炭素を ^{13}C で標識したチタノセンジクロリド **12a- ^{13}C** を用いてチタナシクロペンタジエン **4a- ^{13}C** を調製し、Cp 環のカップリング反応を行った(Scheme 18)。 ^{13}C で標識されたチタノセン **12a- ^{13}C** は当研究室が以前開発した手法により合成した(Scheme 19)¹⁷。単離した錯体 **4a- ^{13}C** を加熱すると、期待どおり出発地点から最も離れた地点にある 2 炭素が ^{13}C で標識された錯体 **11a- ^{13}C** を得ることができた。



J. Am. Chem. Soc. **2003**, 125, 9568.

得られた錯体 **11a- ^{13}C** とラベル化されていない錯体 **11a** の ^{13}C NMR チャートを Figure 3 に示す。それぞれの ^{13}C NMR チャートを比較すると、a, b, c, d のシグナルを与える炭素が ^{13}C でラベル化されていることがわかる。それぞれのシグナルを帰属すると、炭素 c がジヒドロインデニル配位子のオレフィンの 2 炭素に対応するので、2 炭素が出発地点から最も離れた地点に移動したことが裏付けられた。

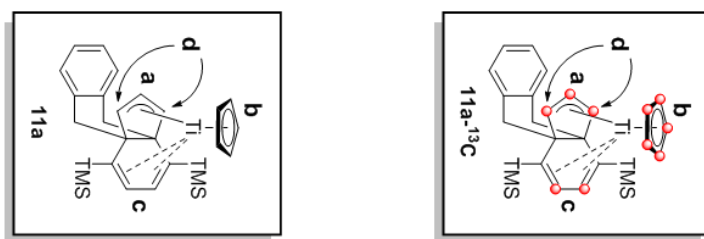
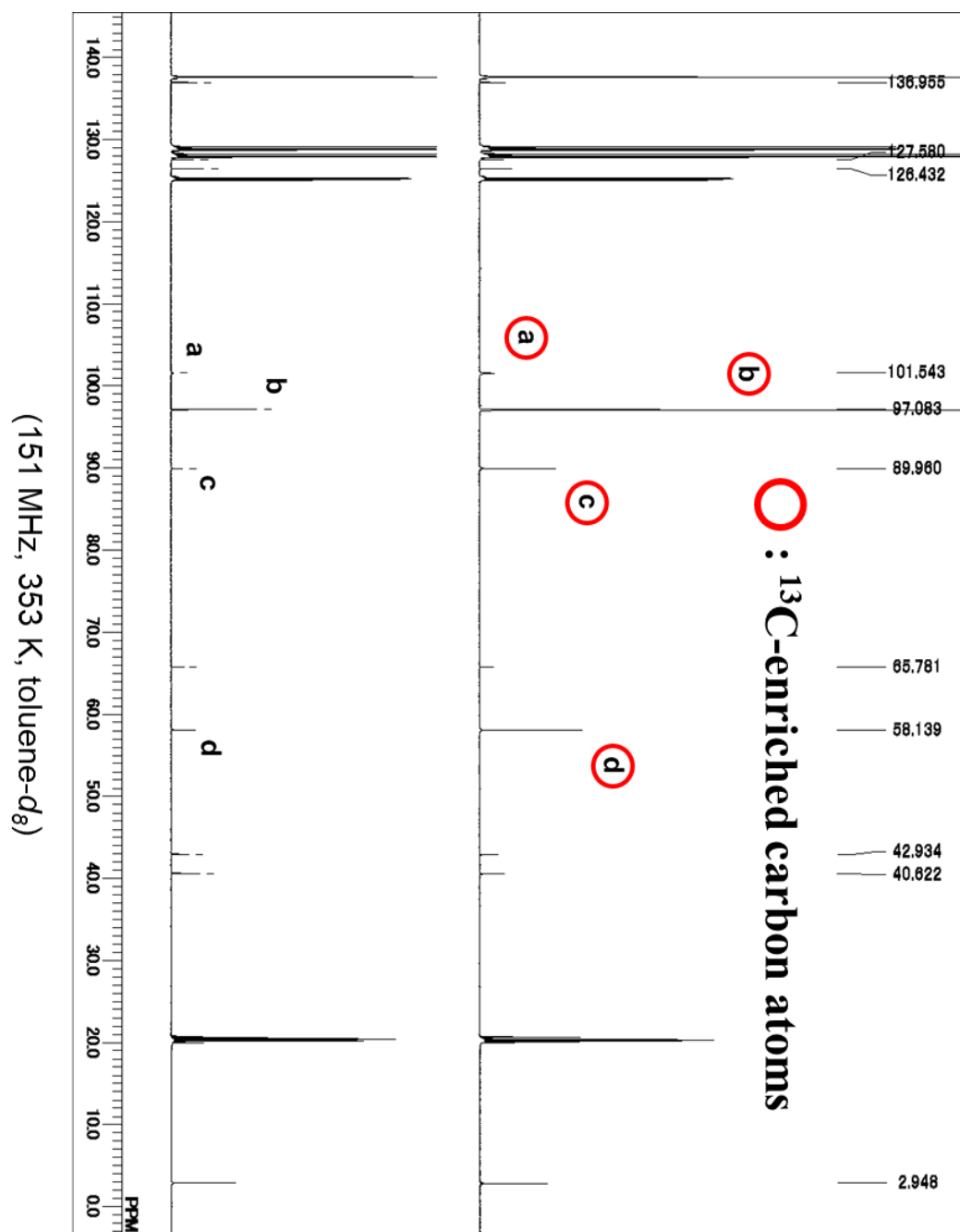
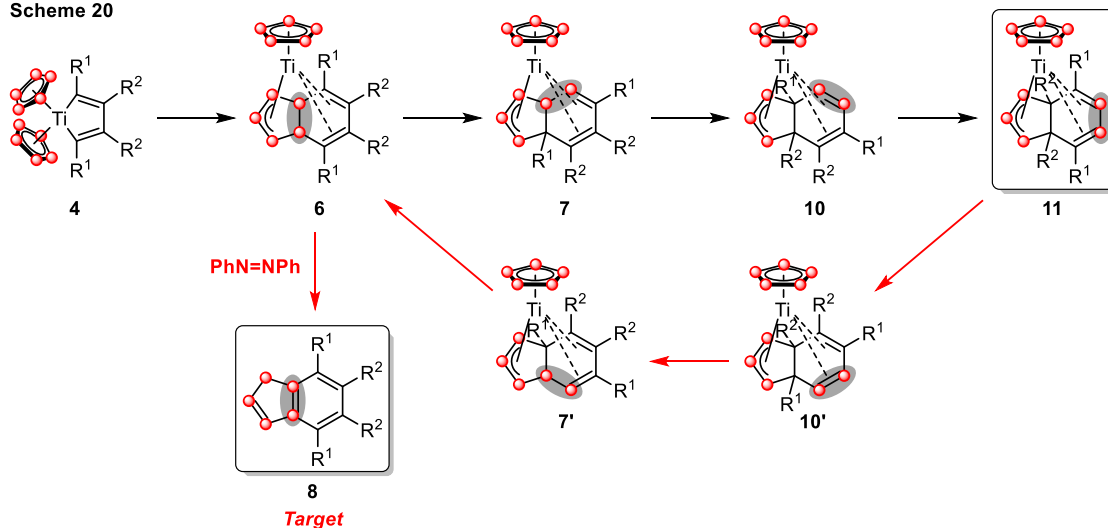


Figure 3. Comparison of ^{13}C NMR Spectra of $11\text{a-}^{13}\text{C}$ and 11a .

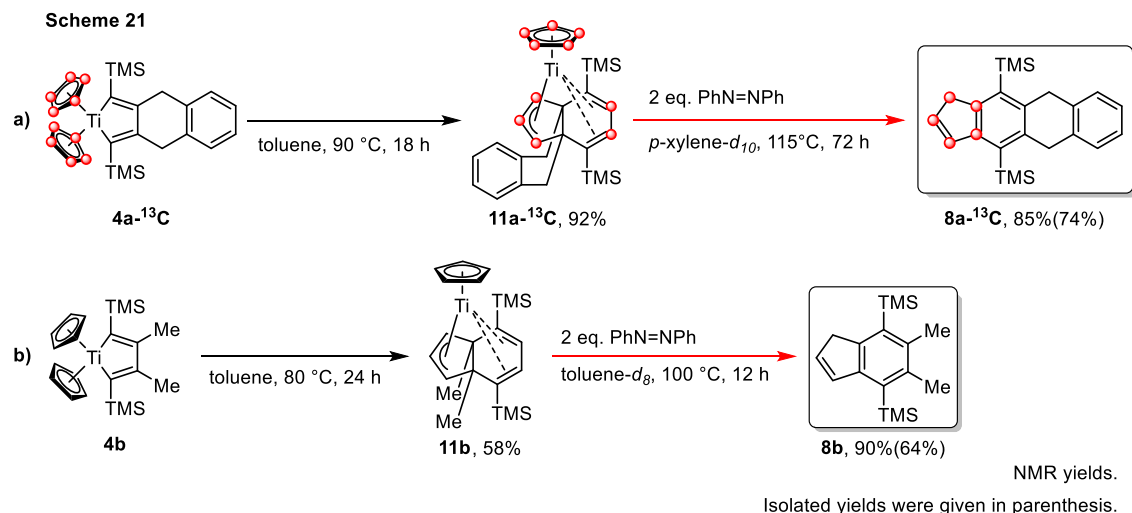
ここまでの結果をまとめる。錯体 **6**, **7**, **10**, **11** の中で錯体 **11** が熱力学的に最も安定な化合物となるよう置換基 R^1 に TMS 基を用いることにより、出発地点から最も離れた地点に 2 炭素を移動させることに成功した。これにより、本反応が Scheme 20 のように炭素原子が連続して移動していく反応であること、また原理①に基づいて炭素原子を動かせるということを実証することができた。そこで次に、この最も離れた地点にある 2 炭素を出発地点に戻し、全ての錯体の間の変換が可逆であることを確認することにした。しかし、上述の結果より錯体 **6** は錯体 **11** よりも不安定であることがわかっているので、錯体 **11** から錯体 **6** をチタン錯体として得ることはできない。そこで、上述の原理②を用いて、すなわち、非可逆な経路で錯体 **6** を平衡から除く(消費する)ことにより、錯体 **11** から錯体 **6** への変換を誘導することを考えた。

Scheme 20



先行研究より、アゾベンゼンが錯体 **6** の橋頭位にある 2 つの水素を引き抜いてインデン **8** を与え、自身はジフェニルヒドラジンになることが明らかにされている。錯体 **6**, **7**, **10**, **11** の構造を見ると、橋頭位に 2 つ水素を持つ錯体は錯体 **6** だけなので、アゾベンゼンを用いた反応を行えば、錯体 **6** だけが消費されて錯体 **11** → **10** → **7** → **6** → インデン **8** へと 2 炭素を出発地点に戻ることができるのではないかと考えた。

そこで、単離した錯体 **11a-¹³C** と錯体 **11b** をそれぞれアゾベンゼンと反応させたところ、予想したとおりインデン **8a-¹³C** とインデン **8b** が生成し、それぞれが 85%、90% の NMR 収率で得られた(Scheme 21)。



インデン **8b** の分子構造は単結晶 X 線構造解析により決定することができた(Figure 4)。置換基の位置から 2 炭素が出発地点に戻りインデンが生成したことがわかる。

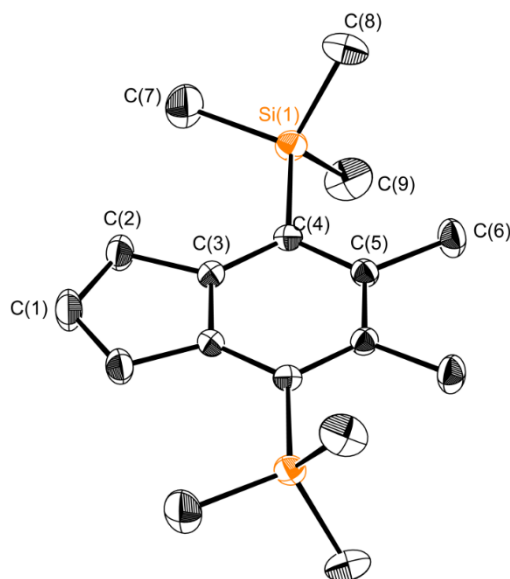
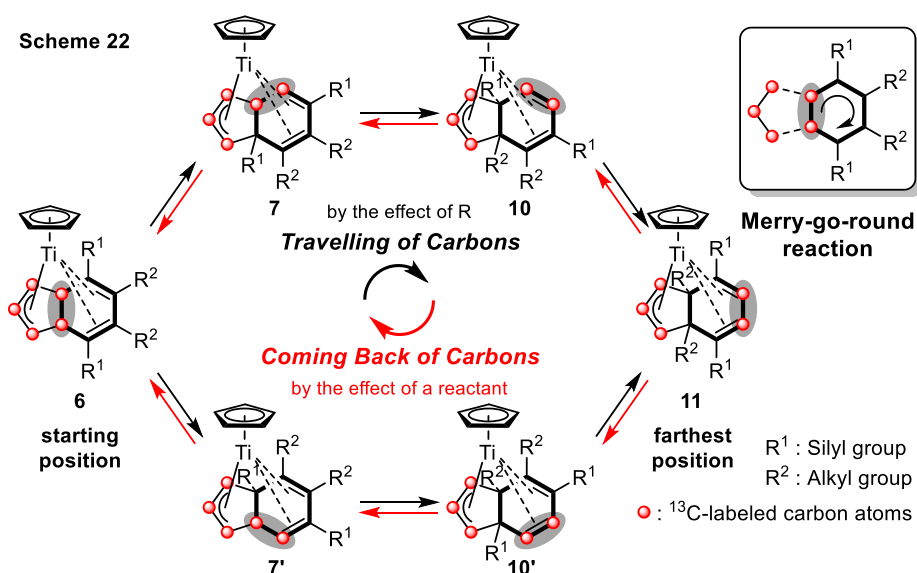


Figure 4. Molecular structure of indene derivative **8b**. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

2 炭素が出発地点に戻ったことは ¹³C ラベル化実験からも確認することができた。インデン **8a-¹³C** とラベル化されていないインデン **8a** の ¹³C NMR チャートの比較から、2 炭素が出発地点に戻ってインデン **8a** の 5 員環を構成していることが明らかになった。これにより、全ての錯体が平衡にあり、非可逆な経路で錯体を平衡から外すと炭素原子を最安定の錯体から別の錯体の位置に移動させることができるという原理②を実証することができた。

以上、本研究をまとめると、私は炭素原子が有機分子内を移動する仕組みとして平衡系を用いた 2 つの原理を提案し、それを実際に使って炭素を新しい地点に移動させることができるかどうか実験による検証を行った。その結果、炭素原子が出発地点から最も離れた地点に一度移動し、最終的に元の位置に戻る反応を見出し、提案した原理を支持する結果が得られた。これにより、炭素の位置が異なる化合物が平衡にある場合、それを利用することで炭素原子が有機分子内を連続して移動するという新しい現象が起こることを見出すことができた。

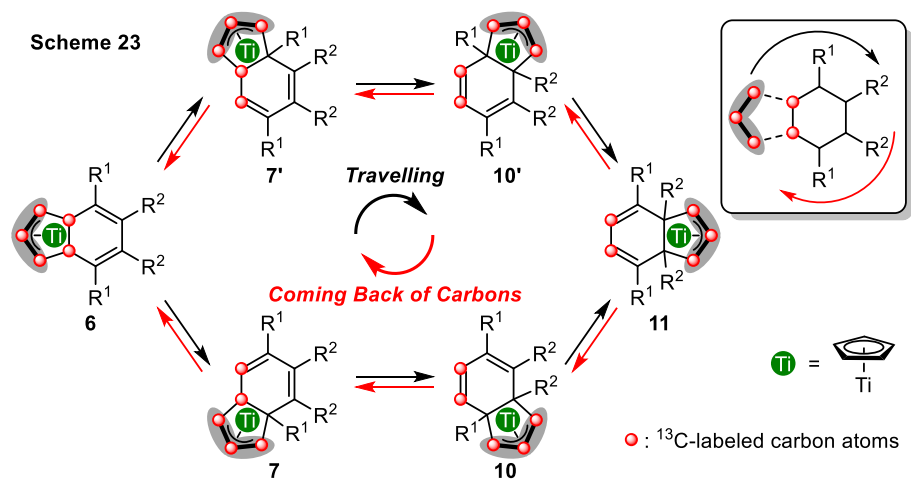
本研究と先行研究の結果を Scheme 22 と Scheme 23 にまとめた*。本反応は、錯体 **6**, **7**, **10**, **11** の 5 員環の 3 炭素を固定して分子構造を描くと、Scheme 22 のようにジヒドロインデニル分子の 6 員環がメリーゴーランドのように回転し、それに伴い 2 炭素が移動する反応となる。



5 員環の 3 炭素を固定して分子構造を描くと

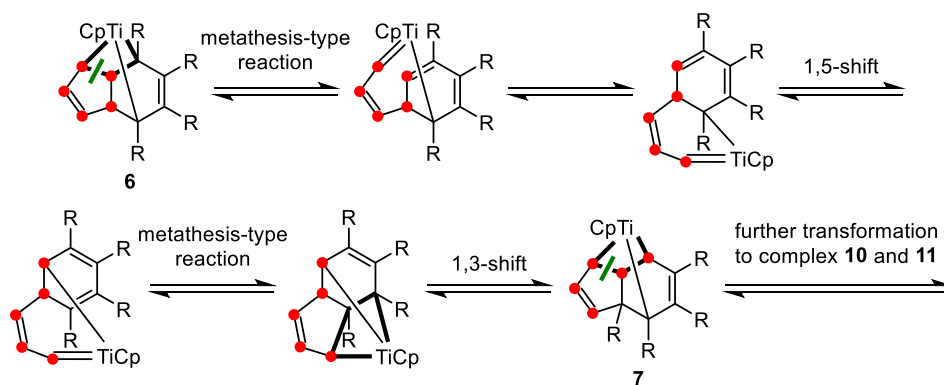
6 員環の回転に伴い 2 炭素が移動する

一方、錯体 **6, 7, 10, 11** の 6 員環を固定して分子構造を描くと、Scheme 23 のように 6 員環の周りを 3 炭素が移動する反応と見ることもできる。



6 員環を固定して分子構造を描くと
6 員環の周りを 3 炭素が移動する

* 当研究室は、錯体 **6** から錯体 **7** の反応のメカニズムとして以下のようなチタン上でのメタセシス様の反応を鍵とした反応機構を提案している¹²⁾。



この反応機構を支持する直接的な証拠（例えばチタンカルベン種の単離・構造解析、NMRでの観測等の証拠）を得ることには成功していないものの、この反応機構の繰り返しにより錯体 **10** と錯体 **11** の生成及びその他の実験結果を説明することができる。

第二章

炭素原子が出発地点にある錯体の単離・構造解析

先行研究と本研究の結果をまとめると、Scheme 24 に示すように錯体 **4**、錯体 **7**、錯体 **11** は X 線結晶構造解析により構造が決定されており、錯体 **10** はプロトン化・重水素化により錯体の存在が確認されている。しかしながら、錯体 **6** は炭素原子移動反応の出発地点にあたる重要な化合物であるにもかかわらず、序論で述べたように単離や NMR での確認がなされていない。そこで本研究ではチタンを含む錯体 **6** の単離・構造解析を目指した。

錯体 **6** を得る方法には、①錯体 **6**, **7**, **10**, **11** の中で錯体 **6** を熱力学的に最も安定な化合物にする、②錯体 **6** から錯体 **7** に変換されないよう反応障壁を高くする、という主に 2 つの方法が考えられる。まず、①の方法により錯体 **6** を得ることを考えてみる。第一章で述べたとおり錯体の安定性を左右する因子には、「 α 炭素上の置換基の電子的性質」、「橋頭位の置換基の高さ」、「ジエン部位の置換基の数」が挙げられる。「ジエン部位の置換基の数」を考えると、錯体 **6** は四置換、錯体 **7** は三置換、錯体 **10** と錯体 **11** は二置換であり、錯体 **6** の置換基の数が最も多い。したがって、錯体 **6** のジエン部位は Cp 環との立体反発によりチタンに強く配位できないと考えられるため、「ジエン部位の置換基の数」だけを考えると錯体 **6** が最も不安定になると推測される。また、錯体 **6** は「 α 炭素上の置換基」が錯体 **11** と同じであるため、錯体 **11** との安定性の差を縮めることは難しい。この 2 点から、錯体 **6** を最も安定な化合物にするという①の方法により錯体 **6** を得ることは容易ではないとわかる。

そこで上述の②の方法、すなわち錯体 **6** から錯体 **7** に変換されないよう反応障壁を高くするという方針のもと、錯体 **6** を合成することにした。本反応が 6 員環の回転に伴い置換基が移動する反応であることを踏まえると、置換基が遷移状態において反応障壁の大きさを決める重要なパラメータとなっていることが推定される。本研究では、置換基 R^2 の種類により炭素原子の移動先に変化が見られるかどうか調べていたところ、錯体 **6** を与える反応を見出すことができたので、以下にその詳細を述べる。

Scheme 24

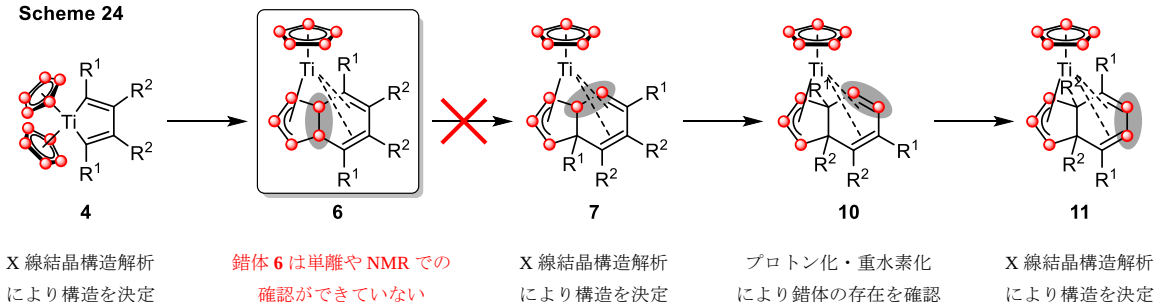
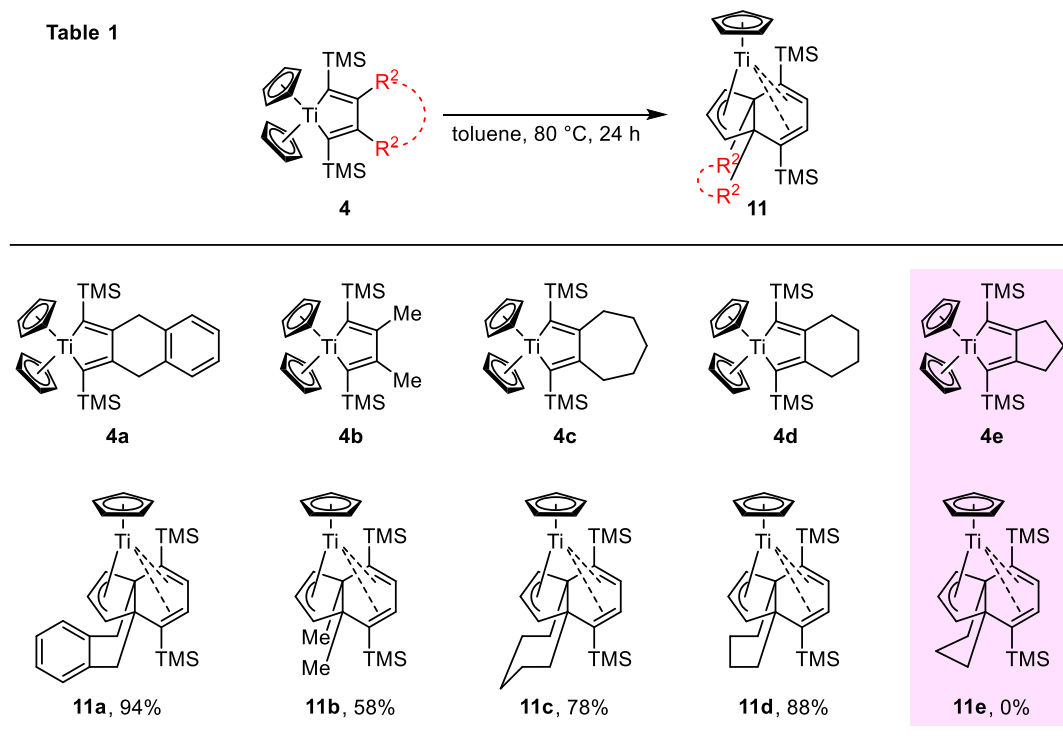


Table 1 には、置換基 R^2 の構造が異なる錯体 **4** の Cp 環のカップリング反応についてまとめた。錯体 **4a-4e** における Cp 環のカップリング反応は、70 °C まではほとんど起こらず、どの錯体も 80 °C から進行した。第一章で述べた錯体 **4a, 4b** に加えて、7 員環を側環に持つ錯体 **4c**、6 員環を側環に持つ錯体 **5d** は、2 炭素が最も遠い地点に移動した錯体 **11** を良好な収率で与えた。一方、より環のサイズが小さい、5 員環を側鎖に持つ錯体 **4e** を用いて反応を行ったところ、驚くべきことに錯体 **11e** が全く生成しないということがわかった。

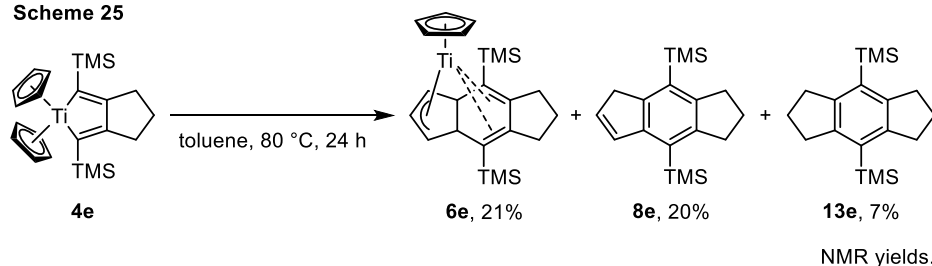
Table 1



NMR yields

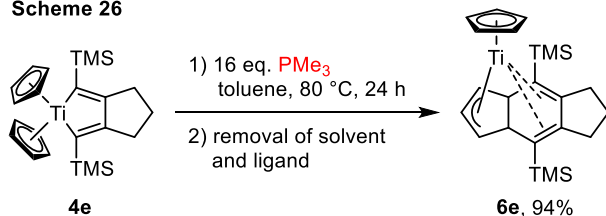
そこで、錯体 **4e** を用いた反応の生成物を詳細に調べたところ、目的とする錯体 **6e** が 21% と低収率ではあるが生成していることがわかった(Scheme 25)。また同時に有機化合物 **8e** および **13e** がそれぞれ 20%, 7%の収率で得られた。生成物の構造を確認すると、どれも Cp 環とジエン部位がカップリングしただけで置換基の位置が変わっていなかったため、本反応では錯体 **6e** が主生成物となっていると推測された。したがって、化合物 **8e** と **13e** の副生を抑えることが錯体 **6e** の収率の改善につながると考え、次に化合物 **8e** と **13e** がどのようにして生成したのかを考察した。

Scheme 25



化合物 **8e** と **13e** の構造を見ると、6 員環の部分が芳香族化している。これは、錯体 **6e** においてβ位の水素(橋頭位の水素)の脱離反応が進行し、副次的に化合物 **8e** と **13e** が生成した可能性を示している。そこで、この副反応を抑えるため種々の配位子存在下反応を行い、反応条件の検討を行った。その結果、16 当量の PMe_3 存在下、錯体 **6e** が 94%の NMR 収率で得られることを見出した(Scheme 26)。用いた配位子は溶媒とともに留去されたため、錯体 **6e** は単一の化合物として得られた。これは、 PMe_3 が錯体 **6e** に配位するものの、容易に解離してしまうためだと考えられる。

Scheme 26



錯体 **6e** は、室温下であれば配位子がなくとも安定に存在することができた。だが、80 °C の加熱条件下では配位子がない場合、徐々に分解し有機化合物 **8e** および **13e** を Scheme 25 と同程度の比で与えた。

錯体 **6e** の分子構造を確認するため、単結晶の作成を検討した。トルエン中で -30°C 、3 日間静置したところ、錯体 **6e** が黒緑色の針状結晶として得られた。錯体 **6e** の単結晶 X 線構造解析の結果を示す(Figure 5)。置換基の位置から、2 炭素が出発地点にある錯体 **6** であることが確認できる。

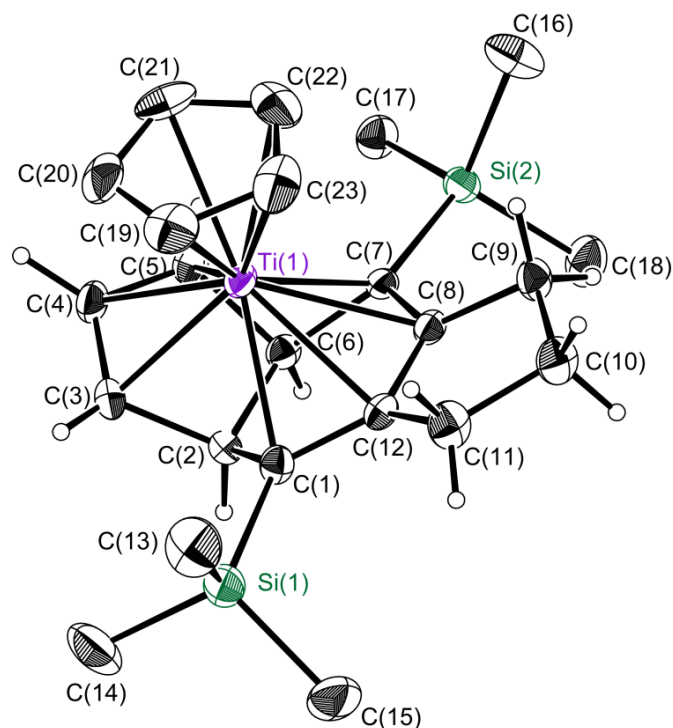


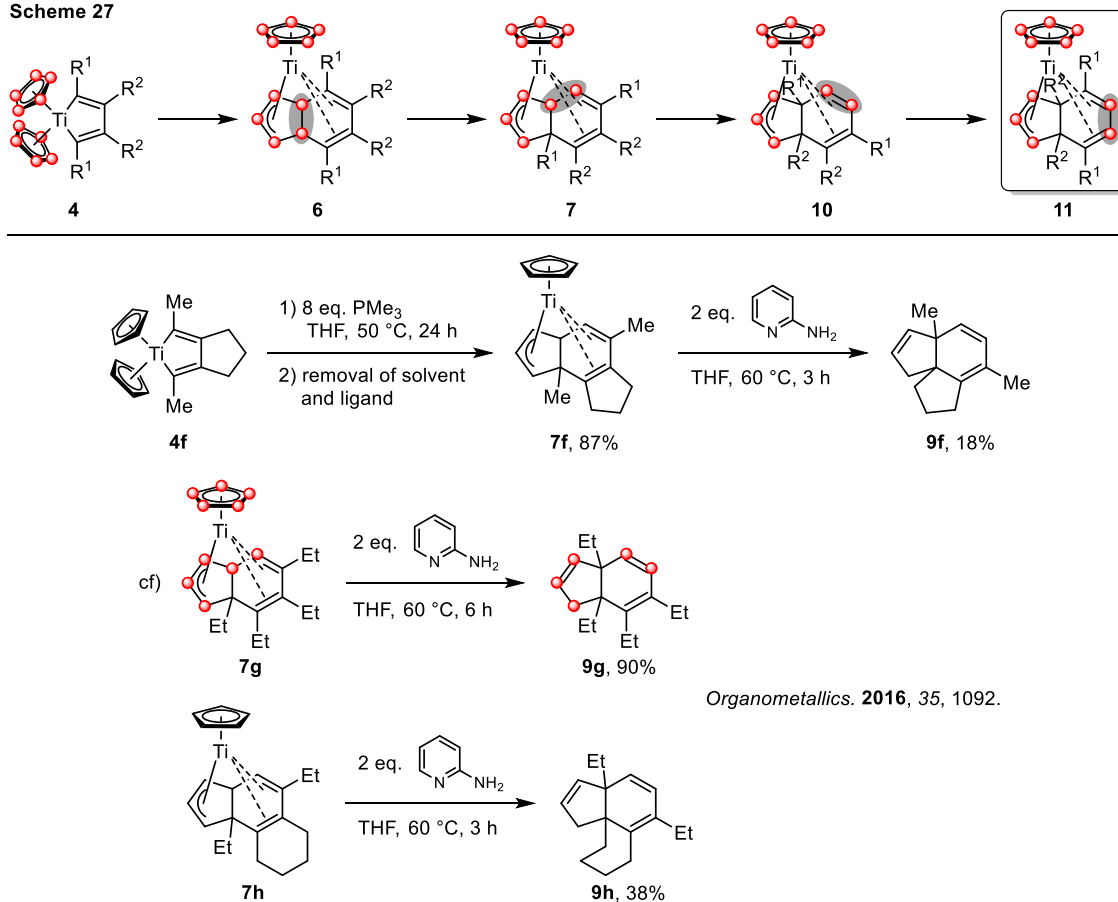
Figure 5. Molecular structure of complex **6e**. Hydrogen atoms of a Cp ligand and two TMS groups are omitted for clarity.

