

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07F 13/00 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580009294.3

[43] 公开日 2007年3月21日

[11] 公开号 CN 1934121A

[22] 申请日 2005.3.22

[21] 申请号 200580009294.3

[30] 优先权

[32] 2004.3.24 [33] EP [31] 04251688.0

[86] 国际申请 PCT/EP2005/051316 2005.3.22

[87] 国际公布 WO2005/090371 英 2005.9.29

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.22

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 E·J·M·德博尔 H·范德海登

Q·A·昂 J·P·斯密特

A·范宗

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 6 页 说明书 63 页

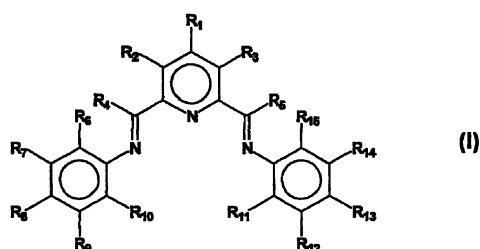
[54] 发明名称

过渡金属配合物

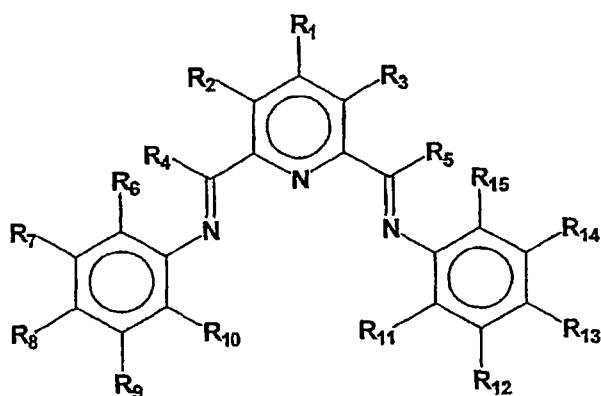
[57] 摘要

过渡金属配合物，其属于双-芳基亚胺吡啶MX_n配合物，包括具有通式(I)的双-芳基亚胺吡啶配体，其中R₁-R₅，R₇-R₉，R₁₂和R₁₄各自独立地是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或者彼此相邻的R₁-R₃和R₇-R₉中的任何两个可以连在一起形成环，R₆是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或者与R₇或R₄连在一起形成环，R₁₀是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或者与R₉或R₄连在一起形成环；R₁₁是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或与R₁₂或R₅连在一起形成环，R₁₅是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或者与R₁₄或R₅连在一起形成环，前提是R₁₂和R₁₄中的至少一个和R₁₃独立地选自任选取代的C₁-C₃₀烷基，任选取代的C₄-C₃₀烷氧基，卤素和任选取代的C₅-C₂₀芳基，或者R₁₃与R₁₂或R₁₄连在一起形成环，或者R₁₂与R₁₁连在一起形成环和R₁₄与R₁₅连在一起形成环，以及前提是

R₁₂、R₁₃和R₁₄的至少一个是任选取代的C₄-C₃₀烷氧基；M是尤其选自Ti，V，Cr，Mn，Ni，Pd，Rh，Ru，Mo，Nb，Zr，Hf，Ta，W，Re，Os，Ir或Pt中的过渡金属原子；n相当于过渡金属原子M的形式氧化态；和X是卤素，任选取代的烃基，烷氧基，氨基或氢基。本发明的过渡金属配合物、它们与非配位阴离子的配合物和含有所述配合物的催化剂体系在非极性介质和化学惰性非极性溶剂尤其芳族烃类溶剂中具有良好的溶解性。所述催化剂体系能够用于各种各样的(共)低聚，聚合和二聚反应。



1、过渡金属配合物，其属于双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物，包括具有以下通式 (I) 的双-芳基亚胺吡啶配体：



(I)

其中 R_1 - R_5 , R_7 - R_9 , R_{12} 和 R_{14} 各自独立地是氢，任选取代的烷基，惰性官能团，或者彼此相邻的 R_1 - R_3 和 R_7 - R_9 中的任何两个可以连在一起形成环， R_6 是氢，任选取代的烷基，惰性官能团，或者与 R_7 或 R_4 连在一起形成环， R_{10} 是氢，任选取代的烷基，惰性官能团，或者与 R_9 或 R_4 连在一起形成环； R_{11} 是氢，任选取代的烷基，惰性官能团，或与 R_{12} 或 R_5 连在一起形成环， R_{15} 是氢，任选取代的烷基，惰性官能团，或者与 R_{14} 或 R_5 连在一起形成环，前提是 R_{12} 和 R_{14} 中的至少一个和 R_{13} 独立地选自任选取代的 C_1 - C_{30} 烷基，任选取代的 C_4 - C_{30} 烷氧基，卤素和任选取代的 C_5 - C_{20} 芳基，或者 R_{13} 与 R_{12} 或 R_{14} 连在一起形成环，或者 R_{12} 与 R_{11} 连在一起形成环和 R_{14} 与 R_{15} 连在一起形成环，以及前提是 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 的至少一个是任选取代的 C_4 - C_{30} 烷氧基；

M 是选自 Ti, V, Cr, Mn, Ni, Pd, Rh, Ru, Mo, Nb, Zr, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir 或 Pt 中的过渡金属原子；

n 符合过渡金属原子 M 的形式氧化态；和

X 是卤素，任选取代的烷基，烷氧基，氨基或氢负离子。

2、过渡金属配合物，其属于 [双-芳基亚胺吡啶 MX_p^+] $[\text{NC}]_q^-$ 配合物，

包括双-芳基亚胺吡啶配体, X和M如权利要求1所定义;

NC⁻是非配位阴离子; 和

p+q符合过渡金属原子M的形式氧化态。

3、根据权利要求1或2所述的过渡金属配合物, 其中R₁₂、R₁₃和R₁₄全部独立地选自任选取代的C₁-C₃₀烷基, 任选取代的C₄-C₃₀烷氧基和任选取代的C₅-C₂₀芳基, 前提是R₁₂、R₁₃和R₁₄的至少一个是任选取代的C₄-C₃₀烷氧基。

4、根据权利要求1或2所述的过渡金属配合物, 其中R₁₂和R₁₄中的至少一个和R₁₃独立地选自任选取代的C₃₋₂₅烷基, 任选取代的C₄-C₃₀烷氧基和任选取代的C₅-C₆芳基, 前提是R₁₂、R₁₃和R₁₄的至少一个是任选取代的C₄-C₃₀烷氧基。

5、根据权利要求1-4的任一项所述的过渡金属配合物, 其中R₇和R₉中的至少一个和R₈独立地选自任选取代的C₁-C₃₀烷基, 任选取代的C₄-C₃₀烷氧基, 卤素和任选取代的C₅-C₂₀芳基, 或者R₈与R₇或R₉连在一起形成环, 或者R₇与R₆连在一起形成环和R₉与R₁₀连在一起形成环, 前提是R₇、R₈和R₉的至少一个是任选取代的C₄-C₃₀烷氧基。

6、根据权利要求1-4的任一项所述的过渡金属配合物, 其中R₇、R₈和R₉全部选自任选取代的C₁-C₃₀烷基, 任选取代的C₄-C₃₀烷氧基和任选取代的C₅-C₂₀芳基, 前提是R₇、R₈和R₉的至少一个是任选取代的C₄-C₃₀烷氧基。

7、根据权利要求5所述的过渡金属配合物, 其中R₇和R₉中的至少一个和R₈独立地选自任选取代的C₃-C₂₅烷基, 任选取代的C₄-C₃₀烷氧基和任选取代的C₅-C₆芳基, 前提是R₇、R₈和R₉的至少一个是任选取代的C₄-C₃₀烷氧基。

8、根据权利要求1-7的任一项所述的过渡金属配合物, 其中所述任选取代的C₄-C₃₀烷氧基是二十烷氧基。

9、根据权利要求1-8的任一项所述的过渡金属配合物, 其中M是Cr。

10、具有如权利要求1所定义的通式(I)的双-芳基亚胺吡啶配

体，其中 R_{1-15} 如权利要求 1-8 的任一项所定义和其中该双-芳基亚胺吡啶配体不是 2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶。

11、具有如权利要求 1 所定义的通式 (I) 的双-芳基亚胺吡啶配体，其中 R_{1-6} 和 R_{10-15} 如在权利要求 1-4 的任一项中所定义， R_7-R_9 如在权利要求 5-8 的任一项中所定义。

12、过渡金属配合物，其属于双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物，包括具有如权利要求 1 所定义的通式 (I) 的双-芳基亚胺吡啶配体，其中 R_{1-15} 、 X 和 n 如权利要求 1-8 的任一项所定义， M 是选自 Fe 和 Co 中的过渡金属，其中该过渡金属配合物不是氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁 [II] 配合物。

13、过渡金属配合物，其属于 [双-芳基亚胺吡啶 MX_p^+] $[NC^-]_q$ 配合物，包括具有如权利要求 1 所定义的通式 (I) 的双-芳基亚胺吡啶配体，其中 R_{1-15} 、 X 、 p 、 q 和 NC 如权利要求 2-7 的任一项所定义， M 是选自 Fe 和 Co 中的过渡金属。

14、根据权利要求 12 或 13 所述的过渡金属配合物，其中 R_7-R_9 如权利要求 5-8 的任一项所定义。

15、至少 10mg/ml 的过渡金属配合物在非极性介质，尤其化学惰性非极性溶剂中的溶液，所述过渡金属配合物是各自包括如权利要求 1 所定义的通式 I 的双-芳基亚胺吡啶配体的双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物或 [双-芳基亚胺吡啶 MX_p^+] $[NC^-]_q$ 配合物，其中 R_1-R_{15} 各自如在权利要求 1-8 的任一项中所定义， X 和 n 如在权利要求 1 中所定义， p 、 NC 和 q 如权利要求 2 所定义， M 是过渡金属。

16、根据权利要求 15 所述的溶液，它是至少 50mg/ml 的过渡金属配合物在甲苯中的溶液，其中过渡金属 M 是铁或钴，过渡金属配合物尤其是氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁 [II] 配合物。

17、一种催化剂体系，其包括：

(a) 根据权利要求 1-9 的任一项所述的一种或多种过渡金属配合物；以及它们的混合物；和

(b) (i) 在存在双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物的情况下，(1) 能够夺取阴离子和将烃基或氢负离子基团转移到该过渡金属原子上的助催化剂化合物，或(2) 能够夺取阴离子的助催化剂化合物和能够将烃基或氢负离子基团转移到该过渡金属原子上的助催化剂化合物；和/或

(b) (ii) 在存在[双-芳基亚胺吡啶 MX_p^+][NC^-] $_q$ 配合物的情况下，能够将烃基或氢负离子基团转移到该过渡金属原子上的助催化剂化合物。

18、一种催化剂体系，其包括：

(a) 一种或多种的选自下列之中的过渡金属配合物：

(i) 双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物，包括具有如权利要求 1 所定义的通式 (I) 的双-芳基亚胺吡啶配体，其中 R_{1-15} ，X 和 n 如权利要求 1-8 的任一项所定义，M 是选自 Fe 和 Co 中的过渡金属原子，和

(ii) [双-芳基亚胺吡啶 MX_p^+][NC^-] $_q$ 配合物，包括具有如权利要求 1 所定义的通式 (I) 的双-芳基亚胺吡啶配体，其中 R_{1-15} ，X，p，q 和 NC 如权利要求 2-8 的任一项所定义，M 是选自 Fe 和 Co 中的过渡金属原子，和

(b) (i) 在存在双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物的情况下，(1) 能够夺取阴离子和将烃基或氢负离子基团转移到该过渡金属原子上的助催化剂化合物，或(2) 能够夺取阴离子的助催化剂化合物和能够将烃基或氢负离子基团转移到该过渡金属原子上的助催化剂化合物；和/或

(b) (ii) 在存在[双-芳基亚胺吡啶 MX_p^+][NC^-] $_q$ 配合物的情况下，能够将烃基或氢负离子基团转移到该过渡金属原子上的助催化剂化合物；

前提是当该过渡金属原子是 Fe 或 Co 时，该催化剂体系不包括一种或多种式 ZnR'_2 的化合物，其中各个 R' 可以是相同或不同的，选自氢，任选取代的 C_1 - C_{20} 烃基，苯基，Cl，Br，I， SR'' ， NR''_2 ，OH， OR'' ，CN，NC，其中在同一分子内的 R'' 可以是相同或不同的，是 C_1 - C_{20} 烃基，并

且该催化剂体系不是氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁[III]配合物与 MAO;

或者前提是,当该过渡金属是 Fe 时,该催化剂体系不是氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁[II]与 MAO 或者氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁[II]与 MAO 和 $ZnEt_2$ 。

19、根据权利要求 17 和 18 所述的催化剂体系,其中所述双-芳基亚氨基吡啶配体如权利要求 11 所定义。

20、根据权利要求 17-19 的任一项所述的催化剂体系,其中一种或多种助催化剂化合物 (b) 选自烷基铝,铝氧烷和它们的混合物。

21、含有至少 10mg/ml 的催化剂体系的在非极性介质或化学惰性非极性溶剂中的溶液,包括 (a) 至少一种如权利要求 15 或 16 所定义的过渡金属配合物和 (b) 如权利要求 17 所定义的助催化剂化合物。

22、一种二聚或共低聚方法,包括让属于含有至少 3 个碳原子的 α -烯烃或含有 3 个碳原子的 α -烯烃和乙烯的烯烃原料与包括 (a) 和 (b) 组分的催化剂体系接触:

(a) 一种或多种过渡金属配合物,其选自过渡金属配合物双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物, [双-芳基亚胺吡啶 MX_p^+] $[NC^-]_q$ 配合物,和它们的混合物,各自包括具有如权利要求 1-8 的任一项所定义的通式 (I) 的双-芳基亚胺吡啶配体,其中 R_{1-15} , X 和 n 如权利要求 1-8 的任一项所定义, p、NC 和 q 如权利要求 2 所定义, M 是过渡金属原子,和

(b) (i) 在存在双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物的情况下, (1) 能够夺取阴离子和将烃基或氢负离子基团转移到该过渡金属原子上的助催化剂化合物,或 (2) 能够夺取阴离子的助催化剂化合物和能够将烃基或氢负离子基团转移到该过渡金属原子上的助催化剂化合物; 和/或

(b) (ii) 在存在 [双-芳基亚胺吡啶 MX_p^+] $[NC^-]_q$ 配合物的情况下, 能够将烃基或氢负离子基团转移到该过渡金属原子上的助催化剂化合

物。

23、根据权利要求 22 所述的方法，其中 M 是 Fe, Co 或 Cr。

24、一种低聚方法，包括让属于乙烯的烯烃原料与如权利要求 17 或 18 所定义的催化剂体系接触。

25、根据权利要求 22 - 24 的任一项所述的方法，其中在如权利要求 1 所定义通式 I 的双-芳基亚胺吡啶中， R_7 、 R_8 和 R_9 如权利要求 5 - 8 的任一项所定义。

26、根据权利要求 22 - 25 的任一项所述的方法，其中一种或多种助催化剂化合物 (b) 选自烷基铝，铝氧烷和它们的混合物。

27、根据权利要求 22 - 26 的任一项所述的方法，其中该催化剂体系在如权利要求 21 所述的溶液中。

过渡金属配合物

技术领域

本发明涉及基于特定双芳基亚胺吡啶配体的过渡金属配合物和由此制备的催化剂体系，其中所述过渡金属配合物和由此制备的催化剂体系在非极性介质中具有高溶解度。本发明还涉及这种过渡金属配合物用于烯烃二聚和低聚的用途。

背景技术

在现有技术中已经报道了基于双亚胺吡啶配体的数种过渡金属配合物，尤其，用于催化乙烯和/或烯烃（共）聚合和（共）低聚反应的催化剂体系以及用于催化 α -烯烃二聚反应的催化剂体系。

在这方面，许多公开的专利申请描述了用于1-烯烃，尤其乙烯的聚合或低聚的催化剂体系，其含有含氮过渡金属化合物。例如，参见以下专利申请：WO 92/12162, WO 96/27439, WO 99/12981, WO 00/50470, WO 98/27124, WO 99/02472, WO 99/50273, WO 99/51550, EP-A-1,127,987, WO 02/12151, WO 02/06192, WO 99/12981, WO 00/24788, WO 00/08034, WO 00/15646, WO 00/20427, WO 01/58874 和 WO 03/000628；这些专利在本文全面引入供参考。

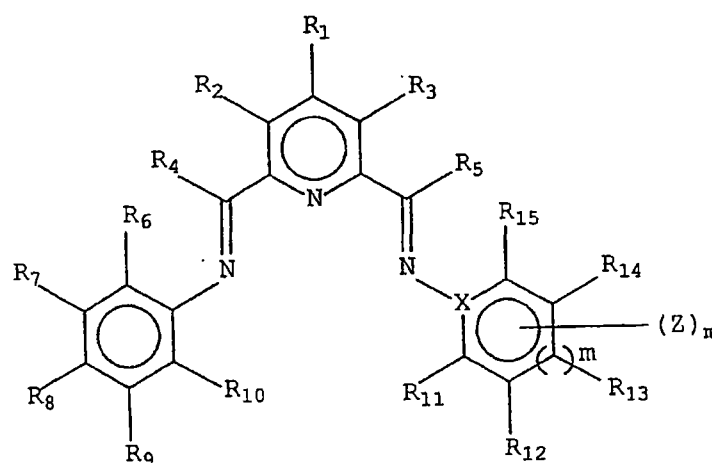
尤其，最新出版的 Shell 申请 WO 01/58874, WO 02/00339, WO 02/28805 和 WO 03/011876（所有这些专利在本文全面引入供参考）公开了数类新颖的基于双亚胺吡啶铁化合物的催化剂，它们在烯烃，尤其乙烯的低聚中具有高活性，并且产生了具有 Schulz-Flory 分布的 C_6 - C_{30} 范围的线形 α -烯烃，所述线形 α -烯烃具有高纯度。

在共同待审查 PCT 专利申请 No. PCT/EP03/10708（现在作为 WO 2004/037415 出版）中描述了一种用于乙烯低聚为线形 α -烯烃的催化剂体系，其中该催化剂体系包括：

a) 一种或多种双-芳基亚胺吡啶铁或钴催化剂；
 b) 选自烷基铝、铝氧烷和它们的混合物中的第一助催化剂化合物；和

c) 一种或多种其它助催化剂化合物，其包括一种或多种式 ZnR'_2 的化合物，其中各个 R' 可以是相同或不同的，选自氢，任选取代的 C_1-C_{20} 烷基，苯基，Cl, Br, I, SR'' , NR''_2 , OH, OR'' , CN, NC，其中在同一分子内的 R'' 可以是相同或不同的，是 C_1-C_{20} 烷基。

