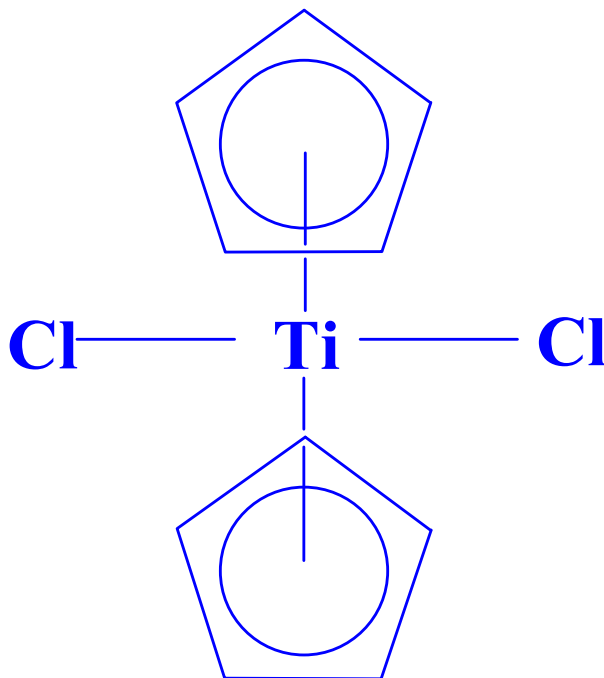


# 二塩化チタノセン

技術資料



日亜化学工業株式会社

## 目 次

1. 特徴
2. 製品の案内
3. 各種溶剤に対する溶解度
4. 水に対する溶解度とpHの関係
5. 安定性
6. 分解機構
7. 用途（例）
8. 有機合成反応（例）
9. 保存・取り扱い方法について

### 1. 特徴

- (1) 不飽和化合物への作用性が高く、緩和な条件下において高活性な均一系水素添加触媒として効果を発揮します。
- (2) シクロペンタジエン環の効果から立体規則性が向上します。
- (3) 高機能性材料となる各種誘導体の原料として活用出来ます。
- (4) 厳密な工程・品質の管理のもとで製造しておりますので、均一で高品質です。

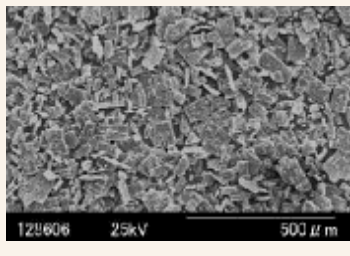
弊社独自の技術サービス体制を整えておりますので、その他のチタノセン化合物(誘導体も含む)に関しましてもご相談に応じます。

## 2. 製品の案内

### ① 一般的性質

化学名	: Bis-Cyclopentadienyl Titanium Dichloride		
分子式	: $(C_5H_5)_2TiCl_2$		
分子量	: 248.99		
外観性状	: 赤橙 ~ 赤褐色結晶性粉末		
融点	: 287~293 °C	昇華点	: 160 °C (13 Pa)
溶解性	: ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素、極性溶媒に可溶、直鎖状炭化水素には難溶。		
分解性	: 空気中に放置すると徐々に分解する。 熱に対しては比較的安定である。		

### ② 品質

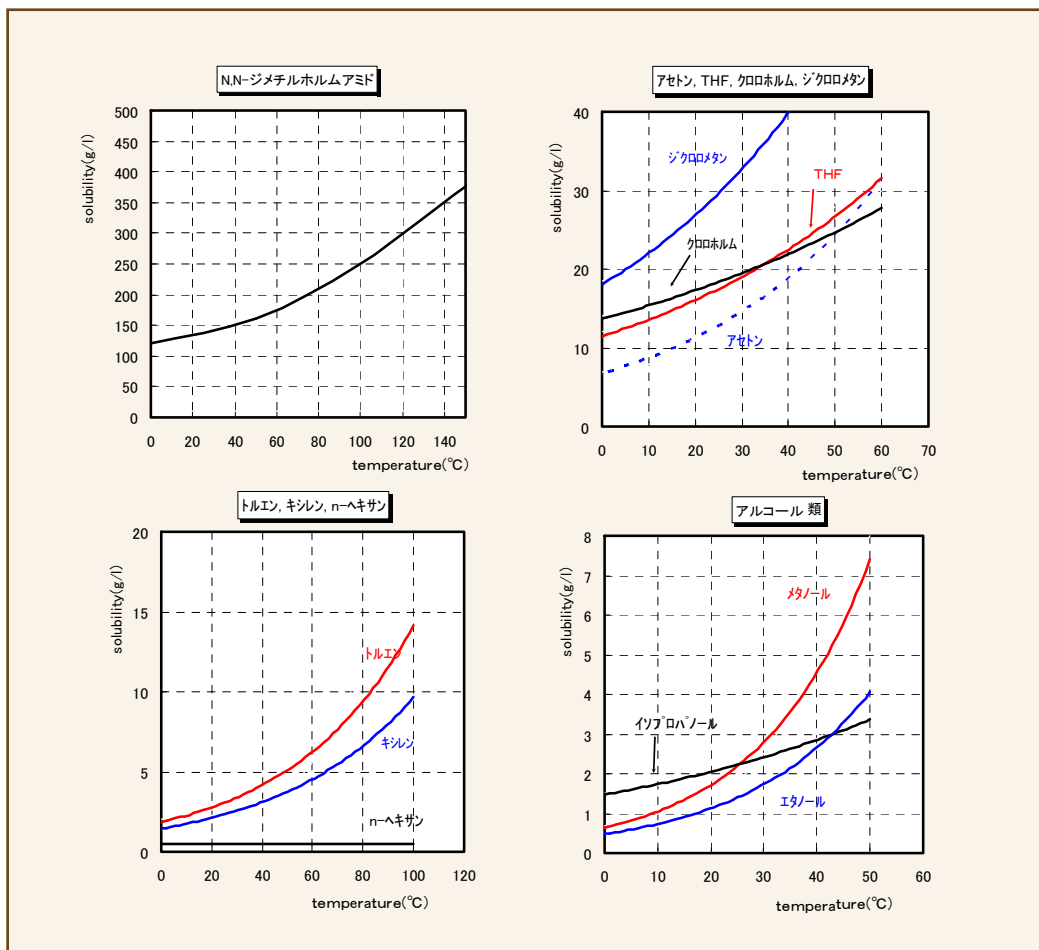
	規格値	分析例	理論値	SEM (粒子径 約100 μm) 
Ti	≥19.15%	19.18%	19.24%	
Cl	≥28.35%	28.40%	28.48%	
Fe	≤0.01%	0.0005%	—	

【参考】 二塩化チタノセン 分析比較 (当社分析結果)

