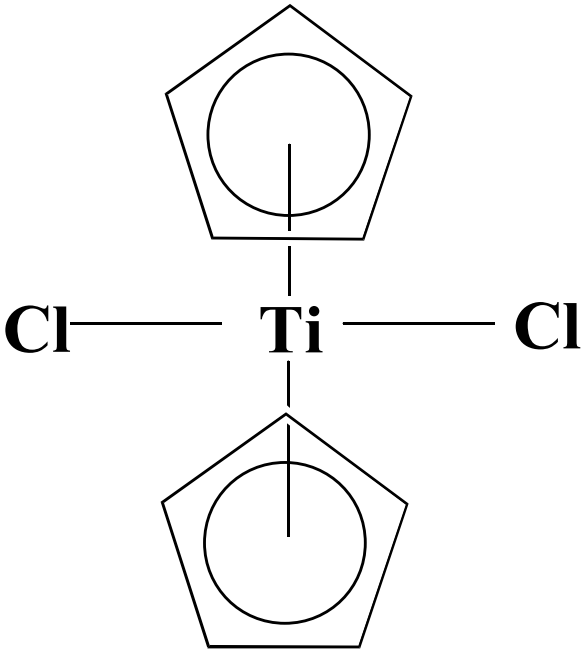
二塩化チタノセン

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。

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

製品概要

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 ℃　　昇華点　：　160　℃（13 Pa）

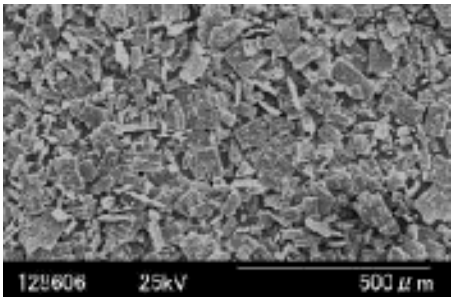
溶解性　：　ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素、
極性溶媒に可溶、直鎖状炭化水素には難溶。

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。

製品特性

	規格値	分析例	理論値
Ti	≥19.00%	19.18%	19.23%
Cl	≥28.20%	28.40%	28.48%
Fe	≤0.05%	0.0005%	―