共同待审查 PCT 专利申请 No. PCT/EP03/10708 (现在作为 WO 2004/037415 出版) 描述了具有以下通式的双-芳基亚胺吡啶配体：



其中 X 是碳或氮，

n 是 0 或 1，

m 是 0 或 1，

Z 是 π -配位的金属部分 (fragment)，

R_1-R_5 , R_7-R_9 和 $R_{12}-R_{14}$ 各自独立地是氢，任选取代的烷基，惰性官能团，或者彼此相邻的 R_1-R_3 , R_7-R_9 和 $R_{12}-R_{14}$ 中的任何两个可以连在一起形成环； R_6 是氢，任选取代的烷基，惰性官能团，或者与 R_7 或 R_4 连在一起形成环； R_{10} 是氢，任选取代的烷基，惰性官能团，或者与 R_9 或 R_4 连在一起形成环； R_{11} 是氢，任选取代的烷基，惰性官能团，或与 R_5 或 R_{12} 连在一起形成环；以及 R_{15} 是氢，任选取代的烷基，惰性官能团，或者与 R_5 或 R_{14} 连在一起形成环。

在共同待审查的 PCT 专利申请 No. PCT/EP03/10708 (现在作为 WO

2004/037415 出版) 的实施例中公开了氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁[II]配合物, 以及由氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁[II]与 MAO 组成的催化剂体系和由甲苯溶液中的氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁[II]与甲基铝氧烷(MAO)和 Et_2Zn 助催化剂组成的催化剂体系。

US 专利 No. 6,291,733 描述了使用包括双亚芳基亚胺吡啶铁配合物和摩尔过量的烷基铝氧烷助催化剂组合物的催化剂组合物将 α -烯烃主要二聚为线性内烯烃二聚体的方法。该方法的反应即使是在环境温度下也快速进行, 并且获得了富含线性内烯烃二聚体的二聚产物。

在 Brooke L. Small 的记载于 *Organometallics* 2003, 22, 3178-3183 的文章“Tridentate Cobalt Catalysts for Linear Dimerization and Isomerization of α -Olefins”中描述了双-芳基亚胺吡啶钴配合物和改性的甲基铝氧烷(MMAO)助催化剂在 α -烯烃的二聚中的用途。在该参考文献中, 烷基铝氧烷助催化剂的摩尔过量使用使该方法在工业上不太有利。

虽然基于双-芳基亚胺吡啶配合物的催化剂是聚合、低聚和二聚方法中的有用催化剂前体, 但它们具有缺点, 即它们在非极性介质中具有低溶解度, 尤其是在环境温度下。双-芳基亚胺吡啶配合物在非极性介质例如苯、甲苯和链烷烃溶剂中的低溶解度(尤其在环境温度下)具有与之有关的几个问题, 包括难以将催化剂体系精确计量到反应器中, 尤其在连续操作下, 并且损害了反应器设备, 尤其泵和密封件, 这可能由悬浮的不溶性催化剂颗粒的磨损作用所引起。

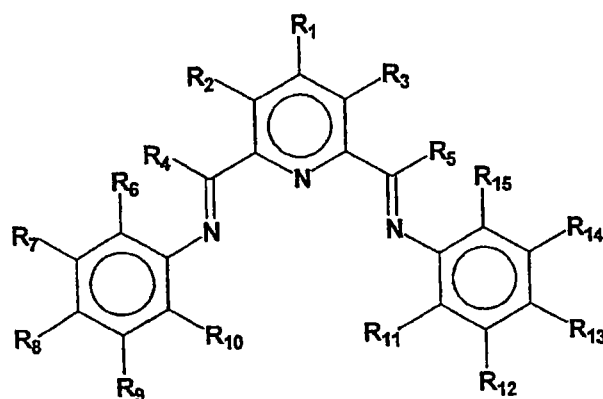
因此, 对于能够容易地用于连续方法, 例如连续聚合、低聚或二聚方法的双-芳基亚胺吡啶配合物和包含这些配合物的催化剂体系存在着需求。尤其, 对于在非极性介质中具有高溶解度, 并且对本领域已知的双-芳基亚胺吡啶催化剂组合物显示的催化活性而没有有害作

用的双-芳基亚胺吡啶配合物和含有此类配合物的催化剂体系存在着需求。

本发明提供了基于特定双-芳基亚胺吡啶配体的过渡金属配合物及其催化剂体系，它们在非极性介质中高度可溶解，并且显示了用于连续聚合、低聚和二聚方法的良好催化活性。

发明内容

在本发明的一个方面，提供了属于双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物的过渡金属配合物，包括具有以下通式 (I) 的双-芳基亚胺吡啶配体：



(I)

其中 R_1-R_5 , R_7-R_9 , R_{12} 和 R_{14} 各自独立地是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或者彼此相邻的 R_1-R_3 和 R_7-R_9 中的任何两个可以连在一起形成环， R_6 是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或者与 R_7 或 R_4 连在一起形成环， R_{10} 是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或者与 R_9 或 R_4 连在一起形成环； R_{11} 是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或与 R_{12} 或 R_5 连在一起形成环， R_{15} 是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或者与 R_{14} 或 R_5 连在一起形成环，前提是 R_{12} 和 R_{14} 中的至少一个和 R_{13} 独立地选自任选取代的 C_1-C_{30} 烷基，任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基，卤素和任选取代的 C_5-C_{20} 芳基，或者 R_{13} 与 R_{12} 或 R_{14} 连在一起形成环，或者 R_{12} 与 R_{11} 连在一起形成环和 R_{14} 与 R_{15} 连在一起形成环（优选，其中 R_{12} 和 R_{14} 中的至少一个和 R_{13} 独立地选自任选取代的 C_1-C_{30} 烷基，任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基和任选取代的 C_5-C_{20} 芳基），以及前提是 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 的

至少一个是任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基；

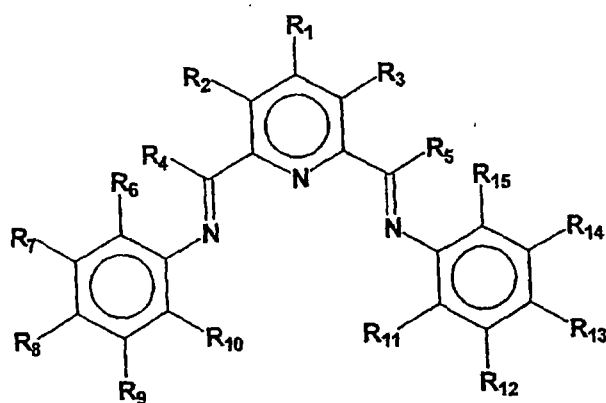
M 是选自 Ti, V, Cr, Mn, Ni, Pd, Rh, Ru, Mo, Nb, Zr, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir 或 Pt 中的过渡金属原子；优选 Ti, V, Cr, Mn, Ni, Pd 或 Pt；更优选 V, Cr, Mn, Ni 或 Pd；尤其 Cr；

n 符合过渡金属原子 M 的形式氧化态；和

X 是卤素，任选取代的烃基，烷氧基，氨基或氢负离子。

在本发明的另一个方面，提供了过渡金属配合物，其属于双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物，包括具有以上通式 (I) 的双-芳基亚胺吡啶配体，其中 R_{1-15} 和 X 如以上对于通式 (I) 所定义，M 是过渡金属原子，尤其选自 Fe 和 Co 中的一种，其中该过渡金属配合物不是氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁[III]配合物。

在本发明的另一个方面，提供了属于 [双-芳基亚胺吡啶 MX_p^+] $[NC]_q$ 配合物的过渡金属配合物，包括具有以下通式 (I) 的双-芳基亚胺吡啶配体：



(I)

其中 R_1-R_5 , R_7-R_9 , R_{12} 和 R_{14} 各自独立地是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或者彼此相邻的 R_1-R_3 和 R_7-R_9 中的任何两个可以连在一起形成环， R_6 是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或者与 R_7 或 R_4 连在一起形成环， R_{10} 是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或者与 R_9 或 R_4 连在一起形成环； R_{11} 是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或与 R_{12} 或 R_5 连在一起形成环， R_{15} 是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或

者与 R_{14} 或 R_5 连在一起形成环, 前提是 R_{12} 和 R_{14} 中的至少一个和 R_{13} 独立地选自任选取代的 C_1-C_{30} 烷基, 任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基, 卤素和任选取代的 C_5-C_{20} 芳基, 或者 R_{13} 与 R_{12} 或 R_{14} 连在一起形成环, 或者 R_{12} 与 R_{11} 连在一起形成环和 R_{14} 与 R_{15} 连在一起形成环 (优选, 其中 R_{12} 和 R_{14} 中的至少一个和 R_{13} 独立地选自任选取代的 C_1-C_{30} 烷基, 任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基和任选取代的 C_5-C_{20} 芳基), 以及前提是 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 的至少一个是任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基;

X 是卤素, 任选取代的烃基, 烷氧基, 氨基或氢基;

M 是选自 Ti , V , Cr , Mn , Ni , Pd , Rh , Ru , Mo , Nb , Zr , Hf , Ta , W , Re , Os , Ir 或 Pt 中的过渡金属原子; 优选 Ti , V , Cr , Mn , Ni , Pd 或 Pt ; 更优选 V , Cr , Mn , Ni 或 Pd ; 尤其 Cr ; 或者 M 是过渡金属原子, 尤其 Fe 或 Co ;

NC^- 是非配位阴离子; 和

$p+q$ 符合过渡金属原子 M 的形式氧化态。

在本发明的另一个方面, 提供了过渡金属配合物, 它是 (a) 包括以上通式 (I) 的双-芳基亚胺吡啶配体的双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物, 其中 R_{1-15} , X 和 n 如对于通式 I 所定义, M 是过渡金属原子, 例如如上所述的那些, 优选 Fe , Co 或 Cr , 或者 (b) 包括以上通式 (I) 的双-芳基亚胺吡啶配体的 $[双-芳基亚胺吡啶 MX_p^+] [NC^-] $_q$ 配合物, 其中 R_{1-15} , X , p , $[NC^-]$ 和 q 如以上对于通式 (I) 所定义, M 是过渡金属原子, 例如如上所述的那些, 但优先选自 Fe , Co 和 Cr , 前提是在所述过渡金属配合物的通式 (I) 的配体中, R_7 和 R_9 中的至少一个和 R_8 独立地选自任选取代的 C_1-C_{30} 烷基, 任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基, 卤素和任选取代的 C_5-C_{20} 芳基, 或者 R_8 与 R_7 或 R_9 连在一起形成环, 或者 R_7 与 R_6 连在一起形成环和 R_9 与 R_{10} 连在一起形成环 (优选, 其中 R_7 和 R_9 中的至少一个和 R_8 独立地选自任选取代的 C_1-C_{30} 烷基, 任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基和任选取代的 C_5-C_{20} 芳基), 以及前提是 R_7 、 R_8 和 R_9 的至少一个是任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基。具有如在本段落中给出的 R_7 、 R_8 和 R_9 的这种定义的通式 I 的配体在本文还被描述为通式 II 的配体。$

在本发明的另一个方面，提供了一种催化剂体系，其包括(a) 一种或多种的过渡金属配合物，其属于双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物，其中双-芳基亚胺吡啶具有以上通式 I，其中 R_{1-15} ，X 和 n 如对于通式 I 所定义，M 是过渡金属原子，例如对于通式 I 所述的那些，包括 Fe 或 Co，或者是 [双-芳基亚胺吡啶 MX_p^+] $[\text{NC}^-]_q$ 配合物，其中该双-芳基亚胺吡啶具有以上通式 I，其中 R_{1-15} ，X，p，q 和 $[\text{NC}]$ 如以上对于通式 (I) 所定义，M 是过渡金属原子，例如对于通式 I 所述的那些，包括 Fe 和 Co，以及它们的混合物，

(b) (i) 在存在双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物的情况下，(1) 能够夺取阴离子和将任选取代的烃基或氢负离子基团转移到该金属原子上的助催化剂化合物，或 (2) 能够夺取阴离子的助催化剂化合物和能够将任选取代的烃基或氢负离子基团转移到该过渡金属原子上的助催化剂化合物；和/或

(b) (ii) 在存在 [双-芳基亚胺吡啶 MX_p^+] $[\text{NC}^-]_q$ 配合物的情况下，能够将任选取代的烃基或氢负离子基团转移到该过渡金属原子上的助催化剂化合物；

前提是当该过渡金属原子是 Fe 或 Co 时，该催化剂体系不包括一种或多种式 ZnR'_2 的化合物，其中各个 R' 可以是相同或不同的，选自氢，任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烃基，苯基，Cl，Br，I， SR'' ， NR''_2 ，OH， OR'' ，CN，异氰基，其中在同一分子内的 R'' 可以是相同或不同的，是 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烃基，并且该催化剂体系不是 氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁 [III] 配合物与 MAO；

或者前提是，当该过渡金属是 Fe 时，该催化剂体系不是 氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁 [III] 与 MAO 或者 氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁 [III] 与 MAO 和 ZnEt_2 。

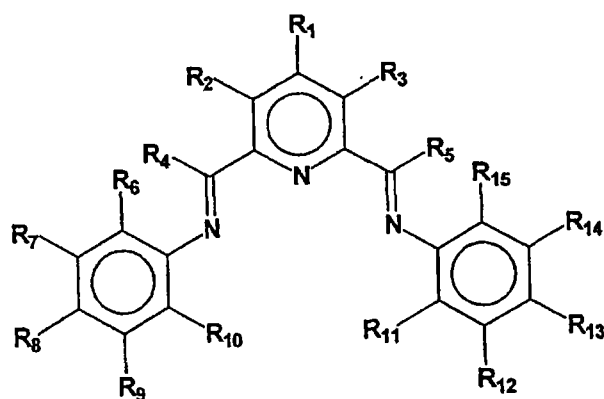
在另一个方面，提供了包括 (b) 和 (a) 一种或多种过渡金属配合物

的本发明的改性催化剂体系，所述配合物为双-芳基亚胺吡啶 MX_n 或 $[\text{MX}_p^+][\text{NC}^-]_q$ 配合物，其中 X, p, NC 和 q 如以上对于通式 (I) 所定义，M 是过渡金属原子，例如对于通式 I 所述的那些，包括 Fe 或 Co, R_{1-15} 如对于通式 I 所定义，前提 R_7 、 R_8 和 R_9 如以上对于通式 II 的配体所定义。

在本发明的另一个方面，提供了二聚或共低聚方法，包括将属于含有至少 3 个碳原子的 α -烯烃或它们与乙烯的混合物的烯烃原料与包括以下组分的催化剂组合物接触：

(a) 一种或多种选自 (i) 和 (ii) 中的过渡金属配合物，和它们的混合物：

(i) 双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物，包括具有以下通式 (I) 的双-芳基亚胺吡啶配体：



(I)

其中 R_1 - R_5 , R_7 - R_9 , R_{12} 和 R_{14} 各自独立地是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或者彼此相邻的 R_1 - R_3 和 R_7 - R_9 中的任何两个可以连在一起形成环， R_6 是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或者与 R_7 或 R_4 连在一起形成环， R_{10} 是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或者与 R_9 或 R_4 连在一起形成环； R_{11} 是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或与 R_{12} 或 R_5 连在一起形成环， R_{15} 是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或者与 R_{14} 或 R_5 连在一起形成环，前提是 R_{12} 和 R_{14} 中的至少一个和 R_{13} 独立地选自任选取代的 C_1 - C_{30} 烷基，任选取代的 C_4 - C_{30} 烷氧基，卤素和任选取代的 C_5 - C_{20} 芳基，或者 R_{13} 与 R_{12} 或 R_{14} 连在一起形成环，或者 R_{12}

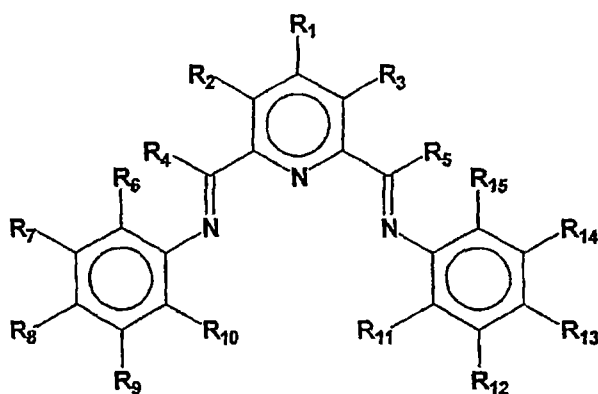
与 R_{11} 连在一起形成环和 R_{14} 与 R_{15} 连在一起形成环（优选，其中 R_{12} 和 R_{14} 中的至少一个和 R_{13} 独立地选自任选取代的 C_1-C_{30} 烷基，任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基和任选取代的 C_5-C_{20} 芳基），以及前提是 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 的至少一个是任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基；

M 是过渡金属原子；优选 4 - 10 族过渡金属；优选 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd 或 Pt；更优选 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 或 Pd；尤其 Fe, Co 或 Cr；

n 符合过渡金属原子 M 的形式氧化态；和

X 是卤素，任选取代的烃基，烷氧基，氨基或氢负离子；以及

(ii) [双-芳基亚胺吡啶 MX_p^+] $[NC^-]_q$ 配合物，包括具有以下通式(I) 的双-芳基亚胺吡啶配体：



(I)

其中 R_1-R_5 , R_7-R_9 , R_{12} 和 R_{14} 各自独立地是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或者彼此相邻的 R_1-R_3 和 R_7-R_9 中的任何两个可以连在一起形成环， R_6 是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或者与 R_7 或 R_4 连在一起形成环， R_{10} 是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或者与 R_9 或 R_4 连在一起形成环； R_{11} 是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或与 R_{12} 或 R_5 连在一起形成环， R_{15} 是氢，任选取代的烃基，惰性官能团，或者与 R_{14} 或 R_5 连在一起形成环，前提是 R_{12} 和 R_{14} 中的至少一个和 R_{13} 独立地选自任选取代的 C_1-C_{30} 烷基，任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基，卤素和任选取代的 C_5-C_{20} 芳基，或者 R_{13} 与 R_{12} 或 R_{14} 连在一起形成环，或者 R_{12} 与 R_{11} 连在一起形成环和 R_{14} 与 R_{15} 连在一起形成环（优选，其中 R_{12} 和

R_{14} 中的至少一个和 R_{13} 独立地选自任选取代的 C_1-C_{30} 烷基, 任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基和任选取代的 C_5-C_{20} 芳基), 以及前提是 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 的至少一个是任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基;

X 是卤素, 任选取代的烃基, 烷氧基, 氨基或氢负离子;

M 是过渡金属原子; 优选 4-10 族过渡金属; 优选 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd 或 Pt; 更优选 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 或 Pd; 尤其 Fe, Co 或 Cr;

NC^- 是非配位阴离子; 和

$p+q$ 符合过渡金属原子 M 的形式氧化态; 和

(b) (i) 在存在双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物的情况下, (1) 能够夺取阴离子和将任选取代的烃基或氢负离子基团转移到该金属原子上的助催化剂化合物, 或 (2) 能够夺取阴离子的助催化剂化合物和能够将任选取代的烃基或氢负离子基团转移到该过渡金属原子上的助催化剂化合物; 和/或

