配位重合法に立脚した代替ジェット燃料の革新的合成法の開発

所属：埼玉大学　大学院理工学研究科　基礎化学専攻

助成対象者：中田　憲男

概要

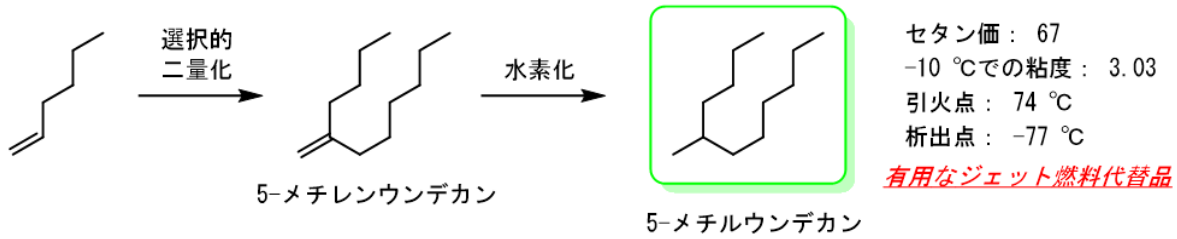
現在、地球的規模での環境対策として再生可能エネルギーの普及が広がるなか、ジェット燃料に関しては安全性や品質規格などの問題で化石燃料に頼らざるを得ない現実が続き、他のエネルギーでの代替が困難な状況にある。本研究課題では、申請者らが見出した 1–ヘキセンの精密オリゴマー化反応の知見を活用し、代替ジェット燃料の前駆体となりうるビニリデンダイマーのみの生成を可能とする精密な合成プロセスの開発を目指した。具体的には、アリール基としてカルバゾリル基および 3,5–ジ–*tert*-ブチルフェニル基を導入した新規配位子を設計し、これらを有するジルコニウム錯体の合成と 1–ヘキセンのオリゴマー化反応を検討した。

Abstract

Currently, the renewable energy is spreading as an environmental measure on a global scale. Among them, jet fuel is quite difficult to replace with other energy due to issues such as safety and quality standards. In this research project, we aim to develop a precise synthesis process that makes possible the production of vinylidene dimers that can be potential precursors of alternative jet fuel, utilizing the precise oligomerization reaction of 1-hexene found by our group. Specifically, we designed and synthesized novel zirconium complexes which possess [OSSO]-type ancillary ligands with *ortho*-aryl substituents such as carbazolyl (Cbz) or 3,5-di-*tert*-butylphenyl (Dtbp) groups. We also investigated the oligomerization of 1-hexene using these zirconium complexes.

