



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102307888 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201080006588. 1

(22) 申请日 2010. 02. 03

(30) 优先权数据

61/150, 424 2009. 02. 06 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 08. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/022991 2010. 02. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/091047 EN 2010. 08. 12

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根

(72) 发明人 托马斯·P·克拉克

弗朗西斯·J·蒂莫西

凯文·A·弗拉吉尔

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 陈平

(51) Int. Cl.

C07F 15/02 (2006. 01)

C07F 15/06 (2006. 01)

(续)

(56) 对比文件

US 3391219 A, 1968. 07. 02, 全文.

US 5124465 A, 1992. 06. 23, 说明书第7栏第
5-20行, 第14栏权利要求1.CN 1980873 A, 2007. 06. 13, 权利要求1, 说
明书第28页化合物B.US 2959607 A, 1960. 11. 08, 说明书实施例
1.Claudio Bianchini 等, .Oligomerisation
of ethylene to linear α -olefins
by tetrahedral cobalt(II)

(54) 发明名称

制造烷基铝的方法

(57) 摘要

本发明总体上涉及一种制造三烷基铝化合物
的新方法, 所述三烷基铝化合物中的至少一个烷precursors stabilised by benzo[b]
thiophen-2-yl-substituted (imino)pyridine
ligands. 《Journal of Organometallic
Chemistry》. 2004, 第689卷(第8期), 第
1356-1361页, 尤其是第1357页化合物4.Vernon C. Gibson 等, .Iron complexes
bearing iminopyridine and aminopyridine
ligands as catalysts for atom transfer
radical polymerisation. 《Dalton
Trans.》. 2003, 第2003卷第2824-2830页.Torsten Irrgang 等, .Sterically
Demanding Iminopyridine Ligands. 《European
Journal of Inorganic Chemistry》. 2007, 第
2007卷(第26期), 第4221-4228页, 尤其是第
4222页化合物4、6-7, 第4223页化合物8、10-11.Claudio Bianchini 等, .Selective
Oligomerization of Ethylene to Linear
 α -Olefins by Tetrahedral Cobalt(II)
Complexes with 6-(Organyl)-2-(imino)
pyridyl Ligands: 8201Influence of the Heteroatom in the
Organyl Group on the Catalytic Activity.
《Organometallics》. 2003, 第22卷(第13期),
第2545-2547页.L. Lardicci 等, .Transition
metal-catalyzed displacement reaction
between organometallic compounds and
olefins. II. Role of some nickel complexes
in the homogeneous displacement reaction
between organoaluminum compounds and
 α -olefins. 《J. Am. Chem. Soc.》. 1971,
(续)

审查员 姜平元

权利要求书2页 说明书24页 附图1页

基是衍生自内烯烃或 α -烯烃的伯烷基。该方法
采用异构化/铝氢化催化剂。

[接上页]

(51) Int. Cl.

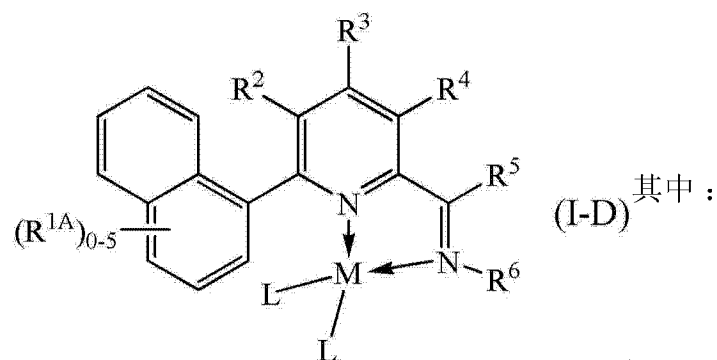
C07F 5/06 (2006.01)

(56) 对比文件

第 93 卷 (第 22 期), 第 5794-5800 页 .

周斌等, . 钴络合物催化的乙烯与三烷基铝
置换反应动力学研究. 《分子催化》. 2002, 第 16
卷 (第 5 期), 第 387-389 页 .

1. 一种式 (I-D) 的异构化 / 铝氢化催化剂：



R^6 独立地是被 1 至 3 个 C_1-C_3 烷基取代的苯基；

R^2, R^3, R^4 和 R^5 中的每个独立地是氢原子或 C_1-C_6 烷基；

每个 L 独立地是卤素，其中每个 L 独立地是被键接至 M 上的单阴离子部分；并且

M 是 Co^{2+} ；

其中有 0 至 5 个 R^{1A} ，并且每个 R^{1A} 独立地是氢原子或 C_1-C_3 烷基。

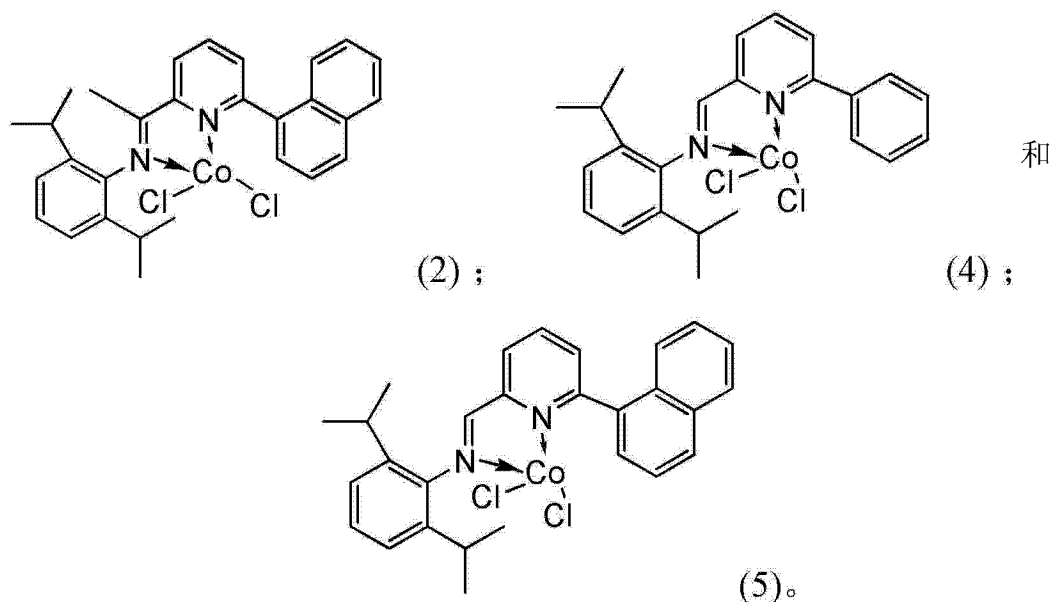
2. 如权利要求 1 所述的异构化 / 铝氢化催化剂，其中 R^2, R^3 和 R^4 中的每个独立地是氢原子或甲基。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的异构化 / 铝氢化催化剂，其中 R^5 是氢原子或甲基。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的异构化 / 铝氢化催化剂，其中 R^6 是 2,6-二 (C_1-C_3 烷基) 苯基。

5. 如权利要求 3 所述的异构化 / 铝氢化催化剂，其中 R^6 是 2,6-二 (C_1-C_3 烷基) 苯基。

6. 一种式 (2)，(4) 和 (5) 中任一个的异构化 / 铝氢化催化剂：



7. 如权利要求 6 所述的异构化 / 铝氢化催化剂，其中所述异构化 / 铝氢化催化剂是式 (2) 的异构化 / 铝氢化催化剂。

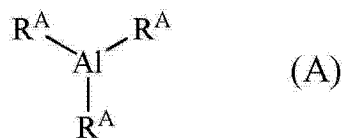
8. 如权利要求 6 所述的异构化 / 铝氢化催化剂，其中异构化 / 铝氢化催化剂是式 (4) 的异构化 / 铝氢化催化剂。

9. 如权利要求 6 所述的异构化 / 铝氢化催化剂，其中异构化 / 铝氢化催化剂是式 (5)

的异构化 / 铝氢化催化剂。

10. 一种用于制备三烷基铝化合物的方法,该方法包括将包括成分 (a), (b) 和 (c) 的各成分一起接触的步骤:

(a) 式 (A) 的前体三烷基铝:



其中在式 (A) 的三个 R^{A} 中,两个 R^{A} 独立地是 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 烷基,并且一个 R^{A} 独立地是 $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ 烷基;

(b) 式 (B) 的内烯烃:

$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_y-\text{CH}_3$ (B), 其中 x 和 y 中的每个独立地是 0 至 50 的整数,或

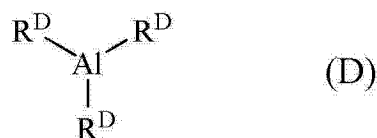
式 (E) 的 α -烯烃:

$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_z\text{CH}_3$ (E), 其中 z 是等于 $1+x+y$ 的总和的整数;或

包含式 (B) 的内烯烃和式 (E) 的 α -烯烃的混合物;和

(c) 催化量的根据权利要求 1 所述的异构化 / 铝氢化催化剂;

其中所述接触步骤在三烷基铝化合物-形成条件下进行并且制备式 (D) 的三烷基铝化合物:



其中至少一个 R^{D} 是衍生自式 (B) 的内烯烃或衍生自式 (E) 的 α -烯烃的伯烷基,并且任何其余的 R^{D} 独立地是 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 烷基。

11. 如权利要求 10 所述的方法,其中在 24 小时反应时间之后,式 (D) 的三烷基铝化合物的收率是至少 50%。

制造烷基铝的方法

[0001] 本发明总体上涉及一种制造三烷基铝化合物的新方法,在所述三烷基铝化合物中的至少一个烷基是衍生自内烯烃或 α -烯烃的伯烷基。该方法采用异构化/铝氢化(hydroalumination) 催化剂。

[0002] 发明背景

[0003] α -烯烃(也称作 α -烯烃和 1-烯烃)产品的一种商业上重要的制备方法包括:使内烯烃(即,包含官能团基元(motif)C-C=C-C的碳链)与烷基铝和异构化催化剂反应以形成三烷基铝化合物的步骤。三烷基铝化合物包含三个烷基,所述三个烷基的至少一个是衍生自内烯烃的伯烷基。(在此,伯烷基是指包含官能团基元 $\text{CH}_2\text{-C-C-C}$ 的碳链,其中所述 CH_2 个碳被键接至铝上)。在另一个步骤中,该方法允许三烷基铝化合物与牺牲性 1-烯烃和置换催化剂反应,以使衍生自内烯烃的伯烷基从三烷基铝化合物上置换,由此形成 α -烯烃产物。异构化和置换催化剂可以相同或不同并且典型地包含镍。另外,置换反应可在没有催化剂的情况下在升高温度下以短停留时间在过量牺牲性 1-烯烃的存在下进行,以生成 α -烯烃。

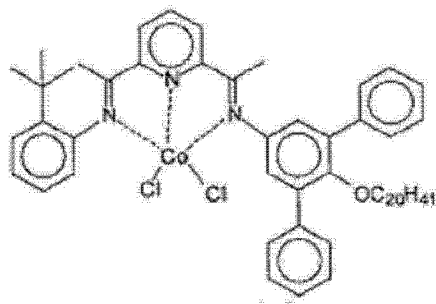
[0004] 具有至少一个伯烷基的三烷基铝化合物也可直接由 α -烯烃制备。同样,三烷基铝化合物在制备伯醇和伯烷基的某些其他官能化衍生物如氢甲酰基化衍生物时也是有用的中间体。

[0005] 美国(U.S.)专利号 2,959,607 提及一种通过使辛-2-烯和三(1-甲基丙基)铝在氯化钴催化剂的存在下反应而形成含有至少一个 1-辛基的三烷基铝化合物的方法。还提及,通过氧化和水解将三烷基铝化合物转化成 1-辛醇。

[0006] U.S. 专利号 5,124,465 提及了一种由内烯烃经由三烷基铝化合物制备直链 1-烯烃(即,直链 α -烯烃)的方法,所述三烷基铝化合物中的至少一个烷基是衍生自所述内烯烃的伯烷基。还提及了某些钴盐或配合物。

[0007] PCT 国际专利申请出版物 W02006/005762A1 号提及,将直链 α -烯烃二聚合以得到内烯烃二聚体,并且使用一种类似于以上所引用的方法将内烯烃二聚体转化成 1-烯烃。还提及了某些钴盐或配合物如例如,以下式的 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]吡啶氯化钴[II]配合物:

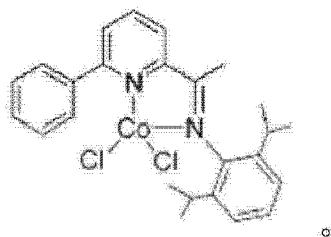
[0008]



[0009] Bianchini C. 等,通过与 6-(有机基)-2-(亚氨基)吡啶基配体的四面体钴(II)配合物将乙烯选择性低聚形成直链 α -烯烃:有机基团中的杂原子对催化活性的影