(b) (ii) 在存在 [双-芳基亚胺吡啶 MX_p^+] $[NC^-]_q$ 配合物的情况下, 能够将任选取代的烃基或氢负离子基团转移到该过渡金属原子上的助催化剂化合物。

当原料烯烃是至少 3 个碳原子的 α -烯烃时, 该方法是二聚, 但当该原料烯烃是上述 α -烯烃与乙烯的混合物时, 那么该方法是共低聚方法。

在本发明的另一个方面, 提供了一种低聚方法, 该方法包括让属于乙烯的烯烃原料与包括下列组分的催化剂体系 (在本文还称为催化剂) 组合物接触:

(a) 一种或多种的过渡金属配合物, 其属于双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物, 其中该双-芳基亚胺吡啶具有以上通式 I, 其中 R_{1-15} , X 和 n 如对于通式 I 所定义, M 是过渡金属原子, 例如对于通式 I 所述的那些, 包括 Fe 或 Co, 或者是 [双-芳基亚胺吡啶 MX_p^+] $[NC^-]_q$ 配合物, 其中该双-芳基亚胺吡啶具有以上通式 I, 其中 R_{1-15} , X, p, q 和 $[NC^-]$ 如以上对于通式 I 所定义, M 是过渡金属原子, 例如对于通式 I 所述的

那些（包括 Fe 和 Co），尤其就二聚方法来说，以及它们的混合物，

(b) (i) 在存在双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物的情况下，(1) 能够夺取阴离子和将任选取代的烃基或氢负离子基团转移到该金属原子上的助催化剂化合物，或 (2) 能够夺取阴离子的助催化剂化合物和能够将任选取代的烃基或氢负离子基团转移到该过渡金属原子上的助催化剂化合物；和/或

(b) (ii) 在存在 [双-芳基亚胺吡啶 MX_p^+] $[\text{NC}]_q$ 配合物的情况下，能够将任选取代的烃基或氢负离子基团转移到该过渡金属原子上的助催化剂化合物；

前提是当该过渡金属原子是 Fe 或 Co 时，该催化剂体系不包括一种或多种式 ZnR'_2 的化合物，其中各个 R' 可以是相同或不同的，选自氢，任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烃基，苯基，Cl, Br, I, SR'' , NR''_2 , OH, OR'' , CN, NC, 其中在同一分子内的 R'' 可以是相同或不同的，是 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烃基，并且该催化剂体系不是氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁 [II] 配合物与 MAO；

或者前提是，当该过渡金属是 Fe 时，该催化剂体系不是氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁 [II] 与 MAO 或者氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁 [II] 与 MAO 和 ZnEt_2 。

在本发明的这一方面的一个变型中，提供了一种低聚方法，包括让属于乙烯的烯烃原料与本发明的改性催化剂体系接触。

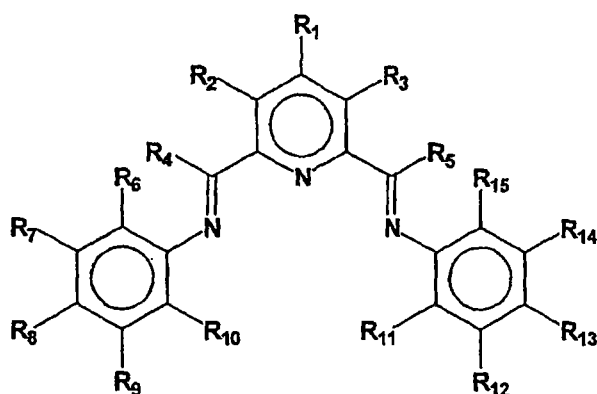
本发明的过渡金属配合物和催化剂体系具有优异的在非极性介质中的溶解度，能够用于催化各种各样的低聚、聚合和二聚反应。

在本发明的另一个方面，提供了至少 5 或 10mg/ml 的过渡金属配合物在非极性介质，尤其化学惰性非极性溶剂，特别是芳族烃溶剂中的溶液，所述过渡金属配合物是各自包括如以上定义的通式 I 的双-芳基亚胺吡啶配体的双-芳基亚胺吡啶 MX_n 或 $[\text{MX}_p^+][\text{NC}]_q$ 配合物，其中

R_{1-15} , X, p, NC 和 q 如此处所定义和描述, M 是过渡金属, 例如 4-10 族的一种, 尤其选自 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Rh, Ru, Mo, Nb, Zr, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir 或 Pt, 优选 Fe, Co 或 Cr 和尤其 Co 或 Fe。优选的溶液是至少 10mg/ml, 尤其至少 50mg/ml 的过渡金属配合物在甲苯中的溶液, 其中金属 M 是铁或钴, 尤其, 氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁[II]配合物。在本发明的溶液的又一个方面, 提供了至少 5 或 10mg/ml 的催化剂体系在非极性介质, 尤其化学惰性非极性溶剂, 特别是芳族烃类溶剂中的溶液, 所述催化剂体系包括(a) 所述过渡金属配合物和如以上所定义的组分(b)。该催化剂体系溶液可以通过将配合物(a)和组分(b)的溶液混合来制备, 并且任选存在或不存在所要二聚或(共)低聚的反应剂组合物。在该催化剂溶液中优选存在与本发明的以上配合物溶液中的配合物相同的配合物。

在本发明的另一个方面, 本发明的二聚、低聚或共低聚方法用在本发明的溶液中, 尤其在一种或多种芳族烃溶剂例如苯、甲苯或二甲苯中的催化剂配合物、组合物或体系以及链烯烃例如 1-己烯, 顺/反 2-己烯或 1-辛烯进行。

在本发明中还提供了具有以下通式(I)的双-芳基亚胺吡啶配体:



(I)

其中 R_1-R_5 , R_7-R_9 , R_{12} 和 R_{14} 各自独立地是氢, 任选取代的烷基, 惰性官能团, 或者彼此相邻的 R_1-R_3 和 R_7-R_9 中的任何两个可以连在一

起形成环, R_6 是氢, 任选取代的烃基, 惰性官能团, 或者与 R_7 或 R_4 连在一起形成环, R_{10} 是氢, 任选取代的烃基, 惰性官能团, 或者与 R_9 或 R_4 连在一起形成环; R_{11} 是氢, 任选取代的烃基, 惰性官能团, 或与 R_{12} 或 R_5 连在一起形成环, R_{15} 是氢, 任选取代的烃基, 惰性官能团, 或者与 R_{14} 或 R_5 连在一起形成环, 前提是 R_{12} 和 R_{14} 中的至少一个和 R_{13} 独立地选自任选取代的 C_1-C_{30} 烷基, 任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基, 卤素和任选取代的 C_5-C_{20} 芳基, 或者 R_{13} 与 R_{12} 或 R_{14} 连在一起形成环, 或者 R_{12} 与 R_{11} 连在一起形成环和 R_{14} 与 R_{15} 连在一起形成环 (优选, 其中 R_{12} 和 R_{14} 中的至少一个和 R_{13} 独立地选自任选取代的 C_1-C_{30} 烷基, 任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基和任选取代的 C_5-C_{20} 芳基), 以及前提是 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 的至少一个是任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基;

其中所述双-芳基亚胺吡啶配体不是 2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶。优选地, 这些配体具有以上定义的通式 II。

具体实施方式

本发明涉及过渡金属配合物, 其包括具有以上通式 (I) 的双-芳基亚胺吡啶配体, 其中 R_{1-15} 如对于通式 I 所定义和描述。

在一类配合物中, R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 全部独立地选自任选取代的 C_1-C_{30} 烷基, 任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基和任选取代的 C_5-C_{20} 芳基, 前提是 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 的至少一个是任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基。

在本发明的一个优选实施方案中, R_{12} 和 R_{14} 中的至少一个和 R_{13} 独立地选自任选取代的 C_1-C_{30} (优选 C_{3-25}) 烷基, 任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基和任选取代的 C_5-C_{20} (优选 C_{3-25}) 芳基, 前提是 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 的至少一个是任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基。

在一类双-芳基亚胺吡啶过渡金属配合物中, 具有以上通式 (I) 的双-芳基亚胺吡啶配体应使得 R_7 和 R_9 中的至少一个和 R_8 独立地选自任选取代的 C_1-C_{30} 烷基, 任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基, 卤素和任选取代的 C_5-C_{20} 芳基, 或者 R_8 与 R_7 或 R_9 连在一起形成环, 或者 R_7 与 R_6 连在一起

形成环和 R_9 与 R_{10} 连在一起形成环, 前提是 R_7 、 R_8 和 R_9 的至少一个是任选取代的 C_4 - C_{30} 烷氧基。优选, R_7 和 R_9 中的至少一个和 R_8 独立地选自任选取代的 C_4 - C_{30} 烷基, 任选取代的 C_4 - C_{30} 烷氧基和任选取代的 C_5 - C_{20} 芳基, 或者独立地选自任选取代的 C_3 - C_{25} 烷基, 任选取代的 C_4 - C_{30} 烷氧基和任选取代的 C_5 - C_6 芳基, 前提是 R_7 、 R_8 和 R_9 的至少一个是任选取代的 C_4 - C_{30} 烷氧基。

在另一类配合物中, 通式 I 的配体具有全部独立地选自任选取代的 C_1 - C_{30} 烷基, 任选取代的 C_4 - C_{30} 烷氧基和任选取代的 C_5 - C_{20} 芳基中的 R_7 、 R_8 和 R_9 , 前提是 R_7 、 R_8 和 R_9 的至少一个是任选取代的 C_4 - C_{30} 烷氧基。

对于本领域技术人员显而易见的是, 当 R_7 和 R_9 中的至少一个和 R_8 独立地选自任选取代的 C_4 - C_{30} 烷基, 任选取代的 C_4 - C_{30} 烷氧基和任选取代的 C_5 - C_{20} 芳基, 前提是 R_7 、 R_8 和 R_9 的至少一个是任选取代的 C_4 - C_{30} 烷氧基时, R_8 不可能独立地是氢, 任选取代的烃基, 惰性官能团, 或者彼此相邻的 R_7 - R_9 中的任何两个连在一起形成环。

这里的一类过渡金属配合物是包括这里定义的通式 (I) 的双-芳基亚胺吡啶配体的双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物, 其中:

M 是过渡金属原子;

n 符合过渡金属原子 M 的形式氧化态; 优选 n 是 1、2 或 3;

X 是卤素, 任选取代的烃基, 烷氧基, 氨基, 或氢负离子; 优选卤素或任选取代的烃基; 更优选卤素; 特别是氯。

本文公开的双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物能够与非配位阴离子产生物质反应, 以形成包括这里定义的通式 (I) 的双-亚芳基亚胺吡啶配体的阳离子配合物, $[\text{双-芳基亚胺吡啶 } MX_p]^+ [NC^-]_q$ 配合物, 其中:

NC^- 是非配位阴离子; 和

$p+q$ 是 2 或 3, 符合过渡金属原子 M 的形式氧化态; 优选 $p+q$ 是 2 或 3。

象双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物一样, 通过双-芳基亚胺吡啶 MX_n 配合物与非配位阴离子产生物质的反应所形成的阳离子配合物有利地在非极性介质和化学惰性非极性溶剂例如苯和甲苯中高度可溶。此外,

当本发明的阳离子配合物在本发明的二聚、共低聚或低聚方法中使用
时，需要较少量的能够将任选取代的烃基或氢负离子基团转移到过渡
金属原子上的化合物(b)。

术语“非配位阴离子”是指基本上不配位于金属原子M的阴离子。
可能适宜使用的非配位阴离子(NC⁻)包括庞大阴离子，例如四[3,5-双
(三氟甲基)苯基]硼酸根(BArF⁻)，(C₆F₅)₄B⁻以及烷基铝化合物的阴离
子，包括R₃AlX⁻，R₂AlClX⁻，RAlCl₂X⁻，和“RAlOX⁻”，其中R是氢，
任选取代的烃基或惰性官能团，X'是卤素，烷氧基或氧。这里优选使
用的非配位阴离子是四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸根(BArF⁻)。

与以上通式(I)的R₁-R₁₅基团有关的术语“烃基”是指仅含有碳
和氢原子的基团。除非另有规定，碳原子数优选为1-30，尤其1-6。
除非另有规定，烃基可以是饱和或不饱和的，脂族、脂环族或环芳族
(例如苯基)，但优选是脂族。适合的烃基包括伯、仲和叔碳原子，
例如下述那些。

与以上通式(I)的R₁-R₁₅基团有关的短语“任选取代的烃基”用
于描述可以任选含有一个或多个“惰性”含杂原子的官能团的烃基。
所谓“惰性”是指这些官能团不明显干扰可以使用过渡金属配合物的
催化方法。这种惰性基团的非限制性实例是具有充分位阻屏蔽的卤素，
例如氟和氯，硅烷类，锡烷类，醚，烷氧基和胺，这些全部是本领域
技术人员所公知的。此类基团的一些实例包括甲氧基，三甲基甲硅烷
氧基和二十烷氧基。所述任选取代的烃基可以包括上述性质的伯、仲
和叔碳原子基团。

与以上通式(I)的R₁-R₁₅基团有关的术语“惰性官能团”是指除
了任选取代的烃基以外的基团，它在可以使用该过渡金属配合物的任
何反应或方法的反应条件下是惰性的。所谓“惰性”是指该官能团不
明显干扰可以使用该过渡金属配合物的催化方法。适合这里使用的惰
性官能团的实例包括卤素，醚和胺比如叔胺，优选地，该惰性官能团
是卤素，尤其氟和氯。

这里使用的术语“伯碳原子基团”是指-CH₂-R基团，其中R选自

氢,任选取代的烃基或惰性官能团。适合的伯碳原子基团的实例包括、但不限于 $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 和 $-\text{CH}_2\text{Ph}$ 。除非另有规定,优选在这里使用的伯碳原子基团是其中 R 选自氢或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 未取代烃基,优选其中 R 是氢或 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基的那些。

这里使用的术语“仲碳原子基团”是指 $-\text{CH}(\text{R})_2$ 基团,其中各 R 独立地选自任选取代烃基或惰性官能团。或者,两个 R 基团可以一起表示双键结构部分,例如 $=\text{CH}_2$,或环烷基。仲碳原子基团的实例包括、但不限于 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CHCl}_2$, $-\text{CHPh}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 和环己基。除非另有规定,优选在这里使用的仲碳原子基团是其中 R 为 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 未取代烃基,优选 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基的那些。

这里使用的术语“叔碳原子基团”是指 $-\text{C}(\text{R})_3$ 基团,其中各 R 独立地选自任选取代烃基或惰性官能团。或者,两个 R 基团可以一起表示三键结构部分,例如 $-\text{C}\equiv\text{CPh}$,或含有叔碳原子的环体系,例如金刚烷基衍生物。叔碳原子基团的实例包括、但不限于 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{C}\equiv\text{CPh}$, 1-金刚烷基和 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$ 。除非另有规定,优选在这里使用的叔碳原子基团是其中 R 为 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 未取代烃基,优选各 R 是 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基,更优选各 R 是甲基的那些。在各 R 是甲基的情况下,叔碳原子基团是叔丁基。

可以由彼此相邻的 $\text{R}_1\text{-R}_3$ 和 $\text{R}_7\text{-R}_9$ 中的任何两个连在一起, R_6 与 R_7 连在一起, R_{10} 与 R_9 连在一起, R_{11} 与 R_{12} 连在一起和 R_{15} 与 R_{14} 连在一起所形成的环优选是任选取代的 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 环烃基,更优选任选取代的 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 脂环族或芳族基团,还更优选任选取代的 $\text{C}_5\text{-C}_8$ 脂环族或芳族基团,特别是 C_6 脂环族或芳族基团。

可以由 R_6 与 R_4 连在一起, R_9 与 R_4 连在一起, R_{11} 与 R_5 连在一起和 R_{15} 与 R_5 连在一起所形成的环优选是任选取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 环烃基,更优选任选取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 脂环族基团,还更优选任选取代的 $\text{C}_6\text{-C}_8$ 脂环族基团,特别是 C_6 脂环族基团。

这里与以上通式 (I) 的 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 基团以及在适用情况下的 R_7 、 R_8 和 R_9 有关的术语“任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基”是指 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 线形或支

化烷基，它可以被本领域技术人员已知的一个或多个“惰性”官能团，尤其卤素，优选氟所取代。优选的任选取代的烷基包括 3-25 个碳原子，更优选 4-20 个碳原子。优选地，该烷基是未取代的烷基。适合的“任选取代的 C_1-C_{30} 烷基”的实例包括十八烷基，十四烷基，十二烷基，癸基，辛基，己基，戊基，叔丁基和异丙基，尤其叔丁基和异丙基。

这里与以上通式 (I) 的 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 基团以及在适用情况下的 R_7 、 R_8 和 R_9 有关的术语“任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基”是指连接于氧原子的 C_4-C_{30} 任选取代的烷基，该烷氧基经由氧原子连接于该芳基。优选地，任选取代的烷氧基包括 6-30 个碳原子，更优选 8-30 个碳原子，最优选 10-25 个碳原子。优选地，该烷氧基是未取代的烷氧基。适合的“任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基”的实例包括二十烷氧基(它是优选的)，十八烷氧基，十六烷氧基，十四烷氧基，十二烷氧基，癸氧基，己氧基，戊氧基，丁氧基和叔丁氧基，尤其二十烷氧基，十二烷氧基，戊氧基和叔丁氧基。

这里与以上通式 (I) 的 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 基团以及在适用情况下的 R_7 、 R_8 和 R_9 有关的术语“任选取代的 C_5-C_{20} 芳基”是指芳基或杂芳基，包括 5-20 个环原子，其中一个或多个环原子可以被本领域技术人员已知的一个或多个取代基所取代，所述取代基优先选自任选取代的烃基，优选 C_1-C_6 烷基，优选甲基，和“惰性”官能团，例如卤素。在杂芳基中，一个或多个环原子是杂原子，例如氮，氧或硫，前提是该杂原子对于使用该过渡金属配合物的催化方法是惰性的。优选地，该杂芳基是芳族、完全取代的，或该杂原子与该过渡金属原子充分隔开 (shielded)。优选的杂芳基是 1-吡咯基。优选地，所有环原子是碳原子。术语“任选取代的 C_5-C_{20} 芳基”包括单和多芳族基团。优选的任选取代的 C_5-C_{20} 芳基包括 5-10 个环碳原子，更优选 5 或 6 个环碳原子。优选地，该芳基是未取代的芳基，包括 1-吡咯基。最优选的是任选取代的苯基，尤其苯基。