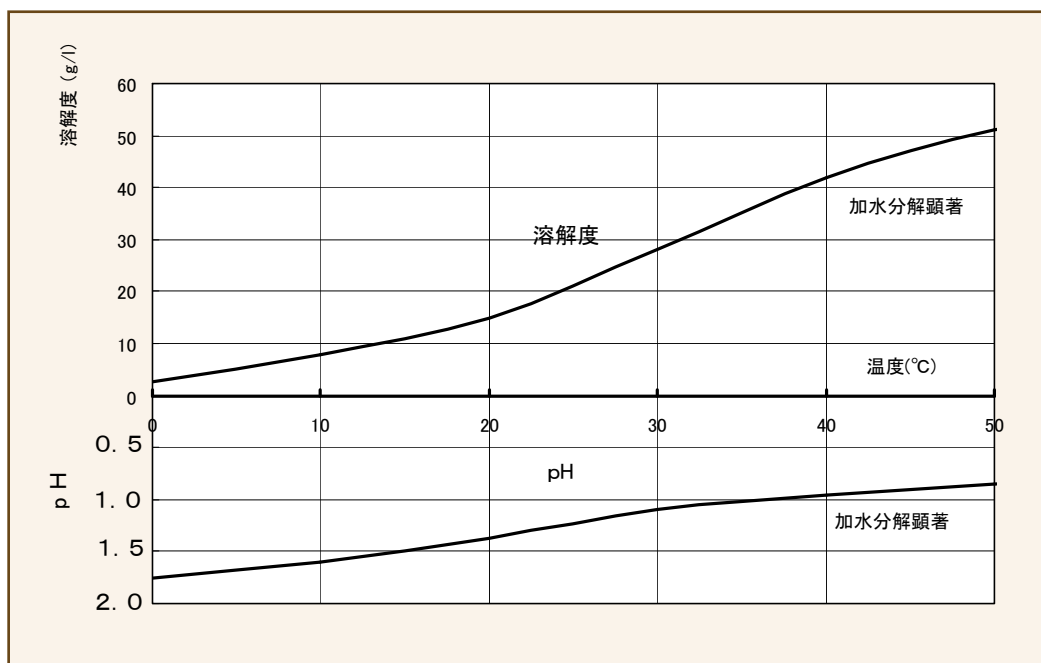
種類	Ti(%)	Cl(%)	Cl/Ti (モル比)	備考	
日亜品	19.18	28.40	2.00	LC純度 99% up、Fe 5ppm 結晶性あり、粒子が揃っている	
試薬	A社	19.26	28.32	1.99	結晶性あるが粒子揃っていない
	B社	18.50	27.82	2.03	結晶性なし
	C社	18.88	28.11	2.01	結晶性あるが粒子揃っていない
	D社	19.19	28.16	1.98	結晶性あるが粒子揃っていない Fe: 154ppm
	E社	18.83	28.34	2.03	結晶性あるが粒子揃っていない Fe: 25ppm
	F社	18.83	27.82	2.00	結晶性あるが粒子揃っていない Fe: 32ppm