响 (Selective Oligomerization of Ethylene to Linear α -Olefins by Tetrahedral Cobalt(II) Complexes with 6-(Organyl)-2-(imino)pyridyl Ligands: Influence of the Heteroatom in the Organyl Group on the Catalytic Activity), Organometallics, 2003 ;22 :2545-2547 提及 :由某些在吡啶环的 6- 位上带有合适的取代基的吡啶亚胺配体、二氯化钴 (CoCl_2) 和甲基铝氧烷 (methylaluminoxane) (MAO) 形成的催化剂。该催化剂可用于将乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) 低聚以形成 α - 烯烃。还提及了某些钴盐或配合物如例如,以下式的氯化钴 [II] 配合物:

[0010]



[0011] PCT 国际专利申请出版物 W02008/112133A2 号提及某些 2- 亚胺 - 取代的吡啶的制备,所述 2- 亚胺 - 取代的吡啶在某些 2- 氨基甲基 - 取代的吡啶的制备中作为中间体,所述 2- 氨基甲基 - 取代的吡啶作为铑的三齿配体,可用于由丙烯和一种或多种除丙烯之外的可共聚单体制备某些二嵌段共聚物,三嵌段共聚物和更多嵌段共聚物。

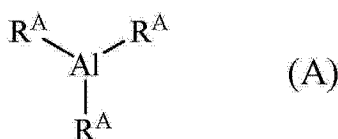
[0012] 化学工业期望制造三烷基铝化合物的新方法,在所述三烷基铝化合物中的至少一个烷基是衍生自内烯烃或 α - 烯烃的伯烷基。优选地,这些新方法将采用与有关的商业镍催化剂如例如,二 (1,5- 环辛二烯) 镍 (0) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$) 的那些相比具有改进的稳定性和更高周转数的异构化 / 铝氢化催化剂。

[0013] 发明概述

[0014] 在第一实施方案中,本发明是一种制备三烷基铝化合物的方法,该方法包括将包含成分 (a), (b) 和 (c) 的成分一起接触的步骤:

[0015] (a) 式 (A) 的前体三烷基铝:

[0016]



[0017] 其中在式 (A) 的三个 R^{A} 中,两个 R^{A} 独立地是 (C_1 - C_{40}) 烷基,并且一个 R^{A} 独立地是 (C_2 - C_{40}) 烷基;

[0018] (b) 式 (B) 的内烯烃:

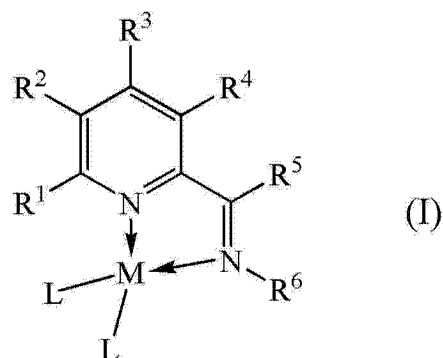
[0019] $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_y-\text{CH}_3$ (B), 其中 x 和 y 中的每个独立地是 0 至 50 的整数,或

[0020] 式 (E) 的 α - 烯烃:

[0021] $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_z\text{CH}_3$ (E), 其中 z 是等于 $1+x+y$ 的总和的整数;或包含式 (B) 的内烯烃和式 (E) 的 α - 烯烃的混合物;和

[0022] (c) 催化量的式 (I) 的异构化 / 铝氢化催化剂:

[0023]



[0024] 其中：

[0025] R^1 和 R^6 中的每个独立地是 (C_1-C_{40}) 烃基；

[0026] R^2 , R^3 , R^4 和 R^5 中的每个独立地是氢原子或 (C_1-C_{40}) 烃基；

[0027] 每个 L 独立地是卤代, 氢原子, (C_1-C_{40}) 烃基, (C_1-C_{40}) 杂烃基, (C_1-C_{40}) 烃基 $C(O)N(H)-$, (C_1-C_{40}) 烃基 $C(O)N((C_1-C_{20})$ 烃基) $-$, (C_1-C_{40}) 烃基 $C(O)O-$, $R^k R^l N-$, $R^l O-$, $R^l S-$ 或 $R^k R^l P-$, 其中每个 R^k 和 R^l 独立地是氢原子, (C_1-C_{40}) 烃基, $[(C_1-C_{10})$ 烃基] $_3 Si$, $[(C_1-C_{10})$ 烃基] $_3 Si(C_1-C_{10})$ 烃基或 (C_1-C_{40}) 杂烃基, 或 R^k 和 R^l 合在一起形成 (C_2-C_{40}) 亚烃基或 (C_1-C_{40}) 亚杂烃基, 其中每个 L 独立地是被键接至 M 上的单阴离子部分；并且

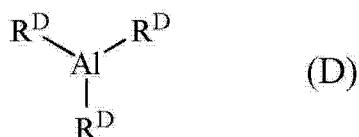
[0028] 每个 M 独立地是金属, 所述金属是铁, 钴, 镍, 铜或锌, 所述金属处于 +2 的形式 (formal) 氧化态；

[0029] 上述 (C_1-C_{40}) 烷基, (C_1-C_{10}) 烃基, (C_1-C_{20}) 烃基, (C_1-C_{40}) 烃基, (C_1-C_{40}) 杂烃基, (C_2-C_{40}) 亚烃基和 (C_1-C_{40}) 亚杂烃基中的每个独立地与另一个相同或不同 (如, 每个 (C_1-C_{40}) 烷基与另一个 (C_1-C_{40}) 烷基相同或不同, 等等) 并且独立地是未取代的或被一个或多个取代基 R^s 取代的；并且

[0030] 每个 R^s 独立地是卤代, 多氟代, 全氟代, 未取代的 (C_1-C_{18}) 烃基, F_3C- , FCH_2O- , F_2HCO- , F_3CO- , 氧代 (即, $=O$), R_3Si- , $RO-$, $RS-$, $RS(O)-$, $RS(O)_2-$, R_2P- , R_2N- , $R_2C=N-$, $NC-$, $RC(O)O-$, $ROC(O)-$, $RC(O)N(R)-$ 或 $R_2NC(O)-$, 其中每个 R 独立地是未取代的 (C_1-C_{18}) 烃基；

[0031] 其中所述接触步骤在 (三烷基铝化合物)-形成条件 (以后描述) 下进行, 并制备式 (D) 的三烷基铝化合物：

[0032]



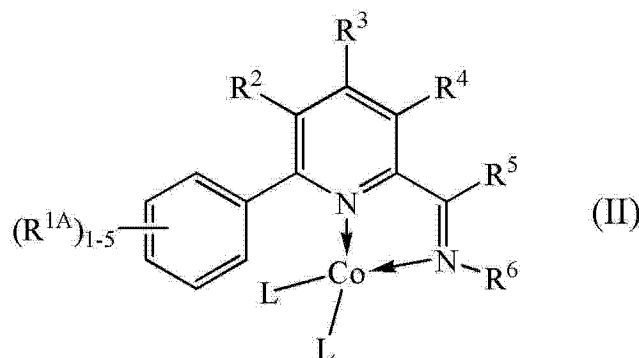
[0033] 其中至少一个 R^D 是衍生自式 (B) 的内烯烃或衍生自式 (E) 的 α -烯烃的伯烷基, 并且任何其余的 R^D 独立地是 (C_1-C_{40}) 烷基。

[0034] 优选地, M 是铁或钴, 更优选钴。优选地, 伯烷基是式 $-(CH_2)_t CH_3$ 的伯烷基, 其中 t 是等于 $3+x+y$ 的总和的整数, 其还等于 $2+z$ 的总和。

[0035] 在第二实施方案中, 本发明是所述式 (I) 的异构化 / 铝氢化催化剂, 其中 R^1 至 R^6 和 L 独立地如上在第一实施方案中对式 (I) 的定义, 并且 M 独立地是金属, 所述金属是铁, 镍, 铜或锌, 所述金属处于 +2 的形式氧化态。优选地, M 是铁。

[0036] 在第三实施方案中, 本发明是具有式 (II) 的式 (I) 的异构化 / 铝氢化催化剂：

[0037]



[0038] 其中 R^2 至 R^6 和 L 独立地如上在第一实施方案中对式 (I) 的定义; Co 是处于 +2 的形式氧化态的钴; 并且 1 至 5 个 R^{1A} 中的每个独立地是未取代的或被一个或多个取代基 R^S 取代的 (C_1 - C_{40}) 烷基, 其中每个 R^S 独立地如上对第一实施方案的式 (I) 所定义, 或任何两个相邻 R^{1A} 合在一起形成式: $-C(H)=C(H)-C(H)=C(H)-$ 的双自由基, 并且其余的 R^{1A} 是氢原子。

[0039] 式 (D) 的三烷基铝化合物可用于制造 α -烯烃 (如, 式 (E) 的 α -烯烃) 和式 (E) 的 α -烯烃的官能化衍生物。这些官能化衍生物包括但不限于, 式 (F) 的伯醇: $HO-(CH_2)_tCH_3$ (F), 其中 t 如上定义。式 (E) 的 α -烯烃可用于尤其是制备聚烯烃, 包括 α -烯烃与乙烯的共聚物。聚烯烃被制成为并且可用于例如, 涂料, 润滑剂, 膜, 纤维和模塑和挤出制品。式 (F) 的醇可用作尤其是在润滑剂, 软膏和洗发剂中的成分, 并且作为用于制备可用于香料和调味剂的羧酸酯的中间体。

[0040] 以下描述其他的非限定性实施方案。

[0041] 附图简述

[0042] 图 1 显示实施例 (1) 的异构化 / 铝氢化催化剂 (1) 的 x-射线分析所得出的单晶结构的 Oak Ridge 热椭圆体图 (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot) (ORTEP) 画。

[0043] 发明详述

[0044] 如本文所用的, “一个”, “一种”, “所述”, “至少一种” 和 “一个或多个” 可互换使用。在本文所述的任何实施方案中, 开放式 (非排除) 术语 “包含”, “含有” 和类似术语 (其与 “包括”, “具有” 和 “其特征在于” 是同义的) 可被相应的部分封闭 (部分排除) 词语 “基本上由 组成”、“实质上由 组成” 和 类似词语或相应的封闭 (排除) 词语 “由 组成” 和类似词语替代。除非另有所述, 用于成员的清单中的术语 “或” 单独地或以任何组合是指所列举的成员。

[0045] 鉴于美国专利实践和其他专利实践允许主题通过援引加入, 除非另有所指, 在本发明的发明详述中所引用的每个美国专利, 美国专利申请, 美国专利申请出版物, PCT 国际专利申请及其 WO 等同出版物的全部内容都在此通过援引加入。在本说明书所记载的与通过援引加入的专利, 专利申请或专利申请出版物或其一部分所记载的存在冲突的情况下, 以本说明书中所记载的为准。

[0046] 在本申请中, 小标题 (如, “定义”) 为了方便而使用, 并不意味着且不应该用于以任何方式限定本公开内容的范围。

[0047] 在本申请中, 数字范围的任何下限, 或该范围的任何优选下限可与该范围的任何上限或该范围的任何优选上限相结合, 以限定该范围的优选实施方案。每个数值范围包括

在该范围内所包括的所有数,无论有理数还是无理数(如,约 1 至约 5 的范围包括例如,1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5)。

[0048] 在被描述的单位值没有括号如 2 英寸和被加括号方式描述的相应单位值如(5 厘米)之间存在矛盾的情况下,那么以没有括弧的所述单位值为准。

[0049] 定义

[0050] 当用于描述化学基团(如, (C_1-C_{40}) 烷基)时,“ (C_x-C_y) ”形式的括号式表达是指,该化学基团包含数目 x 个碳原子至数目 y 个碳原子,其中每个 x 和 y 独立地是针对该化学基团所描述的整数。因此,例如,未取代的 (C_1-C_{40}) 烷基包含 1 至 40 个碳原子。当该化学基团上的一个或多个取代基包含一个或多个碳原子时,取代的 (C_x-C_y) 化学基团可包含多于 y 个的总碳原子;即,取代的 (C_x-C_y) 化学基团的碳原子的总数等于 y 加上每个取代基的碳原子的数。

[0051] 在一些实施方案中,式(I)的异构化/铝氢化催化剂的 R^{1A} , R^1 至 R^6 和 L 基团中的每个是未取代的,即,可以在没有使用取代基 R^S 的情况下定义。在其他实施方案中,式(I)的异构化/铝氢化催化剂的 R^{1A} , R^1 至 R^6 和 L 基团中的至少一个独立地包含一个或多个取代基 R^S 。在式(I)的异构化/铝氢化催化剂中,优选有总共不超过 20 个 R^S ,更优选总共不超过 10 个 R^S ,并且进一步更优选总共不超过 5 个 R^S 。如果本发明化合物包含两个或更多个取代基 R^S ,那么每个 R^S 独立地被键接至相同或不同的取代的化学基团上。

[0052] 在一些实施方案中,至少一个 R^S 是多氟代或全氟代。就本文而言,“多氟代”和“全氟代”分别作为一个 R^S 取代基计数。“多氟代”中的术语“多”是指在取代的化学基团中,被键接至相应未取代的化学基团的碳原子上的两个或更多个 H 但不是所有的 H 被的氟所取代。“全氟代”中的术语“全”是指在取代的化学基团中,键接至相应未取代的化学基团的碳原子上的每个 H 被氟所取代。