上述の結果から、TMS 基と五員環側鎖を持つ錯体 **4e** から錯体 **6e** が得られることはわかったが、なぜ 5 員環を側環に用いると錯体 **6e** が得られるのかは明らかになっていない。そこで次に、5 員環側鎖が炭素原子移動反応に与える影響について知見を得るため、アルキル置換基で 5 員環を側環に持つ錯体 **4f** を用いた反応を行い、炭素がどの地点まで移動するか調べることにした。

錯体 **4f** を加熱すると、錯体 **7f** が主生成物として得られることがわかった(Scheme 27)。ここまでは先行研究の結果と同様である。しかし、その先の錯体 **7f** とアミノピリジンの反応は、化合物 **9f** を与えるものの、その収率は 18%にとどまった。これは、先行研究の化合物 **9g** が 90%、6 員環を側鎖に持つ化合物 **9h** が 38%という収率に比べて低い値であり、5 員環側鎖によって錯体 **7** から錯体 **10** への変換が進行しにくくなることを示している。その理由は、おそらく錯体 **10** において置換基 R^2 が小さい 5 員環であると橋頭位における環歪みが大きくなり、反応障壁が高くなってしまったためだと考えられる。

これらの結果を踏まえると、錯体 **4e** から錯体 **11e** が生成しなかったのは(Table 1)、TMS 基と 5 員環側鎖の組み合わせによって最安定な錯体 **11** に至る過程の障壁が高くなり、それを乗り越えることができなくなったためだと考えられる。その結果、錯体 **11** と同様に TMS 基によって安定化される錯体 **6** が、次に安定な化合物となり生成したと考えられる。

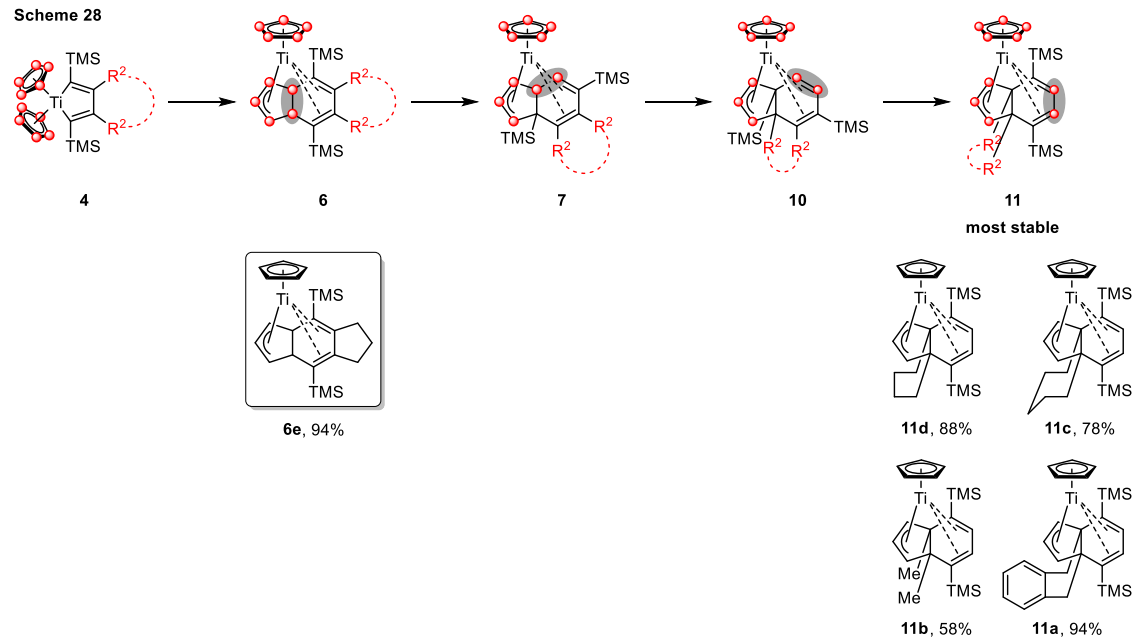
Scheme 27



Organometallics. **2016**, 35, 1092.

以上をまとめる。本研究では TMS 基を持つ錯体 **4** の置換基 R^2 の構造を変えて反応を行い、置換基と炭素の移動先との関係を調べた(Scheme 28)。その結果、5 員環を側環に用いた場合に、これまで確認されていなかった錯体 **6e** が得られることを見出した。これは、他の側鎖を用いた場合に錯体 **11** が得られるのとは対照的な結果である。この違いが生じる原因を探るため、アルキル置換基で 5 員環を側鎖に持つ錯体 **4f** を用いた反応を行ったところ、錯体 **7** から錯体 **10** の段階が進行しにくくなるという結果が得られた。これを基に考えると、錯体 **4e** から錯体 **6e** が得られたのは、TMS 基に 5 員環側鎖を組み合わせると最安定な錯体 **11** までの過程に乗り越えられない障壁が生じ、次に安定となる錯体 **6** に変換されるためだと考えられる。

Scheme 28

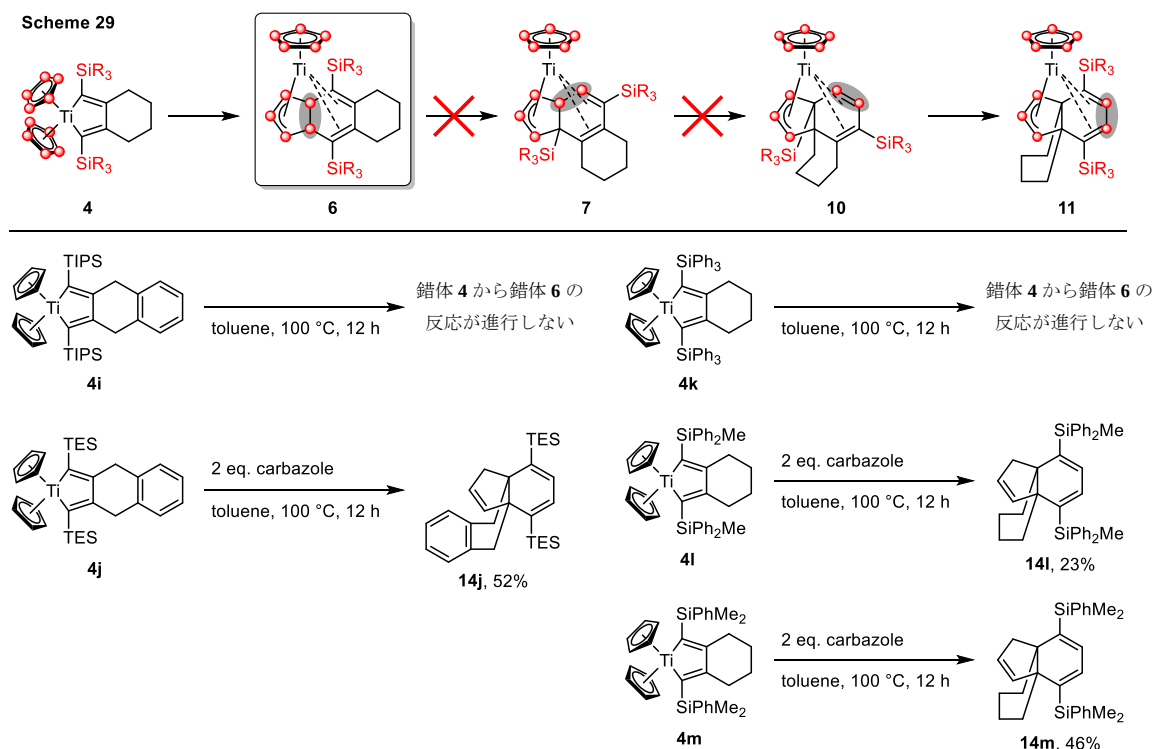


第三章

置換基に Bpin 基を持つ錯体 **3** の合成・誘導体化・構造解析

第二章で置換基が炭素原子移動反応の障壁を変化させ、炭素の移動先を変えることが示された。TMS 基を持つ錯体の側環に 5 員環を用いると、炭素の移動先が変わり錯体 **6** が生成物になる。これは、置換基の 5 員環が最安定な錯体 **11** までの過程に越えることのできない反応障壁をつくり、次に安定となる錯体 **6** に分子が変換されるためだと考えられる。この結果から、用いる置換基によって炭素の移動先が変わるということ、そして置換基によって反応障壁を高くすることが炭素の移動先を変える上で有効な手段になることが示された。

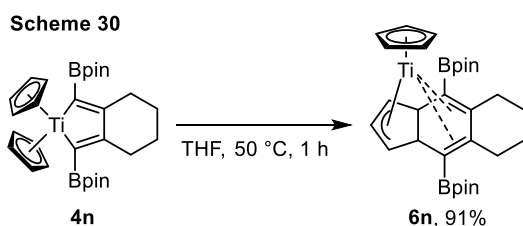
筆者はこのように「どの置換基を用いると、どの錯体が得られるのか」を明らかにすることが炭素原子の移動先を思いのままにコントロールする上で重要になると考え、5 員環の他にどんな置換基が炭素の行き先を変えることができるのかを考えた。そして、第一章で述べたように「嵩高い置換基」が混みあった橋頭位にくると、立体反発により高い反応障壁をつくり炭素の移動先を変えるのではないかと推測した。本研究ではこのような考えのもと、Scheme 29 に示すように、TMS 基よりも嵩高いシリル基を用いて錯体 **7**, **10** の橋頭位における立体反発を大きくすることにより、最安定な錯体 **11** への変換を防ぎ錯体 **6** を得ることができるかどうか検討を行うことにした。立体反発が大きくなり越えられないほどの障壁となれば、生成物は錯体 **6** になるはずなので、反応生成物を調べることで「嵩高い置換基」が炭素の移動先に与える影響を評価できると考えられる。



出発物質である錯体 **4i-4m** の側鎖には、最も遠い錯体 **11** の地点まで炭素が移動できる 6 員環を使用した。まず、TIPS 基を持つ錯体 **4i** を加熱して Cp 環のカップリング反応を行ったところ、驚くべきことに、そもそも錯体 **4** から錯体 **6** の反応が進行しないということが明らかになった。Cp 環が嵩高い TIPS 基に阻まれジエン部位に十分接近することができなかったと考えられる。そこで、Cp 環のカップリング反応を進行させるため、TIPS 基よりも嵩が小さい TES 基を用いて反応を行った。すると、確かに錯体 **4j** では Cp 環のカップリング反応は進行するようになったが、錯体 **7** と錯体 **10** を通り越し最も安定な錯体 **11** まで変換された。錯体 **11** が生成したことは、反応混合物をカルバゾールでプロトン化し、得られた有機化合物 **14j** の構造から確認した。以上の結果から、アルキルシリル基から錯体 **6** を得ることは難しいと判断し、次にフェニルシリル基を使用して炭素の行き先を錯体 **6** に変えられないかさらに検討を行った。トリフェニルシリル基を持つ錯体 **4k** を用いて反応を行ったところ、錯体 **4i** と同様の結果となり、そもそも錯体 **4** から錯体 **6** の反応が進行しないということがわかった。そこで、より嵩の小さいジフェニルメチル基を用いたところ(錯体 **4l** の反応)、今度は錯体 **4j** と同様の結果になり、錯体 **7** と錯体 **10** を通り過ぎて最安定な錯体 **11** に変換され化合物 **14l** が 23%の単離収率で得られた。さらに嵩の小さいフェニルジメチル基を使用すると(錯体 **4m** の反応)、錯体 **11** までより変換されやすくなり、化合物 **14m** が 46%とより高い収率で得られることがわかった。したがって、ケイ素を置換基に用いた反応系では、シリル基の嵩を大きくしすぎると錯体 **4** から錯体 **6** の反応が進行しなくなり、一方シリル基の嵩を小さくすると錯体 **7** と錯体 **10** を通過して最安定な錯体 **11** まで変換されてしまうため、いずれにしても期待した結果は得られないということが判明した。

よって、置換基をケイ素から別の元素に変える必要があるが、その元素には Cp 環がカップリングできるだけのスペースがあり、且つ錯体 **7** や錯体 **10** が生成できないような立体的な嵩高さを作れるものが求められる。筆者はそのような元素としてホウ素、とりわけ Bpin 置換基が適当であると考えた。ホウ素は結合の手が 3 本でケイ素の 4 本より少ないため、Cp 環とカップリングするジエン部位の炭素の周りによりスペースがある。また、ホウ素はピナコールなどの嵩の大きい有機基を結合させることができるので、錯体 **7** や錯体 **10** の橋頭位において立体反発により高い反応障壁をつくることが期待できる。

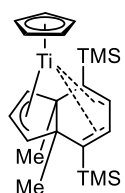
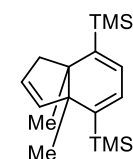
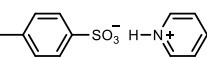
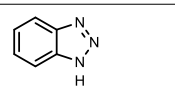
そこで、Scheme 30 に示すように α 炭素上に Bpin 基を持つ錯体 **4n** を調製し、Cp 環のカップリング反応を行った。その結果、期待したとおり錯体 **4n** から錯体 **6n** を得ることができた。



錯体 **6n** の構造を X 線結晶構造解析により決定するため、単結晶の作製を行った。しかしながら、錯体 **6n** から良好な単結晶を得ることはできなかった。そこで、錯体 **6n** からチタンを解離させ、得られた有機化合物を X 線で構造解析することにした。そのために、まず錯体 **6n** からチタンを解離させジヒドロインデンを得る方法を開発することにした。

X 線構造解析により既に構造が同定されている錯体 **11** を用いて、ジヒドロインデニルチタン錯体のアリル位のプロトン化を検討した(Table 2)。まず、錯体 **11b** のトルエン溶液を塩酸で処理したところ、予想に反して目的とするジヒドロインデン **14b** が全く得られないという結果が得られた(entry 1)。そこで、種々のアルコールを用いてプロトン化を行ったところ、メタノールで最も良い結果が得られたが、それでも収率は中程度に留まった(entry 2)。PPTS で処理したところ、目的とする化合物 **14b** に加えて未反応の錯体 **11b** が確認された。NH 基を持つ化合物が温和に錯体 **11b** のプロトン化を行えるのではないかと考え、さらに検討を行ったところ、2 当量のベンゾトリアゾールを用いた際に目的の化合物 **14b** が 96% の収率で得られることを見出した。

Table 2

			
11b		14b	
proton source toluene- <i>d</i> ₈ , r.t., 12 h		11b, rec +	
entry	proton source	11b	14b
1	HCl aq. (excess)	0	trace
2	MeOH (excess)	0	67
3	2 eq. 	32	44
4	2 eq. 	0	96

NMR yields

得られた化合物 **14b** の X 線構造解析の結果を Figure 6 に示す。この図を見ると、錯体 **11b** のジヒドロインデニル分子を、構造を保ったままチタンから脱離させることができたことがわかる。

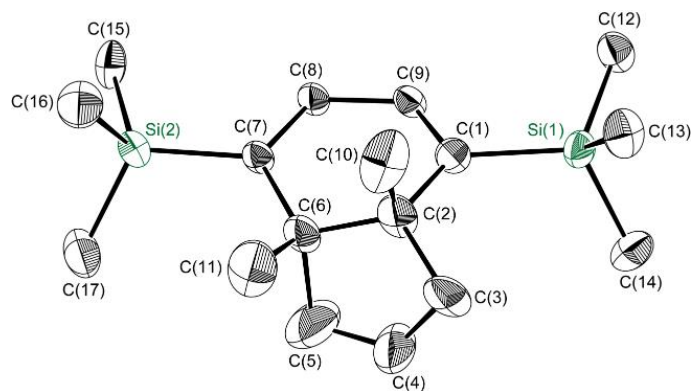
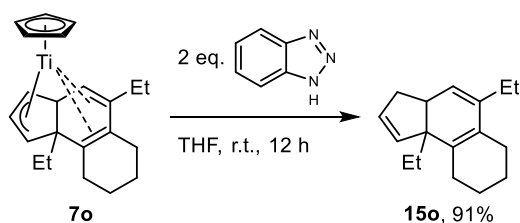


Figure 6. Molecular structure of compound **14b**. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

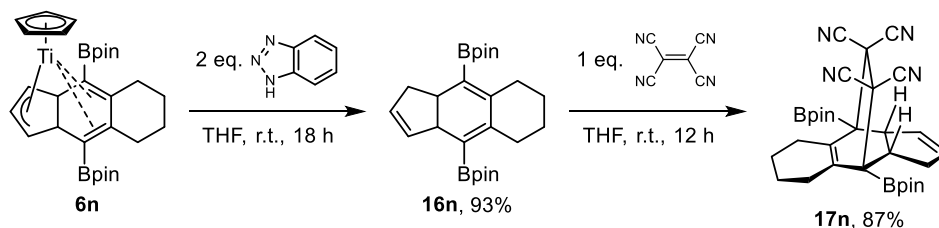
X 線構造解析により構造が決定されている錯体 **7o** も、ベンゾトリアゾールと同様に反応してジヒドロインデン **15o** を与えた (Scheme 31)。これらの結果からベンゾトリアゾールがジヒドロインデニルチタン錯体からチタンを解離させる試薬として有用だと考えられる。

Scheme 31



そこで、Scheme 32 に示すように錯体 **6n** にベンゾトリアゾールの反応を適用したところ、予想したとおりジヒドロインデン **16n** が得られた。しかしながら、化合物 **16n** から X 線構造解析に適した結晶を得ることはできなかった。そこで、化合物 **16n** に当研究室で開発されたテトラシアノエチレン(TCNE)による誘導体化を行うことにした¹⁰⁾。得られたジヒドロインデン **16n** に対し TCNE を作用させたところ、Diels-Alder 反応によりテトラシアノエチレン付加体 **17n** が得られた。

Scheme 32



先行研究からこの種の TCNE 付加体が X 線結晶構造解析に適した結晶を与えることが知られており、付加体 **17n** も良好な単結晶を与えた。付加体 **17n** の X 線構造解析を行ったところ、一方の Bpin 基と 6 員環側鎖の一部にディスオーダーが見られたため、ここでは可能な原子配置のうちのひとつを Figure 7 に示す(実験項には可能な全ての原子配置を示した)。

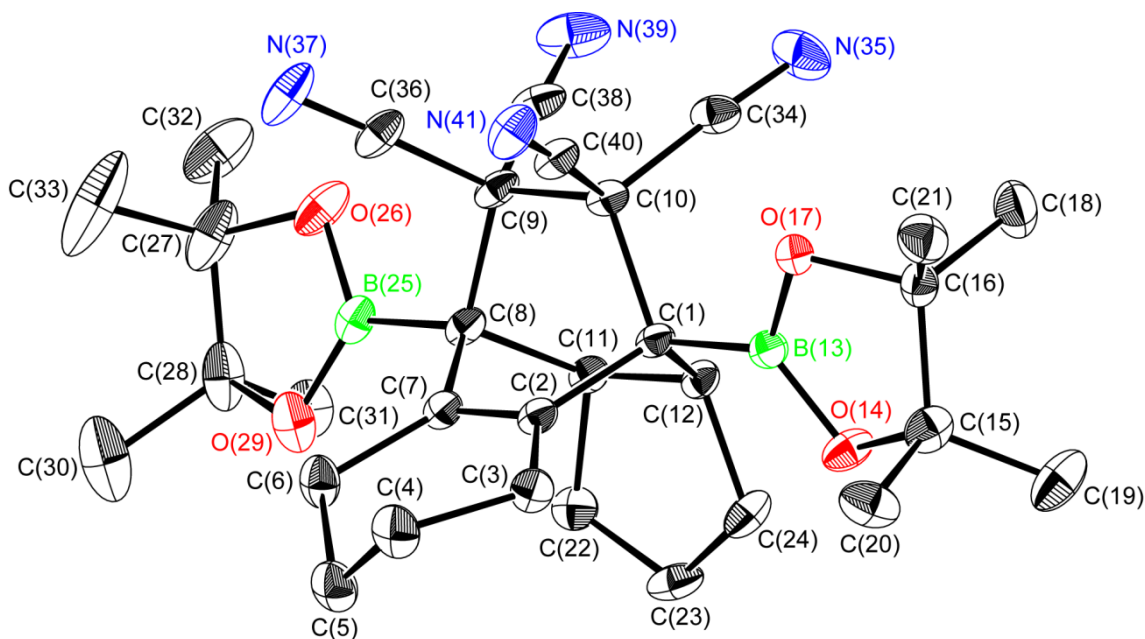


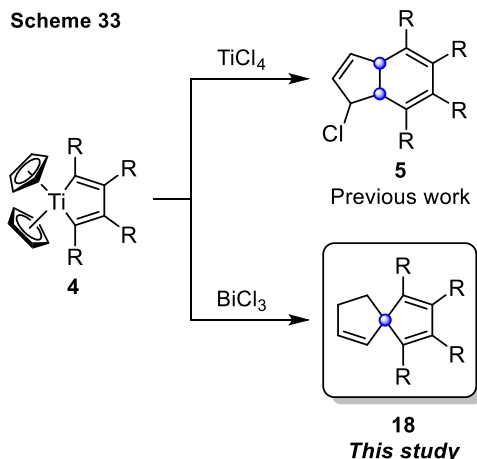
Figure 7. Molecular structure of TCNE adduct **17n**. All hydrogen atoms are omitted for clarity. Bpin 基と 6 員環側鎖の位置から、錯体 **4n** において Cp 環とジエン部位のカップリング反応のみが進行して錯体 **6n** が得られたことを確認することができる。

以上、本研究をまとめる。筆者は置換基の嵩高さが炭素の移動先を変える新たな手段になるのではないかと考え、嵩高い置換基を用いて炭素の移動先に変化が見られるかを調べた。しかしながらシリル置換基では、嵩を大きくしても最安定な錯体 **11** に変換されることになりはなく、更に嵩を大きくすると **Cp** 環のカップリング反応が進行しなくなるということが判明し、炭素の行き先を錯体 **6** に変えることはできなかった。得られた知見を踏まえて次に置換基を **Bpin** 基に変えたところ、期待したとおり錯体 **6n** を得ることができた。しかし、これが **Bpin** 基により高い反応障壁が生じるためなのか、あるいは **Bpin** 基により錯体 **6** が安定化されるためなのかは今のところ明らかになっていない。今後、ホウ素上の置換基の嵩高さや電子的性質を変えて炭素の行き先を調べる中でその理由が明らかになると思われる。いずれにしても、本研究で α 炭素上の置換基と炭素の移動先との関係がまた一つ明らかになり、これまで確認されていなかった錯体 **6** を第二章の「5 員環」と本研究の「**Bpin** 基」という二つの方法で得ることができた。

第四章

チタン上での Cp 環とジエン部位のカップリングによる スピロ骨格の構築

チタナシクロペンタジエン **4** における Cp 環とジエン部位のカップリング反応は、一部の例外を除き^{17,18)}、5 員環と 6 員環が縮合したジヒドロインデン骨格を与える。例えば、錯体 **4** に四塩化チタンを作用させると、Scheme 33 に示すように Cp 環がカップリングしてクロロジヒドロインデン **5** が得られる¹⁰⁾。この反応に

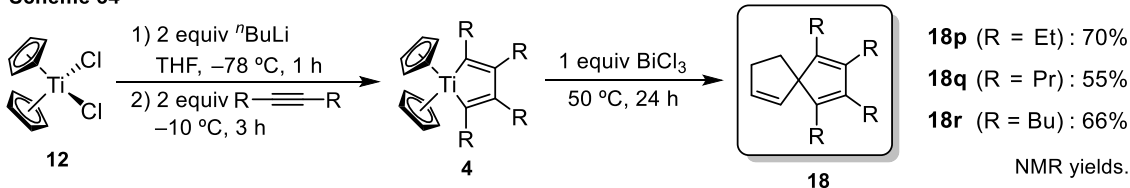


代表されるように、多くの反応ではジエン部分が Cp 環の隣接する 2 つの炭素との間に炭素-炭素結合をつくるため、5 員環と 6 員環が縮合した骨格が構築される。

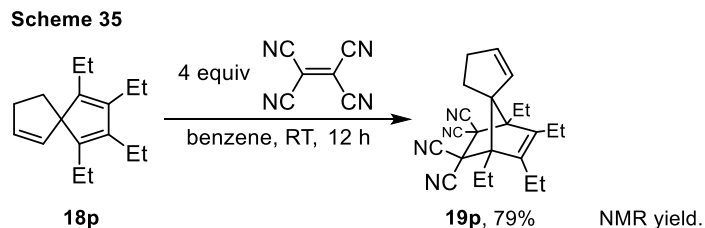
本研究では、錯体 **4** と金属ハロゲン化物との反応を調査する中で、ジエン部分が Cp 環の 1 つの炭素との間に炭素-炭素結合を形成する新しい反応を見出した。錯体 **4** に三塩化ビスマスを作用させると、5 員環と 5 員環が 1 つの炭素で結合したスピロ化合物 **18** が得られることを明らかにした。構築される炭素骨格にどうしてこのような違いが生じたのか、その理由を見出すことができたので、以下に詳細を述べる。

まず、スピロ化合物 **18** の合成と同定について述べる。チタナシクロペンタジエン **4** は、当研究室で開発された方法を用いて、チタノセンジブチルと 2 当量のアルキンから合成した¹⁹⁾。調製した錯体 **4** の溶液に 1 当量の三塩化ビスマスを加えて加熱・攪拌すると、スピロ化合物 **18** が良好な収率で得られた(Scheme 34)。アルキル基を置換基に用いた場合は、鎖の長さに違いがあってもどれも良好な収率で化合物 **18** を与えた。一方、フェニル基や TMS 基を持つ錯体 **4** からは、化合物 **18** は得られなかった。

Scheme 34



化合物 **18** の分子構造を確認するため、化合物 **18p** に当研究室で開発されたテトラシアノエチレン(TCNE)による誘導体化を行うことにした。単離した化合物 **18p** に対し TCNE を作用させたところ、[4 + 2]の環化付加反応により TCNE 付加体 **19p** が得られた(Scheme 35)。



付加体 **19p** は結晶性の化合物であり、X 線構造解析に適した良好な単結晶を与えた。付加体 **19p** の構造解析の結果を Figure 8 に示す。ジエン部位が Cp 環の 1 つの炭素との間に炭素-炭素結合を形成し、スピロ骨格が構築されたことを確認することができる。