③ 荷姿 梱包単位・荷姿については別途ご相談に応じます。

### 3. 各種溶剤に対する溶解度

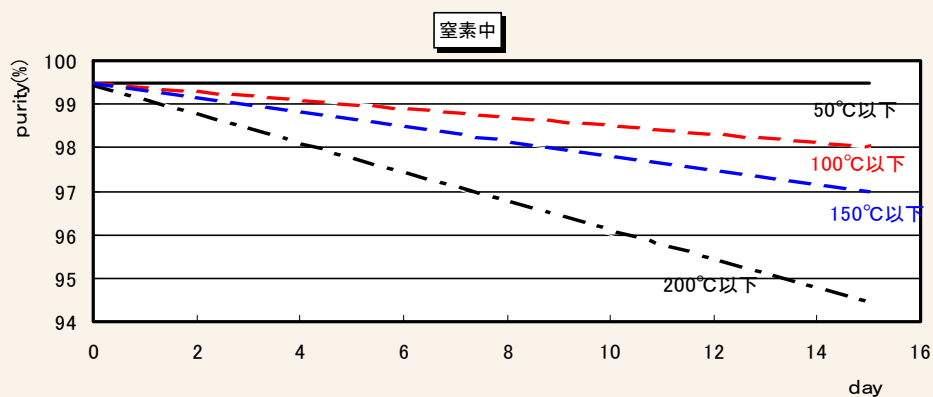


### 4. 水に対する溶解度とpHの関係

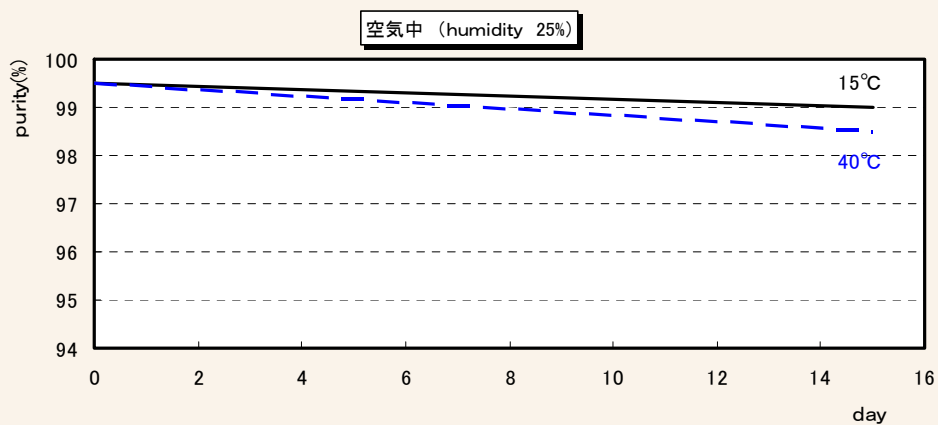


## 5. 安定性

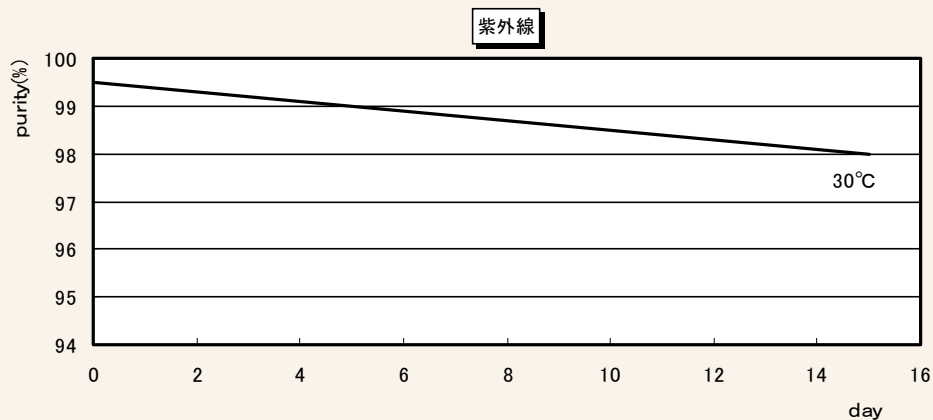
(1) 窒素条件下50°C以下では、安定で純度変化が生じない。



(2) 空気中では、加水分解、及び酸素の影響を受け、徐々に品質が低下する。

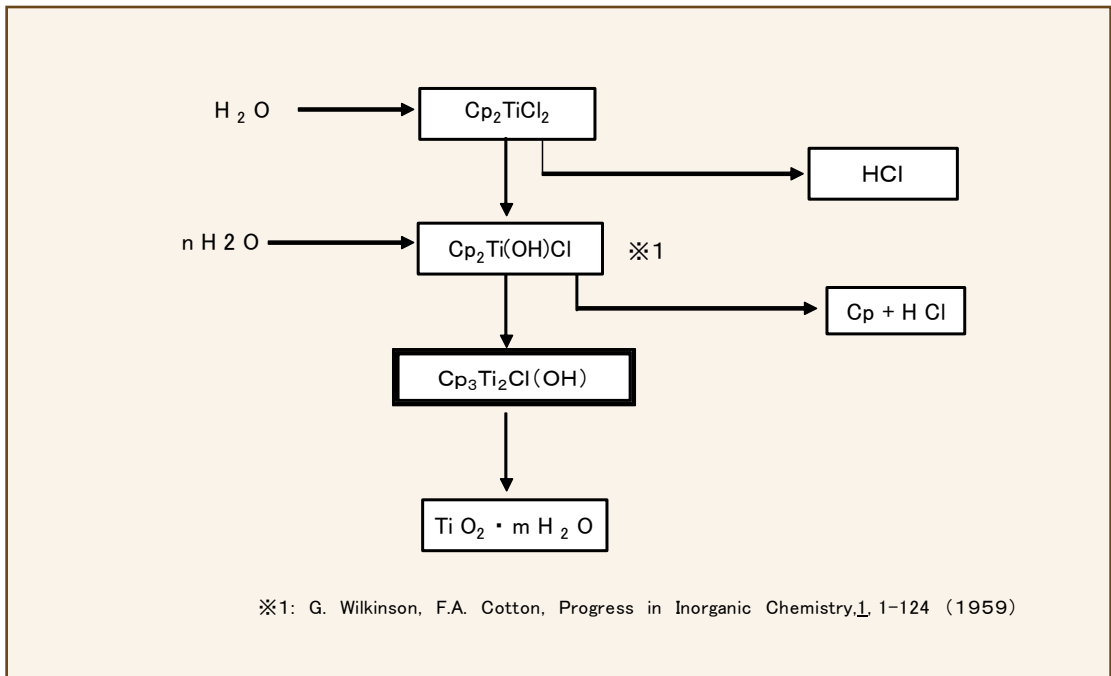


(3) 紫外線の影響を受け、徐々に品質低下する

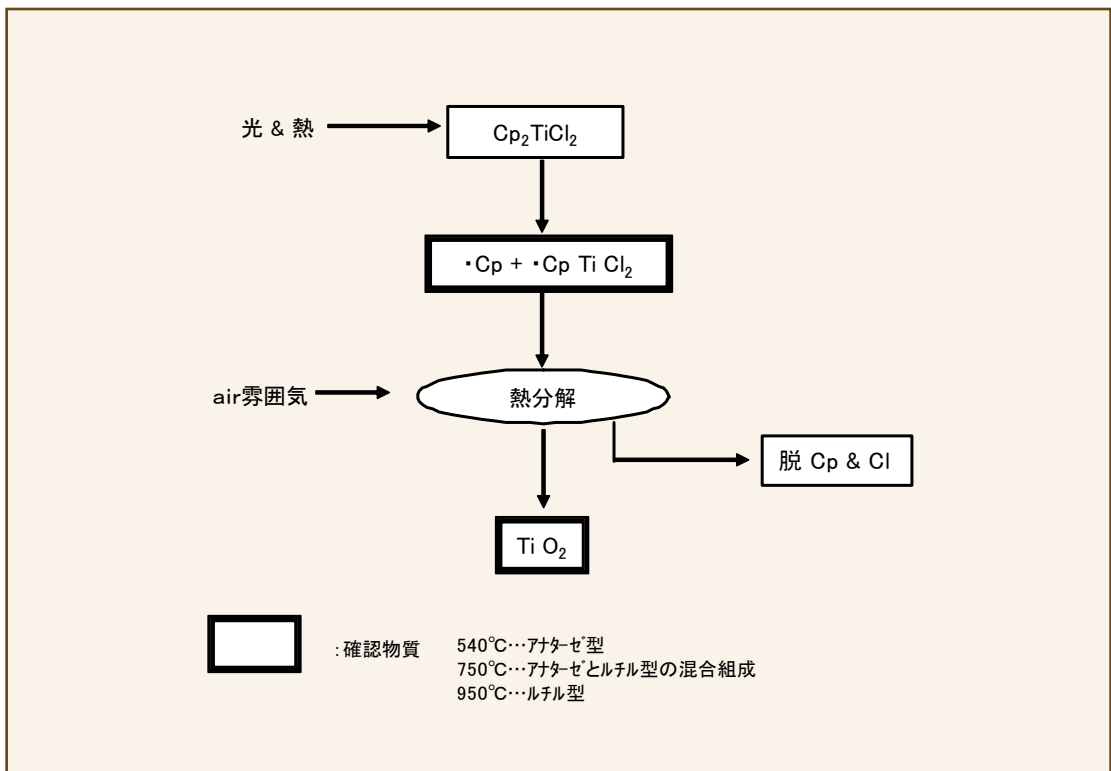


## 6. 分解機構

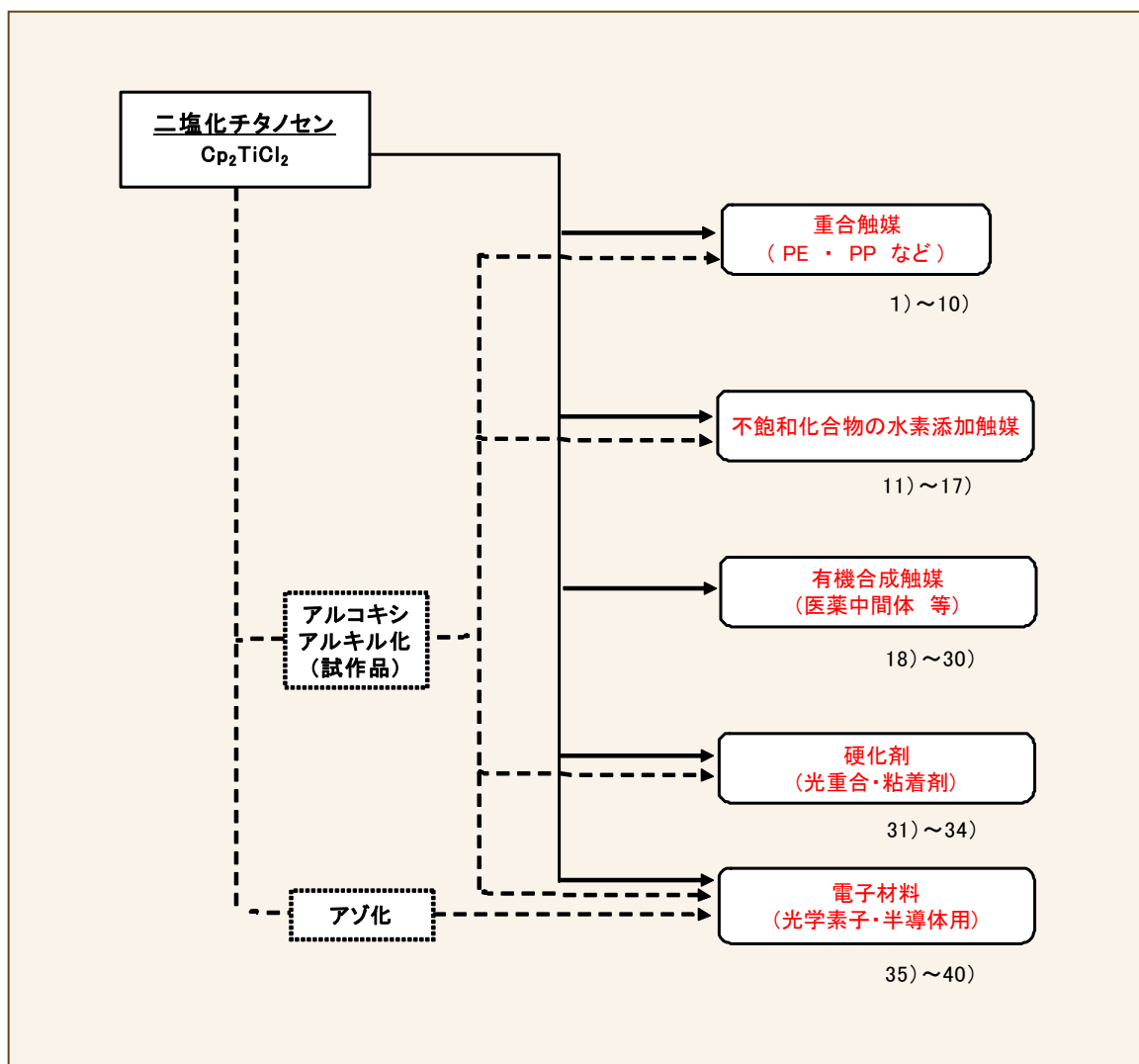
### 1) 加水分解



### 2) 光及び、熱分解



## 7. 用途 (例)



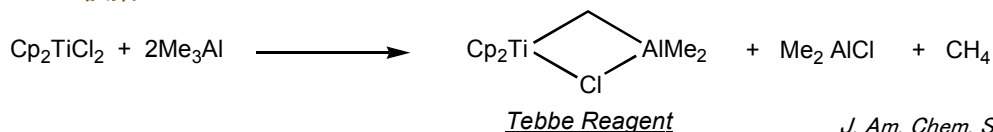
### 【用途例参考文献】

- 1)特開昭63-268711      2)特開昭64-79206      3)特開平1-129003  
 4)特開平2-206606      5)特開平2-305809      6)特開平2-67288  
 7)特開平4-110308      8)特開平4-279611      9)特開平4-366109  
 10)J. Polym. Sci., PARTA 3, 1729 (1965)  
 11)特開平3-223305      12)特開平4-248815      13)J. Am. Chem. Soc. 85, 4014 (1965)  
 14)J. Org. Chem. 33, 1689 (1968)      15)Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. 27, 816 (1982)  
 16)J. Organomet. Chem. 382, 69 (1990)      17)J. Organomet. Chem. 384, C17-20 (1990)  
 18)特開昭59-161390      19)特公平1-13452      20)特公平1-15486  
 21)特開平2-270841      22)特開平3-128319  
 23)J. Organomet. Chem. 302, 281 (1986)      24)Huaxue Xuebao 46, 711 (1988)  
 25)Huaxue Xuebao 46, 703 (1988)      26)J. Am. Chem. Soc. 110, 8561 (1988)  
 27)Chem. Express 5, 21 (1990)      28)Tetrahedron. Lett 31, 3105 (1990)  
 29)Can. J. Chem. 68, 471 (1990)      30)J. Chem. Soc. Chem. Commun., 13, 941(1992)  
 31)特開昭63-41484      32)特開平2-4705      33)特公平4-47680  
 34)特開平6-65549      35)特開昭58-167428      36)特開昭61-106425  
 37)特開平2-157123      38)特開平4-235994      39)特開平6-179974  
 40)表面 29, (2), 131(1991)

