



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201323431 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：101133227

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 12 日

(51)Int. Cl.：

*C07F5/00 (2006.01)*

*C08F4/52 (2006.01)*

*C08F136/08 (2006.01)*

*C08F236/06 (2006.01)*

*C08F236/08 (2006.01)*

(30)優先權：2011/09/14 義大利

MI2011A001652

(71)申請人：維薩里公司(義大利) VERSALIS S. P. A. (IT)

義大利

(72)發明人：里奇 喬凡尼 RICCI, GIOVANNI (IT)；索瑪奇 安娜 SOMMAZZI, ANNA (IT)；

里昂 吉塞皮 LEONE, GIUSEPPE (IT)；柏格利亞 阿爾杜 BOGLIA, ALDO

(IT)；瑪西 法蘭西斯可 MASI, FRANCESCO (IT)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：17 共 94 頁

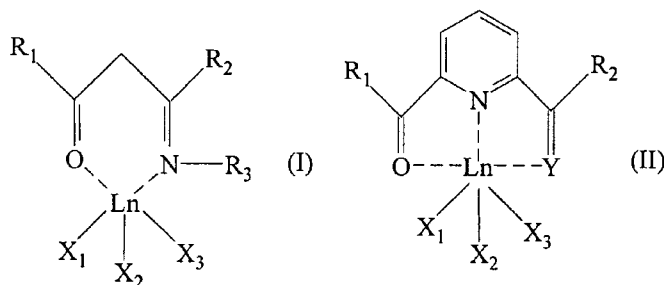
(54)名稱

鑰系元素之側氧-氮化錯合物，含該側氧-氮化錯合物之催化系統及共軛二烯聚合之方法

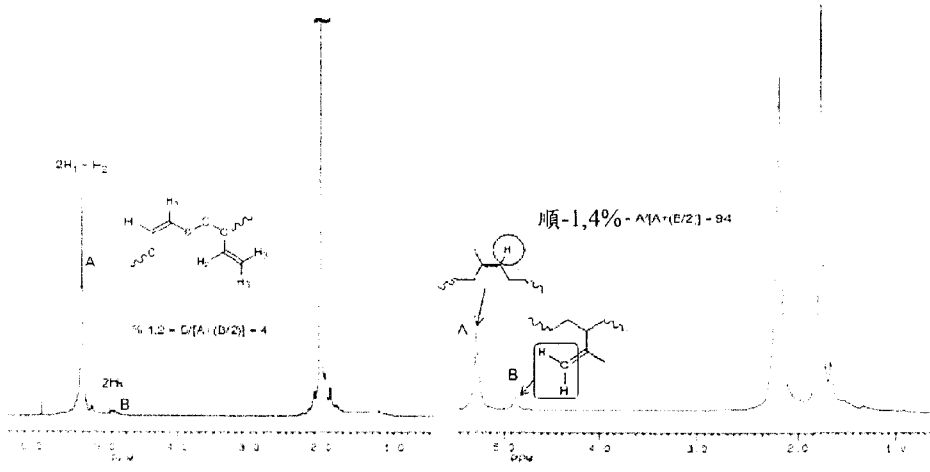
OXO-NITROGENATED COMPLEX OF LANTHANIDES, CATALYTIC SYSTEM COMPRISING SAID OXO-NITROGENATED COMPLEX AND PROCESS FOR THE (CO) POLYMERIZATION OF CONJUGATED DIENES

(57)摘要

本發明係關於一種具有通式(I)或(II)之鑰系元素側氧-氮化錯合物：



該具有通式(I)或(II)之鑰系元素側氧-氮化錯合物可有利地用於共軛二烯(共)聚合之催化系統中。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201323431 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：101133227

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 12 日

(51)Int. Cl.：

*C07F5/00 (2006.01)*

*C08F4/52 (2006.01)*

*C08F136/08 (2006.01)*

*C08F236/06 (2006.01)*

*C08F236/08 (2006.01)*

(30)優先權：2011/09/14 義大利

MI2011A001652

(71)申請人：維薩里公司(義大利) VERSALIS S. P. A. (IT)

義大利

(72)發明人：里奇 喬凡尼 RICCI, GIOVANNI (IT)；索瑪奇 安娜 SOMMAZZI, ANNA (IT)；

里昂 吉塞皮 LEONE, GIUSEPPE (IT)；柏格利亞 阿爾杜 BOGLIA, ALDO

(IT)；瑪西 法蘭西斯可 MASI, FRANCESCO (IT)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：17 共 94 頁

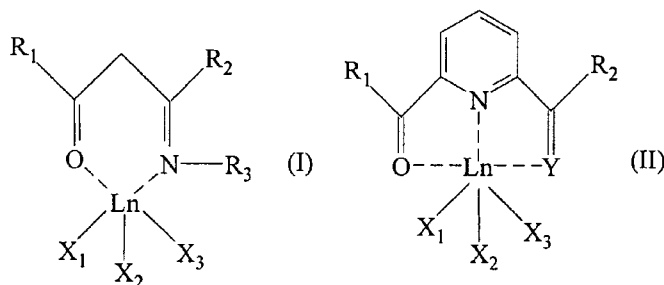
(54)名稱

鑰系元素之側氧-氮化錯合物，含該側氧-氮化錯合物之催化系統及共軛二烯聚合之方法

OXO-NITROGENATED COMPLEX OF LANTHANIDES, CATALYTIC SYSTEM COMPRISING SAID OXO-NITROGENATED COMPLEX AND PROCESS FOR THE (CO) POLYMERIZATION OF CONJUGATED DIENES

(57)摘要

本發明係關於一種具有通式(I)或(II)之鑰系元素側氧-氮化錯合物：



該具有通式(I)或(II)之鑰系元素側氧-氮化錯合物可有利地用於共軛二烯(共)聚合之催化系統中。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101173227

C07F 5/00 (2006.01)

※申請日：101.09.12

※IPC 分類：

C08F 4/52 (2006.01)

136/08 (2005.01)

236/06 (2006.01)

236/08 (2006.01)

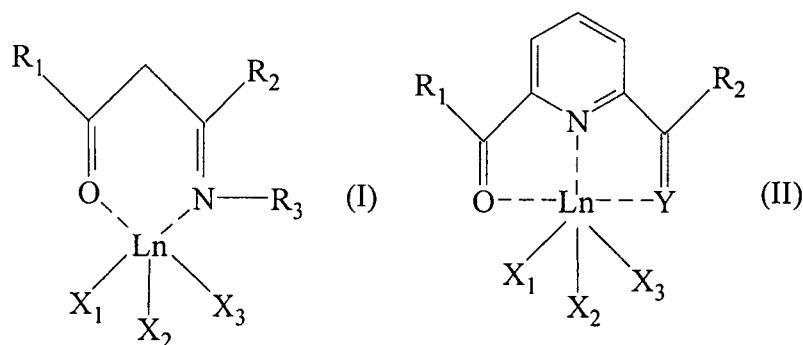
## 一、發明名稱：(中文/英文)

鑰系元素之側氧-氮化錯合物、含該側氧-氮化錯合物之催化系統及共軛二烯聚合之方法

OXO-NITROGENATED COMPLEX OF LANTHANIDES, CATALYTIC SYSTEM COMPRISING SAID OXO- NITROGENATED COMPLEX AND PROCESS FOR THE (CO) POLYMERIZATION OF CONJUGATED DIENES

## 二、中文發明摘要：

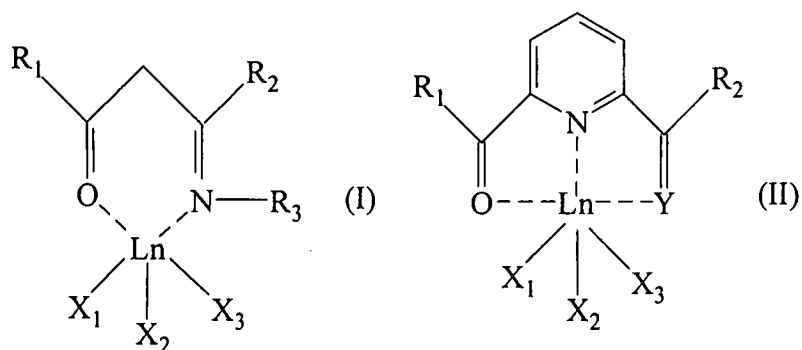
本發明係關於一種具有通式 (I) 或 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物：



該具有通式 (I) 或 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物可有利地用於共軛二烯(共)聚合之催化系統中。

## 三、英文發明摘要：

An oxo-nitrogenated complex of lanthanides having general formula (I) or (II):



Said oxo-nitrogenated complex of lanthanides having general formula (I) or (II) can be advantageously used in a catalytic system for the (co)polymerization of conjugated dienes.

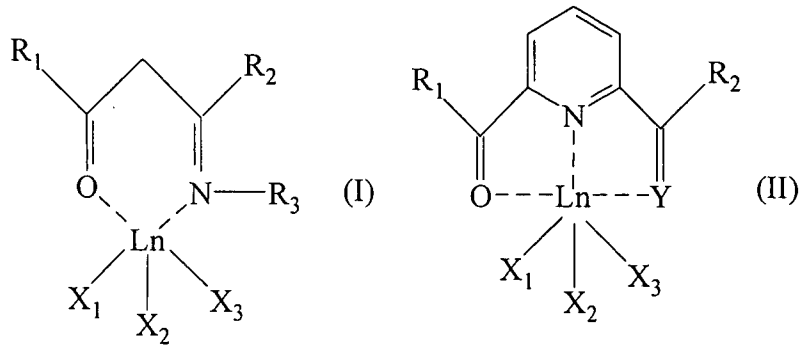
## 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

## 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種鑰系元素側氧-氮化錯合物。

更特定而言，本發明係關於鑰系元素側氧-氮化錯合物及其在共軛二烯(共)聚合之催化系統中之用途。

本發明亦係關於一種包含該鑰系元素側氧-氮化錯合物之共軛二烯(共)聚合之催化系統。

此外，本發明係關於一種共軛二烯(共)聚合之方法，尤其是一種用於聚合 1,3-丁二烯或異戊二烯之方法，其特性在於使用該催化系統。

### 【先前技術】

已知共軛二烯之立體特異性(共)聚合為化學工業中一種極為重要的用於獲得作為最廣泛使用橡膠之產品的方法。

例如，已知聚丁二烯 1,4-順為一種性質與天然橡膠極為類似之合成彈性體。自立體特異性聚合開始起，已使用多種催化系統用於產生此彈性體，如例如 Porri L. 等人在「Comprehensive Polymer Science」(1989), Eastmond G.C. 等人編, Pergamon Press, Oxford, UK, 第 4 卷, 第 II 部分, 第 53-108 頁中所述。

能夠產生具有在 70%至 90%範圍內之 1,4-反單元含量之聚丁二烯的第一催化系統描述於美國專利 US 3,050,513 中且係基於含碘之鈦化合物(諸如四碘化鈦( $TiI_4$ ))，其係與氮化鋁(諸如氮化鋁鋰、氮化鋁鈉、氮化鋁鉀、氮化

鋁鉍、氫化鋁鉍) 組合。

此項技術隨後致力於發現能夠產生具有高含量 1,4-順單元之聚丁二烯的催化系統。

能夠產生具有等於約 93% 之 1,4-順含量之聚丁二烯的催化系統例如由 W. Cooper 於「The Stereo Rubbers」(1977), W. M. Saltman 編, Wiley, New York, 第 21 頁(催化系統:  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-TiI}_4$ ) 中; W. Marconi 等人於「Chimica Industriale」(1963), 第 45 卷, 第 522 頁(催化系統:  $\text{AlEt}_3\text{-AlEt}_2\text{I-TiCl}_4$ ) 中; W. Marconi 等人於「Journal of Polymer Science」(1965), A 部分, 第 3 卷, 第 735 頁(催化系統:  $\text{AlHCl}_2\cdot\text{OEt}_2\text{-TiCl}_4\text{-AlI}_3$ ) 中描述。

能夠產生具有等於約 96% 之 1,4-順單元含量之聚丁二烯的具有較高立體特異性特性之催化系統的形成例如在意大利專利 IT 592,477 中關於包含鈷之催化系統來描述且由 Gippin M. 等人於「Industrial & Engineering Chemistry, Product Research and Development」(1962), 第 1(1)卷, 第 32-39 頁中描述; 關於包含鎳之催化系統由 Ueda 等人於「Koogyo Kagaku Zasshi」(1963), 第 66 卷, 第 1103 頁中及由 Throckmorton 等人於「Rubber Chemistry and Technology」(1972), 第 45 卷, 第 268-277 頁中描述。

在六十年代前半葉已公開一些關於包含鑰系元素之催化系統用於共軛二烯之 1,4-順聚合之用途的文獻。

例如, Saltman 等人於「Rubber Chemistry and Technology」(1973), 第 46 卷, 第 1055 頁中及 Throckmorton

等人於「Kautschuk und Gummi Kunststoffe」(1969), 第 22 卷, 第 293 頁中描述包含鈾之催化系統的用途。然而, 該等催化系統由於聚合物中剩餘之金屬殘餘物導致聚合物本身氧化而很快被棄用。

亦已知使用包含鑰系元素(諸如鈹、鎳及鈳)之催化系統, 例如由 Hsieh H. L. 等人於「Rubber Chemistry and Technology」(1985), 第 58(1)卷, 第 117-145 頁中描述。使用該等催化系統獲得之聚丁二烯具有約 98% 之 1,4-順單元含量、良好可加工性及相對大分子量分佈。

亦已知能夠提供具有極高 1,4-順單元含量(亦即  $\geq 99\%$ )之聚丁二烯的包含鈾烯丙基之催化系統的用途, 例如由 Lugli 等人於「Die Makromolekulare Chemie」(1974), 第 175 卷, 第 7 期, 第 2021-2027 頁中; De Chirico A. 等人於「Die Makromolekulare Chemie」(1974), 第 175 卷, 第 7 期, 第 2029-2038 頁中; Bruzzone M. 等人於「Rubber Chemistry and Technology」(1974), 第 47 卷, 第 1175 頁中; Mazzei A. 於「Die Makromolekulare Chemie」(1981), 第 4 卷, 第 3 期增刊, 第 61-72 頁中描述。然而, 該等催化系統亦由於所獲得之聚合物中存在放射性殘餘物而被棄用。

然而, 由以上文獻可見, 先前已提出使用較之使用以鈹、鈳及鎳為主之催化劑提供優勢之包含鑰系元素的催化系統且當時已使用。詳言之, 如上文所提及, 包含鑰系元素之催化系統能夠產生具有較高 1,4-順單元含量 ( $\geq 97\%$ ) 的具有更線性結構且因此更適於製造輪胎之聚合物(詳言

之為聚丁二烯)，此代表聚丁二烯 1,4-順用途之最重要應用（約 80%）。此外，以上包含鑰系元素之催化系統不具有陽離子活性且經證明在用於存在脂族溶劑而非芳族溶劑之溶液聚合中時具有較高活性，如例如 Ricci G. 等人於「Die Makromolekulare Chemie」, Rapid Communications, (1986), 第 7 卷，第 335 頁中所述。

接著進行進一步研究，其目的在於發現包含鑰系元素之新型催化系統及/或改良已知催化系統之催化活性。

詳言之，主要對包含鈹之催化系統進行研究，這是因為該等催化系統相對於包含其他鑰系元素之催化系統而言具有較高之催化活性且其能夠提供相對於由包含鈦、鈷及鎳之催化系統獲得之聚合物而言在硫化後具有較高抗老化性之聚合物。此外，該等研究亦受到前驅體（包括鈹）之低價極高可用性的支持。

例如，歐洲專利 EP 0 076 535 描述一種共軛二烯烴之（共）聚合的強化方法，其包含使用包括至少一種選自元素週期表第 III B 族的具有介於 21 與 103 之間原子數之金屬（較佳為鈹）的化合物、有機鹵化物衍生物及含有鋁之有機金屬化合物（諸如氫化烷基鋁或氫化三烷基鋁）的特定催化系統。該製程使得可獲得具有高 1,4-順單元含量（> 98%）及高線性之（共）聚合物。

美國專利 US 4,242,232 描述一種催化劑，其包含（a）由具有在 57 至 71 範圍內之原子數之金屬（諸如鑰、鈾、鐳、鈹）的羧酸鹽與三烷基鋁反應形成之反應混合物，（b）

烷基鋁及/或氫化烷基鋁及 (c) 路易斯酸 (Lewis acid) 。藉由使用該催化劑獲得之聚丁二烯具有在 80%至 99%範圍內之 1,4-順單元含量。

在其最簡單形式下，包含鈹之催化系統係藉由三氯化鈹 (原樣或與供體 (例如醇類、醚類、三丁基磷酸酯、烷基亞砷、醯胺類、吡啶) 錯合) 與三烷基鋁 (例如三異丁基鋁、三乙基鋁、三甲基鋁) 之間的反應而獲得：在此情形下，該等系統為二元催化系統。該等二元催化系統由例如 Yang J. H.等人於「Macromolecules」(1982), 第 15 (2) 卷, 第 230-233 頁中；Porri L.等人於「Macromolecular Symposia」(1998), 第 128 卷, 第 1 期, 第 53-61 頁中描述。

或者，氯化鈹可藉由鈹化合物 (例如醇鹽、羧酸鹽) 與氯供體 (例如二乙基氯化鋁、乙基二氯化鋁、三乙基三氯化雙鋁、第三丁基氯化物) 反應而獲得，且隨後與烷基鋁或三烷基鋁反應：在此情形下，該等系統為三元催化系統。該等三元催化系統由例如 Cabassi F.等人於「Transition Metal Catalyzed Polymerizations」(1988), Quirk R. P.編, Cambridge University Press, MA, USA, 第 655-670 頁中；Ricci G.等人於「Polymer Communications Guilford」(1987), 第 28 卷, 第 8 期, 第 223-226 頁中；或在意大利專利 IT 1,197,465 中描述。

向鈹化合物中添加該等組分 (氯供體、烷基鋁或三烷基鋁) 之次序對於所獲得之催化系統的性質可極為重要。藉由首先添加氫化烷基鋁或三烷基鋁且隨後僅添加氯供

體，實際上獲得均質催化劑；反之，當在氫化烷基鋁或三烷基鋁之前添加氯供體時，獲得異質系統，如例如 Porri 等人於「ACS Symposium Series」(2000)，第 749 卷，第 2 章，第 15-30 頁中所述。添加上述組分之次序對於催化活性及所得聚合物之多分散性亦具決定性。

然而，在上文提及之二元及三元催化系統中，催化活性鈹之百分比相對較低，通常在 7%至 8%範圍內（該百分比係指相對於饋入鈹之總莫耳數的活性鈹之莫耳百分比），如例如 Marina N. G. 等人於「Doklady Akademii Nauk SSSR」(1982)，第 265 卷，第 1431-1433 頁中所述。

含有較高催化活性鈹百分比之活性高得多之三元催化系統已藉由鈹之烯丙基化合物（藉由氯化鈹與四氫呋喃（THF）之錯合物與烯丙基格任亞試劑（Grignard）之間的反應而獲得）與烷基鋁[例如三烷基鋁、甲基鋁氧烷（MAO）、四異丁基鋁氧烷（TIBAO）]之間的反應而獲得，如例如在意大利專利 IT 1,228,442 中或由 Porri L. 等人於「Macromolecular Symposia」(1993)，第 66 卷，第 231-244 頁中；Porri L. 等人於「Polymer Preprints」，「American Chemical Society Division Polymer Chemistry」(1998)，第 39 卷，第 214-215 頁中；Porri L. 於「Recent developments in Lanthanide catalysts for 1,3-diene polymerization」中、於「ACS Symposium Series 749-Olefin Polymerization: Emerging Frontiers」(2000)，P. Arjunan, J. C. McGrath 及 T. Hanlon 編，Oxford University Press, USA，第 15-30 頁中所述。該