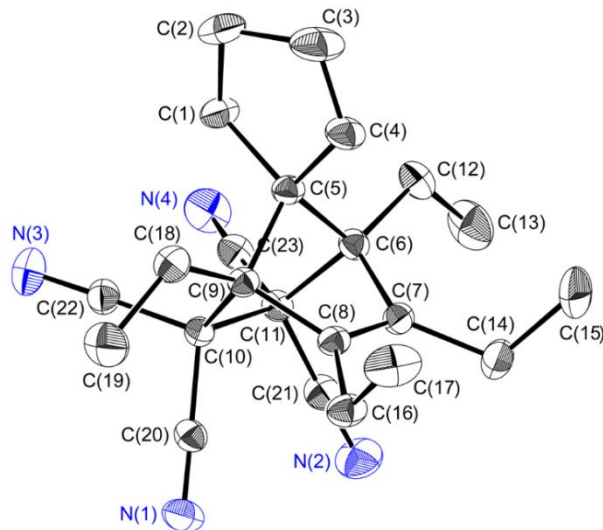
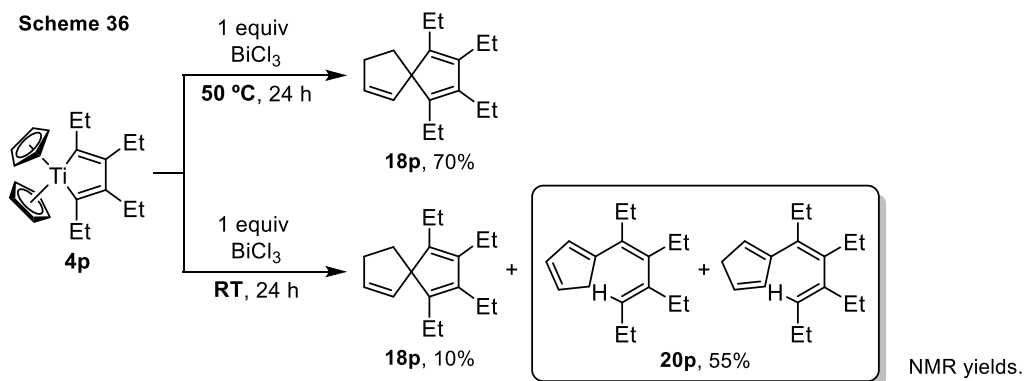


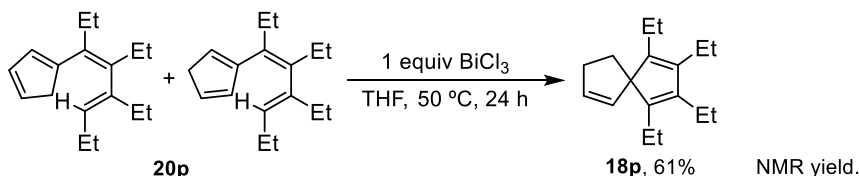
Figure 8. Molecular structure of TCNE adduct **19p**. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

次にこの反応がどのように進行しているのかを調べるため、反応温度を下げて同様の反応を行い生成物を確認した。すると、興味深いことに室温ではジエニルシクロペンタジエン **20p** が主生成物となることがわかった(Scheme 36)。化合物 **20p** は二重結合の位置異性体の混合物として得られた¹⁸⁾。また、同時にスピロ化合物 **18p** が 10%だけ生成した。



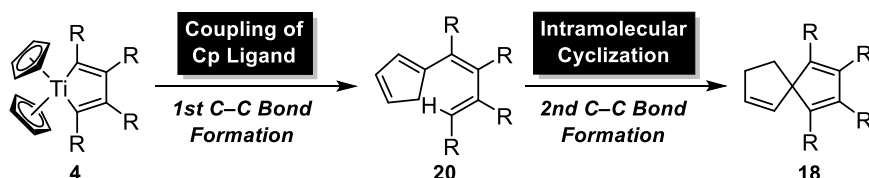
化合物 **20p** のジエン部位の末端の水素は、反応をクエンチする前に既に導入されていた*。重水素化塩酸でのクエンチや重 THF 中での反応から、重水素を含む化合物 **20p** を得ることはできなかった。これらの結果から、化合物 **20** が錯体 **4** から **18** の反応の中間体であることが示唆された。そこで、化合物 **20** からスピロ化合物 **18** が得られるかどうかを確認するため、精製した化合物 **20** と三塩化ビスマススの反応を行った。すると、化合物 **20** において分子内環化反応が進行し、期待したとおりスピロ化合物 **18p** が得られた(Scheme 37)。

Scheme 37



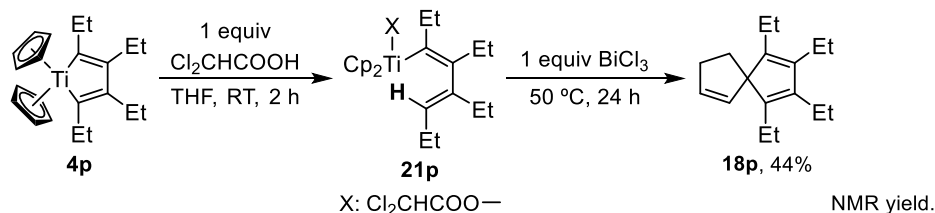
よって、三塩化ビスマスを用いた反応は Scheme 38 に示すように「錯体 **4** における Cp 環とジエン部位のカップリング」と「化合物 **20** における分子内環化」という 2 段階で進行していると結論づけることができる。これは、上述の錯体 **4** と四塩化チタンの反応とは対照的である。四塩化チタンを用いた反応では、Cp 環との間に 2 つの炭素-炭素結合が形成されクロロジヒドロインデン **5** が生成した。一方、三塩化ビスマスを用いた場合、形成される炭素-炭素結合は 1 つであり、生成物はジエニルシクロペンタジエン **20** となった。すなわち、Cp 環とのカップリングにおいて形成される炭素-炭素結合の数が、四塩化チタンの場合は 2 本、三塩化ビスマスの場合は 1 本と金属ハロゲン化物によって異なっており、このことが構築される炭素骨格の違いにつながったということがわかる。

Scheme 38



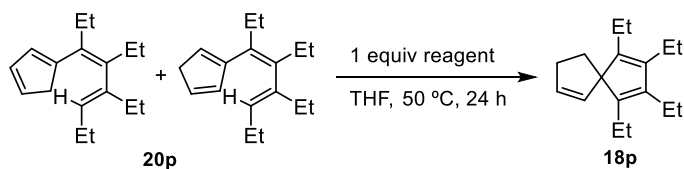
このことは、予め片方のチタン-炭素結合を切断したジエニルチタノセン **21p** を用いた反応からも支持された。三塩化ビスマス錯体 **21p** に作用させても、スピロ化合物 **18p** が得られることが明らかになった(Scheme 39)。この結果から、Cp 環と形成する炭素-炭素結合を 1 つに限定することがスピロ骨格の構築において重要だということがわかる。

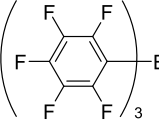
Scheme 39



最終生成物が化合物 **20** ではなくスピロ化合物 **18** となったのは、塩化ビスマスによって化合物 **20** の環化が促進されたためだと考えられる。この分子内環化はおそらく塩化ビスマスのルイス酸性に起因するもので²⁰⁻²²、ルイス酸によってシクロペンタジエン部位が活性化されアルケンの攻撃が起こると思われる。このことを確認するため、Table 3 に示すように種々のルイス酸を用いて化合物 **20p** の環化反応を検討した。

Table 3



entry	reagent	18p (%) ^[1]	20p (%) ^[1]
1	BiCl ₃	61	0
2	InCl ₃	21	62
3	AlCl ₃	61	0
4	FeCl ₃	27	0
5	TiCl ₄	42	0
6		73	0
7 ^[2]	BiCl ₃	18	73

[1] NMR yields

[2] The reaction was carried out in the presence of 1.25 equivalent of PMe₃.

試薬により環化生成物 **18p** の収率に開きはあるものの、化合物 **20p** の分子内環化がルイス酸によって促進されていることが示唆された。ホスフィン存在下で環化反応が抑制された (entry 7) ことも、この説明を支持している。

以上、本研究をまとめる。筆者は錯体 **4** に三塩化ビスマスを作用させるとスピロ化合物 **18** が得られることを見出した。化合物 **18** では、ジエン部分が Cp 環の 1 つの炭素と結合を形成しており、これまでに報告されている反応が Cp 環の 2 つの炭素と結合を生成するのとは対照的である。そこで、本反応で何が起きているのかを調べてみると、中間体として化合物 **20** が存在し、「Cp 環のカップリング」と「分子内環化」という 2 段階で反応が進行することが明らかになった。即ち、本反応では Cp 環とのカップリングにおいて形成される結合は 1 つであり、その後塩化ビスマスによって環化が促進されもう 1 つの結合が形成されるということがわかった。これにより、Cp 環とのカップリングにおいて形成される炭素-炭素結合の数が、構築される炭素骨格を決める重要な因子になっていることが示された。

* 三塩化ビスマスは潮解性を示すので、塩化ビスマスが含む水がプロトン源になった可能性も考えられる。そこで、1 当量の重水存在下、Scheme 36 に示す室温での反応を行った。しかしながら、重水素を含む生成物は得られなかった。これまでのところプロトン源は明らかになっていない。しかし、Scheme 39 に示すように錯体 **21p** からスピロ化合物が得られたことから、錯体 **4p** から錯体 **21p** のような化学種が生成し、錯体 **21p** において Cp 環のカップリング反応が進行して化合物 **20p**、さらに環化反応が進行してスピロ化合物 **18p** が生じたと推測される。

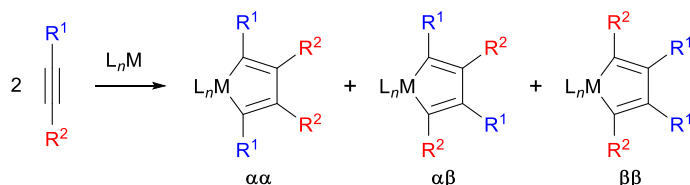
第五章

スタニル基とアルキル基を持つ非対称アルキンの位置選択的 二量化反応の開発

ー非対称なチタナシクロペンタジエンと対称なジルコナシ クロペンタジエンの合成ー

メタラシクロペンタジエンは、ジエン、トリエン、芳香族化合物、複素環式化合物などの様々な有機化合物の合成に有用な中間体である。この錯体は、第4族遷移金属（チタン、ジルコニウム、ハフニウム）上でのアルキンの二量化により容易に調製することができる。対称アルキン2分子から合成すると、その組み合わせは1通りしかないので、ほとんどの場合、単一のメタラシクロペンタジエンが高収率で得られる。一方、非対称アルキン2分子から合成すると、Scheme 40 に示すように置換基 R^1 に関して $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\beta$ の3つの組み合わせが可能となるため、一部の例外を除いて、2つ以上の位置異性体が同時に生成し、混合物が得られてしまう。

Scheme 40

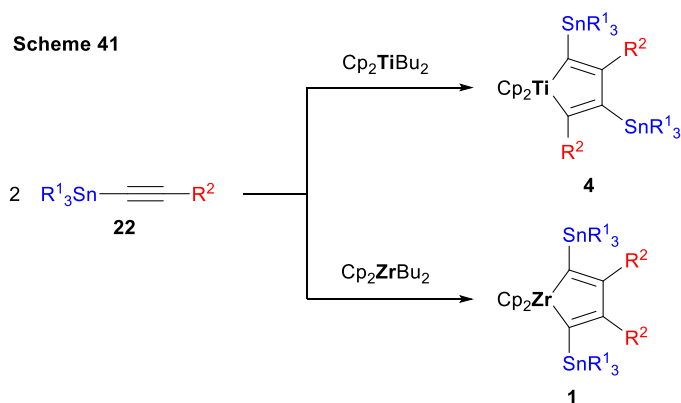


しかし、一部の「アルキンの置換基」や「金属上の配位子」は、位置選択的にメタラシクロペンタジエンを合成できることが知られている。アルキンの置換基に SiMe_3 基^{23,24)}、 CMe_3 基²⁴⁾、 PPh_2 基²⁵⁾、ペンタフルオロフェニル基²⁶⁾、メシチル基²⁷⁾などを用いると、その立体的または電子的効果により、第4族元素上での二量化が位置選択的に進行し、特定の異性体が優先的に得られる。また、チタン上の配位子に Cp と ArO を組み合わせると、3,3-ジメチル-1-ブチンの二量化反応の選択性が変わり、 Cp_2 や $(\text{ArO})_2$ とは異なる異性体を与えることが報告されている²⁸⁾。

しかしながら、非対称なアルキンから特定のメタラサイクルを得る手段は、これまで上述の「アルキンの置換基」を用いた方法と「金属上の配位子」を用いた方法に限られていた。混合物から位置異性体を分離することは困難であるため、選択的にメタラサイクルを合成する他の手段を探索することも重要であると考えられる。

本研究ではメタラシクロペンタジエンの合成に使用する「第 4 族元素」の種類を変えると、生成する位置異性体の種類が変わるという現象を見出した。Scheme 41 に示すように、スタニル基 (SnR^1_3) とアルキル基 (R^2) を持つ非対称なアルキン **22** をチタノセンジブチルと反応させると、スタニル基を α,β の位置に持つチタナシクロペンタジエン **4** ($\alpha\beta$ 位置異性体) が選択的に (95%以上) 生成した。一方、同じアルキン **22** をジルコノセンジブチルと反応させると、二量化反応の位置選択性が変わり、スタニル基が α,α の位置にあるジルコナシクロペンタジエン **1** ($\alpha\alpha$ 位置異性体) が優先的に (93%以上) 得られた。「置換基」や「配位子」だけでなく「第 4 族元素」の種類によっても二量化反応の選択性が変わり、生成する位置異性体の種類が変わることが明らかになった。

Scheme 41



本反応を見出すきっかけとなったのは、第一章で述べた TMS 基とメチル基を持つ錯体 **4b** の合成であった。Scheme 42 に示すように、非対称なアルキン **22b** とチタノセンジブチルを反応させたところ、TMS 基を α,β の位置に持つ錯体 **4b($\alpha\beta$)** が主生成物となった。この結果は、同族のジルコニウムやハフニウムを用いた場合に同じアルキン **22b** から $\alpha\alpha$ 位置異性体だけが選択的に得られるのとは対照的である^{23,24,29,30}。この金属による選択性の違いを考えるにあたり、筆者は第一章で得た錯体 **4b($\alpha\alpha$)** の X 線構造解析の結果を、ジルコニウム²⁹とハフニウム³⁰のアナログ ($\alpha\alpha$ 位置異性体) と比較した (Table 4)。結合長や結合角を比べると、チタン原子の周りが立体的により混み合っていることがわかる。

Scheme 42

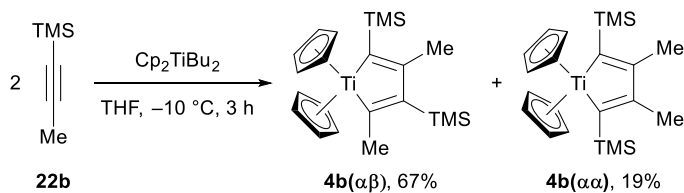
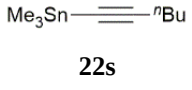
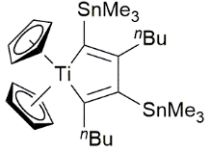
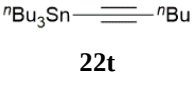
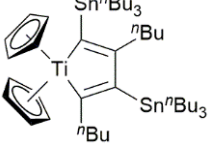
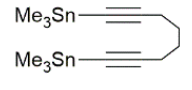
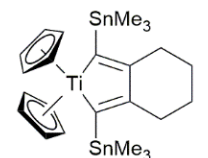
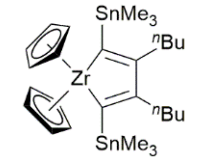
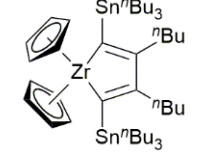


Table 4

	Bond Distances (Å) and Angles (°)					
	M–C(Cp)	M–C(sp ²)	Si–C(sp ²)	Si–C(Me)	M–C(sp ²)–Si	Cent–M–C(sp ²)
Ti	2.358	2.145	1.871	1.869	129.36	105.88
Zr	2.51	2.246	1.865	1.864	128.64	106.64
Hf	2.488	2.223	1.870	1.863	130.05	107.36

もし、この立体的な影響が Scheme 42 に示した $\alpha\beta$ 位置選択性に重要であるならば、TMS 基よりも嵩高いスタニル基を置換基に持つ非対称アルキンを用いることで、 $\alpha\beta$ 異性体の選択性が向上すると期待される。

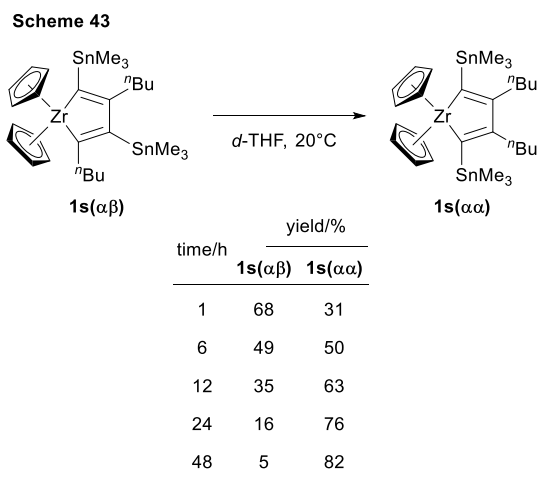
そこで、Table 5 に示すようにスタニル基を持つアルキン **22** とチタノセンジブチルの反応を行い、チタナシクロペンタジエンの合成を検討した。まず、トリメチルスタニル基とブチル基を持つアルキン **22s** を用いて反応を行った。すると、期待したとおり $\alpha\beta$ 異性体 **4s($\alpha\beta$)** が 92%と高い NMR 収率で得られることがわかった(Entry 1)。より嵩高いスタニル基を持つアルキン **22t** から同様の結果が得られた(Entry 2)。ジイン **22u** は二環性のチタナサイクル **4u($\alpha\alpha$)**を与えた(Entry 3)。この時、スタニル基を β,β の位置にもつチタナシクロペンタジエンオリゴマー ($-(CH_2)_4-$ がスペーサーとなる)の生成は見られなかった。したがって、チタノセンジブチルからは $\alpha\alpha$ 異性体と $\alpha\beta$ 異性体の両方を選択的に得ることができた。チタナサイクル **4s($\alpha\beta$)**, **4t($\alpha\beta$)**, **4u($\alpha\alpha$)**の構造は、質量分析と NMR により同定した。比較的温和なイオン化法である FD-MS を用いることでスタニル基を脱離させることなく、錯体 **4s($\alpha\beta$)**, **4t($\alpha\beta$)**, **4u($\alpha\alpha$)**の分子イオン($[M]^+$)を観測することができた(Page 91, 92, 94)。その同位体パターンは、対応するシミュレーションのパターンと一致していた。錯体 **4s($\alpha\beta$)**と **4t($\alpha\beta$)**の ^{13}C NMR チャートを見ると、チタナシクロペンタジエンの sp^2 炭素のシグナルが 4 つ観測された。最も低磁場側にある 2 つのシグナルは、チタンと結合した α 炭素に帰属され、その一方は炭素-スズのスピンスピン結合に由来するサテライトピークが観測された(Page 95, 96)³¹。4 つの sp^2 炭素のシグナルのうち、残りの 2 つは β 炭素に帰属され、その一方もサテライトピークを示した。これらの結果はスタニル基がチタナサイクルの α 位と β 位にあることを示している。次に、錯体 **4u($\alpha\alpha$)**の ^{13}C NMR チャートを見ると、チタナシクロペンタジエンの sp^2 炭素のシグナルが 2 つ観測された。これは、錯体 **4u($\alpha\alpha$)**が対称な構造を有するということを意味している。炭素-スズのスピンスピン結合に由来するサテライトピークの結合定数[δ 142.8 (s, satellites, $J_{CSn(119)} = 139.3$ Hz, $J_{CSn(117)} = 133.6$ Hz), 224.2 (s, satellites, $J_{CSn(119)} = 267.2$ Hz, $J_{CSn(117)} = 254.7$ Hz)]の比較から、スタニル基がチタナサイクルの α 位にあることが明らかになった(Page 99)。Table 1 に示した位置選択性は、反応溶液の 1H NMR チャートから求めた。 1H NMR チャートを見ると、対称な構造を持つ副生成物 ($\alpha\alpha$ 異性体もしくは $\beta\beta$ 異性体)が確認され、その積分値から選択性を算出することができた。

Entry	Cp ₂ MBu ₂	Alkyne (2 eq.) or Diyne (1 eq.)	Metallacyclo- Pentadiene	Yield /% ^a	Regioselectivity /% ^b
1 ^c	Cp ₂ TiBu ₂	 22s	 4s(αβ)	92	>95
2 ^c	Cp ₂ TiBu ₂	 22t	 4t(αβ)	93	>96
3 ^c	Cp ₂ TiBu ₂	 22u	 4u(αα)	94	>99
4 ^d	Cp ₂ ZrBu ₂	22s	 1s(αα)	90	>93
5 ^d	Cp ₂ ZrBu ₂	22t	 1t(αα)	96	>99

^a The yields were determined by ¹H NMR spectroscopic analysis of the reaction mixtures. Dichloromethane or mesitylene was used as the internal standard. ^b The regioselectivities were determined by ¹H NMR spectroscopies of the crude reaction products. ^c Reaction condition: THF, −10 °C, 3 h. ^d Reaction condition: THF, 20 °C, 24 h.

Table 5. スタニル基を持つアルキン **22** とメタロセンジブチルの反応

チタン上での反応とは対照的に、アルキン **22s**, **22t** とジルコノセンジブチルの反応は、 $\alpha\alpha$ 異性体 **1s**($\alpha\alpha$), **1t**($\alpha\alpha$) をそれぞれ 90%, 96% で与えた (Entry 4, 5)。 ^1H NMR での観測実験から、反応初期は $\alpha\beta$ 異性体 **1s**($\alpha\beta$) が優先的に生成するが、その後徐々に $\alpha\alpha$ 異性体 **1s**($\alpha\alpha$) に変換されるということが明らかになった (Scheme 43)。この結果は $\alpha\beta$ 異性体 **1s**($\alpha\beta$) が速度支配生成物で $\alpha\alpha$ 異性体 **1s**($\alpha\alpha$) が熱力学支配生成物であることを示している。そこで、チタナサイクル **4s**($\alpha\beta$) も $\alpha\alpha$ 異性体 **4s**($\alpha\alpha$) に変換されるかどうかを確認するため、錯体 **4s**($\alpha\beta$) の溶液を 20 °C まで昇温した。しかしながら、錯体 **4s**($\alpha\beta$) が錯体 **4s**($\alpha\alpha$) に変換されることはなかった。同じ温度で、ジルコナサイクル **1s**($\alpha\beta$) が $\alpha\alpha$ 異性体 **1s**($\alpha\alpha$) に変換されるのとは対照的である。錯体 **4s**($\alpha\beta$) の溶液をさらに昇温すると、50 °C、12 時間で分解することが明らかになった。ジルコナサイクル **1s**($\alpha\alpha$), **1t**($\alpha\alpha$) の構造は質量分析と NMR により決定した。ESI-MS により水素が付加した錯体 **1s**($\alpha\alpha$), **1t**($\alpha\alpha$) の分子イオン ($[\text{M} + \text{H}]^+$) が観測された (Page 93)。その同位体パターンは、対応するシミュレーションのパターンと一致した。錯体 **1s**($\alpha\alpha$), **1t**($\alpha\alpha$) の ^{13}C NMR チャートを見ると、ジルコナシクロペンタジエンの sp^2 炭素のシグナルが 2 つ観測された。これは、錯体 **1s**($\alpha\alpha$), **1t**($\alpha\alpha$) が対称な構造を持つということを意味している。錯体 **1s**($\alpha\alpha$), **1t**($\alpha\alpha$) でのスタニル基の位置を確認するため、 ^{13}C NMR チャートにおいて炭素-スズのスピン-スピン結合に由来するサテライトピークを確かめた。低磁場側にある α 炭素の結合定数は、二環性チタナサイクル錯体 **4u**($\alpha\alpha$) と同様に β 炭素の結合定数よりも大きかった (Page 97, 98)。したがって、錯体 **1s**($\alpha\alpha$), **1t**($\alpha\alpha$) は $\alpha\alpha$ 異性体であることがわかる。



以上、本研究をまとめる。筆者は、スタニル基とアルキル基を持つアルキン **22** から、チタナシクロペンタジエン **4** ($\alpha\beta$ 位置異性体) とジルコナシクロペンタジエン **1** ($\alpha\alpha$ 位置異性体) が得られることを見出した。これは、金属の周りの立体的な要因により、非対称アルキンの二量化の位置選択性が変わり、生成する異性体の種類が変わったと考えられる。

実験項

Materials and Methods

General Information.

All anaerobic and/or moisture sensitive manipulations were carried out with standard Schlenk techniques under predried nitrogen. ^1H NMR (at 400 or 600 MHz) and ^{13}C NMR (at 101 or 151 MHz) chemical shifts are reported in ppm downfield of internal tetramethylsilane or given relative to the respective residual solvent peaks (^1H : CHCl_3 at 7.26, C_6H_6 at 7.16, C_7H_8 at 2.09, ^{13}C : CHCl_3 at 77.0, C_6H_6 at 128.0, C_7H_8 at 20.4). NMR yields were determined using dichloromethane, mesitylene or ethylbenzene as internal standards. Benzene, hexane and tetrahydrofuran were distilled from benzophenone-ketyl under nitrogen prior to use. Toluene and *p*-xylene were distilled from Na under nitrogen prior to use. ^{13}C -enriched titanocene dichloride was prepared according to literature procedures reported by our group (17). All chemicals were obtained from commercial sources unless noted. All yields were calculated according to the alkynes used in the formation of titanacyclopentadiene.

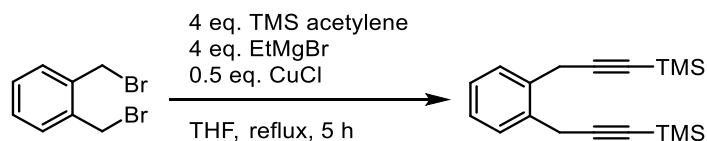
The following instruments were used for physical characterization of the compounds.

NMR	JEOL JNM-ECX400 (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz)
	JEOL JNM-ECX600 (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 151 MHz)
GC	SHIMADZU GC-14B gas chromatograph
	SHIMADZU CBP1-M25-025 fused capillary column
	SHIMADZU CR-6A-Chromatopac integrator
GPC	Japan Analytical Industry LC-9201
	JAIGEL column 2H, JAIGEL column H-P

For the column chromatography, silica gel 60N (spherical, neutral, 100-210 μm) was used and the fraction was monitored by TLC (Merck TLC Silica gel 60 F₂₅₄). For the column chromatography, alumina activated 200 (abt. 200mesh) was used and the fraction was monitored by TLC (Merck TLC Aluminium oxide 60 F₂₅₄, neutral).

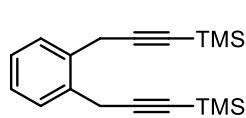
第一章の実験

Synthesis of Diyne.



To a solution of trimethylsilylacetylene (22.1 mL, 160 mmol) in 100 mL THF was added ethylmagnesium bromide (1.0 M THF solution, 160 mL, 160 mmol) dropwise at 0 °C. The mixture was warmed up to room temperature and stirred for 1 h. To the resulting solution were added CuCl (1.98 g, 20 mmol) and 1,2-bis(bromomethyl)benzene (10.56 g, 40 mmol), and the mixture was heated to reflux for 5 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was quenched with aqueous saturated NH₄Cl and extracted with hexane. The combined organic phase was washed with water and brine and dried over anhydrous Na₂SO₄. After removal of the solvent, the residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: hexane: ethyl acetate = 50:1). After removal of the solvent, 1,2-Bis(3-trimethylsilyl-2-propynyl)benzene was obtained as a colorless oil.

1,2-Bis(3-trimethylsilyl-2-propynyl)benzene

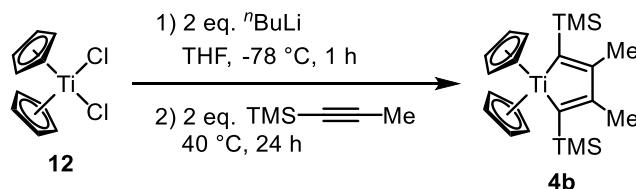


Isolated yield: 73%. CAS Registry Number [886050-81-3].

¹H NMR (396 MHz, CDCl₃): δ 0.18 (s, 18H), 3.63 (s, 4H), 7.23-7.27 (m, 2H), 7.43-7.47 (m, 2H). ¹³C{¹H} NMR(100 MHz, CDCl₃): δ 0.05, 23.9, 87.4,

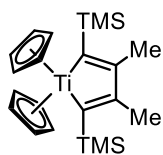
103.4, 127.2, 128.6, 134.1.

Preparation for Titanacyclopentadiene 4.



A solution of Cp_2TiCl_2 (8.96 g, 36.0 mmol) in THF (150 mL) was cooled to -78°C , and $n\text{BuLi}$ (1.60 M in hexane, 45 mL, 72 mmol) was added dropwise. After stirring at -78°C for 1 h, 1-trimethylsilyl-1-propyne (9.0 mL, 60 mmol) was added. The reaction mixture was warmed up to 40°C and stirred for 24 h. Bis(cyclopentadienyl)titanacyclopentadiene **4b** was formed in a dark red solution. The solvent was removed under reduced pressure. Column chromatography on alumina (eluent: benzene) and crystallization from toluene at -30°C afforded **4b** as a single product.

1,1-Bis(cyclopentadienyl)-3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)-1-titanacyclopentadiene (4b)



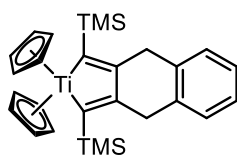
Isolated yield: 23%. CAS Registry Number [148540-24-3].

^1H NMR (400 MHz, C_7D_8): δ 0.05 (s, 18H), 1.51 (s, 6H), 5.95 (s, 10H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

NMR(101 MHz, C_7D_8): δ 3.0, 23.7, 113.2, 138.9, 216.5.

4a was prepared according to the synthetic procedure for complex **4** described below.

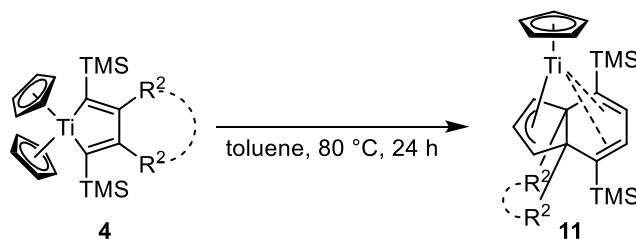
Titanium, bis(cyclopentadienyl)[(1,4-dihydro-2,3-naphthalenediylidene)bis[(trimethylsilyl)methylidyne]]- (4a)



Isolated yield: 53%.

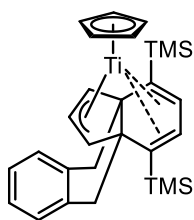
^1H NMR (600 MHz, C_7D_8): δ 0.14 (s, 18H), 3.12 (s, 4H), 5.80 (s, 10H), 7.00-7.04 (m, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(151 MHz, C_7D_8): δ 3.07, 41.4, 112.9, 126.0, 126.3, 134.3, 138.4, 211.5.