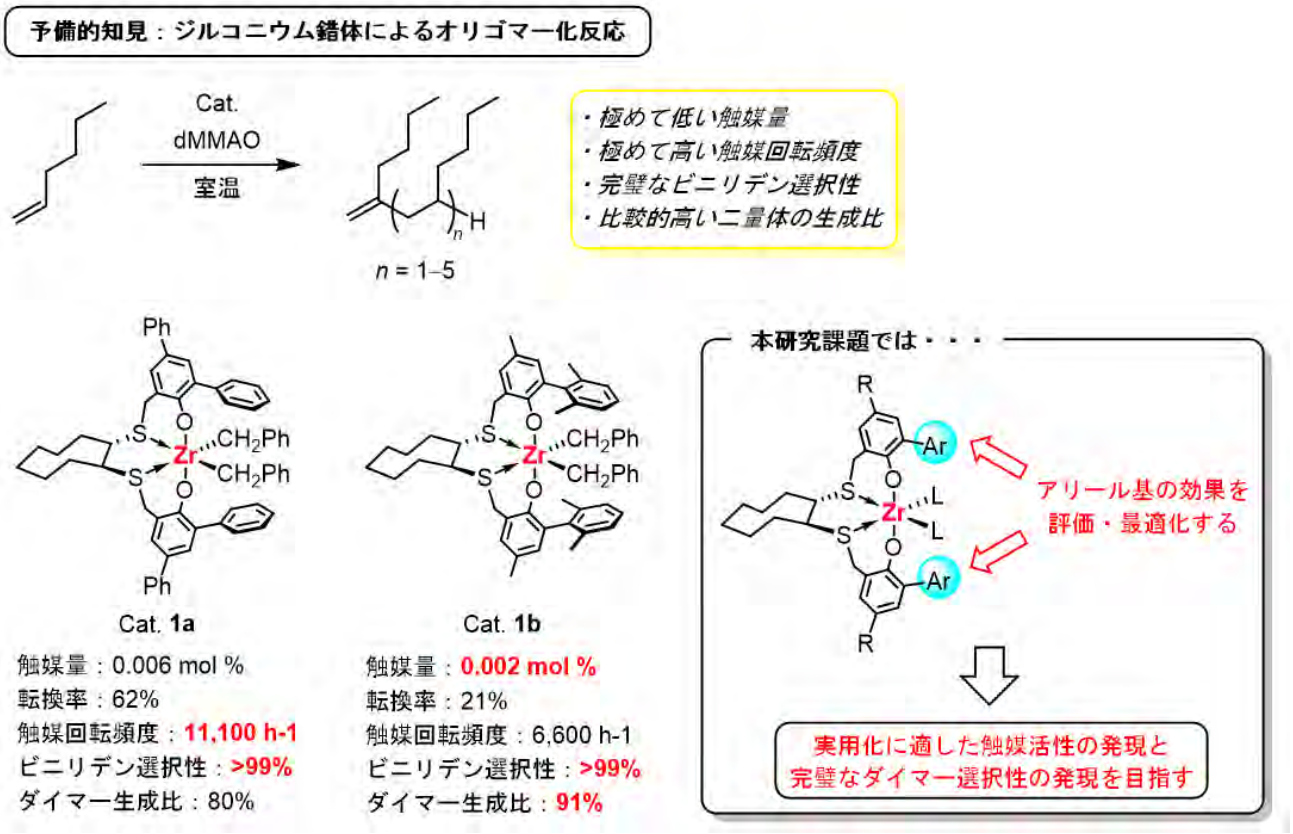
研究内容

背景：近年、燃料費の高騰が世界の航空産業を圧迫するなか、航空業界が最も期待する代替エネルギーとして、ジェット燃料を一貫製造するプロセス開発が世界規模で着手されている。しかし、ジェット燃料の代替はその安全性や厳格な製品規格のため、他の石油代替品よりも大きく遅れている。特に、現在盛んに研究されているバイオマス由来の代替ジェット燃料の製造プロセスで生成するバイオジェット燃料は炭素数の異なる様々な成分を含んだ混合物であるため、ジェット燃料の規格に適合する C9–C15 成分をコンスタントに製造するのは極めて困難である。