[0053] 如本文所用的,术语“ (C_1-C_{40}) 烃基”是指具有 1 至 40 个碳原子的烃基,并且术语“ (C_1-C_{40}) 亚烃基”是指具有 1 至 40 个碳原子的烃双自由基,其中每个烃基和双自由基独立地是芳族或非芳族的,饱和或不饱和的,直链或支链,环状(包括单-和多-环,稠合和非稠合多环)或无环的,或其两种或更多种的组合;并且每个烃基和双自由基分别与另一个烃基和双自由基相同或不同,并且独立地是未取代的或被一个或多个 R^S 取代的。

[0054] 优选地, (C_1-C_{40}) 烃基独立地是未取代的或取代的 (C_1-C_{40}) 烷基, (C_3-C_{40}) 环烷基, (C_3-C_{20}) 环烷基- (C_1-C_{20}) 亚烷基, (C_6-C_{40}) 芳基或 (C_6-C_{20}) 芳基- (C_1-C_{20}) 亚烷基。更优选地,上述基团中的每个独立地具有最多 20 个碳原子(如, (C_1-C_{20}) 烷基, (C_3-C_{20}) 环烷基, (C_3-C_{10}) 环烷基- (C_1-C_{10}) 亚烷基, (C_6-C_{20}) 芳基或 (C_6-C_{10}) 芳基- (C_1-C_{10}) 亚烷基),再更优选 10 个碳原子(如, (C_1-C_{10}) 烷基, (C_3-C_{10}) 环烷基, (C_3-C_6) 环烷基- (C_1-C_4) 亚烷基, (C_6-C_{10}) 芳基或 (C_6-C_6) 芳基- (C_1-C_4) 亚烷基)。

[0055] 术语“ (C_1-C_{40}) 烷基”是指未取代的或被一个或多个 R^S 取代的具有 1 至 40 个碳原子的饱和直链或支链烃基。优选地, (C_1-C_{40}) 烷基具有最多 20 个碳原子,更优选 10 个碳原子,再更优选 6 个碳原子。未取代的 (C_1-C_{40}) 烷基的实例是未取代的 (C_1-C_{20}) 烷基;未取代的 (C_1-C_{10}) 烷基;未取代的 (C_1-C_5) 烷基;甲基;乙基;1-丙基;2-丙基;1-丁基;2-丁基;2-甲基丙基;1,1-二甲基乙基;1-戊基;1-己基;1-庚基;1-壬基;和 1-癸基。取代的 (C_1-C_{40}) 烷基的实例是取代的 (C_1-C_{20}) 烷基,取代的 (C_1-C_{10}) 烷基,三氟甲基和 (C_{45}) 烷基。

优选地,每个(C₁-C₅)烷基独立地是甲基,三氟甲基,乙基,1-丙基或2-甲基乙基。

[0056] 术语“(C₆-C₄₀)芳基”是指未取代的或(被一个或多个R^S)取代的6至40总碳原子的单-、二-或三环芳族烃基,所述6至40总碳原子中的至少6至14个是环碳原子,并且所述单-、二-或三环基团包含1、2或3个环,其中所述2或3个环独立地是稠合或非稠合的,并且所述1个环是芳族的且所述2或3个环中的至少一个是芳族的。优选地,(C₆-C₄₀)芳基具有最多18个碳原子,更优选10个碳原子,再更优选6个碳原子。未取代的(C₆-C₄₀)芳基的实例是未取代的(C₆-C₂₀)芳基;未取代的(C₆-C₁₈)芳基;2-(C₁-C₅)烷基-苯基;2,4-二(C₁-C₅)烷基-苯基;苯基;苄基;四氢苄基;引达省基(indacenyl);六氢引达省基;茛基;二氢茛基;萘基;四氢萘基;和菲。取代的(C₆-C₄₀)芳基的实例是取代的(C₆-C₂₀)芳基;取代的(C₆-C₁₈)芳基;2,4-二[(C₂₀)烷基]-苯基;多氟苯基;五氟苯基;并且苄-9-酮-1-基。

[0057] 术语“(C₃-C₄₀)环烷基”是指未取代的或被一个或多个R^S取代的3至40个碳原子的饱和环状烃基。优选地,(C₃-C₄₀)环烷基具有最多20个碳原子,更优选10个碳原子,再更优选6个碳原子。未取代的(C₃-C₄₀)环烷基的实例是未取代的(C₃-C₂₀)环烷基,未取代的(C₃-C₁₀)环烷基,环丙基,环丁基,环戊基,环己基,环庚基,环辛基,环壬基和环癸基。取代的(C₃-C₄₀)环烷基的实例是取代的(C₃-C₂₀)环烷基,取代的(C₃-C₁₀)环烷基,环戊酮-2-基和1-氟环己基。

[0058] 因此,(C₁-C₄₀)亚烃基分别是指(C₆-C₄₀)芳基,(C₃-C₄₀)环烷基或(C₂-C₄₀)烷基的未取代的或取代的双自由基类似物,即(C₆-C₄₀)亚芳基,(C₃-C₄₀)亚环烷基和(C₂-C₄₀)亚烷基。更优选地,上述基团中的每个独立地具有最多20个碳原子(如,(C₆-C₁₈)亚芳基,(C₃-C₂₀)亚环烷基和(C₂-C₂₀)亚烷基),再更优选10个碳原子(如,(C₆-C₁₀)亚芳基,(C₃-C₁₀)亚环烷基和(C₂-C₁₀)亚烷基)。在一些实施方案中,双自由基在相邻碳原子上(即,1,2-双自由基),或被一个、两个或更多个插入的碳原子间隔开(如,相应的1,3-双自由基,1,4-双自由基,等)。优选的是1,2-,1,3-,1,4-或 α , ω -双自由基,更优选1,2-双自由基。

[0059] 术语“(C₁-C₂₀)亚烷基”是指未取代的或被一个或多个R^S取代的1至20个碳原子的饱和直链或支链双自由基。优选地,(C₁-C₂₀)亚烷基与式(I)的通过它链接该(C₁-C₂₀)亚烷基的原子一起包含5-或6-元环。未取代的(C₁-C₂₀)亚烷基的实例是未取代的(C₁-C₁₀)亚烷基,包括未取代的1,2-(C₁-C₁₀)亚烷基;-CH₂-, -CH₂CH₂-, -(CH₂)₃-, $-\text{CH}_2\overset{\text{I}}{\text{CHCH}_3}$, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-和-(CH₂)₄C(H)(CH₃)-. 取代的(C₁-C₂₀)亚烷基的实例是取代的(C₁-C₁₀)亚烷基,-CF₂-, -C(O)-和-(CH₂)₁₄C(CH₃)₂(CH₂)₅-(即,6,6-二甲基取代的正-1,20-亚二十烷基)。

[0060] 术语“(C₁-C₄₀)杂烃基”是指1至40个碳原子和一个或多个杂原子N(当包含-N=时);O;S;S(O);S(O)₂;Si(R^C)₃;P(R^P);和N(R^N)的杂烃基,其中独立地,每个R^C独立地是未取代的(C₁-C₁₈)烃基,每个R^P是未取代的(C₁-C₁₈)烃基;并且每个R^N是未取代的(C₁-C₁₈)烃基。术语“(C₁-C₄₀)亚杂烃基”是指1至40个碳原子和一个或多个如上定义的杂原子Si(R^C)₃, P(R^P), N(R^N), N, O, S, S(O)和S(O)₂的杂烃双自由基。杂烃基和每个杂烃双自由基独立地在其一个碳原子或杂原子上。每个杂烃基和双自由基独立地是未取代的或(被一个或多个R^S)取代的,芳族或非芳族的,饱和或不饱和的,直链或支链,环状(包括单-和多-环,稠合和非稠合多环)或无环的,或其两种或更多种的组合;并且每个杂烃与另一个

相同或不同。

[0061] 优选地, (C_1-C_{40}) 杂烃基独立地是未取代的或取代的 (C_1-C_{40}) 杂烷基, (C_2-C_{40}) 杂环烷基, (C_2-C_{40}) 杂环烷基- (C_1-C_{20}) 亚烷基, (C_3-C_{40}) 环烷基- (C_1-C_{20}) 亚杂烷基, (C_2-C_{40}) 杂环烷基- (C_1-C_{20}) 亚杂烷基, (C_1-C_{40}) 杂芳基, (C_1-C_{20}) 杂芳基- (C_1-C_{20}) 亚烷基, (C_6-C_{20}) 芳基- (C_1-C_{20}) 亚杂烷基或 (C_1-C_{20}) 杂芳基- (C_1-C_{20}) 亚杂烷基。更优选地, 上述基团中的每个具有最多 20 个碳原子, 再更优选 10 个碳原子。因此, 更优选的 (C_1-C_{40}) 杂烃基独立地包括未取代的或取代的 (C_1-C_{20}) 杂烃基, 如 (C_1-C_{20}) 杂烷基, (C_2-C_{20}) 杂环烷基, (C_2-C_{10}) 杂环烷基- (C_1-C_{10}) 亚烷基, (C_3-C_{10}) 环烷基- (C_1-C_{10}) 亚杂烷基, (C_2-C_{10}) 杂环烷基- (C_1-C_{10}) 亚杂烷基, (C_1-C_{20}) 杂芳基, (C_1-C_{10}) 杂芳基- (C_1-C_{10}) 亚烷基, (C_6-C_{10}) 芳基- (C_1-C_{10}) 亚杂烷基或 (C_1-C_{10}) 杂芳基- (C_1-C_{10}) 亚杂烷基。再更优选的 (C_1-C_{40}) 杂烃基独立地包括未取代的或取代的 (C_1-C_{10}) 杂烃基, 如, (C_1-C_{10}) 杂烷基, (C_2-C_{10}) 杂环烷基, (C_2-C_6) 杂环烷基- (C_1-C_4) 亚烷基, (C_3-C_6) 环烷基- (C_1-C_4) 亚杂烷基, (C_2-C_6) 杂环烷基- (C_1-C_4) 亚杂烷基, (C_1-C_{10}) 杂芳基, (C_1-C_5) 杂芳基- (C_1-C_5) 亚烷基, (C_6) 芳基- (C_1-C_4) 亚杂烷基或 (C_1-C_5) 杂芳基- (C_1-C_5) 亚杂烷基。优选地, 任何 (C_2-C_{18}) 杂环烷基独立地是未取代的或取代的 (C_2-C_9) 杂环烷基。

[0062] 上述杂烷基和亚杂烷基是分别包含 (C_x-C_y) 碳原子和一个或多个如上定义的杂原子 $Si(R^C)_3$, $P(R^P)$, $N(R^N)$, N , O , S , $S(O)$ 和 $S(O)_2$ 的饱和直链或支链基团或双自由基, 其中杂烷基和亚杂烷基中的每个独立地是未取代的或被一个或多个 R^S 取代的。

[0063] 未取代的 (C_2-C_{40}) 杂环烷基的实例是未取代的 (C_2-C_{20}) 杂环烷基, 未取代的 (C_2-C_{10}) 杂环烷基, 吡丙啶-1-基, 氧杂环丁烷-2-基, 四氢呋喃-3-基, 吡咯烷-1-基, 四氢噻吩-S, S-二氧化物-2-基, 吗啉-4-基, 1,4-二噁烷-2-基, 六氢氮杂茚(azepin)-4-基, 3-氧杂-环辛基, 5-硫杂-环壬基和 2-氮杂-环癸基。

[0064] 未取代的 (C_1-C_{40}) 杂芳基的实例是未取代的 (C_1-C_{20}) 杂芳基, 未取代的 (C_1-C_{10}) 杂芳基, 吡咯-1-基; 吡咯-2-基; 呋喃-3-基; 噻吩-2-基; 吡唑-1-基; 异噻唑-2-基; 异噻唑-5-基; 咪唑-2-基; 噻唑-4-基; 噻唑-2-基; 1,2,4-三唑-1-基; 1,3,4-噻二唑-2-基; 1,3,4-噻二唑-2-基; 四唑-1-基; 四唑-2-基; 四唑-5-基; 吡啶-2-基; 嘧啶-2-基; 吡嗪-2-基; 吡啶-1-基; 苯并咪唑-1-基; 喹啉-2-基; 和异喹啉-1-基。

[0065] 术语“卤代”是指氟(F), 氯(Cl), 溴(Br) 或碘(I) 基团。优选地, 卤代是氟或氯, 更优选氟。

[0066] 优选地, 在式(I) 的金属配合物中, 除了在 $S(O)$ 或 $S(O)_2$ 双自由基官能团中的 O-S 键之外, 没有 O-O, S-S 或 O-S 键。