Synthesis of Dihydroindenyltitanium Complex **11**.



A typical procedure is given for the synthesis of dihydroindenyltitanium complex **11b**. A solution of bis(cyclopentadienyl)titanacyclopentadiene **4b** (120.8 mg, 0.30 mmol) in toluene (1.5 mL) was heated to 80 °C and stirred for 24 h in a sealed Schlenk tube. After removal of the solvent under reduced pressure, titanium complex **11b** was obtained as a dark green solid. Mesitylene (42 μ L, 0.30 mmol) or ethylbenzene (37 μ L, 0.30 mmol) was used as an internal standard.

(11a)

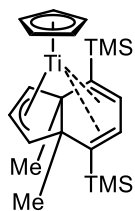


NMR yield: 94%.

^1H NMR (396 MHz, C_7D_8): δ 0.39 (s, 18H), 1.58 (brs, 2H), 2.38 (brs, 2H), 2.84 (brs, 2H), 4.65 (s, 5H), 5.00 (brs, 1H), 5.06 (brs, 2H), 6.77-6.80 (m, 2H), 6.93-6.95 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_7D_8): δ 2.79, 40.1, 42.7, 57.6, 65.0, 89.5, 96.8, 101.7, 126.3, 127.5, 136.8. HRMS(ESI) Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Si}_2\text{Ti}$: 476.18384.

Found: 476.18456.

(11b)

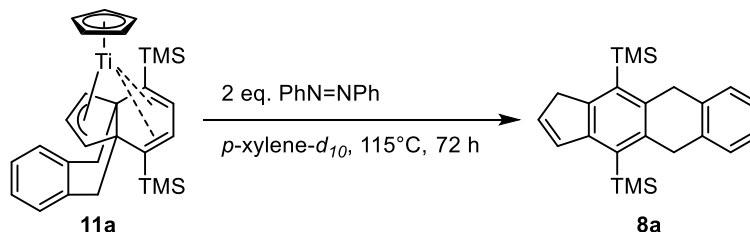


NMR yield: 58%.

^1H NMR (400 MHz, C_7D_8): δ 0.30 (s, 18H), 0.38 (s, 6H), 2.95 (d, J = 3.2 Hz, 2H), 4.71 (s, 5H), 5.03 (s, 2H), 5.23 (t, J = 3.2 Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, C_7D_8): δ 2.70, 26.0, 35.7, 58.6, 66.3, 89.1, 96.7, 97.5. HRMS(ESI) Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Si}_2\text{Ti}$: 402.16812.

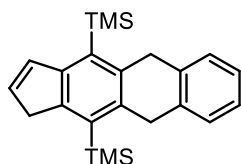
Found: 402.16851.

¹H NMR Monitoring Reaction of Dihydroindenyltitanium Complex **11a** with Azobenzene.



A solution of dihydroindenyltitanium complex **11a** (23.8 mg, 0.05 mmol) and azobenzene (18.2 mg, 0.10 mmol) in *p*-xylene-*d*₁₀ (0.6 mL) was heated to 115 °C for 72 h in a sealed NMR tube. ¹H NMR monitoring of the reaction revealed that complex **11a** was converted into indene derivative **8a** in 88% yield.

5,10-Dihydro-4,11-bis(trimethylsilyl)-1H-cyclopenta[b]anthracene (8a)

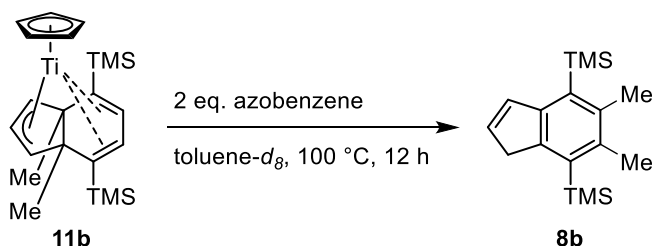


NMR yield: 95%, Isolated yield 82%.

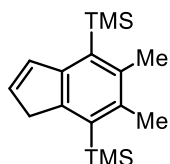
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.51 (s, 9H), 0.52 (s, 9H), 3.38 (brs, 2H), 4.03 (s, 2H), 4.04 (s, 2H), 6.53 (dt, *J* = 5.8, 2.0 Hz, 1H), 7.14-7.19 (m (three peaks were overlapped), 3H), 7.27-7.29 (m (two peaks were overlapped), 2H).

¹³C{¹H} NMR(101 MHz, CDCl₃): δ 2.91, 3.26, 38.3, 40.9, 126.0, 126.0, 126.1, 130.7, 132.9, 133.5, 138.6, 138.7, 140.1, 142.0, 147.1, 147.5. HRMS(EI) Calcd for C₂₃H₃₀Si₂: 362.18860. Found: 362.18849.

The reaction of acyclic-substituent analogue **11b** also gave indene derivative **8b**.



5,6-Dimethyl-4,7-bis(trimethylsilyl)-1H-indene (8b)

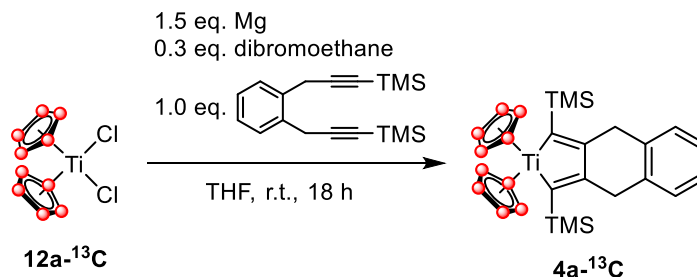


NMR yield: 56%, Isolated yield 37%.

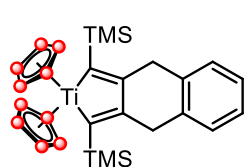
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.43 (s, 9H), 0.44 (s, 9H), 2.40 (s, 6H), 3.38-3.40 (bs, 2H), 6.50 (dt, *J* = 5.7, 2.0 Hz, 1H), 7.17 (dt, *J* = 5.7, 1.8 Hz, 1H).

¹³C{¹H} NMR(101 MHz, CDCl₃): δ 2.94, 3.29, 21.6, 21.7, 41.0, 132.5, 132.9, 133.0, 134.6, 138.4, 140.3, 147.0, 147.4. HRMS(EI) Calcd for C₁₇H₂₈Si₂: 288.17295. Found: 288.17242.

Isotope-labelled Experiment. ~ Synthesis of Titanacyclopentadiene **4a-¹³C** ~



Titanacyclopentadiene **4a-¹³C** was prepared in the same way as described above. Comparison of ¹³C NMR spectra between **4a** and **4a-¹³C** revealed ¹³C enriched carbon atoms. Underlined peaks were characterized as ¹³C-enriched carbon atoms.

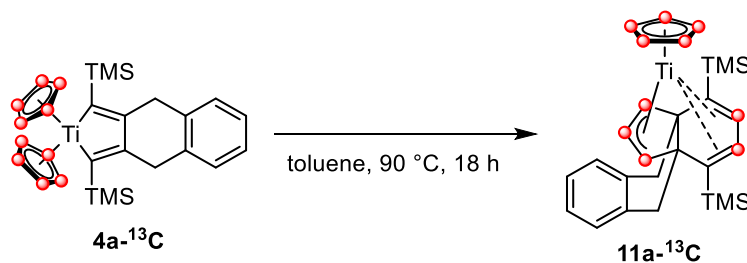


(4a-¹³C)

Isolated yield: 53%.

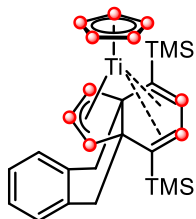
¹³C{¹H} NMR(151 MHz, C₇D₈): δ 3.07, 41.4, 112.9, 126.0, 126.3, 134.3, 138.4, 211.5.

Isotope-labelled Experiment. ~ Synthesis of Dihydroindenyltitanium Complex **11a-¹³C** ~



A solution of bis(cyclopentadienyl)titanacyclopentadiene **4a-¹³C** (23.8 mg, 0.05 mmol) in toluene-*d*₈ (0.6 mL) was heated to 90 °C for 18 h in a sealed NMR tube. Comparison of ¹³C NMR spectra between **11a** and **11a-¹³C** revealed positions of ¹³C enriched carbon atoms. Underlined peaks were characterized as ¹³C-enriched carbon atoms.

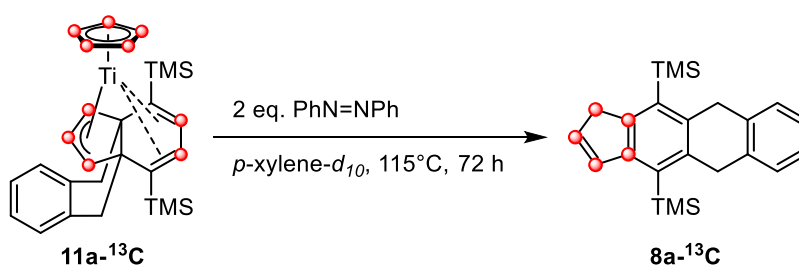
(11a-¹³C)



NMR yield: 92%.

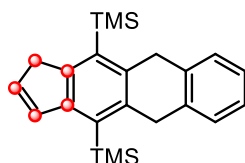
¹³C{¹H} NMR(151 MHz, C₇D₈): δ 2.94, 40.6, 42.9, 58.1, 65.8, 90.0, 97.1, 101.5, 126.4, 127.6, 137.0.

Isotope-labelled Experiment.~ Reaction of Dihydroindenyltitanium Complex 11a-¹³C with Azobenzene ~



A solution of dihydroindenyltitanium complex **11a-¹³C** (23.8 mg, 0.05 mmol) and azobenzene (18.2 mg, 0.10 mmol) in *p*-xylene-*d*₁₀ (0.6 mL) was heated to 115 °C for 72 h in a sealed NMR tube. Comparison of ¹³C NMR spectra between **8a-¹³C** and **8a-¹³C** revealed ¹³C enriched carbon atoms. Underlined peaks were characterized as ¹³C-enriched carbon atoms.

(8a-¹³C)



NMR yield: 85%, Isolated yield 74%.

¹³C{¹H} NMR(101 MHz, CDCl₃): δ 2.90, 3.24, 38.3, 40.9, 126.0, 126.0, 126.1, 130.7, 132.9, 133.5, 138.6, 138.7, 140.1, 142.0, 147.1, 147.5.

X-ray Crystallographic Studies

All measurements were made on a Rigaku R-RAXIS RAPID diffractometer using graphite monochromated Mo- $K\alpha$ radiation. The structure was solved by direct methods SHELXS97 and refined on F^2 using SHELXL97. All calculations were performed using the CrystalStructure crystallographic software package. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, and all hydrogen atoms attached to carbon atoms were refined isotropically.

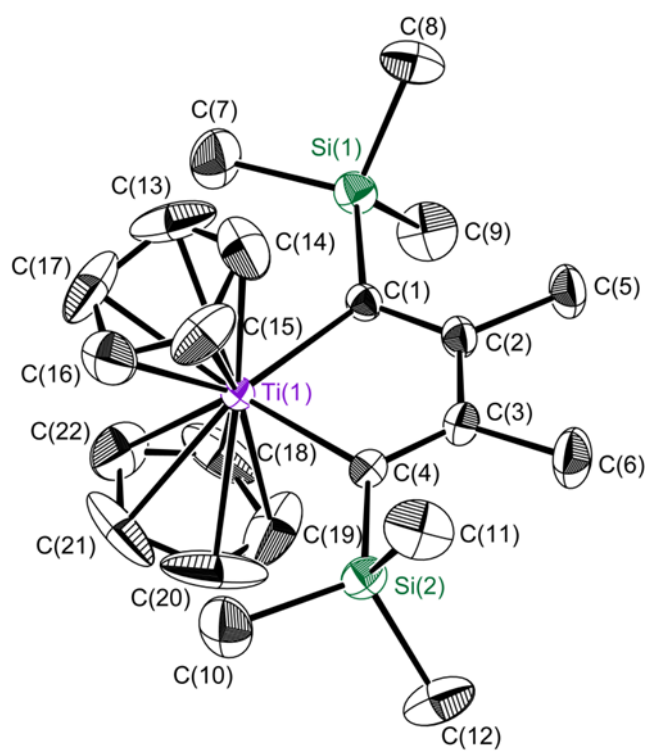


Fig. S1. X-ray Structure of **4b**. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table S1. X-ray Crystallographic Data and Refinement Details for Titanacyclopentadiene **4b**.

4b	
Formula	C ₂₂ H ₃₄ Si ₂ Ti
<i>FW</i>	402.57
<i>T</i> / K	298
Colour, shape	Orange, prism
Crystal size / mm	0.50 x 0.30 x 0.20
Crystal system	Triclinic
Space group, <i>Z</i>	<i>P</i> -1, 2
<i>a</i> / Å	9.709(5)
<i>b</i> / Å	10.178(6)
<i>c</i> / Å	12.212(6)
α / deg.	96.05(2)
β / deg.	95.99(2)
γ / deg.	104.28(2)
<i>V</i> / Å ³	1152.3(10)
<i>D</i> _x / Mg m ⁻³	1.160
<i>F</i> (000)	432
μ (Mo K α) / mm ⁻¹	0.478
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.7960, 0.9104
<i>R</i> _{int}	0.0231
Refln./param. ratio	5222/250
<i>R</i> 1 [<i>F</i> _o ² > 2σ(<i>F</i> _o ²)]	0.0430
w <i>R</i> 2 (all refln)	0.1254
GoF	1.078

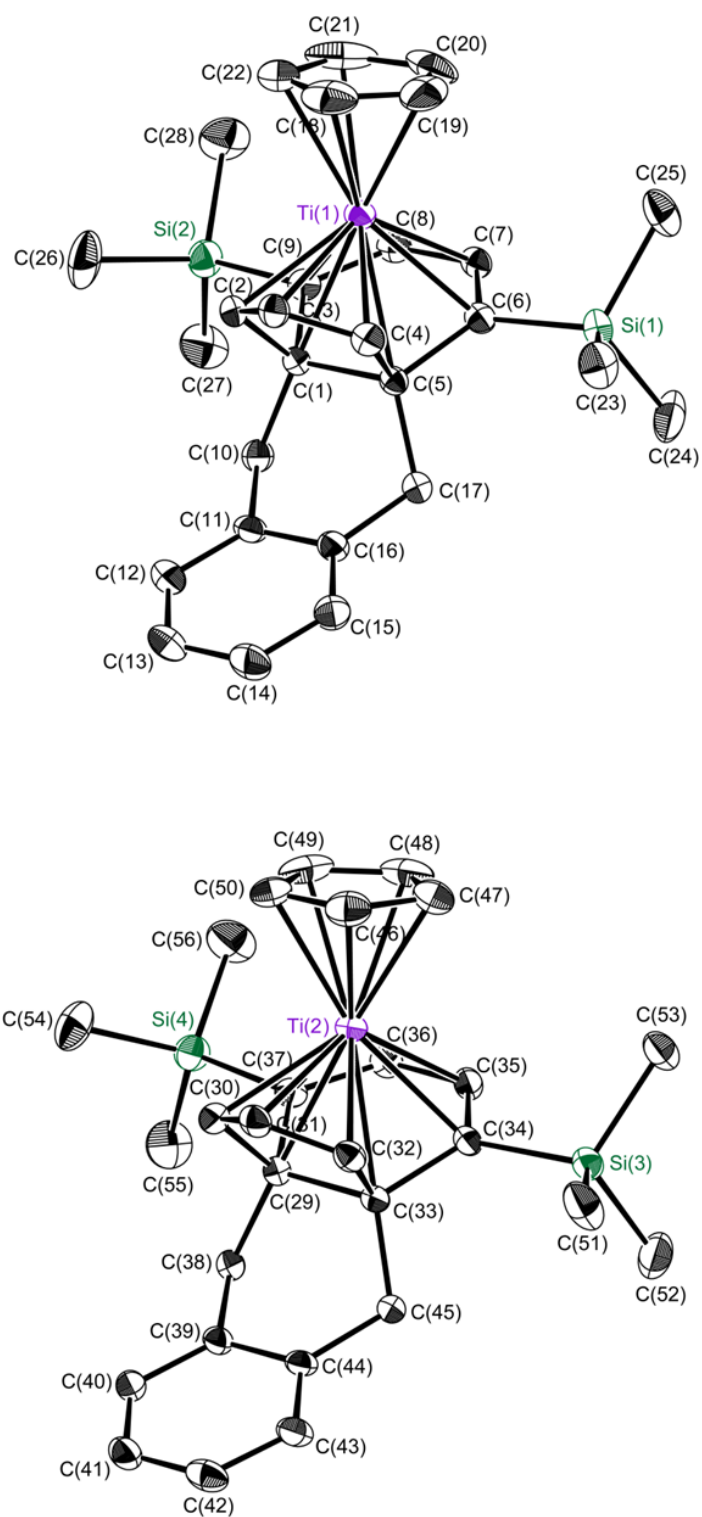


Fig. S2. X-ray Structure of **11a**. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table S2. X-ray Crystallographic Data and Refinement Details for Dihydroindenyltitanium Complex **11a**.

	11a
Formula	C ₂₈ H ₃₆ Si ₂ Ti, 1/4C ₇ H ₈
<i>FW</i>	499.68
<i>T</i> / K	223
Colour, shape	Green, prism
Crystal size / mm	0.70 x 0.10 x 0.10
Crystal system	Monoclinic
Space group, <i>Z</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 8
<i>a</i> / Å	10.774(2)
<i>b</i> / Å	12.751(3)
<i>c</i> / Å	40.033(10)
β / deg.	95.412(9)
<i>V</i> / Å ³	5475(2)
<i>D</i> _x / Mg m ⁻³	1.212
<i>F</i> (000)	2132
μ (Mo K α) / mm ⁻¹	0.416
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.7595, 0.9596
<i>R</i> _{int}	0.1818
Refln./param. ratio	12495/892
<i>R</i> 1 [<i>F</i> _o ² > 2σ(<i>F</i> _o ²)]	0.0709
w <i>R</i> 2 (all refln)	0.1655
GoF	0.952

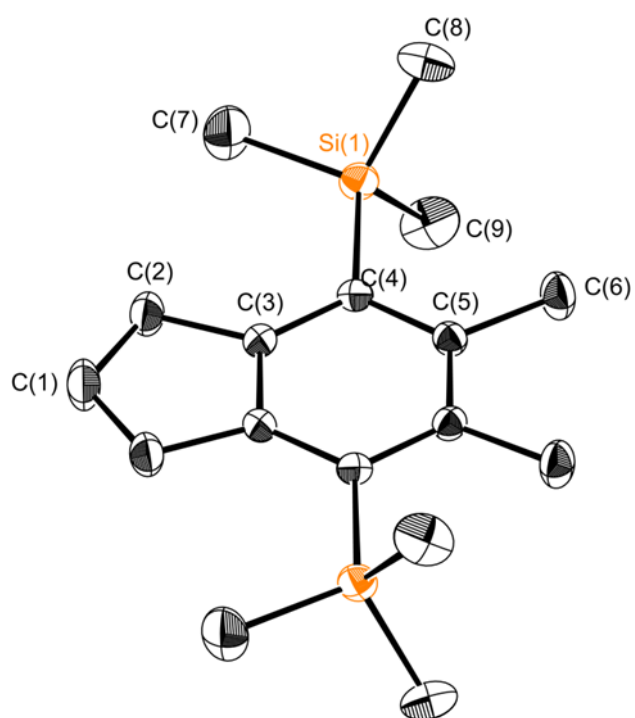


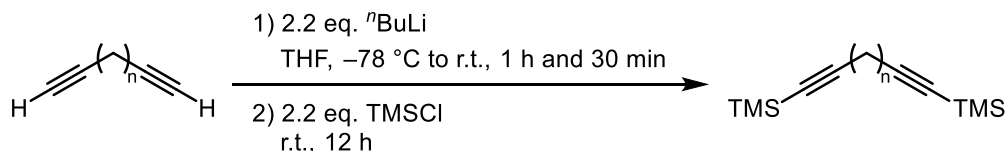
Fig. S3. X-ray Structure of **8b**. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table S3. X-ray Crystallographic Data and Refinement Details for Indene Derivative **8b**.

	8b
Formula	C ₁₇ H ₂₈ Si ₂
<i>FW</i>	288.57
<i>T</i> / K	273
Colour, shape	Colorless, prism
Crystal size / mm	0.30 x 0.25 x 0.25
Crystal system	orthorhombic
Space group, <i>Z</i>	<i>Pbcn</i> , 4
<i>a</i> / Å	11.374(4)
<i>b</i> / Å	14.282(7)
<i>c</i> / Å	10.932(3)
<i>V</i> / Å ³	1775.8(12)
<i>D</i> _x / Mg m ⁻³	1.079
<i>F</i> (000)	632
μ (Mo K α) / mm ⁻¹	0.188
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.9459, 0.9546
<i>R</i> _{int}	0.0271
Refln./param. ratio	2023/101
<i>R</i> 1 [<i>F</i> _o ² > 2σ (<i>F</i> _o ²)]	0.0518
<i>wR</i> 2 (all refln)	0.1752
GoF	1.100

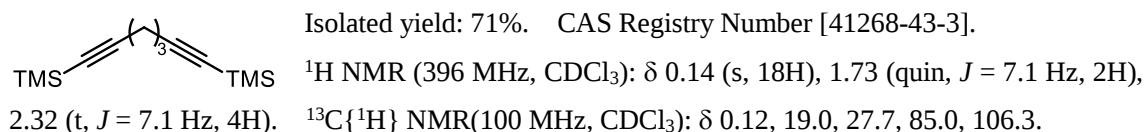
第二章の実験

Synthesis of Diyne.

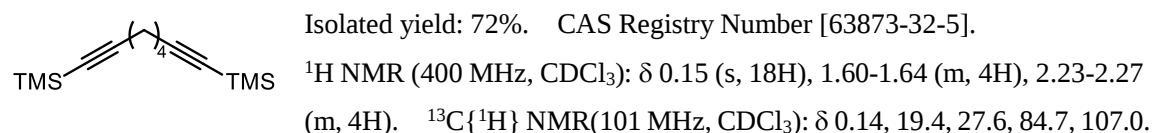


A typical procedure is given for the synthesis of 1,7-bis(trimethylsilyl)-1,6-heptadiyne. A solution of 1,6-heptadiyne (3.43 ml, 30 mmol) in THF (60 mL) was cooled to $-78\text{ }^\circ\text{C}$, and $^n\text{BuLi}$ (1.56 M in hexane, 42 mL, 66 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was warmed up to room temperature and stirred for 1 h and 30 min. After TMSCl (8.34 mL, 66 mmol) was added, the mixture was stirred for 12 h at the same temperature. The mixture was quenched with aqueous saturated NH_4Cl and extracted with Et_2O . The organic layer was washed with water and brine and dried over Na_2SO_4 . After removal of the solvent, the crude product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: hexane: ethyl acetate = 10:1) to give 1,7-bis(trimethylsilyl)-1,6-heptadiyne as a colorless oil.

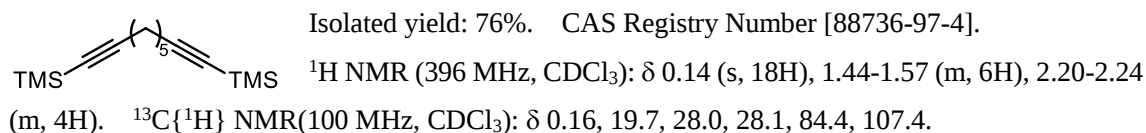
1,7-bis(trimethylsilyl)-1,6-heptadiyne



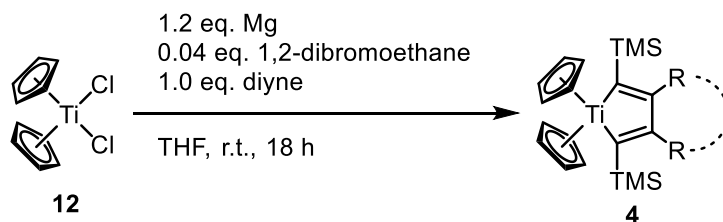
1,8-bis(trimethylsilyl)-1,7-octadiyne



1,9-bis(trimethylsilyl)-1,8-nonadiyne

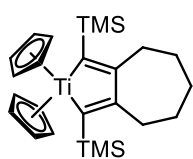


Synthesis of Titanacyclopentadiene **4**.



A typical procedure is given for the synthesis of **4e**. A mixture of Cp_2TiCl_2 (5.23 g, 21.0 mmol) and 1,7-bis(trimethylsilyl)-1,6-heptydiyne (5.06 g, 21.0 mmol) in THF (105 mL) was added to Mg (612 mg, 25.2 mmol) activated by 1,2-dibromoethane (0.84 mmol, 72 μL) at room temperature. After stirring for 24 h at the same temperature, bis(cyclopentadienyl)-titanacyclopentadiene **4e** was formed in a dark red solution. After removal of the solvent, the crude product was purified by column chromatography on alumina (eluent: benzene). After removing the solvent, the residue was washed with hexane or crystallized from toluene at $-30\text{ }^\circ\text{C}$ to give pure compound **4e**.

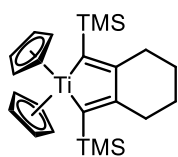
9,9-Bis(cyclopentadienyl)-8,10-bis(trimethylsilyl)-9-titanabicyclo[5,3,0]-1,7-decadiene (**4c**)



Isolated yield: 49%.

^1H NMR (400 MHz, C_7D_8): δ 0.04 (s, 18H), 1.42 (brs (two peaks were overlapped), 6H), 1.95-1.97 (m, 4H), 5.95 (s, 10H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(101 MHz, C_7D_8): δ 3.36, 30.4, 30.7, 37.3, 113.2, 144.8, 216.0.

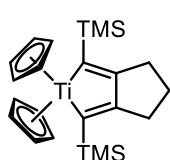
8,8-Bis(cyclopentadienyl)-7,9-bis(trimethylsilyl)-8-titanabicyclo[4,3,0]-1,6-nonadiene (**4d**)



Isolated yield: 50%.

^1H NMR (400 MHz, C_7D_8): δ 0.05 (s, 18H), 1.39-1.46 (m, 4H), 1.87-1.91 (m, 4H), 5.92 (s, 10H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(101 MHz, C_7D_8): δ 2.96, 21.8, 32.2, 113.0, 139.5, 212.8.

3,3-Bis(cyclopentadienyl)-2,4-bis(trimethylsilyl)-3-titanabicyclo[3,3,0]-1,4-octadiene (**4e**)



Isolated yield: 54%. CAS Registry Number [124302-88-1].

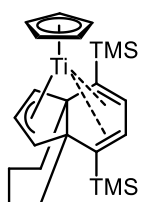
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0.10 (s, 18H), 1.39 (quin, $J = 7.2\text{ Hz}$, 2H), 2.05 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 4H), 5.94 (s, 10H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(101 MHz, CDCl_3): δ 1.6, 22.9, 36.3, 111.3, 131.8, 204.2.

4a was prepared according to this procedure.

Synthesis of Dihydroindenyltitanium Complex **11**.

11c and **11d** were prepared in the same procedure for complex **11** as described above.

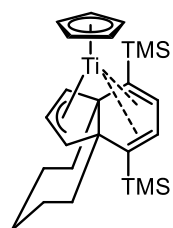
(11c)



NMR yield: 88%.

^1H NMR (400 MHz, C_7D_8): δ 0.29 (s, 18H), 0.60-0.65 (m, 2H), 0.72-0.83 (m, 4H), 0.96-0.99 (m, 2H), 2.88 (d, $J = 3.4$ Hz, 2H), 4.72 (s, 5H), 5.06 (s, 2H), 5.32 (t, $J = 3.4$ Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(101 MHz, C_7D_8): δ 2.44, 14.9, 30.8, 36.9, 56.7, 65.2, 90.1, 96.6, 100.3. HRMS(ESI) Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Si}_2\text{Ti}$: 428.18379. Found: 428.18480.

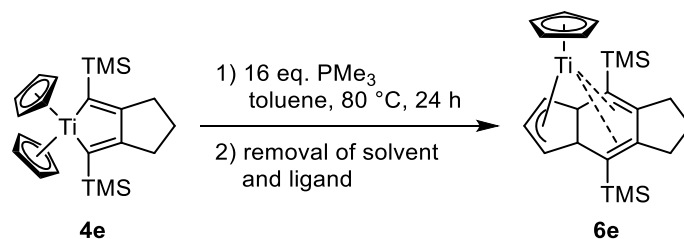
(11d)



NMR yield: 78% (83% heated at 90 °C for 18 h).

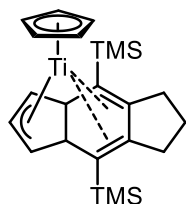
^1H NMR (400 MHz, C_7D_8): δ 0.29 (s, 18H), 0.42-0.47 (m, 2H), 0.56-0.62 (m, 1H), 0.71-0.78 (m, 2H), 1.11-1.15 (m, 3H), 1.31-1.37 (m, 2H), 2.89 (d, $J = 3.4$ Hz, 2H), 4.73 (s, 5H), 5.15 (s, 2H), 5.25 (t, $J = 3.4$ Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(100 MHz, C_7D_8): δ 2.72, 25.9, 29.6, 41.4, 42.1, 59.6, 64.8, 91.8, 96.8, 98.3. HRMS(ESI) Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{Si}_2\text{Ti}$: 442.19945. Found: 442.20014.

Synthesis of Dihydroindenyltitanium Complex **6e**.



A toluene solution of bis(cyclopentadienyl)titanacyclopentadiene **4e** (124.4 mg, 0.30 mmol) and trimethylphosphine (1.0 M in toluene, 4.8 mL, 4.8 mmol) was heated to 80 °C and stirred for 24 h in a sealed Schlenk tube. After removal of the solvent and the ligand under reduced pressure, dihydroindenyltitanium complex **6e** was obtained as a dark green solid. Crystallization of **6e** from toluene at –30 °C afforded single crystals suitable for X-ray crystallographic analysis. Mesitylene (42 μL , 0.30 mmol) was used as an internal standard.

(6e)

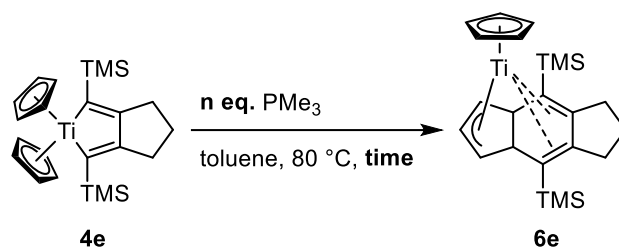


NMR yield: 94%.