SEM（粒子径　約100μm）

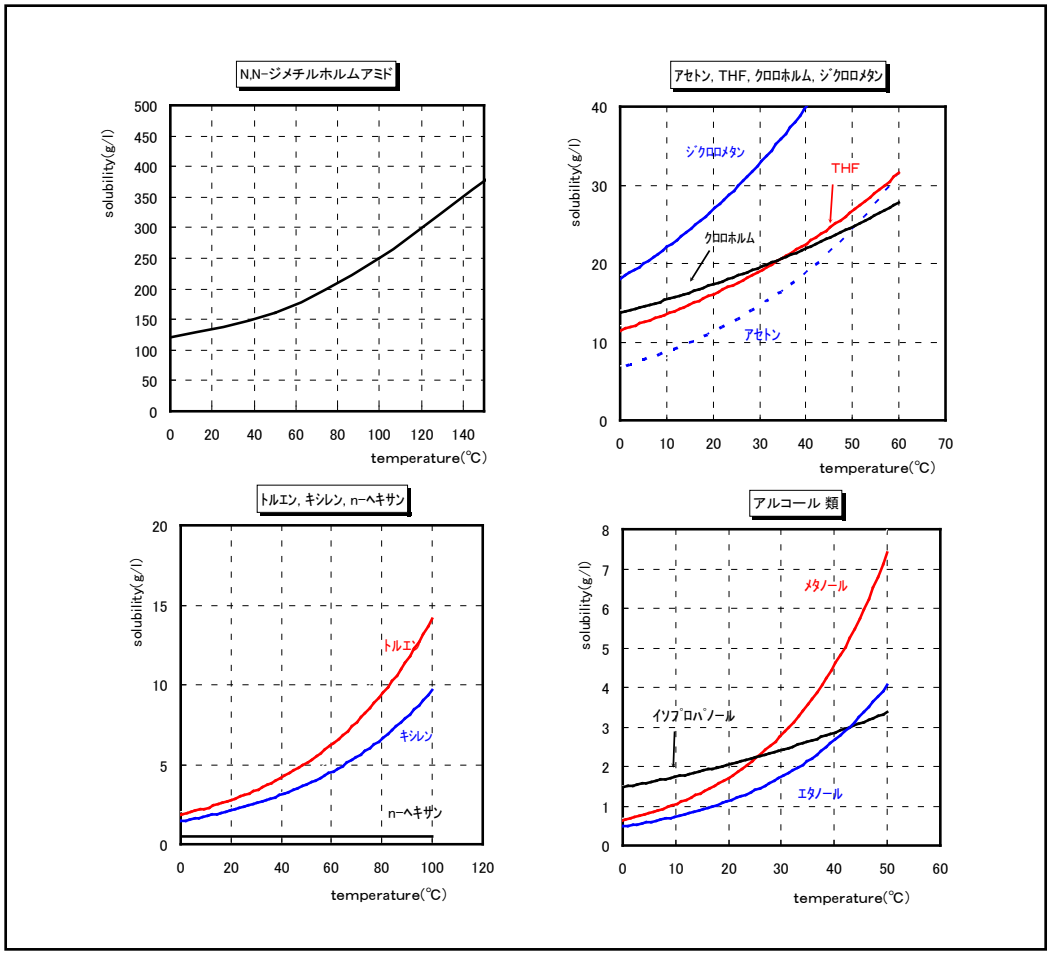


【参考】 二塩化チタノセン　分析比較

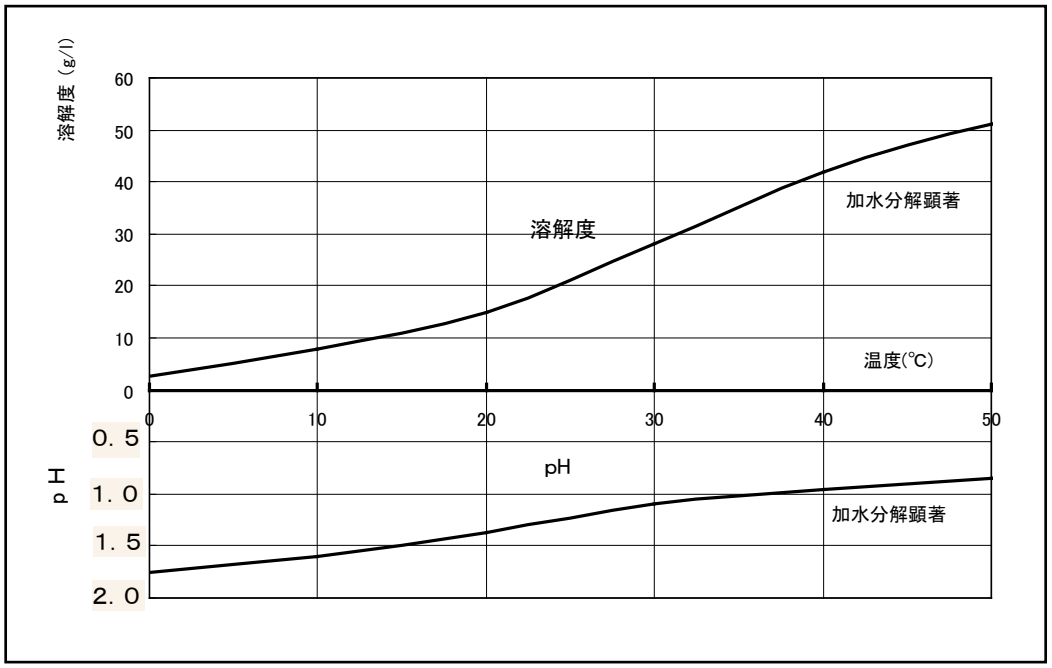
種類		Ti(%)	Cl(%)	Cl/Zr（モル比）	備考
日亜		19.18	28.40	2.00	結晶性あり、粒子が揃っている
試薬	A	19.26	28.32	1.99	結晶性あるが粒子揃っていない
	B	18.50	27.82	2.03	結晶性なし
	C	18.88	28.11	2.01	結晶性あるが粒子揃っていない
	D	19.19	28.16	1.98	結晶性あるが粒子揃っていない Fe: 154ppm
	E	18.83	28.34	2.03	結晶性あるが粒子揃っていない Fe: 25ppm
	F	18.83	27.82	2.00	結晶性あるが粒子揃っていない Fe: 32ppm