[0067] 优选地, 每个取代的 (C_1-C_{40}) 烃基不包括并且不同于未取代的或取代的 (C_1-C_{40}) 杂烃基(即, 每个取代的 (C_1-C_{40}) 烃基如在第一实施方案中定义的, 其中取代的 (C_1-C_{40}) 烃基不是未取代的或取代的 (C_1-C_{40}) 杂烃基); 优选地, 每个取代的 (C_1-C_{40}) 亚烃基排除和不同于未取代的或取代的 (C_1-C_{40}) 亚杂烃基; 并且更优选其组合。

[0068] 术语“催化量”是指低于用于催化反应的催化剂的剂的摩尔数或其当量(如, 以克表示), 其小于在催化反应中采用的化学计量反应物的摩尔数并且用于将要形成或检测出(如, 通过质谱)的催化反应的至少一些产物所必须的最小摩尔量或其当量。所述催化量的摩尔数可被表示为化学计量反应物的摩尔数的摩尔%(mol%)。以摩尔%表示的最低催化量优选是 0.001 摩尔%。优选地, 式(I) 的异构化/铝氢化催化剂的催化量是式(A) 的

前体三烷基铝或烯烃（即，式 (B) 的内烯烃或式 (E) 的 α -烯烃）的摩尔数的 0.01mol% 至 50mol%，按两者中较低者计算 (whichever is lower)。典型地，(A) 的摩尔数低于 (B) 或 (E) 的摩尔数，并且因此式 (I) 的异构化 / 铝氢化催化剂的催化量等于 [100 乘以 (式 (I) 的异构化 / 铝氢化催化剂的摩尔数)] 除以 (式 (A) 的前体三烷基铝的摩尔数)。更优选地，式 (I) 的异构化 / 铝氢化催化剂的催化量是至少 0.05mol%，并且再更优选至少 0.1mol%。还更优选地，式 (I) 的异构化 / 铝氢化催化剂的催化量是 40mol% 以下，并且再更优选 35mol% 以下。

[0069] 术语“饱和的”是指没有碳-碳双键，碳-碳三键，并且（在包含杂原子的基团中）碳-氮，碳-磷和碳-硅双键。如果饱和化学基团被一个或多个取代基 R^s 取代，一个或多个双和 / 或三键任选地可以存在或可以不存在于取代基 R^s 中。术语“不饱和的”是指包含一个或多个碳-碳双键，碳-碳三键和（在包含杂原子的基团中）碳-氮，碳-磷和碳-硅双键，不包括可存在于取代基 R^s （如果有的话）中，或存在于（杂）芳族环（如果有的话）中的任何这些双键。

[0070] 一些实施方案考虑到双自由基的三价或四价类似物。如应用于双自由基的，术语“三价或四价类似物”分别是指通过从双自由基上减去一个或两个氢原子而从形式上衍生出的三基团或四基团。优选地，每个被减去的氢原子独立地取自 C-H 官能度。三价类似物相比四价类似物优选。

[0071] 术语“溶剂”是指液体，优选质子惰性的，即与（即，使得）发明方法在化学上相容。合适的溶剂包括脂族和芳族烃，醚和环醚，尤其支链烃如异丁烷，丁烷，戊烷，己烷，庚烷，辛烷及其混合物；环状和脂环族烃如环己烷，环庚烷，甲基环己烷，甲基环庚烷及其混合物；ISOPAR™ 烃 (Exxon Mobil 公司，Irving, Texas, 美国；如，ISOPAR™ E)；苯和 (C₁-C₅) 烷基-取代的苯如甲苯和二甲苯；(C₁-C₅) 烷基-O-(C₁-C₅) 烷基；(C₄-C₅) 杂环烷基如四氢呋喃，四氢吡喃和 1,4-二噁烷；(聚)亚烷基二醇的 (C₁-C₅) 烷基醚；和上述的混合物。

[0072] 式 (A) 的前体三烷基铝

[0073] 优选地，每个 R^A 独立地包含至少 2 个碳原子且 24 个碳原子或更少，更优选 18 个碳原子或更少，并且再更优选 12 个碳原子或更少。还优选地，每个 R^A 包含相同数目的碳原子作为其余的 R^A 。甚至更优选的式 (A) 的三烷基铝的实例是异烷基铝：三 (1-甲基乙基) 铝和三 (1-甲基丙基) 铝和正-烷基铝：三乙基铝（即，每个 R^A 是乙基），三丙基铝，三丁基铝，三戊基铝，三己基铝，三庚基铝，三辛基铝，三癸基铝，三 (十一烷基) 铝，三 (十二烷基) 铝，三 (十四烷基) 铝，三 (十六烷基) 铝和三 (十八烷基) 铝。

[0074] 式 (D) 的三烷基铝化合物

[0075] 优选地，每个 R^D 独立地包含至少 2 个碳原子且 24 个碳原子或更少，更优选 18 个碳原子或更少，并且再更优选 12 个碳原子或更少。还优选地，每个 R^D 包含相同数目的碳原子作为其余的 R^D 。甚至更优选的式 (D) 的三烷基铝化合物的实例是含正烷基的铝（即，至少一个，优选至少两个并且更优选每个 R^D 是正烷基）：含乙基的铝，含丙基的铝，含丁基的铝，含戊基的铝，含己基的铝，含庚基的铝，含辛基的铝，含癸基的铝，含十一烷基的铝，含十二烷基的铝，含十四烷基的铝，含十六烷基的铝和含十八烷基的铝。因此，例如，术语“含辛基的铝”是指式 (D) 的正-三烷基铝化合物，其中至少一个 R^D 是 1-辛基。

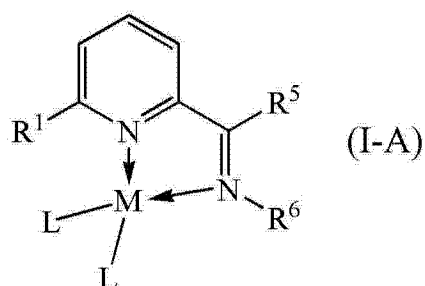
[0076] 式 (B) 的内烯烃和衍生自式 (B) 的内烯烃的伯烷基

[0077] 在一些实施方案中,式(B)的内烯烃和衍生自式(B)的内烯烃的伯烷基各自独立地包含4个碳原子或更多,在其他实施方案中,5个碳原子或更多,在再其他实施方案中,6个碳原子或更多,并且在甚至其他实施方案中,8个碳原子或更多。在一些实施方案中,式(B)的内烯烃和衍生自式(B)的内烯烃的伯烷基各自独立地包含24个碳原子或更少,在其他实施方案中,20个碳原子或更少,在再其他实施方案中,20个碳原子或更少,且在甚至其他实施方案中,18个碳原子或更少。在这些实施方案中,式(B)的内烯烃和衍生自式(B)的内烯烃的伯烷基甚至更优选各自包含相同数目的碳原子。

[0078] 式(I)的异构化/铝氢化催化剂

[0079] 在式(I)的异构化/铝氢化催化剂的一些实施方案中, R^2 , R^3 和 R^4 各自是氢原子或甲基,并且M, L, R^1 , R^5 和 R^6 如上针对第一实施方案所定义的。更优选的是式(I-A)的异构化/铝氢化催化剂:

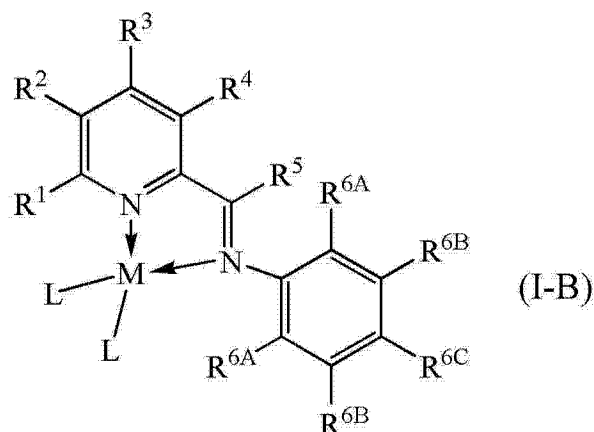
[0080]



[0081] 其中M, L, R^1 , R^5 和 R^6 如上针对第一实施方案所定义的。

[0082] 在式(I)的异构化/铝氢化催化剂的一些实施方案中, R^6 是苯基,并且M, L和 R^1 至 R^5 如上针对第一实施方案所定义的。更优选的是式(I-B)的异构化/铝氢化催化剂:

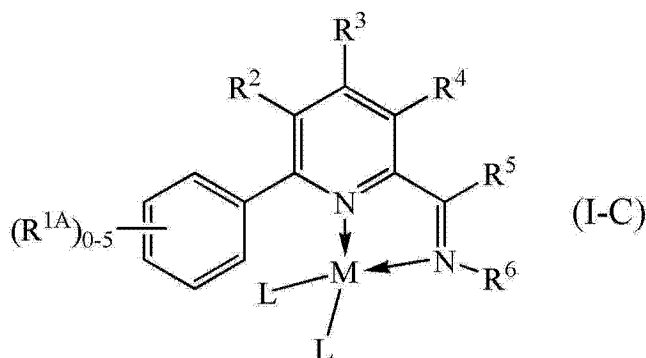
[0083]



[0084] 其中 R^{6C} 独立地是氢原子或(C_1 - C_3)烷基, R^{6A} 和 R^{6B} 中的每个独立地是氢原子或(C_1 - C_3)烷基,或 R^{6A} 和 R^{6B} 合在一起形成式: $-C(H)=C(H)-C(H)=C(H)-$ 的双自由基,并且M, L和 R^1 至 R^5 如上针对第一实施方案所定义的。更优选地, R^{6A} 中的每个独立地是氢原子或(C_1 - C_3)烷基,并且 R^{6B} 和 R^{6C} 中的每个是氢原子。

[0085] 在式(I)的异构化/铝氢化催化剂的一些实施方案中, R^1 是苯基,并且M, L和 R^2 至 R^6 如上针对第一实施方案所定义的。更优选的是式(I-C)的异构化/铝氢化催化剂:

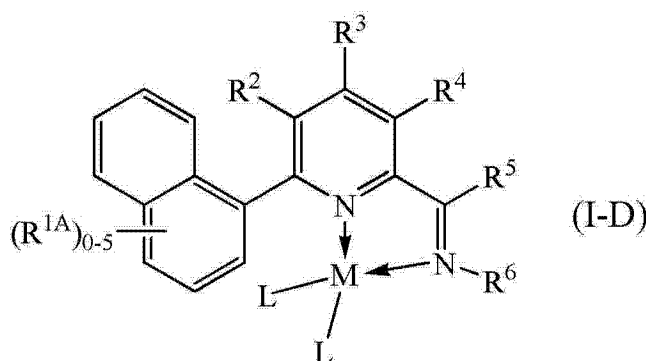
[0086]



[0087] 其中有 0 至 5 个 R^{1A} , 并且每个 R^{1A} 独立地是氢原子或 (C_1-C_3) 烷基, 并且 M, L 和 R^2 至 R^6 如上针对第一实施方案所定义的。

[0088] 在式 (I) 的异构化 / 铝氢化催化剂的一些实施方案中, R^1 是萘基, 并且 M, L 和 R^2 至 R^6 如上针对第一实施方案所定义的。更优选的是式 (I-D) 的异构化 / 铝氢化催化剂:

[0089]



[0090] 其中有 0 至 5 个 R^{1A} , 并且每个 R^{1A} 独立地是氢原子或 (C_1-C_3) 烷基, 并且 M, L 和 R^2 至 R^6 如上针对第一实施方案所定义的。优选地, R^6 是被 1 至 3 个 (C_1-C_3) 烷基取代的苯基。

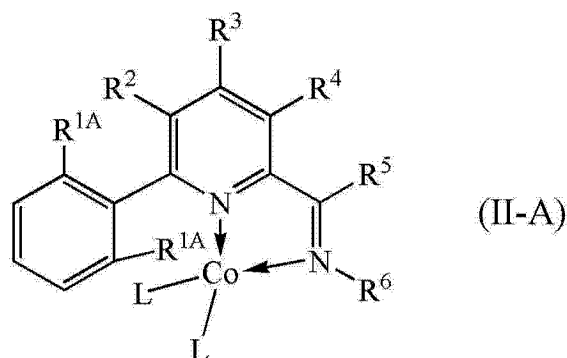
[0091] 更优选的是式 (I-A) 至 (I-D) 中任一个的异构化 / 铝氢化催化剂, 其中 M 是 Fe^{+2} 。还再更优选的是式 (I-A), (I-C) 和 (I-D) 中任一个的异构化 / 铝氢化催化剂, 其中 R^6 是 (C_1-C_6) 烷基或 (C_6-C_{10}) 芳基, 甚至更优选苯基或萘基, 且还更优选苯基。还再更优选的是式 (I-A) 或 (I-B) 的异构化 / 铝氢化催化剂, 其中 R^1 是 (C_1-C_6) 烷基或 (C_6-C_{10}) 芳基, 甚至更优选苯基或萘基, 且还更优选苯基。