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): δ 0.34 (s, 18H), 1.50-1.62 (m, 1H), 1.73 (s, 2H), 1.84-1.95 (m, 1H), 2.19-2.26 (m, 2H), 3.01-3.02 (m, 2H), 3.18-3.26 (m, 2H), 4.80 (s, 5H), 4.96 (t, $J = 3.3$ Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, C_6D_6): δ 3.19, 21.1, 26.6, 36.2, 52.4, 55.5, 99.4, 103.9, 106.0. HRMS(ESI) Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{Si}_2\text{Ti}$:

414.16813. Found: 414.16901.

Optimization of Reaction Conditions for Synthesis of Dihydroindenyltitanium Complex **6e**.

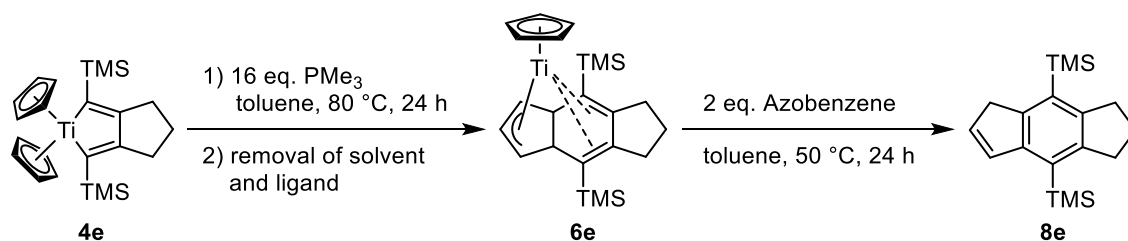


entry	eq. ^a	time(h)	yield(%) ^b
1	0	12	21
2	2	12	36
3	4	12	73
4	8	12	82
5	16	12	81
6	8	24	91
7	16	24	94

a) 1.0 M PMe₃ solution in toluene was used.

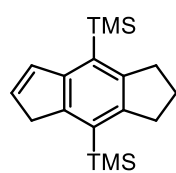
b) NMR yields.

Reaction of Dihydroindenyltitanium Complex **6e** with Azobenzene.



Complex **6e** was prepared in the same way as described above. To a solution of **6e** in toluene (1.5 mL) was added Azobenzene (109.3 mg, 0.6 mmol) at -10°C . The mixture was warmed up to 50°C and stirred for 24 h. The resulting mixture was quenched with 3 M aqueous HCl solution and extracted with hexane. The organic layer was dried over Na_2SO_4 and the solvent was removed under reduced pressure to give indene derivative **8e**.

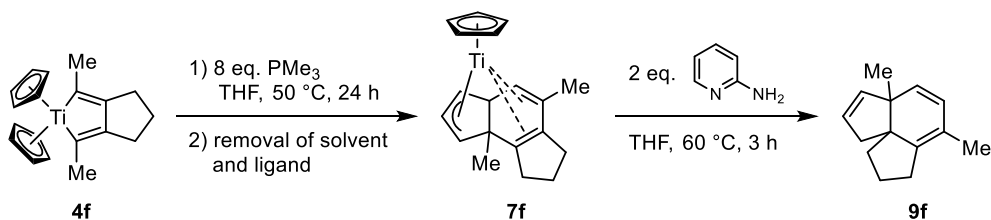
1,2,3,5-Tetrahydro-4,8-bis(trimethylsilyl)-s-indacene (8e**)**



NMR yield: 93%.

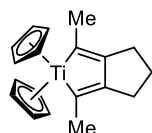
^1H NMR (396 MHz, CDCl_3): δ 0.40 (s, 9H), 0.41 (s, 9H), 2.05 (quin, $J = 7.3\text{Hz}$, 2H), 2.97-3.01 (m, 4H), 3.38-3.41 (brs, 2H), 6.57 (dt, $J = 5.7, 2.0\text{ Hz}$, 1H), 7.15 (dt, $J = 5.7, 1.8\text{ Hz}$, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(100 MHz, CDCl_3): δ 1.61, 2.01, 26.0, 34.2, 34.3, 40.3, 128.6, 131.1, 132.9, 133.3, 145.7, 147.2, 147.4, 147.7. HRMS(EI) Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Si}_2$: 300.17295. Found: 300.17205.

Synthesis of Compound **9f**.



To titanacyclopentadiene **4f** prepared from Cp_2TiCl_2 (156 mg, 0.625 mmol), $n\text{BuLi}$ (1.55 M in hexane, 0.80 mL, 1.25 mmol) and 2,7-Nonadiyne (60 mg, 0.5 mmol) was added trimethylphosphine (1.0 M in THF, 4.0 mL, 4.0 mmol) and the mixture was heated to 50 °C and stirred for 24 h in a sealed Schlenk tube. After removal of the solvent and the ligand under reduced pressure, dihydroindenyltitanium complex **7f** was obtained. THF solution of **7f** was treated with 2 equiv of 2-aminopyridine (94 mg, 1.0 mmol) at 60 °C for 3 h. After cooling to room temperature, hexane and water were added to the mixture. The separated water phase was extracted with hexane. The combined organic phase was dried over anhydrous sodium sulfate. After removal of the solvent *in vacuo*, the residue was purified by column chromatography on silica gel with hexane as an eluent to give the compound **9f** as a colorless oil.

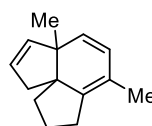
(**4f**)



NMR yield: 70%.

^1H NMR (396 MHz, C_6D_6): δ 1.55 (quin, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.86 (s, 6H), 2.23 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 5.68 (s, 10H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6): δ 23.3, 23.9, 31.0, 111.0, 119.3, 186.2. HRMS(ESI) Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Ti}$: 299.12810. Found: 299.12790.

(**9f**)



NMR yield: 18%.

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): δ 0.93 (s, 3H), 1.44-1.47 (m, 1H), 1.55-1.59 (m, 1H), 1.63-1.66 (m, 1H), 1.66 (s, 3H), 2.12-2.40 (m, 5H), 5.23 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 5.60 (ddd, $J = 5.6, 2.9, 0.8$ Hz, 1H), 5.72 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 5.88 (m, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6): δ 17.8, 20.5, 22.3, 28.7, 34.6, 46.7, 49.4, 55.9, 119.5, 124.6, 130.0, 132.3, 138.7, 140.8. HRMS(EI) Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$: 186.14085. Found: 186.14074.

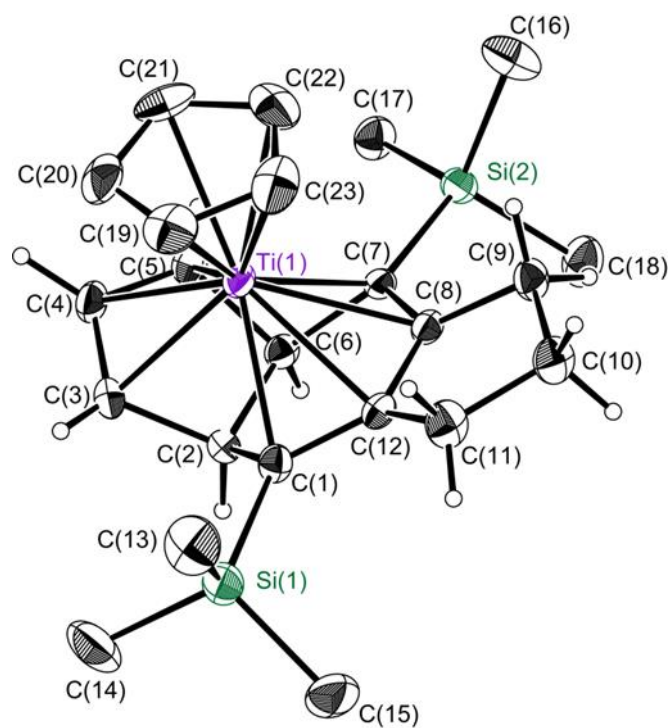


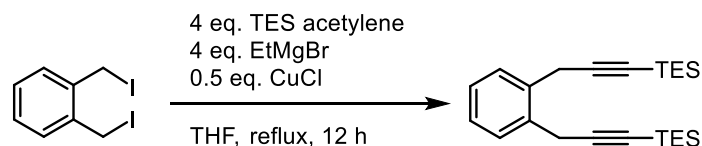
Fig. S4. X-ray Structure of Complex **6e**. Hydrogen atoms of a Cp ligand and two TMS groups are omitted for clarity.

Table S4. X-ray Crystallographic Data and Refinement Details for Dihydroindenyltitanium Complex **6e**.

	6e
Formula	C ₂₃ H ₃₄ Si ₂ Ti
<i>FW</i>	414.58
<i>T</i> / K	298
Colour, shape	Green, prism
Crystal size / mm	0.35 x 0.20 x 0.15
Crystal system	orthorhombic
Space group, <i>Z</i>	<i>Pbca</i> , 8
<i>a</i> / Å	14.191(3)
<i>b</i> / Å	13.761(3)
<i>c</i> / Å	23.254(4)
<i>V</i> / Å ³	4541.3(15)
<i>D</i> _x / Mg m ⁻³	1.213
<i>F</i> (000)	1776
μ (Mo K α) / mm ⁻¹	0.487
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.8480, 0.9305
<i>R</i> _{int}	0.1955
Refln./param. Ratio	5175/279
<i>R</i> 1 [<i>F</i> _o ² > 2σ(<i>F</i> _o ²)]	0.0559
<i>wR</i> 2 (all refln)	0.1411
GoF	0.885

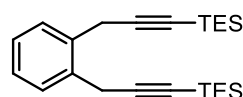
第三章の実験

Synthesis of Diyne.



To a THF (16 mL) solution of (triethylsilyl)acetylene (16 mmol, 2.88 mL) was added dropwise EtMgBr (1.0M, diethyl ether solution, 16 mmol, 16 mL) under N₂ and 0 °C. Subsequently, it was allowed to warm to 40 °C and stirred for 1 h. After addition of 1,2-Bis-iodomethyl-benzene (4.0 mmol, 1.432 g) and CuCl (2.0 mmol, 0.198 g), the reaction mixture was refluxed for 12 h. The reaction solution was quenched by saturated Na₂S₂O₃ solution and extracted by hexane. After removal of the solvent of organic phase, the residue was purified by column chromatography (Silica gel, EtOAc/Hexane=1/50 as eluent) to give 1.447 g desired diynes in 95% yield.

1,2-Bis-(3-triethylsilyl-2-propynyl)-benzene (16g)

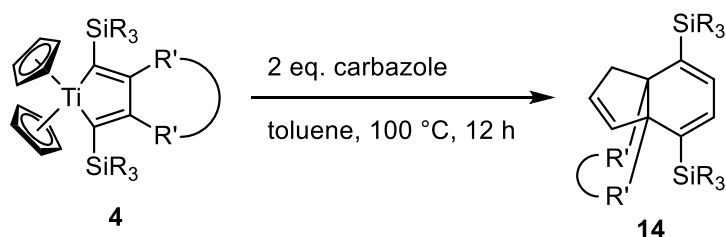


Isolated yield: 95%.

¹H NMR (CDCl₃, Me₄Si) δ 0.62 (q, *J* = 8.0 Hz, 12 H), 1.01 (t, *J* = 8.0 Hz, 18 H), 3.68 (s, 4 H), 7.23-7.26 (m, 2 H), 7.45-7.51 (m, 2 H). ¹³C NMR (CDCl₃, Me₄Si) δ 4.5, 7.4, 23.9, 84.7, 104.4, 127.1, 128.5, 134.2. HRMS calcd for C₂₄H₃₈Si₂: 382.2512. Found: 382.2509.

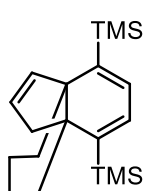
Other diynes were synthesized according to the literature procedures (32, 33).

Preparation for Dihydroindene **14** with Carbazole.



A typical procedure is given for the synthesis of dihydroindene derivative **14d**. To a THF (8 mL) solution of Cp_2TiCl_2 (1.25 mmol, 0.311 g) was added dropwise *n*-butyllithium (1.58 M hexane solution, 0.76 mL, 1.25 mmol) under N_2 , and stirred at -78°C for 1 h. After addition of 1,8-Bis-trimethylsilyl-octa-1,7-diyne (1.0 mmol, 0.250 g), the reaction mixture was warmed to -15°C and stirred for 6 h. The solvent was changed to toluene (10 mL) and carbazole (2 mmol, 0.334 g) was added. Then the reaction solution was heated to 100°C and stirred for 12 h. The reaction solution was quenched by saturated $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution and extracted by hexane. After removal of the solvent of organic phase, the residue was purified by column chromatography (Silica gel, EtOAc/Hexane=1/10 as eluent) to afford crude product **14d**. Further purification by GPC provided pure compound **14d**.

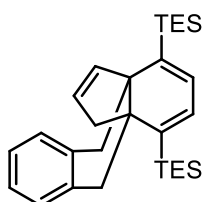
1,2,3,4-Tetrahydro-4a,8a-propeno-5,8-bis(trimethylsilyl)naphthalene (**14d**)



59% isolated yield.

^1H NMR (CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.00 (s, 9 H), 0.06 (s, 9 H), 0.98-1.10 (m, 3 H), 1.29-1.30 (m, 2 H), 1.41 (t, $J = 13.2$ Hz, 1 H), 1.72 (t, $J = 12.0$ Hz, 2 H), 1.92 (d, $J = 15.0$ Hz, 1 H), 2.06 (d, $J = 15.0$ Hz, 1 H), 5.74-5.75 (m, 1 H), 5.79-5.80 (m, 1 H), 6.02 (d, $J = 5.4$ Hz, 1 H), 6.13 (d, $J = 5.4$ Hz, 1 H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.0, 1.3, 21.8, 23.5, 33.1, 35.4, 47.3, 50.1, 53.5, 128.7, 132.7, 133.6, 138.2, 144.2, 147.0. HRMS calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{Si}_2$: 316.2043. Found: 316.2052.

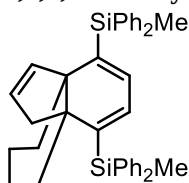
9,10-dihydro-4a,9a-Propeno-1,4-bis(triethylsilyl)anthracene (**14j**)



52% isolated yield.

^1H NMR (CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.69-0.79 (m, 12 H), 0.94-0.99 (m, 18 H), 2.35 (td, $J = 16.2, 1.8$ Hz, 1 H), 2.48 (td, $J = 16.2, 1.8$ Hz, 1 H), 2.75 (d, $J = 14.4$ Hz, 1 H), 2.83 (d, $J = 14.4$ Hz, 1 H), 2.85 (s, 2 H), 5.42 (d, $J = 5.4$ Hz, 1 H), 5.62-5.64 (m, 1 H), 6.07 (d, $J = 6.0$ Hz, 1 H), 6.09 (d, $J = 6.0$ Hz, 1 H), 7.03-7.05 (m, 1 H), 7.08-7.09 (m, 1 H), 7.11-7.13 (m, 2 H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , Me_4Si) δ 4.8, 4.9, 7.5, 7.6, 39.3, 43.0, 50.1, 50.3, 56.7, 125.6, 125.8, 127.2, 129.8, 130.3, 130.4, 137.5, 138.0, 138.5, 140.0, 143.7. HRMS calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{Si}_2$: 448.2982. Found: 448.2984.

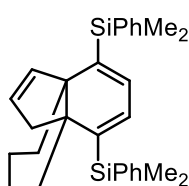
1,2,3,4-Tetrahydro-4a,8a-propeno-5,8-bis(methyldiphenylsilyl)naphthalene (14l)



23% isolated yield.

^1H NMR (CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.54 (s, 3 H), 0.64 (s, 3 H), 0.72-0.90 (m, 3 H), 1.01-1.16 (m, 3 H), 1.58 (d, $J=13.8$ Hz, 1 H), 1.63 (d, $J=13.8$ Hz, 1 H), 1.68 (dd, $J=3.6$, 15.0 Hz, 1 H), 2.12 (d, $J=15.0$ Hz, 1 H), 5.41-5.43 (m, 1 H), 5.46-5.47 (m, 1 H), 5.80 (d, $J=5.4$ Hz, 1 H), 5.90 (d, $J=5.4$ Hz, 1 H), 7.11-7.19 (m, 12 H), 7.24 (dd, $J=1.2$, 7.8 Hz, 2 H), 7.29 (dd, $J=1.2$, 7.8 Hz, 2 H), 7.38-7.40 (m, 2 H), 7.41-7.42 (m, 2 H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , Me_4Si) δ -1.3, -0.7, 21.4, 23.1, 33.1, 35.6, 48.7, 50.2, 53.7, 127.4, 127.5(2C), 127.6, 127.7, 128.8, 128.9(2C), 129.0, 133.4, 134.2, 135.0, 135.1, 135.2, 135.3, 137.0, 137.2, 137.3, 137.4, 137.6, 137.9, 140.4, 144.5. HRMS calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{Si}_2$: 564.2669. Found: 564.2659.

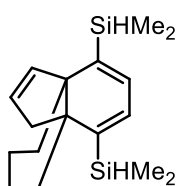
1,2,3,4-Tetrahydro-4a,8a-propeno-5,8-bis(dimethylphenylsilyl)naphthalene (14m)



46% isolated yield.

^1H NMR (CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.40 (s, 3 H), 0.41 (s, 3 H), 0.46 (s, 3 H), 0.48 (s, 3 H), 0.85-0.94 (m, 1 H), 1.04-1.19 (m, 3 H), 1.28-1.31 (m, 1 H), 1.37 (td, $J=13.2$ Hz, 4.8 Hz, 1H), 1.72-1.81 (m, 3 H), 2.13 (d, $J=15.2$ Hz, 1 H), 5.71-5.74 (m, 2 H), 6.10 (d, $J=5.6$ Hz, 1 H), 6.24 (d, $J=5.6$ Hz, 1 H), 7.31-7.36 (m, 6 H), 7.48-7.51 (m, 2 H), 7.54-7.57 (m, 2 H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , Me_4Si) δ -0.7, -0.6, -0.2, -0.1, 21.5, 23.0, 33.0, 35.4, 47.7, 50.0, 53.5, 127.5, 128.5, 128.6, 130.7, 133.9, 134.0, 134.2, 134.3, 137.8, 139.6, 139.9, 142.7, 146.0. HRMS calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{Si}_2$: 440.2356. Found: 440.2359.

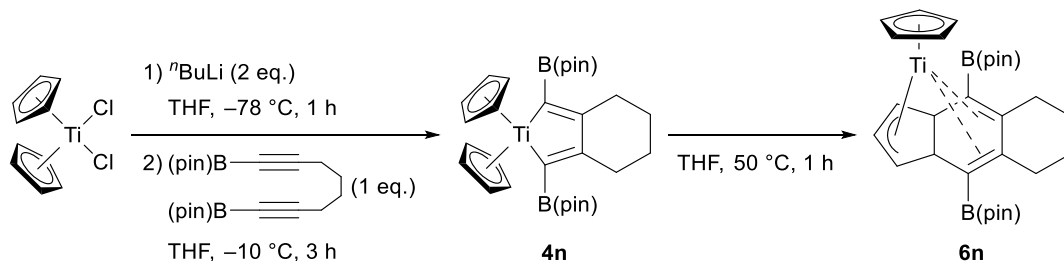
1,2,3,4-Tetrahydro-4a,8a-propeno-5,8-bis(dimethylsilyl)naphthalene



54% isolated yield.

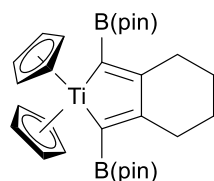
^1H NMR (CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.12 (d, $J=3.6$ Hz, 3 H), 0.14 (d, $J=3.6$ Hz, 3 H), 0.20 (d, $J=3.6$ Hz, 3 H), 0.21 (d, $J=3.6$ Hz, 3 H), 1.10-1.21 (m, 3 H), 1.39-1.42 (m, 2 H), 1.50 (t, $J=13.8$ Hz, 1 H), 1.77 (d, $J=13.8$ Hz, 1 H), 1.85 (d, $J=13.8$ Hz, 1 H), 2.04 (d, $J=15.0$ Hz, 1 H), 2.17 (d, $J=15.0$ Hz, 1 H), 4.09-4.12 (m, 1 H), 4.18-4.21 (m, 1 H), 5.83-5.84 (m, 1 H), 5.91-5.92 (m, 1 H), 6.12 (d, $J=5.4$ Hz, 1 H), 6.25 (d, $J=5.4$ Hz, 1 H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , Me_4Si) δ -3.0, -2.3, -1.8, 21.8, 23.1, 32.8, 35.3, 47.4, 49.1, 52.9, 129.0, 133.2, 134.0, 137.7, 143.1, 145.6. HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{Si}_2$: 288.1730. Found: 288.1728.

Synthesis of Dihydroindenyltitanium Complex **6n**.



A solution of Cp_2TiCl_2 (156 mg, 0.625 mmol) in THF (2.5 mL) was cooled to $-78\text{ }^\circ\text{C}$, and $n\text{-BuLi}$ (1.55 M in hexane, 0.80 mL, 1.25 mmol) was added dropwise. After stirring for 1 h at the same temperature, 1,8-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,7-octadiyne (179 mg, 0.5 mmol) was added, and the reaction mixture was warmed up to $-10\text{ }^\circ\text{C}$. After stirring for 3 h at $-10\text{ }^\circ\text{C}$, bis(cyclopentadienyl)titanacyclopentadiene **4n** was formed. Then the mixture was heated to $50\text{ }^\circ\text{C}$ and stirred for 1 h in a sealed Schlenk tube. After removal of the solvent under reduced pressure, titanium complex **6n** was obtained as a dark green solid.

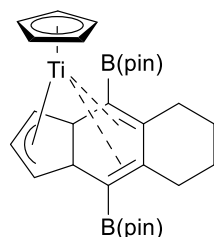
(**4n**)



NMR yield: 80%.

^1H NMR (400 MHz, Tetrahydrofuran- d_8): δ 1.13 (s, 24H), 1.30 (m, 4H, This peak overlapped the peaks of **6n**), 1.87-1.93 (m, 4H), 6.20 (s, 10H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(101 MHz, C_6D_6): δ 24.4, 25.1 (This peak overlapped the peaks of tetrahydrofuran- d_8), 33.3, 81.9, 114.3, 138.6. HRMS(ESI) Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{O}_4\text{Ti}$: 536.27625. Found: 536.27621.

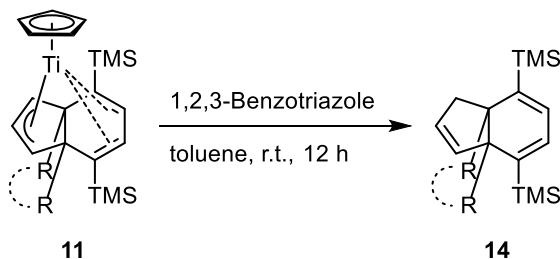
(**6n**)



NMR yield: 91%.

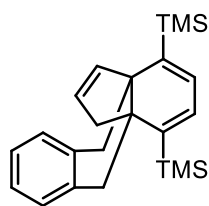
^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): δ 1.17 (s, 12H), 1.22 (s, 12H), 1.68-1.80 (m, 2H), 1.87-1.99 (m, 2H), 2.21 (s, 2H), 2.84-2.92 (m, 2H), 3.26-3.33 (m, 2H), 3.61-3.69 (m, 2H), 5.12 (s, 5H), 5.33 (t, $J = 3.1\text{ Hz}$, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(101 MHz, C_6D_6): δ 23.9, 24.2, 24.6, 25.1, 31.4, 61.5, 82.0, 100.4, 106.9, 109.9.

Reactions of Dihydroindenyltitanium Complex **11b** with 1,2,3-Benzotriazole.



A typical procedure is given for the synthesis of dihydroindene derivative **14b**. Complex **11b** was prepared in the same way as described above. To a solution of dihydroindenyltitanium complex **11b** was added 1,2,3-benzotriazole (71.5 mg, 0.6 mmol) at room temperature. After stirring for 12 h at the same temperature, the mixture was quenched with 3 M aqueous HCl and extracted with hexane. The organic layer was washed with aqueous saturated NaHCO₃ and brine and dried over MgSO₄. After removal of the solvent *in vacuo*, the residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: hexane) and GPC to give **14b** as a colorless solid.

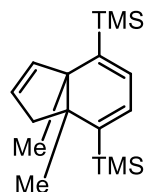
9,10-dihydro-4a,9a-Propeno-1,4-bis(trimethylsilyl)anthracene (**14a**)



NMR yield: 96%, Isolated yield: 92%.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.28 (s, 9H), 0.29 (s, 9H), 2.41-2.58 (m, 2H), 2.87-2.96 (m, 4H), 5.49-5.51 (m, 1H), 5.63-5.64 (m, 1H), 6.12-6.18 (m, 2H), 7.08-7.21 (m (four peaks were overlapped), 4H). ¹³C{¹H} NMR(101 MHz, CDCl₃): δ 1.46, 40.2, 43.4, 50.0, 50.8, 57.8, 125.9, 125.9, 127.2, 127.3, 128.7, 128.8, 129.7, 137.4, 138.2, 144.1, 147.8. HRMS(EI) Calcd for C₂₃H₃₂Si₂: 364.20425. Found: 364.20406.

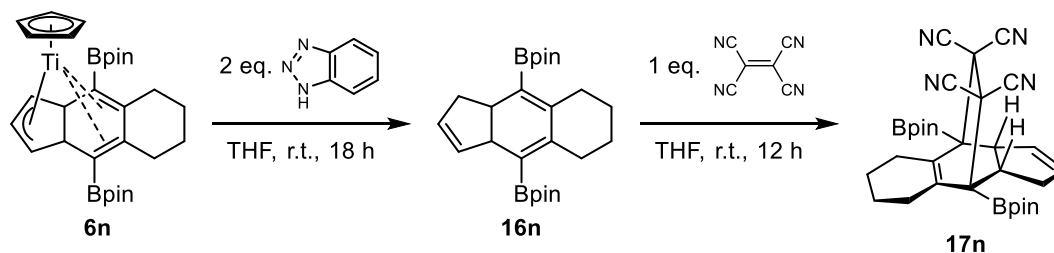
3a,7a-Dimethyl-4,7-bis(trimethylsilyl)-1H-indene (**14b**)



NMR yield: 56%, Isolated yield: 43%.

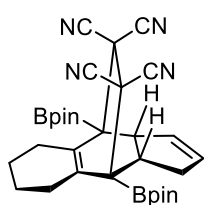
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 0.13 (s, 9H), 0.16 (s, 9H), 0.94 (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 2.10-2.26 (m, 2H), 5.74-5.76 (m, 1H), 5.89-5.91 (m, 1H), 6.13-6.16 (m, 2H). ¹³C{¹H} NMR(151 MHz, CDCl₃): δ 1.0, 1.2, 19.1, 23.3, 47.5, 49.3, 52.1, 128.8, 130.5, 131.7, 137.9, 144.4, 147.6. HRMS(EI) Calcd for C₁₇H₃₀Si₂: 290.18860. Found: 290.18754.

Synthesis of TCNE adduct **17n**



Complex **6n** was prepared in the same way as described above. To a THF solution of dihydroindenyltitanium complex **6n** was added 1,2,3-benzotriazole (119 mg, 1.0 mmol) at room temperature. After stirring for 18 h, the reaction was quenched with H₂O and extracted with hexane. The organic phase was dried over anhydrous sodium sulfate (93% NMR yield). The crude product was passed through a short pad of silica gel (eluent: hexane/Ether=10/1), and then used for Diels-Alder reaction with TCNE. To a THF (5 mL) solution of **16n** was added tetracyanoethylene (64 mg, 0.50 mmol). After stirred for 12 h, the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography using silica gel (eluent: hexane: ethyl acetate = 10: 3). Tetracyanoethylene adduct **17n** was obtained as a colorless solid (87% NMR yield). Crystals suitable for X-ray analysis were obtained by slow diffusion of ether.