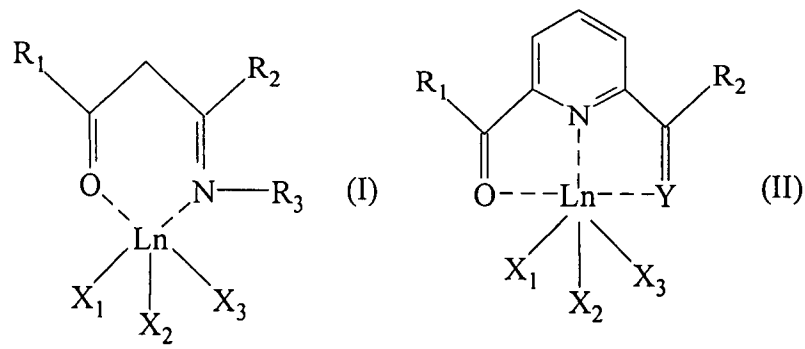
等三元催化系統提供一種與藉助於上文提及之經典三元催化系統獲得之彼等聚丁二烯相比具有低得多之多分散性的聚丁二烯。此外，該等三元催化系統亦可產生聚異戊二烯及/或衍生自經取代丁二烯之(共)聚合的其他聚合物，其提供具有高 1,4-順單元含量(亦即含量 $\geq 90\%$ )之(共)聚合物。詳言之，聚合物係由異戊二烯之聚合而獲得，其具有等於約 94%之 1,4-順單元含量，其可有利地用於產生用於製造輪胎之彈性體摻合物。

如上文提及，由於具有高 1,4-順單元含量之共軛二烯(共)聚合物(詳言之為聚丁二烯及聚異戊二烯)係在工業規模上最廣泛使用之聚合物，尤其用於製造輪胎，所以對於能夠提供該等(共)聚合物之新型催化系統仍存在巨大關注。

申請者面臨以下問題：尋找可用於能夠提供具有高 1,4-順單元含量(亦即在聚丁二烯情形下 1,4-順單元含量 $\geq 99\%$ ，且在聚異戊二烯情形下 $\geq 98\%$ )之共軛二烯(共)聚合物(詳言之為線性或分枝聚丁二烯及聚異戊二烯)之催化系統中的新型鑰系元素側氧-氮化錯合物。此外，該聚異戊二烯具有類似於天然橡膠之玻璃轉移溫度( $T_g$ )。

#### 【發明內容】

因此，本發明之一個目標係關於一種具有通式(I)或(II)之鑰系元素側氧-氮化錯合物：

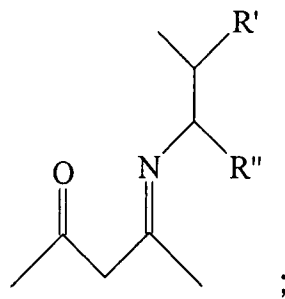


其中：

- Ln 表示鐳系元素系列之金屬，較佳選自釹 (Nd)、鐳 (La)、鐳 (Pr)、釷 (Gd)、鎔 (Eu)、鈦 (Tb)、鈔 (Sm)、鉕 (Er)、鐳 (Yb)；

- R<sub>1</sub> 與 R<sub>2</sub> 彼此相同或不同地表示氫原子；或其係選自直鏈或分支鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>、較佳 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 烷基、視情況經取代之環烷基、視情況經取代之芳基；

- R<sub>3</sub> 表示氫原子；或其係選自直鏈或分支鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>、較佳 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 烷基、視情況經取代之環烷基、視情況經取代之芳基；或 R<sub>3</sub> 表示具有下式之酮亞胺基：



- 其中 R' 與 R'' 彼此相同或不同地表示氫原子；或其係選自直鏈或分支鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>、較佳 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 烷基、視情況經取代之環烷基、視情況經取代之芳基；

- Y 表示氧原子；或 -N-R<sub>4</sub> 基團，其中 R<sub>4</sub> 表示氫原子，或其係選自直鏈或分支鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>、較佳 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 烷基、視情

況經取代之環烷基、視情況經取代之芳基；

- 或當 Y 表示 -N-R<sub>4</sub> 基團時，R<sub>2</sub> 與 R<sub>4</sub> 可視情況彼此結合以連同其所結合之其他原子一起形成視情況經直鏈或分支鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>、較佳 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 烷基取代之含有 3 至 6 個碳原子之飽和、不飽和或芳族環，該環視情況含有其他雜原子，諸如氧、硫、氮、矽、磷、硒；

- X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> 及 X<sub>3</sub> 彼此相同或不同地表示鹵素原子，諸如氯、溴、碘；或其係選自直鏈或分支鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>、較佳 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 烷基、-OCOR<sub>5</sub> 或 -OR<sub>5</sub> 基團，其中 R<sub>5</sub> 係選自直鏈或分支鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>、較佳 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 烷基。

#### 【實施方式】

為本說明書及以下申請專利範圍之目的，除非另外規定，否則數值區間之定義始終包括端點。

為本說明書及以下申請專利範圍之目的，術語「屬於鑷系元素家族之金屬 (metal belonging to the family of lanthanides)」意謂元素週期表之原子數在 57 至 71 範圍內之任何金屬。

應瞭解，為本發明及以下申請專利範圍之目的，術語「元素週期表 (Periodic Table of the Elements)」係指在以下網際網路網站 [www.iupac.org/reports/periodic\\_table](http://www.iupac.org/reports/periodic_table) 上提供之 2007 年 6 月 22 日更新之 IUPAC 版「元素週期表」。

術語「C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基」係指具有 1 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基。C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基之特定實例為：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、

戊基、己基、庚基、辛基、正壬基、正癸基、2-丁基辛基、5-甲基己基、4-乙基己基、2-乙基庚基、2-乙基己基。

術語「環烷基」係指具有 3 至 30 個碳原子之環烷基。該等環烷基可視情況彼此相同或不同地經一或多個選自以下之基團取代：鹵素原子、羥基、 $C_1-C_{12}$  烷基、 $C_1-C_{12}$  烷氧基、氰基、胺基、硝基。環烷基之特定實例為：環丙基、2,2-二氟環丙基、環丁基、環戊基、環己基、六甲基環己基、五甲基環戊基、2-環辛基乙基、甲基環己基、甲氧基環己基、氟環己基、苯基環己基。

術語「芳基」意謂芳族碳環基團。該等芳族碳環基團可視情況彼此相同或不同地經一或多個選自以下之基團取代：鹵素原子（諸如氟、氯、溴，較佳為氟）、羥基、 $C_1-C_{12}$  烷基、 $C_1-C_{12}$  烷氧基、氰基、胺基、硝基。芳基之特定實例為：苯基、甲基苯基、三甲基苯基、甲氧基苯基、羥基苯基、苯氧基苯基、氟苯基、五氟苯基、氯苯基、溴苯基、硝基苯基、二甲胺基苯基、萘基、苯基萘基、菲、蒽。

術語「環」係指一種含有 3 至 6 個碳原子之環的系統，其除氮原子之外視情況含有選自氮、氧、硫、矽、硒、磷之其他雜原子。環之特定實例為：吡啶、噻二唑。

根據本發明之一個較佳具體實例，在該具有通式 (I) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物中：

- Ln 為釹 (Nd)、鐳 (Pr)、釷 (Gd)、鑰 (La)，較佳為釹 (Nd)；

-  $R_1$  與  $R_2$  彼此相同地為氫原子；或其係選自直鏈或分

支鏈  $C_1-C_{20}$  烷基，且較佳為甲基；或其係選自視情況經取代之環烷基；

-  $R_3$  係選自直鏈或分支鏈  $C_1-C_{20}$  烷基、視情況經取代之苯基、視情況經取代之環烷基；

-  $X_1$ 、 $X_2$  及  $X_3$  彼此相同地為鹵素原子，諸如氯、溴、碘，較佳為氯。

根據本發明之一個較佳具體實例，在該具有通式 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物中：

-  $Ln$  為釹 (Nd)、鐳 (Pr)、釷 (Gd)、鑰 (La)，較佳為釹 (Nd)；

-  $R_1$  與  $R_2$  彼此相同地為氫原子；或其係選自直鏈或分支鏈  $C_1-C_{20}$  烷基，且較佳為甲基；或其係選自視情況經取代之環烷基；

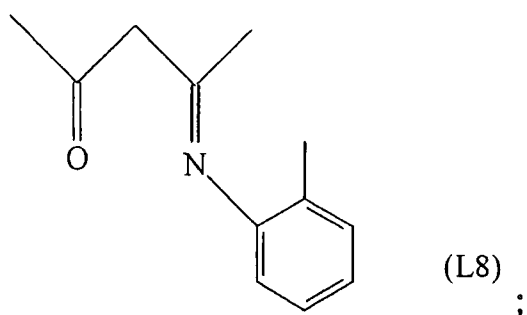
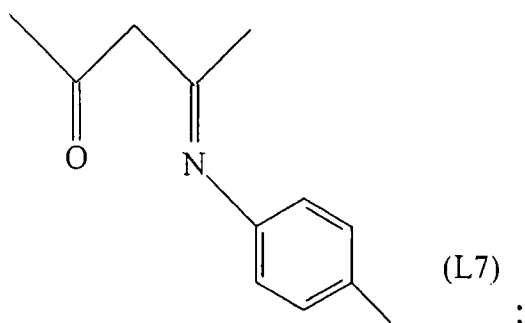
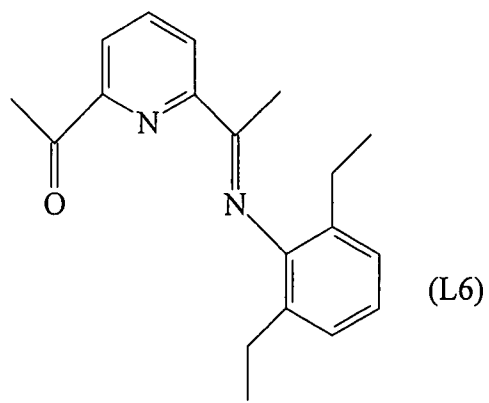
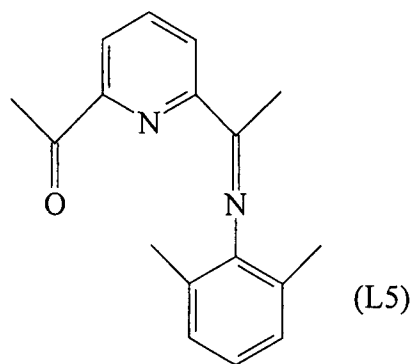
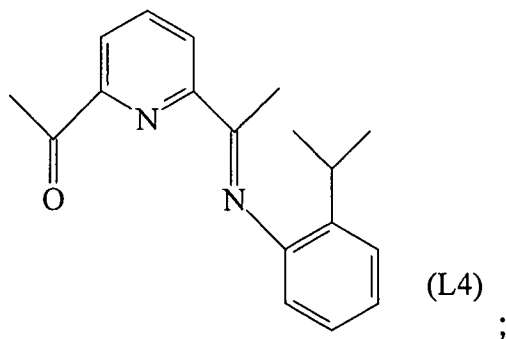
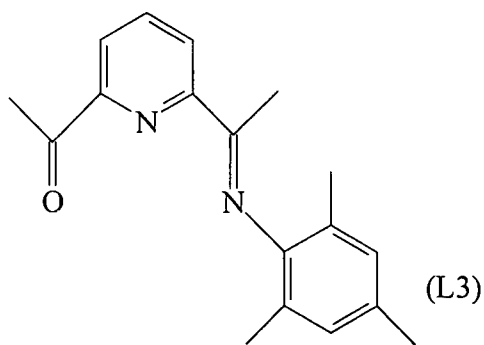
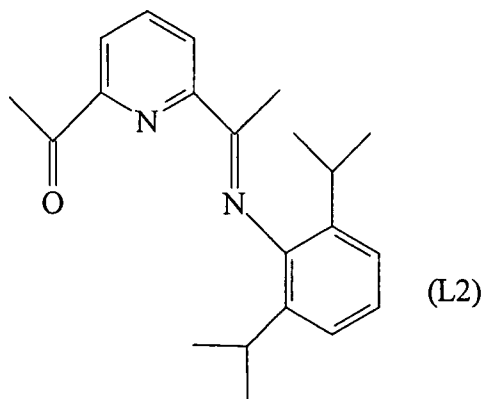
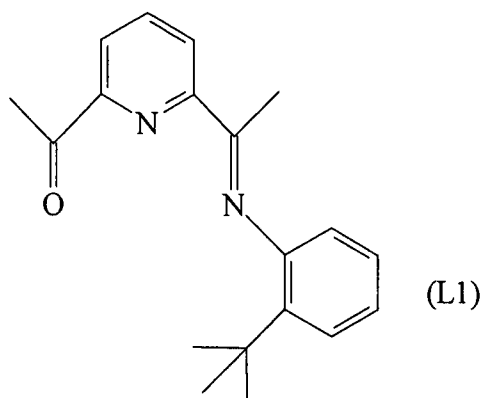
-  $Y$  為氧原子；或  $-N-R_4$  基團，其中  $R_4$  係選自直鏈或分支鏈  $C_1-C_{20}$  烷基、視情況經取代之苯基、視情況經取代之環烷基；

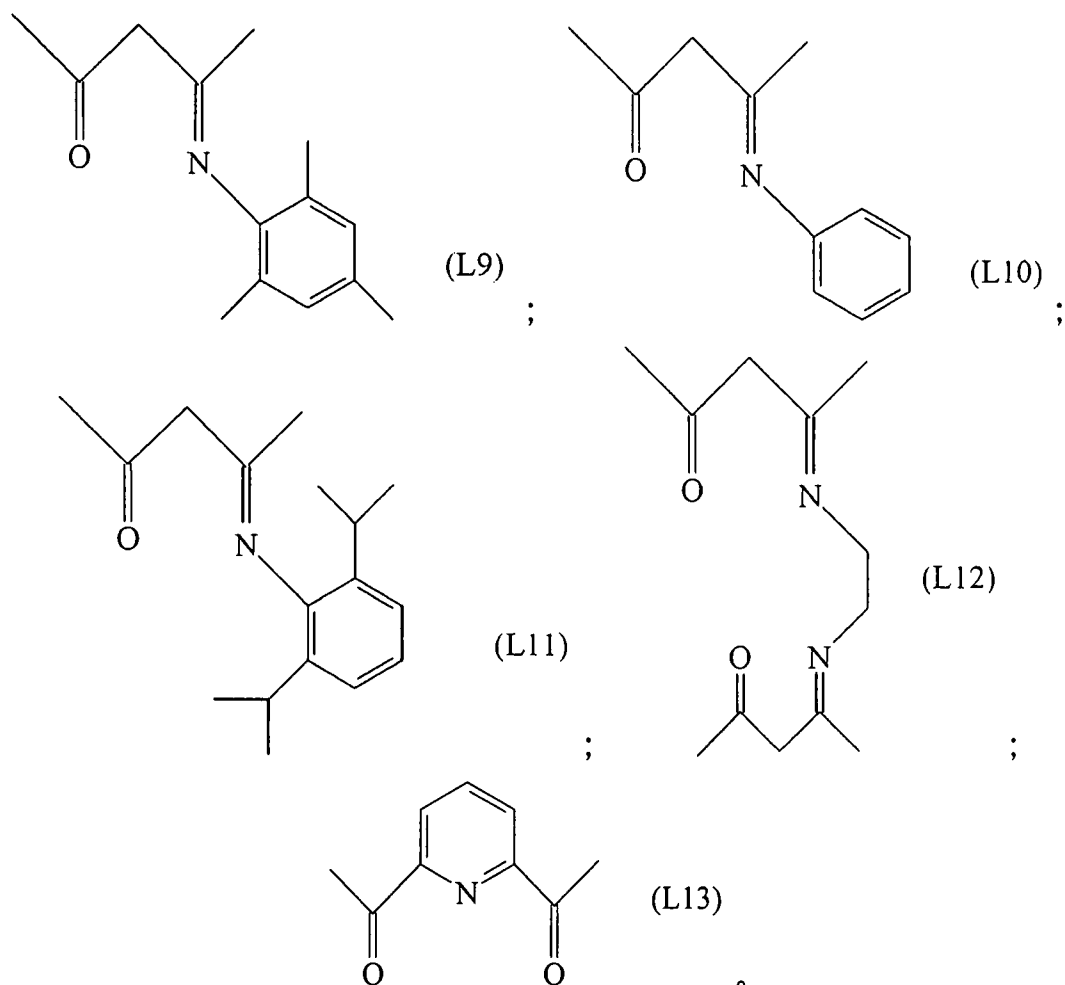
-  $X_1$ 、 $X_2$  及  $X_3$  彼此相同地為鹵素原子，諸如氯、溴、碘，較佳為氯。

根據本發明，具有通式 (I) 或 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物欲為任何物理形式，諸如經分離及純化之固體形式、具有適合溶劑之溶劑化形式或支撐於適合有機或無機固體上，較佳具有物理顆粒狀或粉末狀。

具有通式 (I) 或 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物係由此項技術中已知之配位體開始來製備。

可用於本發明目的之配位體之特定實例為具有下式  
(L1) 至 (L13) 之彼等配位體：





具有式 (L1) 至 (L12) 之該等配位體可由此項技術中已知之方法來製備。具有式 (L1) 至 (L12) 之該等配位體可例如如下製備：

藉由一級胺與二酮之間的縮合反應，如例如在國際專利申請案 WO 2001/10875 中或由 Parks J. E. 及 Holm R. H. 在「Inorganic Chemistry」(1968)，第 7(7) 卷，第 1408-1416 頁中；Roberts E. 及 Turner E. E. 在「Journal of Chemical Society」(1927)，第 1832 頁中；Dudek G. O. 及 Holm R. H. 在「Journal of the American Chemical Society」(1961)，第 83 卷，第 9 項，第 2099-2104 頁中所述。配位體 (L13) (亦即 2,6-二乙醯基吡啶) 可購得 (Aldrich) 。

具有通式 (I) 或 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物可根據此項技術中已知用於製備其他金屬 (諸如鈷、鎳) 之類似錯合物之方法來製備。該鑰系元素側氧-氮化錯合物可例如藉由具有通式  $\text{Ln}(\text{X})_3$  之鑰系元素化合物 (其中  $\text{Ln}$  與  $\text{X}$  具有上述相同含義) (原樣或與醚 [例如乙醚、四氫呋喃 (THF)、二甲氧基乙烷] 錯合) 與具有上文所示式 (L1) 至 (L13) 之配位體之間以在 1 至 1.5 範圍內之配位體 (L) / 鑰系元素 ( $\text{Ln}$ ) 莫耳比, 較佳在至少一種醚溶劑 [例如四氫呋喃 (THF)] 存在下在室溫或更高溫度下反應來製備。由此獲得之鑰系元素側氧-氮化錯合物隨後可藉助於此項技術中已知之方法 (諸如藉助於非溶劑 (例如戊烷) 沈澱) 回收, 繼而藉由過濾或傾析分離且視情況隨後在適合溶劑中溶解, 接著進行低溫結晶。

為本說明書及以下申請專利範圍之目的, 「室溫」一詞意謂在  $20^\circ\text{C}$  至  $25^\circ\text{C}$  範圍內之溫度。

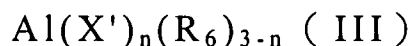
如上所說明, 本發明亦係關於一種用於共軛二烯(共)聚合之催化系統, 其包含該具有通式 (I) 或 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物。

因此, 本發明之另一目標係關於一種用於共軛二烯(共)聚合之催化系統, 其包含:

(a) 至少一種具有通式 (I) 或 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物;

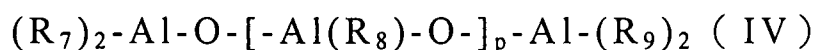
(b) 至少一種選自以下之助催化劑:

(b<sub>1</sub>) 具有通式 (III) 之烷基鋁:



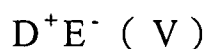
其中 X' 表示鹵素原子，諸如氯、溴、碘、氟；R<sub>6</sub> 係選自直鏈或分支鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 環烷基、芳基，該等基團視情況經一或多個矽或鍍原子取代；且 n 為在 0 至 2 範圍內之整數；

(b<sub>2</sub>) 具有通式 (IV) 之鋁氧烷：



其中 R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 及 R<sub>9</sub> 彼此相同或不同地表示氫原子、鹵素原子（諸如氯、溴、碘、氟）；或其係選自直鏈或分支鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 環烷基、芳基；該等基團視情況經一或多個矽或鍍原子取代；且 p 為在 0 至 1000 範圍內之整數；