[0092] 式 (I-A) 至 (I-D) 的异构化 / 铝氢化催化剂中的苯基和萘基独立地是未取代的或被 1 至 3 个取代基 R^s 取代的, 其中 R^s 如上针对第一实施方案所定义的。尤其优选的取代的苯基是 2,6-(二 (C_1-C_3) 烷基) 苯基。

[0093] 具有式 (II) 的式 (I) 异构化 / 铝氢化催化剂

[0094] 在式 (II) 的异构化 / 铝氢化催化剂的一些实施方案中, 有 1 至 3 个 R^{1A} , 且更优选 2 个 R^{1A} , 其中每个 R^{1A} , L 和 R^2 至 R^6 如上针对第三实施方案所定义的。再更优选的是式 (II-A) 的异构化 / 铝氢化催化剂:

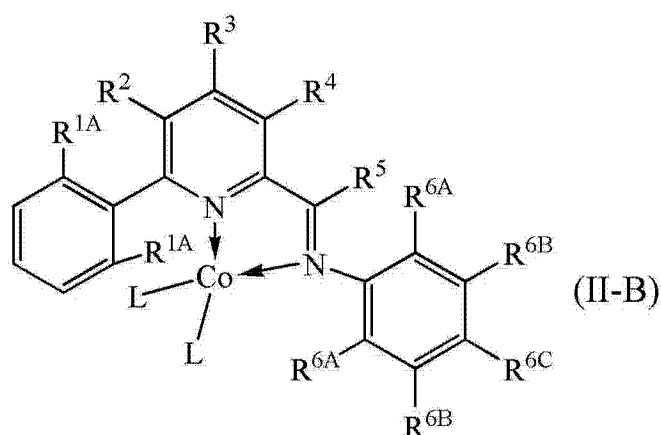
[0095]



[0096] 其中每个 R^{1A} , L 和 R^2 至 R^6 如上针对第三实施方案所定义的。甚至更优选地, 每个 R^{1A} 独立地是 (C_1 - C_3) 烷基。

[0097] 更优选的是式 (II-B) 的异构化 / 铝氢化催化剂:

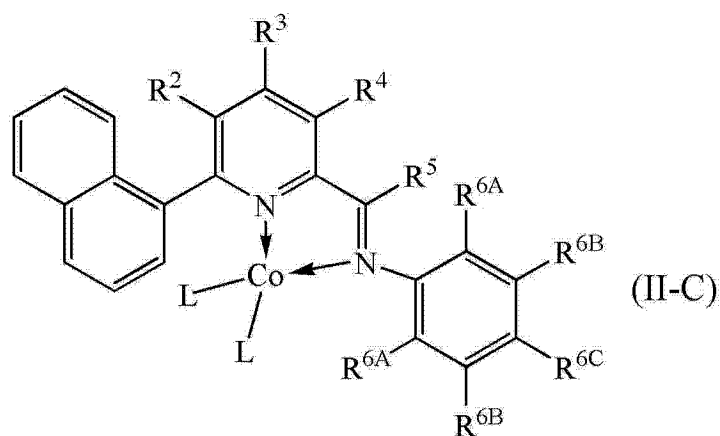
[0098]



[0099] 其中每个 R^{1A} , L 和 R^2 至 R^5 如上针对第三实施方案所定义, R^{6C} 独立地是氢原子或 (C_1 - C_3) 烷基, 并且 R^{6A} 和 R^{6B} 中的每个独立地是氢原子或 (C_1 - C_3) 烷基。更优选地, R^{6A} 中的每个独立地是氢原子或 (C_1 - C_3) 烷基, 并且 R^{6B} 和 R^{6C} 中的每个是氢原子。

[0100] 也更优选的是式 (II-C) 的异构化 / 铝氢化催化剂:

[0101]



[0102] 其中 L 和 R^2 至 R^5 如上针对第三实施方案所定义, R^{6C} 独立地是氢原子或 (C_1 - C_3) 烷基, 并且 R^{6A} 和 R^{6B} 中的每个独立地是氢原子或 (C_1 - C_3) 烷基。再更优选地, R^{6C} 是氢原子, 并且 R^{6A} 和 R^{6B} 中的每个独立地是 (C_1 - C_3) 烷基。

[0103] 甚至更优选的是稍后描述的实施例 1 至 5 中任一个的式 (II) 的异构化 / 铝氢化催化剂。

[0104] 还再更优选的是式 (I), (I-A) 至 (I-D), (II) 和 (II-A) 至 (II-C) 中任一个的异构化 / 铝氢化催化剂, 其中每个 L 是卤代, 甚至更优选每个 L 是氯。

[0105] 还再更优选的是式 (I), (I-B) 至 (I-D), (II) 和 (II-A) 至 (II-C) 中任一个的异构化 / 铝氢化催化剂, 其中 R^2 , R^3 和 R^4 中的每个独立地是氢原子或甲基, 甚至更优选氢原子。

[0106] 还再更优选的是式 (I), (I-A) 至 (I-D), (II) 和 (II-A) 至 (II-C) 中任一个的异构化 / 铝氢化催化剂, 其中 R^5 是氢原子, (C_1-C_6) 烷基或 (C_6-C_{10}) 芳基, 甚至更优选氢原子, 甲基或苯基, 且还更优选氢原子或甲基。

[0107] 在一些实施方案中, 第一实施方案的方法采用式 (I-A) 至 (I-D) 和 (II-A) 至 (II-C) 中任一个的异构化 / 铝氢化催化剂。

[0108] (三烷基铝化合物)-形成条件

[0109] (三烷基铝化合物)-形成条件是指对于在 24 小时反应时间之后从第一实施方案的方法中得到至少 10 百分比 (%) 反应收率的式 (D) 的三烷基铝化合物所优选的反应条件如一种或多种溶剂, 一种或多种气氛, 一个或多个温度, 一个或多个压力, 一个或多个时间等。更优选地, 在 24 小时反应时间之后, 反应收率是至少 20%, 再更优选至少 50%, 并且甚至更优选至少 70%。

[0110] 优选地, 第一实施方案的方法在惰性气氛下 (如, 在基本上由如氮气, 氩气, 氦气, 或其任何两种或更多种的混合物组成的惰性气体下) 进行。但其他气氛已被考虑, 并且这些包括气体形式的牺牲性烯烃。

[0111] 在一些方面中, 第一实施方案的方法在没有任何溶剂的情况下进行, 即是一种在式 (A) 的前体三烷基铝, 烯烃 (如, 式 (B) 的内烯烃, 式 (E) 的 α -烯烃, 或其混合物) 和式 (I) 的异构化 / 铝氢化催化剂的净混合物中进行的净方法。在其他方面中, 净混合物进一步包含除一种或多种溶剂之外的其他成分 (如, 催化剂稳定剂如三苯膦)。在再其他方面中, 第一实施方案的方法使用溶剂或两种或更多种溶剂的混合物进行, 即是一种使用式 (A) 的前体三烷基铝, 烯烃 (如, 式 (B) 的内烯烃, 式 (E) 的 α -烯烃, 或其混合物), 式 (I) 的异构化 / 铝氢化催化剂和至少一种溶剂如质子惰性溶剂的含溶剂混合物进行的溶剂-基方法。

[0112] 优选地, 第一实施方案的净方法或溶剂-基方法在 -20°C 至约 200°C 的净混合物或含溶剂混合物的温度下进行。在一些实施方案中, 该温度是至少 30°C , 并且更优选至少 40°C 。在其他实施方案中, 该温度是 100°C 以下, 更优选 90°C 以下, 并且再更优选 80°C 以下。适宜的温度是约 60°C 。

[0113] 优选地, 第一实施方案的方法在约 0.9 个大气压 (atm) 至约 10atm (即, 约 91 千帕 (kPa) 至约 1010kPa) 的压力下进行。更优选地, 该压力是约 1atm (即, 约 100kPa)。

[0114] 在一些实施方案中, 本发明方法采用式 (B) 的内烯烃而非式 (E) 的 α -烯烃; 在其他实施方案中, 本发明方法采用式 (E) 的 α -烯烃而非式 (B) 的内烯烃; 并且在再其他实施方案中, 本发明方法采用至少一种式 (E) 的 α -烯烃和至少一种式 (B) 的内烯烃两者, 优选为它们的上述混合物。在一些实施方案中, 本发明方法采用式 (I) 的异构化 / 铝氢化催化剂作为异构化催化剂 (如, 当第一实施方案的方法采用式 (B) 的内烯烃而非式 (E) 的 α -烯烃并且将式 (B) 的内烯烃异构化并由其衍生所得三烷基铝化合物生成其 α -烯烃衍

生物时),在其他实施方案中作为铝氢化催化剂(如,当第一实施方案的方法采用式(E)的 α -烯烃而非式(B)的内烯烃并且将式(E)的 α -烯烃铝氢化以生成由其衍生的三烷基铝化合物时),并且在再其他实施方案中作为异构化催化剂和铝氢化催化剂两者(如,当第一实施方案的方法采用式(B)的内烯烃而非式(E)的 α -烯烃,或采用至少一种式(E)的 α -烯烃和至少一种式(B)的内烯烃的混合物时)。可以将以下的混合物可用于本发明的方法中:两种或更多种式(B)的内烯烃;两种或更多种式(E)的 α -烯烃;或其三种或更多种的任何组合。

[0115] 在一些实施方案中,(三烷基铝化合物)-形成条件通过异构化式(B)的内烯烃;铝氢化式(E)的 α -烯烃;或,当成分(b)包含式(B)的内烯烃和式(E)的 α -烯烃的混合物时,同时异构化式(B)的内烯烃和铝氢化式(E)的 α -烯烃而制备式(D)的三烷基铝化合物。

[0116] 在一些实施方案中,(三烷基铝化合物)-形成条件现场产生一种通过式(I)的异构化/铝氢化催化剂和第一实施方案的方法的至少一种其他成分反应而形成的衍生异构化/铝氢化催化剂。该衍生异构化/铝氢化催化剂在(三烷基铝化合物)-形成条件下得到式(D)的三烷基铝化合物。这些其他成分包括但不限于,(a)式(A)的三烷基铝,(b)式(B)的内烯烃,(c)式(I)的另一异构化/铝氢化催化剂,(d)式(D)的三烷基铝化合物,(e)助催化剂(如果有的话),(f)催化剂稳定剂(如果有的话),(g)溶剂(如果有的话),及其任何两种或更多种的混合物。

[0117] 将式(D)的三烷基铝化合物转化成 α -烯烃

[0118] 在一些实施方案中,本发明第一实施方案的方法进一步包括:将包括成分(d),(h)和(i)的成分一起接触的步骤:(d)式(D)的三烷基铝化合物;(h)催化量的置换催化剂;和(i)至少一种牺牲性烯烃,其中(d),(h)和(i)的接触在(α -烯烃)-形成条件下进行并且制备式(E)的 α -烯烃。置换催化剂和式(I)的异构化/铝氢化催化剂可相同,或优选地不同。

[0119] 更优选地,取代该置换反应的是,包括热置换反应。热置换反应优选常规地在没有置换催化剂(即,没有成分(h))的情况下并且在升高的温度和升高的压力下且在短停留时间(即,接触时间)的情况下,在过量的牺牲性1-烯烃的存在下进行以生成 α -烯烃。优选的热置换反应类似于美国专利号US3,391,219(如,参见在第7栏第30-70行的实施例1的部分)所述的热置换反应。优选地,所述升高的温度是至少140°C,升高的压力大于环境压力(即,大于15磅/平方英寸(psi;101千帕斯卡(kPa))。例如,升高的温度是280°C并且升高的压力是150psi(1010kPa)。停留时间在所述情形下是合适的且容易确定。

[0120] 在一些实施方案中,(α -烯烃)-形成条件包括从式(D)的三烷基铝化合物上置换至少一些衍生自式(B)的内烯烃或衍生自式(E)的 α -烯烃的伯烷基,并且由其生成式(E)的 α -烯烃。(α -烯烃)-形成条件基本上与以上(三烷基铝化合物)-形成条件所述的相同。优选地,催化量的置换催化剂是牺牲性烯烃或式(D)的三烷基铝化合物的0.01mol%至50mol%,按两者中较低者计算。

[0121] 术语“置换催化剂”是指能够从式(D)的三烷基铝化合物上催化置换至少一个为如上所述伯烷基的R^p以生成式(E)的 α -烯烃的任何化合物,优选包含如上针对第一实施方案所定义的过渡金属M的化合物。在一些实施方案中,置换催化剂是胶体Ni,Pt或Co,乙

酰丙酮镍, 羧酸钴 (如, 1- 环烷酸钴 (cobalt1-naphthenoate) 或乙酸钴), 二 -1, 5- 环辛二烯镍 ($\text{Ni}(\text{COD})_2$) 或羧酸镍 (如, 1- 环烷酸镍)。置换催化剂任选可通过与三价磷配体 (如, 三苯膦) 结合而被稳定化。

[0122] 术语“牺牲性烯烃”是指任何 α -烯烃, 包括式 (E) 的 α -烯烃, 或其两种或更多种的混合物。优选地, 牺牲性烯烃含有比式 (E) 的 α -烯烃中含有的碳原子少的碳原子。在一些实施方案中, 牺牲性烯烃含有 3 至 10 个碳原子。优选的牺牲性烯烃的实例是丙烯, 1-丁烯和 2-甲基-丙烯。