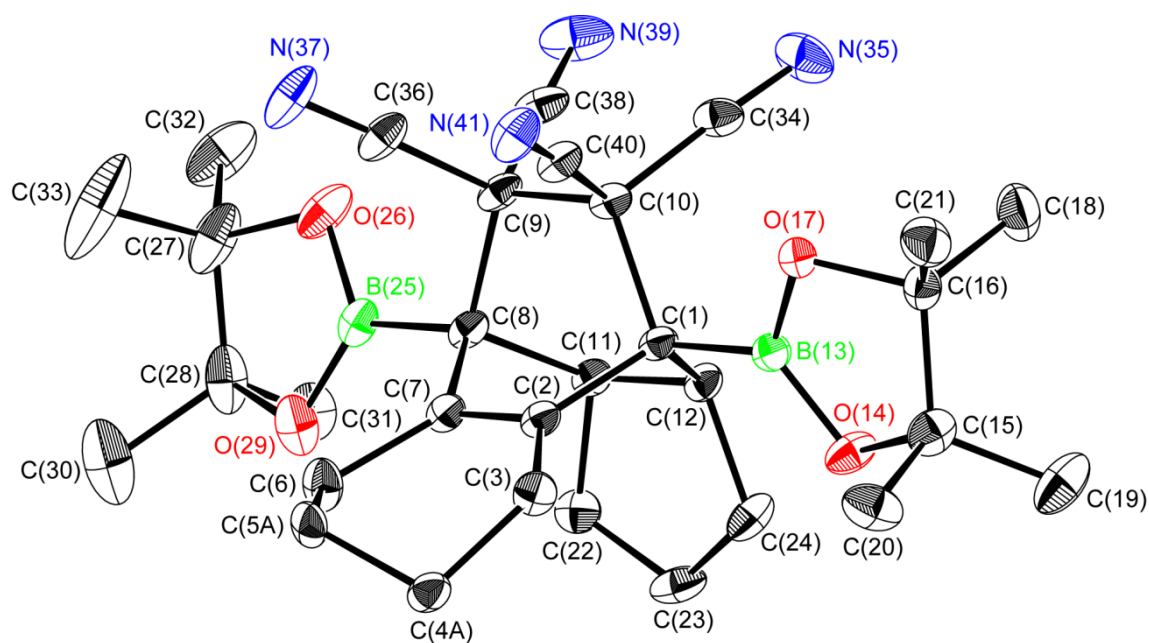
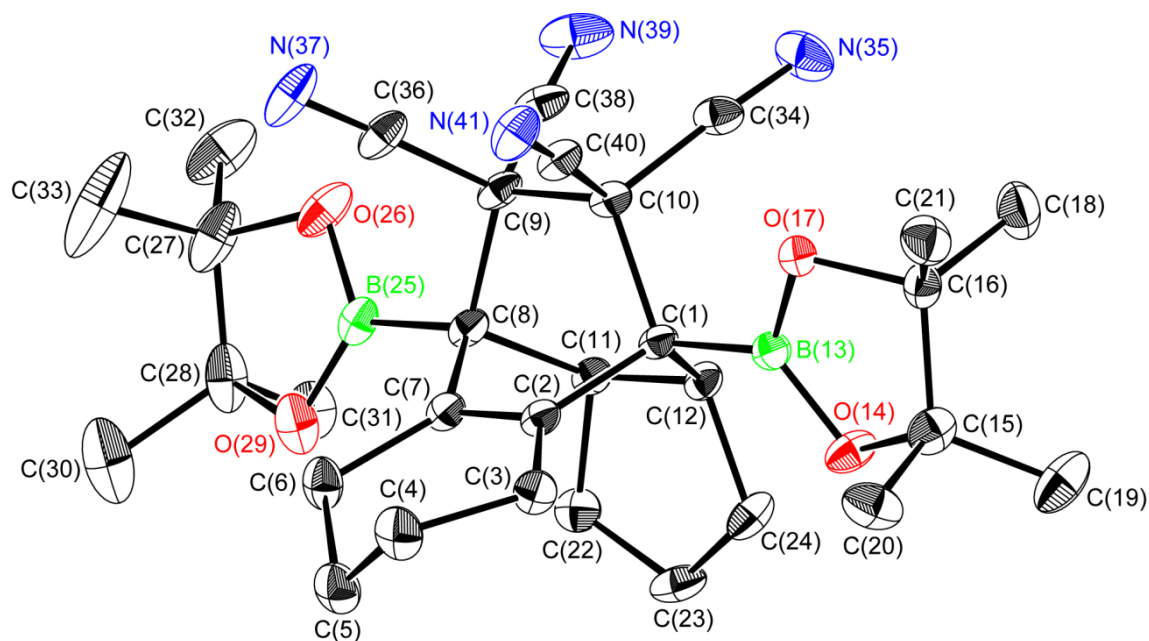
(**17n**)



¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ 1.01-1.04 (s, three peaks were overlapped., 24H), 1.26-1.56 (m, 4H), 2.06-2.23 (m, 3H), 2.27-2.44 (m, 3H), 2.96 (td, *J* = 9.3, 5.0 Hz, 1H), 3.40 (m, 1H), 5.45 (m, 1H), 5.89 (m, 1H). ¹³C{¹H} NMR(101 MHz, C₆D₆): δ 22.5, 22.6, 24.3, 24.3, 24.4, 24.5, 30.8, 31.7, 37.9, 39.2, 46.7, 47.7, 47.9, 85.5, 85.6, 113.1, 113.1, 113.1, 113.3, 130.6, 132.6, 134.9, 137.3. HRMS(ESI)

Calcd for C₃₁H₃₈O₄N₄¹⁰B₂Na: 573.30440. Found: 573.30476.

TCNE 付加体 **17n** の結晶では、一方の Bpin 基と 6 員環側鎖の一部にディスオーダーが見られたため、ここでは可能な原子配置 4 つ全てを示す。



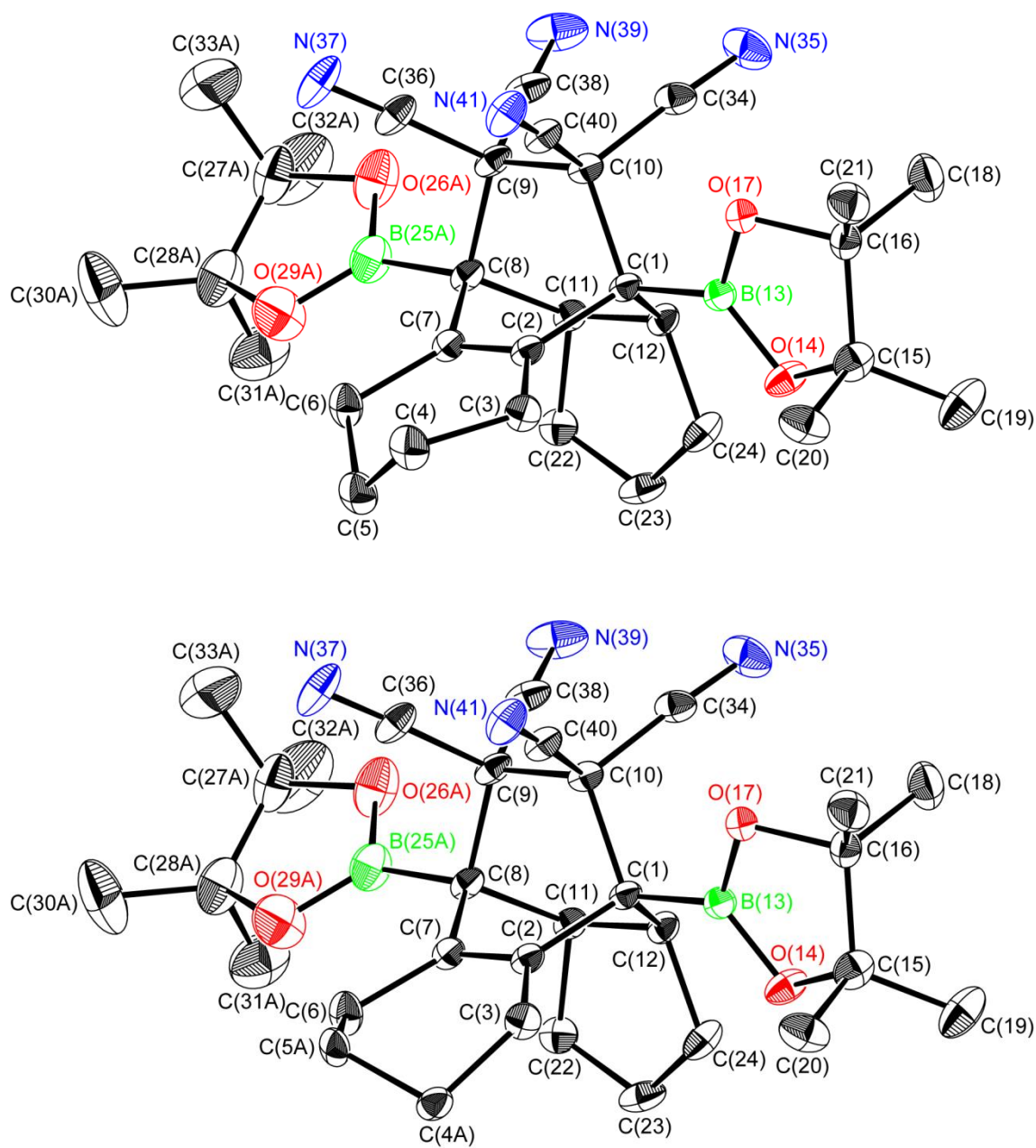


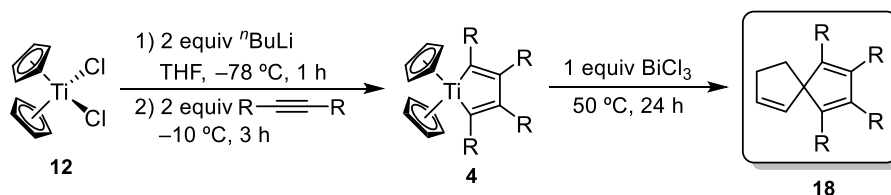
Fig. S5. X-ray Structure of TCNE adduct **17n**. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table S5. X-ray Crystallographic Data and Refinement Details for TCNE adduct **17n**.

17n	
Formula	C ₃₁ H ₃₈ B ₂ N ₄ O ₄
<i>FW</i>	552.27
<i>T</i> / K	223
Colour, shape	colorless, prism
Crystal size / mm	0.17 x 0.11 x 0.08
Crystal system	Orthorhombic
Space group, <i>Z</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , 4
<i>a</i> / Å	10.22470(10)
<i>b</i> / Å	11.2430(2)
<i>c</i> / Å	26.6259(3)
<i>V</i> / Å ³	3060.81(7)
<i>D</i> _x / Mg m ⁻³	1.198
<i>F</i> (000)	1176
μ (Cu K α) / mm ⁻¹	0.628
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.79763, 1.00000
<i>R</i> _{int}	0.0646
Refln./param. ratio	5605/483
<i>R</i> 1 [<i>F</i> _o ² > 2σ(<i>F</i> _o ²)]	0.0418
<i>wR</i> 2 (all refln)	0.1132
GoF	1.054

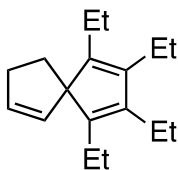
第四章

Typical Procedures for Synthesis of Spiro Compound **18**.



A typical procedure is given for the synthesis of **18p**. A solution of Cp_2TiCl_2 (156 mg, 0.625 mmol) in THF (2.5 mL) was cooled to $-78\text{ }^\circ\text{C}$, and $n\text{BuLi}$ (1.55 M in hexane, 0.80 mL, 1.25 mmol) was added dropwise. After stirring for 1 h at the same temperature, 3-hexyne (0.11 mL, 1 mmol) was added, and the reaction mixture was warmed up to $-10\text{ }^\circ\text{C}$. After stirring for 3 h at $-10\text{ }^\circ\text{C}$, bis(cyclopentadienyl)titanacyclopentadiene **4p** was formed in a dark green solution. BiCl_3 (158 mg, 0.5 mmol) was added to the solution, and the mixture was heated to $50\text{ }^\circ\text{C}$. After vigorous stirring for 24 h, the mixture was quenched with 3 N HCl aq and extracted with hexane. The organic layer was washed with water, saturated NaHCO_3 aq and brine, and then dried over Na_2SO_4 . After solvent was removed under reduced pressure, the residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: hexane) and GPC to give **18p** as a colorless oil.

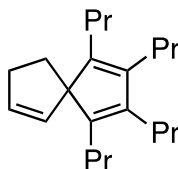
1,2,3,4-tetraethylspiro[4.4]nona-1,3,6-triene (18p).



Colorless oil. NMR yield: 70%. Isolated yield: 40%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 1.02 (t, $J = 7.6$ Hz, 6H), 1.07 (t, $J = 7.6$ Hz, 6H), 1.91-1.96 (m, 2H), 2.05-2.20 (m, 4H), 2.24 (q, $J = 7.6$ Hz, 4H), 2.55-2.60 (m, 2H), 5.10 (dt, $J = 5.5$ Hz, 2.1 Hz, 1H), 5.89 (dt, $J = 5.5$ Hz, 2.3 Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(101 MHz, CDCl_3): δ 15.1, 15.7, 18.8, 18.9, 28.2, 33.9, 71.1, 131.3, 136.1, 140.0, 146.5. HRMS(EI) Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{26}$: 230.2035. Found: 230.2028.

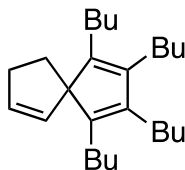
1,2,3,4-tetrapropylspiro[4.4]nona-1,3,6-triene (18q).



Colorless oil. NMR yield: 55%. Isolated yield: 35%

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H), 0.94 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H), 1.32-1.47 (m, 8H), 1.88-1.92 (m, 2H), 1.97-2.12 (m, 4H), 2.13-2.17 (m, 4H), 2.53-2.57 (m, 2H), 5.06 (dt, $J = 5.5$ Hz, 2.0 Hz, 1H), 5.85 (dt, $J = 5.4$ Hz, 2.3 Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(101 MHz, CDCl_3): δ 14.5, 14.9, 23.6, 24.0, 28.4, 28.6, 33.8, 71.0, 131.1, 136.3, 138.9, 145.5. HRMS(EI) Calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{34}$: 286.2661. Found: 286.2652.

1,2,3,4-tetrabutylspiro[4.4]nona-1,3,6-triene (18r)



Colorless oil. NMR yield: 66%. Isolated yield: 41%.

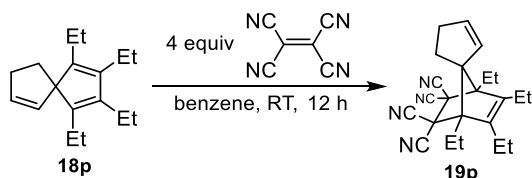
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0.88-0.96 (m, 12H), 1.26-1.43 (m, 16H), 1.89-1.92 (m, 2H), 1.99-2.14 (m, 4H), 2.16-2.20 (m, 4H), 2.53-2.58 (m, 2H), 5.06 (dt, $J = 5.3$ Hz, 2.2 Hz, 1H), 5.86 (dt, $J = 5.4$ Hz, 2.3 Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(101 MHz, CDCl_3): δ 14.0, 14.1, 23.2, 23.5, 25.9, 28.5, 32.7, 33.1, 33.8, 71.0, 131.0, 136.4, 138.9, 145.3. HRMS(EI) Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{42}$: 342.3287. Found: 342.3274.

entry	complex 4	spiro compound 18
1		not obtained
2		not obtained
3		24% (inseparable)

NMR yields

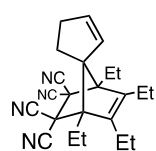
Table S6 Reactions of titanacyclopentadiene **4** with BiCl₃

Synthesis of Diels-Alder adduct **19**.



A typical procedure is given for the synthesis of **19p**. To a solution of spiro compound **18p** (46 mg, 0.20 mmol) in benzene (2.0 mL) was added tetracyanoethylene (102 mg, 0.80 mmol) and the mixture was stirred at room temperature for 12 h. The solvent was evaporated in vacuo. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: hexane:ethyl acetate = 3:1) to give **19p** as a colorless solid.

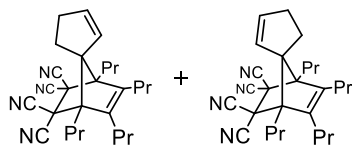
(1R,4R)-1,2,3,4-tetraethylspiro[bicyclo[2.2.1]hept[2]ene-7,1'-cyclopent[2]ene]-5,5,6,6-tetracarbonitrile (19p**).**



Colorless solid. NMR yield: 79%. Isolated yield: 62%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.18 (t, *J* = 7.7 Hz, 6H), 1.31 (t, *J* = 7.7 Hz, 6H), 1.96-2.12 (m, 4H), 2.14-2.18 (m, 2H), 2.30-2.40 (m, 2H), 2.48-2.58 (m, 4H), 5.32 (dt, *J* = 5.9 Hz, 2.1 Hz, 1H), 5.97 (dt, *J* = 5.9 Hz, 2.2 Hz, 1H). ¹³C{¹H} NMR(101 MHz, CDCl₃): δ 9.6, 13.4, 19.9, 20.4, 25.1, 34.0, 50.8, 70.7, 81.6, 111.1, 112.2, 131.4, 136.5, 148.0. Anal. Calcd for C₂₃H₂₆N₄: C, 77.06; H, 7.31; N, 15.62. Found: C, 76.66; H, 7.30; N, 15.52.

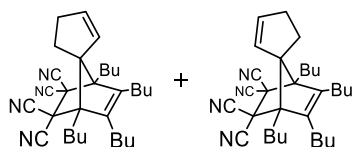
(1*R*,4*R*)-1,2,3,4-tetrapropylspiro[bicyclo[2.2.1]hept[2]ene-7,1'-cyclopent[2]ene]-5,5,6,6-tetracarbonitrile (19q).



Colorless solid. Isolated yield: 59% The ratio of two isomers: Major: Minor = 3:1.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 1.02-1.07 (m, Major - 12 H, Minor - 12 H), 1.34-1.45 (m, Major - 2 H, Minor - 2 H), 1.50-1.60 (m, Major - 2 H, Minor - 2 H, overlapped with peak of water), 1.63-1.69 (m, Major - 2 H), 1.73-1.80 (m, Major - 2 H, Minor - 2 H), 1.81-1.89 (m, Major - 2 H, Minor - 6 H), 1.90-1.96 (m, Major - 2 H, Minor - 2 H), 2.14-2.17 (m, Major - 2 H), 2.20-2.30 (m, Major - 2 H, Minor - 4 H), 2.37-2.43 (m, Major - 2 H, Minor - 2 H), 2.50-2.52 (m, Major - 2 H), 5.25-5.26 (m, Major - 1 H), 5.94-5.95 (m, Major - 1 H), 5.97-5.98 (m, Minor - 1 H), 6.24-6.25 (m, Minor - 1 H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(151 MHz, CDCl_3): δ 14.8, 14.9, 15.3, 15.4, 18.3 (2 C), 22.5, 22.6, 25.1, 29.4, 29.7 (2 C), 29.8 (2 C), 30.0, 33.9, 50.4, 50.8, 70.3, 70.8, 81.6, 81.8, 111.1, 111.4, 112.1, 112.3, 126.7, 131.2, 136.6, 141.5, 147.0, 147.1. Anal. Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_4$: C, 78.22; H, 8.27; N, 13.51. Found: C, 78.08; H, 8.28; N, 13.52.

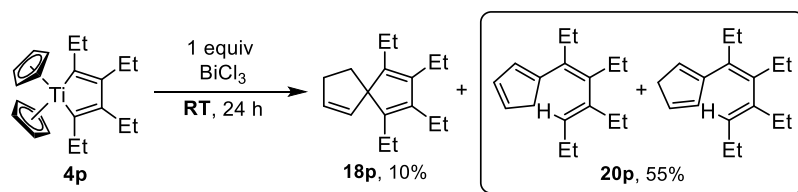
(1*R*,4*R*)-1,2,3,4-tetrabutylspiro[bicyclo[2.2.1]hept[2]ene-7,1'-cyclopent[2]ene]-5,5,6,6-tetracarbonitrile (19r).



Colorless solid. Isolated yield: 65% The ratio of two isomers: Major: Minor = 6.4:1.

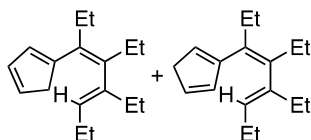
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 0.95-1.00 (m, Major - 12 H, Minor - 12 H), 1.30-1.53 (m, Major - 12 H, Minor - 12 H), 1.58-1.65 (m, Major - 2 H), 1.68-1.76 (m, Major - 2 H, Minor - 2 H), 1.81-1.88 (m, Major - 2 H, Minor - 6 H), 1.93-1.99 (m, Major - 2 H, Minor - 2 H), 2.14-2.16 (m, Major - 2 H), 2.22-2.32 (m, Major - 2 H, Minor - 4 H), 2.40-2.46 (m, Major - 2 H, Minor - 2 H), 2.49-2.52 (m, Major - 2 H), 5.26-5.28 (m, Major - 1 H), 5.96-5.98 (m, Major - 1 H, Minor - 1 H), 6.24-6.26 (m, Minor - 1 H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(151 MHz, CDCl_3): δ 13.7 (4 C), 23.3 (2 C), 23.9, 24.0, 25.1, 26.7, 26.8, 26.9, 27.2 (2 C), 27.5, 29.7, 29.8, 31.1, 31.3, 34.0, 50.4, 50.9, 70.3, 70.7, 81.8, 81.9, 111.1, 111.4, 112.2, 112.3, 126.8, 131.3, 136.6, 141.5, 147.0 (2 C). Anal. Calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{N}_4$: C, 79.10; H, 8.99; N, 11.90. Found: C, 79.17; H, 9.05; N, 11.93.

Reaction of Titanacyclopentadiene **4** with BiCl₃ at room temperature.



BiCl₃ (158 mg, 0.5 mmol) was added to the solution of titanacyclopentadiene **4p**, and the mixture was stirred for 24 h at room temperature. The mixture was quenched with 3 N HCl aq and extracted with hexane. The organic layer was washed with water, saturated NaHCO₃ aq and brine, and then dried over Na₂SO₄, then evaporated. ¹H NMR analysis revealed that dienylycyclopentadiene **20p** was obtained in 55% yield as a mixture of double bond positional isomers, along with the formation of spiro compound **18p** in 10% NMR yield. ¹H and ¹³C NMR data of **20p** were consistent with the published data.¹⁸⁾

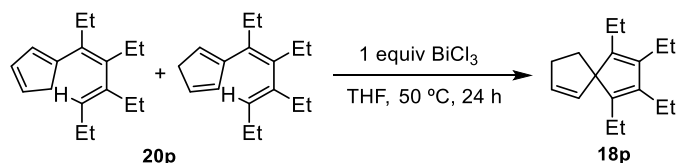
(3Z,5E)-3-(Cyclopentadienyl)-4,5-diethylocta-3,5-diene (20p)



The ratio of two isomers: Major: Minor = 6.4:1.

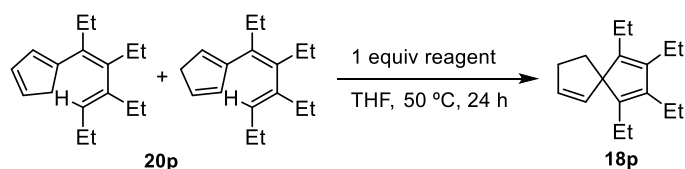
¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ 0.86 (t, *J* = 7.5 Hz, Minor - 3 H), 0.87 (t, *J* = 7.5 Hz, Major - 3 H), 0.94 (t, *J* = 7.7 Hz, Major - 3 H), 0.98 (t, *J* = 7.7 Hz, Minor - 3 H), 1.01-1.10 (m, Major - 6 H, Minor - 6 H), 1.89-2.02 (m, Major - 2 H, Minor - 2 H), 2.04-2.27 (m, Major - 4 H, Minor - 4 H), 2.33 (q, *J* = 7.5 Hz, Major - 2 H), 2.39 (q, *J* = 7.5 Hz, Minor - 2 H), 2.82 (q, *J* = 1.5 Hz, Minor - 2 H), 3.06 (br q, *J* = 1.5 Hz, Major - 2 H), 5.17 (br t, *J* = 7.2 Hz, Major - 1 H), 5.21 (br t, *J* = 7.2 Hz, Minor - 1 H), 6.07-6.11 (m, Minor - 1 H), 6.21-6.26 (m, Major - 1 H, Minor - 1 H), 6.42 (m, Major - 1 H), 6.48 (ddt, *J* = 5.4, 2.2, 1.6 Hz, Major - 1 H), 6.64 (dq, *J* = 5.3 Hz, 1.5 Hz, Minor - 1 H). ¹³C{¹H} NMR(101 MHz, C₆D₆): δ 13.3, 13.4 (2 C), 13.6, 14.1 (2 C), 14.2, 14.3, 21.4, 21.5, 23.2, 23.6, 24.9, 25.9, 26.3, 26.4, 41.1, 44.8, 127.9, 129.8, 130.4, 131.1, 131.2, 131.6, 132.6, 132.9, 133.1, 136.8, 140.7 (2 C), 141.2, 141.6, 148.3, 149.3.

Reaction of dienylcyclopentadiene **20p** with BiCl₃.



To a solution of dienylcyclopentadiene **20p** (69 mg, 0.30 mmol) in THF (1.5 mL) was added BiCl₃ (95 mg, 0.30 mmol) and the mixture was stirred at 50 °C for 24 h. The mixture was quenched with 3 N HCl aq and extracted with hexane. The organic layer was washed with water, saturated NaHCO₃ aq and brine, and then dried over Na₂SO₄, then evaporated. ¹H NMR analysis revealed that spiro compound **18p** was obtained in 61% yield. The formation of uncharacterized byproducts was also observed. This is the major reason of the rather low yield of **18p** from **20p**.

Reactions of dienylcyclopentadiene **20p** with Lewis acids were carried out as shown in table S7. BCF was even better at transforming **20p** into **18p** than BiCl₃.



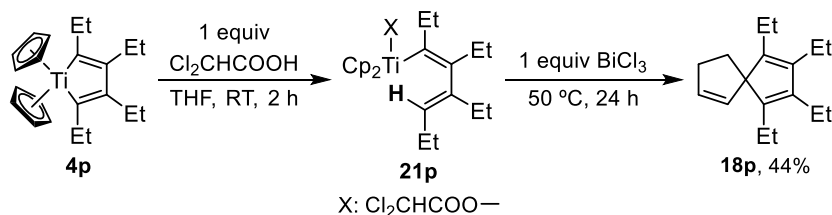
entry	reagent	18p(%) ^[1]	20p(%) ^[1]
1	BiCl ₃	61	0
2	InCl ₃	21	62
3	AlCl ₃	61	0
4	FeCl ₃	27	0
5	TiCl ₄	42	0
6		73	0
7 ^[2]	BiCl ₃	18	73

[1] NMR yields

[2] The reaction was carried out in the presence of 1.25 equivalent of PMe₃.

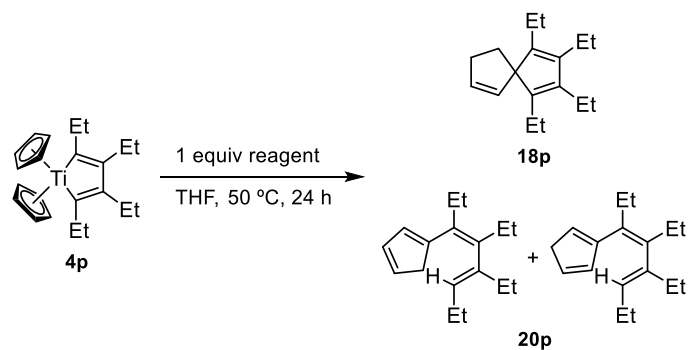
Table S7 Reactions of dienylcyclopentadiene **20p** with Lewis acids

Reaction of dienyttitanocene **21p** with BiCl₃.



Synthesis of **4p** and its transformation to **21p** were followed by literature procedure.¹⁸⁾ A solution of Cp₂TiCl₂ (156 mg, 0.625 mmol) in THF (2.5 mL) was cooled to −78 °C, and ⁿBuLi (1.55 M in hexane, 0.80 mL, 1.25 mmol) was added dropwise. After stirring for 1 h at the same temperature, 3-hexyne (0.11 mL, 1 mmol) was added, and the reaction mixture was warmed up to −10 °C. After stirring for 3 h at −10 °C, bis(cyclopentadienyl)titanacyclopentadiene **4p** was formed in a dark green solution. Cl₂CHCOOH (41 μl, 0.5 mmol) was added to the reaction mixture, and then the mixture was stirred for 1 h at room temperature to generate complex **21p**. BiCl₃ (158 mg, 0.5 mmol) was added to the solution, and the mixture was heated to 50 °C. After vigorous stirring for 24 h, the mixture was quenched with 3 N HCl aq and extracted with hexane. The organic layer was washed with water, saturated NaHCO₃ aq and brine, dried over Na₂SO₄, then evaporated. ¹H NMR analysis revealed that spiro compound **18p** was formed in 44% NMR yield.

Reactions of titanacyclopentadiene **4p** with other reagents were carried out as shown in table S8.



entry	reagent	18p	20p
1	BiCl ₃	70	trace
2	SnCl ₂	2	24
3	FeCl ₃	4	41
4	AlCl ₃	0	0
5	InCl ₃	0	30
6		0	0
7	TBACl	0	0

NMR yields

Table S8 Reactions of titanacyclopentadiene **4p** with other reagents

X-ray crystallographic data and refinement details for compound **19p**

All measurements were made on a Rigaku R-RAXIS RAPID diffractometer using graphite monochromated Mo-K α radiation. The structure was solved by direct methods (SHELXS-2013/1) and refined on F^2 using SHELXL-2017/1. All calculations were performed using the CrystalStructure crystallographic software package. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, and all hydrogen atoms attached to carbon atoms were refined isotropically. The cyclopentene ring were found to be disordered with two possible positions of atoms C(2) and C(24) with site occupancy factors for C(2)/C(24) = 0.53/0.47. The hydrogen atoms (H(25), H(26)) attached to atom C(2) and those (H(27), H(28)) attached to atom C(24) were also refined with the occupancy factors in line with each attached carbon atom. X-ray crystallographic data and refinement details for compound **19p** are summarized in Table S9.