(b<sub>3</sub>) 具有通式 (V) 之化合物：



其中 D<sup>+</sup> 表示能夠貢獻質子且能夠與具有通式 (I) 或 (II) 之矽系元素側氧-氮化錯合物之取代基 X 不可逆反應之布忍斯特酸 (Brønsted acid)；E<sup>-</sup> 表示能夠穩定由兩種組分反應產生之活性催化物質且足夠不穩定以能夠自烯烴單體移除之相容性陰離子，較佳為硼原子，甚至更佳為具有式 B(Ar)<sub>4</sub><sup>(-)</sup> 之陰離子，其中取代基 Ar 彼此相同或不同地選自芳基，諸如苯基、五氟苯基、雙(三氟甲基)苯基。

尤其適用於本發明目的之烷基鋁 (b<sub>1</sub>) 之特定實例為：

三甲基-鋁、三-(2,3,3-三甲基-丁基)-鋁、三-(2,3-二甲基-己基)-鋁、三-(2,3-二甲基-丁基)-鋁、三-(2,3-二甲基-戊基)-鋁、三-(2,3-二甲基-庚基)-鋁、三-(2-甲基-3-乙基-戊基)-鋁、三-(2-甲基-3-乙基-己基)-鋁、三-(2-甲基-3-乙基-庚基)-鋁、三-(2-甲基-3-丙基-己基)-鋁、三-乙基-鋁、三-(2-乙基-3-甲基-丁基)-鋁、三-(2-乙基-3-甲基-戊基)-鋁、三-(2,3-二乙基-戊基-鋁)、三正丙基-鋁、三異丙基-鋁、三-(2-丙基-3-甲基-丁基)-鋁、三-(2-異丙基-3-甲基-丁基)-鋁、三正丁基-鋁、三異丁基-鋁 (TIBA)、三第三丁基-鋁、三-(2-異丁基-3-甲基-戊基)-鋁、三-(2,3,3-三甲基-戊基)-鋁、三-(2,3,3-三甲基-己基)-鋁、三-(2-乙基-3,3-二甲基-丁基)-鋁、三-(2-乙基-3,3-二甲基-戊基)-鋁、三-(2-異丙基-3,3-二甲基-丁基)-鋁、三-(2-三甲基矽基-丙基)-鋁、三-2-甲基-3-苯基-丁基)-鋁、三-(2-乙基-3-苯基-丁基)-鋁、三-(2,3-二甲基-3-苯基-丁基)-鋁、三-(2-苯基-丙基)-鋁、三-[2-(4-氟-苯基)-丙基]-鋁、三-[2-(4-氯-苯基)-丙基]-鋁、三-[2-(3-異丙基-苯基-三-(2-苯基-丁基)-鋁、三-(3-甲基-2-苯基-丁基)-鋁、三-(2-苯基-戊基)-鋁、三-[2-(五氟-苯基)-丙基]-鋁、三-(2,2-二苯基-乙基)-鋁、三-(2-苯基-甲基-丙基)-鋁、三戊基-鋁、三己基-鋁、三環己基-鋁、三辛基-鋁、二乙基-氫化鋁、二正丙基-氫化鋁、二正丁基-氫化鋁、二異丁基-氫化鋁 (DIBAH)、二己基-氫化鋁、二異己基-氫化鋁、二辛基-氫化鋁、二異辛基-氫化鋁、乙基-二氫化鋁、正丙基-二氫化鋁、異丁基-二氫化鋁、二乙基-氫化鋁、單乙基-二氫化鋁、二甲基-氫化鋁、二異

丁基-氯化鋁、異丁基-二氯化鋁、乙基-倍半氯化鋁以及其中烴取代基之一者經氫原子取代之相應化合物及其中烴取代基之一或兩者經異丁基取代之彼等化合物。三異丁基-鋁 (TIBA)、二異丁基-氯化鋁 (DIBAH) 尤其較佳。

尤其適用於本發明目的之鋁氧烷 ( $b_2$ ) 之特定實例為：甲基鋁氧烷 (MAO)、乙基-鋁氧烷、正丁基-鋁氧烷、四異丁基鋁氧烷 (TIBAO)、第三丁基-鋁氧烷、四-(2,4,4-三甲基-戊基)-鋁氧烷 (TIOAO)、四-(2,3-二甲基-丁基)-鋁氧烷 (TDMBAO)、四-(2,3,3-三甲基-丁基)-鋁氧烷 (TTMBAO)。甲基-鋁氧烷 (MAO)、四異丁基鋁氧烷 (TIBAO) 尤其較佳。該等鋁氧烷可藉由此項技術中已知之方法來製備。該等鋁氧烷可例如藉由使至少一種三烷基-鋁或至少一種二烷基鋁單氯化物與水或與含有結晶水之鹽 (諸如硫酸銅五水合物、硫酸鋁十六水合物) 在至少一種有機溶劑 (諸如苯、甲苯、二甲苯) 存在下反應來製備。

尤其適用於本發明目的之具有通式 (V) 之化合物 ( $b_3$ ) 之特定實例為：肆-五氟苯基-硼酸鹽三丁基銨-肆-五氟苯基-鋁酸鹽、三丁基銨-肆-[(3,5-二(三氟苯基))-硼酸鹽、三丁基銨-肆-(4-氟苯基)]-硼酸鹽、N,N-二甲基苄基-銨-肆-五氟苯基-硼酸鹽、N,N-二甲基-己基銨-肆-五氟苯基-硼酸鹽、N,N-二甲基苄基銨-肆-(五氟苯基)-硼酸鹽、N,N-二甲基苄基銨-肆-(五氟苯基)-鋁酸鹽、二(丙基)-銨-肆-(五氟苯基)-硼酸鹽、二(環己基)-銨-肆-(五氟苯基)-硼酸鹽、三苯基-碳離子-肆-(五氟苯基)-硼酸鹽、三苯基碳-碳離子-(五氟苯基)-鋁酸鹽。肆-

五氟苯基-硼酸鹽係較佳的。

或者，化合物 (b<sub>3</sub>) 可選自具有式 B(Ar)<sub>3</sub> 之化合物，其中 Ar 具有上文所述之相同含義；或選自具有式 B(Ar)<sub>3</sub>P 之化合物，其中 Ar 具有上文所述之相同含義且 P 為視情況經取代之吡咯基。

關於烷基鋁 (b<sub>1</sub>)、鋁氧烷 (b<sub>2</sub>) 及化合物 (b<sub>3</sub>) 之其他詳情可見於國際專利申請案 WO 2011/061151。

為本說明書及以下申請專利範圍之目的，術語「莫耳」及「莫耳比」係參考由分子組成之化合物以及參考原子及離子來使用，對於原子及離子而言省略術語克原子或原子比，即使其在科學上更準確。

根據本發明之一個較佳具體實例，在該催化系統中，具有通式 (I) 或 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物 (a) 中存在之鑰系元素與選自烷基鋁 (b<sub>1</sub>) 或鋁氧烷 (b<sub>2</sub>) 之助催化劑 (b) 中存在之鋁之間的莫耳比可在 5 至 5,000 範圍內、較佳在 10 至 1,000 範圍內。

根據本發明之一個較佳具體實例，在該催化系統中，具有通式 (I) 或 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物 (a) 中存在之鑰系元素與選自具有通式 (IV) 之化合物 (b<sub>3</sub>) 之助催化劑 (b) 中存在之硼之間的莫耳比可在 0.1 至 15 範圍內、較佳在 0.5 至 10 範圍內。

為本發明之目的，可視情況向以上催化系統中添加其他添加劑或組分以使其適於滿足特定實踐要求。由此獲得之催化系統因此應被視為包括在本發明之範疇內。在本發

明催化系統目標之製劑及/或調配物中可添加之添加劑及/或組分為例如惰性溶劑，諸如脂族及/或芳族烴類；脂族及/或芳族醚類；例如選自不可聚合烯烴之弱配位添加劑（例如路易斯鹼（Lewis bases））；位阻或電子不良醚類；鹵化劑，諸如矽鹵化物、鹵化烴，較佳為氯化烴；或其混合物。

該催化系統可根據此項技術中已知之方法來製備。

該催化系統可例如單獨製備（預形成）且隨後引入（共）聚合環境中。就此而言，該催化系統可藉由視情況在選自上文所列彼等之其他添加劑或組分存在下，在諸如甲苯、庚烷之溶劑存在下，在 20°C 至 60°C 範圍內之溫度下使至少一種具有通式（I）或（II）之鑰系元素側氧-氮化錯合物（a）與至少一種助催化劑（b）反應 10 秒至 10 小時範圍內、較佳 30 秒至 5 小時範圍內之時間來製備。關於該催化系統製備之更多詳情可見於下文提供之實例中。

或者，該催化系統可就地製備，亦即在（共）聚合環境中直接製備。就此而言，該催化系統可藉由在進行（共）聚合之條件下操作，單獨地引入具有通式（I）或（II）之鑰系元素側氧-氮化錯合物（a）、助催化劑（b）及預選之待（共）聚合共軛二烯來製備。

為本發明之目的，以上催化系統亦可支撐於惰性固體上，該等惰性固體較佳由矽及/或鋁氧化物（諸如二氧化矽、氧化鋁或矽-鋁酸鹽）組成。已知支撐技術可用於支撐該等催化系統，通常包含視情況藉由加熱至高於 200°C 之溫度而

活化之載劑與本發明催化系統目標之組分 (a) 及 (b) 之一或兩者之間在適合之情性液體介質中接觸。為本發明之目的，兩種組分不一定均受支撐，這是因為載劑表面上可僅存在具有通式 (I) 或 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物 (a) 或僅存在助催化劑 (b)。在僅存在助催化劑 (b) 之情形下，隨後使表面上丟失之組分與支撐組分接觸，此時將形成對聚合具有活性之催化劑。

具有通式 (I) 或 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物及基於其上之催化系統 (其已藉由官能化催化系統且在固體與具有通式 (I) 或 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物之間形成共價鍵而支撐於固體上) 亦包括在本發明之目標內。

本發明亦係關於一種(共)聚合共軛二烯之方法，其特性在於使用該催化系統。

具有通式 (I) 或 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物 (a) 之量及可用於(共)聚合共軛二烯之助催化劑 (b) 之量根據待進行之(共)聚合方法而變化。該量在任何情形下均用以獲得包含於上文所示值之內的具有通式 (I) 或 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物(a)中存在之鑰系元素與助催化劑(b)中存在之金屬 (亦即當助催化劑 (b) 選自烷基鋁 ( $b_1$ ) 或鋁氧烷 ( $b_2$ ) 時，該金屬為鋁，當助催化劑 (b) 選自具有通式 (V) 之化合物 ( $b_3$ ) 時，該金屬為硼) 之間的莫耳比。

可使用本發明之催化系統(共)聚合之共軛二烯的特定實例為：1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯 (異戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、環-1,3-己二

烯。較佳可(共)聚合共軛二烯為 1,3-丁二烯、異戊二烯。以上可(共)聚合共軛二烯可單獨使用或以兩種或兩種以上二烯之混合物形式使用。在混合物情形下，亦即使用兩種或兩種以上二烯之混合物時，獲得共聚物。

根據一個尤其較佳具體實例，本發明係關於一種 1,3-丁二烯或異戊二烯之聚合方法，其特性在於使用該催化系統。

該(共)聚合通常係在通常選自惰性有機溶劑之聚合溶劑存在下進行，該等惰性有機溶劑諸如飽和脂族烴，諸如丁烷、戊烷、己烷、庚烷或其混合物；飽和環-脂族烴，諸如環戊烷、環己烷或其混合物；單烯烴，諸如 1-丁烯、2-丁烯或其混合物；芳族烴，諸如苯、甲苯、二甲苯或其混合物；鹵化烴，諸如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、過氯乙烯、1,2-二氯乙烷、氯苯、溴苯、氯甲苯或其混合物。(共)聚合溶劑較佳選自飽和脂族烴。

或者，該(共)聚合可根據稱作「整體方法(bulk process)」之方法，使用相同之待(共)聚合共軛二烯作為(共)聚合溶劑來進行。

該(共)聚合溶劑中之待(共)聚合共軛二烯之濃度以共軛二烯/溶劑混合物之總重量計通常在 5 重量%至 50 重量%範圍內，較佳在 10 重量%至 20 重量%範圍內。

該(共)聚合通常可在  $-70^{\circ}\text{C}$  至  $+100^{\circ}\text{C}$  範圍內、較佳在  $-20^{\circ}\text{C}$  至  $+80^{\circ}\text{C}$  範圍內之溫度下進行。

只要提及壓力，較佳在待(共)聚合混合物各組分之壓力

下操作。

該(共)聚合可連續或分批進行。

如上所示，使用具有通式 (I) 或 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物使得可獲得具有高 1,4-順單元含量之共軛二烯(共)聚合物(詳言之為線性或分枝聚丁二烯及聚異戊二烯)，亦即在聚丁二烯情形下 1,4-順單元含量 $\geq 99\%$ 且在聚異戊二烯情形下 $\geq 98\%$ 。

下文提供一些說明性及非限制性實施例以供更佳理解本發明及其實踐具體實例。

#### 實施例

##### 試劑及材料

本發明以下實施例中所用之試劑及材料連同其可選預處理及其供應商一起列於以下清單中：

- 乙醯基丙酮 (Aldrich)：原樣使用；
- 苯胺 (Aldrich)；
- 三氯化釹/四氫呋喃錯合物 [ $\text{NdCl}_3(2\text{THF})$ ]：藉由以四氫呋喃 (THF) 在沸點下萃取三氯化釹 ( $\text{NdCl}_3$ ) (Strem Chemicals) 獲得，如由 Yang J. H. 等人於「Macromolecules」(1982), 第 15 (2) 卷, 第 230-233 頁中所述；
- 四氫呋喃 (THF) (Carlo Erba, RPE)：在回流溫度下保持在鉀/二苯甲酮上且隨後在氮氣下蒸餾；
- 甲醇 (Carlo Erba, RPE)：原樣使用；
- 乙醇 (Carlo Erba, RPE)：原樣使用；
- 甲酸 (85%) (Carlo Erba, RPE)：原樣使用；

- 鄰甲苯胺 (Aldrich) : 原樣使用 ;
- 2-第三丁基苯胺 (Aldrich) : 原樣使用 ;
- 2,4,6-三甲基苯胺 (Aldrich) : 原樣使用 ;
- 2,6-二甲基苯胺 (Aldrich) : 原樣使用 ;
- 2-異丙基苯胺 (Aldrich) : 原樣使用 ;
- 乙二胺 (Aldrich) : 原樣使用 ;
- 2,6-二乙醯基吡啶 (Aldrich) : 原樣使用 ;
- 2,4-戊二酮 (Aldrich) : 原樣使用 ;
- 37%鹽酸水溶液 (Aldrich) : 原樣使用 ;
- 甲苯 (Aldrich) : 純,  $\geq 99.5\%$ , 在惰性氣氛下在鈉 (Na) 上蒸餾 ;
- 1,3-丁二烯 (Air Liquide) : 純,  $\geq 99.5\%$ , 每次生產前自容器蒸發, 藉由使其穿過裝填有分子篩之管柱進行乾燥且在預冷卻至  $-20^{\circ}\text{C}$  之反應器內冷凝 ;
- 異戊二烯 (Aldrich) : 純,  $\geq 99\%$ , 在氫化鈣上回流, 隨後「阱至阱 (trap-to-trap)」蒸餾且保持在氮氣氣氛下 ;
- 四異丁基鋁氧烷 (TIBAO) (Akzo Nobel) : 10 重量%環己烷溶液 ;
- 甲基鋁氧烷 (Aldrich) : 10 重量%甲苯溶液 ;
- 經改質之甲基鋁氧烷 (Akzo Nobel) : 7 重量%庚烷溶液 ;
- 二異丁基-氫化鋁 (DIBAH) (Aldrich) : 原樣使用 ;
- Nd-2-乙基己酸鹽  $[\text{Nd}(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{15})_3]$  (Strem) : 於庚烷中之 0.05 M 溶液 ;

- 庚烷 (Aldrich) : 純,  $\geq 99\%$ , 在惰性氣氛下在鈉 (Na) 上蒸餾 ;
- 戊烷 (Aldrich) : 純,  $\geq 99\%$ , 在惰性氣氛下在鈉 (Na) 上蒸餾 ;
- 二乙基氯化鋁 [ $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ] (Akzo Nobel) : 原樣使用 ;
- 三異丁基鋁 [TIBA] (Akzo Nobel) : 原樣使用 ;
- 氘化四氯乙烯 ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) (Acros) : 原樣使用 ;
- 氘化氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ ) (Acros) : 原樣使用。

使用下文所示之分析及特性化方法。

#### 元素分析

##### a) 測定 Nd

為測定本發明鑰系元素側氧-氯化錯合物目標中金屬 Nd 的重量, 將在氬氣流動下之乾燥箱中操作精確稱重之約 30 至 50 mg 樣品之等分試樣連同 1 ml 40% 氫氟酸 ( $\text{HF}$ )、0.25 ml 96% 硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 及 1 ml 70% 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) 之混合物一起置放於約 30 ml 之鉑坩堝中。隨後在盤上加熱坩堝, 增加溫度直至出現白色硫酸煙 (約  $200^\circ\text{C}$ )。將由此獲得之混合物冷卻至室溫 ( $20^\circ\text{C}$  至  $25^\circ\text{C}$ ) , 添加 1 ml 70% 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) 且隨後加熱混合物直至出現煙。再重複兩次此工序後, 獲得清澈幾乎無色的溶液。隨後添加 1 ml 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) 及約 15 ml 水, 不加熱, 且隨後將混合物加熱至  $80^\circ\text{C}$  並持續約 30 分鐘。將由此製備之樣品以至多約 50 g 重量之具有 MilliQ 純度之水稀釋, 精確稱重以獲得溶液, 藉由與已知濃度之溶液相比使用 ICP-OES (光學偵測電漿)

Thermo Optek IRIS Advantage Duo 分光計對該溶液進行分析儀器測定。為此目的，製作每一分析物之校正曲線，在 0 ppm 至 10 ppm 範圍內，量測具有由重量稀釋經鑑定溶液獲得之已知力價的溶液。

再次以重量計稀釋如上所述製備之樣品溶液以獲得接近用作參考之濃度，之後進行分光光度偵測。所有樣品均一式兩份製備。若一式兩份測試之單一資料相對於其平均值相差不超過 2%，則認為結果係可接受的。

#### b) 氮測定

為此目的，在氮氣流下，在乾燥箱中在 100 ml 玻璃杯中精確稱重約 30 mg 至 50 mg 之本發明之鑰系元素側氧-氮化錯合物目標樣品。添加 2 g 碳酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 且在乾燥箱外部添加 50 ml MilliQ 水。使混合物在磁力攪拌下之盤上達到沸點並持續約 30 分鐘。使其冷卻，添加 1/5 稀釋之硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 直至反應變為酸且用電位計滴定計以硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$ ) 0.1N 滴定混合物。

#### c) 測定碳、氫、氧及氮

藉助於自動分析儀 Carlo Erba Mod. 1106 進行本發明之鑰系元素側氧-氮化錯合物目標中以及用於本發明目的之配位體中的碳、氫、氧及氮測定。

#### $^{13}\text{C}$ -HMR 及 $^1\text{H}$ -HMR 光譜

藉助於核磁共振分光計 mod. Bruker Avance 400，使用  $103^\circ\text{C}$  之氘化四氯乙烯 ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 及六甲基二矽氧烷 (HDMS) 作為內標，或使用  $25^\circ\text{C}$  下之氘化氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ )

及四甲基矽烷 (TMS) 作為內標來記錄  $^{13}\text{C}$ -HMR 及  $^1\text{H}$ -HMR 光譜。具有以本發明中所用配位體溶液或聚合溶液總重量計等於 10 重量%濃度之本發明中所用配位體溶液或聚合溶液分別用於此目的。