[0123] 將式 (D) 的三烷基鋁化合物轉化成式 (F) 的伯醇

[0124] 在一些实施方案中,本发明第一实施方案的方法进一步包括:将包括成分(d)和(j)的成分一起接触的步骤:(d)式(D)的三烷基铝化合物和(j)空气或另一种氧气源,其中所述接触得到烷醇铝,所述烷醇铝包含至少一些衍生自式(B)的内烯烃或衍生自式(E)的 α -烯烃的伯烷基的烷醇盐。包括将包括成分(k)和(l)的成分一起接触的进一步接触的的步骤得到式(F)的伯醇:(k)烷醇铝和(l)水。

[0125] 材料和方法

[0126] 总则

[10127] CoCl_2 购自 Aldrich Chemical Company (批号 (lot) #10820BA)。得到 FeCl_2 作为储存在手套箱中的无水珠粒。6-溴-2-吡啶甲醛 (CAS 注册号 [34160-40-2]), 2-乙酰基-6-溴吡啶 (CAS 注册号 [49669-13-8]) 苯胺, 2,6-二甲基苯胺, 2,6-二(1-甲基乙基)苯胺, 正丁醇 (无水) 和二氯甲烷 (无水) 购自 Aldrich Chemical Company。通过活性矾土柱, 随后通过 Q5 氧化铜在矾土上的柱 (Cu-0226S 得自 BASF 公司的 Engelhard 子公司) 纯化己烷溶剂。通过多个活性矾土柱纯化四氢呋喃 (THF) 和二乙醚。在干燥氮气气氛下, 所有金属配合物在真空气氛 (Vacuum Atmospheres) 惰性气氛手套箱中合成和储存。在 300 兆赫 (MHz) Varian INOVA 光谱计上记录核磁共振 (NMR) 光谱。化学位移记录为相对于四甲基硅烷的百万分之份 (δ) 并且参考在氘化溶剂中的残余质子。

[0128] 确定反应收率：在加入反应成分之后不久并且在加热反应混合物之前，将已知量的庚烷作为内标准加入反应混合物中。从反应混合物中取出等分试样并且将它放在小瓶中。用甲苯稀释该等分试样，随后通过慢慢加入甲醇而淬灭所得的稀释的反应混合物。所得的淬灭的混合物通过硅胶过滤，用二氯甲烷洗脱。通过气体色谱 (GC) 使用具有长度为 30 米的 Alltech EC-1 柱和包括 40°C 的温度和 1.0 毫升 / 分钟 (mL/min.) 的流速的 GC 条件，分析辛烷在滤液中的量。辛烷以摩尔表示的理论最大收率等于：所用的一种或多种辛烯的总摩尔数或所用前体三烷基铝的摩尔数三倍中的低者。辛烷收率相当于 1-辛基铝在铝氢化反应中的收率。

[0129] 简写(含义): r. t(室温); g(克); mL(毫升); °C(摄氏度); mmol(毫摩尔); MHz(兆赫); Hz(赫兹); 和 $^1\text{H-NMR}$ (质子-NMR)。

[0130] X-射线分析

[0131] X-射线分析如此处所述进行。

[0132] 将尺寸 0.19 毫米 (mm) x 0.16mm x 0.15mm 的红色块状晶体浸渍在油, Paratone N, Exxon 中, 并且安装在薄玻璃纤维上。晶体被转移至配备有石墨单色晶体, MoK α 辐射源 (拉姆达 (λ) = 0.71073 埃 ($\text{\AA}$)) 和保持在距晶体 4.930 厘米 (cm) 处的 CCD (电荷耦合器件)

平面检测器的 Bruker SMART PLATFORM 衍射计上。晶体在数据收集持续时间中沐浴在冷氮流中 (-100°C)。使用欧米伽 (ω) 扫描方法并且在 10 秒曝光时间的情况下, 收集三组各 20 帧, 覆盖空间的三个正交象限 (sectors)。对这些帧积分, 随后反射指数化 (reflection indexing) 并最小二乘精确 (refinement), 得到晶体取向矩阵和单斜点阵。

[0133] 设立数据收集, 以在覆盖数据半球的四次不同的操作中收集总共 1381 帧。帧扫描参数汇总在下表中:

[0134]

操作	2θ	ω	ϕ	χ	扫描轴	扫描宽度 ($^{\circ}$)	帧数 (#)	曝光 时间 (秒)
1	-28	-28.00	0.00	54.70	2	-0.3	626	30
2	-28	-28.00	90.00	54.70	2	-0.3	455	30
3	-28	-28.00	180.00	54.70	2	-0.3	250	30
4	-28	-28.00	0.00	54.70	2	-0.3	50	30

[0135] 最后的操作 (#4) 是对 1 号操作的头 50 帧的再测量。这样做是为了监控晶体和衍射计稳定性并且为了校正任何晶体衰变。

[0136] 衍射计装置包括 0.5mm 单盖准直器, 所述单盖准直器提供 0.5mm 直径的 X-射线束。使用具有设定在 50 千伏 (kV) 和 35 毫安 (mA) 的发生器功率的微聚焦 X-射线管。程序 SMART (Program SMART) 用于衍射计控制, 帧扫描, 指数化, 取向矩阵计算, 晶胞参数的最小二乘精确, 晶体面测量和实际的数据收集。程序 ASTRO (Program ASTRO) 用于设立数据收集策略。

[0137] 数据准备: 所有 1381 个结晶原数据帧都由程序 SAINT 读取并且使用 3 维 (3D) 仿形算法积分。所得数据被还原以生成 hkl 反射和它们的强度以及估计的标准偏差。数据进行洛伦茨 (Lorentz) 和极化作用校正。总共收集 16990 个反射, 表示 2.82 至 3.96 冗余度水平的范围并且具有在反射的最低 2θ 壳处的 2.8% 至在反射的最高 2θ 壳 (55°) 处的 3.2% 的 R_{sym} 值范围。晶体衰变校正被采用并且低于 1%。晶胞参数通过 8192 个反射的设定角 (setting angles) 的最小二乘而精确。晶胞参数是:

[0138] $a=12.1823(10) \text{ \AA}$ $\alpha=90^{\circ}$ 。

[0139] $b=13.9766(11) \text{ \AA}$ $\beta=110.823(1)^{\circ}$ 。

[0140] $c=16.1375(13) \text{ \AA}$ $\gamma=90^{\circ}$ 。

[0141] $V=2568.2(4) \text{ 立方埃}(\text{\AA}^3)$

[0142] 吸光校正通过基于指数化的测定面的积分而进行。吸光系数是 0.814mm^{-1} , 并且最低和最大透射分别是 0.8217mm^{-1} 和 0.914mm^{-1} 。

[0143] 数据准备使用程序 XPREP 进行。空间群基于系统缺失被确定为 $P2_1/c$ (#14)。XPREP 提供以下结晶参数: 5835 个独特反射 ($R_{\text{int}}=3.17\%$), 具有指数 $-11 \leq h \leq 15$, $-18 \leq k \leq 16$, $-20 \leq l \leq 20$ 。

[0144] 结构通过 SHELXTL6.1 中的直接法解析,由此得到所有的非 H 原子的位置。该结构还在 SHELXTL6.1 中使用全矩阵最小二乘精确而精确。非 H 原子使用各向异性热参数而精确,并且所有 H 原子在理想化位上计算并精确为骑在其母原子上。在精确的最终周期,5294 个具有 $I > 2\sigma(I)$ 的观察反射被用于精确 302 个参数,并且所得 R_1 , wR_2 和 S (拟合优度) 分别是 3.07%, 7.65% 和 1.049。不进行二次消光的校正。最终差异傅里叶图 (final Difference Fourier map) 中的最大和最低残余电子密度峰分别是 $0.319\text{e. \AA}^{-3}$ 和 $-0.307\text{e. \AA}^{-3}$ 。使用 F^2 而非 F 值进行精确。计算 R_1 以提供对常规 R 值的参考但其函数未被最小化。另外, wR_2 是被最小化的函数而不是 R_1 。

[0145] 线性吸光系数,原子散射因子和反常色散校正由来自国际 X 射线结晶学表 (International Tables for X-ray Crystallography) 的值计算。

[0146] 表 1. X 的晶体数据和结构精确

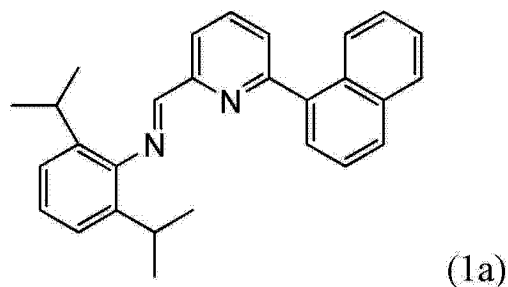
[0147]

识别码	X
经验式	C28 H28 Cl2 Fe N2
分子量	519.27
温度	173(2) K

[0148]

波长	0.71073 Å
晶系	单斜晶
空间群	P2 ₁ /c
晶胞尺寸	a = 12.1823(10) Å α = 90°。 b = 13.9766(11) Å β = 110.823(1)°。 c = 16.1375(13) Å γ = 90°。
体积	2568.2(4) Å ³
Z	4
密度(计算值)	1.343 Mg/m ³
吸光系数	0.814 mm ⁻¹
F(000)	1080
晶体尺寸	0.19 x 0.16 x 0.15 mm ³
数据收集的θ范围	1.79 至 27.50°。
指数范围	
收集的反射	16990
独立反射	5835[R _(int) = 0.0317]
对于θ=27.50°的完全度	99.0%
吸光校正	积分
最大和最小透射	0.9140 和 0.8217
精确方法	对 F ² 的全矩阵最小二乘
数据/约束/参数	5835/0/302
对 F ² 的拟合优度	1.049
最终 R 指数[I>2σ(I)]	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0765 [5294]
R 指数(所有数据)	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0786
最大衍射峰(diff. peak)和孔	0.319 和 -0.307 e.Å ⁻³
[0149]	$R1 = \sum (F_o - F_c) / \sum F_o $
[0150]	$wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$
[0151]	$S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$
[0152]	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (m*p)^2 + n*p]$, $p = [\max(F_o^2, 0) + 2*F_c^2] / 3$, m 和 n 是常数。
[0153]	这里所述的所有热椭圆体在 40% 概率度下描绘。
[0154]	制备
[0155]	制备 1 : 配体 (1a) 的制备

[0156]



[0157] 步骤 (a) :2- 甲酰基 -6- 溴吡啶的制备

[0158] 用加料漏斗,机械搅拌器和热电偶管装配 3 颈 500mL 圆底烧瓶。将 2,6- 二溴吡啶 (20g,84 毫摩尔 (mmol)) 溶解在甲苯 (150mL) 中,并且将所得溶液放在被装配在 3 颈 500mL 圆底烧瓶的瓶颈中的加料漏斗中。向圆底烧瓶中装入甲苯 (50mL) 和 1- 丁基锂溶液 (25mL, 63mmol, 在己烷中的 2.5 摩尔浓度 (molar) (M) (Acros Organics, Geel, 比利时))。通过将圆底烧瓶放置在甲醇 / 干冰浴中,将所得甲苯 /1- 丁基锂溶液搅拌并且冷却至 -10°C 。在保持温度低于 -5°C 的同时,经由注射器慢慢将氯化 1- 丁基镁溶液 (16mL, 32mmol, 在二乙醚中的 2.0M (Aldrich Chemical Company, Saint Louis, Missouri, 美国)) 加入到圆底烧瓶中。随后在 -10 至 -5°C 下搅拌所得甲苯 /1- 丁基锂 / 氯化 1- 丁基镁混合物 0.5 小时,得到乳白色溶液。在保持圆底烧瓶中的内容物的温度低于 -5°C (通常 -10°C) 的同时,从加料漏斗中滴加 2,6- 二溴吡啶 / 甲苯溶液,历时 1 小时的时间。随后在保持相同浴温的同时,连续搅拌 1.5 小时至 2 小时。圆底烧瓶中的内容物的颜色逐渐变成橄榄绿。取出等分试样 (约 0.1mL) 并且将它在水中淬灭 (用于由任何 6- 溴 - 吡啶基锂 / 氯化镁中间体制备 2- 溴吡啶),随后通过气体色谱 (GC) 检查所得淬灭材料,以查看是否有任何余下的 2,6- 二溴吡啶。如果 GC 结果显示所有 2,6- 二溴吡啶已被消耗,则经由注射器迅速将 N,N- 二甲基甲酰胺 (8.5mL, 0.11mol, 在 3A 筛上预干燥) 加入到圆底烧瓶中的内容物中。保持浴温在 -10 至 -5°C 。在 5 分钟之后取出等分试样,将它用水淬灭,并且通过 GC 分析所得淬灭材料。通过 GC 观察到相当大的 2- 甲酰基 -6- 溴吡啶峰和任选地,勉强可检测的 2- 溴吡啶峰。通过将含水柠檬酸单钠 (在 150mL 至 200mL 水中制浆 / 溶解;约 1M) 加入到圆底烧瓶中的内容物中而淬灭反应。剧烈搅拌所得淬灭混合物 10 分钟,并随后将其用二乙醚 (200mL) 稀释。将所得有机相从水相中分离,并用盐水 (饱和氯化钠水溶液) 洗涤一次。用二乙醚萃取水相一次,将萃取物用盐水洗涤一次,并将萃取物与盐水洗涤的原始有机相合并。将合并的二乙醚混合物用硫酸钠 (Na_2SO_4) 干燥,并且旋转蒸发该溶液,得到 15g (理论收率是 16g) 的 2- 甲酰基 -6- 溴吡啶,为茶色固体。将 2- 甲酰基 -6- 溴吡啶在没有进一步纯化的情况下用于以下步骤 (b) 中。