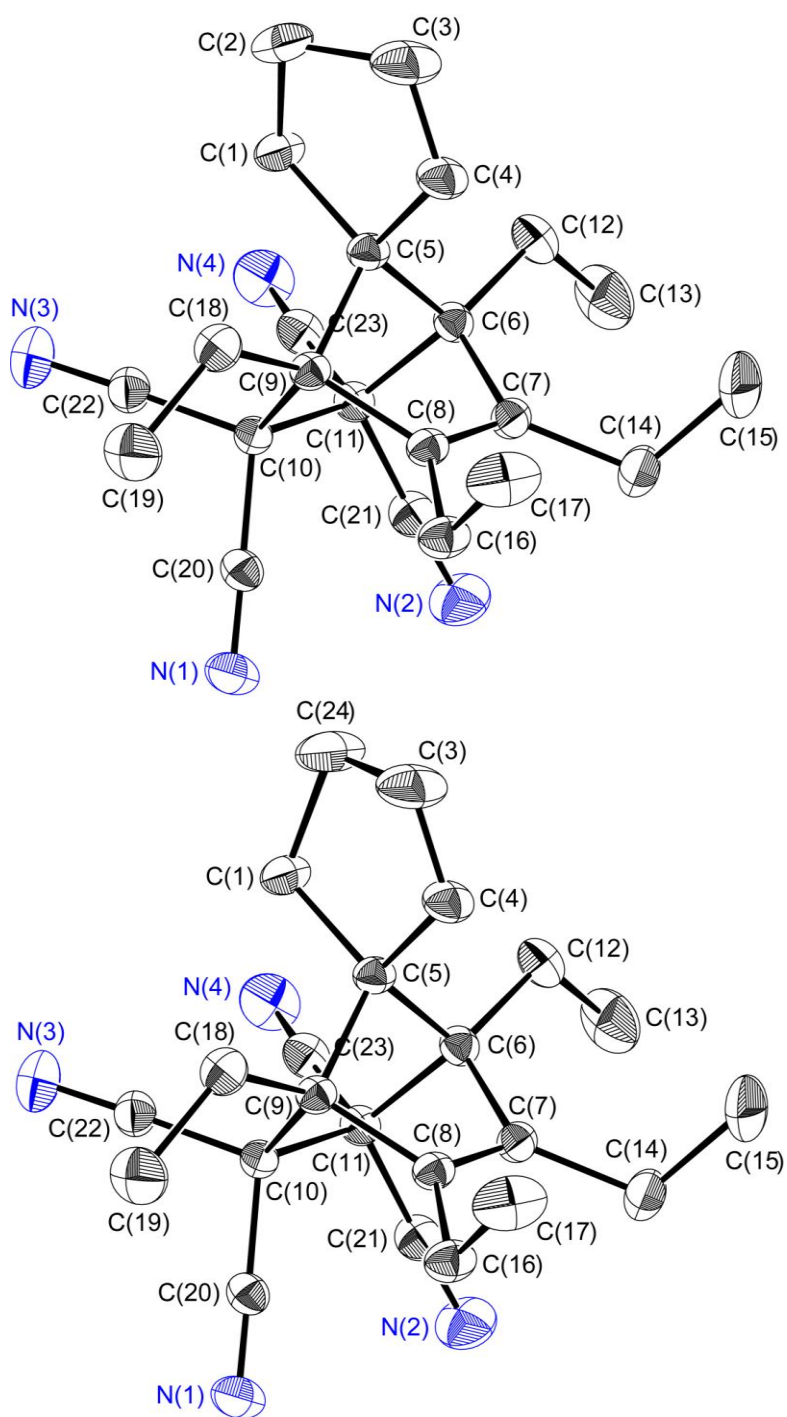


Fig. S6. X-ray Structure of Complex **19p**. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table S9. X-ray crystallographic data and refinement details for compound **19p**

19p	
Formula	C ₂₃ H ₂₆ N ₄
<i>FW</i>	358.48
<i>T</i> / K	298
Colour, shape	Colorless, prism
Crystal size / mm	0.30 x 0.30 x 0.30
Crystal system	Monoclinic
Space group, <i>Z</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> , 4
<i>a</i> / Å	10.439(3)
<i>b</i> / Å	12.582(4)
<i>c</i> / Å	15.443(6)
β / deg.	92.263(14)
<i>V</i> / Å ³	2026.8(11)
<i>D</i> _x / Mg m ⁻³	1.175
<i>F</i> (000)	768
μ (Mo K α) / mm ⁻¹	0.071
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.976, 0.982
<i>R</i> _{int}	0.0249
Refln./param. ratio	4626/365
<i>R</i> 1 [<i>F</i> _o ² > 2σ(<i>F</i> _o ²)]	0.0429
w <i>R</i> 2 (all refln)	0.1263
GoF	1.029

第五章の実験

Preparation for Stannyl-substituted Alkyne **22s** and **22t** and Diyne **22u**

A typical procedure is given for the synthesis of **22s**. To a solution of 1-hexyne (5.74 ml, 50 mmol) in THF (100 mL) was added *n*BuLi (1.57 M in hexane, 35 mL, 55 mmol) dropwise at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The reaction mixture was warmed up to $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ and stirred for 1h and 30 min. After Me_3SnCl (1.0 M in hexanes, 55 mL, 55mmol) was added at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, the mixture was warmed up to room temperature and stirred for 12 h. The solvent was removed under reduced pressure. **22s** was extracted with hexane and the organic phase was filtered and evaporated. Distillation of the residue gave **22s** (10.177 g, 41.5 mmol) as a colorless oil.

1-Trimethylstannyl-1-hexyne (**22s**)

$\text{Me}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$ Isolated yield: 83%. CAS Registry Number [1191-12-4].

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0.25 (s, 9H, satellites, $J_{\text{HSn}(119)} = 60.4$, $J_{\text{HSn}(117)} = 57.7$ Hz), 0.90 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.35-1.45 (m, 2 H), 1.46-1.54 (m, 2 H), 2.24 (t, $J = 7.1$ Hz, 2 H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(101 MHz, CDCl_3): δ -7.8 (s, satellites, $J_{\text{CSn}(119)} = 404.5$ Hz, $J_{\text{CSn}(117)} = 387.2$ Hz), 13.6, 19.8, 21.9, 31.1, 81.8, 111.1. HRMS(FI) Calcd for $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Sn}$, $[\text{M}]^+$: 246.04318. Found: 246.04400.

1-Tributylstannyl-1-hexyne (**22t**)

$\text{Bu}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$ Isolated yield: 88%. CAS Registry Number [35864-20-1].

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3): δ 0.87-0.92 (two peaks (triplet) were overlapped, 12H), 0.93-0.97 (m, 6H), 1.26-1.64 (m, 16H), 2.24 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(100 MHz, CDCl_3): δ 10.9 (s, satellites, $J_{\text{CSn}(119)} = 383.4$ Hz, $J_{\text{CSn}(117)} = 366.2$ Hz), 13.6, 13.7, 19.8, 21.8, 27.0, 28.9, 31.2, 81.2, 111.9. HRMS(FD) Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Sn}$, $[\text{M}]^+$: 372.18421. Found: 372.18505.

1,8-Bis(trimethylstannyl)-1,7-octadiyne (**22u**)

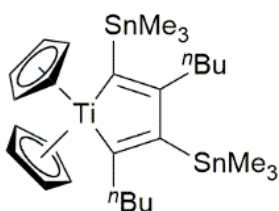
$\text{Me}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_6-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me}_3\text{Sn}$ NMR yield: 71%. CAS Registry Number [178114-74-4].

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3): δ 0.25 (s, 18H, satellites, $J_{\text{HSn}(119)} = 60.3$, $J_{\text{HSn}(117)} = 57.8$ Hz), 1.60-1.64 (m, 4H), 2.24-2.29 (m, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(100 MHz, CDCl_3): δ -7.8 (s, satellites, $J_{\text{CSn}(119)} = 405.3$ Hz, $J_{\text{CSn}(117)} = 387.2$ Hz), 19.6, 28.1, 82.3, 110.5. HRMS(FD) Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{Sn}_2$, $[\text{M} + \text{H}]^+$: 433.01571. Found: 433.01573.

Synthesis of Titanacyclopentadiene **4s(αβ)**, **4t(αβ)** and **4u(αα)**.

A typical procedure is given for the synthesis of **4s(αβ)**. To a solution of Cp_2TiCl_2 (156 mg, 0.625 mmol) in THF (2.5 mL) was added $n\text{BuLi}$ (1.57 M in hexane, 0.80 mL, 1.25 mmol) dropwise at -78°C . The reaction mixture was stirred for 1 h at the same temperature. After addition of **22s** (245 mg, 1 mmol), the mixture was warmed up to -10°C and stirred for 3 h to form bis(cyclopentadienyl)-titanacyclopentadiene **4s(αβ)** (dark purple solution). The solvent was removed under reduced pressure. **4s(αβ)** was extracted with hexane and the organic phase was filtered and evaporated.

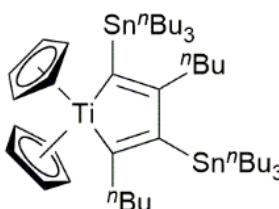
1,1-Bis(cyclopentadienyl)-2,4-dibutyl-2,5-bis(trimethylstannyl)-1-titanacyclopentadiene (**4s(αβ)**)



NMR yield: 92%.

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3): δ 0.04 (s, 9H, satellites, $J_{\text{HSn}(119)} = 48.3$, $J_{\text{HSn}(117)} = 46.9$ Hz), 0.15 (s, 9H, satellites, $J_{\text{HSn}(119)} = 48.3$, $J_{\text{HSn}(117)} = 47.2$ Hz), 0.90-0.96 (m, 6H), 1.18-1.31 (m, 8H), 1.67-1.71 (m, 2H), 1.80-1.84 (m, 2H), 6.13 (s, 10H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(100 MHz, CDCl_3): δ -5.6 (s, satellites, $J_{\text{CSn}(119)} = 290.1$ Hz, $J_{\text{CSn}(117)} = 277.5$ Hz), -4.0 (s, satellites, $J_{\text{CSn}(119)} = 283.2$ Hz, $J_{\text{CSn}(117)} = 271.8$ Hz), 14.1, 14.5, 22.9, 23.6, 33.9, 34.1, 41.5, 43.1, 112.6, 134.8 (s, satellites, $J_{\text{CSn}(119)} = 367.8$ Hz, $J_{\text{CSn}(117)} = 350.6$ Hz), 141.8, 214.9 (s, satellites, $J_{\text{CSn}(119)} = 268.4$ Hz, $J_{\text{CSn}(117)} = 257.0$ Hz), 225.1. HRMS(FD) Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{Sn}_2\text{Ti}$, $[\text{M}]^+$: 668.11329. Found: 668.11601.

1,1-Bis(cyclopentadienyl)-2,4-dibutyl-3,5-bis(tributylstannyl)-1-titanacyclopentadiene (**4t(αβ)**)

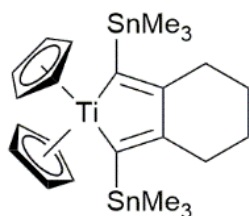


NMR yield: 93%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0.69-0.74 (m, 6H), 0.82-0.87 (m, 6H), 0.90-0.97 (m, 24H), 1.19-1.58 (m, 32H), 1.63-1.67 (m, 2H), 1.80-1.84 (m, 2H), 6.09 (s, 10H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(101 MHz, CDCl_3): δ 12.1, 13.4, 13.7, 13.8, 14.2, 14.5, 23.3, 23.7, 27.7, 27.8, 29.5, 29.5, 34.3, 34.4, 42.0, 44.4, 112.5, 133.0 (s, satellites, $J_{\text{CSn}(119)} = 295.9$ Hz, $J_{\text{CSn}(117)} = 282.1$ Hz), 140.7, 215.0 (s, satellites, $J_{\text{CSn}(119)} = 203.5$ Hz, $J_{\text{CSn}(117)} = 195.4$ Hz), 224.8. HRMS(FD) Calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{82}\text{Sn}_2\text{Ti}$, $[\text{M}]^+$: 920.39566. Found: 920.39662.

8,8-Bis(cyclopentadienyl)-7,9-bis(trimethylstannyl)-8-titanabicyclo[4,3,0]-1,6-nonadiene

(4u($\alpha\alpha$))



NMR yield: 94%.

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3): δ 0.02 (s, 18H, satellites, $J_{\text{HSn}(119)} = 49.2$, $J_{\text{HSn}(117)} = 47.1$ Hz), 1.33-1.41 (m, 4H), 1.76-1.83 (m, 4H), 6.11 (s, 10H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(100 MHz, CDCl_3): δ -6.0 (s, satellites, $J_{\text{CSn}(119)} = 294.7$ Hz, $J_{\text{CSn}(117)} = 281.0$ Hz), 23.5, 35.5, 113.3, 142.8, 224.2 (s, satellites, $J_{\text{CSn}(119)} = 267.2$ Hz, $J_{\text{CSn}(117)} = 254.7$ Hz). HRMS(FD) Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Sn}_2\text{Ti}$, $[\text{M}]^+$:

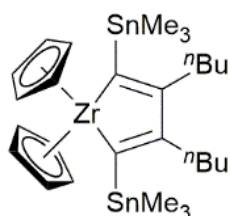
610.03489. Found: 610.03390.

Synthesis of Zirconacyclopentadiene **1s($\alpha\alpha$)**, **1t($\alpha\alpha$)** and **1s($\alpha\beta$)**.

A typical procedure is given for the synthesis of **1s($\alpha\alpha$)**. To a solution of Cp_2ZrCl_2 (183 mg, 0.625 mmol) in THF (2.5 mL) was added $n\text{BuLi}$ (1.57 M in hexane, 0.80 mL, 1.25 mmol) dropwise at -78°C . The reaction mixture was stirred for 1 h at the same temperature. After addition of **22s** (245 mg, 1 mmol), the mixture was warmed up to 20°C and stirred for 24 h to form bis(cyclopentadienyl)-zirconacyclopentadiene **1s($\alpha\alpha$)** (red solution). The solvent was removed under reduced pressure. **1s($\alpha\alpha$)** was extracted with hexane and the organic phase was filtered and evaporated.

1,1-Bis(cyclopentadienyl)-3,4-dibutyl-2,5-bis(trimethylstannyl)-1-zirconacyclopentadiene

(**1s($\alpha\alpha$)**)



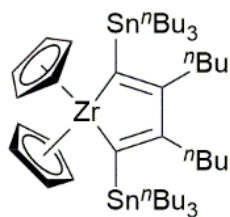
NMR yield: 90%.

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3): δ 0.10 (s, 18H, satellites, $J_{\text{HSn}(119)} = 48.7$, $J_{\text{HSn}(117)} = 46.4$ Hz), 0.94 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.27-1.40 (m, 8H), 1.79-1.89 (m, 4H), 6.16 (s, 10H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(100 MHz, CDCl_3): δ -5.9, 14.1, 23.2, 33.9, 42.4, 111.5, 154.2, 209.0 (s, satellites, $J_{\text{CSn}} = 254.7$, 243.3 Hz). HRMS(ESI)

Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{Sn}_2\text{Zr}$, $[\text{M} + \text{H}]^+$: 711.07764. Found: 711.07619.

1,1-Bis(cyclopentadienyl)-3,4-dibutyl-2,5-bis(tributylstannyl)-1-zirconacyclopentadiene

(**1t($\alpha\alpha$)**)



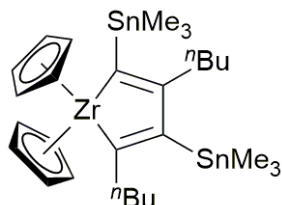
NMR yield: 96%.

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3): δ 0.73-0.88 (m, 12H), 0.92-1.02 (m, 24H), 1.30-1.64 (m, 32H), 1.77-1.87 (m, 4H), 6.10 (s, 10H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(100 MHz, CDCl_3): δ 12.0, 13.7, 14.1, 23.3, 27.7, 29.6, 33.8, 43.7, 111.5, 152.1, 208.7 (s, satellites, $J_{\text{CSn}(119)} = 201.0$ Hz, $J_{\text{CSn}(117)} = 193.0$ Hz). HRMS(ESI) Calcd for

$\text{C}_{46}\text{H}_{83}\text{Sn}_2\text{Zr}$, $[\text{M} + \text{H}]^+$: 965.36061. Found: 965.35993.

When the reaction mixture was stirred for 3 h instead of 24 h, the mixture of **1s(αα)** (57% NMR yield) and **1s(αβ)** (34% NMR yield) was obtained.

1,1-Bis(cyclopentadienyl)-2,4-dibutyl-3,5-bis(trimethylstannyl)-1-zirconacyclopentadiene (1s(αβ))



NMR yield: 34%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 0.18 (s, 9H, satellite peaks overlapped other peaks.), 0.21 (s, 9H, satellites, $J_{\text{HSn}(119)} = 49.2$, $J_{\text{HSn}(117)} = 47.1$ Hz), 0.93-0.96 (3H, The peaks overlapped the peaks of **3a.**), 1.00-1.02 (3H, The peaks overlapped other peaks.), 1.27-1.41 (m, 8H, The peaks overlapped the peaks of **3a.**), 1.99-2.01 (m, 2H), 2.47-2.49(m, 2H), 6.00 (s, 10H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(151 MHz, CDCl_3): δ -6.6, -4.0, 14.2, 14.3, 22.8, 23.1, 32.4, 33.6, 46.4, 49.1, 109.3, 129.0, 140.6, 194.7, 215.9.

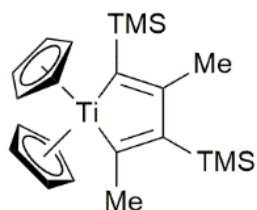
^1H NMR Monitoring Reaction of Alkyne **22s** with Cp_2ZrBu_2

To a solution of Cp_2ZrCl_2 (183 mg, 0.625 mmol) in *d*-THF (2.5 mL) was added $n\text{BuLi}$ (1.57 M in hexane, 0.80 mL, 1.25 mmol) dropwise at -78°C . The reaction mixture was stirred for 1 h at the same temperature. After addition of **22s** (245 mg, 1 mmol) and mesitylene (69.5 mL, 0.50 mmol), the mixture was warmed up to 20°C and monitored by ^1H NMR. The ^1H NMR monitoring reaction showed that unsymmetrical complex **1s(αβ)** was converted into symmetrical complex **1s(αα)** in 82% yield.

Reactions of Silyl-substituted Alkyne **22b** with Cp_2TiBu_2

To a solution of Cp_2TiCl_2 (156 mg, 0.625 mmol) in THF (2.5 mL) was added $n\text{BuLi}$ (1.57 M in hexane, 0.80 mL, 1.25 mmol) dropwise at -78°C . The reaction mixture was stirred for 1 h at the same temperature. After addition of 1-trimethylsilyl-1-propyne **22b** (150 μL , 1 mmol), the mixture was warmed up to -10°C and stirred for 3 h, which gave a mixture of bis(cyclopentadienyl)-titanacyclopentadiene **4b**($\alpha\beta$) (67% NMR yield) and **4b**($\alpha\alpha$) (19% NMR yield). When the reaction mixture was warmed up to 40°C and stirred for 24 h, **4b**($\alpha\beta$) was completely converted into **4b**($\alpha\alpha$) (46% NMR yield). Column chromatography on alumina (eluent: benzene) and crystallization from toluene at -30°C afforded fine crystals of **4b**($\alpha\alpha$).

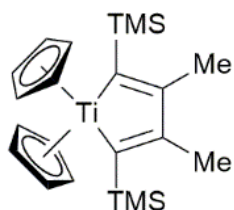
1,1-Bis(cyclopentadienyl)-2,4-dimethyl-3,5-bis(trimethylsilyl)-1-titanacyclopentadiene (**4b**($\alpha\beta$))



NMR yield: 67%.

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3): δ -0.06 (s, 9H), 0.14 (s, 9H), 1.46 (s, 3H), 1.63 (s, 3H), 6.14 (s, 10H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 2.7 , 4.0 , 24.8 , 27.4 , 112.4 , 139.7 , 140.4 , 209.0 , 225.2 .

1,1-Bis(cyclopentadienyl)-3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)-1-titanacyclopentadiene (**4b**($\alpha\alpha$))



NMR yield: 19% (-10°C , 3 h).

NMR yield: 46% (40°C , 24 h). Isolated yield: 23%.

CAS Registry Number [148540-24-3].

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0.01 (s, 18H), 1.47 (s, 6H), 6.16 (s, 10H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 2.8 , 23.3 , 112.9 , 138.4 , 216.7 .

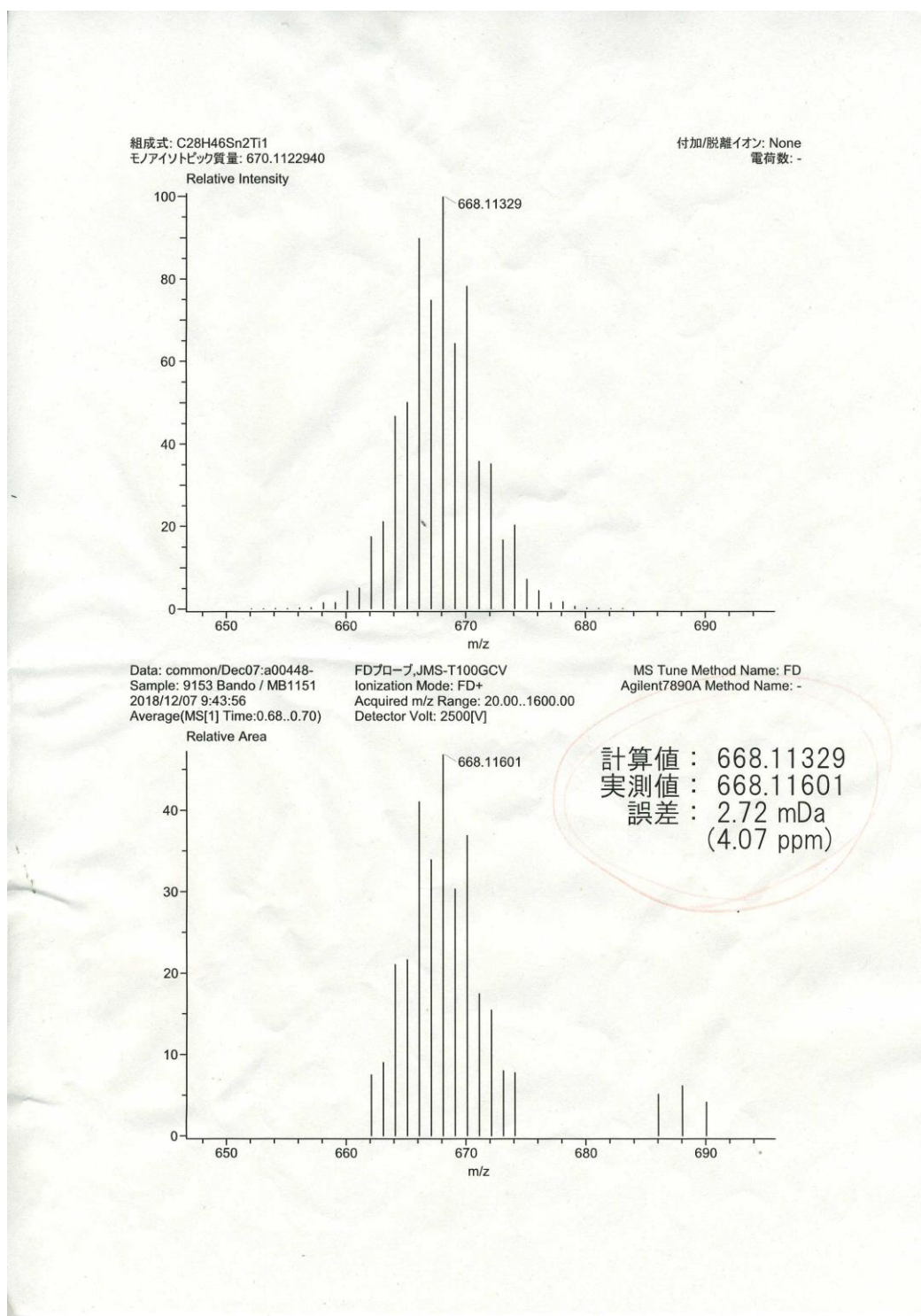


Fig. S7. Simulated mass (upper figure) and experimental mass (lower figure) (**4s(αβ)**).

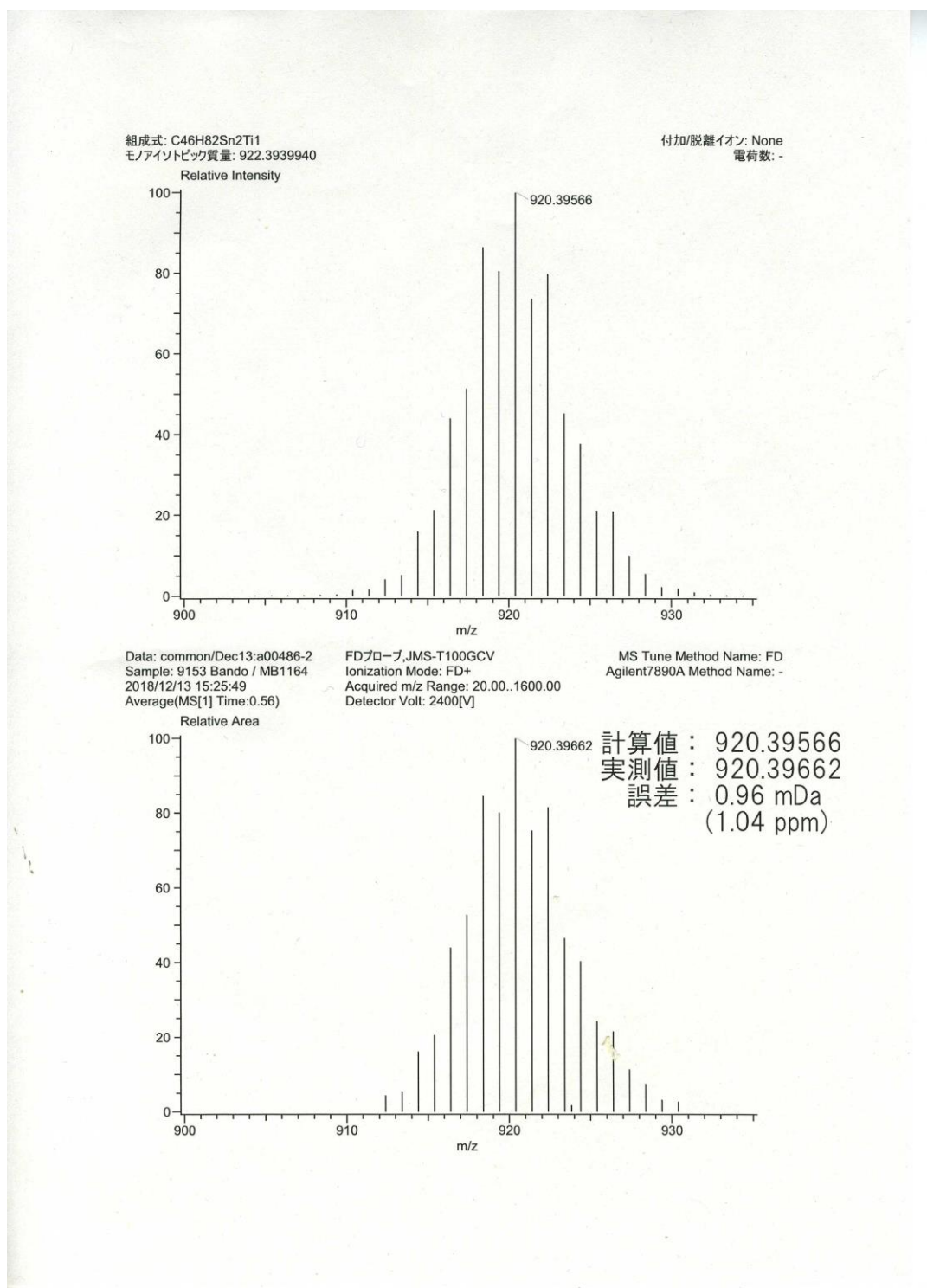


Fig. S8. Simulated mass (upper figure) and experimental mass (lower figure) (**4t(αβ)**).

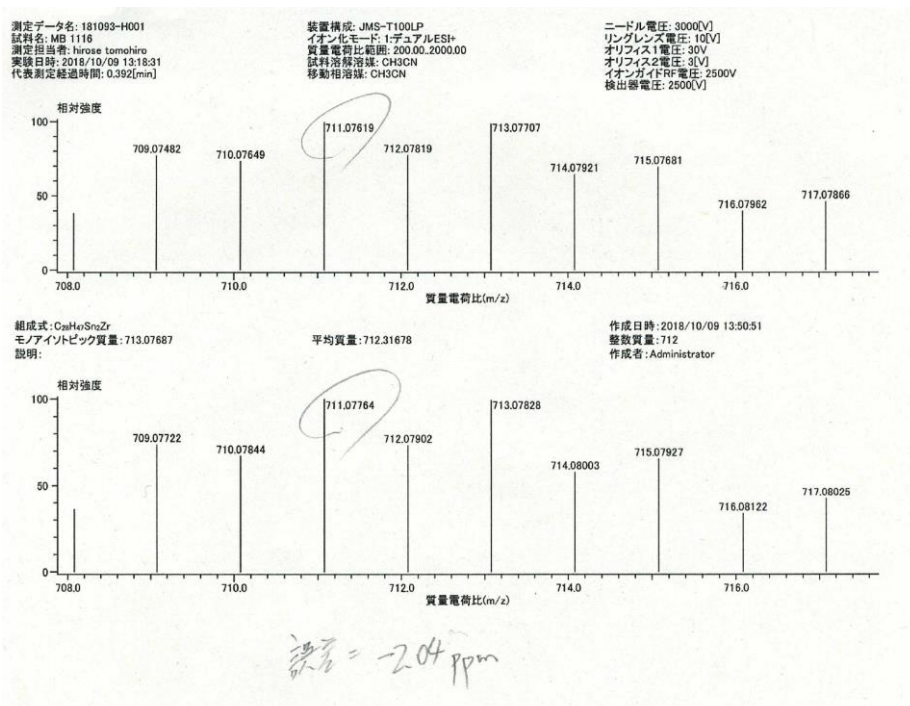


Fig. S9. Simulated mass (lower figure) and experimental mass (upper figure) (**1s(α)**).

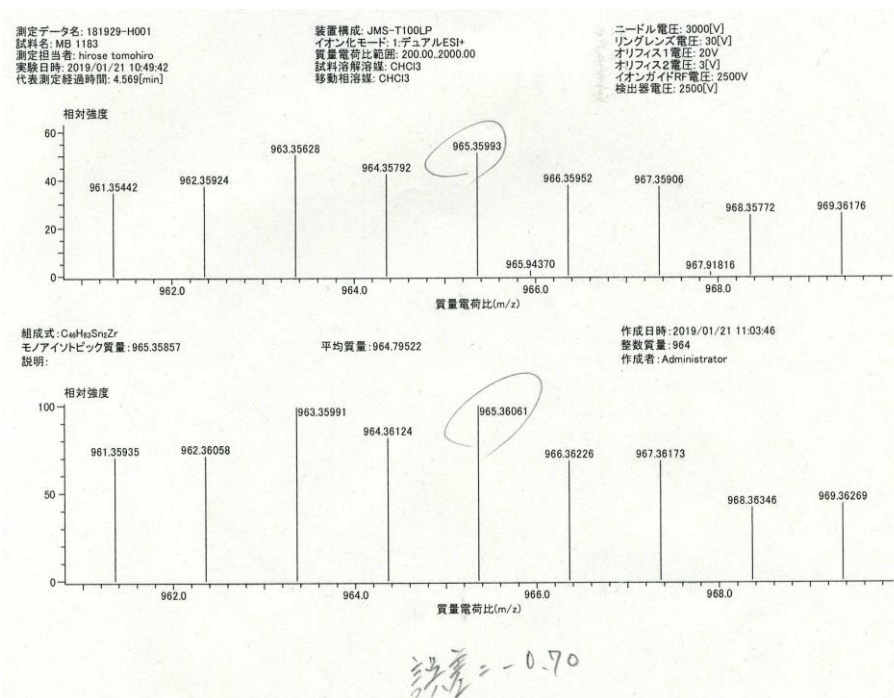


Fig. S10. Simulated mass (lower figure) and experimental mass (upper figure) (**1t(α)**).