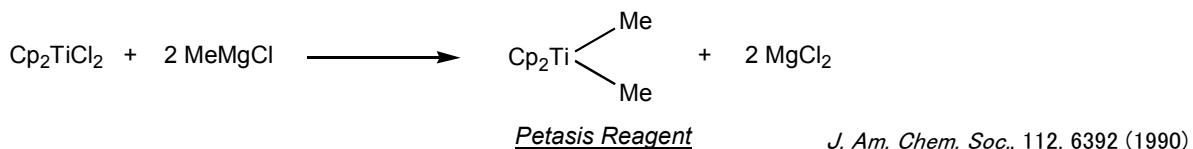
## 8. 有機合成反応例

### メチレン化試薬の合成

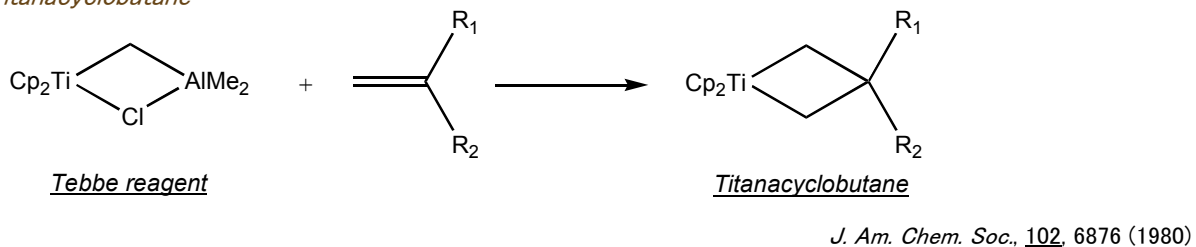
#### ○ *Tebbe 試薬*



#### ○ *Petasis Reagent*

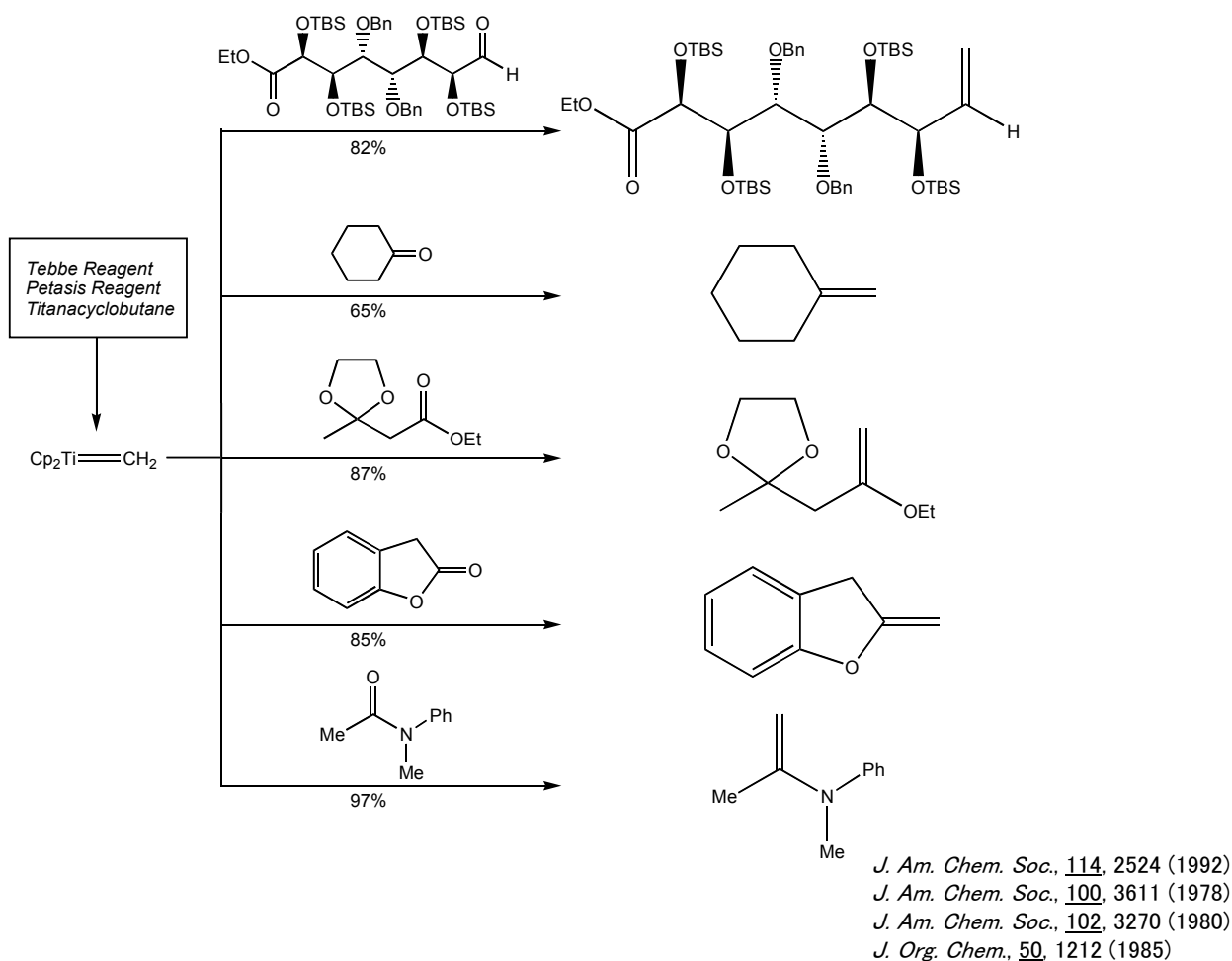


#### ○ *Titanacyclobutane*



### アルデヒド、ケトン、エステル、アミド、ラクトン のメチレン化反応

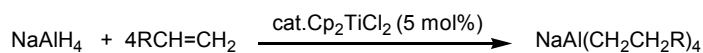
(*Methylation of Aldehydes, Ketones, Esters, Amides and Lactones*)





### オレフィンの触媒的ヒドロアルミ化反応

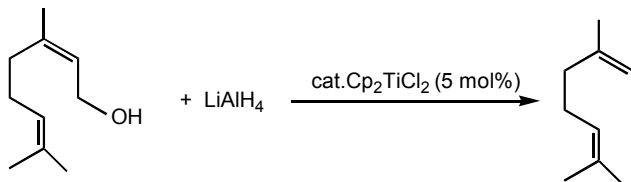
Hydroalumination of Olefins Catalyzed by  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$



*J. Org. Chem.*, **45**, 1035 (1980)

### アリルアルコールの触媒的水素化分解反応

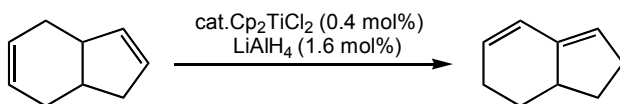
Hydrogenolysis of Allylcohols Catalyzed by  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$



*Chem. Lett.*, 103 (1980)

### 異性化反応

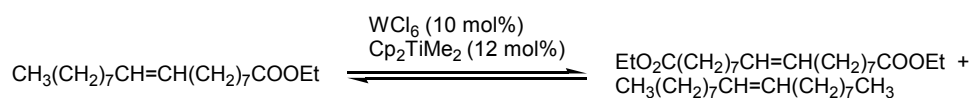
Isomerization Catalyzed by  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$



*Tetrahedron Lett.*, **21**, 637 (1980)

### オレフィンのメタセシス反応

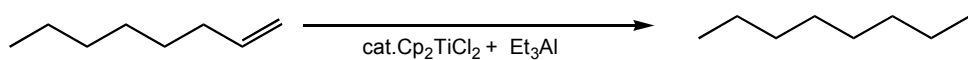
Olefin Metathesis Catalyzed by  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$



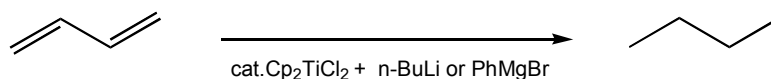
*Tetrahedron Lett.*, **21**, 2955 (1980)

### オレフィンの水素化反応

Hydrogenation of Olefins and Conjugated Diolefins Catalyzed by  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$



*J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 4014 (1963)



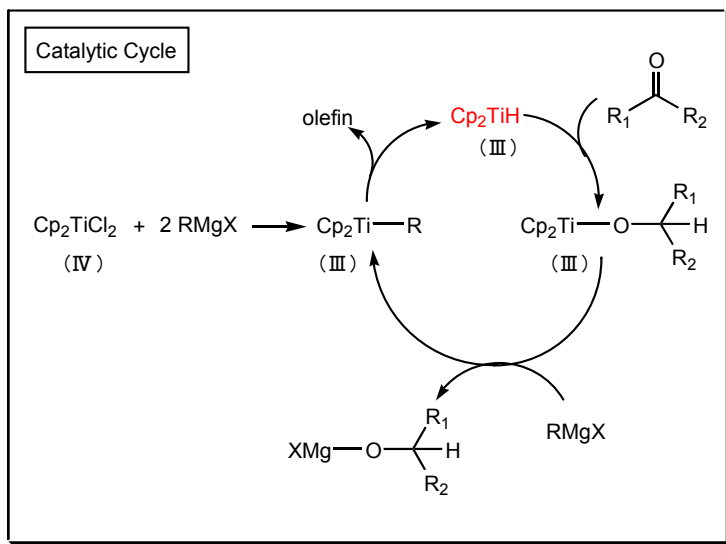
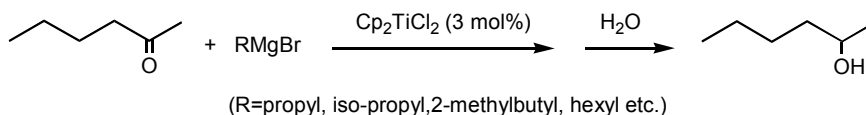
*J. Org. Chem.*, **33**, 1689 (1968)