可以由 R_{13} 与 R_{12} 或 R_{14} 连在一起和在适用的情况下 R_8 与 R_7 或 R_9 连

在一起所形成的环优选是任选取代的 C_5-C_{20} 环烷基, 更优选任选取代的 C_5-C_{10} 基团, 还更优选任选取代的 C_5-C_8 基团, 特别是 C_5 和 C_5 环烷基。与可以由 R_{13} 与 R_{12} 或 R_{14} 连在一起和在适用的情况下 R_8 与 R_7 连在一起所形成的环有关的术语环烷基包括脂环族基团, 多环脂族基团, 芳族基团和多芳族基团, 优选脂环族或芳族基团。

在这里的一类过渡金属配合物中, R_{12} 和 R_{14} 中的至少一个和 R_{13} 独立地选自任选取代的 C_4-C_{30} 烷基, 任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基和任选取代的 C_5-C_{20} 芳基, 前提是 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 的至少一个是任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基; R_7 和 R_9 中的至少一个和 R_8 独立地选自任选取代的 C_4-C_{30} 烷基, 任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基和任选取代的 C_5-C_{20} 芳基, 前提是 R_7 、 R_8 和 R_9 的至少一个是任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基。

在这里的另一类过渡金属配合物中, R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 全部独立地选自任选取代的 C_4-C_{30} 烷基, 任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基和任选取代的 C_5-C_{20} 芳基, 前提是 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 的至少一个是任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基。

在这里的另一类过渡金属配合物中, R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 全部独立地选自任选取代的 C_4-C_{30} 烷基, 任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基和任选取代的 C_5-C_{20} 芳基, 前提是 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 的至少一个是任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基, 以及 R_7 、 R_8 和 R_9 的至少一个是任选取代的 C_4-C_{30} 烷氧基。

具有以上通式 (I) 的双-芳基亚胺吡啶配体可以是对称或非对称的。术语“对称”的使用与两个芳基亚氨基的四个间位和两个对位有关并且定义为取代方式, 取代基本身提供了两个同样取代的芳基亚氨基。

本发明的优选过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体, 其中存在以下 R 基团: R_1-R_3 是氢; 和/或 R_4 和 R_5 是甲基, 氢, 苄基或苯基, 优选甲基, 苯基或氢, 更优选甲基。

一类优选的本发明的过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体, 其中存在以下 R 基团: R_{12} 和 R_{14} 独立地选自 C_1-C_{30} 烷基和 C_5-C_{20} 芳基, 优选 C_5-C_{20} 芳基, 更优选苯基; R_{13} 是 C_4-C_{30} 烷氧基, 优选 $C_{10}-C_{25}$ 烷氧基, 更优选二十烷氧基。

另一类优选的本发明的过渡金属配合物包括根据通式(I)的配体,其中存在以下R基团: R_{12} 和 R_{14} 独立地选自 C_1-C_{30} 烷基和 C_5-C_{20} 芳基,优选 C_5-C_{20} 芳基,更优选苯基; R_{13} 是 C_4-C_{30} 烷氧基,优选 $C_{10}-C_{25}$ 烷氧基,更优选二十烷氧基; R_6 选自 C_1-C_{30} 烷基,优选 C_1-C_{10} 烷基,更优选 C_3-C_6 烷基,最优选叔丁基或异丙基; R_8 和 R_{10} 是氢; 优选 R_7 和 R_9 是氢。

另一类优选的本发明的过渡金属配合物包括根据通式(I)的配体,其中存在以下R基团: R_{12} 和 R_{14} 独立地选自 C_1-C_{30} 烷基和 C_5-C_{20} 芳基,优选 C_5-C_{20} 芳基,更优选苯基; R_{13} 是 C_4-C_{30} 烷氧基,优选 $C_{10}-C_{25}$ 烷氧基,更优选二十烷氧基; R_6 、 R_8 和 R_{10} 选自 C_1-C_{30} 烷基,优选 C_1-C_{10} 烷基,更优选 C_1-C_6 烷基,最优选甲基,乙基,异丙基或叔丁基; R_7 和 R_9 优选是氢。

另一类优选的本发明的过渡金属配合物包括根据通式(I)的配体,其中存在以下R基团: R_{12} 和 R_{14} 独立地选自 C_1-C_{30} 烷基和 C_5-C_{20} 芳基,优选 C_5-C_{20} 芳基,更优选苯基; R_{13} 是 C_4-C_{30} 烷氧基,优选 $C_{10}-C_{25}$ 烷氧基,更优选二十烷氧基; R_7 和 R_9 独立地选自 C_1-C_{30} 烷基,优选 C_1-C_{10} 烷基,更优选 C_3-C_6 烷基,最优选异丙基或叔丁基; R_6 、 R_8 和 R_{10} 优选是氢。

另一类本发明的过渡金属配合物包括根据通式(I)的配体,其中存在以下R基团: R_7 和 R_9 独立地选自 C_1-C_{30} 烷基和 C_5-C_{20} 芳基,优选 C_5-C_{20} 芳基,更优选苯基; R_8 是 C_4-C_{30} 烷氧基,优选 $C_{10}-C_{25}$ 烷氧基,更优选二十烷氧基。

另一类本发明的过渡金属配合物包括根据通式(I)的配体,其中存在以下R基团: R_8 独立地选自 C_1-C_{30} 烷基,优选 C_1-C_{10} 烷基,更优选 C_3-C_6 烷基,最优选异丙基或叔丁基; R_6 、 R_7 、 R_9 和 R_{10} 优选是氢。

在一个优选实施方案中,该过渡金属配合物包括根据通式(I)的配体,其中 R_1-R_3 是氢, R_4 和 R_5 是甲基, R_6 、 R_8 和 R_{10} 是甲基, R_7 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢, R_{12} 和 R_{14} 是苯基和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中,该过渡金属配合物包括根据通式(I)的配体,其中 R_1-R_5 是氢, R_6 、 R_8 和 R_{10} 是甲基, R_7 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢, R_{12} 和 R_{14} 是苯基和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是苯基， R_6 、 R_8 和 R_{10} 是甲基， R_7 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是苯基和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是甲基， R_6 和 R_{10} 是氟， R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是苯基和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_5$ 是氢， R_6 和 R_{10} 是氟， R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是苯基和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是苯基， R_6 和 R_{10} 是氟， R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是苯基和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是甲基， R_6 和 R_{10} 是氟， R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是苯基和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_5$ 是氢， R_6 和 R_{10} 是氟， R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是苯基和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是苯基， R_6 和 R_{10} 是氟， R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是苯基和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是甲基， R_6 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_7 、 R_9 、 R_{12} 和 R_{14} 是苯基， R_8 和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_5$ 是氢， R_6 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_7 、 R_9 、 R_{12} 和 R_{14} 是苯基， R_8 和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是苯基， R_6 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_7 、

R_9 、 R_{12} 和 R_{14} 是苯基， R_8 和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是甲基， R_6 是叔丁基， R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是苯基， R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_5$ 是氢， R_6 是叔丁基， R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是苯基， R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是苯基， R_6 是叔丁基， R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是苯基， R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是甲基， R_7 和 R_9 是异丙基， R_6 、 R_8 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是苯基， R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_5$ 是氢， R_7 和 R_9 是异丙基， R_6 、 R_8 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是苯基， R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是苯基， R_7 和 R_9 是异丙基， R_6 、 R_8 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是苯基， R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是甲基， R_7 是异丙基， R_{10} 是甲基， R_6 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是苯基， R_8 和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_5$ 是氢， R_7 是异丙基， R_{10} 是甲基， R_6 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是苯基， R_8 和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是苯基， R_7 是异丙基， R_{10} 是甲基， R_6 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是苯基， R_8 和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I)

的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是甲基， R_6 、 R_8 和 R_{10} 是甲基， R_7 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是氟， R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_5$ 是氢， R_6 、 R_8 和 R_{10} 是甲基， R_7 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是氟， R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是苯基， R_6 、 R_8 和 R_{10} 是甲基， R_7 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是氟， R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是甲基， R_6 、 R_8 和 R_{10} 是甲基， R_7 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是氟， R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_5$ 是氢， R_6 、 R_8 和 R_{10} 是甲基， R_7 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是氟， R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是苯基， R_6 、 R_8 和 R_{10} 是甲基， R_7 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_{12} 和 R_{14} 是氟， R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是甲基， R_6 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_7 、 R_9 、 R_{12} 和 R_{14} 是氟， R_8 和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_5$ 是氢， R_6 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_7 、 R_9 、 R_{12} 和 R_{14} 是氟， R_8 和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是苯基， R_6 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_7 、 R_9 、 R_{12} 和 R_{14} 是氟， R_8 和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是甲基， R_6 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_7 、 R_9 、 R_{12} 和 R_{14} 是氟， R_8 和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_5$ 是氢， R_6 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_7 、 R_9 、 R_{12} 和 R_{14} 是氯， R_8 和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是苯基， R_6 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{15} 是氢， R_7 、 R_9 、 R_{12} 和 R_{14} 是氯， R_8 和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是甲基， R_6 、 R_9 、 R_{12} 和 R_{15} 是氢， R_7 和 R_{14} 是异丙基， R_{10} 和 R_{11} 是甲基， R_8 和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_5$ 是氢， R_6 、 R_9 、 R_{12} 和 R_{14} 是氢， R_7 和 R_{15} 是异丙基， R_{10} 和 R_{11} 是甲基， R_8 和 R_{13} 是二十烷氧基。

在另一个优选实施方案中，该过渡金属配合物包括根据通式 (I) 的配体，其中 $R_1 - R_3$ 是氢， R_4 和 R_5 是苯基， R_6 、 R_9 、 R_{12} 和 R_{15} 是氢， R_7 和 R_{14} 是异丙基， R_{10} 和 R_{11} 是甲基， R_8 和 R_{13} 是二十烷氧基。

本发明还涉及包括以下组分的催化剂体系：

- (a) 一种或多种本文定义的过渡金属配合物；和
- (b) 如本文所定义的助催化剂化合物 (1) 或 (2)。

本发明的催化剂体系还可以包括一种或多种其它助催化剂化合物作为任选的组分 (c)。

一种或多种助催化剂化合物 (b) 的目的是形成活化催化剂体系。

优选在 -100°C 到 $+300^{\circ}\text{C}$ 的温度下，能够夺取阴离子 (X^- 基团) 和将任选取代的烃基或氢负离子基团转移到该过渡金属原子 (M) 上的助催化剂化合物选自烷基铝化合物，例如烷基铝氧烷和卤化烷基铝。优选的此类化合物是甲基铝氧烷 (MAO) 和改性甲基铝氧烷 (MMAO)。

优选在 -100°C 到 $+300^{\circ}\text{C}$ 的温度下，能够将任选取代的烃基或氢负离子基团转移到该过渡金属原子 (M) 上的助催化剂化合物选自烷基铝化合物，例如烷基铝氧烷，烷基锂化合物，格利雅试剂，烷基锡和烷基锌化合物，例如式 ZnR'_2 的化合物，其中各个 R' 可以是相同或不同的，

选自氢, 任选取代的 C_1-C_{20} 烷基, 苯基, Cl, Br, I, SR'' , NR''_2 , OH, OR'' , CN, NC(异氰基), 其中在同一分子内的 R'' 可以是相同或不同的, 是 C_1-C_{20} 烷基。优选地, R' 是 C_1-C_{20} 烷基, 更优选 C_1-C_{20} 烷基, 还更优选 C_1-C_6 烷基。适合的烷基包括甲基, 乙基, 丙基, 丁基等。尤其优选的是, R' 基团是 C_1-C_3 烷基, 特别是乙基。优选的此类化合物是甲基铝氧烷(MAO)和改性甲基铝氧烷(MMAO)。

优选在 -100°C 到 $+300^\circ\text{C}$ 的温度下, 能够从过渡金属原子(M)上夺取阴离子(X^- 基团)的助催化剂化合物选自强中性路易斯酸, 例如 SbF_5 , BF_3 和 Ar_3B , 其中 Ar 是强吸电子芳基, 例如 C_6F_5 或 $3,5-(CF_3)_2C_6H_3$, 或选自具有非配位阴离子(NC^-), 例如四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸根($BArF^-$), $(C_6F_5)_4B^-$ 以及烷基铝化合物的阴离子的盐, 烷基铝化合物的阴离子包括 R_3AlX^- , R_2AlClX^- , $RA1Cl_2X^-$, 和 " $RA10X^-$ ", 其中 R 是氢, 任选取代的烷基或惰性官能团, X' 是卤素, 烷氧基或氧。这里优选使用的具有非配位阴离子的盐是四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠(Na^+BArF^-)。

除了一种或多种助催化剂化合物(b)以外还可以使用的其它助催化剂化合物(c)包括、但不必限于中性路易斯酸给体分子。

这里使用的术语“中性路易斯酸给体分子”是指可以适宜用作路易斯碱的化合物, 例如醚, 胺, 硫化物和有机腈, 例如三乙胺或 2,6-二叔丁基吡啶。

本发明的配体和过渡金属配合物可以使用在本发明的实施例和其中的参考文献中举例说明的化学方法和等同方法以及从 WO 01/58874, WO 02/00339, WO 02/28805 和 WO 03/011876 与其中引用的参考文献中得知的方法来制备。

本发明的催化剂体系可以通过按任意次序将该过渡金属配合物或过渡金属盐和适当的通式(I)的双-芳基亚胺吡啶配体的混合物, 一种或多种助催化剂化合物(b)以及任选的一种或多种其它助催化剂化合物(c)一起混合来形成。

适宜地, 本发明的催化剂体系的制备可以在反应混合物的存在下

或在化学惰性溶剂（可以是极性或非极性的）的存在下进行。优选地，本发明的催化剂体系在反应混合物的存在下或在化学惰性非极性溶剂的存在下，更优选在化学惰性非极性溶剂的存在下进行。

就催化剂体系的容易处理、储存和使用来说，尤其就催化剂组合物的准确计量来说，在本发明的催化剂体系的制备中使用化学惰性非极性溶剂可能是理想的，尤其在连续操作的反应方法中。适合的化学惰性非极性溶剂的实例包括邻二甲苯，间二甲苯或对二甲苯，甲苯，苯，戊烷，异戊烷，庚烷，环己烷和异辛烷，优选该溶剂是甲苯，异戊烷，环己烷和异辛烷，尤其甲苯和异辛烷。

在一个实施方案中，本发明的催化剂体系通过将溶于化学惰性非极性溶剂的过渡金属配合物的溶液与一种或多种助催化剂化合物 (b) 和任选的一种或多种其它助催化剂 (c) 在化学惰性非极性溶剂中的溶液合并来形成。这两种单独溶液的合并可以在存在或不存在反应剂组合物的情况下进行。

或者，本发明的催化剂体系通过将包括溶于化学惰性溶剂的过渡金属盐和通式 (I) 的双-芳基亚胺吡啶配体的混合物的溶液与一种或多种助催化剂 (b) 和任选的一种或多种其它助催化剂化合物 (c) 在化学惰性非极性溶剂中的溶液合并来形成。这两种单独的溶液的合并可以在存在或不存在反应剂组合物的情况下进行。

在另一个实施方案中，本发明的催化剂体系通过将过渡金属双-芳基亚胺吡啶配合物在化学惰性非极性溶剂中的溶液与存在于反应介质中的一种或多种助催化剂化合物 (b) 和任选的一种或多种其它助催化剂化合物 (c) 合并来形成。

或者，本发明的催化剂体系通过将过渡金属盐和通式 (I) 的双-芳基亚胺吡啶配体在化学惰性非极性溶剂中的混合物与存在于反应介质中的一种或多种助催化剂化合物 (b) 和任选的一种或多种其它助催化剂化合物 (c) 合并来形成。

在另一个实施方案中，本发明的催化剂体系通过在化学惰性非极性溶剂中将所有催化剂体系的组分合并来制备。

在另一个实施方案中，本发明的催化剂体系通过在反应介质中合并所有催化剂体系的组分来制备。

通式(I)的双-芳基亚胺配体、过渡金属配合物和催化剂体系在非极性介质例如非极性溶剂、非极性反应剂组合物和非极性产品组合物中高度可溶。

术语“高度可溶”是指特定组分(例如双-芳基亚胺吡啶配体或双-芳基亚胺吡啶过渡金属配合物)在环境温度下在非极性介质中会形成清澈和稳定的溶液。优选地，它是指组分在环境温度下具有至少1mg/ml，例如至少5mg/ml的溶解度，更优选至少10mg/ml，例如至少25mg/ml，最优选至少50mg/ml，例如至少75mg/ml，特别是至少100mg/ml的溶解度。典型地，组分的溶解度低于5g/ml。

在本发明中的术语“清澈和稳定的溶液”是指具有直径为0.1-1nm的溶解颗粒(不能通过显微或超显微技术看见且不能通过过滤(超滤)或渗析分离)的溶液，或者具有直径为0.1-0.001 μ m的颗粒(不显示沉降)的胶体溶液。

在本发明中，术语“环境温度”是指在下限温度为至少-20 $^{\circ}$ C，更优选至少0 $^{\circ}$ C和最优选至少10 $^{\circ}$ C和上限温度为至多120 $^{\circ}$ C，更优选至多50 $^{\circ}$ C和最优选至多40 $^{\circ}$ C范围内的任何温度和温度范围。

本发明的溶液是在非极性介质例如化学惰性非极性溶剂中。特定组分(例如双-芳基亚胺吡啶配体，双-芳基亚胺吡啶过渡金属配合物或包括它的催化剂体系)的溶解度如以上具体所述，优选至少5、10或25mg/ml，例如至少50或75mg/ml，特别是至少100mg/ml。这里给出了非极性介质的实例，而化学惰性非极性溶剂的类别是本文提到的可以用于共低聚或低聚的惰性溶剂，即链烷烃(例如5-8个碳原子)，链烯烃(例如5-8个碳原子，尤其1-己烯，顺/反2-己烯或1-辛烯)，环烷烃(例如5-7个碳原子)和芳族烃类(例如6-8个碳原子)，更尤其以上作为化学惰性非极性溶剂提到的那些，尤其甲苯，苯或二甲苯。

非极性反应剂组合物的实例包括 α -烯烃组合物，例如乙烯，丙烯

和 C_4-C_{12} 线形和支化 α -烯烃，它们可以任选包括杂质，例如内烯烃，例如， C_4-C_{12} 线形和支化内烯烃， C_2-C_{12} 链烷烃等。非极性产品组合物是使用本发明的催化剂体系由 α -烯烃的聚合、共聚、低聚、共低聚或二聚形成的组合物，可以任选包括未反应的原料烯烃。