藉由基於文獻中由 Mochel, V. D. 於「Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry」(1972), 第 10 卷, 第 4 期, 第 1009-1018 頁中關於聚丁二烯所述及由 Sato, H. 等人於「Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition」(1979), 第 17 卷, 第 11 期, 第 3551-3558 頁中關於聚異戊二烯所述分析以上光譜來測定聚合物之微結構[亦即 1,4-順單元之含量 (%) ]。

#### I.R. 光譜

藉助於 Bruker IFS 48 分光光度計記錄 I.R. 光譜 (FT-IR)。

藉由將待分析之配位體分散於無水溴化鉀 (KBr) (KBr 圓盤) 或醫藥用潤滑油 (nujol) 或四甲基矽烷 (TMS) 懸浮液中獲得用於本發明中的配位體之 I.R. 光譜 (FT-IR)。

藉由將待分析之鑰系元素側氧-氮化錯合物分散於無水溴化鉀 (KBr) (KBr 圓盤) 或醫藥用潤滑油懸浮液中獲得本發明之鑰系元素側氧-氮化錯合物目標之 I.R. 光譜 (FT-IR)。

聚合物之 I.R. 光譜 (FT-IR) 係由溴化鉀 (KBr) 錠劑上之聚合薄膜獲得, 該等薄膜係藉由將待分析之聚合物溶液沈積於熱的鄰二氯苯中而獲得。所分析聚合溶液之濃度

以聚合溶液之總重量計等於 10 重量%。

#### 熱分析 (DSC)

使用 Perkin Elmer Pyris 微差掃描熱量計進行 DSC(「微差掃描熱量法 (Differential Scanning Calorimetry)」) 熱分析以測定所獲聚合物之熔點 ( $T_m$ ) 及結晶溫度 ( $T_c$ )。為此目的，在惰性氮氣氣氛下以  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  至  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  之掃描速率分析 5 mg 聚合物。

使用以下熱程式：在  $+70^\circ\text{C}$  下等溫歷時 3 分鐘；以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  之速率自  $+70^\circ\text{C}$  冷卻至  $-90^\circ\text{C}$ ；在  $-90^\circ\text{C}$  下等溫歷時 3 min；以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  之速率自  $-90^\circ\text{C}$  加熱至  $+70^\circ\text{C}$ ，藉助於上述熱量計進行 DSC(「微差掃描熱量法」) 熱分析以測定所獲聚合物及天然橡膠 (NR) 之玻璃轉移溫度 ( $T_g$ )。

#### 分子量測定

藉助於在以下條件下操作之 GPC(「凝膠滲透層析 (Gel Permeation Chromatography)」) 測定所獲聚合物之分子量 (MW)：

- Agilent 1100 泵；
- I.R. Agilent 1100 偵測器；
- PL Mixed-A 管柱；
- 溶劑/溶析液：四氫呋喃 (THF)；
- 流率  $1\text{ ml}/\text{min}$ ；
- 溫度： $25^\circ\text{C}$ ；
- 分子質量計算：通用校正 (Universal Calibration)

方法。

規定重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及對應於  $M_w/M_n$  比 ( $M_n =$  數量平均分子量) 之多分散性指數 (PDI)。

測定分枝

藉助於在以下條件下操作的藉由使多角度光散射偵測器 (MALLS) 與傳統 SEC/RI 溶析系統偶聯獲得之 GPC/MALLS 技術測定所獲聚合物之分枝：

- Agilent 1050 泵；
- I.R. Agilent 1050 偵測器；
- MALLS Dawn-DSP Wyatt 偵測器 -Technology,  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ；
- PL GEL Mixed-A (x4) 管柱；
- 溶劑/溶析液：四氫呋喃 (THF)；
- 流率  $1 \text{ ml/min}$ ；
- 溫度： $25^\circ\text{C}$ 。

如上所述操作，可與由層析系統分離之巨分子之分子量及迴轉半徑同時進行絕對量測：由溶液中巨分子物質散射之光的量實際上可直接用於獲得其分子量，而散射中之角度變化與其平均尺寸直接相關。所用之基礎相關性由以下方程式 (1) 表示：

$$\frac{K*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} + 2A_2 c \quad (1)$$

其中：

- $K^*$  為光學常數，其取決於所用光之波長、聚合物之折射率 ( $dn/dc$ ) 及所用溶劑；

- $M_w$  為重量平均分子量；
  - $c$  為聚合溶液之濃度；
  - $R_\theta$  為以角度  $\theta$  量測之散射光之強度（超瑞立因子（excess Rayleigh factor））；
  - $P_\theta$  為描述以量測時之角度散射之光關於等於 0 之角度  $\theta$  之變化的函數；
  - $A_2$  為第二維里係數（the second virial coefficient）。
- 對於極低濃度（為 GPC 系統之典型）而言，上文所示方程式（1）經化算為以下方程式（2）：

$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} \quad (2)$$

其中  $K^*$ 、 $c$ 、 $R_\theta$ 、 $M_w$  及  $P_\theta$  具有上文定義之相同含義，且藉由在若干種角度上進行量測，外推至與  $\sin^2 \theta / 2$  相關之函數  $K^*c/R_\theta$  之角度零位直接由斜線之截距值及迴轉半徑提供分子量。

此外，隨著對層析圖之每一部分進行此量測，可能獲得分子量與迴轉半徑兩者之分佈。

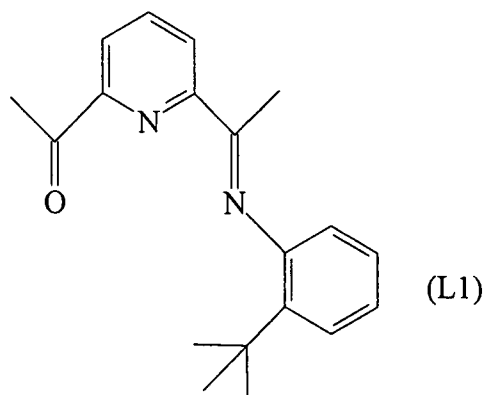
溶液中之巨分子尺寸與其分枝程度直接相關：對於相同分子量而言，巨分子相對於線性對應物之尺寸愈小，分枝程度則將愈高。

關於聚合物巨結構之資訊由參數  $\alpha$  之值來定性推斷，該參數  $\alpha$  之值表示使迴轉半徑與分子量相關之曲線的斜率：在相同分析條件下，當此值相對於線性類型之巨結構減小時，存在具有分枝型巨結構之聚合物。在四氫呋喃

(THF) 中，對於具有高 1,4-順單元含量之線性聚丁二烯而言，參數  $\alpha$  之典型值等於 0.58 至 0.60。

### 實施例 1

合成具有式 (L1) 之配位體



將 5.37 ml (0.036 莫耳) 2-第三丁基苯胺連同 15 ml 甲醇及 5 滴甲酸一起引入反應燒瓶中，獲得溶液。隨後在室溫下向該溶液中逐滴添加 30 ml 含有 5.87 g (0.036 莫耳) 2,6-二乙醯基吡啶之甲醇，獲得黃色微晶固體沈澱：藉由過濾回收該黃色固體，以冷甲醇洗滌且在室溫下在真空下乾燥，獲得 9.84 g 具有式 (L1) 之淡黃色固體 (產率 = 93%)。

元素分析 [實驗值 (計算值)] : C : 78.0% (77.5%) ; H : 7.60% (7.53%) ; N : 9.65% (9.52%) ; O : 5.30% (5.43%) 。

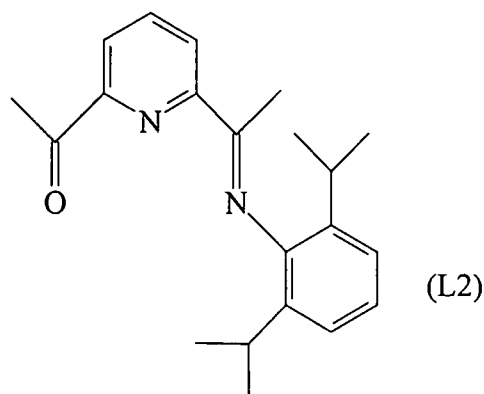
分子量 (MW) : 294.4 。

FT-IR (醫藥用潤滑油) :  $1694\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=O) ;  $1644\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=N) 。

圖 12 展示所獲具有式 (L1) 之配位體的 FT-IR (醫藥用潤滑油) 光譜。

### 實施例 2

合成具有式 (L2) 之配位體



將 2.70 ml (0.014 莫耳) 2,6-二異丙基苯胺連同 5 ml 甲醇及 0.25 ml 甲酸一起引入反應燒瓶中，獲得溶液。隨後在室溫下向該溶液中逐滴添加 20 ml 含有 1.93 g (0.012 莫耳) 2,6-二乙醯基吡啶之甲醇，獲得黃色微晶固體沈澱：藉由過濾回收該黃色固體，以冷甲醇洗滌且在室溫下在真空中乾燥，獲得 2.4 g 具有式(L2)之微白色固體(產率=62%)。

元素分析[實驗值(計算值)]: C: 77.80%(78.22%); H: 8.24%(8.13%); N: 8.51%(8.69%); O: 4.91%(4.96%)。

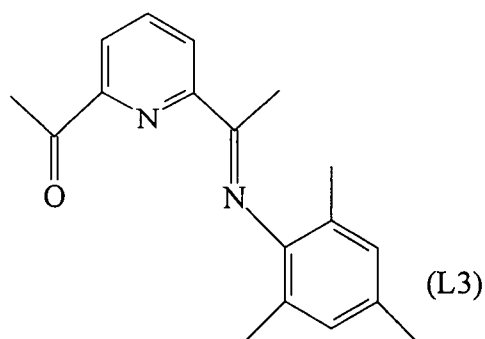
分子量(MW): 322.45.

FT-IR(醫藥用潤滑油):  $1696\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=O);  $1645\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=N)。

$^1\text{H-NMR}$ (自 TMS 之位移  $\delta$ ): 1.16 (d, 12H), 2.27 (s, 3H), 2.73 (m, 2H), 2.80 (s, 3H), 7.17 (m, 3H), 7.95 (t, 1H), 8.15 (d, 1H), 8.57 (d, 1H)。

### 實施例 3

合成具有式(L3)之配位體



將 0.80 ml (0.0057 莫耳) 2,4,6-三甲基苯胺連同 5 ml 甲醇及 2 滴甲酸一起引入反應燒瓶中，獲得溶液。隨後在室溫下向該溶液中逐滴添加 5 ml 含有 0.937 g (0.0057 莫耳) 2,6-二乙醯基吡啶之甲醇，獲得黃色微晶固體沈澱：藉由過濾回收該黃色固體，以冷甲醇洗滌且在室溫下在真空下乾燥，獲得 1.2 g 具有式 (L3) 之淡黃色固體 (產率 = 75%)。

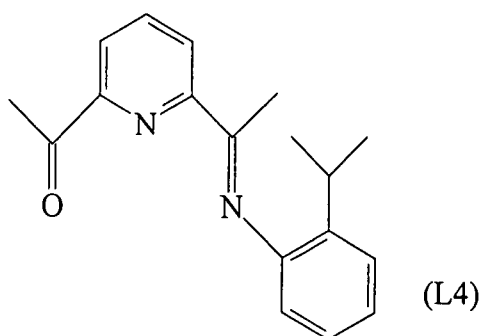
元素分析 [實驗值 (計算值)] : C : 77.20% (77.11%) ; H : 7.20% (7.19%) ; N : 10.0% (9.99%)、O : 5.60% (5.71%)。

分子量 (MW) : 280.36。

FT-IR (醫藥用潤滑油) :  $1698\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=O) ;  $1637\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=N)。

#### 實施例 4

合成具有式 (L4) 之配位體



將 2 g (0.012 莫耳) 2,6-二乙醯基吡啶連同 5 ml 甲醇及 5 滴甲酸一起引入反應燒瓶中，獲得溶液。隨後在室溫

下向該溶液中逐滴添加 5 ml 含有 0.80 ml (0.057 莫耳) 2-異丙基苯胺之甲醇。48 小時後，將溶液冷卻至 4°C，獲得黃色微晶固體沈澱：藉由過濾回收該黃色固體，以冷甲醇洗滌且在室溫下在真空下乾燥，獲得 0.9 g 具有式 (L4) 之淡黃色固體 (產率 = 27%)。

元素分析 [實驗值 (計算值)] : C : 77.20% (77.14%) ; H : 7.19% (7.19%) ; N : 9.91% (9.99%) ; O : 5.70% (5.71%) 。

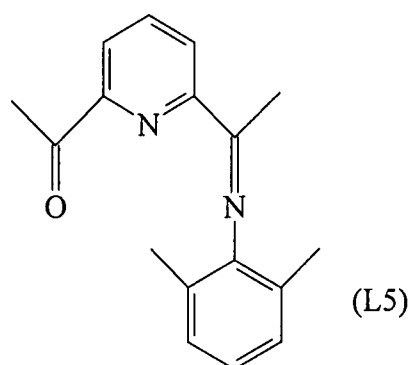
分子量 (MW) : 280.37 。

FT-IR (醫藥用潤滑油) :  $1644\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=N) ;  $1692\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=O) 。

$^1\text{H-NMR}$ (自 TMS 之位移  $\delta$ ) : 1.19 (d, 6H), 2.40 (s, 3H), 2.79 (s, 3H), 2.99 (m, 1H), 6.66 (m, 1H), 7.17 (m, 2H), 7.33 (m, 1H), 7.94 (t, 1H), 8.13 (d, 1H), 8.53 (d, 1H) 。

#### 實施例 5

合成具有式 (L5) 之配位體



將 1.18 g (0.0098 莫耳) 2,6-二甲基苯胺連同 10 ml 甲醇及 5 滴甲酸一起引入反應燒瓶中，獲得溶液。隨後在室溫下向該溶液中逐滴添加 10 ml 含有 1.6 g (0.0098 莫耳) 2,6-二乙醯基吡啶之甲醇，獲得微黃色微晶固體沈澱：8 小

時後，藉由過濾回收該黃色固體，以冷甲醇洗滌且在室溫下在真空下乾燥，獲得 1.7 g 具有式 (L5) 之黃色固體 (產率 = 65%)。

元素分析 [實驗值 (計算值)] : C : 76.54% (76.66%) ; H : 6.71% (6.81%) ; N : 10.65% (10.52%) ; O : 6.10% (6.01%)。

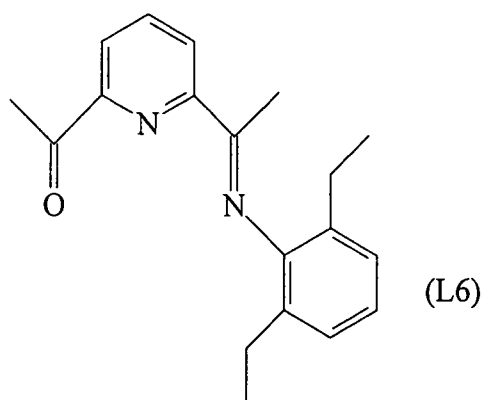
分子量 (MW) : 266.34。

FT-IR (醫藥用潤滑油) :  $1638\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=N) ;  $1697\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=O)。

$^1\text{H-NMR}$  (自 TMS 之位移  $\delta$ ) : 2.0 (s, 6H), 2.24 (s, 3H), 2.79 (s, 3H), 6.95 (t, 1H), 7.0 (d, 2H), 7.94 (t, 1H), 8.14 (d, 1H), 8.58 (d, 1H)。

#### 實施例 6

合成具有式 (L6) 之配位體



將 2 g (0.012 莫耳) 2,6-二乙醯基吡啶連同 5 ml 甲醇及 5 滴甲酸一起引入反應燒瓶中，獲得溶液。隨後在室溫下向該溶液中逐滴添加 5 ml 含有 1.34 g (0.009 莫耳) 2,6-二乙基苯胺之甲醇。48 小時後，將溶液冷卻至  $4^{\circ}\text{C}$ ，獲得微白色微晶固體沈澱：藉由過濾回收該微白色固體，以冷甲醇洗滌且在室溫下在真空下乾燥，獲得 1.8 g 具有式 (L6)

之微白色固體（產率 = 67%）。

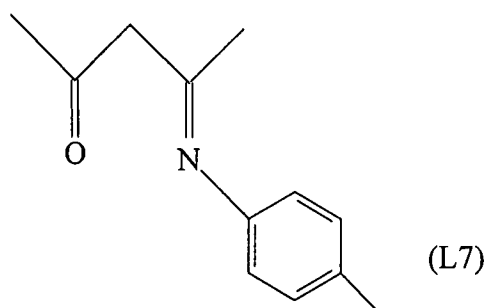
元素分析[實驗值（計算值）]：C：77.58%（77.52%）；  
H：7.50%（7.53%）；N：9.60%（9.52%）；O：5.30%（5.43%）。

分子量（MW）：294.40。

FT-IR（醫藥用潤滑油）：1646  $\text{cm}^{-1}$   $\nu$ （C=N）；1698  $\text{cm}^{-1}$   
 $\nu$ （C=O）。

### 實施例 7

合成具有式（L7）之配位體



將 5 g（50 毫莫耳）2,4-戊二酮連同 75 ml 苯、數滴鹽酸及 5.5 g（50 毫莫耳）對甲苯胺一起饋入裝配有迪恩-斯達克阱（Dean-Stark trap）以供共沸移除水之反應燒瓶中：將所獲混合物在氮氣下加熱至回流溫度並持續 24 小時。隨後使混合物冷卻至室溫，在多孔隔板上過濾，獲得濾液，將其真空下蒸發，獲得黃橙色油狀物。將由此獲得之油狀物溶解於乙醚（10 ml）中且置於冷凍器中 24 小時，獲得固體，將其過濾且在室溫下在真空下乾燥，獲得 6.1 g 具有式（L7）之微黃色固體（產率 = 64.5%）。

元素分析[實驗值（計算值）]：C：75.74%（76.16%）；  
H：7.98%（7.99%）；N：7.31%（7.40%）；O：8.71%（8.45%）。

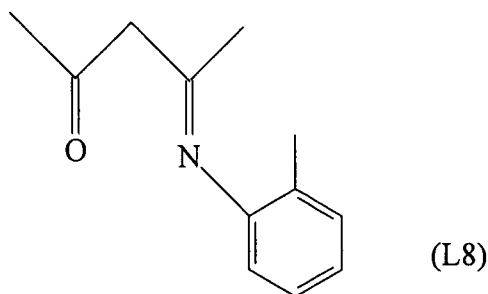
分子量（MW）：189.25。

FT-IR (醫藥用潤滑油) :  $1608\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=N) ;  $1591\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=O) 。

圖 14 展示所獲具有式 (L7) 之配位體之 FT-IR (醫藥用潤滑油) 光譜。

### 實施例 8

合成具有式 (L8) 之配位體



將 5 g (50 毫莫耳) 2,4-戊二酮連同 75 ml 苯、數滴鹽酸及 5.5 g (50 毫莫耳) 鄰甲苯胺一起饋入裝配有迪恩-斯達克阱以供共沸移除水之反應燒瓶中；將所獲混合物在氮氣下加熱至回流溫度並持續 24 小時。隨後使混合物冷卻至室溫，在多孔隔板上過濾，獲得濾液，將其在真空下蒸發，獲得橙色油狀物。將由此獲得之油狀物溶解於乙醚 (10 ml) 中且置於冷凍器中 24 小時，獲得固體，將其過濾且在室溫下在真空下乾燥，獲得 5.9 g 具有式 (L8) 之微黃色固體 (產率 = 62%) 。

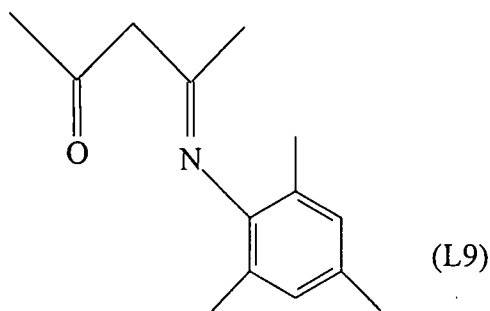
元素分析 [實驗值 (計算值)] : C : 76.21% (76.16%) ; H : 7.98% (7.99%) ; N : 7.33% (7.40%) ; O : 8.61% (8.45%) 。