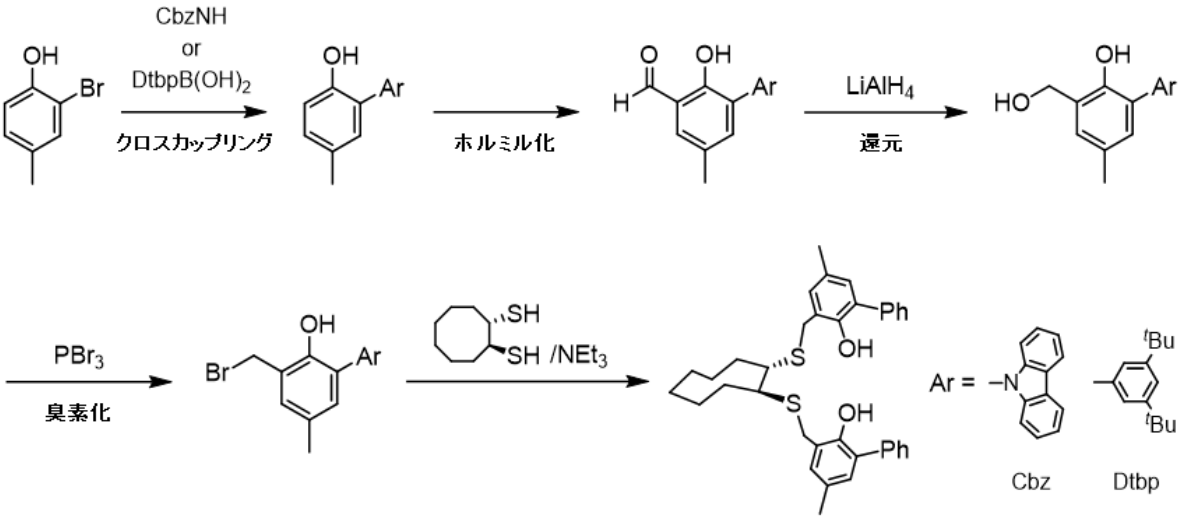


1–ヘキセンのビニリデン型二量体である 5–メチレンウンデカンから水素化で容易に誘導できる 5–メチルウンデカンは、C12 成分の不飽和炭化水素であり、ジェット燃料の規格に合致した化学的性質を有することから、代替ジェット燃料として市場展開が期待されていることが近年発表された [1]。この 5–メチレンウンデカンは、メタロセン（Cp_2ZrCl_2）とメチルアルモキサン（MAO）を組み合わせた触媒系による 1–ヘキセンの位置選択的オリゴマー化反応から合成できることが報告されている。しかし、5–メチレンウンデカン以外の副生成物の制御ができておらず、ジェット燃料に適しない四量体から六量体までが生成している [2]。また、触媒回転頻度（296 h^{-1}）が格段に低いため、効率的かつ良質なジェット燃料代替化合物の合成法とは言い難く、新たな合成プロセスの開発が求められている。

目的：申請者は先行研究において、独自に開発したジルコニウム錯体 **1a** および **1b** を前触媒とした 1–ヘキセンの重合反応から、ジェット燃料前駆体になりうる 5–メチレンウンデカンを高効率で合成できることを見出している [3]。これらの触媒系では完璧なビニリデン選択性を示したが、配位子内のフェノキシド部位のオルト位置換基のサイズを変えることにより、触媒回転頻度や二量体の生成比に差異が生じることがわかった。本研究課題では、この差異を系統的に評価・最適化することで、実用化に適した触媒活性の発現と生成物の完璧なダイマー選択性の発現を目指すものである。具体的には、配位子内の置換基による立体・電気的効果が反応プロセスに重要な影響を与えるのと考えており、新たな触媒設計からジェット燃料代替化合物の精密製造プロセスを目指した。