当在以下反应中引入时，本发明的催化剂体系尤其是有效的：

聚合或低聚；

共聚或共低聚；

三聚；和

二聚。

本发明的催化剂体系对于在连续工艺条件下的乙烯的聚合或低聚，乙烯和 α -烯烃的共聚或共低聚以及具有至少 3 个碳原子的 α -烯烃的二聚是特别有效的。

在本发明的一种优选方法中，本发明的催化剂体系用于乙烯的低聚。

在本发明的另一种优选方法中，本发明的催化剂体系用于 α -烯烃的二聚。

本发明的催化剂体系能够用于使用乙烯或丙烯作为原料烯烃的聚合和低聚反应。

在本发明中使用的术语“原料烯烃”涉及在聚合、共聚、低聚、共低聚、三聚或二聚条件下与本发明的催化剂体系接触时可以结合的一种或多种重复单元。

本发明的催化剂体系可以用于其中使用乙烯和具有至少 3 个碳原子的 α -烯烃作为原料烯烃或使用丙烯和具有至少 4 个碳原子的 α -烯烃作为原料烯烃的共聚和共低聚反应。

本发明的催化剂体系可以用于使用具有至少 3 个碳原子的 α -烯烃作为原料烯烃的二聚反应，尤其 1-丁烯（例如存在于 Raffinate II 中）至辛烯的二聚。

本发明的二聚反应包括大于一种的具有至少 3 个碳原子的 α -烯烃的二聚体的形成，其中原料烯烃中的 α -烯烃不具有相同的碳原子数。

当在本发明的二聚反应中使用丙烯作为原料烯烃时，二聚体产物烯烃可以是 α -烯烃。如果在丙烯的二聚中生产 α -烯烃，该 α -烯烃产物烯烃随后可以与另一丙烯原料烯烃二聚，这可以形成另一 α -烯烃二聚体产物，该产物随后可以二聚，或者在丙烯的二聚中产生的 α -烯烃可以与存在的任何其它 α -烯烃（非丙烯）二聚，形成不能进一步二聚的内烯烃产物。

优选用于共聚、共低聚和二聚反应的原料烯烃是具有至少4个碳原子的 α -烯烃。用于共聚、共低聚和二聚反应的原料烯烃优选具有至多20个碳原子，更优选至多12个碳原子，最优选至多8个碳原子和尤其至多6个碳原子。本发明的原料烯烃可以是线形或支化的。优选地，原料烯烃是线形的。优选地，在本发明的共聚、低聚和二聚反应中使用的原料烯烃选自丙烯，1-丁烯，1-戊烯和1-己烯以及它们的混合物。

用于本发明的共聚、共低聚和二聚反应的原料烯烃可以形成反应剂组合物的一部分。所述反应剂组合物可以任选包括其它线形或支化 α -烯烃，线形或支化内烯烃，线形或支化链烷烃和其它化学惰性组分例如溶剂。

在本发明的一个实施方案中，原料烯烃组合物是包括烯烃组合物的蒸馏馏分的烯烃组合物，包括沸点在相同温度范围内的 α -烯烃，内烯烃和链烷烃，例如主要由1-丁烯和2-丁烯组成的 raffinate II 组合物。

本发明的低聚和/或共低聚反应可以适当地使用以下条件来进行。

在低聚或共低聚反应混合物中通常使用的本发明的催化剂体系的量为 10^{-4} 到 10^{-9} 克原子的过渡金属原子 M/mol 的所要反应的乙烯或乙炔和具有至少3个碳原子的 α -烯烃原料烯烃的混合物。

低聚或共低聚反应最适宜在 -100°C 到 $+300^{\circ}\text{C}$ 的温度，优选0到 200°C ，更优选50到 150°C 的温度范围内进行。

该低聚或共低聚反应适宜在0.01-15MPa(0.1-150巴(绝对))，更优选1-10MPa(10-100巴(绝对))，最优选1.5-5MPa(15-

50 巴（绝对））的压力下进行。

为了最大程度提高低聚物或共低聚物的收率以及最大程度减少竞争反应例如二聚和聚合的用于特定催化剂体系的最佳温度和压力条件可以容易地由本领域技术人员来确定。

优先选择温度和压力条件，以便获得在 0.40 - 0.90 范围内，最优选在 0.60 - 0.80 范围内的 Schulz-Flory K-系数的产品分布。在本发明中，当产品分布具有大于 0.9 的 K-系数时，认为已经发生了聚合。

该低聚或共低聚反应能够在气相或液相中进行，或者在混合气-液相中进行，取决于原料烯烃和产品烯烃的挥发性。

低聚或共低聚反应可以在惰性溶剂的存在下进行，该惰性溶剂还可以是催化剂和/或原料烯烃的载体。适合的溶剂包括链烷烃，链烯烃，环烷烃和芳族烃类。例如，可以根据本发明适当使用的溶剂包括庚烷，异辛烷，环己烷，苯，甲苯和二甲苯。

取决于催化剂的活性，已经发现 0.1 - 10 小时的反应时间是适合的。该反应优选在没有空气或水分的存在下进行。

低聚或共低聚反应可以按常规方式进行。它可以在搅拌釜反应器中进行，其中烯烃和催化剂或催化剂前体连续添加到搅拌釜中，并且从搅拌釜排出原料烯烃、产品烯烃和催化剂，其中产品被分离，而未使用的原料烯烃和任选的催化剂则再循环到该搅拌釜中。

或者，该反应可以在间歇反应器中进行，其中将该催化剂前体或催化剂体系和原料烯烃加入到高压釜中，在反应适当时间之后，通过常规方式例如蒸馏从反应混合物中分离出产物。

在适当的反应时间之后，低聚或共低聚反应可以通过快速排空乙烯以便钝化该催化剂体系来终止。

所形成的 α -烯烃具有 4 - 100 个碳原子，优选 4 - 30 个碳原子，最优选 4 - 20 个碳原子的链长。

产品烯烃适宜通过蒸馏来回收，视需要进一步通过蒸馏技术来分离，这取决于烯烃的预期最终用途。

已经发现，本文所述类型的可溶性过渡金属配合物及其组合物在

具有 ≥ 3 个碳原子的 α -烯烃的二聚,所述 α -烯烃和乙烯的共低聚以及乙烯的低聚中是特别有用的,尤其,在每一种情况下,采用在溶液中,尤其在芳族烃溶剂例如甲苯中的过渡金属配合物和催化剂体系。

在以上二聚反应中使用的过渡金属配合物中,在通式(I)的双-芳基亚胺配体上的 R_1 - R_{15} 取代基、X和 NC^- 如上文所定义。

在本发明的二聚反应中使用的优选过渡金属配合物中,M选自4-10族过渡金属。在本发明的二聚方法的一个实施方案中,M选自Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Pd或Pt,更优选V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni或Pd,尤其Fe,Co或Cr。

在本发明的二聚方法的另一个实施方案中,M选自Ti,V,Cr,Mn,Ni,Pd,Rh,Ru,Mo,Nb,Zr,Hf,Ta,W,Re,Os,Ir或Pt,优选Ti,V,Cr,Mn,Ni,Pd或Pt,更优选V,Cr,Mn,Ni或Pd,尤其Cr。

在本发明的二聚方法的另一个实施方案中,M选自Fe或Co。

目前采用的乙烯低聚的方法产生了具有不希望有的大量的低分子量烯烃的 α -烯烃产物,其具有有限的价值。另外,用于制备烃类的费-托方法产生了一定量的低价值低级烯烃,也具有有限的价值(例如Raffinate II-包括1-丁烯的丁烯组合物)。因此,需要将这些馏分转化为高价值产物例如高分子量线形烯烃(例如辛烯)的方法(即,二聚)。

本发明的二聚反应特别适合于任何 C_3 - C_{12} α -烯烃,尤其丙烯,1-丁烯,1-戊烯和1-己烯以及含有所述 α -烯烃的组合物(例如,包括1-丁烯和2-丁烯的Raffinate II)。

本发明的二聚反应方便地使用以下条件来进行。

在二聚反应混合物中通常使用的本发明的催化剂体系的量为 10^{-3} 到 10^{-9} 克原子的过渡金属原子M/mol的所要反应的具有至少3个碳原子的原料烯烃混合物。

该二聚反应最方便地在 -100°C 到 $+200^\circ\text{C}$ 的温度,优选 -50°C 到 150°C ,更优选 -10°C 到 120°C ,最优选 10°C 到 100°C ,尤其 20°C 到 90°C 的温度范围内进行。

该二聚反应适宜在 0.01 - 15MPa (0.1 - 150 巴 (绝对))，更优选 0.1 - 10MPa (1 - 100 巴 (绝对))，最优选 0.1 - 5MPa (1 - 50 巴 (绝对)) 的压力下进行。

为了最大程度提高线形二聚体的收率以及最大程度减少竞争反应例如原料烯烃的异构化的用于特定催化剂体系的最佳温度和压力条件可以容易地由本领域技术人员来确定。

该二聚反应能够在气相或液相中进行，或者在混合气-液相中进行，取决于原料烯烃和产品烯烃的挥发性。

二聚反应可以在惰性溶剂的存在下进行，该惰性溶剂还可以是催化剂体系和/或原料烯烃的载体。适合的溶剂包括链烷烃，链烯烃，环烷烃和芳族烃类。例如，可以根据本发明适当使用的溶剂包括庚烷，异辛烷，环己烷，苯，甲苯和二甲苯。

取决于催化剂的活性，已经发现 0.1 - 10 小时的反应时间是适合的。该反应优选在没有空气或水分的存在下进行。

二聚反应可以按常规方式进行。它可以在搅拌釜反应器中进行，其中原料烯烃和催化剂体系或催化剂前体连续添加到搅拌釜中，并且原料烯烃和催化剂体系与产品烯烃一道从搅拌釜中排出，然后可以分离产品烯烃，而未使用的原料烯烃和/或催化剂体系任选再循环到该搅拌釜中。

或者，该反应可以在间歇反应器中进行，其中将该催化剂体系或催化剂体系前体和原料烯烃加入到高压釜中，在反应适当时间之后，通过常规方式例如蒸馏从反应混合物中分离出产物。

在适当的反应时间之后，二聚反应可以通过让该催化剂组合物接触空气或者使原料烯烃的反应饥饿来终止。

通过本发明的二聚方法形成的产品烯烃优选包括至少 6 个碳原子和至多 30 个碳原子，更优选至多 20 个碳原子，最优选 16 个碳原子。在本发明的二聚方法的一个方面，产品烯烃使包括 6 - 12 个碳原子的线形烯烃，优选己烯类，辛烯类，癸烯类和十二碳烯类，尤其辛烯类。

产品烯烃适宜通过蒸馏来回收，视需要进一步通过蒸馏技术来分

离，取决于烯烃的预期最终用途。

以下通过实施例举例说明本发明。

实施例

一般工序和表征

在制备中使用的所有化学品均从 Aldrich 购买，并且未进一步提纯而直接使用，除非另有规定。

用催化剂体系的所有操作在氮气氛围下进行。所使用的全部溶剂使用标准工序干燥。

无水甲苯(99.8%纯度)用 4Å 分子筛干燥(最终水含量大约 3ppm)。异辛烷(2,4,4-三甲基戊烷,99.8%纯度)用延长的氮气吹扫,随后在 4Å 分子筛上流过来干燥(最终水含量大约 1ppm)。无水庚烷(99.8%纯度)通过在 4Å 分子筛上流过来干燥(最终水含量大约 1ppm)。

乙烯(99.5%纯度)用含有 4Å 分子筛和 BTS 催化剂(BASF)的柱子提纯,以便将水和氧含量减少至 <1ppm。丙烯(99.0%纯度)和 1-丁烯(等级 2.0,即,99.0%纯度)从荷兰 Dieren 的 Hoek Loos N.V. 购买。出自 Aldrich 的 1-戊烯(99%纯度)和出自 Shell Chemicals 的 1-己烯(>99%纯度)直接使用,未进一步提纯。

所获得的低聚物通过气相色谱法(GC)使用 HP 5890 系列 II 装置和以下色谱条件来表征,以便评价低聚物分布:

柱子: HP-1(交联的甲基硅氧烷),薄膜厚度 = 0.25μm,内径 = 0.25mm,长度 60m(Hewlett Packard);注射温度: 325℃;检测温度: 325℃;初始温度: 40℃,10分钟;温度程控速率: 10.0℃/分钟;最终温度: 325℃,41.5分钟;内标: 正己基苯。

以正己基苯(内标)为基准,使用标准校准混合物测定偶数和奇数线形 α-烯烃、内己烯: 顺式和反式-2-己烯以及顺式和反式-3-己烯以及支化己烯: 3-甲基-1-戊烯和 2-乙基-1-丁烯的响应因子。假设支化和内庚烯类和十二碳烯类的响应因子等于相应的偶数和奇数线形 α-烯烃。

在乙烯低聚的情况下，通过 GC 分析获得 C_4-C_{30} 烯烃的产量，使用 C_6-C_{28} 数据通过回归分析由此测定 K-系数和 C_4-C_{100} 烯烃的理论产量，即，总低聚产物（总产品）。

在 α -烯烃的低聚或二聚或乙烯和 α -烯烃的共低聚的情况下，通过相同的 GC 方法测定支化的偶数和奇数内烯烃的产量。

使用由 GC 分析获得的线形 1-己烯在所有己烯异构体中的相对量，1-庚烯在所有庚烯异构体中的相对量，1-癸烯在所有癸烯异构体中的相对量和 1-十二碳烯在所有十二碳烯异构体中的相对量作为该催化剂对线形 α -烯烃形成的选择性的衡量标准。

在室温下用 Varian 300MHz 或 400MHz 装置获得 NMR 数据。

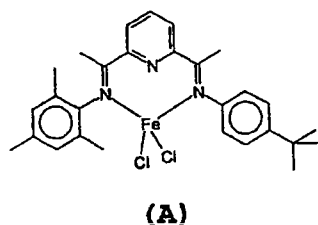
在环境温度下在干燥箱的惰性气氛中测定过渡金属配合物的实际溶解度。

1mg 的固体配合物与 0.5ml 的苯-D6 在 NMR 管(5mm 外径)内接触，并且轻轻地旋动。如果在固体配合物与溶剂在旋动或摇动作用下接触 1 分钟后没有形成着色溶液和固体保持沉积，逐步添加另外的溶剂，达到 1.0ml 的最终体积。如果即使在逐步增加苯-D6 的容积至 1.0ml 并且在环境温度下静置 24 小时之后溶剂不变色和固体保持沉积，那么该配合物被分类为具有 $<1\text{mg/ml}$ 的溶解度。如果该溶液变色并且 1mg 的配合物溶于大约 1ml 的溶剂中，那么它被分类为具有大约 1mg/ml 的溶解度。同样，对于更高溶解度的配合物，将配合物的量增加到 10mg 或 100mg，从 0.5ml 起始，通过逐步增加苯-D6（每步 0.1ml）来估计实际溶解度。在室温下在甲苯中确定这些配合物的溶解度，这获得了与苯-D6 的结果类似的结果。这些过渡金属配合物的溶解度通过测定它们的 NMR 谱的可能性来确定。检验在静置 24 小时之后以及在某些场合下在离心（在 2500rpm 下，30 分钟）之后的沉积物形成，结果表明不存在分类为具有至少 10mg/ml 的溶解度的配合物。

过渡金属配合物和催化剂制备

实施例 1（对比）

根据 WO 02/28805 公开的方法制备氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-叔丁基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁[III]配合物(1),它具有以下化学式:

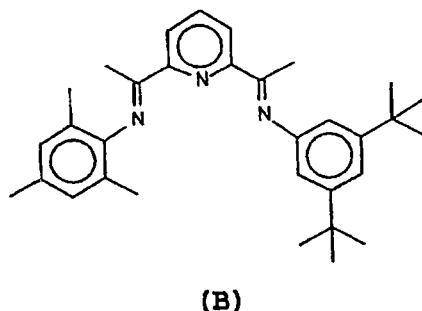


在 20℃下,它在甲苯或苯-D₆中的溶解度为<1mg/ml。

实施例 2 (对比)

根据下述方法制备的氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(3,5-二叔丁基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁[III]配合物:

2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(3,5-二叔丁基苯基亚氨基)乙基]吡啶(B)的制备

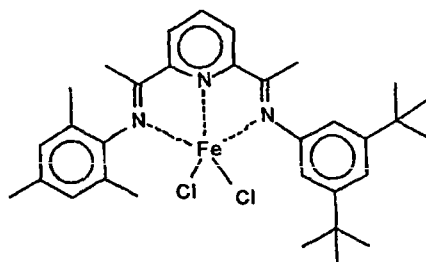


将根据 WO 02/28805 中公开的方法制备的 2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-乙酰基吡啶(1.3g, 4.64mmol)和 3,5-二叔丁基苯胺(1g, 4.87mmol)溶解于 100ml 甲苯中。向该溶液添加 4Å 分子筛。在静置 2 天后,将该混合物过滤。在真空中脱除溶剂。残留物用甲醇洗涤,从乙醇中结晶出来。获得 1.1g (51%)的 2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(3,5-二叔丁基苯基亚氨基)乙基]吡啶。

¹H-NMR (CDCl₃) δ 8.43 (d, 1H, Py-H_m), 8.37 (d, 1H, Py-H_m), 7.87 (t, 1H, Py-H_p), 7.16 (t, 1H, ArH), 6.89 (s, 2H, ArH), 6.69 (d, 2H, ArH), 2.42 (s, 3H, Me), 2.29 (s,

3H, Me), 2.22 (s, 3H, Me), 2.01 (s, 6H, Me), 1.33 (s, 18H, Bu^t).

氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(3,5-二叔丁基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁[II](C)的制备



(C)

在惰性气氛中，将 400mg 二亚胺 (0.855mmol) 在 20ml 二氯甲烷中的溶液加入到 30ml 二氯甲烷中的 100mg FeCl₂ (0.789mmol) 中。将该混合物搅拌 16 小时。通过离心除去少量的沉淀物。将戊烷 (40ml) 加入到该溶液中。通过过滤分离蓝色沉淀物，在真空中干燥。获得 0.420g (90%) 的铁配合物 C。

¹H-NMR (Cl₂CDCDCl₂, 宽信号) δ 78.6 (1H, Py-H_m), 76.8 (1H, Py-H_m), 29.7 (1H, Py-H_p), 20.9 (3H, Me), 18.3 (6H, Me), 15.2 (2H, ArH), 0.7 (18H, Bu^t), -4.1 (3H, MeC=N), -11.5 (1H, ArH), -15.6 (2H, o-ArH), -30.7 (3H, MeC=N).