分子量 (MW) : 189.25 。

FT-IR (醫藥用潤滑油) :  $1610\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=N) ;  $1591\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=O) 。

## 實施例 9

合成具有式 (L9) 之配位體



將 5 g (50 毫莫耳) 2,4-戊二酮連同 75 ml 苯、數滴鹽酸及 6.76 g (50 毫莫耳) 2,4,6-三甲基苯胺一起饋入裝配有迪恩-斯達克阱以供共沸移除水之反應燒瓶中：將所獲混合物在氮氣下加熱至回流溫度並持續 24 小時。隨後使混合物冷卻至室溫，在多孔隔板上過濾，獲得濾液，將其在真空下蒸發，獲得橙色油狀物。將由此獲得之油狀物溶解於乙醚 (10 ml) 中且置於冷凍器中 24 小時，獲得固體，將其自己烷再結晶，過濾且在室溫下在真空下乾燥，獲得 4.8 g 具有式 (L9) 之微黃色固體 (產率 = 44%)。

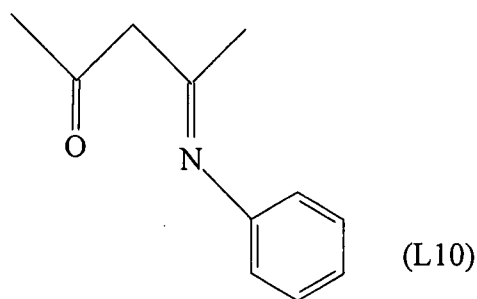
元素分析 [實驗值 (計算值)] : C : 77.40% (77.38%) ; H : 9.0% (8.81%) ; N : 6.32% (6.45%) ; O : 7.40% (7.36%) 。

分子量 (MW) : 217.31 。

$^1\text{H NMR}$  (自 TMS 之位移  $\delta$ ) : 1.60 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 2.14 (s, 6H), 2.25 (s, 3H), 5.17 (s, 1H), 6.87 (s, 2H), 11.82 (s, 1H) 。

## 實施例 10

合成具有式 (L10) 之配位體



將 5 g (50 毫莫耳) 2,4-戊二酮連同 75 ml 苯、數滴鹽酸及 4.66 g (50 毫莫耳) 苯胺一起饋入裝配有迪恩-斯達克阱以供共沸移除水之反應燒瓶中：將所獲混合物在氮氣下加熱至回流溫度並持續 24 小時。隨後使混合物冷卻至室溫，在多孔隔板上過濾，獲得濾液，將其在真空下蒸發，獲得黃橙色油狀物。將由此獲得之油狀物溶解於乙醚 (10 ml) 中且置於冷凍器中 24 小時，獲得固體，將其自己烷再結晶，過濾且在室溫下在真空下乾燥，獲得 4.3 g 具有式 (L10) 之微黃色固體 (產率 = 49%)。

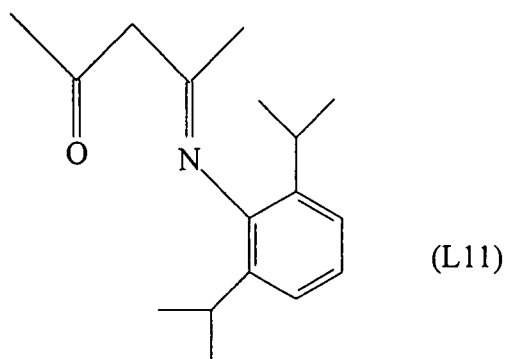
元素分析 [實驗值 (計算值)] : C : 75.2% (75.4%) ; H : 7.50% (7.48%) ; N : 8.0% (7.99%) ; O : 9.12% (9.13%) 。

分子量 (MW) : 175.23 。

FT-IR (醫藥用潤滑油) :  $1610\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=N) ;  $1591\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=O) 。

實施例 11

合成具有式 (L11) 之配位體



將 5 g (50 毫莫耳) 2,4-戊二酮連同 75 ml 苯、數滴鹽酸及 8.86 g (50 毫莫耳) 2,6-二異丙基苯胺一起饋入裝配有迪恩-斯達克阱以供共沸移除水之反應燒瓶中：將所獲混合物在氮氣下加熱至回流溫度並持續 24 小時。隨後使混合物冷卻至室溫，在多孔隔板上過濾，獲得濾液，將其真空下蒸發，獲得黃橙色油狀物。將由此獲得之油狀物溶解於乙醚 (10 ml) 中且置於冷凍器中 24 小時，獲得固體，將其自己烷再結晶，過濾且在室溫下在真空下乾燥，獲得 5.57 g 具有式 (L11) 之微紅色固體 (產率 = 45%)。

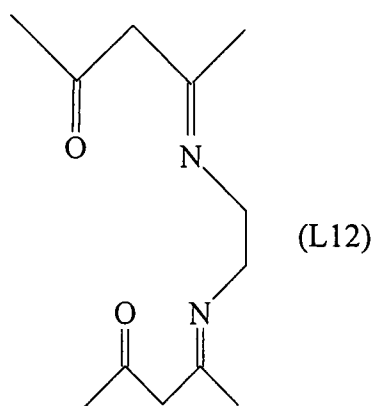
元素分析 [實驗值 (計算值)] : C : 78.71% (78.72%) ; H : 9.69% (9.71%) ; N : 5.42% (5.40%) ; O : 6.17% (6.17%) 。

分子量 (MW) : 259.39 。

$^1\text{H NMR}$  (自 TMS 之位移  $\delta$ ) : 1.12 (d, 6H), 1.19 (d, 6H), 1.61 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 3.00 (固定, 2H), 5.19 (s, 1H), 7.15 (d, 1H), 7.27 (t, 1H), 12.03 (s, 1H) 。

實施例 12

合成具有式 (L12) 之配位體



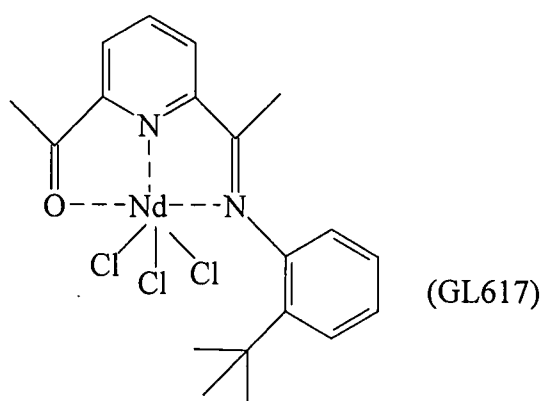
將 6 g (100 毫莫耳) 乙二胺連同 20 ml 2,4-戊二酮一起饋入反應燒瓶中：使所獲混合物在攪拌下在室溫下保持 6 小時。隨後將混合物置於冷凍器中，獲得白色固體沈澱，將其自水再結晶，以水洗滌且在室溫下在真空下乾燥，獲得 22 g 具有式 (L12) 之白色固體 (產率 = 98%)。

元素分析 [實驗值 (計算值)]：C：64.30% (64.26%)；H：8.91% (8.99%)；N：12.60% (12.49%)；O：14.0% (14.27%)。

分子量 (MW)：224.3。

### 實施例 13

合成  $\text{NdCl}_3$  (L1) [樣品 GL617]



將錯合物三氯化釹/四氫呋喃 [ $\text{NdCl}_3(2\text{THF})$ ] (0.821 g； $2.08 \times 10^{-3}$  莫耳) 連同四氫呋喃 (THF) (50 ml) 一起引入 100 ml 反應燒瓶中。使整個混合物在攪拌下在室溫下保持

數分鐘，且隨後添加如實施例 1 中所述獲得之具有式 (L1) 之配位體 (0.720 g;  $2.45 \times 10^{-3}$  莫耳; 莫耳比 L1/Nd = 1.18)。使整個混合物在攪拌下在室溫下保持 7 天，獲得相對均質之黃/綠色乳光溶液。反應結束時，使溶液經受過濾，濾液之溶劑體積在真空下顯著減少且隨後添加過量戊烷，獲得黃/綠色固體沈澱。藉由過濾回收由此獲得之固體且在真空下乾燥，獲得 1.01 g 對應於錯合物 NdCl<sub>3</sub> (L1) 之微綠色固體產物 (微晶粉末)，相對於所饋入之鈹而言轉化率等於 88.9%。

元素分析 [實驗值 (計算值)]: C: 42.10% (41.87%); H: 4.20% (4.07%); N: 5.0% (5.14%); O: 3.10% (2.94%); Cl: 19.40% (19.52%); Nd: 26.30% (26.47%)。

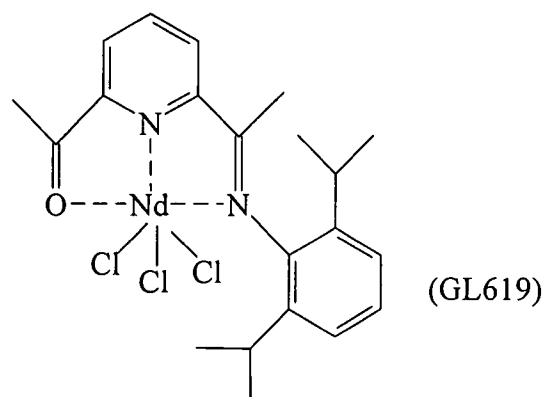
分子量 (MW): 544.99。

FT-IR (醫藥用潤滑油):  $1681 \text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=N-Nd + C=O-Nd);  $1610 \text{ cm}^{-1}$   $\nu$  [(Py)N-Nd]。

圖 13 展示所獲錯合物 NdCl<sub>3</sub> (L1) 之 FT-IR (醫藥用潤滑油) 光譜。

實施例 14

合成 NdCl<sub>3</sub> (L2) [樣品 GL619]



將錯合物三氯化釹/四氫呋喃 [ $\text{NdCl}_3(2\text{THF})$ ] (0.692 g ;  $1.75 \times 10^{-3}$  莫耳) 連同四氫呋喃 (THF) (40 ml) 一起引入 100 ml 反應燒瓶中。使整個混合物在攪拌下在室溫下保持數分鐘，且隨後添加如實施例 2 中所述獲得之具有式 (L2) 之配位體 (0.620 g ;  $1.92 \times 10^{-3}$  莫耳 ; 莫耳比 L2/Nd = 1.1)。使整個混合物在攪拌下在室溫下保持 7 天，獲得相對均質之綠色乳光溶液。反應結束時，使溶液經受過濾，濾液之溶劑體積在真空下顯著減少且隨後添加過量戊烷，獲得微綠色固體沈澱。藉由過濾回收由此獲得之固體且在真空下乾燥，獲得 0.92 g 對應於錯合物  $\text{NdCl}_3(\text{L2})$  之微綠色固體產物 (微晶粉末)，相對於所饋入之釹而言轉化率等於 92%。

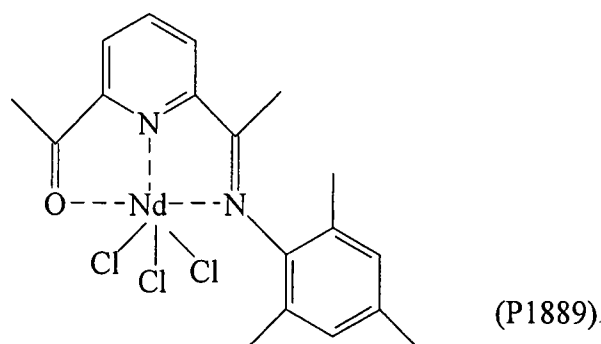
元素分析 [實驗值 (計算值)] : C : 44.10% (44.01%) ; H : 4.70% (4.57%) ; N : 4.70% (4.89%) ; O : 2.90% (2.79%) ; Cl : 18.40% (18.56%) ; Nd : 24.90% (25.17%) 。

分子量 (MW) : 573.04 。

FT-IR (醫藥用潤滑油) :  $1684 \text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=N-Nd) ;  $1612 \text{ cm}^{-1}$   $\nu$  [(Py)N-Nd] 。

實施例 15

合成  $\text{NdCl}_3(\text{L3})$  [樣品 P1889]



將錯合物三氯化釹/四氫呋喃 [ $\text{NdCl}_3(2\text{THF})$ ] (0.692 g ;  $1.75 \times 10^{-3}$  莫耳) 連同四氫呋喃 (THF) (50 ml) 一起引入 100 ml 反應燒瓶中。使整個混合物在攪拌下在室溫下保持數分鐘，且隨後添加如實施例 3 中所述獲得之具有式 (L3) 之配位體 (0.922 g ;  $3.29 \times 10^{-3}$  莫耳 ; 莫耳比 L3/Nd = 1.1)。使整個混合物在攪拌下在室溫下保持 5 天，獲得相對均質之綠/黃色乳光溶液。反應結束時，使溶液經受過濾，濾液之溶劑體積在真空下顯著減少且隨後添加過量戊烷，獲得黃色固體沈澱。藉由過濾回收由此獲得之固體且在真空下乾燥，獲得 1.37 g 對應於錯合物  $\text{NdCl}_3(\text{L3})$  之黃色固體產物(微晶粉末)，相對於所饋入之釹而言轉化率等於 86.3%。

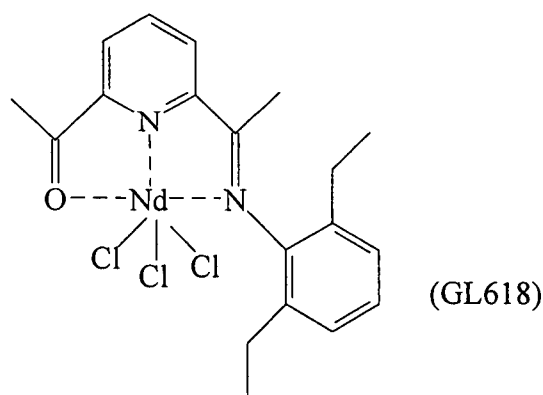
元素分析[實驗值(計算值)]：C：40.60%(40.72%)；H：3.9%(3.8%)；N：5.10%(5.28%)；O：3.10%(3.01%)；Cl：19.80%(20.03%)；Nd：27.10%(27.17%)。

分子量 (MW)：530.96。

FT-IR (醫藥用潤滑油)： $1680 \text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=N-Nd)； $1609 \text{ cm}^{-1}$   $\nu$  [(Py)N-Nd]。

實施例 16

合成  $\text{NdCl}_3(\text{L6})$  [樣品 GL618]



將錯合物三氯化釹/四氫呋喃 [NdCl<sub>3</sub>(2THF)] (0.641 g ; 1.62×10<sup>-3</sup> 莫耳) 連同四氫呋喃 (THF) (40 ml) 一起引入 100 ml 反應燒瓶中。使整個混合物在攪拌下在室溫下保持數分鐘，且隨後添加如實施例 6 中所述獲得之具有式 (L6) 之配位體 (0.522 g ; 1.80×10<sup>-3</sup> 莫耳 ; 莫耳比 L6/Nd = 1.11)。使整個混合物在攪拌下在室溫下保持 7 天，獲得相對均質之綠色乳光溶液。反應結束時，使溶液經受過濾，濾液之溶劑體積在真空下顯著減少且隨後添加過量戊烷，獲得黃/綠色固體沈澱。藉由過濾回收由此獲得之固體且在真空下乾燥，獲得 0.83 g 對應於錯合物 NdCl<sub>3</sub> (L6) 之黃色固體產物 (微晶粉末)，相對於所饋入之釹而言轉化率等於 85%。

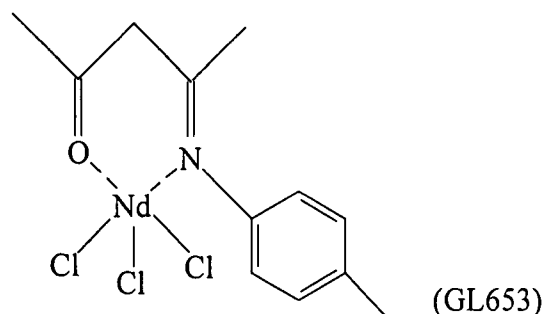
元素分析 [實驗值 (計算值)] : C : 42.0% (41.87%) ; H : 4.20% (4.07%) ; N : 5.0% (5.14%) ; O : 3.10% (2.94%) ; Cl : 19.35% (19.52%) ; Nd : 26.35% (26.47%) 。

分子量 (MW) : 544.99 。

FT-IR (醫藥用潤滑油) : 1682 cm<sup>-1</sup> ν (C=N-Nd) ; 1611 cm<sup>-1</sup> ν [(Py)N-Nd] 。

實施例 17

合成 NdCl<sub>3</sub> (L7) [樣品 GL653]



將錯合物三氯化釹/四氫呋喃 [ $\text{NdCl}_3(2\text{THF})$ ] (1.40 g ;  $3.54 \times 10^{-3}$  莫耳) 連同四氫呋喃 (THF) (50 ml) 一起引入 100 ml 反應燒瓶中。使整個混合物在攪拌下在室溫下保持數分鐘，且隨後添加如實施例 7 中所述獲得之具有式 (L7) 之配位體 (0.694 g ;  $3.98 \times 10^{-3}$  莫耳 ; 莫耳比 L7/Nd = 1.12)。使整個混合物在攪拌下在室溫下保持 5 天，獲得相對均質之綠/棕色乳光溶液。反應結束時，使溶液經受過濾，濾液之溶劑體積在真空下顯著減少且隨後添加過量戊烷，獲得微棕色固體沈澱。藉由過濾回收由此獲得之固體且在真空下乾燥，獲得 1.22 g 對應於錯合物  $\text{NdCl}_3(\text{L7})$  之微棕色固體產物 (微晶粉末)，相對於所饋入之釹而言轉化率等於 78.5%。

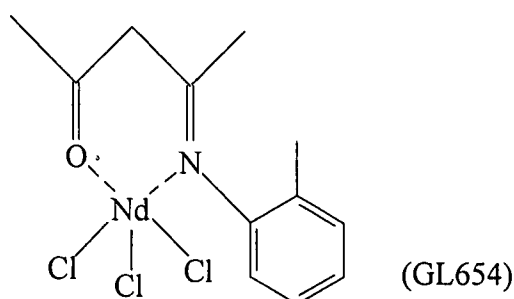
元素分析 [實驗值 (計算值)] : C : 32.90% (32.77%) ; H : 3.80% (3.44%) ; N : 2.90% (3.18%) ; O : 3.80% (3.64%) ; Cl : 23.90% (24.18%) ; Nd : 32.40% (32.79%) 。

分子量 (MW) : 439.85 。

FT-IR (醫藥用潤滑油) :  $1594 \text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=N-Nd) ;  $1576 \text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=O-Nd) 。

圖 15 展示所獲錯合物  $\text{NdCl}_3(\text{L7})$  之 FT-IR (醫藥用潤滑油) 光譜。

## 實施例 18

合成  $\text{NdCl}_3$  (L8) [樣品 GL654]

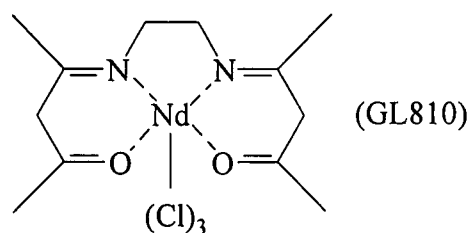
將錯合物三氯化釹/四氫呋喃 [ $\text{NdCl}_3(2\text{THF})$ ] (1.57 g ;  $3.97 \times 10^{-3}$  莫耳) 連同四氫呋喃 (THF) (50 ml) 一起引入 100 ml 反應燒瓶中。使整個混合物在攪拌下在室溫下保持數分鐘，且隨後添加如實施例 8 中所述獲得之具有式 (L8) 之配位體 (0.800 g ;  $4.59 \times 10^{-3}$  莫耳 ; 莫耳比 L8/Nd = 1.15)。使整個混合物在攪拌下在室溫下保持 4 天，獲得相對均質之黃/棕色乳光溶液。反應結束時，使溶液經受過濾，濾液之溶劑體積在真空下顯著減少且隨後添加過量戊烷，獲得黃/棕色固體沈澱。藉由過濾回收由此獲得之固體且在真空下乾燥，獲得 1.51 g 對應於錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L8) 之微黃色固體產物 (微晶粉末)，相對於所饋入之釹而言轉化率等於 86.7%。