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

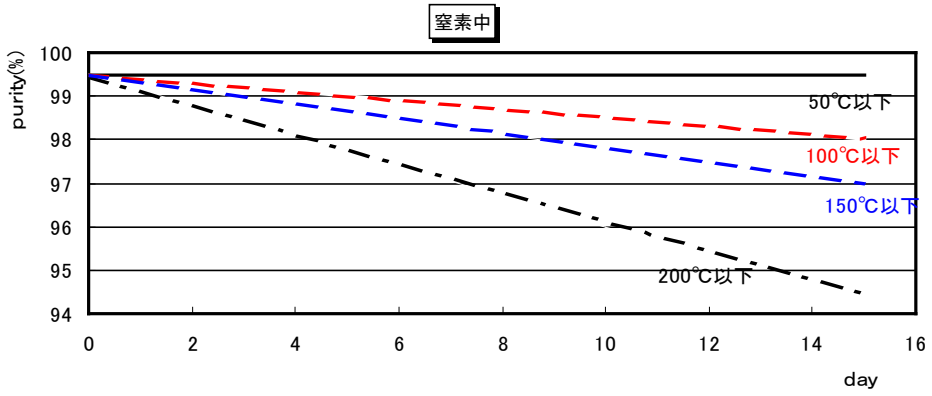


4. 水に対する溶解度とpHの関係

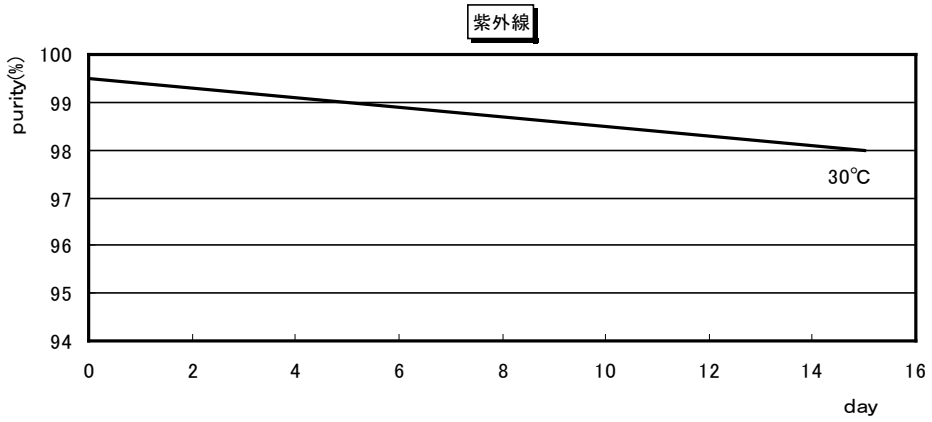


5. 安 定 性

（1）窒素条件下50℃以下では、安定で純度変化が生じない。

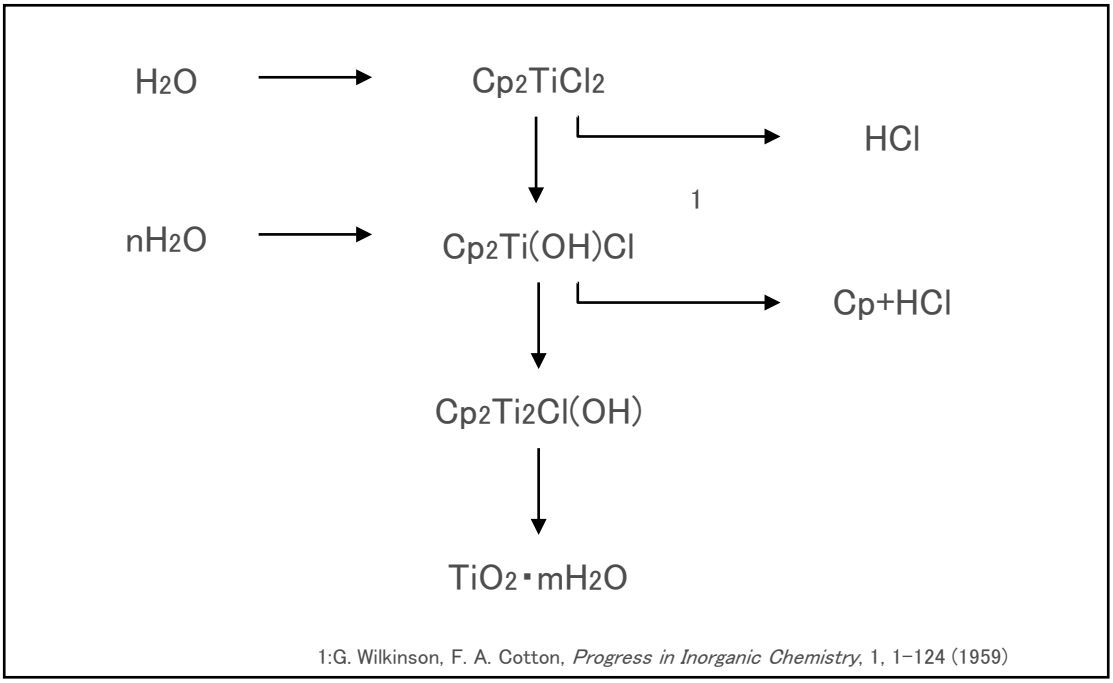


（2） 紫外線の影響を受け、徐々に品質低下する



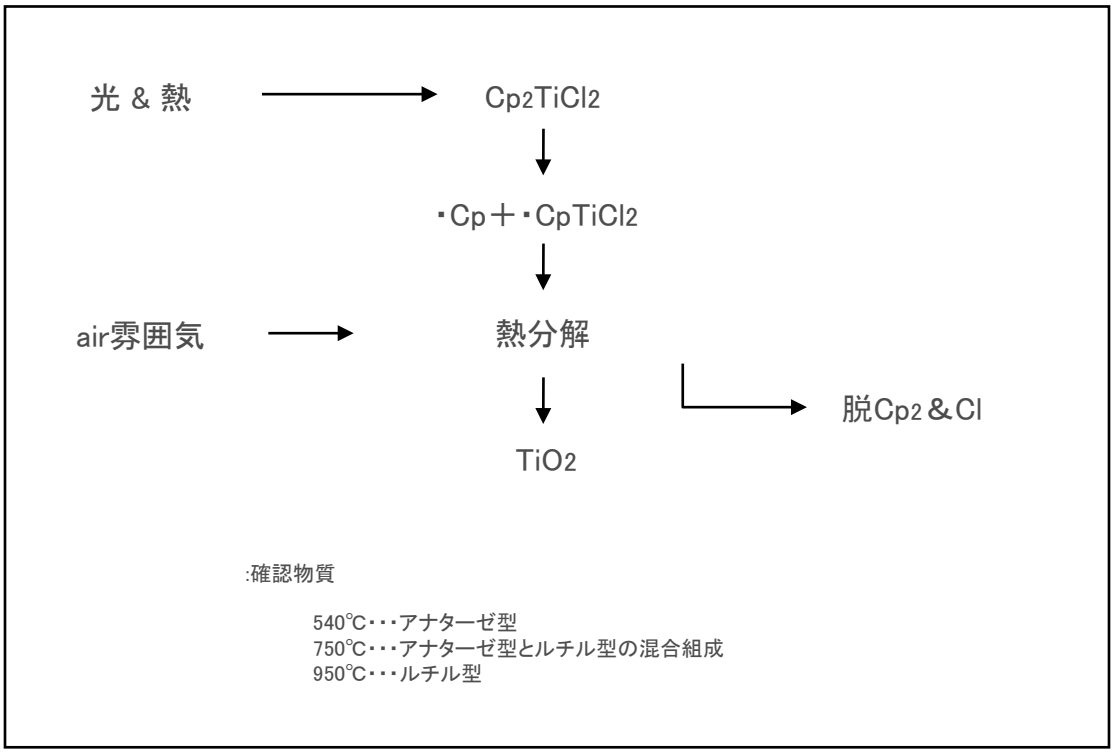
6. 分解機構

① 加水分解

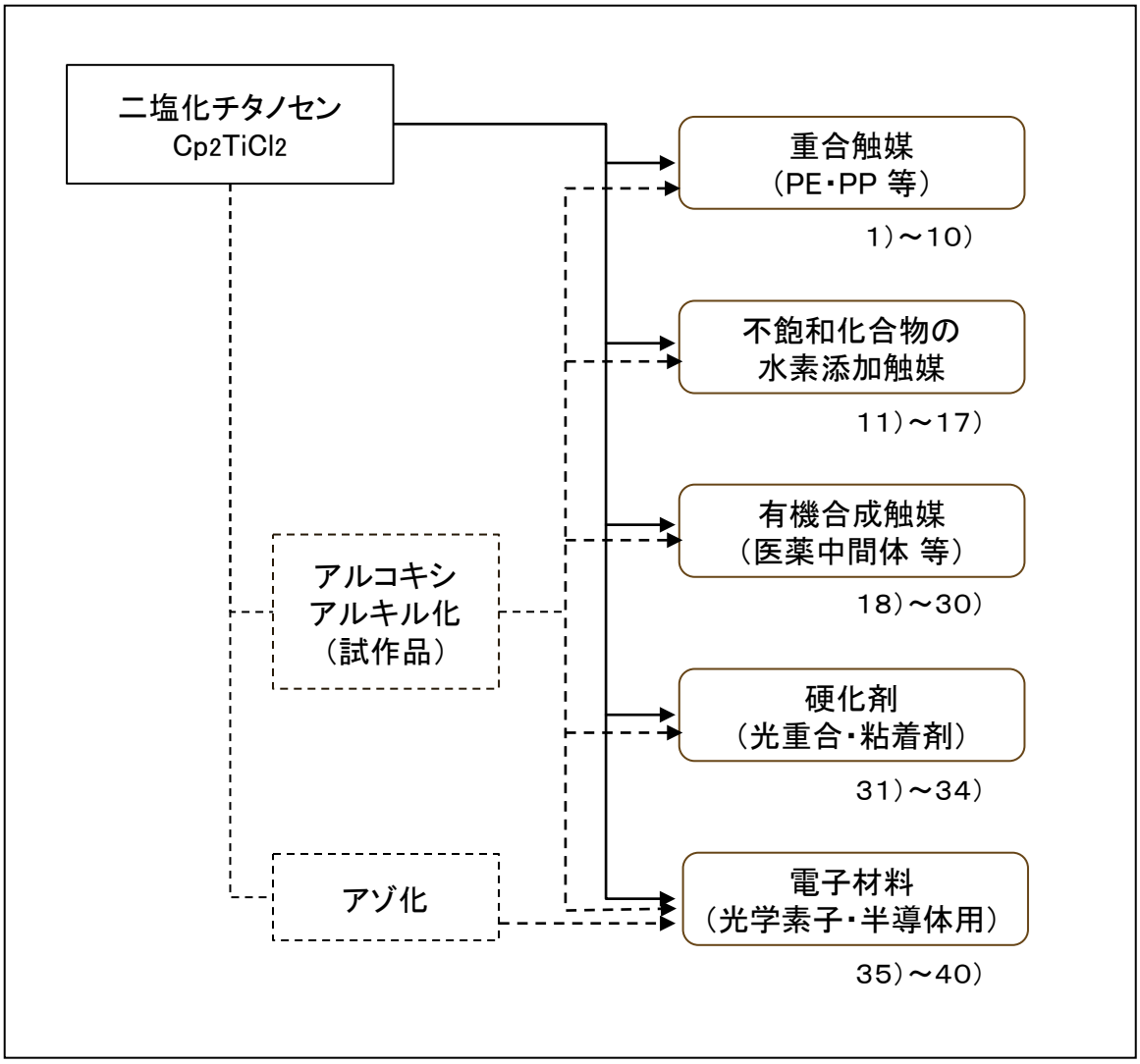


1:G. Wilkinson, F. A. Cotton, *Progress in Inorganic Chemistry*, 1, 1−124 (1959)