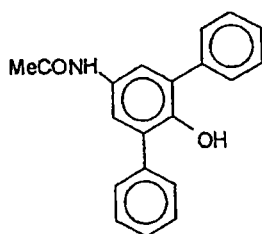
在 20°C 下，它在甲苯或苯-D₆ 中的溶解度估计为 <1mg/ml。

实施例 3-10

或者，在以下实验中使用的催化剂是二氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁[II]配合物，二氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合钴[II]配合物，氯·四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸根·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合钴[II]，三氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]

基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铬[III]配合物, 二氯·2,6-双[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁[II]配合物, 二氯·2,6-双[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合钴[II]配合物, 三氯·2,6-双[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铬[III]配合物和氯·2-[1-(2-叔丁基苯基亚氨基)乙基]吡啶合钴[II]配合物, 它们根据下述方法制备:

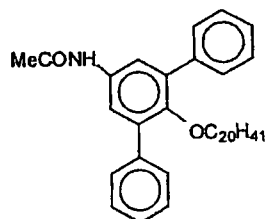
4-羟基-3,5-二苯基-N-乙酰苯胺的制备



向 30ml 乙醇中的 4-羟基-3,5-二苯基苯胺 (4g, 15.3mmol) 添加 1.6ml 的乙酸酐。将该反应搅拌 16 小时。将所得混合物倒入水中。通过过滤分离粉红色产物 (6g), 用水洗涤, 干燥, 不用进一步提纯而直接使用。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 选择数据) δ 5.31(s, OH), 2.16 (s, Me)。

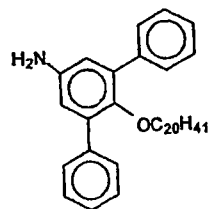
4-二十烷氧基-3,5-二苯基-N-乙酰苯胺的制备



将 4-羟基-3,5-二苯基-N-乙酰苯胺 (6g), 1-溴二十烷和 10g 的碳酸钾的混合物在丙酮 (70ml) 中回流 16 小时。将反应混合物倒入水中。通过过滤分离产物, 用水洗涤, 再干燥。从戊烷中结晶出来, 获得 7.2g 的白色固体状 4-二十烷氧基-3,5-二苯基-N-乙酰苯胺。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 选择数据) δ 3.13 (t, CH_2O), 2.17 (s, Me)。

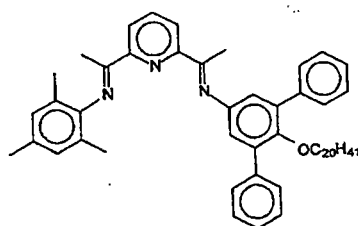
4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯胺的制备



向 4-二十烷氧基-3,5-二苯基-N-乙酰苯胺(7.2g)添加在 30ml H_2O 和 40ml 乙醇中的 24g NaOH 中。将所得混合物回流 16 小时。将反应混合物倾倒在冰上。通过过滤分离产物,用水洗涤。从乙醇中结晶出来,获得 5.9g (10.9mmol) 的白色固体状的 4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯胺。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.27-7.63 (m, 10H, ArH), 6.67 (s, 2H, ArH), 3.60 (br s, 2H, NH_2), 3.09 (t, 2H, CH_2O), 0.8-1.4 (m, 39H, 烷基)。

2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶 (D) 的制备



(D)

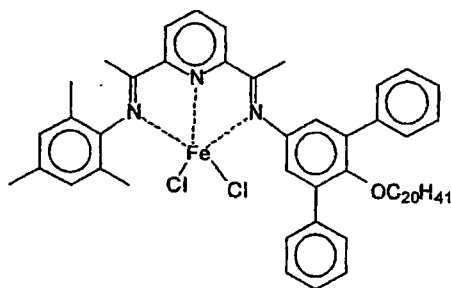
将根据 WO 02/28805 中公开的方法制备的 2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-乙酰基吡啶(3g, 10.7mmol)和 4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯胺(5.8g, 10.7mmol)溶解于 200ml 甲苯中。向该溶液添加 4Å 分子筛。在静置 1 天后,将该混合物过滤。在真空中脱除溶剂。残留物从冷乙醇中结晶出来。在 60°C 和真空下干燥后,分离出黄色糖浆

状的产物 D (6.5g, 8.1mmol, 76%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.45 (d, 1H, Py- H_m), 8.37 (d, 1H, Py- H_m), 7.89 (t, 1H, Py- H_p), 7.67 (d, 4H, ArH), 7.1-7.5 (m, 16H, ArH), 6.90 (s, 2H, ArH), 6.86 (s, 2H, ArH), 3.19 (t, 2H, CH_2O), 2.51 (s, 3H, Me), 2.29 (s, 3H, Me), 2.22 (s, 3H, Me), 2.01 (s, 6H, Me), 0.8-1.4 (m, 39H, 烷基)。

实施例 3

二氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁[II]配合物 (E) 的制备



(E)

在惰性气氛中, 将 5g 的上述二亚胺 (D) 在 20ml 二氯甲烷中的溶液加入到 30ml 二氯甲烷中的 788mg FeCl_2 中。将该混合物搅拌 16 小时。将溶液过滤, 在真空中除去溶剂。所得蓝绿色产物用戊烷洗涤, 通过过滤分离, 在真空中干燥。获得 5g (86%) 的铁配合物 E。

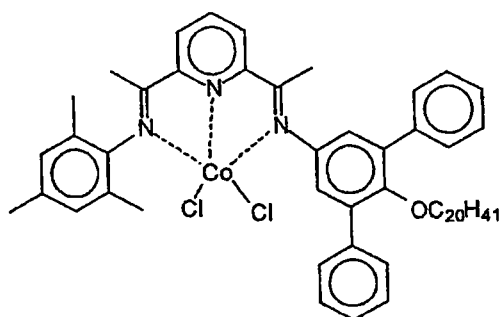
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 宽信号, 选择数据) δ 81.4

(1H, Py- H_m), 80.5 (1H, Py- H_m), 21.1 (3H, Me), 17.3 (6H, Me), 16.0 (2H, ArH), 0.21 (3H, Me), -13.8 (2H, ArH), -30.4 (3H, Me)。

在 20°C 下, 它在甲苯或苯- D_6 中的溶解度估计为大约 50mg/ml。

实施例 4

二氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合钴[II]配合物 (F) 的制备



(F)

在惰性气氛中，将 1.44g (1.79mmol) 的二亚胺 D(Mes/Sol 20) 在 10ml 二氯甲烷中的溶液加入到 10ml 二氯甲烷中的 220mg CoCl_2 (1.69mmol) 中。将该混合物搅拌 16 小时。在过滤后，通过在真空中脱除部分溶剂将该溶液浓缩。通过添加 15ml 的戊烷从所形成的溶液 (~5ml) 中沉淀出产物。通过离心分离黄褐色固体，用戊烷洗涤，在真空中干燥。获得 1.25g (79%) 的钴配合物 F。

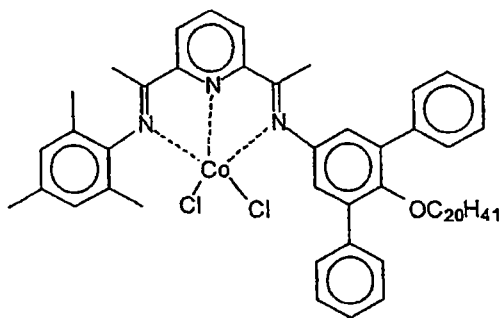
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 宽信号, 选择数据) δ

106.5 (1H, Py- H_m), 105.6 (1H, Py- H_m), 12.8 (1H, Py- H_p),
 11.8 (3H, Me), 3.4 (2H), 2.9 (4H), 0.1 (2H), -0.2 (2H), -
 0.7 (2H), -1.5 (2H), -1.8 (2H), -2.4 (2H), -10.5 (3H,
 Me), -16.6 (6H, Me), -60.9 (2H, ArH).

在 20°C 下，它在甲苯或苯- D_6 中的溶解度估计为大约 50mg/ml。

实施例 4

二氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合钴[II]配合物 (F) 的制备



(F)

在惰性气氛中，将 1.44g (1.79mmol) 的二亚胺 D (Mes/Sol 20) 在 10ml 二氯甲烷中的溶液加入到 10ml 二氯甲烷中的 220mg CoCl_2 (1.69mmol) 中。将该混合物搅拌 16 小时。在过滤后，通过在真空中脱除部分溶剂将该溶液浓缩。通过添加 15ml 的戊烷从所形成的溶液 (~5ml) 中沉淀出产物。通过离心分离黄褐色固体，用戊烷洗涤，在真空中干燥。获得 1.25g (79%) 的钴配合物 F。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 宽信号, 选择数据) δ
 106.5 (1H, Py- H_m), 105.6 (1H, Py- H_m), 12.8 (1H, Py- H_p),
 11.8 (3H, Me), 3.4 (2H), 2.9 (4H), 0.1 (2H), -0.2 (2H), -
 0.7 (2H), -1.5 (2H), -1.8 (2H), -2.4 (2H), -10.5 (3H,
 Me), -16.6 (6H, Me), -60.9 (2H, ArH).

在 20°C 下，它在甲苯或苯- D_6 中的溶解度估计为大约 50mg/ml。

实施例 5

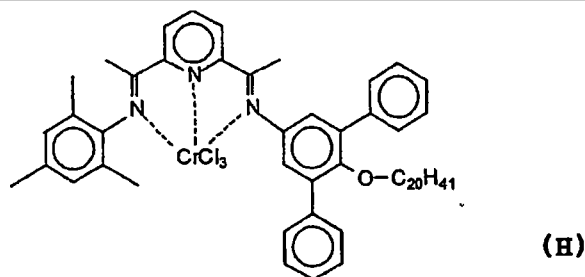
三氯·四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸根·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合钴(II)(G)的制备

在惰性气氛中，将 313mg (0.353mmol) 的四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠 (ABCR GmbH & Co, Karlsruhe, 德国) 加入到 330mg (0.353mmol) 钴配合物 F 在 20ml 甲苯中的溶液中。将该溶液在室温下搅拌 1 小时。在通过离心除去沉淀物之后，在真空中脱除溶剂。所形成的油用戊烷洗涤三次。在真空中干燥后，分离了浅黄色固体状产物 (560mg, 90%)。

在 20°C 下，它在甲苯或苯- D_6 中的溶解度估计为大约 10mg/ml。

实施例 6

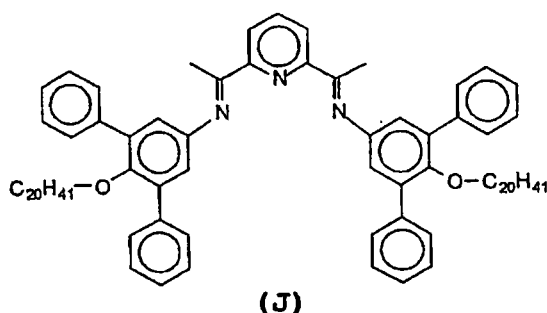
三氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铬[III]配合物(H)的制备



在惰性气氛中，将 439mg (0.54mmol) 的二亚胺 D 在 10ml 二氯甲烷中的溶液加入到 10ml 二氯甲烷中的 195 mg(0.52mmol) 氯化铬 [III] 四氢吡喃配合物 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 中。将该混合物搅拌 4 小时。将该溶液过滤。通过在真空中除去溶剂将该溶液浓缩 (5ml)。添加戊烷 (20ml)。所得绿色产物用戊烷洗涤，在真空中干燥。获得 0.4g (80%) 的铬配合物 H。

在 20℃ 下，它在甲苯或苯- D_6 中的溶解度估计为大约 1mg/ml。

2,6-双[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶(J)
的制备



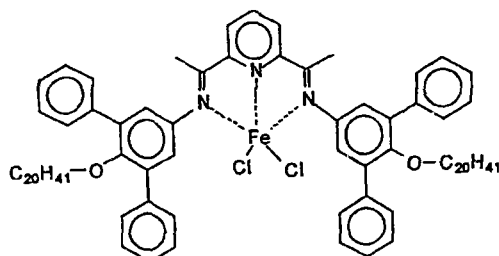
将二乙酰基吡啶 (1.43g, 8.77mmol) 和 4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯胺 (9.5g, 17.53mmol) 溶于 400ml 的甲苯中。向该溶液添加 4Å 分子筛。在静置 1 周后，添加另外的 4Å 分子筛，再将该混合物过滤。在真空中除去大多数的溶剂。在静置时，形成了红色沉淀物。产物 J 被分离 (5.52g, 51%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.35 (d, 2H, Py- H_m), 7.88 (t, 1H, Py- H_p), 7.66 (d, 8H, ArH), 7.3-7.5 (m, 12H, ArH), 6.86 (s, 4H, ArH), 3.19 (t, 4H, CH_2O), 2.50 (s, 6H, Me), 0.8-1.4 (m, 39H, 烷基)。

实施例 7

二氯·2,6-双[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]

吡啶合铁[II]配合物 (K) 的制备



(K)

在惰性气氛中，将 4g (3.3mmol) 的二亚胺 J 在 20ml 二氯甲烷中的溶液加入到 20ml 二氯甲烷中的 419mg (3.3mmol) FeCl_2 中。将该混合物搅拌 48 小时。将该紫蓝色溶液过滤。在真空中除去溶剂。所得深色油状产物用戊烷洗涤，在真空中干燥。获得 3.5g (79%) 的铁配合物 K。

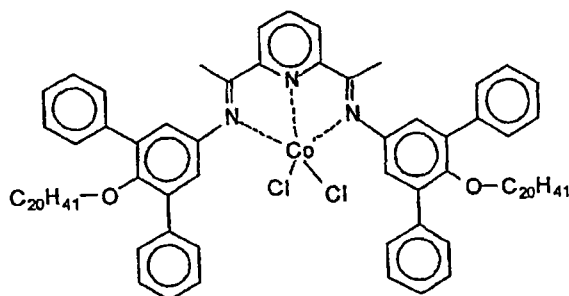
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 宽信号, 选择数据) δ 70.5 (2H, Py- H_m), -13.4 (4H, ArH), -26.2 (6H, Me)。

在 20°C 下，它在甲苯或苯- D_6 中的溶解度估计为大约 100mg/ml。

实施例 8

二氯·2,6-双[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]

吡啶合钴[II]配合物 (L) 的制备



(L)

在惰性气氛中，将 40mg (33 μmol) 的二亚胺 J 在 2ml 二氯甲烷中

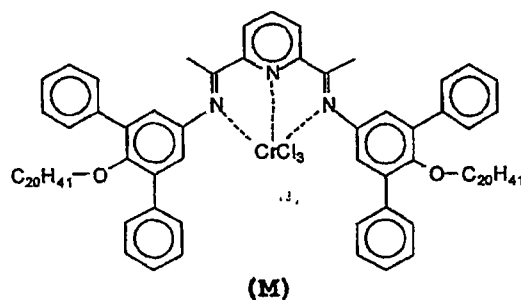
的溶液加入到 4mg CoCl_2 中。将该混合物搅拌 5 小时。将该溶液过滤。在真空中除去溶剂。产物用戊烷洗涤，在真空中干燥。获得 25mg 的钴配合物 L。

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 宽信号, 选择数据) δ 103 (2H, Py-H_m), -10 (6H, Me), -50 (4H, ArH)。

在 20°C 下, 它在甲苯或苯- D_6 中的溶解度估计为大约 100mg/ml。

实施例 9

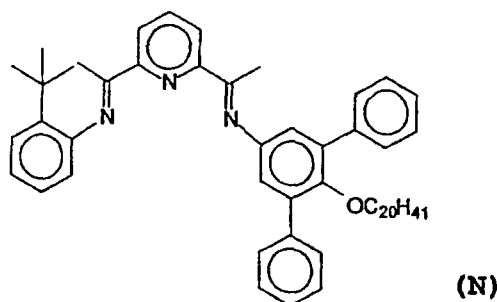
三氯·2,6-双[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铬[III]配合物 (M) 的制备



在惰性气氛中, 将 0.84g (0.92mmol) 的二亚胺 J 在 10ml 二氯甲烷中的溶液加入到 10ml 二氯甲烷中的 0.25g (0.66mmol) $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 中。将该混合物搅拌 4 小时。将该溶液过滤。通过在真空中除去溶剂将该溶液浓缩 (5ml)。添加戊烷 (20ml)。所得绿色产物用戊烷洗涤, 在真空中干燥。获得 0.6g (84%) 的铬配合物 M。

在 20°C 下, 它在甲苯或苯- D_6 中的溶解度估计为大约 50mg/ml。

2-[1-(2-叔丁基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶 (N) 的制备

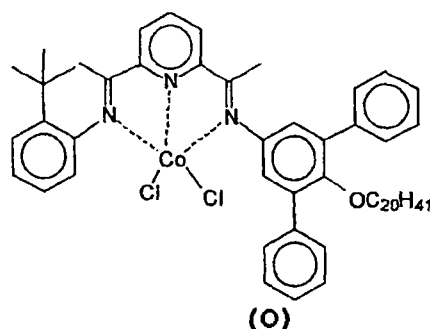


将根据 WO 02/28805 中公开的方法制备的 2-[1-(2-叔丁基苯基亚氨基)乙基]-6-乙酰基吡啶 (487mg, 1.65mmol) 和 4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯胺 (900mg, 1.65mmol) 溶解于 50ml 甲苯中。向该溶液添加 4Å 分子筛。在静置 1 天后, 将该混合物过滤。在真空中脱除溶剂。残留物从乙醇中结晶出来。产物 N 作为黄色固体分离 (600mg, 0.73mmol, 44%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.38 (dd, 2H, Py-H_m), 7.90 (t, 1H, Py-H_p), 6.5-7.7 (m, 16H, ArH), 3.21 (t, 2H, CH₂O), 2.52 (s, 3H, Me), 2.40 (s, 3H, Me), 1.37 (s, 9H, t-Bu), 0.8-1.35 (m, 39H, 烷基)。

实施例 10

氯·2-[1-(2-叔丁基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合钴 [II] 配合物 (0) 的制备



在惰性气氛中, 将 300mg (0.365mmol) 的二亚胺 N 在 10ml 二氯甲烷中的溶液加入到 5ml 二氯甲烷中的 40mg CoCl_2 (0.308mmol) 中。将该混合物搅拌 16 小时。在过滤后, 通过在真空中脱除部分溶剂将该溶液浓缩。在将 10ml 的戊烷加入到所形成的溶液 (~2ml) 中之后, 产物形成了胶冻。通过离心分离黄褐色固体, 用戊烷洗涤, 在真空中干燥。获得 234mg (80%) 的钴配合物 0。

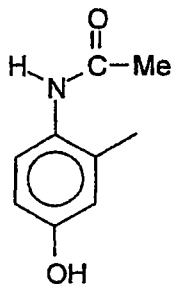
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 宽信号, 选择数据) δ 113 (1H, Py-H_m), 112 (1H, Py-H_m), 18 (1H, Py-H_p), -10.8 (9H, t-Bu), -56.0 (2H, ArH), -85.6

(IH, ArH)。

在 20℃ 下，它在甲苯或苯-D₆ 中的溶解度估计为大约 50mg/ml。

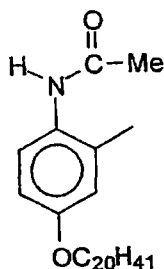
实施例 11 (对比)