元素分析 [實驗值 (計算值)] : C : 32.60% (32.77%) ; H : 3.30% (3.44%) ; N : 3.30% (3.18%) ; O : 3.50% (3.64%) ; Cl : 24.0% (24.18%) ; Nd : 32.70% (32.79%) 。

分子量 (MW) : 439.85 。

FT-IR (醫藥用潤滑油) :  $1595 \text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=N-Nd) ;  $1571 \text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C=O-Nd) 。

## 實施例 19

合成  $\text{NdCl}_3$  (L12) [樣品 GL810]

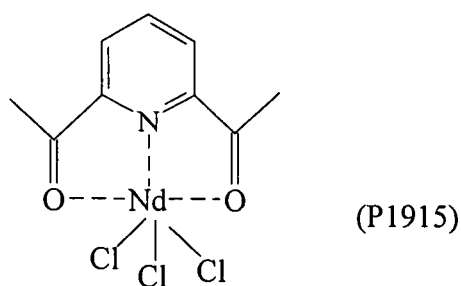
將錯合物三氯化釹/四氫呋喃 [ $\text{NdCl}_3(2\text{THF})$ ] (1.40 g ;  $3.76 \times 10^{-3}$  莫耳) 連同四氫呋喃 (THF) (50 ml) 一起引入 100 ml 反應燒瓶中。使整個混合物在攪拌下在室溫下保持數分鐘，且隨後添加如實施例 12 中所述獲得之具有式(L12)之配位體 (0.942 g ;  $4.2 \times 10^{-3}$  莫耳 ; 莫耳比 L12/Nd = 1.12) 。使整個混合物在攪拌下在室溫下保持 5 天，獲得淺藍色懸浮液。反應結束時，體積在真空下顯著減少，且藉由過濾分離所獲得之沈澱物，以戊烷洗滌數次以移除未反應之配位體且在真空下乾燥，獲得 1.23 g 對應於錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L12) 之淺藍色固體產物 (微晶粉末)，相對於所饋入之釹而言轉化率等於 68.9%。

元素分析 [實驗值 (計算值)] : C : 30.60% (30.35%) ; H : 4.50% (4.24%) ; N : 5.6% (5.9%) ; O : 6.90% (6.74%) ; Cl : 22.2% (22.4%) ; Nd : 30.10% (30.37%) 。

分子量 (MW) : 474.9 。

## 實施例 20

合成  $\text{NdCl}_3$  (L13) [樣品 P1915]



將錯合物三氯化釹/四氫吡喃 [NdCl<sub>3</sub>(2THF)] (0.974 g ; 2.5×10<sup>-3</sup> 莫耳) 連同四氫吡喃 (THF) (50 ml) 一起引入 100 ml 反應燒瓶中。使整個混合物在攪拌下在室溫下保持數分鐘，且隨後添加具有式 (L13) 之配位體 (亦即 2,6-二乙酰基苯胺) (0.406 g ; 2.5×10<sup>-3</sup> 莫耳 ; 莫耳比 L13/Nd = 1.1)。使整個混合物在攪拌下在室溫下保持 7 天，獲得相對均質之黃/綠色乳光溶液。反應結束時，使溶液經受過濾，濾液之溶劑體積在真空下顯著減少且隨後添加過量戊烷，獲得微棕色固體沈澱。藉由過濾回收由此獲得之固體且在真空下乾燥，獲得 0.69 g 對應於錯合物 NdCl<sub>3</sub> (L13) 之微棕色固體產物 (微晶粉末)，相對於所饋入之釹而言轉化率等於 66.7%。

元素分析 [實驗值 (計算值)] : C : 26.10% (26.12%) ; H : 2.30% (2.19%) ; N : 3.50% (3.39%) ; O : 7.85% (7.73%) ; Cl : 25.75% (25.70%) ; Nd : 34.90% (34.86%) 。

分子量 (MW) : 413.77 。

FT-IR (醫藥用潤滑油) : 1672 cm<sup>-1</sup>  $\nu$  (C=O-Nd) ; 1597 cm<sup>-1</sup>  $\nu$  [(Py)N-Nd] 。

圖 17 展示所獲錯合物 NdCl<sub>3</sub> (L13) 之 FT-IR (醫藥用潤滑油) 光譜。

## 實施例 21 (P1917)

使等於約 1.4 g 之 2 ml 1,3-丁二烯在低溫 ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) 下於 25 ml 試管中冷凝。隨後添加 7.1 ml 庚烷且使由此獲得之溶液的溫度達到  $20^{\circ}\text{C}$ 。隨後添加四異丁基鋁氧烷 (TIBAO) 於環己烷中之溶液 (6.2 ml;  $1 \times 10^{-2}$  莫耳, 等於約 2.9 g), 且隨後添加如實施例 14 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L1) [樣品 GL617] (2.7 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳, 等於約 5.4 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在  $20^{\circ}\text{C}$  下保持 5 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚, 獲得 0.370 g 具有  $> 99\%$  之 1,4-順單元含量的聚丁二烯: 該方法及所獲聚丁二烯之其他特性展示於表 1 中。

圖 2 (b) 展示所獲聚丁二烯之 FT-IR 光譜。

## 實施例 22 (P1939)

使等於約 1.4 g 之 2 ml 1,3-丁二烯在低溫 ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) 下於 25 ml 試管中冷凝。隨後添加 7 ml 甲苯且使由此獲得之溶液的溫度達到  $20^{\circ}\text{C}$ 。隨後添加甲基鋁氧烷 (MAO) 於甲苯中之溶液 (6.3 ml;  $1 \times 10^{-2}$  莫耳, 等於約 0.58 g), 且隨後添加如實施例 14 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L1) [樣品 GL617] (2.7 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳, 等於約 5.4 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在  $20^{\circ}\text{C}$  下保持 116 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup>

1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚，獲得 0.770 g 具有 > 99% 之 1,4-順單元含量的聚丁二烯：該方法及所獲聚丁二烯之其他特性展示於表 1 中。

#### 實施例 23 (P1918)

使等於約 1.4 g 之 2 ml 1,3-丁二烯在低溫 (-20°C) 下於 25 ml 試管中冷凝。隨後添加 6.85 ml 庚烷且使由此獲得之溶液的溫度達到 20°C。隨後添加四異丁基鋁氧烷 (TIBAO) 於環己烷中之溶液 (6.2 ml;  $1 \times 10^{-2}$  莫耳，等於約 2.9 g)，且隨後添加如實施例 15 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L2) [樣品 GL619] (2.85 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳，等於約 5.7 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在 20°C 下保持 5 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚，獲得 0.438 g 具有 > 99% 之 1,4-順單元含量的聚丁二烯：該方法及所獲聚丁二烯之其他特性展示於表 1 中。

#### 實施例 24 (P1940)

使等於約 1.4 g 之 2 ml 1,3-丁二烯在低溫 (-20°C) 下於 25 ml 試管中冷凝。隨後添加 6.85 ml 甲苯且使由此獲得之溶液的溫度達到 20°C。隨後添加甲基鋁氧烷 (MAO) 於甲苯中之溶液 (6.3 ml;  $1 \times 10^{-2}$  莫耳，等於約 0.58 g)，且隨後添加如實施例 15 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L2) [樣品 GL619] (2.85 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳，等於約 5.7 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在 20

°C 下保持 116 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚，獲得 0.808 g 具有 > 99% 之 1,4-順單元含量的聚丁二烯：該方法及所獲聚丁二烯之其他特性展示於表 1 中。

#### 實施例 25 (P1919)

使等於約 1.4 g 之 2 ml 1,3-丁二烯在低溫 (-20°C) 下於 25 ml 試管中冷凝。隨後添加 7.15 ml 庚烷且使由此獲得之溶液的溫度達到 20°C。隨後添加四異丁基鋁氧烷 (TIBAO) 於環己烷中之溶液 (6.2 ml;  $1 \times 10^{-2}$  莫耳，等於約 2.9 g)，且隨後添加如實施例 16 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L3) [樣品 P1889] (2.65 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳，等於約 5.3 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在 20°C 下保持 10 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚，獲得 0.277 g 具有 > 99% 之 1,4-順單元含量的聚丁二烯：該方法及所獲聚丁二烯之其他特性展示於表 1 中。

#### 實施例 26 (GL504)

使等於約 1.4 g 之 2 ml 1,3-丁二烯在低溫 (-20°C) 下於 25 ml 試管中冷凝。隨後添加 13.17 ml 庚烷且使由此獲得之溶液的溫度達到 20°C。隨後添加二異丁基-氫化鋁 (DIBAH) (0.18 ml; 1 毫莫耳，等於約 144 mg)，且隨後添加如實施例 16 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L3) [樣品

P1889] (2.65 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液； $1 \times 10^{-5}$  莫耳，等於約 5.3 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在 20°C 下保持 20 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚，獲得 0.321 g 具有 > 99% 之 1,4-順單元含量的聚丁二烯：該方法及所獲聚丁二烯之其他特性展示於表 1 中。

#### 實施例 27 (GL445)

使等於約 1.4 g 之 2 ml 1,3-丁二烯在低溫 (-20°C) 下於 25 ml 試管中冷凝。隨後添加 7.05 ml 甲苯且使由此獲得之溶液的溫度達到 20°C。隨後添加甲基鋁氧烷 (MAO) 於甲苯中之溶液 (6.3 ml； $1 \times 10^{-2}$  莫耳，等於約 0.58 g)，且隨後添加如實施例 16 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L3) [樣品 P1889] (2.65 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液； $1 \times 10^{-5}$  莫耳，等於約 5.3 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在 20°C 下保持 720 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚，獲得 1.39 g 具有 > 99% 之 1,4-順單元含量的聚丁二烯：該方法及所獲聚丁二烯之其他特性展示於表 1 中。

#### 實施例 28 (P1944)

使等於約 1.4 g 之 2 ml 1,3-丁二烯在低溫 (-20°C) 下於 25 ml 試管中冷凝。隨後添加 7.05 ml 庚烷且使由此獲得之溶液的溫度達到 20°C。隨後添加四異丁基鋁氧烷

(TIBAO) 於環己烷中之溶液 (6.2 ml;  $1 \times 10^{-2}$  莫耳, 等於約 2.9 g), 且隨後添加如實施例 17 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L6) [樣品 GL618] (2.75 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳, 等於約 5.5 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在 20°C 下保持 3.5 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚, 獲得 0.575 g 具有等於 99.6% 之 1,4-順單元含量的聚丁二烯: 該方法及所獲聚丁二烯之其他特性展示於表 1 中。

圖 2 (d) 展示所獲聚丁二烯之 FT-IR 光譜。

圖 3 展示所獲聚丁二烯之 <sup>1</sup>H-NMR 及 <sup>13</sup>C-NMR 光譜。

實施例 29 (P1945)

使等於約 1.4 g 之 2 ml 1,3-丁二烯在低溫 (-20°C) 下於 25 ml 試管中冷凝。隨後添加 13.07 ml 庚烷且使由此獲得之溶液的溫度達到 20°C。隨後添加二異丁基-氫化鋁 (DIBAH) (0.18 ml; 1 毫莫耳, 等於約 144 mg), 且隨後添加如實施例 17 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L6) [樣品 GL618] (2.75 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳, 等於約 5.5 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在 20°C 下保持 5 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚, 獲得 0.259 g 具有等於 99.4% 之 1,4-順單元含量的聚丁二烯: 該方法及

所獲聚丁二烯之其他特性展示於表 1 中。

圖 2 (c) 展示所獲聚丁二烯之 FT-IR 光譜。

圖 4 展示所獲聚丁二烯之  $^1\text{H-NMR}$  及  $^{13}\text{C-NMR}$  光譜。

實施例 30 (P1943)

使等於約 1.4 g 之 2 ml 1,3-丁二烯在低溫 ( $-20^\circ\text{C}$ ) 下於 25 ml 試管中冷凝。隨後添加 6.95 ml 甲苯且使由此獲得之溶液的溫度達到  $20^\circ\text{C}$ 。隨後添加甲基鋁氧烷 (MAO) 於甲苯中之溶液 (6.3 ml;  $1 \times 10^{-2}$  莫耳, 等於約 0.58 g), 且隨後添加如實施例 17 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L6) [樣品 GL618] (2.75 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳, 等於約 5.5 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在  $20^\circ\text{C}$  下保持 24 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚, 獲得 0.214 g 具有  $> 99\%$  之 1,4-順單元含量的聚丁二烯: 該方法及所獲聚丁二烯之其他特性展示於表 1 中。

實施例 31 (GL728)

使等於約 1.4 g 之 2 ml 1,3-丁二烯在低溫 ( $-20^\circ\text{C}$ ) 下於 25 ml 試管中冷凝。隨後添加 7.6 ml 庚烷且使由此獲得之溶液的溫度達到  $50^\circ\text{C}$ 。隨後添加四異丁基鋁氧烷 (TIBAO) 於環己烷中之溶液 (6.2 ml;  $1 \times 10^{-2}$  莫耳, 等於約 2.9 g), 且隨後添加如實施例 18 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L7) [樣品 GL653] (2.2 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳, 等於約 4.4 mg)。使整個混合物在磁

力攪拌下在 50°C 下保持 1 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚，獲得 0.721 g 具有 > 99% 之 1,4-順單元含量的聚丁二烯：該方法及所獲聚丁二烯之其他特性展示於表 1 中。

圖 2 (e) 展示所獲聚丁二烯之 FT-IR 光譜。

#### 實施例 32 (GL730)

使等於約 1.4 g 之 2 ml 1,3-丁二烯在低溫 (-20°C) 下於 25 ml 試管中冷凝。隨後添加 13.62 ml 庚烷且使由此獲得之溶液的溫度達到 50°C。隨後添加二異丁基-氫化鋁 (DIBAH) (0.18 ml; 1 毫莫耳，等於約 144 mg)，且隨後添加如實施例 18 中所述獲得之錯合物 NdCl<sub>3</sub> (L7) [樣品 GL653] (2.2 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳，等於約 4.4 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在 50°C 下保持 1.5 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚，獲得 0.670 g 具有 > 99% 之 1,4-順單元含量的聚丁二烯：該方法及所獲聚丁二烯之其他特性展示於表 1 中。

圖 2 (f) 展示所獲聚丁二烯之 FT-IR 光譜。

#### 實施例 33 (GL729)

使等於約 1.4 g 之 2 ml 1,3-丁二烯在低溫 (-20°C) 下於 25 ml 試管中冷凝。隨後添加 7.6 ml 庚烷且使由此獲得之溶液的溫度達到 50°C。隨後添加四異丁基鋁氧烷

(TIBAO) 於環己烷中之溶液 (6.2 ml;  $1 \times 10^{-2}$  莫耳, 等於約 2.9 g), 且隨後添加如實施例 19 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L8) [樣品 GL654] (2.2 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳, 等於約 4.4 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在  $50^\circ\text{C}$  下保持 30 分鐘。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚, 獲得 0.594 g 具有 > 99% 之 1,4-順單元含量的聚丁二烯: 該方法及所獲聚丁二烯之其他特性展示於表 1 中。

#### 實施例 34 (GL728)

使等於約 1.4 g 之 2 ml 1,3-丁二烯在低溫 ( $-20^\circ\text{C}$ ) 下於 25 ml 試管中冷凝。隨後添加 13.6 ml 庚烷且使由此獲得之溶液的溫度達到  $50^\circ\text{C}$ 。隨後添加二異丁基-氫化鋁 (DIBAH) (0.18 ml; 1 毫莫耳, 等於約 144 mg), 且隨後添加如實施例 19 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L8) [樣品 GL654] (2.2 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳, 等於約 4.4 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在  $50^\circ\text{C}$  下保持 1 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚, 獲得 0.647 g 具有等於 99.5% 之 1,4-順單元含量的聚丁二烯: 該方法及所獲聚丁二烯之其他特性展示於表 1 中。

圖 5 展示所獲聚丁二烯之  $^1\text{H-NMR}$  及  $^{13}\text{C-NMR}$  光譜。

#### 實施例 35 (P1924)

使等於約 1.4 g 之 2 ml 1,3-丁二烯在低溫 ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) 下於 25 ml 試管中冷凝。隨後添加 7.15 ml 庚烷且使由此獲得之溶液的溫度達到  $20^{\circ}\text{C}$ 。隨後添加四異丁基鋁氧烷 (TIBAO) 於環己烷中之溶液 (6.2 ml;  $1 \times 10^{-2}$  莫耳, 等於約 2.9 g), 且隨後添加如實施例 20 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L13) [樣品 P1915] (2.05 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳, 等於約 4.1 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在  $20^{\circ}\text{C}$  下保持 23 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚, 獲得 0.893 g 具有  $>99\%$  之 1,4-順單元含量的聚丁二烯: 該方法及所獲聚丁二烯之其他特性展示於表 1 中。

#### 實施例 36

製備預形成之三元催化系統  $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3/\text{Al}(\text{iBu})_3$

將 15 ml 0.05 M 2-乙基己酸鈹 [ $\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3$ ] 庚烷溶液 ( $7.5 \times 10^{-4}$  莫耳)、16.6 ml 庚烷及 0.29 ml 二乙基氯化鋁 ( $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ) ( $2.3 \times 10^{-3}$  莫耳) 連續引入 50 ml 試管中。一旦添加二乙基氯化鋁 ( $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ), 即形成微白色懸浮液, 將其攪拌下在室溫下保持 15 分鐘。隨後添加三異丁基鋁 [ $\text{Al}(\text{iBu})_3$ ] (5.63 ml;  $2.25 \times 10^{-2}$  莫耳) 且使所獲溶液在  $20^{\circ}\text{C}$  下在恆定攪拌下老化 2 小時, 獲得具有等於 0.02 M 鈹濃度之催化懸浮液。

#### 實施例 37 (比較性)

使等於約 1.4 g 之 2 ml 1,3-丁二烯在低溫 ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) 下

於 25 ml 試管中冷凝。隨後添加 7 ml 庚烷且使溶液溫度達到 20°C。隨後添加如實施例 36 中所述獲得之預形成之三元催化劑  $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3/\text{Al}(\text{}^i\text{Bu})_3$  (0.5 ml;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳 Nd)。使整個混合物在磁力攪拌下在 20°C 下保持 1.25 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚，獲得 0.78 g 具有等於約 96% 之 1,4-順單元含量的聚丁二烯：該方法及所獲聚丁二烯之其他特性展示於表 1 中。

圖 1 展示所獲聚丁二烯之 <sup>1</sup>H-NMR 光譜。

圖 2 (a) 展示所獲聚丁二烯之 FT-IR 光譜。

表 1

經就地製備之催化系統聚合 1,3-丁二烯

實施例	Al/Ln (莫耳比)	轉化率 (%)	N <sup>(a)</sup> (h <sup>-1</sup> )	M.p. <sup>(b)</sup> (°C)	T <sub>c</sub> <sup>(c)</sup> (°C)	M <sub>w</sub> ×10 <sup>-3</sup> (g×mol <sup>-1</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	α <sup>(d)</sup>
21	1000	26.4	34	-1.7	-22.9	1100	8.2	0.61
22	1000	55	12	-3.7	-24.1	1160	34	0.54
23	1000	31.3	162	-0.9	-21.0	1200	7.8	0.62
24	1000	57.7	13	-3.0	-23.5	810	31	0.54
25	1000	19.8	51	-1.1	-21.5	1300	8.5	0.60
26	100	22.9	30	-1.8	-21.0	1075	12.5	0.64
27	1000	99.3	4	-2.9	-25.6	180	3.4	0.55
28	1000	41.1	304	-1.5	-22.1	1200	12	0.61
29	100	18.5	48	-1.9	-22.7	920	15.6	0.62
30	1000	15.3	16	-2.6	-24.4	490	4.6	0.56
31	1000	51.5	1336	-3.7	-26.9	990	8.3	0.63
32	100	45.0	778	-1.8	-23.2	870	6.4	0.65
33	1000	42.4	2199	-3.9	-26.8	690	7.5	0.62
34	100	46.2	1198	-1.9	-23.1	470	12	0.63
35	1000	63.8	72	-2.0	-23.0	780	6.7	0.61
37	33	50	515	-6	-33	550	5	0.60