② 光及び、熱分解



7. 用途 （例）



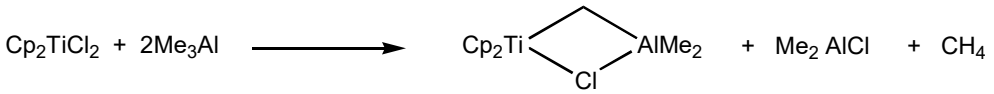
【用途例参考文献】

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

A. メチレン化試薬の合成

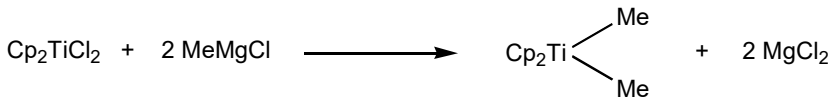
○ Tebbe 試薬



Tebbe Reagent

J. Am. Chem. Soc., 100, 3611 (1978)

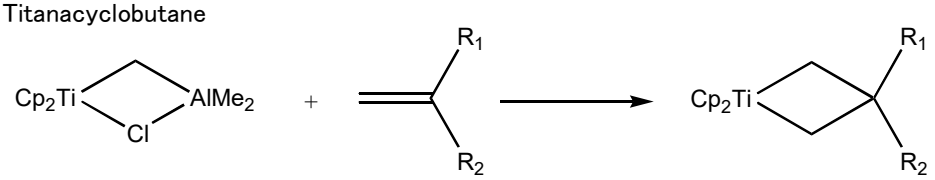
○ Petasis Reagent



Petasis Reagent

J. Am. Chem. Soc., 112, 6392 (1990)

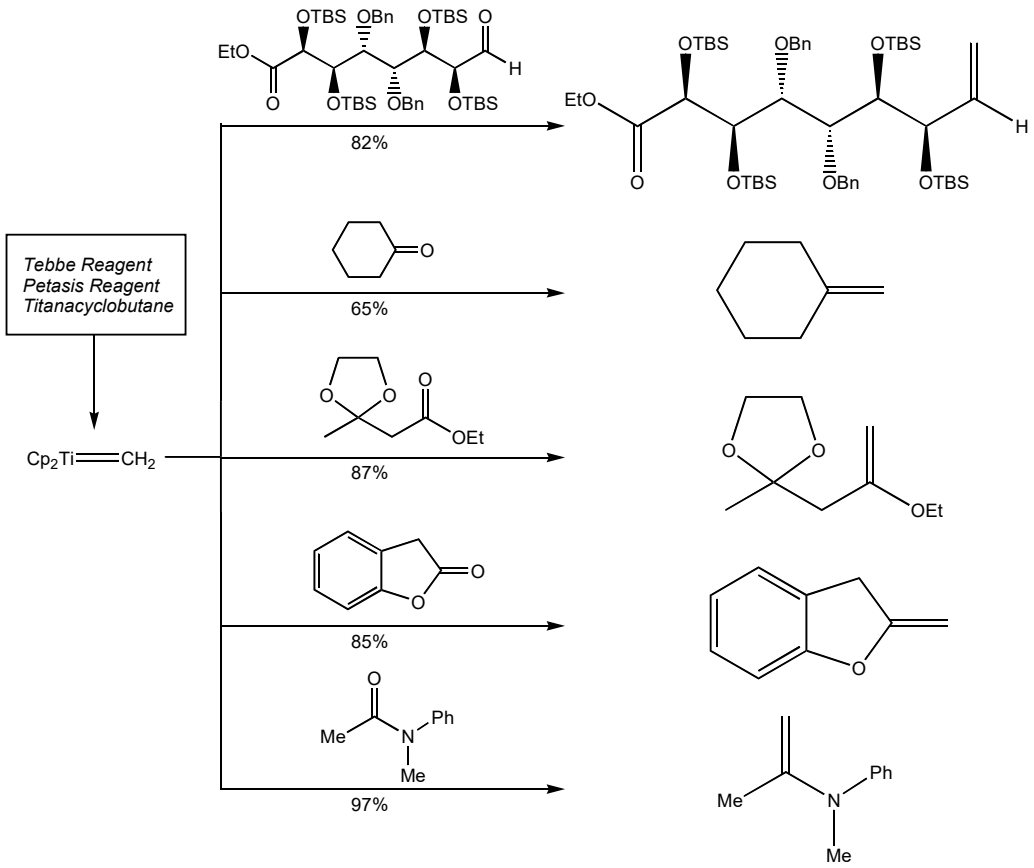
○ Titanacyclobutane



Tebbe reagent *Titanacyclobutane*

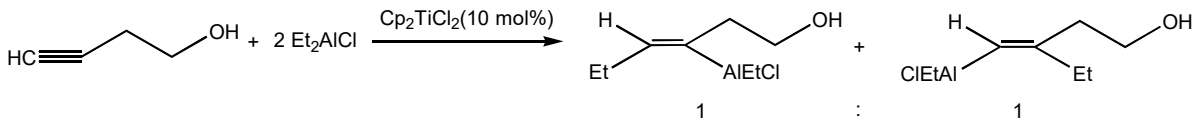
J. Am. Chem. Soc., 102, 6876 (1980)

B. 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



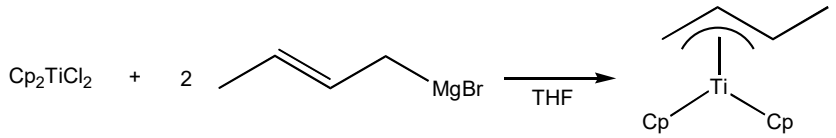
J. Am. Chem. Soc., 114, 2524 (1992)
J. Am. Chem. Soc., 100, 3611 (1978)
J. Am. Chem. Soc., 102, 3270 (1980)
J. Org. Chem., 50, 1212 (1985)