グリニヤール試薬を用いる還元反応

*Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>-Catalyzed Reduction Using Grignard Reagent*

○ ケトン、アルデヒドの還元反応

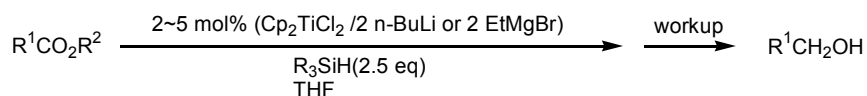
*Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>-Catalyzed Reduction of Ketones and Aldehydes*



*Tetrahedron Lett.*, 21, 2171 (1980)

○ エステルの還元反応

*Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>-Catalyzed Reduction of Esters Using Polymethylhydrosiloxane as the Stoichiometric Reductant*



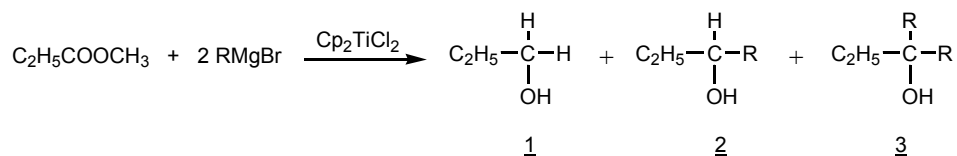
R<sub>3</sub>SiH ; poly-(methylhydrosiloxane)

Ester	Product	mol% Cat	n-BuLi or EtMgBr	Time(h)	Yield(%)
PhCO <sub>2</sub> Me	PhCH <sub>2</sub> OH	2	EtMgBr	1.5	94
		5	n-BuLi	1	65
		5	EtMgBr	5	88
		5	EtMgBr	17.5	92

*J. Org. Chem.*, 59, 4323 (1994)

○ 1級、2級、3級アルコールの合成

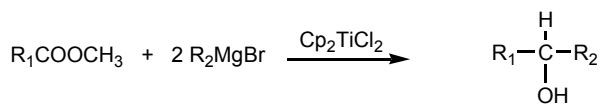
*Distribution of The Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>-Catalyzed Grignard Reaction Products*



R in RMgBr	mol% of Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	Product Distribution(%)			Total Yield(%)
		1	2	3	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	0	4	0	96	99
	1	9	90	1	97
	4	50	50	0	96
	8	78	22	0	98
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	0	0	60	36	86
	0.13	4	96	0	92
	1	73	27	0	99
	2	96	4	0	94

○ 2級アルコールの選択的合成

*The Yields of Secondary Alcohols from The Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>-Catalyzed Grignard Reactions with Esters*



Secondary Alcohol

Starting Material		Catalyst Content (mol%)	Yield of R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> CHOH (%)
Ester R <sub>1</sub> in R <sub>1</sub> COOCH <sub>3</sub>	Grignard Reagent R <sub>2</sub> in R <sub>2</sub> MgBr		
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	1	*
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	1	*
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1	83
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		1	81
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH		1	75
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>		1	88
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	0.4	74
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	0.13	85
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	1	91
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	*

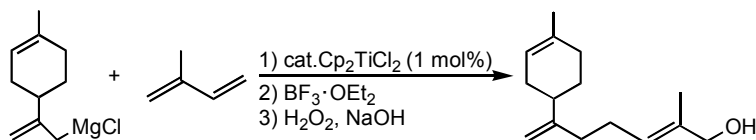
\* No secondary alcohol was obtained.

アルケン、ジエン、アルキンのグリニャール交換反応

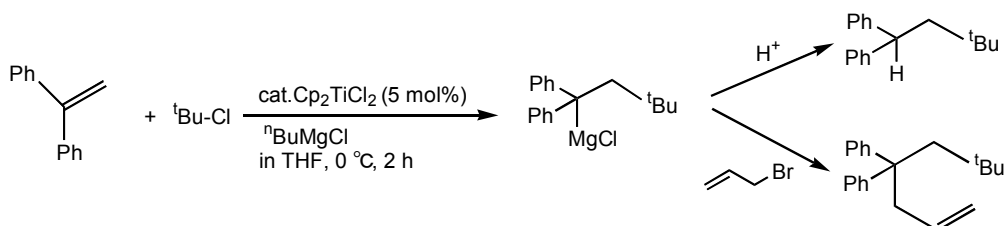
Grignard Exchange Reactions of Alkenes, Dienes and Alkynes

○ カーボマグネ化反応

*Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>-Catalyzed Carbomagnesation*



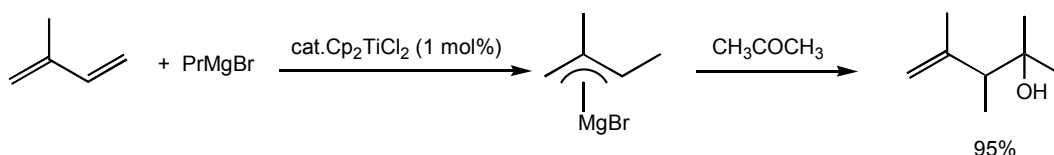
*J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6870 (1975)



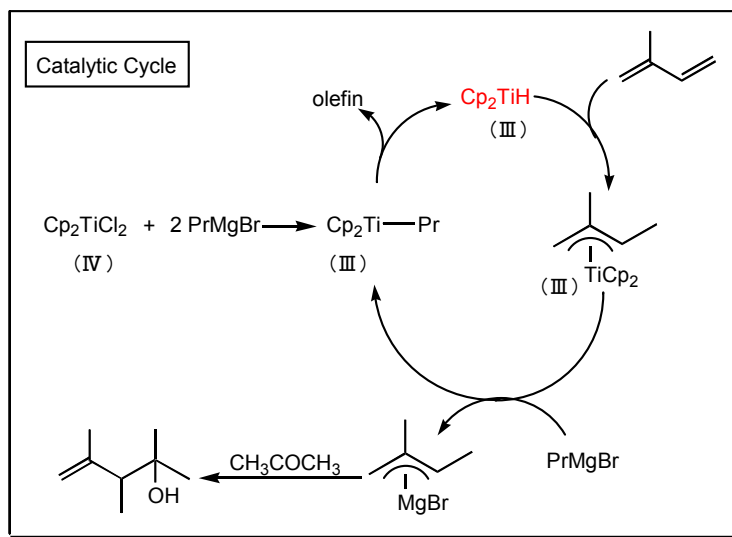
*J. Org. Chem.*, **69**, 573 (2004)

