

传奇的钛

原文作者：

迈克尔·A. 塔塞利（Michael A. Tarselli），美国诺华生物医学研究所。



从牙膏到特伯（Tebbe）试剂，塔塞利带我们了解钛的多面性。

写作时，我会带着这样一副眼镜，镜片由轻巧又耐用的钛合金框架固定着。从耳环和婚戒到固定和接续骨折的连接件，这些用来打扮我们自己的小玩意儿也都用到了钛。你可能每天用含有二氧化钛增白剂的牙膏刷牙，在粉刷卧室墙壁的涂料和药物的镀层中，你也能找到这种闪闪发光的白色颜料。单晶二氧化钛半导体很快就将在太阳能电池板和平板电脑中得到应用。钛甚至被发射到太空中——它被用于制造美国国家航空航天局（NASA）航天飞机^[1]的耐热机身。

第22号元素在地壳中的元素含量丰度排名第九，几乎随处可见。一个无处不在的元素需要一个足够强有力的名字，而钛（titanium）正是得名于古希腊神话中的巨神泰坦（Titans）。钛很难分离，在自然界中你永远找不到它的金属单质。直到20世纪，纯的金属钛才变得易得。常见的两种钛提纯工艺都需要将矿石与碱金属还原剂一起加热到300 °C。

钛（壳层电子排布为 s^2d^2 ）处于元素周期表d区外围边缘，该区包括锰、铬等强氧化还原金属。当然，钛在氧化还原化学方面也毫不逊色。钛通常有+2，+3或+4三种氧化态，并与氮、硫和氧等杂原子形成化合物。

大多数有机化学家是从四氯化钛开始了解钛，因为从醇醛反应到糖的脱保护都涉及这种典型的路易斯酸。你更青睐自由基化学？把还原强度降低一级到三氯化钛，你就可以从亚胺和羰基的反应中得到频哪醇加成物。钛丰富的配位化学在其“半三明治型”配合物中得到了充分体现。它可以同时与三个配体配位，并将它们结合成短寡聚体。如果再多一个芳烃，我们就得到了二茂钛配合物，你会发现很多合成实验室都将Tebbe试剂和Petasis试剂这两种配合物用于烯化作用。

当失去全部4个价电子的时候，钛会是一个相当好的路易斯酸。但是，如果还给钛几个电子后又会怎样呢？尽管处于+4价氧化态的钛易与杂原子作用，但二价钛有“更温和”的一面，它能与炔和羰基配位形成极性转换二价阴离子。库林科维奇反应（Kulinkovich反应）是一种利用“低价”钛（II）试剂与醛作用生成环丙醇的反应，这一反应开启了钛耦合化学的复兴。包括麦克利兹奥（Micalizio）、查（Cha）以及帕尼克（Panek）在内的几个研究组，已经利用这一独特的反应活性将各种各样的生物碱^[2]和聚酮类键合。

这样一个全能的金属在获得诺贝尔奖的研究中占有一席之地并不令人惊奇。齐格勒（Ziegler）和纳塔（Natta）的以二茂钛为基础的

烯烃聚合催化剂，成本极低且具有非常好的催化活性。这样生产出来的聚乙烯碳酸饮料瓶和垃圾桶虽然嵌有痕量催化剂，但回收几纳克的这种极易制备的络合物是没有丝毫意义的。**钛**催化的Sharpless环氧化反应证明了单一构型产物可以由手性催化剂制备而得。甚至早期的烯烃复分解反应也使用了**钛**卡宾，远早于如今为人熟知的钨和钼的催化体系。**钛**甚至还可能在硅复分解反应中占有一席之地——日本和法国的科学家最近表征了稳定的硅杂环丁烯^[3]。

钛的低成本和高丰度使得丢弃上述反应中所产生的副产物——没什么毒性的**钛**盐毫无负罪感。然而，新的证据表明，事情似乎并没有那么简单：一篇最近的《分析化学》综述^[4]研究了不同剂量的纳米二氧化**钛**所产生的生物积累以及对土壤和水生物的负面影响。

为了防止将来可能出现的环境问题，我们应当把**钛**的化学计量反应转化为催化反应，就像早期我们为同属过渡金属的铁和铜付出过的努力一样。水净化的一种“绿色方法”是通过光催化反应：紫外线照射下，掺杂二氧化**钛**催化剂产生的活性氧物种会分解饮用水中存在的细菌和生物毒素。可以利用可见光^[5]的同类催化剂刚刚才开始出现。最近，好几个研究组也利用**钛**催化实现了将类药物分子快速键合的多组分反应。

从制药到涂料，从化学到珠宝，**钛**无所不在。或许是冥冥之中的天意，写下本文时的2013年正好是第22号元素被发现的第222年。所以，让我们举起镀有**钛**硅酸盐的香槟酒杯，再来一些撒了二氧化**钛**“糖霜”的蛋糕。真是美味极了！

[1] <http://history.nasa.gov/SP-4221/ch8.htm>

[2] Yang, D. & Micalizio, G. C. J. Am. Chem. Soc. 134, 15237–15240 (2012).

[3] Lee, V. Y. et al. J. Am. Chem. Soc. 135, 2987–2990 (2013).

[4] Maurer-Jones, M. A., Gunsolus, I. L., Murphy, C. J. & Haynes, C. L. Anal. Chem. 85, 3036–3049 (2013).

[5] Likodimos, V. et al. Ind. Eng. Chem. Res. <http://dx.doi.org/10.1021/ie3034575> (2013)