C. アルキノール化合物の触媒的カーボメタル化反応

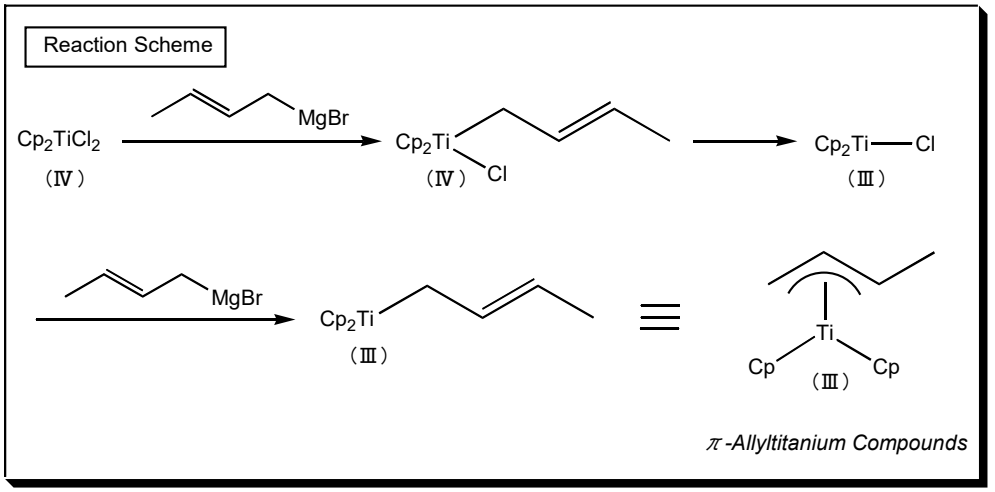


J. Org. Chem., 44, 3457 (1979)

D. アリルチタン錯体の反応

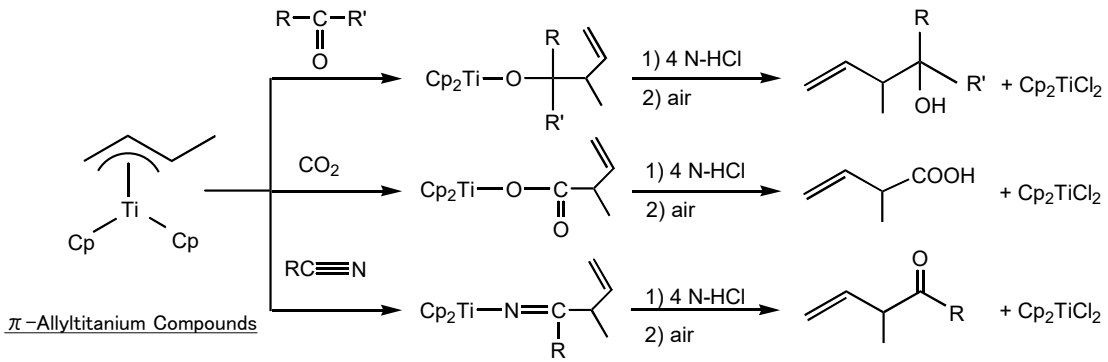


π-Allyltitanium Compounds



J. Organometal. Chem., 8, 115 (1967)

○ 挿入反応



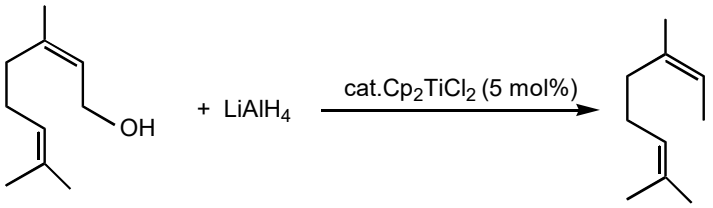
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 342 (1981)
Tetrahedron Lett., 22, 243 (1981)
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 180 (1981)

E. オレフィンの触媒的ヒドロアルミ化反応

$$NaAlH_4 + 4RCH{=}CH_2 \xrightarrow{cat.Cp_2TiCl_2\ (5\ mol\%)} NaAl(CH_2CH_2R)_4$$

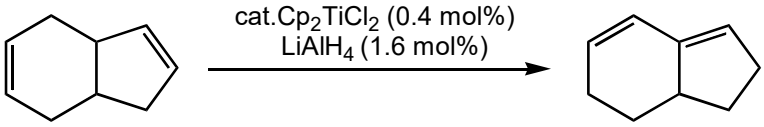
J. Org. Chem., 45, 1035 (1980)

F. アリルアルコールの触媒的水素化分解反応



Chem. Lett., 103 (1980)

G. 異性化反応



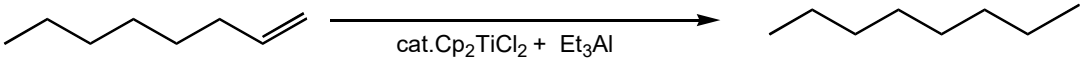
Tetrahedron Lett., 21, 637 (1980)

H. オレフィンのメタセシス反応

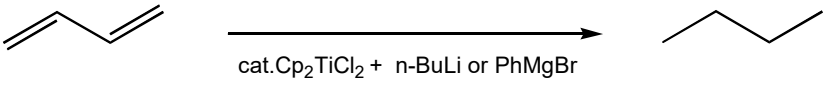
$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOEt \underset{}{\overset{WCl_6\ (10\ mol\%),\ Cp_2TiMe_2\ (12\ mol\%)}{\rightleftharpoons}} EtO_2C(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOEt + CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_3$$

Tetrahedron Lett., 21, 2955 (1980)

I. オレフィンの水素化反応



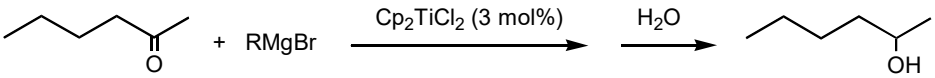
J. Am. Chem. Soc., 85, 4014 (1963)



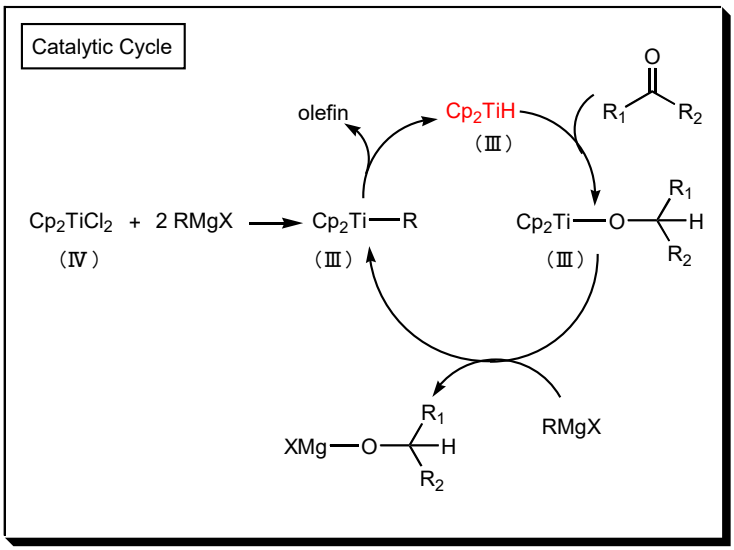
J. Org. Chem., 33, 1689 (1968)

J. グリニャール試薬を用いる還元反応

○ ケトン、アルデヒドの還元反応

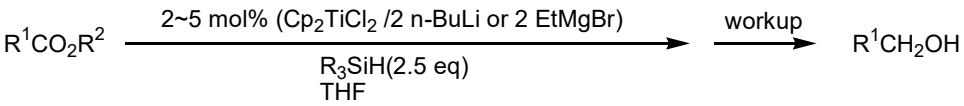


(R=propyl, iso-propyl,2-methylbutyl, hexyl etc.)