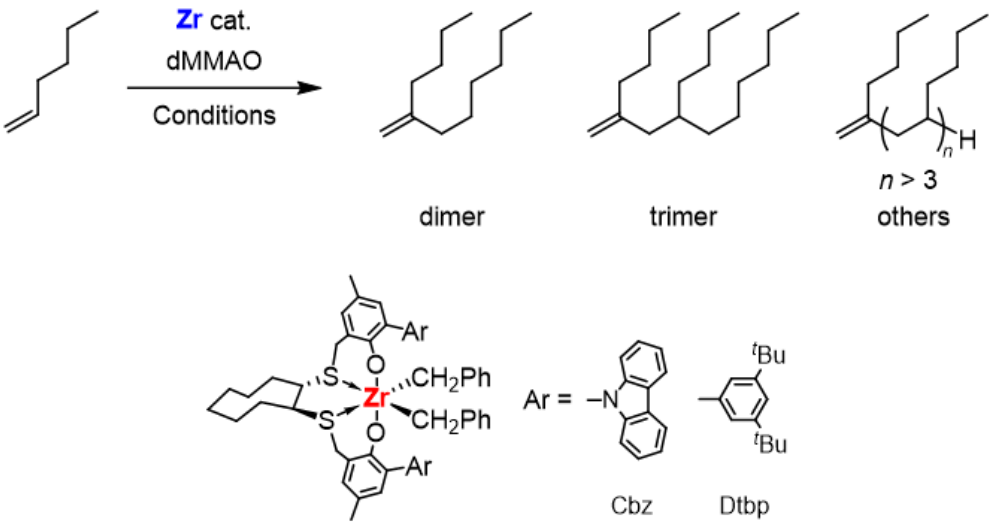


結果：本研究課題では、新規な[OSSO]型配位子としてフェノキシド部位のオルト位に平面性の高いカルバゾリル基（Cbz基）と嵩高い3,5–ジ–*tert*-ブチルフェニル基（Dtbp基）の導入を検討した。Cbz基ならびにDtbp基を有する新規配位子は、前駆体としてサリチルアルデヒド誘導体を使用し、クロスカップリング反応によるアリール基の導入、水素化アルミニウムリチウムによる還元、次いで三臭化リンを用いた臭素化、さらにアミン存在下での1,2–ジチオールとの反応から全体収率32%および29%で得られた。



合成に成功した配位子に対し、$Zr(CH_2Ph)_4$をトルエン中で作用させたところ、対応するジベンジルジルコニウム錯体 **2** を中程度の収率で合成することに成功した。得られたジベンジルジルコニウム錯体 **2** のα–オレフィンに対する重合能を調査するために、まず Cbz 基を導入した錯体 **2a** を触媒前駆体とした 1–ヘキセンのオリゴマー化反応を検討した。0.0056 mol %（20 μmol）の錯体 **2a** と助触媒として 100 当量の乾燥修飾メチルアルミノキサン（dMMAO）をトルエン中、室温で作用させ、1–ヘキセン(3.0 g、35.6 mmol)を加え反応を行った。1 時間撹拌後にメタノールで反応を停止させ、反応混合物の抽出処理後にオイル状生成物を 189 mg 得た（変換率 6.3%)。このときの触媒回転頻度（TOF）は 1,130 h^{-1}を示し、すでに報告されているジルコノセン系触媒よりも高い値であったが、ジルコニウム錯体 **1a** および **1b** を超えることができなかった。この結果は、電子供与性の Cbz 基を導入したことで活性種であるジルコニウムヒドリド種が安定化され、オリゴマー化の速度に影響を与えたためであると考えられる。生成したオリゴマーの詳細な構造を明らかにするため ^{1}H NMR を測定したところ、末端ビニリデンプロトンに帰属されるシグナルが 98%の割合で観測された。このことは、ポリマーの生長段階において副反応であるβ–水素脱離が生じ、ポリマーの生成よりオリゴマーの生成が優先的に起こったことを示唆している。また、オリゴマーの ^{13}C NMR 測定から、主成分としてダイマーが確認され（39%)、トリマー（34%）ならびに他のオリゴマー（27%）の生成も見られた。さらに、助触媒である dMMAO の当量が増加させることにより TOF の値が著しく向上することが明らかとなり、250 当量の dMMAO を使用したときに最大値を記録した（1,690 h^{-1})。150 当量以上の dMMAO を使用した場合では、ダイマー生成比の向上も確認された（55–62%)。

一方、Dtbp 基を導入した錯体 **2b** についても 1–ヘキセンのオリゴマー化反応を検討した。先述の錯体 **2a** を用いた 1–ヘキセンのオリゴマー化反応と同条件（トルエン中、室温、1 時間）で、0.0056 mol %（20 μmol）の錯体 **2a** と 100 当量の dMMAO を用いて反応を検討した。対応するオリゴマーは 0.931 g 生成し、これに対応する TOF は 5,500 h^{-1}であった。この値は、先述の錯体 **2a** や錯体 **1b** よりも大幅に向上していた。しかし、ダイマーの生成比は 48%であり、ほぼ完璧なダイマー生成比を記録した錯体 **1b** に比べ大きく低下した。また、TOF と助触媒 dMMAO の当量の関係性を明らかにするため、dMMAO の当量を 150 から 300 当量に変化させて同オリゴマー化を検討したところ、150 当量の dMMAO を使用したときに最大値を記録したが（6,450 h^{-1})、ダイマー生成比には大きな変化が見られなかった（43%)。



Zr cat. **2a** (Ar = Cbz), **2b** (Ar = Dtbp)