4-羟基-2-甲基-N-乙酰苯胺的制备



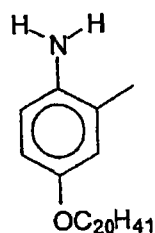
将 5.0g (40.6mmol) 4-羟基-2-甲基苯胺溶解在 120ml 乙醇中，获得了浑浊的浅橙色悬浮液。向该搅拌混合物滴加 4.0ml (4.3g, 42.3mmol) 醋酸酐，引起该悬浮液溶解。将该溶液搅拌过夜。随后在减压和 80℃ 下除去所有挥发物，再用 100ml 水快速洗涤，然后在真空下干燥。回收了 3.85g (58%收率) 的浅棕色固体。

4-二十烷氧基-2-甲基苯胺的制备



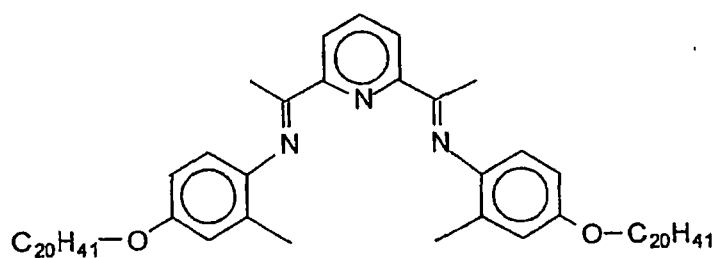
将 1.51g (9.1mmol) 4-羟基-2-甲基-N-乙酰苯胺溶于 100ml 丙酮中。向该溶液添加 6.54g (45mmol, 5eq.) 碳酸钾，再强烈搅拌所形成的悬浮液。向该悬浮液添加 3.65g (10.1mmol) 1-溴二十烷，然后将反应混合物加热到回流，并保持 22 小时。在冷却到室温之后，添加 500ml 的去离子水，再强烈搅拌该溶液。将该悬浮液在真空下过滤，所形成的白色固体在真空和 75℃ 下干燥过夜。回收 3.72g 的产品 (白色粉末) (92% 收率)。

4-二十烷氧基-2-甲基苯胺的制备



于 18.3g (0.45mol) 氢氧化钠在 30ml 水和 40ml 乙醇中的溶液中，将 9.22g (0.02mol) 的 4-二十烷氧基-2-甲基-N-乙酰苯胺制成淤浆。在搅拌下，将它加热到回流，并保持回流 40 小时。将所形成的双相液体体系冷却，倾倒入 500ml 碎冰上，再搅拌。将白色固体产物过滤，用 2 × 25ml 去离子水洗涤，获得了产品，该产品在真空烘箱内干燥 (5.4g, 67% 收率)。

2,6-双[1-(4-二十烷氧基-2-甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶的制备



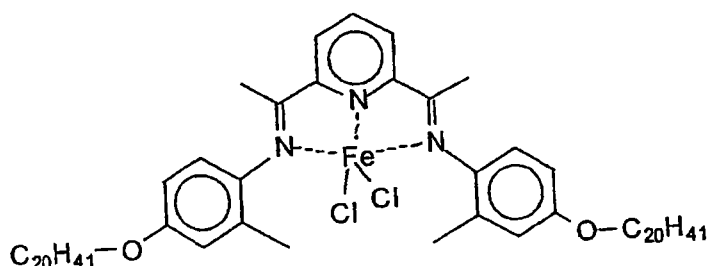
在搅拌下，让 10.0g (25mmol) 4-二十烷氧基-2-甲基苯胺与 2.3g (14mmol) 2,6-二乙酰基吡啶在 29g 4Å 分子筛的存在下在 250ml 的回流甲苯中反应 20 小时。随后，趁热将该混合物过滤，并在减压下从残留物中脱除挥发物。然后用热乙醇 (300ml) 洗涤，获得了黄色固体，在真空烘箱内干燥 (9.1g, 69% 收率)。

¹H-NMR (CDCl₃ 在加热溶解后) δ 8.37

(d, 2H, Py-H_m), 7.86 (t, 1H, Py-H_p), 6.82 (d, 2H, ArH),
6.75 (dd, 2H, ArH), 6.61 (d, 2H, ArH), 3.95 (t, 4H,
CH₂O), 2.36 (s, 6H, Me), 2.12 (s, 6H, Me), 1.78 (m, 4H),
1.0-1.6 (m, 68H), 0.88 (t, 6H, Me).

氯·2,6-双[1-(4-二十烷氧基-2-甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁

[II] 配合物的制备



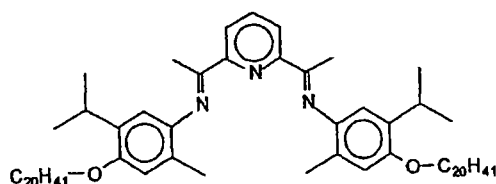
在干燥箱内，在搅拌下，让 110mg (0.12mmol) 2,6-双[1-(4-二十烷氧基-2-甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶与 35mg (0.28mmol) FeCl_2 在 10ml 二氯甲烷中在环境温度下反应 16 小时。将所形成的绿色悬浮液离心，滗析掉上清液。然后在减压下除去挥发物，获得了绿色粉末(54mg, 42%收率)。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 宽信号, 选择数据) δ 78.2 (2H, Py- H_m), 39 和 31 (1H, Py- H_p), 19.5 和 16.8 (6H, MeAr), 40.9 和 41.2 (2H, ArH), -22.7 和 -26.1 (6H, Me)。

在 20 $^\circ\text{C}$ 下，它在甲苯或苯- D_6 中的溶解度估计为 <1mg/ml。

实施例 12

2,6-双[1-(2-甲基-4-二十烷氧基-5-异丙基苯基亚氨基)乙基]吡啶的制备



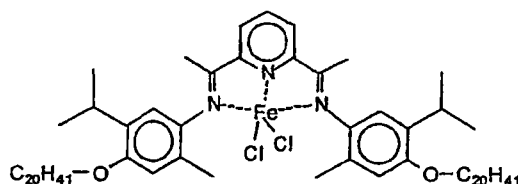
与上述 2,6-双[1-(4-二十烷氧基-2-甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶的制备类似，通过 2-甲基-4-二十烷氧基-5-异丙基苯胺与 2,6-二乙酰基吡啶在 4Å 分子筛的存在下在回流甲苯中缩合 20 小时来制备标题化合物。

为此，与上述 4-二十烷氧基-2-甲基苯胺的制备类似，通过氨基的乙酰化，随后通过与 1-溴二十烷反应将羟基烷基化，最终通过脱除酰胺官能团的乙酰基，将 2-甲基-4-羟基-5-异丙基苯胺（购自 Specs, Delftechpark 30, 2628XH Delft, 荷兰）转化为 2-甲基-4-二十烷氧基-5-异丙基苯胺。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.38 (d, 2H, Py-H_m), 7.85 (t, 1H, Py-H_p), 6.72 (s, 2H, ArH), 6.56 (s, 2H, ArH), 3.95 (t, 4H, CH₂O), 3.15 (m, 2H, CH), 2.36 (s, 6H, Me), 2.11 (s, 6H, Me), 1.78 (m, 4H), 1.2-1.6 (m), 1.2 (d, Me), 0.88 (t, 6H, Me).

二氯·2,6-双[1-(2-甲基-4-二十烷氧基-5-异丙基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁(II)的制备

乙基]吡啶合铁(II)的制备



在二氯甲烷中由 2,6-双[1-(2-甲基-4-二十烷氧基-5-异丙基苯基亚氨基)乙基]吡啶和 FeCl_2 制备铁配合物。

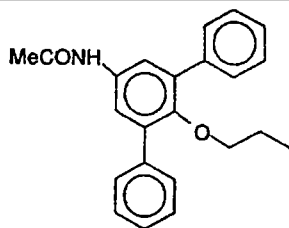
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 宽信号, 选择数据) δ 75.9 (2H, Py-H_m), 42.0 和 41.2 (1H, Py-H_p), 21.3 和 20.2 (6H, MeAr), -12.4 和 -20.9, (2H, ArH), -26.0 (6H, Me)。

在除去 CD_2Cl_2 之后，将该产品溶于 C_6D_6 中： $^1\text{H-NMR}$ (极宽信号, 选择数据) δ 65 (Py-H_m), 23 (MeAr), -37 (Me)。

在 20°C 下，它在甲苯或苯- D_6 中的溶解度估计为大约 10mg/ml。

实施例 13 (对比)

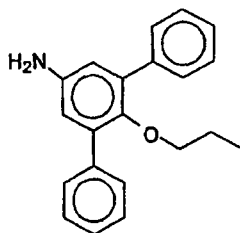
4-丙氧基-3,5-二苯基-N-乙酰苯胺的制备



将 4-羟基-3,5-二苯基-N-乙酰苯胺 (3.45g), 1-溴丙烷 (1.4g) 和 4.8g 碳酸钾的混合物在丙酮 (50ml) 中回流 16 小时。将该反应混合物倒入水中。通过过滤分离产物, 用水洗涤, 再干燥。获得 3.8g 的 4-丙氧基-3,5-二苯基-N-乙酰苯胺。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.1-7.7 (m, ArH) 3.10 (t, 2H, CH_2O), 2.14 (s, Me), 1.16 (m, 2H, CH_2), 0.49 (t, 3H, Me)。

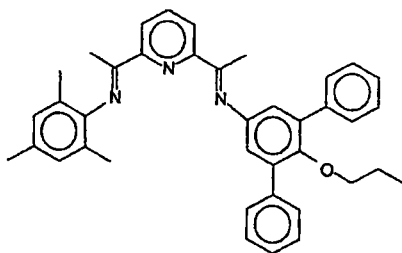
4-丙氧基-3,5-二苯基苯胺的制备



向 4-丙氧基-3,5-二苯基-N-乙酰苯胺 (3.8g) 添加 30ml H_2O 和 40ml 乙醇中的 22.5g NaOH。将所得混合物回流 16 小时。将反应混合物倾倒入冰上。在用水洗后分离出油状产物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.3-7.7 (m, 10H, ArH), 6.68 (s, 2H, ArH), 3.61 (br s, 2H, NH_2), 3.06 (t, 2H, CH_2O), 1.13 (m, 2H, CH_2), 0.48 (t, 3H, Me)。

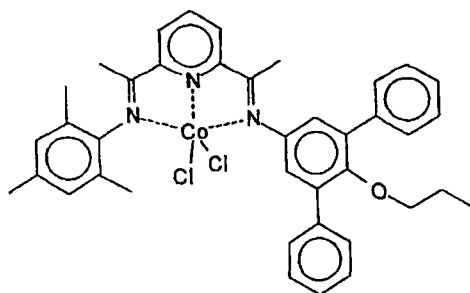
2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-丙氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶的制备



将 2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-乙酰基吡啶 (387mg, 1.38mmol) 和 4-丙氧基-3,5-二苯基苯胺 (440mg, 1.45mmol) 溶于 50ml 的甲苯中。向该溶液添加 4Å 分子筛。静置 1 天后, 将该混合物过滤。在真空中脱除溶剂。残留物从冷乙醇中结晶出来。分离出黄色糖浆状产品 (700mg), 并且原样使用。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.45 (d, 1H, Py- H_m), 8.37 (d, 1H, Py- H_m), 7.89 (t, 1H, Py- H_p), 7.68 (d, 4H, ArH), 7.1-7.5 (m, 16H, ArH), 6.90 (s, 2H, ArH), 6.87 (s, 2H, ArH), 3.17 (t, 2H, CH_2O), 2.52 (s, 3H, Me), 2.30 (s, 3H, Me), 2.23 (s, 3H, Me), 2.02 (s, 6H, Me), 1.20 (m, 2H, CH_2), 0.54 (t, 3H, Me).

氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-丙氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合钴[II]配合物的制备



在惰性气氛中, 将 675mg 二亚胺在 20ml 二氯甲烷中的溶液加入到 10ml 二氯甲烷中的 140mg CoCl_2 中。将该混合物搅拌 16 小时。将该溶液过滤, 在真空中脱除溶剂。所形成的褐色产品用戊烷洗涤, 通过过滤分离, 在真空中干燥。获得了 700mg 的钴配合物。

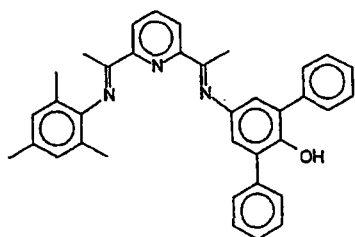
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 宽信号, 选择数据) δ 103.0 (1H, Py- H_m), 98.5 (1H, Py- H_m), -18.1 (6H, ArMe), -62.8 (2H, ArH)

在 20°C 下, 它在甲苯或苯- D_6 中的溶解度估计为 <1mg/ml。

实施例 14 (对比)

2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-羟基-3,5-二

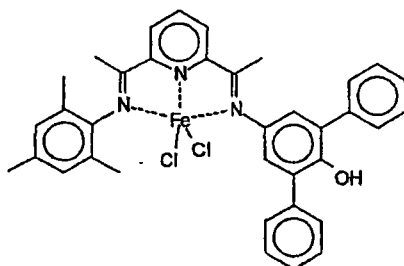
苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶的制备



与上述 2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-丙氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶的制备类似,使用 4Å 分子筛,通过 4-羟基-3,5-二苯基苯胺与根据 WO 02/28805 中公开的方法制备的 2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-乙酰基吡啶在甲苯中的缩合来制备标题化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ 8.43 (d, 1H, Py- H_m), 8.35 (d, 1H, Py- H_m), 7.90 (t, 1H, Py- H_p), 7.62 (d, 4H, ArH), 7.50 (t, 4H, ArH), 7.42 (m, 2H, ArH), 6.89 (s, 2H, ArH), 6.83 (s, 2H, ArH), 2.52 (s, 3H, Me), 2.28 (s, 3H, Me), 2.21 (s, 3H, Me), 1.98 (s, 6H, Me).

二氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-羟基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁[III]的制备



在二氯甲烷中由 2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-羟基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶和 FeCl_2 制备铁配合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 宽信号, 选择数据) δ 82.6 (1H, Py- H_m), 82.3 (1H, Py- H_m), 21.0 (3H, Me), 18.5 (6H, Me), -4.0 (3H, Me), -18

(2H, ArH), -31.3 (3H, Ar)。

在 20°C 下, 它在甲苯或苯- D_6 中的溶解度估计为 $<1\text{mg/ml}$ 。

助催化剂

在以下二聚或低聚实验中使用的第一助催化剂化合物是从德国 Karlsruhe 的 ABCR GmbH & Co 购买的四[3, 5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠 (NaBArF), 并原样用于通过如上所述的单独制备或通过刚好在添加烷基铝或铝氧烷之前的就地制备将可溶性过渡金属吡啶-二亚胺催化剂前体转化为阳离子过渡金属催化剂配合物。

在以下实验中使用的第二或唯一应用的助催化剂选自以下这些:

改性甲基铝氧烷 (MMAO), 其中大约 25% 的甲基被异丁基置换。庚烷中的 MMAO-3A ($[\text{Al}]=6.42\text{wt}\%$), 购自荷兰 Amersfoort 的 AKZO-NOBEL Chemicals B.V.;

甲苯中的甲基铝氧烷 (MAO), 以 Eurecen AL 5100/10T 的商品名由德国 Bergkamen 的 Witco GmbH 供应 (批号: B7683; $[\text{Al}]=4.88\text{wt}\%$, $\text{TMA}=35.7\text{wt}\%$ (计算), 分子量 $=900\text{g/mol}$ 和 $[\text{Al}]=4.97\text{wt}\%$); 和

三甲基甲硅烷基甲基锂, $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$, 1.0M 戊烷溶液, 出自 Aldrich。

实施例 15-23

用于在间歇式高压釜中的 (共) 低聚的催化剂体系制备

在 Braun MB 200-G 干燥箱内, 在有或没有大约等摩尔量的四[3, 5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠 (NaBArF) 的情况下将过渡金属配合物 氯·2-[1-(2, 4, 6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3, 5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁 [II] 配合物, 三氯·2, 6-双[1-(4-二十烷氧基-3, 5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铬 [III] 或二氯·2, 6-双[1-(4-二十烷氧基-3, 5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁 [II] (通常大约 $22.5\mu\text{mol}$) (参见表 1) 投入到玻璃瓶内, 用隔膜密封。添加甲苯 (通常大约 10ml)。这些溶液的一部分用于低聚反应。

在 0.5L 间歇式高压釜中的乙烯（共）低聚

在安装了用加热/冷却浴冷却的夹套（出自 Julabo, 型号 no. ATS-2）以及涡轮机/气体搅拌器和挡板的 0.5L 钢制高压釜内进行低聚实验。

为了从反应器中除去痕量的水，在 <10Pa 和 70℃ 的条件下抽空过夜。通过引入 250ml 甲苯, MAO (0.3g 溶液), 随后在 70℃ 和 0.4-0.5MPa 的氮气压力下搅拌 30 分钟来清洗该反应器。通过在高压釜基座处的龙头排放反应器内容物。将反应器抽空至 0.4kPa, 装载大约 125ml 1-丁烯和/或 1-戊烯和/或甲苯（参见表 1），加热至 40℃, 用乙烯加压至表 1 所示的压力。

在搅拌的同时，借助甲苯将一定量的 MAO-溶液（参见表 1）加入到反应器中（总注射容积是 12ml: 注入用甲苯稀释至 4ml 的 MAO 溶液, 注射器系统用 4ml 甲苯冲洗 2 次），继续在 800rpm 下搅拌 30 分钟。

借助甲苯使用注射系统将如上所述制备的 0.20 μ mol 催化剂体系引入到搅拌反应器中（总注射体积为 12ml: 注入用甲苯稀释至 4ml 的催化剂溶液, 注射器系统用 4ml 甲苯冲洗 2 次）。反应器的初始载量为大约 150ml 的 α -烯烃和/或甲苯。

催化剂体系的添加导致放热（一般大约 5℃），这通常在 1 分钟内达到最大值，随后建立表 1 所示的温度和压力。

在消耗所需体积的乙烯之后，通过快速排空乙烯，使用高压釜基座处的龙头将该产物混合物滗析到收集瓶内来停止低聚。该混合物暴露于空气导致催化剂的快速钝化。

在将作为内标的正己基苯（0.5 - 3.5g）加入到粗产物中之后，通过气相色谱法测定 C₄-C₃₀ 烯烃的量和 C₆、C₁₀ 和 C₁₂ 烯烃的纯度。如在 W0 01/58874 中所详细说明的，通过回归分析由 C₆-C₂₈ 烯烃的量测定 Schulz-Flory K-系数和它的标准误差。由 Schulz-Flory K-系数计算 C₄-C₁₀₀ 烯烃的总量以补偿损失，尤其在产品分离过程中的挥发性 1-丁烯。表 1 中报告了实验数据。