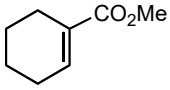
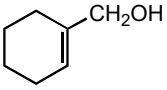
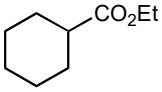
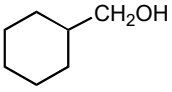
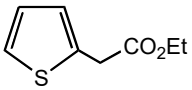
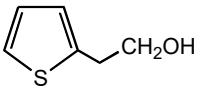


Tetrahedron Lett., 21, 2171 (1980)

○ エステルの還元反応

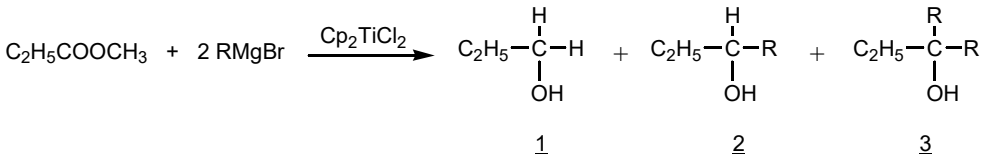


R_3SiH ; poly-(methylhydrosiloxane)

Ester	Product	mol% Cat	n-BuLi or EtMgBr	Time(h)	Yield(%)
$PhCO_2Me$	$PhCH_2OH$	2	EtMgBr	1.5	94
		5	n-BuLi	1	65
		5	EtMgBr	5	88
		5	EtMgBr	17.5	92

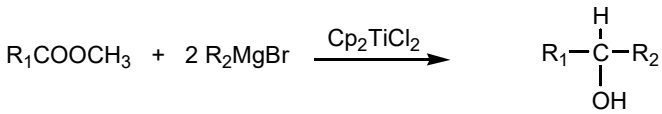
J. Org. Chem., 59, 4323 (1994)

○ 1級、2級、3級アルコールの合成



R in RMgBr	mol% of Cp_2TiCl_2	Product Distribution(%) 1	2	3	Total Yield(%)
$CH_3CH_2CH_2$	0	4	0	96	99
	1	9	90	1	97
	4	50	50	0	96
	8	78	22	0	98
$(CH_3)_2CHCH_2$	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



Secondary Alcohol

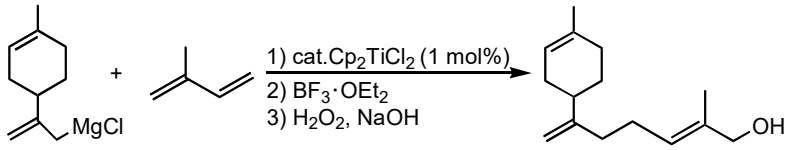
Starting Material Ester R_1 in R_1COOCH_3	Grignard Reagent R_2 in R_2MgBr	Catalyst Content (mol%)	Yield of R_1R_2CHOH (%)
C_6H_{13}	CH_3	1	*
C_6H_{13}	CH_3CH_2	1	*
C_2H_5	$CH_3CH_2CH_2$	1	83
C_6H_{13}		1	81
$(CH_3)_2CH$		1	75
$C_6H_5CH_2$		1	88
C_2H_5	$(CH_3)_2CH$	0.4	74
C_2H_5	$(CH_3)_2CHCH_2$	0.13	85
CH_3	C_6H_{13}	1	91
C_2H_5	C_6H_5	1	*

* No secondary alcohol was obtained.

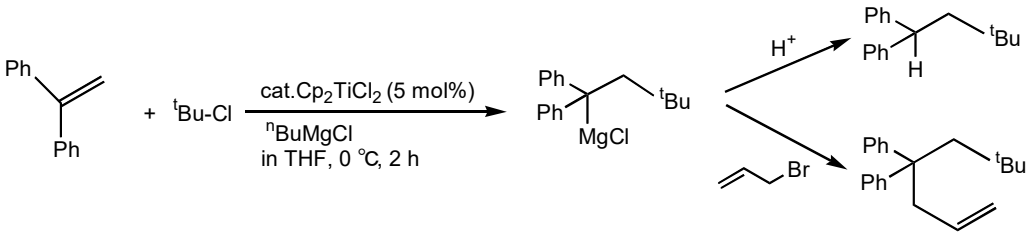
Tetrahedron Lett., 21, 2175 (1980)

K. アルケン、ジエン、アルキンのグリニャール交換反応

○ カーボマグネ化反応

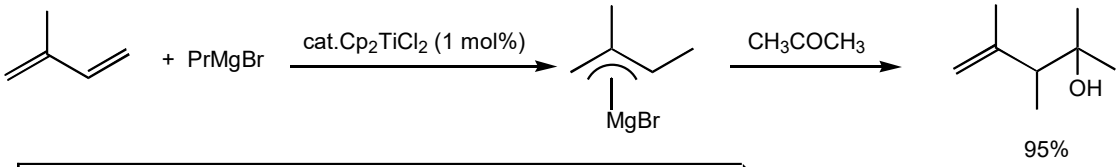


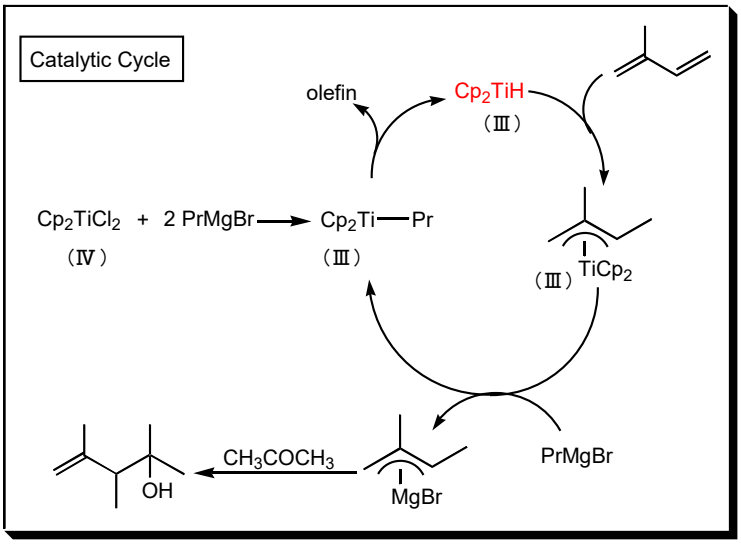
J. Am. Chem. Soc., 97, 6870 (1975)



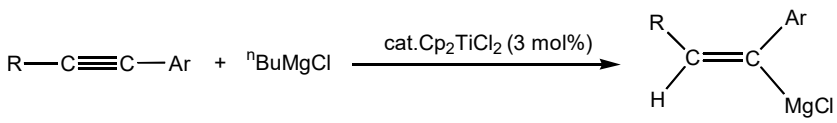
J. Org. Chem., 69, 573 (2004)