[0159] 步骤 (b) :6- 溴 -2-(2,6- 二异丙基苯基) 亚氨基吡啶的制备

[0160] 制备步骤 (a) 的 2- 甲酰基 -6- 溴吡啶 (72g, 0.38mol) 和 2,6- 二异丙基苯胺 (73g, 0.38mmol) 在包含 0.3 纳米 (nm) 孔径分子筛 (6g) 和 80mg 4- 甲基苯磺酸 (p-TsOH) 的 500mL 无水甲苯中的混合物,得到混合物。将混合物加入到配备有冷凝器,顶式 (overhead) 机械搅拌器和热电偶管的干燥 500mL 3 颈圆底烧瓶中。在氮气气氛下将混合物加热至 70°C 且搅拌 12 小时。冷却混合物至室温,将它过滤,并且在减压下去除挥发份直至恒重,得到 6- 溴 -2-(2,6- 二异丙基苯基) 亚氨基吡啶,为棕色油。收率是 0.11kg (82%)。GC/

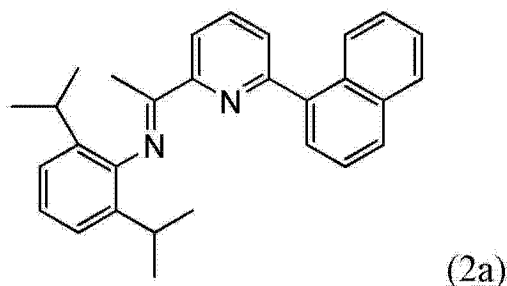
MS346 (M^+), 331, 289, 189, 173, 159, 147, 131, 116, 103, 91, 78。将 6-溴-2-(2,6-二异丙基苯基)亚氨基吡啶在没有进一步纯化的情况下用于以下步骤 (c) 中。

[0161] 步骤 (c): 6-(1-萘基)-2-[(2,6-二异丙基苯基)亚氨基]吡啶的制备

[0162] 通过将 1-萘基硼酸 (55g, 0.32mmol) 和碳酸钠 (Na_2CO_3 ; 84g, 0.79mmol) 溶解在 200mL 脱气 1:1 水 / 乙醇中而制备混合物。在 3 颈圆底烧瓶中制备步骤 (b) 的 6-溴-2-(2,6-二异丙基苯基)-亚氨基吡啶 (0.11g, 0.32mmol) 的甲苯溶液 (500mL), 并且用氮气吹扫圆底烧瓶。将 1-萘基硼酸混合物加入到该甲苯溶液中, 得到倒数第二 (penultimate) 混合物。在干燥箱内, 将 1.0g (0.86mmol) 的四(三苯基膦)钯 (0) 溶解在 50mL 脱气甲苯中。从干燥箱中取出所得脱气甲苯溶液, 并且在氮气吹扫下, 将它加入到倒数第二混合物中。剧烈搅拌所得两相混合物, 并且从 4 小时至 12 小时将它加热至 70°C。将圆底烧瓶的内容物冷却至室温, 将有机相从水层中分离, 并且用甲苯 (3x75mL) 洗涤水层 3 次。将有机相和 3 次甲苯洗涤物合并, 并且将合并的有机物用 H_2O (3x200mL) 洗涤 3 次, 并用硫酸镁 ($MgSO_4$) 干燥。在减压下去除挥发份, 并且通过从甲醇中再结晶而纯化所得浅黄色油, 得到 6-(1-萘基)-2-[(2,6-二异丙基苯基)亚氨基]吡啶, 为黄色固体。收率 0.11kg (87%); mp 142-144 °C。 1H NMR ($CDCl_3$) δ 1.3 (d, 12H), 3.14 (m, 2H), 7.26 (m, 3H), 7.5-7.6 (m, 5H), 7.75-7.8 (m, 3H), 8.02 (m, 1H), 8.48 (m, 2H)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 23.96, 28.5, 119.93, 123.50, 124.93, 125.88, 125.94, 126.49, 127.04, 127.24, 128.18, 128.94, 129.7, 131.58, 134.5, 137.56, 137.63, 138.34, 148.93, 154.83, 159.66, 163.86。GC/MS396 (M^+), 380, 351, 337, 220, 207, 189, 147。

[0163] 制备 2: 配体 (2a) 的制备

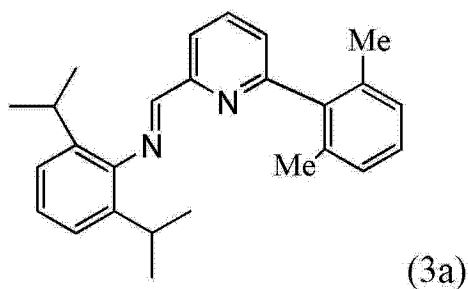
[0164]



[0165] 制备 2-溴-6-乙酰基吡啶。通过重复制备 1 的制备而制备配体 (2a), 不同之处在于将 N, N-二甲基甲酰胺用 N, N-二甲基乙酰胺替代, 得到配体 (2a)。

[0166] 制备 3: 配体 (3a) 的制备

[0167]

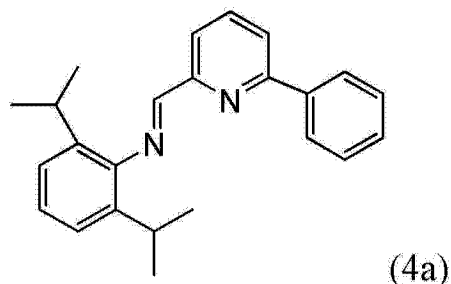


[0168] 通过重复制备 1 的制备而制备配体 (3a), 不同之处在于将 1-萘基硼酸用 2,6-二

甲基苯基硼酸替代,得到配体 (3a)。

[0169] 制备 4:制备配体 (4a)

[0170]

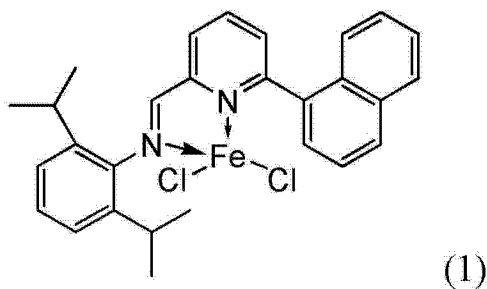


[0171] 通过重复制备 1 的制备而制备配体 (4a),不同之处在于将 1-萘基硼酸用苯基硼酸 ($\text{PhB}(\text{OH})_2$) 替代,得到配体 (4a)。

[0172] 发明实施例

[0173] 实施例 1:异构化 / 铝氢化催化剂 (1) 的制备

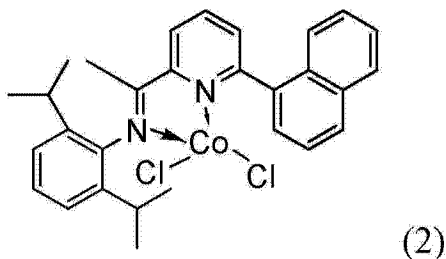
[0174]



[0175] 在手套箱中,将氯化铁 (II) (FeCl_2) 粒料在玻璃罐中称重且悬浮在无水丁醇 (15 毫升 (mL)) 中。将混合物剧烈搅拌过夜以破碎粒料。将黄色混合物放置在 80°C 的铝加热锭中。将制备 1 的茶色固体配体 (1a) 慢慢加入到搅拌的混合物中。混合物变成红色,并且将它 80°C 搅拌 15 分钟。在冷却至室温之后,形成红色固体。将混合物放置在冷冻器中过夜。将混合物通过中级玻璃釉料 (medium glass frit) 过滤。将亮红色固体用冷丁醇漂洗。滤液是深棕色的。将亮红色固体在真空下干燥几个小时,得到 0.38g。在 CD_2Cl_2 中进行 $^1\text{H-NMR}$ (该固体不溶于 d_6 -苯)。颜色在溶液中变成橙色。在手套箱中,将红色固体的样品加载在 NMR 管中,并且加入最低量的二氯甲烷 (约 0.7mL)。在顶部加入己烷层以填充该管。将该双层放在手套箱的后面和不受干扰地放置。(1) 的 X-射线质量晶体出现在 NMR 管中。 $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$: δ (ppm) = -84.4, -48.6, -16.6, -13.6, -8.5, -0.5, 1.5, 2.3, 3.1, 5.2, 5.5, 6.0, 8.2, 18.8, 50.3, 54.8。对 (1) 的晶体进行 x-射线分析。图 1 显示异构化 / 铝氢化催化剂 (1) 的 x-射线分析所得出的单晶结构的 Oak Ridge 热椭圆体图 (ORTEP) 画。从图 1 看出,异构化 / 铝氢化催化剂 (1) 具有 2 维中如上所描绘和在 3 维中作为与单个配体 (1a) 的四面体铁配合物的结构。

[0176] 实施例 2:异构化 / 铝氢化催化剂 (2) 的制备

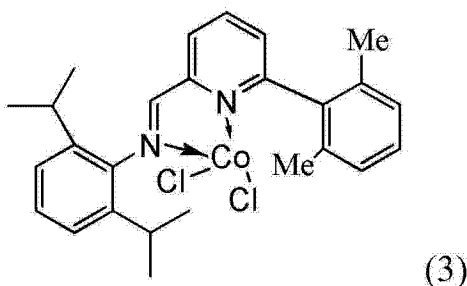
[0177]



[0178] 在手套箱中,将 CoCl_2 (0.30g, 2.3mmol) 悬浮在 1-丁醇 (15mL, 无水, 获自 Aldrich) 中并且搅拌 30 分钟。将混合物放置在 80℃ 的铝加热锭中并搅拌 30 分钟。将制备 2 的配体 (2a) (0.93g, 2.3mmol) 作为固体 (慢慢地) 加入到在 80℃ 的搅拌溶液。混合物变成绿色并且被搅拌 30 分钟。将混合物冷却至 -40℃ 并且通过玻璃釉料过滤。绿色固体用冷丁醇和二乙醚漂洗。将绿色固体在真空下干燥约 10 分钟, 并且在 CD_2Cl_2 中进行 $^1\text{H-NMR}$: 仍似乎有丁醇存在。将固体在真空下干燥过夜。 $^1\text{H-NMR}$ 显示继续存在丁醇。将固体悬浮在 5mL CH_2Cl_2 中。在混合之后, 将约 15mL 己烷加入到悬浮液中。在混合之后, 将固体通过玻璃釉料过滤并且在真空下干燥, 得到 0.87g (71% 收率) 的 (2)。在 CD_2Cl_2 中进行 $^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) = -48.8, -20.1, -13.6, -8.6, -7.3, -4.4, -1.4, 4.2, 5.7, 6.3, 7.0, 8.8, 9.7, 13.7, 41.4, 46.5, 61.3, 63.5。

[0179] 实施例 3: 异构化 / 铝氢化催化剂 (3) 的制备

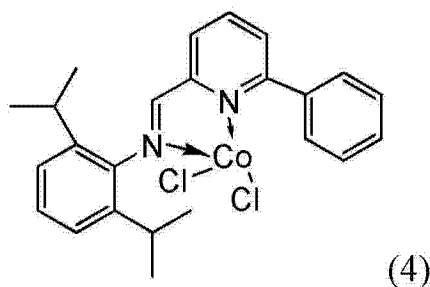
[0180]



[0181] 在手套箱中,将 CoCl_2 (0.33g, 2.5mmol) 悬浮在 1-丁醇 (15mL, 无水, 获自 Aldrich) 中且搅拌 30 分钟。混合物放置在 80℃ 的铝加热锭中并搅拌 30 分钟。将制备 3 的配体 (3a) (0.94g, 2.5mmol) 作为固体 (慢慢地) 加入到搅拌的溶液中。混合物变成绿色且被在 80℃ 搅拌 30 分钟。将混合物冷却至 -40℃ 并且通过玻璃釉料过滤。将所得绿色固体用冷丁醇和二乙醚漂洗。将绿色固体在真空下干燥约 10 分钟, 并且在 CD_2Cl_2 中进行 $^1\text{H-NMR}$: 仍似乎有丁醇存在。将固体在真空下干燥约 1 小时。固体悬浮在 5mL CH_2Cl_2 中。在混合之后, 将约 15mL 己烷加入到固体中。在混合之后, 将固体通过玻璃釉料过滤并且在真空下干燥, 得到 1.03g (81% 收率) 的 (3)。 $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$: δ (ppm) = -18.9, -15.7, -8.7, -3.7, 1.1, 2.0, 3.4, 3.8, 4.0, 12.9, 51.6, 52.1。