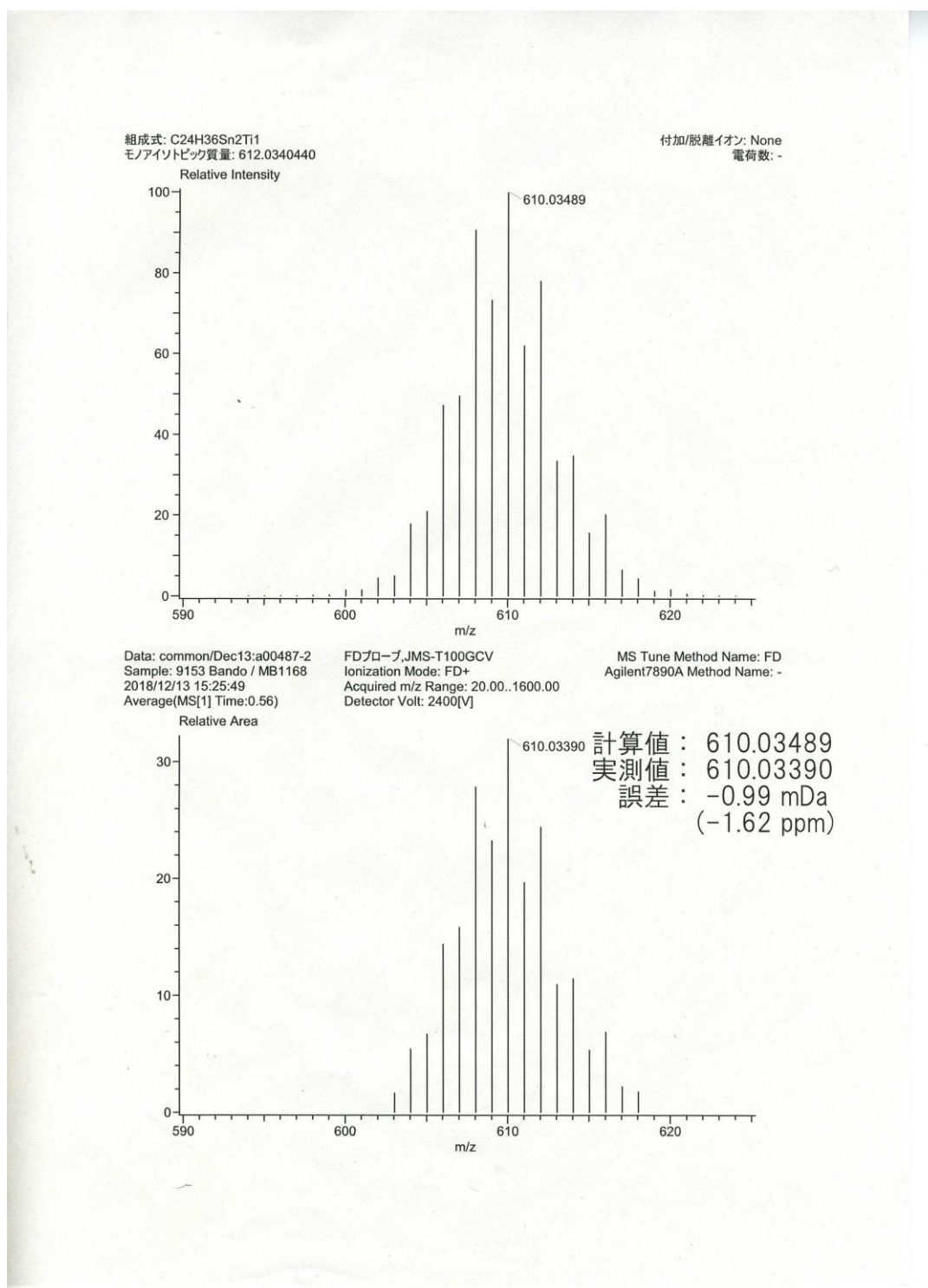


Fig. S11. Simulated mass (upper figure) and experimental mass (lower figure) (**4u(αα)**).

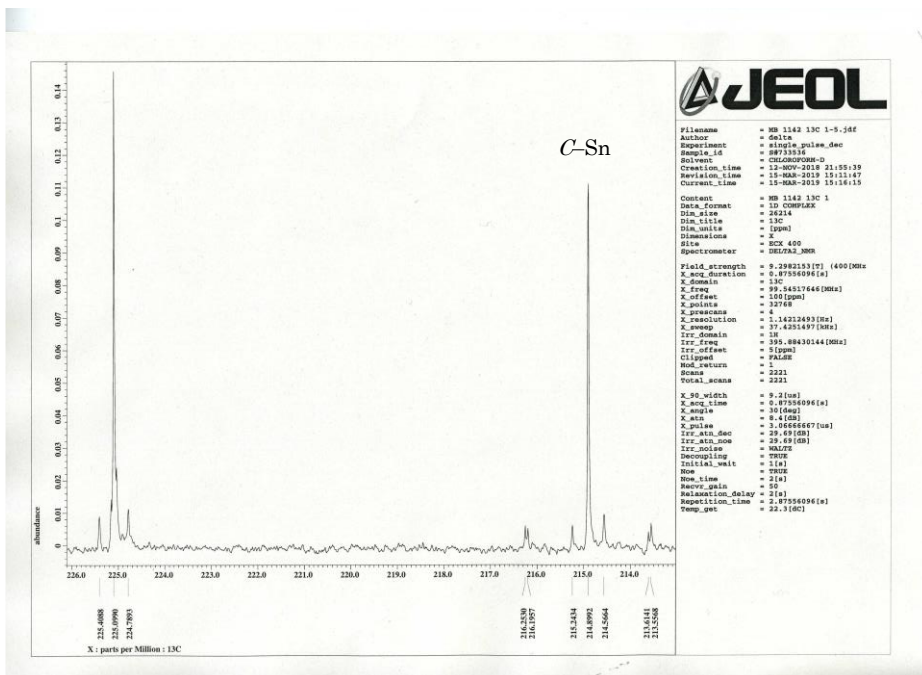


Fig. S12. An Enlarged ^{13}C NMR Spectrum of **4s**($\alpha\beta$) (213-226 ppm).

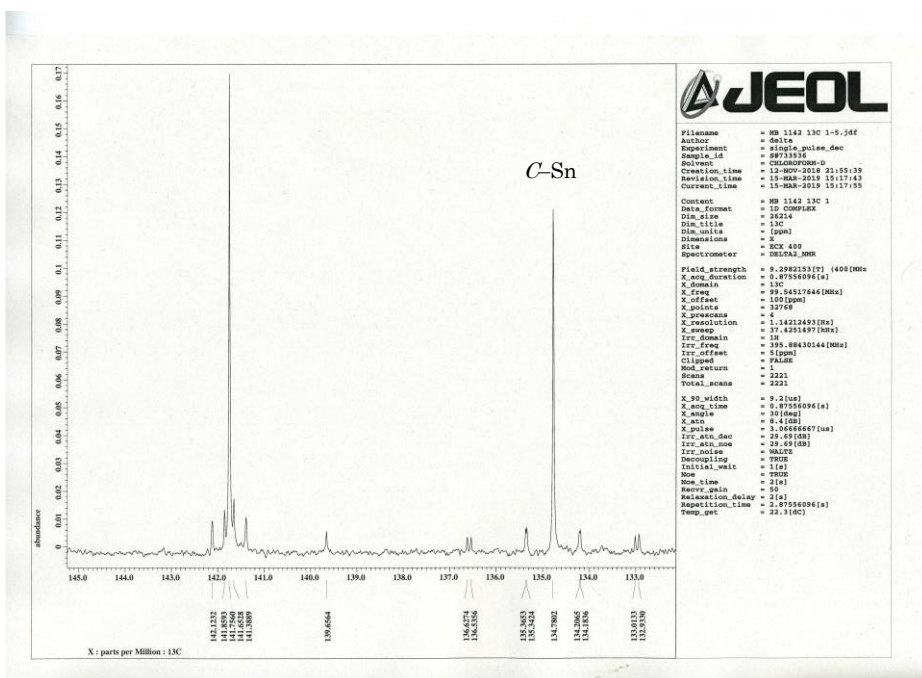


Fig. S13. An Enlarged ^{13}C NMR Spectrum of **4s**($\alpha\beta$) (132-145 ppm).

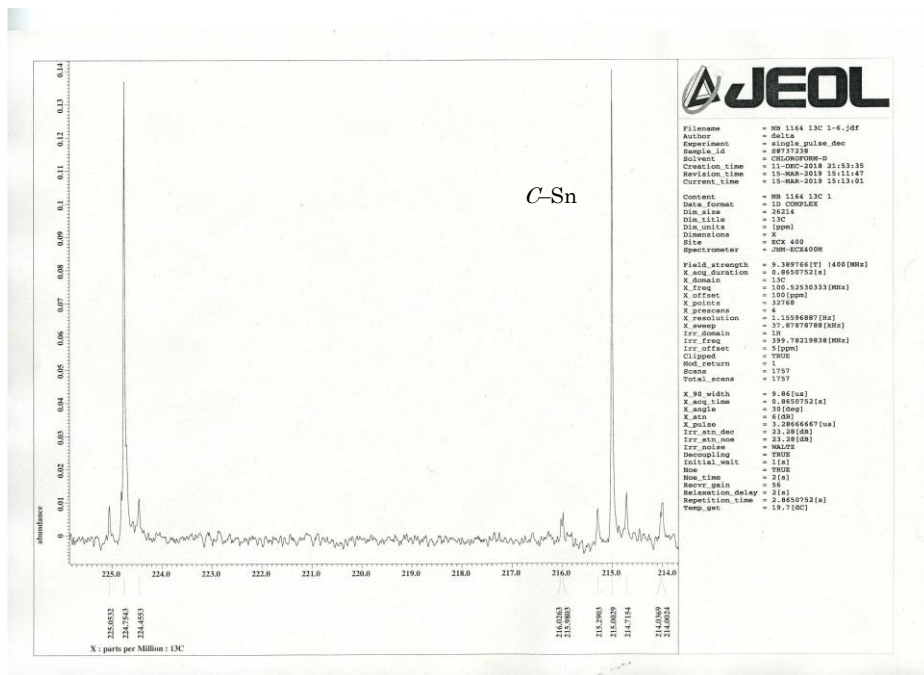


Fig. S14. An Enlarged ^{13}C NMR Spectrum of **4t**($\alpha\beta$) (213-226 ppm).

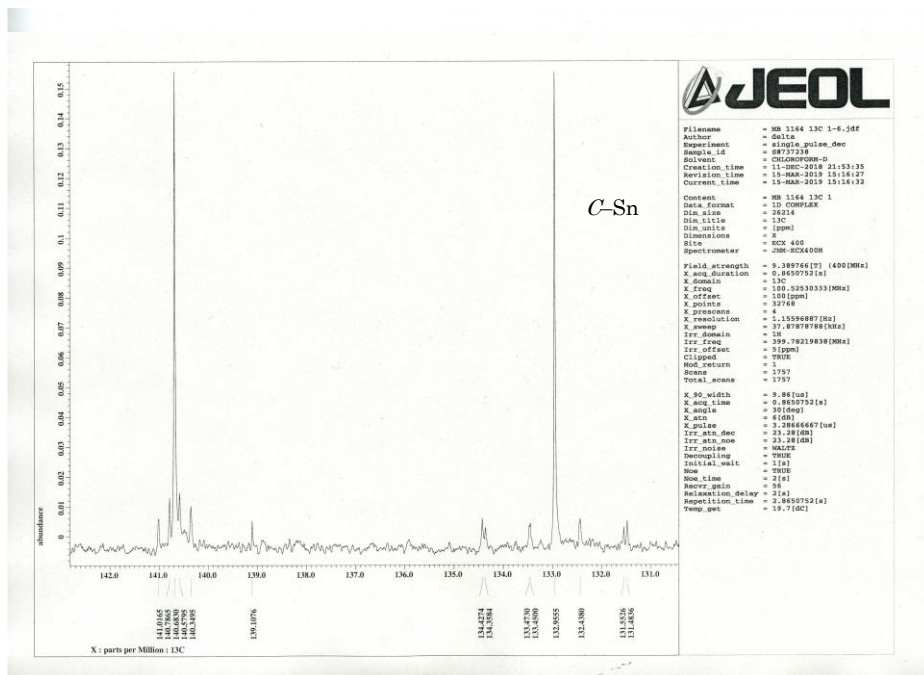


Fig. S15. An Enlarged ^{13}C NMR Spectrum of **4t**($\alpha\beta$) (130-143 ppm).

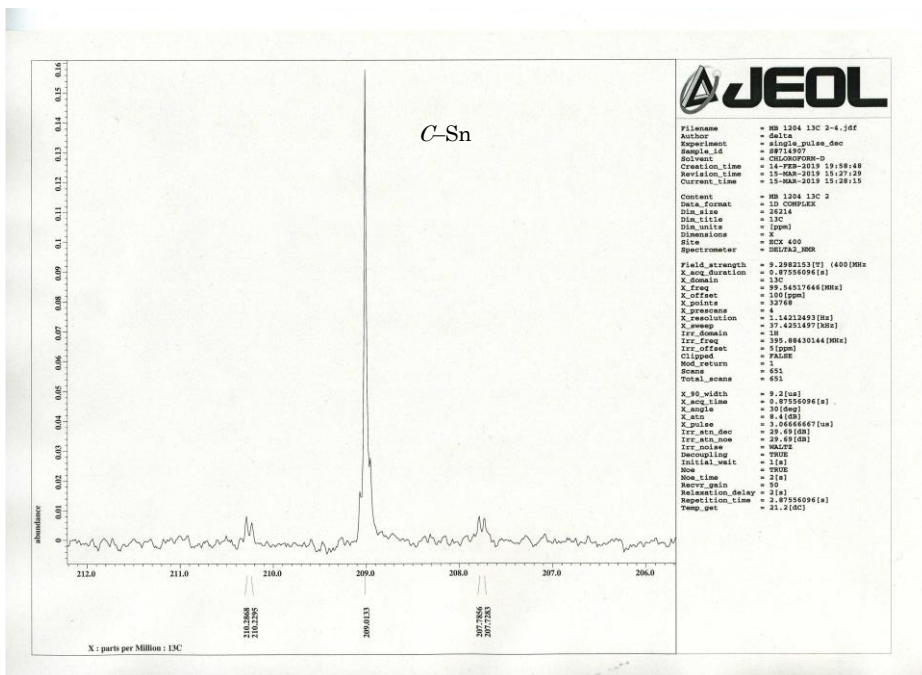


Fig. S16. An Enlarged ^{13}C NMR Spectrum of **1s(α)** (206-212 ppm).

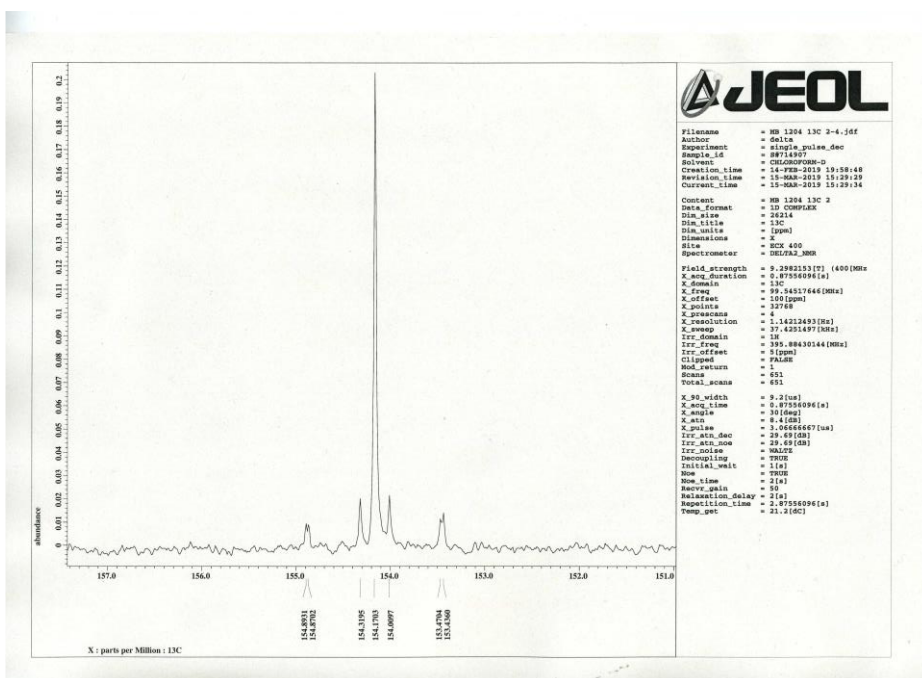


Fig. S17. An Enlarged ^{13}C NMR Spectrum of **1s(α)** (151-157 ppm).

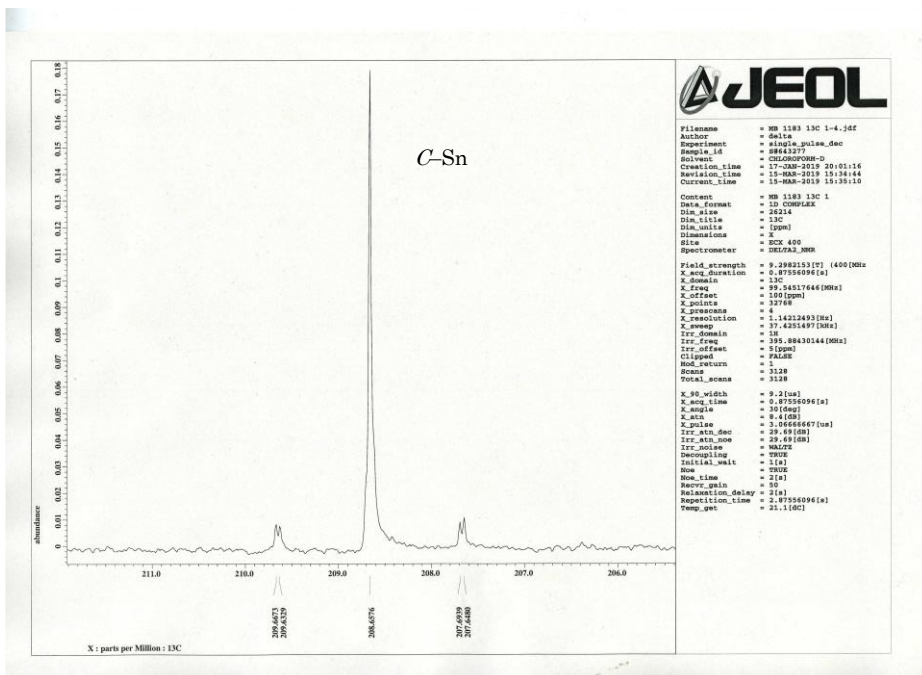


Fig. S18. An Enlarged ^{13}C NMR Spectrum of **1t(αα)** (205-212 ppm).

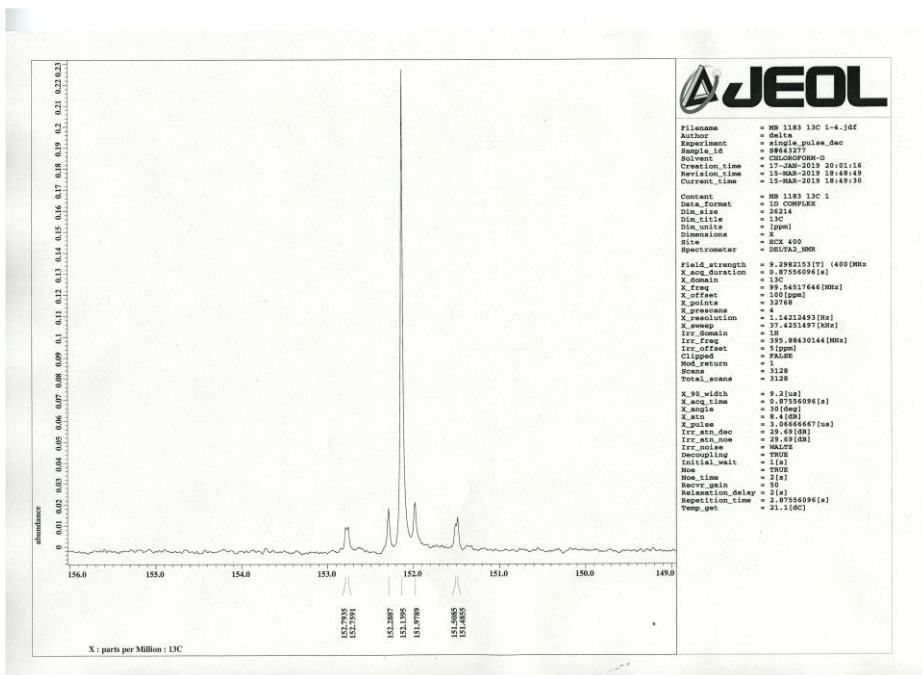


Fig. S19. An Enlarged ^{13}C NMR Spectrum of **1t(αα)** (149-156 ppm).

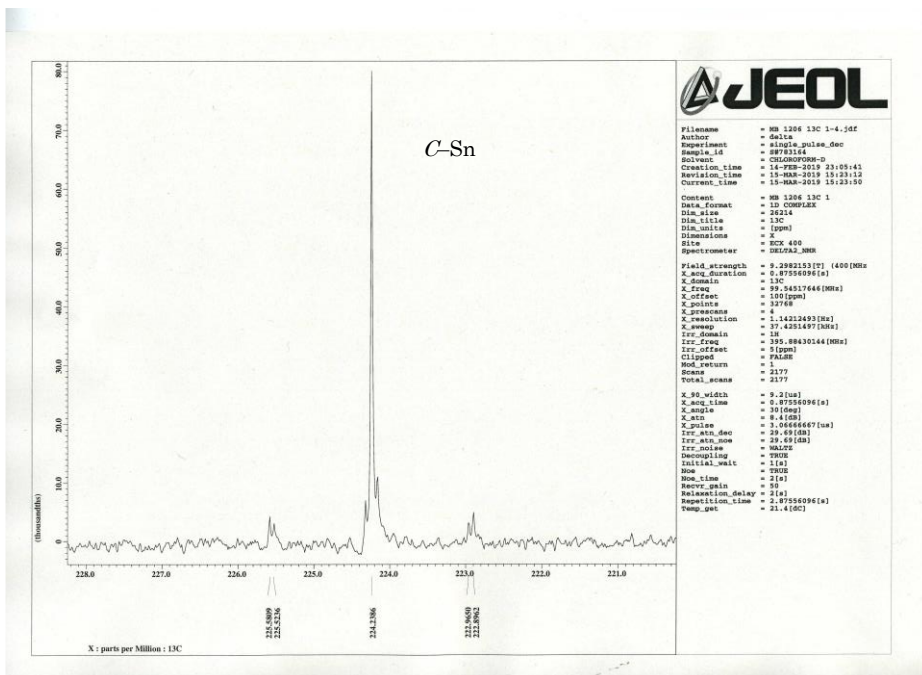


Fig. S20. An Enlarged ^{13}C NMR Spectrum of **4u(αα)** (220-228 ppm).

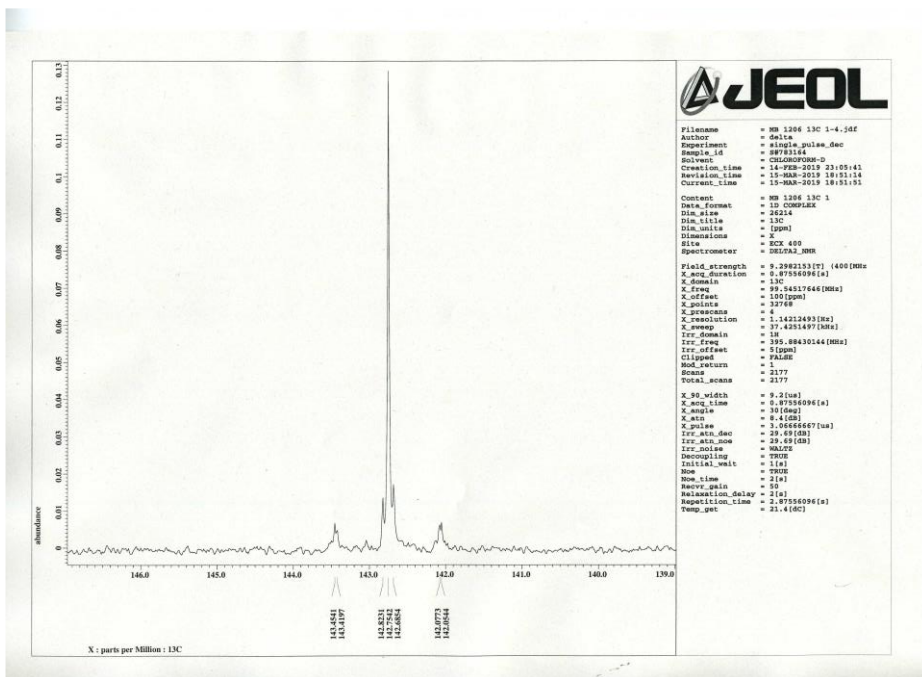


Fig. S21. An Enlarged ^{13}C NMR Spectrum of **4u(αα)** (139-147 ppm).

参考文献

- (1) Takahashi, T.; Kanno, K. Carbon–carbon Bond Cleavage Reaction Using Metallocenes. In *Metallocene in Regio- and Stereoselective Synthesis*; Takahashi, T., Ed.; Springer: Berlin, 2005; Vol. 8, pp 217.
- (2) McGuinness, D. S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2321.
- (3) Yan, X.; Xi, C. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 935.
- (4) Ma, W.; Yu, C.; Chen, T.; Xu, L.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1160.
- (5) Zi, G. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7412.
- (6) Takahashi, T.; Xi, Z.; Yamazaki, A.; Liu, Y.; Nakajima, K.; Kotoru, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1672.
- (7) Takahashi, T.; Tsai, F.-Y.; Li, Y.; Nakajima, K.; Kotoru, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11093.
- (8) Takahashi, T.; Tsai, F.-Y.; Kotoru, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4994.
- (9) Fagan, P. J.; Nugent, W. A.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880.
- (10) Takahashi, T.; Song, Z.; Sato, K.; Kuzuba, Y.; Nakajima, K.; Kanno, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11678.
- (11) Tillack, A.; Baumann, W.; Ohff, A.; Lefebvre, C.; Spannenberg, A.; Kempe, R.; Rosenthal, U. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 187.
- (12) Takahashi, T.; Song, Z.; Hsieh, Y.-F.; Nakajima, K.; Kanno, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15236.
- (13) Song, Z.; Hsieh, Y.-F.; Nakajima, K.; Kanno, K.; Takahashi, T. *Organometallics* **2016**, *35*, 1092.
- (14) Bando, M.; Nakajima, K.; Song, Z.; Takahashi, T. *Organometallics* **2019**, *38*, 731.
- (15) Bando, M.; Mizukami, Y.; Nakajima, K.; Song, Z.; Takahashi, T. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 16408.
- (16) Bando, M.; Nakajima, K.; Song, Z.; Takahashi, T. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 13912.
- (17) Xi, Z.; Sato, K.; Gao, Y.; Lu, J.; Takahashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9568.
- (18) Song, Z.; Hsieh, Y.-F.; Nakajima, K.; Kanno, K.; Takahashi, T. *Organometallics* **2011**, *30*, 844.
- (19) Sato, K.; Nishihara, Y.; Huo, S.; Xi, Z.; Takahashi, T. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *633*, 18.
- (20) Wang Z.; Fang, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5505.
- (21) Komeyama, K.; Saigo, N.; Miyagi, M.; Takaki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9875.
- (22) Godeau, J.; Olivero, S.; Antoniotti, S.; Duñach, E. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3320.
- (23) Buchwald, S. L.; Nielsen, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2870.
- (24) Hara, R.; Xi, Z.; Kotoru, M.; Xi, C.; Takahashi, T. *Chem. Lett.* **1996**, *25*, 1003.
- (25) Miller, A. D.; Johnson, S. A.; Tupper, K. A.; McBee, J. L.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2009**, *28*, 1252.

- (26) Johnson, S. A.; Liu, F.-Q.; Suh, M. C.; Zürcher, S.; Haufe, M.; Mao, S. S. H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4199.
- (27) Miller, A. D.; Tannaci, J. F.; Johnson, S. A.; Lee, H.; McBee, J. L.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4917.
- (28) Lee, J.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *Organometallics* **2003**, *22*, 1546.
- (29) Westerhausen, M.; Digeser, M. H.; Gückel, C.; Nöth, H.; Knizek, J.; Ponikvar, W. *Organometallics* **1999**, *18*, 2491.
- (30) Sabade, M. B.; Farona, M. F.; Zarate, E. A.; Youngs, W. J. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *338*, 347.
- (31) Schumann, H.; Aksu, Y. *Organometallics* **2007**, *26*, 397.
- (32) Takahashi, T.; Li, S.; Huang, W.; Kong, F.; Nakajima, K.; Shen, B.; Ohe, T.; Kanno, K. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7967.
- (33) Takaki, K.; Komeyama, K.; Takehira, K. *Tetrahedron*. **2003**, *59*, 10381.

略語表

Bpin	pinacol boronic ester
Bu	butyl
Cp	cyclopentadienyl
Et	ethyl
eq.	equivalent
GC	gas chromatography
GPC	gel permeation chromatography
h	hour(s)
HRMS	high resolution mass spectroscopy
Me	methyl
NMR	nuclear magnetic resonance
Ph	phenyl
ppm	parts per million
PPTS	pyridinium p-toluenesulfonate
Pr	propyl
r.t.	room temperature
TES	triethylsilyl
THF	tetrahydrofuran
TIPS	triisopropylsilyl
TLC	thin-layer chromatography
TMS	trimethylsilyl

謝辞

本研究を行うにあたり、終始懇切なご指導、ご鞭撻を賜りました北海道大学触媒科学研究所 高橋保教授に深く感謝いたします。

常に暖かくご指導、ご激励下さいました北海道大学触媒科学研究所 宋志毅准教授に厚く御礼申し上げます。

化合物の X 線結晶構造解析を行ってくださり、また構造解析のご指導を賜りました愛知教育大学 中島清彦教授に深く感謝いたします。

本論文を執筆するにあたり、貴重なご助言をいただきました北海道大学大学院薬学研究院 佐藤美洋教授に厚く御礼申し上げます。

本論文を執筆するにあたり、貴重なご助言をいただきました北海道大学大学院薬学研究院 松永茂樹教授に厚く御礼申し上げます。

本論文を執筆するにあたり、貴重なご助言をいただきました北海道大学大学院薬学研究院 大西英博准教授に心より感謝申し上げます。

公私にわたりご支援をいただきました有機合成触媒研究室の卒業生の皆様に感謝いたします。

各種機器スペクトルデータを測定していただきました北海道大学共用機器管理センター 委託分析部門のオペレーターの皆様に心より御礼申し上げます。

化合物の X 線結晶構造解析を行っていただきました株式会社リガク 応用技術センターの皆様に感謝申し上げます。

最後に、常に支えてくれた家族に心から感謝します。