Run	Cat.	Al/Zr	Conversion [%]	TOF [h^{-1}]	Vinylidene Selectivity [b] [%]	Oligomer distribution [c] [%]		
						Dimer	Trimer	Others
1	**2a**	100	6.3	1,130	98	39	34	27
2	**2a**	150	7.6	1,350	98	62	21	17
3	**2a**	200	8.6	1,540	98	56	25	18
4	**2a**	250	9.5	1,690	98	55	25	20
5	**2b**	100	31	5,500	> 99	48	24	28
6	**2b**	150	36	6,540	> 99	43	26	31
7	**2b**	200	30	5,400	> 99	32	26	42
8	**2b**	250	31	5,600	> 99	34	25	41
9	**2b**	300	26	4,650	> 99	37	29	34

[a] Conditions: **2** (0.002 mmol), 1-hexene (3.0 g, 35.6 mmol), reaction time: 1 h, temperature: 25 °C; [b] Estimated by ^{1}H NMR spectroscopy in $CDCl_3$; [c] Estimated by ^{13}C NMR spectroscopy in $CDCl_3$.

興味深いことに、錯体 **2b** を前触媒とするエチレンのオリゴマー化反応では、極めて高い活性で対応するα–オレフィンが生成することを見出した。すなわち、0.1 μmol の錯体 **2b** と助触媒として 2000 当量の dMMAO をトルエン中、40 °C で作用させ、エチレンを加圧下（0.6 MPa）で反応させた。1 時間撹拌後にメタノールで反応を停止させ、反応混合物の抽出処理後にオイル状生成物を得た。反応混合物の GC/MS 測定ならびに ^{13}C NMR 測定から C6、C8、C10、C12 成分を主成分とするα–オレフィン類の生成が確認された。それぞれの成分比は 16.4%、15.5%、13.3%ならびに 10.6%であり、いずれも 90%程度の位置選択性で

α–オレフィン類が生成していることが明らかとなった。これらのα–オレフィン類の生成における重合活性は 16,000-27,000 g $mmol^{-1}$ h^{-1} の範囲内あり、極めて高活性にエチレンのオリゴマー化が進行した。

今後：本研究では、ビニリデンダイマーのみの生成を目指した 1–ヘキセンの精密オリゴマー化反応において、2 種類の新規な[OSSO]型配位子の設計とそれらを導入したジルコニウム錯体 **2** の合成を行った。残念ながら、これらの錯体 **2** は 1–ヘキセンのオリゴマー化反応においてすでに報告したジルコニウム錯体 **1** を越える触媒系には至らなかったが、反応は完璧なビニリデン選択的に進行し、従来のメタロセン系触媒よりも高活性で反応が進行することを見出した。さらに、嵩高い 3,5–ジ–*tert*-ブチルフェニル基を有する[OSSO]型ジルコニウム錯体 **2b** は、エチレンのオリゴマー化反応に対し、極めて高い活性で C6－C12 成分を主とするα–オレフィン類を与える有用な前触媒となることが明らかとなった。今後においても、配位子内の置換基の効果を系統的に理解し、ジェット燃料代替化合物の高効率合成を達成する配位子設計を実施するとともに、エチレンからジェット燃料代替化合物が直接的に合成できる触媒系の開発にも挑んでいく。

引用文献

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

2) Christoffers, J.; Bergman, R. G. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 20.

3) Nakata, N.; Nakamura, K.; Ishii, A. *Organometallics* **2018**, *37*, 2640.

本助成に関わる成果物

［論文発表］

1) Nakata, N.; Nakamura, K.; Nagaoka, S.; Ishii, A. *Catalysts* **2019**, *9*, 528.

［口頭発表］

1) Nakata, N. “1,2-Regioselective α-Olefin Oligomerization Catalyzed by Zirconium Complexes with [OSSO]-type Bis(phenolate) Ligands”, The 5th Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials, Taipei, Taiwan, 2019/12/21-23 (□ □ □ □)

［ポスター発表］

1) 長岡将太郎、 中田憲男 、石井昭彦、”アリール置換[OSSO]ビス（フェノラト）配位子を有するジルコニウム(IV)錯体を用いたα－オレフィンのオリゴマー化反応”、第 68 回高分子討論会、福井大学、2019/9/25