[0182] 实施例 4: 异构化 / 铝氢化催化剂 (4) 的制备

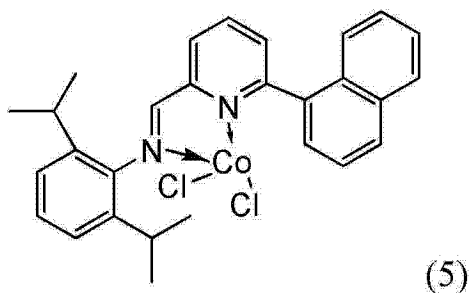
[0183]



[0184] 在手套箱中,将 CoCl_2 (0.33g, 2.5mmol) 悬浮在 1-丁醇 (15mL, 无水, 获自 Aldrich) 中并搅拌 30 分钟。将混合物放置在 80°C 的铝加热釜中并搅拌 30 分钟。将制备 4 的配体 (4a) (0.86g, 2.5mmol) 作为固体 (慢慢地) 加入到搅拌的溶液中。混合物变成深绿色且被在 80°C 搅拌 30 分钟。将混合物冷却至 -40°C 并且通过玻璃釉料过滤。将绿色固体用冷却丁醇和二乙醚。将深绿色固体在真空下干燥约 10 分钟且在 CD_2Cl_2 中进行 $^1\text{H-NMR}$: 仍似乎有丁醇存在。将深绿色粉末在真空下干燥约 1 小时。将固体悬浮在 5mL CH_2Cl_2 中。在混合之后, 将约 15mL 己烷加入到固体中。在混合之后, 将固体通过玻璃釉料过滤并且在真空下干燥, 得到 0.673g (56% 收率) 的 (4)。 $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$: δ (ppm) = -131, -33.4, -18.2, -12.9, -11.2, -5.5, -0.2, 3.3, 4.6, 5.1, 6.6, 46.1, 58.3。

[0185] 实施例 5: 异构化 / 铝氢化催化剂 (5) 的制备

[0186]



[0187] 在手套箱中,将 CoCl_2 (0.227g) 悬浮在 1-丁醇 (15mL, 无水, 获自 Aldrich) 中并搅拌 30 分钟。将混合物放置在 80°C 的铝加热釜中并搅拌 30 分钟。将制备 1 的配体 (1a) (0.686g) 作为固体 (慢慢地) 加入到搅拌的混合物中。混合物变成绿色且被搅拌 30 分钟。将混合物冷却至 -40°C 且通过玻璃釉料过滤。将绿色固体用冷丁醇和二乙醚漂洗。在真空下干燥约 1 小时之后, 固体进行 $^1\text{H-NMR}$: 与 (5) 一致; 收率 0.756g 的 (5)。 $^1\text{H-NMR}(\text{d}_6\text{-苯})$: δ (ppm) = -132.4, -49.0, -18.3, -15.3, -13.5, -7.0, -6.3, -2.4, -0.3, 3.0, 4.1, 5.2, 8.9, 10.6, 13.6, 36.2, 49.2, 53.9。

[0188] 实施例 6: 通过异构化 / 铝氢化催化剂 (5) 催化的 1-辛烯的铝氢化

[0189] 在单独的反应中, 将催化量 (1mol%) 的异构化 / 铝氢化催化剂 (5) 与甲苯和过量 1-辛烯合并, 并随后加入三异丁基铝 (相对于 1-辛烯 0.5 摩尔当量)。在室温搅拌。如前所述确定反应收率。在 1mol% 催化剂加载量下, 异构化 / 铝氢化催化剂 (5) 在 2 小时内将 1-辛烯以高达 73% 的收率转化成含辛基的铝。

[0190] 实施例 7: 通过异构化 / 铝氢化催化剂 (5) 催化的反式 -4-辛烯的异构化 / 铝氢化

[0191] 将 1-辛烯用反式 -4-辛烯替代且使用异构化 / 铝氢化催化剂 (5) 重复实施例 6

的程序,在 14 小时内提供高达 7%收率的含辛基的铝。

[0192] 实施例 8 :通过异构化 / 铝氢化催化剂 (5) 催化的反式 -2- 辛烯的异构化 / 铝氢化

[0193] 将催化量的异构化 / 铝氢化催化剂 (I/HC) (5) (0.0084g) 称重到容纳有聚四氟乙烯包覆的磁力搅拌棒和聚四氟乙烯衬里的盖的玻璃螺旋盖小瓶中。随后将反式 -2- 辛烯 (1.0mL) 加入到小瓶中,以形成预备混合物。搅拌 2 分钟至 3 分钟,并随后将三异丁基铝 (相对辛烯 0.25 摩尔当量,约 0.32g) 滴加至该预备混合物中,其变成暗色。将所得反应混合物搅拌 45 分钟,并随后加入 0.25mL 用作内标准的庚烷。注意,在含庚烷的混合物中没有其他成分。将含庚烷的混合物放在铝加热锭并在 60℃加热 18 小时。冷却含庚烷的混合物,将它用甲苯 (3mL) 稀释,并且将它用甲醇淬灭。如前所述通过 GC 分析辛烷的量。结果显示,异构化 / 铝氢化催化剂 (5) 周转 168 次并且反应将三异丁基铝中的 56%异丁基被 1- 辛基替代。

[0194] 实施例 9 :通过异构化 / 铝氢化催化剂 (2), (3), (4) 或 (5) 催化的反式 -2- 辛烯的异构化 / 铝氢化

[0195] 在以类似于实施例 8 的程序的方式运行的单独反应中,将催化量 (0.25mol%) 的异构化 / 铝氢化催化剂 (I/HC) (2), (3), (4), (5) 或由 CoCl_2 组成的对比物催化剂与过量的反式 -2- 辛烯 (相对三异丁基铝的 4 摩尔当量) 合并,并随后加入三异丁基铝。将所得反应混合物在 60℃加热。在 0.25mol%催化剂加载量下,异构化 / 铝氢化催化剂 (2), (3), (4) 和 (5) 各自将反式 -2- 辛烯转化成含辛基的铝。如前所述在 40 分钟 (0.67 小时), 3 小时和 17 小时的加热时间之后确定反应收率。结果在下表 1 中显示。

[0196] 表 1 :含辛基的铝在不同反应时间下的反应收率

[0197]

反应时间(小时)	反应收率(%), 使用对比物 CoCl_2	反应收率(%), 使用 I/HC(2)	反应收率(%), 使用 I/HC(3)	反应收率(%), 使用 I/HC(4)	反应收率(%), 使用 I/HC(5)
0.67	1.1%	50	42	36	40
3	N.D. ^(a)	53	49	N.D.	47
17	5.7	59	73	75	56

[0198] (a)N. D. 是指未测定。

[0199] 如表 1 中的数据所示,实施例 (1) 至 (5) 的异构化 / 铝氢化催化剂 (2) 至 (5) 催化由反式 -2- 辛烯到含辛基的铝的制备并且达到高达约 250 次周转,其中周转数是指含以毫摩尔 (mmol) 计的含辛基的铝除以以 mmol 计的催化剂加载量。

[0200] 实施例 10 :通过异构化 / 铝氢化催化剂 (2) 或对比物 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 催化剂催化的反式 -2- 辛烯,反式 -3- 辛烯和反式 -4- 辛烯的混合物的异构化 / 铝氢化

[0201] 在类似于实施例 8 的程序的方式运行的单独的反应中,将催化量 (0.13mol%, 0.017mmol) 的异构化 / 铝氢化催化剂 (I/HC) (2) 或对比物 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 催化剂与总共 12.7 毫摩尔 (mmol) 的反式 -2- 辛烯,反式 -3- 辛烯和反式 -4- 辛烯在 2.0mL ISOPAR™ E 中合并,并随后加入 4.2mmol 三异丁基铝。将所得反应混合物在 60℃ 加热。在 0.13mol% 催化剂加载量下,异构化 / 铝氢化催化剂 (2) 和对比物 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 催化剂各自将反式 -2- 辛烯,反式 -3- 辛烯和反式 -4- 辛烯转化成含辛基的铝。如前所述在 30 分钟 (0.50 小时),2 小时,4 小时和 19 小时的加热时间之后确定反应收率。结果在下表 2 中显示。

[0202] 表 2:在不同反应时间下辛烷以 mmol 计的反应收率

[0203]

反应时间 (小时)	反应收率 (mmol), 使用 对比物 $\text{Ni}(\text{COD})_2$	反应收率 (%), 使用对 比物 $\text{Ni}(\text{COD})_2$	反应收率 (mmol), 使用 I/HC (2)	反应收率 (%), 使用 I/HC (2)
0.50	0.66 mmol	5.2%	0.71	5.6%
2	0.72 mmol	5.7%	1.0	7.9%
4	0.67 mmol	5.3%	1.3	10%
19	0.82 mmol	6.5%	2.3	18%

[0204] 如表 2 中的结果所示,异构化 / 铝氢化催化剂 (2) 随着时间的过去将所述内辛烯,即反式 -2- 辛烯,反式 -3- 辛烯和反式 -4- 辛烯转化成收率不断增加的含辛基的铝。相反,对比物 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 催化剂随着时间的过去不提供收率不断增加的含辛基的铝或相比于采用异构化 / 铝氢化催化剂 (2) 的增加提供明显较小的增加。因此,异构化 / 铝氢化催化剂 (2) 在 60℃ 对比物 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 催化剂明显更稳定。使用异构化 / 铝氢化催化剂 (2) 的反应在大于 100 的周转数的情况下进行。

[0205] 实施例 11:通过异构化 / 铝氢化催化剂 (2) 催化的反式 -2- 辛烯,反式 -3- 辛烯和反式 -4- 辛烯的混合物的异构化 / 铝氢化

[0206] 使用异构化 / 铝氢化催化剂 (I/HC) (2) 重复实施例 10 的步骤,不同之处在于将反应混合物在 80℃ 加热。在 15 小时反应时间之后,辛烷的反应收率是 1.4mmol (11% 收率)。

[0207] 如以上描述,包括实施例所示,式 (I) 的异构化 / 铝氢化催化剂,包括式 (II) 的异构化 / 铝氢化催化剂,可用于催化式 (A) 的前体三烷基铝和式 (B) 的内烯烃,式 (E) 的 α - 烯烃,或它们两者的反应,得到式 (D) 的三烷基铝化合物。

[0208] 尽管本发明以上已根据其优选的实施方案进行了描述,但它可以在本公开内容的主旨和范围内进行改进。该申请因此意在覆盖使用本文所公开的一般原则对本发明进行的任何变体,应用或改进。另外,本申请意在覆盖在本发明所涉领域中已知或常规实践范围内并落入以下权利要求书的限制内的背离本公开内容的那些。

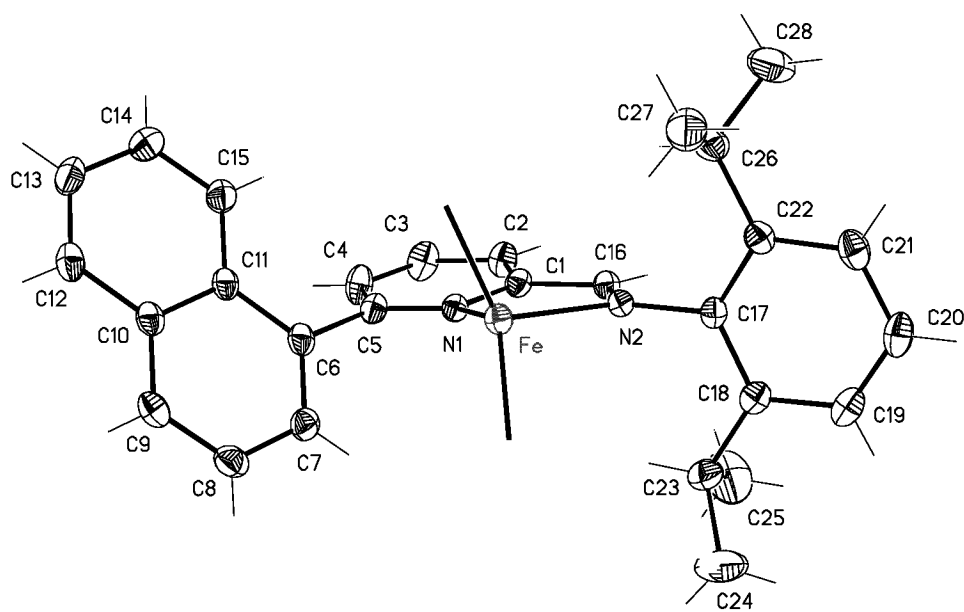


图 1