

電子求引性置換基をもつ[OSSO]型ジルコニウム錯体の合成と種々の α -オレフィン類のオリゴマー化反応

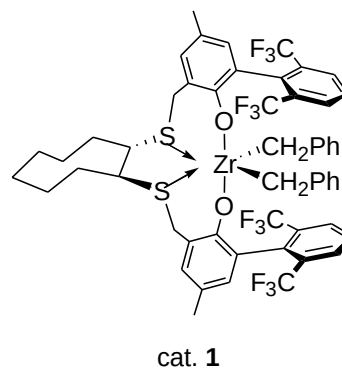
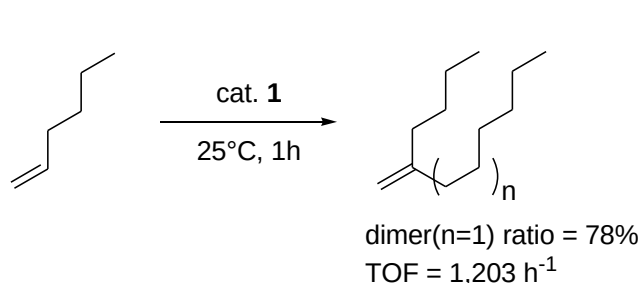
(埼玉大院理工) ○岸 拓哉・中田 憲男・石井 昭彦

Synthesis of zirconium complex having an electron-withdrawing aryl-substituted [OSSO]-type ligand and oligomerization reactions of various α -olefins. (*Graduate School of Engineering, Saitama University*) ○Takuya Kishi, Norio Nakata, Akihiko Ishii

Since 1-hexene dimers are a useful precursor for jet fuel alternative, development of highly efficient synthetic method for such dimers has considerable interest.¹⁾ Very recently, we have reported the oligomerization reaction of 1-hexene using a zirconium complex with an aryl-substituted [OSSO]-type ligand as a pre-catalyst.²⁾ Here we present the synthesis of a new zirconium complex having electron-withdrawing aryl groups such as 2,6-bis(trifluoromethyl)phenyl groups in the [OSSO]-type ligand and the oligomerization reaction of 1-hexene using the zirconium complex as a pre-catalyst.

Keywords : Oligomerization reaction; α -Olefin; Zirconium; [OSSO]-Type ligand; Post metallocene

1-ヘキセンの二量体は、ジェット燃料代替化合物の有用な前駆体であり、高効率な合成法の開発に興味をもたれている。¹⁾ ごく最近、我々は種々のアリール置換[OSSO]型配位子を有するジルコニウム錯体を開発し、これらを前触媒とする 1-ヘキセンの位置選択的オリゴマー化反応を報告している。²⁾ 今回、電子求引性アリール基である 2,6-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基を導入した新規な[OSSO]型配位子を有するジルコニウム錯体 **1** を合成し、この錯体を前触媒とする 1-ヘキセンのオリゴマー化反応を検討したので報告する。20 μ mol の錯体 **1** と 250 当量の dMMAO を助触媒として用い、1-ヘキセン(3.0 g, 35.6 mmol)のオリゴマー化反応を 25 $^{\circ}\text{C}$, 1 時間で行ったところ、ビニリデン選択的に対応するオリゴマーが 2.03 g 得られた。この反応における TOF (触媒回転頻度)は 1,203 h^{-1} であり、二量体生成比は 78%であった。



1) Harvey, B. G.; Meylemans, H. A. *Green Chem.* **2014**, 16, 770–776.

2) Nakata, N.; Nakamura, K.; Ishii, A. *Organometallics* **2018**, 37, 2640–2644.