○ ハイドロマグネ化反応

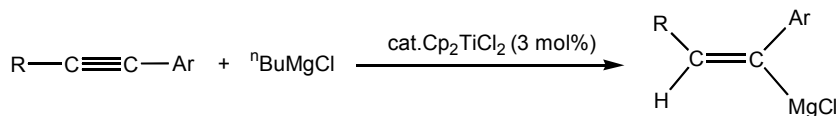
*Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>-Catalyzed Hydromagnesation*



95%



*Tetrahedron Lett.*, **21**, 365 (1980)



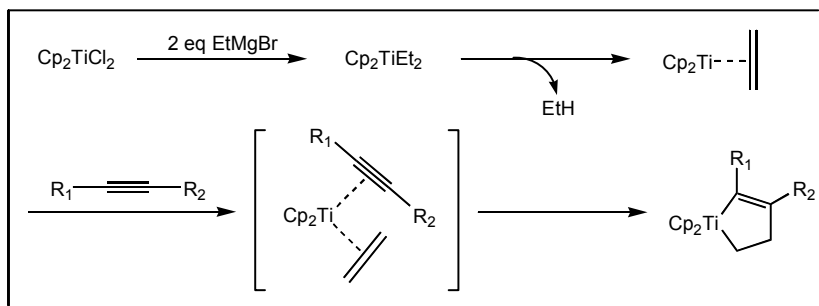
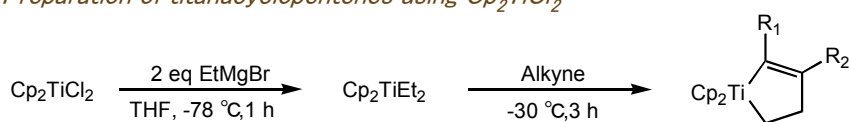
*Tetrahedron Lett.*, **22**, 85 (1981)

チタナシクロペンテン、-シクロペンタジエン類の合成

Preparation of titanacyclopentenes and -pentadienes using  $Cp_2TiCl_2$

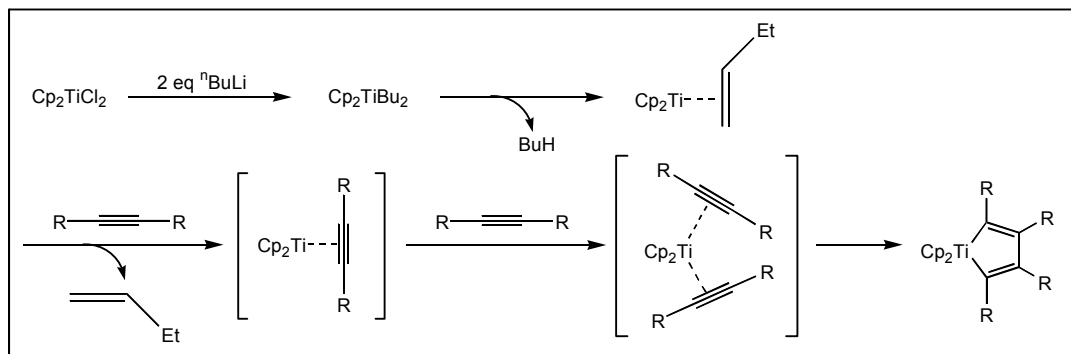
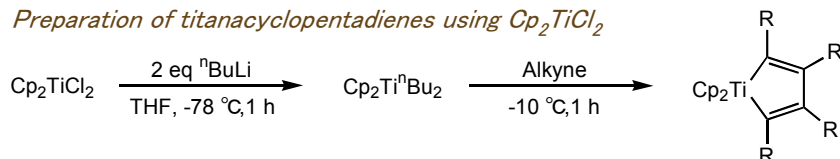
○チタナシクロペンテンの合成

Preparation of titanacyclopentenes using  $Cp_2TiCl_2$



○チタナシクロペンタジエンの合成

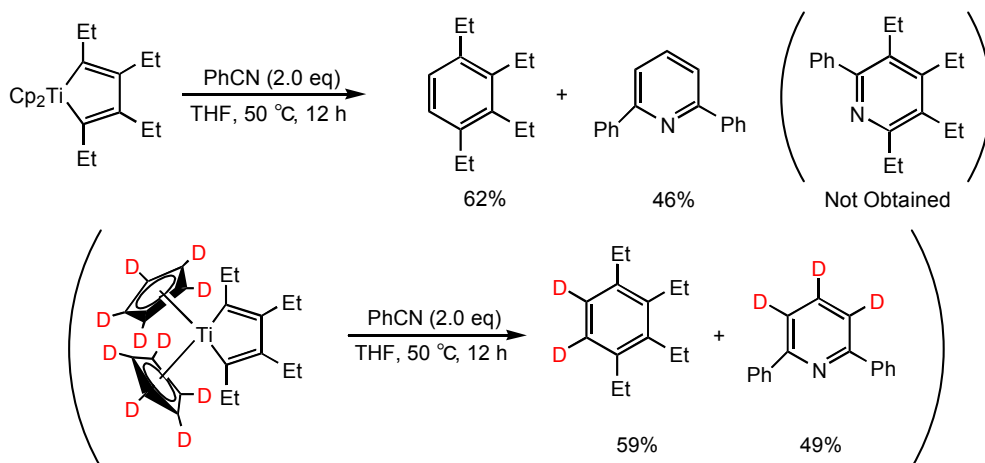
Preparation of titanacyclopentadienes using  $Cp_2TiCl_2$



*J. Organometal. Chem.*, **633**, 18 (2001)

シクロペンタジエニル環の炭素-炭素結合開裂反応

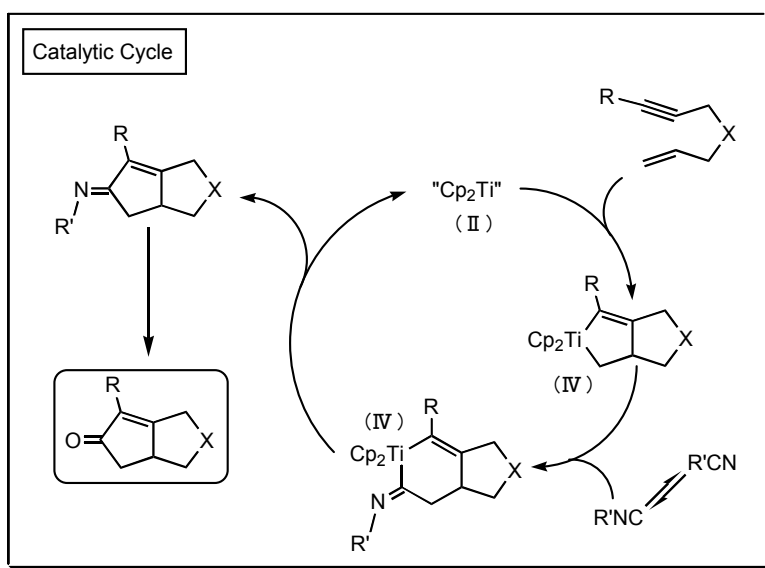
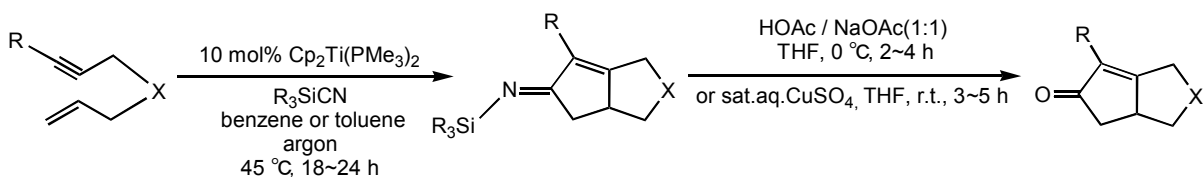
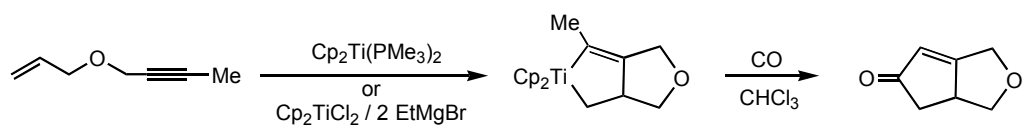
Double C-C bond Cleavage of Cyclopentadienyl Ligand