(a)：每小時每莫耳鎳系元素聚合之 1,3-丁二烯的莫耳數；

(b)：熔點；

(c)：結晶溫度；

(d)：聚丁二烯之線性指數。

## 實施例 38 (P1886)

在 20°C 溫度下，將等於約 1.36 g 之 2 ml 異戊二烯引入 25 ml 試管中。隨後添加 7.15 ml 庚烷且使溶液溫度維持在 20°C。隨後添加四異丁基鋁氧烷 (TIBAO) 於環己烷中之溶液 (6.22 ml;  $1 \times 10^{-2}$  莫耳，等於約 2.9 g)，且隨後添加如實施例 16 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L3) [樣品 P1889] (2.65 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳，等於約 5.3 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在 20°C 下保持 120 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚，獲得 1.36 g 具有 >98% 之 1,4-順單元含量及等於 -65.5°C 之玻璃轉移溫度 ( $T_g$ ) 的聚異戊二烯：該方法及所獲聚異戊二烯之其他特性展示於表 2 中。

## 實施例 39 (GL758)

在 20°C 溫度下，將等於約 1.36 g 之 2 ml 異戊二烯引入 25 ml 試管中。隨後添加 7.05 ml 庚烷且使溶液溫度維持在 20°C。隨後添加四異丁基鋁氧烷 (TIBAO) 於環己烷中之溶液 (6.22 ml;  $1 \times 10^{-2}$  莫耳，等於約 2.9 g)，且隨後添加如實施例 17 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L6) [樣品 GL618] (2.75 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳，等於約 5.5 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在 20°C 下保持 45 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076

(Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚，獲得 0.653 g 具有 > 98% 之 1,4-順單元含量及等於 -65.6°C 之玻璃轉移溫度 ( $T_g$ ) 的聚異戊二烯：該方法及所獲聚異戊二烯之其他特性展示於表 2 中。

#### 實施例 40 (GL798)

在 20°C 溫度下，將等於約 1.36 g 之 2 ml 異戊二烯引入 25 ml 試管中。隨後添加 7.05 ml 庚烷且使由此獲得之溶液的溫度達到 50°C。隨後添加四異丁基鋁氧烷 (TIBAO) 於環己烷中之溶液 (6.22 ml;  $1 \times 10^{-2}$  莫耳，等於約 2.9 g)，且隨後添加如實施例 17 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3(\text{L6})$  [樣品 GL618] (2.75 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳，等於約 5.5 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在 50°C 下保持 22.5 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚，獲得 1.36 g 具有 >98% 之 1,4-順單元含量及等於 -64.9°C 之玻璃轉移溫度 ( $T_g$ ) 的聚異戊二烯：該方法及所獲聚異戊二烯之其他特性展示於表 2 中。

圖 7 展示所獲聚異戊二烯之 DSC 圖。

#### 實施例 41 (GL804)

在 20°C 溫度下，將等於約 1.36 g 之 2 ml 異戊二烯引入 25 ml 試管中。隨後添加 13.07 ml 庚烷且使溶液溫度達到 50°C。隨後添加二異丁基-氫化鋁 (DIBAH) (0.18 ml; 1 毫莫耳，等於約 144 mg)，且隨後添加如實施例 17 中所述

獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L6) [樣品 GL618] (2.75 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液； $1 \times 10^{-5}$  莫耳，等於約 5.5 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在  $50^\circ\text{C}$  下保持 24 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚，獲得 1.36 g 具有  $> 98\%$  之 1,4-順單元含量及等於  $-65.4^\circ\text{C}$  之玻璃轉移溫度 ( $T_g$ ) 的聚異戊二烯：該方法及所獲聚異戊二烯之其他特性展示於表 2 中。

#### 實施例 42 (GL757)

在  $20^\circ\text{C}$  溫度下，將等於約 1.36 g 之 2 ml 異戊二烯引入 25 ml 試管中。隨後添加 7.6 ml 庚烷且使溶液溫度達到  $20^\circ\text{C}$ 。隨後添加四異丁基鋁氧烷 (TIBAO) 於環己烷中之溶液 (6.22 ml； $1 \times 10^{-2}$  莫耳，等於約 2.9 g)，且隨後添加如實施例 18 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L7) [樣品 GL653] (2.2 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液； $1 \times 10^{-5}$  莫耳，等於約 4.4 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在  $20^\circ\text{C}$  下保持 20 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚，獲得 0.597 g 具有等於  $98\%$  之 1,4-順單元含量及等於  $-65.2^\circ\text{C}$  之玻璃轉移溫度 ( $T_g$ ) 的聚異戊二烯：該方法及所獲聚異戊二烯之其他特性展示於表 2 中。

圖 6 展示所獲聚異戊二烯之  $^1\text{H-NMR}$  及  $^{13}\text{C-NMR}$  光譜。

#### 實施例 43 (GL803)

在 20°C 溫度下，將等於約 1.36 g 之 2 ml 異戊二烯引入 25 ml 試管中。隨後添加 7.6 ml 庚烷且使溶液溫度達到 50°C。隨後添加四異丁基鋁氧烷 (TIBAO) 於環己烷中之溶液 (6.22 ml;  $1 \times 10^{-2}$  莫耳，等於約 2.9 g)，且隨後添加如實施例 18 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3(\text{L7})$  [樣品 GL653] (2.2 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳，等於約 4.4 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在 50°C 下保持 5 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚，獲得 1.36 g 具有 > 98% 之 1,4-順單元含量及等於 -64.7°C 之玻璃轉移溫度 ( $T_g$ ) 的聚異戊二烯：該方法及所獲聚異戊二烯之其他特性展示於表 2 中。

圖 8 展示所獲聚異戊二烯之 DSC 圖。

實施例 44 (GL801)

在 20°C 溫度下，將等於約 1.36 g 之 2 ml 異戊二烯引入 25 ml 試管中。隨後添加 13.62 ml 庚烷且使溶液溫度達到 50°C。隨後添加二異丁基-氫化鋁 (DIBAH) (0.18 ml; 1 毫莫耳，等於約 144 mg)，且隨後添加如實施例 18 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3(\text{L7})$  [樣品 GL653] (2.2 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳，等於約 4.4 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在 50°C 下保持 6 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所

獲得之聚合物凝聚，獲得 1.36 g 具有 > 98% 之 1,4-順單元含量及等於 -65.6°C 之玻璃轉移溫度 ( $T_g$ ) 的聚異戊二烯：該方法及所獲聚異戊二烯之其他特性展示於表 2 中。

圖 9 展示所獲聚異戊二烯之 DSC 圖。

#### 實施例 45 (GL806)

在 20°C 溫度下，將等於約 1.36 g 之 2 ml 異戊二烯引入 25 ml 試管中。隨後添加 8.6 ml 庚烷且使溶液溫度維持在 20°C。隨後添加經改質之甲基鋁氧烷 (MMAO) 於庚烷中之 7 重量% 溶液 (5.3 ml;  $1 \times 10^{-2}$  莫耳)，且隨後添加如實施例 18 中所述獲得之錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L7) [樣品 GL653] (2.2 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳，等於約 4.4 mg)。使整個混合物在磁力攪拌下在 20°C 下保持 24 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚，獲得 1.36 g 具有 > 98% 之 1,4-順單元含量及等於 -65.8°C 之玻璃轉移溫度 ( $T_g$ ) 的聚異戊二烯：該方法及所獲聚異戊二烯之其他特性展示於表 2 中。

圖 10 展示所獲聚異戊二烯之 DSC 圖。

#### 實施例 46 (比較性)

在 20°C 溫度下，將等於約 1.36 g 之 2 ml 異戊二烯引入 25 ml 試管中。隨後添加 7 ml 庚烷且使溶液溫度維持在 20°C。隨後添加如實施例 36 中所述獲得之預形成之三元催化劑  $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3/\text{Al}(\text{iBu})_3$  (0.5 ml;  $1 \times 10^{-5}$  莫耳

Nd)。使整個混合物在磁力攪拌下在 20°C 下保持 6 小時。隨後藉由添加 2 ml 含有數滴鹽酸之甲醇使聚合中止。隨後藉由添加 40 ml 含有 4% 抗氧化劑 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝聚，獲得 0.544 g 具有等於約 94% 之 1,4-順單元含量的聚異戊二烯；該方法及所獲聚異戊二烯之其他特性展示於表 2 中。

圖 1 展示所獲聚異戊二烯之 <sup>1</sup>H-NMR 光譜。

表 2

以就地製備之催化系統聚合異戊二烯

實施例	Al/Ln (莫耳比)	轉化率 (%)	N <sup>(a)</sup> (h <sup>-1</sup> )	M <sub>w</sub> ×10 <sup>-3</sup> (g×mol <sup>-1</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	T <sub>g</sub> <sup>(b)</sup>
38	1000	100	17	750	6.5	-65.5
39	1000	48	21	790	5.5	-65.6
40	1000	100	89	680	5.1	-64.9
41	100	100	83	720	4.9	-65.4
42	1000	43.9	44	875	4.3	-65.2
43	1000	100	400	950	3.8	-64.7
44	100	100	333	890	4.1	-65.6
45	1000	100	83	750	5.3	-65.8
46	33	40	133	600	4	-62.1
NR <sup>(c)</sup>	-	-	-	-	-	-66.2

<sup>(a)</sup>：每小時每莫耳鎳系元素聚合之異戊二烯的莫耳數；

<sup>(b)</sup>：玻璃轉移溫度；

<sup>(c)</sup>：天然橡膠（圖 11 展示天然橡膠之 DSC 圖）。

### 【圖式簡單說明】

圖 1 展示藉助於經典三元系統 AlEt<sub>2</sub>Cl/Nd(OCOC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>3</sub>/Al(<sup>i</sup>Bu)<sub>3</sub> 獲得之聚丁二烯（左側；表 1，實施例 37）及聚異戊二烯（右側；表 2，實施例 46）之 <sup>1</sup>H-NMR 光譜。

圖 2 (a) 至 (f) 展示由 (a) AlEt<sub>2</sub>Cl/Nd(OCOC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>3</sub>/Al(<sup>i</sup>Bu)<sub>3</sub> (表 1，實施例 37)；(b) NdCl<sub>3</sub> (L1) /TIBAO (表 1，實施例 21)；(c) NdCl<sub>3</sub> (L6) /DIBAH (表 1，

實施例 29) ; (d)  $\text{NdCl}_3$  (L6) /TIBAO (表 1, 實施例 28) ; (e)  $\text{NdCl}_3$  (L7) /TIBAO (表 1, 實施例 31) ; (f)  $\text{NdCl}_3$  (L7) /DIBAH (表 1, 實施例 32) 獲得之聚丁二烯之 FT-IR 光譜。

圖 3 展示由  $\text{NdCl}_3$  (L6) /TIBAO (表 1, 實施例 28) 獲得之聚丁二烯 (1,4-順單元含量等於 99.6%) 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜 (左側) 及  $^{13}\text{C-NMR}$  (右側) ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  作為氘化溶劑, HMDS 作為內標,  $103^\circ\text{C}$ ) 。

圖 4 展示由  $\text{NdCl}_3$  (L6) /DIBAH (表 1, 實施例 29) 獲得之聚丁二烯 (1,4-順單元含量等於 99.4%) 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜 (左側) 及  $^{13}\text{C-NMR}$  (右側) ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  作為氘化溶劑, HMDS 作為內標,  $103^\circ\text{C}$ ) 。

圖 5 展示由  $\text{NdCl}_3$  (L8) /DIBAH (表 1, 實施例 34) 獲得之聚丁二烯 (1,4-順單元含量等於 99.5%) 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜 (左側) 及  $^{13}\text{C-NMR}$  (右側) ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  作為氘化溶劑, HMDS 作為內標,  $103^\circ\text{C}$ ) 。

圖 6 展示由  $\text{NdCl}_3$  (L7) /TIBAO (表 2, 實施例 42) 獲得之聚異戊二烯 (1,4-順單元含量等於 98%) 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜 (下) 及  $^{13}\text{C-NMR}$  光譜 (上) ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  作為氘化溶劑, HMDS 作為內標,  $103^\circ\text{C}$ ) 。

圖 7 展示由  $\text{NdCl}_3$  (L6) /TIBAO (表 2, 實施例 40) 獲得之聚異戊二烯之 DSC 圖。

圖 8 展示由  $\text{NdCl}_3$  (L7) /TIBAO (表 2, 實施例 43) 獲得之聚異戊二烯之 DSC 圖。

圖 9 展示由  $\text{NdCl}_3$  (L7) /DIBAH (表 2, 實施例 44) 獲得之聚異戊二烯之 DSC 圖。

圖 10 展示由  $\text{NdCl}_3$  (L7) /MMAO (表 2, 實施例 45) 獲得之聚異戊二烯之 DSC 圖。

圖 11 展示天然橡膠 (表 2, 實施例 NR) 之 DSC 圖。

圖 12 展示配位體 (L1) (實施例 1) 之 FT-IR (醫藥用潤滑油) 光譜。

圖 13 展示錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L1) (實施例 13) 之 FT-IR (醫藥用潤滑油) 光譜。

圖 14 展示配位體 (L7) (實施例 7) 之 FT-IR (醫藥用潤滑油) 光譜。

圖 15 展示錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L7) (實施例 17) 之 FT-IR (醫藥用潤滑油) 光譜。

圖 16 展示配位體 (L13) 之 FT-IR (醫藥用潤滑油) 光譜。

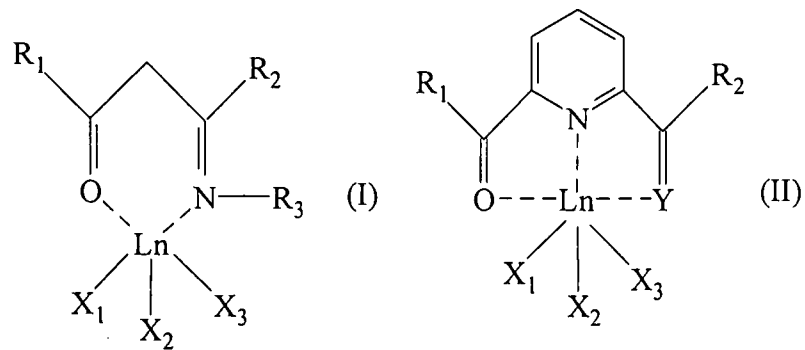
圖 17 展示錯合物  $\text{NdCl}_3$  (L13) (實施例 20) 之 FT-IR (醫藥用潤滑油) 光譜。

**【主要元件符號說明】**

無

## 七、申請專利範圍：

1. 一種具有通式 (I) 或 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物：

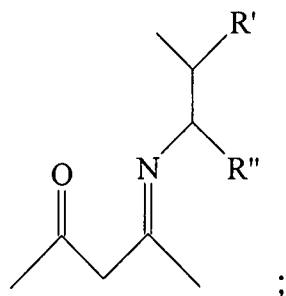


其中：

$Ln$  表示鑰系元素系列之金屬；

$R_1$  與  $R_2$  彼此相同或不同地表示氫原子；或其係選自直鏈或分支鏈  $C_1-C_{20}$  烷基、視情況經取代之環烷基、視情況經取代之芳基；

$R_3$  表示氫原子；或其係選自直鏈或分支鏈  $C_1-C_{20}$  烷基、視情況經取代之環烷基、視情況經取代之芳基；或  $R_3$  表示具有下式之酮亞胺基：



其中  $R'$  與  $R''$  彼此相同或不同地表示氫原子，或其係選自直鏈或分支鏈  $C_1-C_{20}$  烷基、視情況經取代之環烷基、視情況經取代之芳基；

Y 表示氧原子；或 -N-R<sub>4</sub> 基團，其中 R<sub>4</sub> 表示氫原子，或其係選自直鏈或分支鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、視情況經取代之環烷基、視情況經取代之芳基；

或當 Y 表示 -N-R<sub>4</sub> 基團時，R<sub>2</sub> 與 R<sub>4</sub> 可視情況彼此結合以連同其所結合之其他原子一起形成視情況經直鏈或分支鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基取代之含有 3 至 6 個碳原子之飽和、不飽和或芳族環，該環視情況含有其他雜原子，諸如氧、硫、氮、矽、磷、硒；

X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> 及 X<sub>3</sub> 彼此相同或不同地表示鹵素原子，諸如氯、溴、碘；或其係選自直鏈或分支鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、-OCOR<sub>5</sub> 或 -OR<sub>5</sub> 基團，其中 R<sub>5</sub> 係選自直鏈或分支鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之具有通式 (I) 或 (II) 之鑷系元素側氧-氮化錯合物，其中 Ln 表示釹 (Nd)、鐳 (La)、鐳 (Pr)、釷 (Gd)、鎳 (Eu)、鐳 (Tb)、釷 (Sm)、鉕 (Er)、鐳 (Yb)。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之具有通式 (I) 之鑷系元素側氧-氮化錯合物，其中：

Ln 為釹 (Nd)、鐳 (Pr)、釷 (Gd)、鐳 (La)；

R<sub>1</sub> 與 R<sub>2</sub> 彼此相同地為氫原子；或其係選自直鏈或分支鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基；或其係選自視情況經取代之環烷基；

R<sub>3</sub> 係選自直鏈或分支鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、視情況經取代之苯基、視情況經取代之環烷基；

X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> 及 X<sub>3</sub> 彼此相同地表示鹵素原子，諸如氯、溴、碘。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之具有通式 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物，其中：

$L_n$  為釹 (Nd)、鐳 (Pr)、釷 (Gd)、鑰 (La)；

$R_1$  與  $R_2$  彼此相同地為氫原子；或其係選自直鏈或分支鏈  $C_1-C_{20}$  烷基；或其係選自視情況經取代之環烷基；

$Y$  為氧原子；或  $-N-R_4$  基團，其中  $R_4$  係選自直鏈或分支鏈  $C_1-C_{20}$  烷基、視情況經取代之苯基、視情況經取代之環烷基；

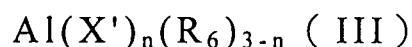
$X_1$ 、 $X_2$  及  $X_3$  彼此相同地為鹵素原子，諸如氯、溴、碘。

5.一種用於共軛二烯(共)聚合之催化系統，其包含：

(a) 至少一種如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之具有通式 (I) 或 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物；

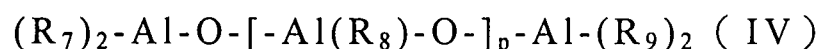
(b) 至少一種助催化劑，其係選自：

(b<sub>1</sub>) 具有通式 (III) 之烷基鋁：



其中  $X'$  表示鹵素原子，諸如氯、溴、碘、氟； $R_6$  係選自直鏈或分支鏈  $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_3-C_{20}$  環烷基、芳基，該等基團視情況經一或多個矽或鍺原子取代；且  $n$  為在 0 至 2 範圍內之整數；

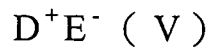
(b<sub>2</sub>) 具有通式 (IV) 之鋁氧烷：



其中  $R_7$ 、 $R_8$  及  $R_9$  彼此相同或不同地表示氫原子，鹵素

原子，諸如氯、溴、碘、氟；或其係選自直鏈或分支鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 環烷基、芳基，該等基團視情況經一或多個矽或鍍原子取代；且 p 為在 0 至 1,000 範圍內之整數；

(b<sub>3</sub>) 具有通式 (V) 之化合物：



其中 D<sup>+</sup> 表示能夠釋放質子且能夠與具有通式 (I) 或 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物之取代基 X 不可逆反應之布忍斯特酸 (Brønsted acid)；E<sup>-</sup> 表示能夠穩定由兩種組分反應產生之活性催化物質且足夠不穩定以能夠自烯烴單體移除之相容性陰離子，諸如硼原子，或為具有通式 B(Ar)<sub>4</sub><sup>(-)</sup> 之陰離子，其中該等取代基 Ar 彼此相同或不同地選自芳基，諸如苯基、五氟苯基、雙(三氟甲基)苯基。