在使用铬催化剂的情况下，采用类似装备的 1L 钢制高压釜，在

(共)低聚或(共)聚合反应开始时装载(与上述用于0.5L高压釜的程序相似)300ml的甲苯,MAO溶液和正己基苯(作为内标),随后保持在表1所述的条件下。

在消耗所需量的乙烯之后,将反应器快速冷却到室温,以便将挥发性产品(尤其丁烯类)的蒸发减到最少。通过快速排空乙烯和使用高压釜基座处的龙头将产品混合物滗析到收集瓶内来停止反应。该混合物与空气接触导致催化剂快速钝化。因为与乙烯的反应在内标(正己基苯)的存在下进行和在分离之后立即用上述气相色谱法(GC)分析产品,所以能够建立更可靠的挥发性丁烯含量,不必使用高级烯烃的回归分析(一种能够在烯烃的Schulz-Flory分布的情况下使用的方法)。

以下表1提供了实验数据。

表 1: 使用可溶性 2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁 [II] 催化剂体系 (0.20 μmol Fe [II]) 或类似可溶性过渡金属催化剂体系的在 0.5L 高压釜内的乙烯 (共) 低聚。

实施例号 (*=对比例)	助催化剂		工艺条件		生产率			分布				A0 选择性			
	NaBARF μmol (eq)	MAO μmol (eq)	温度 °C	压力 巴 (绝对)	产量 (g) C ₁₋₁₀₀	[A0] wt%	最终 TON (TON/Al) mol C ₇ /mol M	K 系数 (标准误差)	1-C ₆ wt%	1-C ₁₀ wt%	1-C ₁₂ wt%	偶数: (0.04)	奇数: (0.03)	偶数: (0.04)	奇数: (0.03)
实施例 15*	0 (0)	305 (1502)	70	16	53.7	31.1	9.4*E+06 (6300)	0.67 (0.01)	99.5	98.4	97.8				
实施例 16	0.211 (1.06)	303 (1515)	70	16	52.4	30.9	9.3*E+06 (6200)	0.68 (0.01)	99.6	98.5	98.0				
实施例 17	0.201 (1.05)	195 (970)	70	16	18.0	12.8	3.2*E+06 (3300)	0.67 (0.01)	99.8	99.4	99.1				
实施例 18 a)	0 (0)	1200 (621)	70	13	45.8 (包括 PB=70mg)	16	0.90*E+06	b)	30.4 b)	b)					
实施例 19 a)	2.12 (1.06)	1210 (605)	70	16	19.9 (包括 PB=3.3g)	7	0.36*E+06	c)	50.6 c)	c)					
实施例 20*仅乙烯	0 (0)	(2100)	50	7	103.2	46	12.5*E+06	0.73 (0.03)	98.8 d)	96.8 d)	95.9 d)				
实施例 21 e)	0 (0)	(2000)	50	7	偶数: 80.2 奇数: 51.9	68	12.7*E+06	偶数: 0.68 (0.04) 奇数: 0.66 (0.03)	97.7 f) 66.0 g)	92.0 f) g)	90.6 f) g)				
实施例 22 h)	0 (0)	(2000)	50	7	106.8	67	12.4*E+06	0.71 (0.05)	90.0 i)	85.0 i)	85.0 i)				
实施例 23 j)	0 (0)	(2400)	50	7	33.2	80	3.5*E+06	0.15 (0.16)	39.0 k)	16.8 k)	n.d.				

- a) 在初始装有 300ml 甲苯、MAO 和正己基苯 (ISTD) 的 1L 高压釜内使用 2.0 μmol 的三氯·2,6-双[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铬[III]的乙烯低聚。
- b) 大部分二聚: 丁烯类=92.8wt% (由 1-丁烯=97.5wt%, 反式 2-丁烯=1.5wt%和顺式 2-丁烯=1.1wt%组成); 己烯类=7.0wt% (由 1-己烯=30.4wt%, 3-甲基-1-戊烯=1.4wt%, 2-乙基-1-丁烯=64.2wt%和内己烯类=3.4wt%组成); 癸烯类<0.1wt%和聚乙烯 (PE) <0.2wt% (基于包括聚乙烯的总产品)。
- c) 大部分二聚: 丁烯类=70.5wt% (由 1-丁烯=97.7wt%, 反式 2-丁烯=1.4wt%和顺式 2-丁烯=1.0wt%组成); 己烯类=9.0wt% (由 1-己烯=50.6wt%, 3-甲基-1-戊烯=0.9wt%, 2-乙基-1-丁烯=46.0wt%和内己烯类=2.6wt%组成), 癸烯类=1.1wt%和聚乙烯 (PE) =16.4wt% (基于包括聚乙烯的总产品)。
- d) 己烯类: 1-己烯=98.8wt%, 3-甲基-1-戊烯=0.9wt%, 2-乙基-1-丁烯=0.1wt%和内己烯类=0.2wt%; 支化 C_{10} =2.9wt%, 内 C_{10} =0.3wt%, 支化 C_{12} =3.9wt%和内 C_{12} =0.1wt%。
- e) 使用 150ml 的 1.04v/v 比率的 1-戊烯/甲苯(代替甲苯)和 30 μmol 的二氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁[II]的 1-戊烯和乙烯的共低聚。
- f) 己烯类: 1-己烯=97.7wt%, 3-甲基-1-戊烯=1.6wt%, 2-乙基-1-丁烯=0.2wt%和内己烯类=0.4wt%; 支化 C_{10} =6.8wt%, 内 C_{10} =1.3wt%, 支化 C_{12} =8.5wt%和内 C_{12} =0.9wt%。
- g) 庚烯类: 1-庚烯=66.0wt%, 3-甲基-1-己烯=29.2wt%和 2-乙基-1-戊烯=3.8wt%, 内庚烯类=1.1wt%; 1-壬烯=56.8wt%, 1-十一碳烯=61.6wt%和 1-十三碳烯=58.8wt%。
- h) 使用 150ml 的 0.79v/v 比率的 1-丁烯/甲苯(代替甲苯)和 30 μmol 的二氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁[II]的 1-丁烯和乙烯的共低聚。
- i) 己烯类: 1-己烯=90.0wt%, 3-甲基-1-戊烯=8.3wt%, 2-乙基-1-丁烯=0.2wt%和内己烯类=1.3wt%; 支化 C_{10} =12.8wt%, 内 C_{10} =2.2wt%, 支化 C_{12} =14.1wt%和内 C_{12} =0.9wt%。
- j) 使用 150ml 的 6.67v/v 比率的 1-丁烯/甲苯(代替甲苯)和 34 μmol 的二氯·2,6-双[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁[II]的 1-丁烯和乙烯的共低聚。
- k) 己烯类: 1-己烯=39.0wt%, 3-甲基-1-戊烯=3.3wt%, 2-乙基-1-丁烯=36.2wt%和内己烯类=19.0wt%; 支化 C_{10} =77.0wt%和内 C_{10} =6.2wt%。

在用过渡金属配合物阳离子产生化合物例如四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠(NaBArF)替换少量的(基于过渡金属摩尔数的大约1.05当量,或者大约0.21 μmol)的MAO助催化剂(通常以大约300 μmol 的量存在)时,对线形 α -烯烃的选择性(由各个 C_6 、 C_{10} 和 C_{12} 级分的1- C_6^- , 1- C_{10}^- 和1- C_{12}^- wt%确定)至少等同于不用NaBArF进行的实验(参见实施例15-17)。

在添加NaBArF时,以总烯烃产量为基准计的对线形 α -烯烃的选择性至少与不添加NaBArF的实验的该选择性保持相同,这可以从 C_4 - C_{100} 低聚物的产量和转化率(TON=每mol Fe转化的乙烯的摩尔数)得知(参见实施例15和16)。

用和不用NaBArF的实验的Schulz-Flory K-系数及其标准误差保持相同。标准误差(如WO 01/58874所述的,它是偏离真Schulz-Flory分布的衡量标准)是非常低的,表明在任何一种情况下没有形成重质烯烃(C_{30} - C_{100})尾馏分。

还可以看出,使用减少量的MAO助催化剂与NaBArF没有不利影响催化剂对线形 α -烯烃的选择性(参见实施例15-17)。

可溶性过渡金属催化剂前体的另一个优点是,通过使用过渡金属配合物阳离子产生化合物,例如NaBArF,可以容易地使用将烷基或氢负离子基团转移到MAO或MMAO上的替代化合物,例如本领域技术人员已知的任何适合的化合物,例如RLi, $R_2\text{Zn}$ 或 $R_3\text{Al}$ 。

在存在或不存在NaBArF的情况下使用可溶性Cr[III]催化剂的乙烯低聚和/或聚合也在表1中总结(实施例18和19)。注意,在没有NaBArF的情况下,可溶性铬配合物导致了大量的二聚体形成(1-丁烯>总产品的90wt%),其转化率(TON)比类似Fe[II]催化剂低大约一个数量级。己烯类中的1-己烯含量是低的(30.4wt%);主要产物是2-乙基-1-丁烯。还形成了少量(70mg)的聚乙烯(PE)(在两个重复实验中,PE的量分别是31和91mg,而二聚体的相对量保持恒定)。

在1当量的NaBArF的存在下,相同的Cr[III]配合物以稍低的TON导致了大量二聚体形成(1-丁烯是总产物的69wt%)。己烯类的1-己

烯含量是更高的(50.6wt%);主要副产物也是2-乙基-1-丁烯。此外,形成了大量(3.3g;16.4wt%)的高分子量聚乙烯(PE)。PE的差示扫描量热法(DSC)显示了127°C的熔点。在重复该实验时,该产品含有较少(12.4wt%)的高分子量聚合物(DSC熔点=129°C)。

表1总结了 α -烯烃例如1-戊烯和1-丁烯和乙烯使用可溶性Fe[II]催化剂在有或无NaBARF的情况下的共低聚(实施例20-23)。在实施例21中,产品的39wt%由奇数烯烃组成,这表明1-戊烯在所使用的条件下共低聚。

在使用对称可溶性Fe[II]催化剂K(实施例23),具有低K-系数的催化剂(低传播)时,令人惊奇的是,产品谱不同于催化剂E的产品谱。与包括铁配合物E的催化剂体系相反,当使用包括对称铁配合物K的催化剂体系时,相对大量的1-丁烯以1,2-插入方式插入到铁-乙基中,据信导致了2-乙基-1-丁烯形成。

实施例 24 - 31

用于在间歇式高压釜中的二聚的催化剂体系制备

在Braun MB 200-G干燥箱内,在有或没有大约等摩尔量的四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠(NaBARF)(通常大约50 μ mol-参见表2)的情况下将氯·四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸根·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合钴[II],二氯·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合钴[II]配合物或二氯·2-[1-(2-叔丁基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合钴[II]配合物投入到玻璃瓶内,用隔膜密封。添加甲苯(通常大约10ml)。将所形成的混合物搅拌至少半小时。这些溶液的一部分用于以下二聚实验。

在0.5L间歇式高压釜内的 α -烯烃二聚

在安装了用加热/冷却浴冷却的夹套(出自Julabo,型号no.ATS-2)以及涡轮机/气体搅拌器和挡板的0.5L钢制高压釜内进行二聚

实验。

为了消除痕量的水，反应器保持在氮气压力（0.5MPa）和室温下。在实验之前，通过引入 250ml 甲苯，MAO（0.3g 溶液），随后在 70℃ 和 0.5-0.6MPa 的氮气压力下搅拌 30 分钟来清洗该反应器。通过在高压釜基座处的龙头排放反应器内容物。将反应器抽空至 0.4kPa，并冷却到 20℃。此后，装载大约 120ml 1-丁烯（等级 2.0，Hoek Loos），将反应器加热至 30℃。

在搅拌的同时，然后借助甲苯将 MAO-溶液（最少 210mg）加入到反应器中（注入 MAO 溶液，注射器随后冲洗 2 次，总注射容积是 10ml），继续在 800rpm 下搅拌 60 分钟。

使用注射系统，将所需量（50 μ mol）的催化剂溶液（以上描述了该溶液的制备）引入到搅拌反应器中，此后，注射器用 3-4ml 甲苯冲洗三次（反应器的总含量 150ml）。

催化剂体系的添加导致小的放热（一般 3-8℃），这很容易用恒温浴吸收，使反应器回到初始条件。

在大约 2 小时之后，通过使用高压釜基座处的龙头将该产物混合物滗析到收集瓶内来停止实验。该混合物暴露于空气导致催化剂的快速钝化。

在将作为内标的正己基苯（0.5-3.5g）加入到粗产物中之后，通过气相色谱法测定 C₄、C₈ 和 C₁₂ 烯烃的量和纯度。

在表 2 和以下详细说明中给出了 α -烯烃（主要是 1-丁烯）二聚实验的结果。

有一次，在干燥箱内的搅拌容器内在氮气氛围下在环境温度和压力下的小规模二聚实验中使用 1-戊烯（参见表 2，实施例 30 和实施例 30 的详细说明）。还可以通过用 1 当量的 NaBArF 逐步活化钴阳离子配合物，随后添加 1 当量的三甲基甲硅烷基甲基锂 Me₃SiCH₂Li 代替 MAO 或 MMAO 来就地活化该阳离子钴配合物（通过烷基化）。这证明了该催化剂能够不用 MAO 或 MMAO 活化。

实施例 30 (参见表 2): 1-戊烯用活化阳离子 Co[II]配合物 G 催化的反应

在搅拌容器内, 在惰性气氛 (在干燥箱内) 和环境温度下, 使用 11.3 μmol 阳离子 Co[II] 催化剂 - 通过添加 1 当量的 $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ 代替 MAO 来活化 (烷基化) 的氯·四 [3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸根·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合钴 [II], 将 1-戊烯 (4.6g; 65.7mmol) 二聚成线形顺式和反式 3-癸烯和 4-癸烯的混合物 (2.8wt% 2-丙基-1-庚烯是主要支化杂质)。1-戊烯被转化为大约等量的线形顺式/反式 3-癸烯类和 4-癸烯类 (2.8wt% 2-丙基-1-庚烯是主要支化杂质) 和顺式/反式 2-戊烯。结果在表 2 中总结。

通过 GC 和 NMR 分析产物, 结果在表 2 中给出。

表 2: 使用可溶性 2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合钴 [II] 催化剂体系 (50 μ mol Co [II]) 或类似可溶性过渡金属催化剂体系的在 0.5L 高压釜内的 α -烯烃二聚实验。

实施例号 (**对比例)	助催化剂		工艺条件		生产率			选择性			
	NaBARF μ mol (eq)	MAO μ mol (eq)	温度 °C	压力 巴 (绝对)	产量 C ₈ -C ₃₂ (GC) g	C ₄ ⁻ →C ₈ ⁻ 的转化 率 %	TON (Co) 2*mol C ₈ ⁻ /mol Co	TON (Al) 2*mol mol Al	总 C ₈ ⁻ (C ₈ -C ₃₂) wt%	C ₈ ⁻ / 所有 C ₈ ⁻ , wt%	线形 2+3-C ₈ ⁻ / 所有 C ₈ ⁻ , wt%
实施例 24* (Lit) a)	0	~6500 (~600)	30	-	26.0	19	36000	<50	85	71	-
实施例 25* (Lit) b)	0	10600 (500)	30	-	153	50.2	10500	200	82	70	>20 b)
实施例 26* (Lit) c)	0	26500 (500)	30	-	96.7	39	32000	65	99	97	0.70
实施例 27* d)	0	25018 (502)	30	3.0	15.1	22.4	5300	11	99	92	0.46
实施例 28	48.8 (1.00)	487 (10)	30	3.4	19.5	29.0	7100	710	>99	97	0.96
实施例 29	53.0 (1.04)	1205 (24)	30	3.0	25.7	38.2	9000	380	>99	96	0.97
实施例 30 e)	11.3 (1.0)	e)	20	1	1.2 e)	26 e)	1500 e)	1500 e)	>99 e)	97 e)	e)
实施例 31 f)	48.0 (1.04)	1146 (24)	30	3.0	12.0	17.8	4400	185	99	98	3.24

- a) 根据 B. L. Small, E. J Baralt, A. J. Marcucci, 2001 年的 9 月 18 日的 US 6, 291, 733 B1 使用 10.9 μmol 氯·2,6-双[1-(2-甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁 [II] 配合物和 MMAO。
- b) 根据 B. L. Small, Organometallics 2003, 22, 3178-3183 使用 21.2 μmol 氯·2,6-双[1-(2-甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁 [II] 配合物和 MMAO; 在该情况下, 二聚体/异构体比率用低聚物/异构体比率替代。
- c) 根据 B. L. Small, Organometallics 2003, 22, 3178-3183 使用 51.3 μmol 氯·2,6-双[1-(2-甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶合钴 [III] 配合物和 MMAO。
- d) 在前一个实验中发现, 逐步添加 MAO (1200 - 16000 μmol), 随后添加 17 μmol 可溶性 Co [II] 催化剂前体没有引发二聚; 只有在将 4.6 μmol 的阳离子 Co [II] 催化剂体系 - 氯·四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸根·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合钴 [II] 加入到该体系中之后才开始二聚。
- e) 按小规模, 使用 1-戊烯和通过添加 1 当量的 $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ 代替 MAO 来活化(烷基化)的氯·四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸根·2-[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合钴 [II] (阳离子 Co [II] 配合物)。1-戊烯被转化为大约等量的线形顺式/反式 3-癸烯类和 4-癸烯类 (2.8wt% 2-丙基-1-庚烯是主要支化杂质) 和顺式/反式 2-戊烯。
- f) 使用 48 μmol 的替代的甲苯可溶性 Co [II] 催化剂体系, 由二氯·2-[1-(2-叔丁基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合钴 [II] 配合物 (0) 衍生。

从这些实验可以清楚，在使用可溶性阳离子过渡金属配合物（它们通过添加化学计算量的 NaBArF 逐步活化中性过渡金属配合物，随后用相对少量的 MAO 或 MMAO 活化来形成）时，与单独的 MAO 或 MMAO 活化的过渡金属配合物相比获得了基于铝（MAO）的更高 TON（参见实施例 26 和 28）。可溶性 Co[III] 催化剂具有对二聚体/较高低聚物的选择性，其等同于在文献中描述的不溶性催化剂（参见表 2，实施例 29 和对比例 26）。头接头二聚选择性同样如此，这提供了线形二聚体。应该注意的是，Co[III] 催化剂的对线形二聚体形成的选择性比 Fe[III] 要高得多。

我们已经令人惊奇地发现，与如文献所述通过添加大大过量的 MMAO 而活化的 Co[III] 催化剂相比（参见表 2，实施例 26、28 和 29），使用单独制备或就地制备的可溶性钴[III] 阳离子催化剂相对于双键转移（异构化）来说提高了对二聚体的选择性。

与文献中所述的实施例 26 的 Co[III] 催化剂相比，使用通过就地添加 1 当量的 NaBArF 由二氯·2-[1-(2-叔丁基苯基亚氨基)乙基]-6-[1-(4-二十烷氧基-3,5-二苯基苯基亚氨基)乙基]吡啶合钴[III] 配合物 (0) 获得的可溶性催化剂体系（表 2 和实施例 31），获得了明显更高的对线形二聚体形成的选择性（1-丁烯很少异构化为 2-丁烯）。