○ ヒドロマグネ化反応





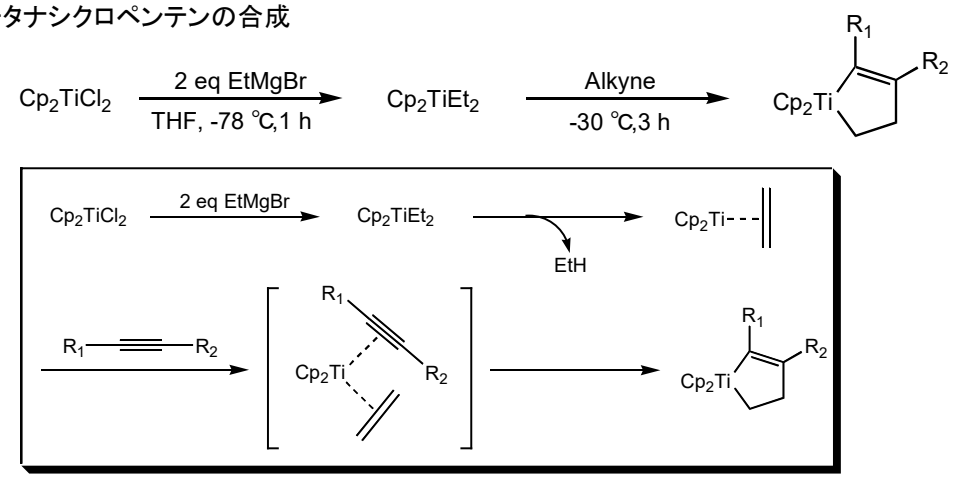
Tetrahedron Lett., 21, 365 (1980)



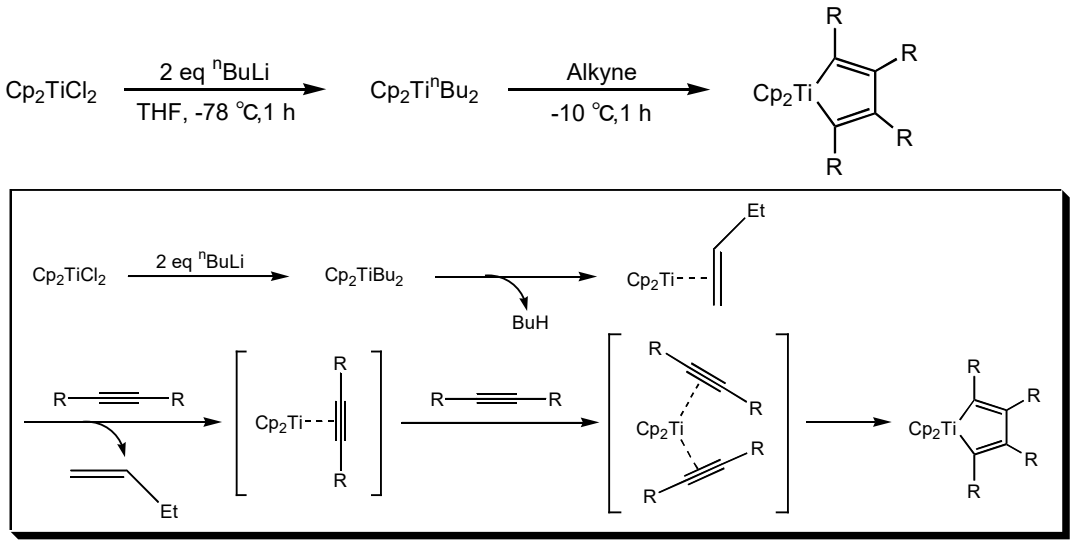
Tetrahedron Lett., 22, 85 (1981)

L. チタナシクロペンテン、ーシクロペンタジエン類の合成

○ チタナシクロペンテンの合成

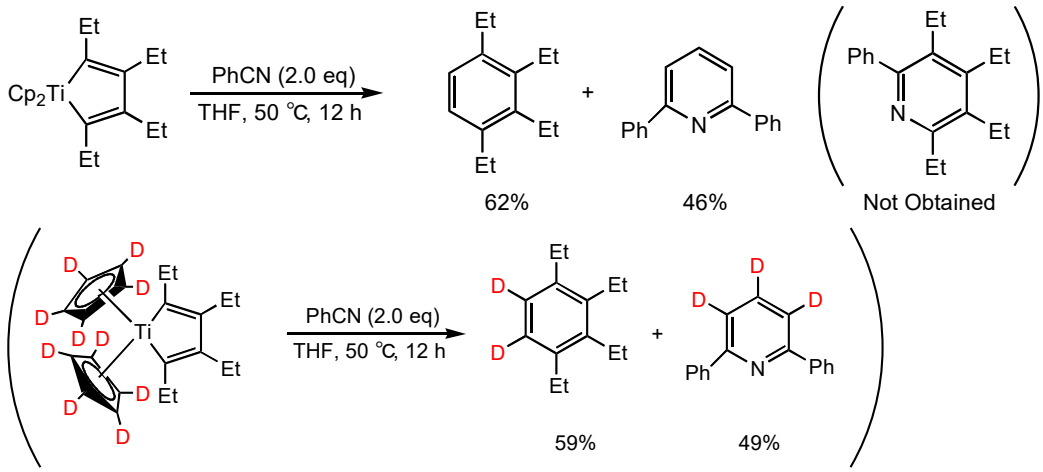


○ チタナシクロペンタジエンの合成



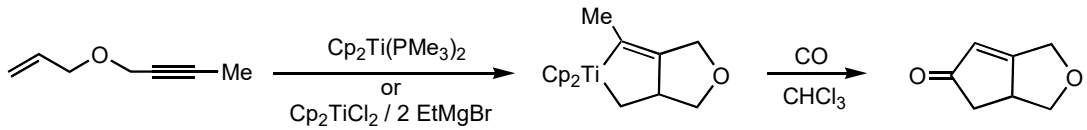
J. Organometal. Chem., 633, 18 (2001)

