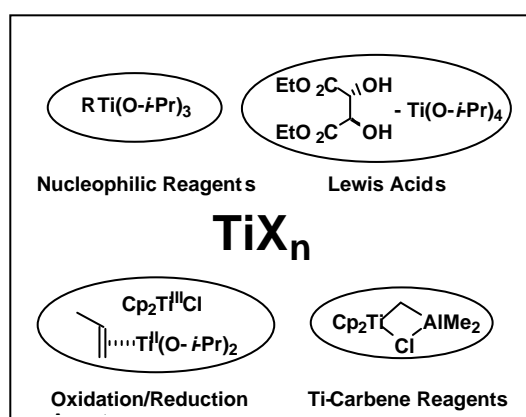


| | |
|----------|------|
| ディビジョン番号 | 6 |
| ディビジョン名 | 有機化学 |

| | |
|-----|--------------------|
| 大項目 | 10. 遷移金属錯体を用いる有機合成 |
| 中項目 | 10-2. 4族元素化学 |
| 小項目 | 10-2-1. Ti(チタン) |

概要（200字以内）

チタンは豊富に存在し、基本的化合物は毒性がなく安価であるため、有機合成の試薬として研究が継続され多用されるであろう。炭素求核剤として、その新規な生成法と触媒あるいは不斉反応への展開が期待される。ルイス酸としては、微量で有効な試薬の設計と触媒的不斉反応の開発が見込まれる。酸化・還元反応は、特徴的反応の開発が行われる。チタン・カルベン反応剤としては、量論から触媒反応の開発が期待される。



現状と最前線

有機合成において、チタン化合物は遷移金属試薬の中でも特に多用されている。その理由は、1) チタンは豊富に存在し、基本的化合物は毒性がなく安価である、2) 炭素-チタン結合は求核剤となる、3) 遷移金属に特徴的な反応設計ができる、4) 通常の4価イオンはルイス酸性が強く、配位子や反応場の修飾もしやすい、5) イオンの酸化数は、4、3、2価及びそれ以下と多岐にわたる、等であろう。

実際にはこれらの反応性が複合して、広汎な有機化学反応を可能にしている。たとえば、向山反応、細見・櫻井反応、香月・Sharpless 反応、McMurry 反応などの人名反応は既に教科書的な合成手法であり、さらに最新の有機化学反応の開発が継続されている。これらの反応例を次にまとめる。

1. 炭素求核剤として

有機チタン化合物は、他の金属試薬からのトランスメタル化やC-C多重結合への直接チタン化で得られ、反応に高い官能基あるいは立体選択性が見られる。

2. ルイス酸として

4価のチタン化合物は、代表的なルイス酸であり、量論または触媒量が、アルドール反応、有機ケイ素・スズ等の金属化合物による反応、Diels-Alder・エン反応、Friedel-Crafts 反応、エステル・アセタール化、シアノヒドリン化、イミン・エナミン合成、エポキシ化、エポキシド開環等々に利用される。光学活性チタン化合物による不斉合成への展開も活発である。

3. 酸化、還元剤として

4価のチタン塩は、アミン、エノラート、有機金属化合物等の酸化に用いられる。これとは逆に、3価以下の低原子価チタン化合物は、デオキシ化や脱ハロゲン化、C-C、C-O、C-N 多重結合の還元的カップリング反応に用いられる。

4. カルベン反応剤として

チタン・カルベン反応剤は、カルボニル化合物のアルキリデン化とオレフィンメタセシスの二つの反応性を示し、利用されている。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
- ・ 炭素求核剤として、不斉触媒としての作用の開発
- ・ 微量で効果を発揮する、超強ルイス酸の開発
- ・ 触媒的酸化・還元剤としての実用的利用の新しい局面の開拓
- ・ カルベン反応剤として、量論反応から触媒反応への移行
- ・ 上記全ての反応において、マッチングのよい不斉修飾基の開発

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- ・ 「現状と最前線」に記した以外の、チタン試薬による新しい反応性の発見と実用的利用

チタン試薬を用いる有機合成は古くから活発に研究されてきたため、現状はその既定線上での展開がなされていると言っても過言ではない。しかしながら、チタン試薬固有の未開拓の反応性も必ず残っているはずで、そのような発見が早晩なされることを期待する。

キーワード

炭素求核剤、ルイス酸、酸化剤、還元剤、カルベン反応剤

(執筆者：占部弘和)