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

# エンイン環化反応

## Enyne Cyclization by $Cp_2TiCl_2$

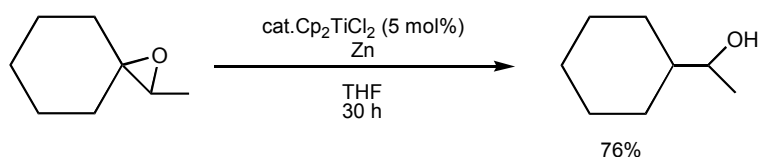
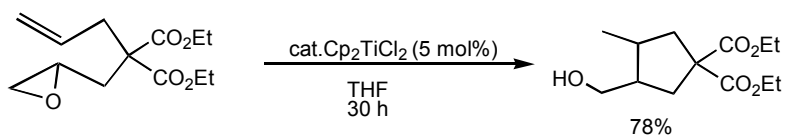


Starting Material	Cyanide	Product	Yield(%)
	Me <sub>3</sub> SiCN		80
	Me <sub>3</sub> SiCN		44
	Et <sub>3</sub> SiCN		43

*J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8593 (1994)

## エポキシドの還元的開環反応

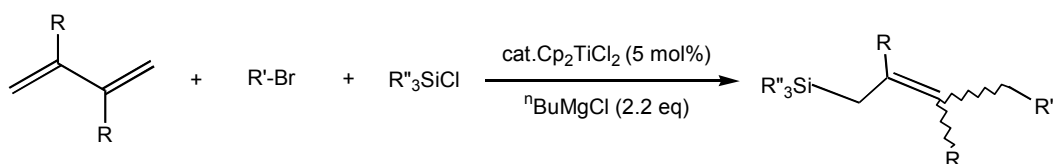
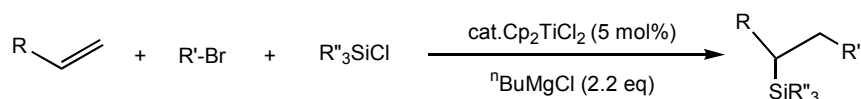
### Reductive Opening of Epoxides



## アルケン、ジエンのカーボシリル化反応

*Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, (1/2), 101 (1998)

### Carbosilylation of Alkenes and Dienes Using Alkyl Halides and Chlorosilanes

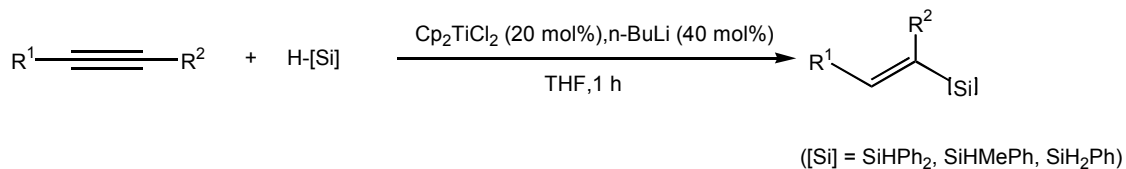


Starting Material	R-X	R' <sub>3</sub> Si-Cl	Time(h)	Product	Yield(%)
	<sup>t</sup> Bu-Br	Et <sub>3</sub> Si-Cl	1		96
	2-Norbornyl-Br	<sup>n</sup> Pr <sub>3</sub> Si-Cl	6		85
	<sup>t</sup> Bu-Br	Et <sub>3</sub> Si-Cl	2		83 E/Z=96/4

*J. Org. Chem.*, **65**, (17), 5291 (2000)

アルキンのSyn付加及び位置選択的ハイドロシリ化反応

Regioselective *syn*-Hydrosilation of Alkynes



Alkyne	Hydrosilane	Alkenylsilane	Yield(%)
$n-C_3H_7-C\equiv C-n-C_3H_7$	H-SiHPh <sub>2</sub>		87
$Et-C\equiv C-Et$	H-SiHPh <sub>2</sub>		96
$n-C_3H_7-C\equiv C-n-C_3H_7$	H-SiHMePh		97

*Org. Lett.*, **5**, (19), 3479 (2003)

## 9. 保存・取り扱い方法について

### ① 保存・取り扱い方法

保存 : 熱及び直射日光を避けた湿気のない冷暗所に保存する。

取扱 : 製品の開封は乾燥した不活性ガス雰囲気下で行うこと。  
乾燥した器具や脱水処理した低水分溶媒を使用し、開封後は十分不活性ガスで置換したのち、密封し保存方法に従い保管する。

### ② 事故時の処理

手や顔に付着するとアレルギー性発疹を招くことがある為、付着した場合はすみやかに清水で洗い流す。

保護具 : ゴム手袋・保護眼鏡・防塵マスク

### ③ 火災発生時の処置

火気のない安全な場所へ移動する。

万一延焼の場合は大量の水、或いは粉末消火剤で消火する。

### ④ 廃棄処分について

酸、又はアルカリ溶解後、中和処理で水酸化チタンとして分離する。  
或いは可燃性溶剤等に混ぜ、焼却後酸化チタンとして産廃廃棄物基準に従い処分する。

### ⑤ 毒性

急性毒性 : ipr-rat LD50:25mg/kg、 inv-mus LD50:180mg/kg

■ 本カタログの掲載内容は2010年3月現在のものです。

■ お問い合わせ先

(製造、技術)

日亜化学工業株式会社 徳島工場(V工場)

〒771-0132

徳島県徳島市川内町平石夷野224番地

TEL:(088) 665-2311

FAX:(088) 665-5292

(営業)

日亜化学工業株式会社 東京営業所

〒108-0014

東京都港区芝5丁目34-7 田町センタービル13階

TEL:(03) 3456-3784

FAX:(03) 3453-2369



<http://www.nichia.co.jp>

*Ever Researching for a Brighter World*