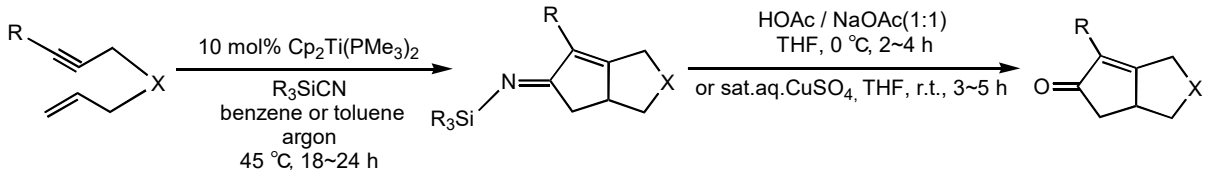
M. シクロペンタジエニル環の炭素−炭素結合開裂反応

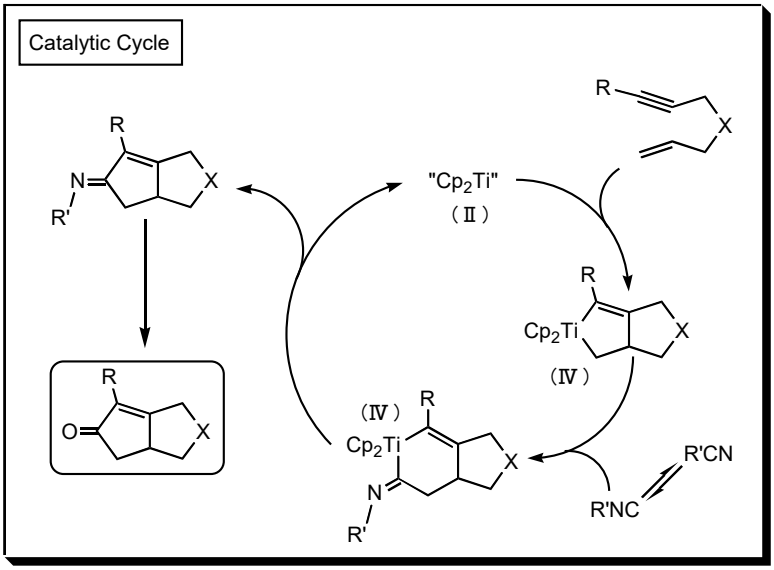


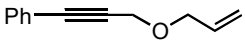
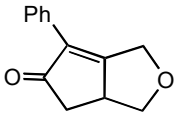
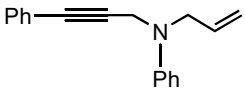
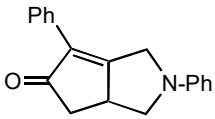
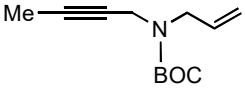
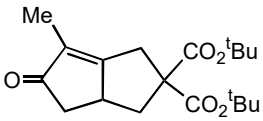
J. Am. Chem. Soc., 125, 9568 (2003)

N. エンイン環化反応



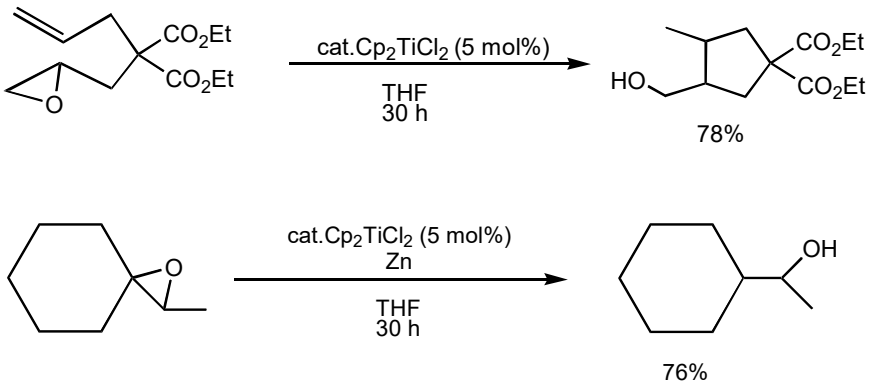




Starting Material	Cyanide	Product	Yield(%)
	Me_3SiCN		80
	Me_3SiCN		44
	Et_3SiCN		43

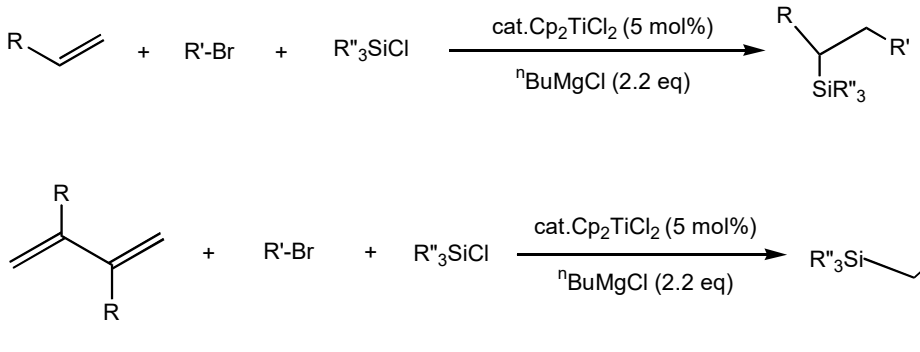
J. Am. Chem. Soc., 116, 8593 (1994)

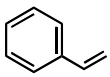
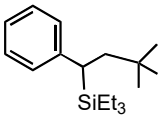
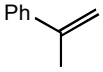
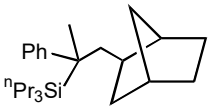
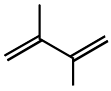
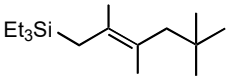
O. エポキシドの還元的開環反応



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

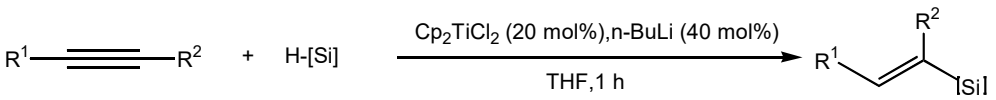
P. アルケン、ジエンのカーボシリル化反応



Starting Material	R-X	R'_3Si-Cl	Time(h)	Product	Yield(%)
	^{t}Bu-Br	Et_3Si-Cl	1		96
	2-Norbornyl-Br	$^nPr_3Si$-Cl	6		85
	^{t}Bu-Br	Et_3Si-Cl	2		83 E/Z=96/4

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

Q. アルキンのSyn付加及び位置選択的ヒドロシリル化反応



([Si] = $SiHPh_2$, SiHMePh, SiH_2Ph)

Alkyne	Hydrosilane	Alkenylsilane	Yield(%)
n-C_3H_7 — n-C_3H_7	H-$SiHPh_2$	n-C_3H_7, $SiHPh_2$, n-C_3H_7	87
Et — Et	H-$SiHPh_2$	C_2H_5, $SiHPh_2$, C_2H_5	96
n-C_3H_7 — n-C_3H_7	H-SiHMePh	n-C_3H_7, SiHMePh, n-C_3H_7	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　LD_{50} 25mg/kg、　ivn－mus　LD_{50} 180mg/kg

■　本カタログの掲載内容は2023年12月現在のものです。

■　お問い合わせ先

（製造、技術、営業）
日亜化学工業株式会社　徳島工場
第三部門　錯体製造部

〒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

NICHIA

http://www.nichia.co.jp

Ever Researching for a Brighter World