6. 如申請專利範圍第 5 項之共軛二烯(共)聚合之催化系統，其中該助催化劑 (b) 係選自三異丁基-鋁 (TIBA)、二異丁基-氮化鋁 (DIBAH)、甲基鋁氧烷 (MAO)、四異丁基鋁氧烷 (TIBAO)。

7. 如申請專利範圍第 5 或 6 項之共軛二烯(共)聚合之催化系統，其中在該催化系統中，該具有通式 (I) 或 (II) 之鑰系元素側氧-氮化錯合物 (a) 中存在之鑰系元素與該選自烷基鋁 (b<sub>1</sub>) 或鋁氧烷 (b<sub>2</sub>) 之助催化劑 (b) 中存在之鋁之間的莫耳比在 5 至 5,000 之範圍內。

8. 如申請專利範圍第 5 或 6 項之共軛二烯(共)聚合之催化系統，其中在該催化系統中，該具有通式 (I) 或 (II)

之鑼系元素側氧-氮化錯合物 (a) 中存在之鑼系元素與該選自具有通式 (V) 之化合物 (b<sub>3</sub>) 之助催化劑 (b) 中存在之硼之間的莫耳比在 0.1 至 15 之範圍內。

9. 一種共軛二烯(共)聚合之方法，其特徵在於使用如申請專利範圍第 5 至 8 項中任一項之催化系統。

10. 如申請專利範圍第 9 項之(共)聚合方法，其中該等共軛二烯為 1,3-丁二烯、異戊二烯。

11. 一種 1,3-丁二烯或異戊二烯之聚合方法，其特徵在於使用如申請專利範圍第 5 至 8 項中任一項之催化系統。

12. 一種聚異戊二烯，其具有  $\geq 98\%$  之 1,4-順單元含量。

13. 如申請專利範圍第 12 項之聚異戊二烯，其具有在  $-64.5^{\circ}\text{C}$  至  $-66.5^{\circ}\text{C}$  範圍內之玻璃轉移溫度 ( $T_g$ )。

## 八、圖式：

(如次頁)

之鑼系元素側氧-氮化錯合物 (a) 中存在之鑼系元素與該選自具有通式 (V) 之化合物 (b<sub>3</sub>) 之助催化劑 (b) 中存在之硼之間的莫耳比在 0.1 至 15 之範圍內。

9. 一種共軛二烯(共)聚合之方法，其特徵在於使用如申請專利範圍第 5 至 8 項中任一項之催化系統。

10. 如申請專利範圍第 9 項之(共)聚合方法，其中該等共軛二烯為 1,3-丁二烯、異戊二烯。

11. 一種 1,3-丁二烯或異戊二烯之聚合方法，其特徵在於使用如申請專利範圍第 5 至 8 項中任一項之催化系統。

12. 一種聚異戊二烯，其具有  $\geq 98\%$  之 1,4-順單元含量。

13. 如申請專利範圍第 12 項之聚異戊二烯，其具有在  $-64.5^{\circ}\text{C}$  至  $-66.5^{\circ}\text{C}$  範圍內之玻璃轉移溫度 ( $T_g$ )。

## 八、圖式：

(如次頁)

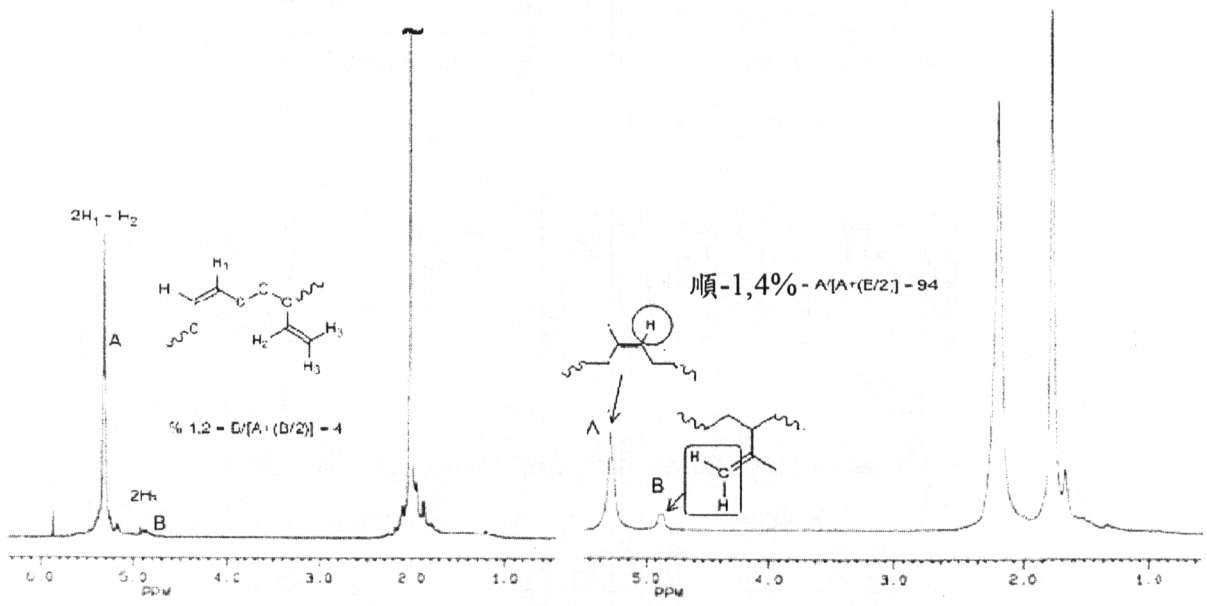


圖1

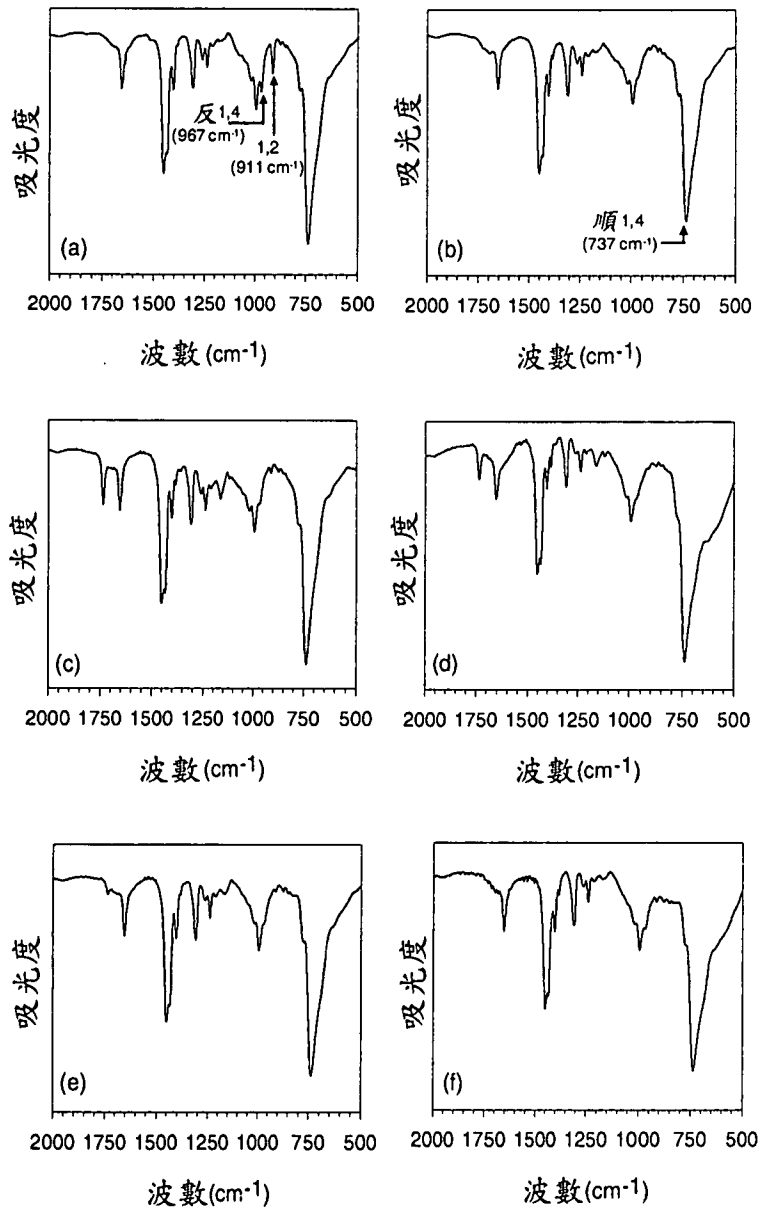


圖2

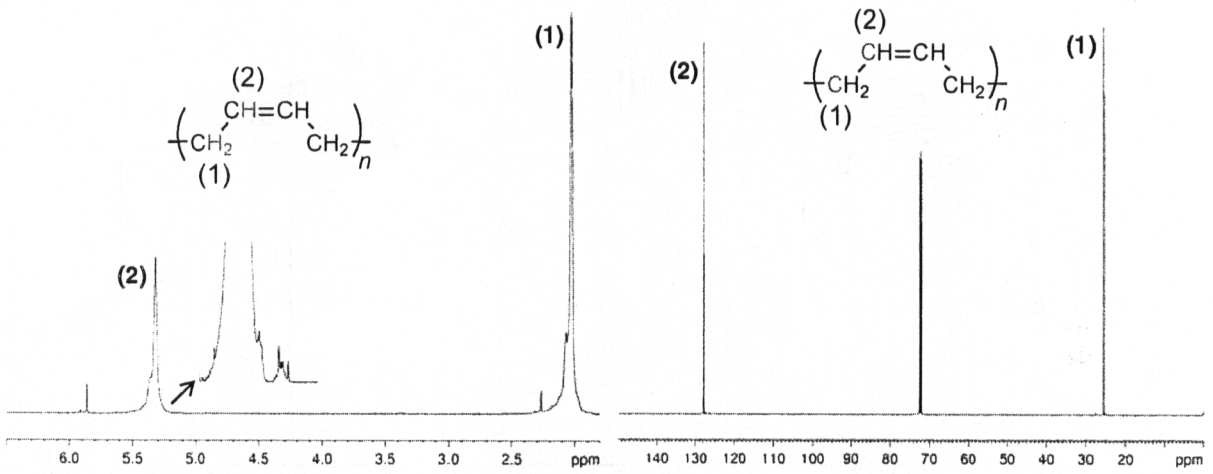


圖3

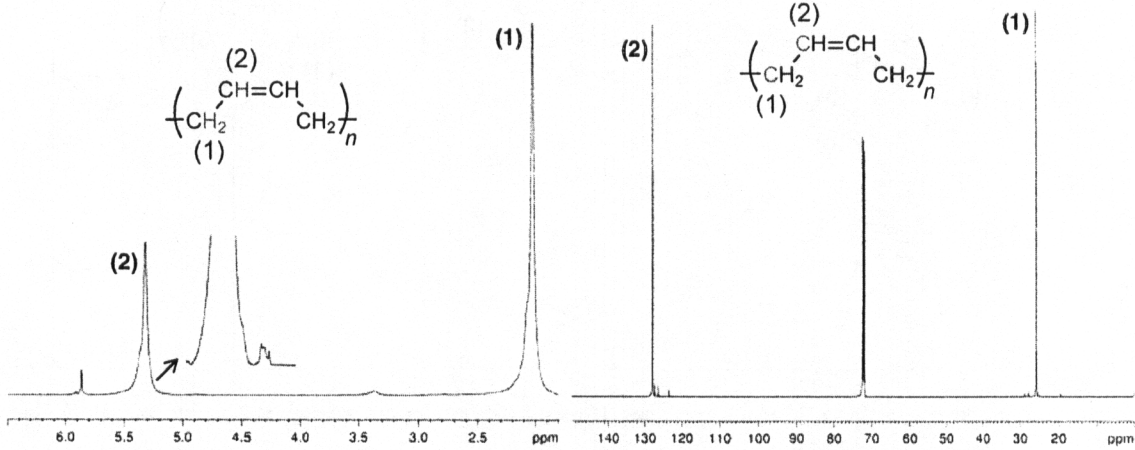


圖4

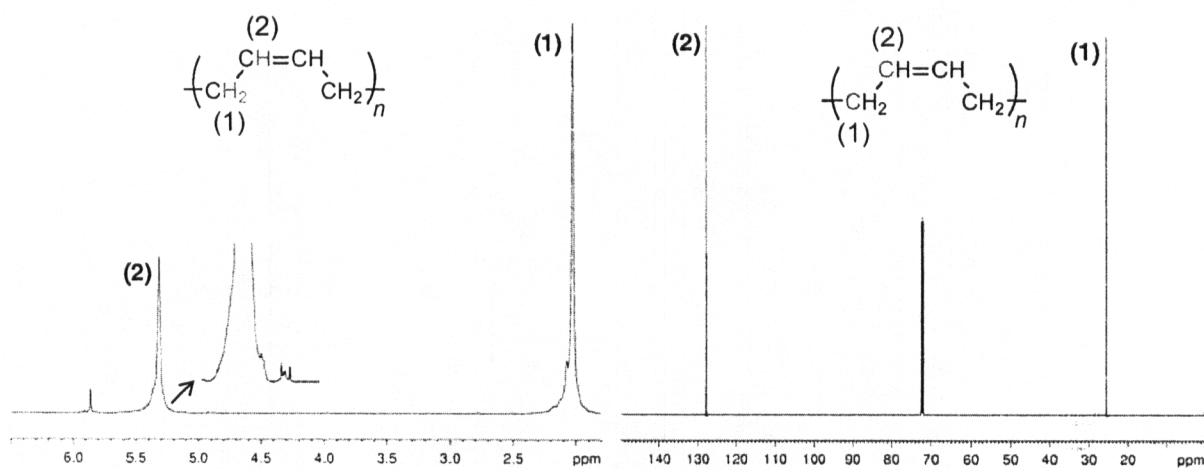


圖5

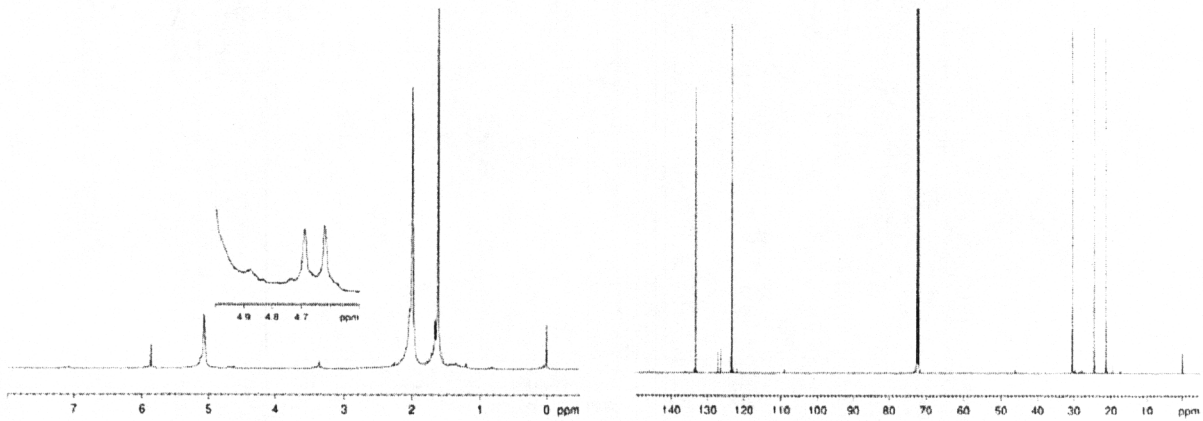


圖6

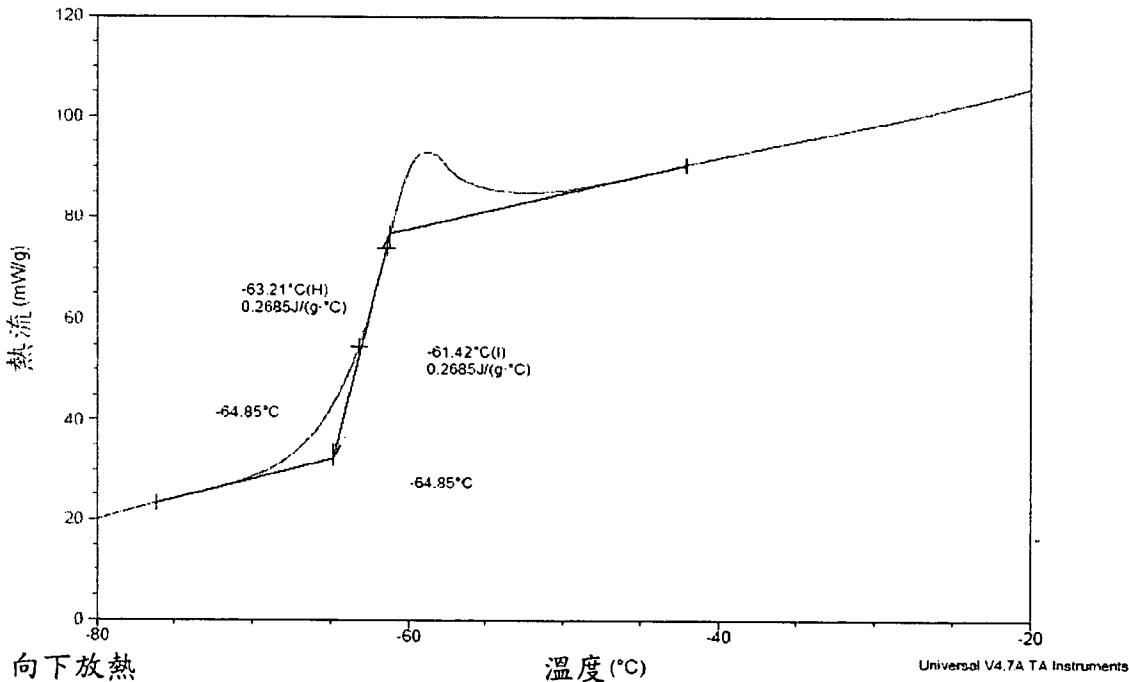


圖7

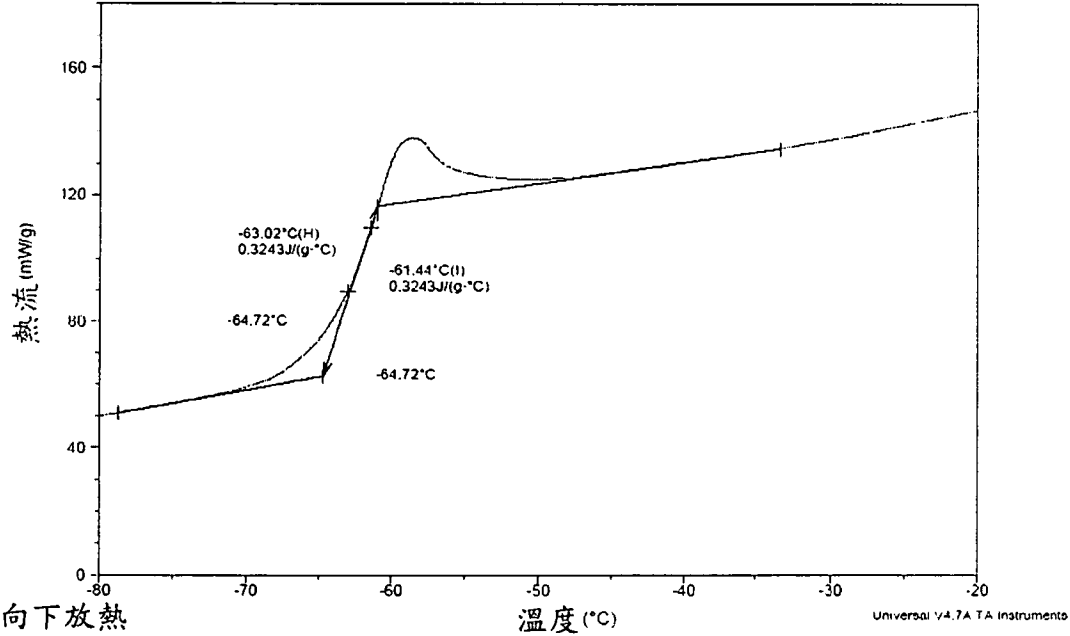


圖8



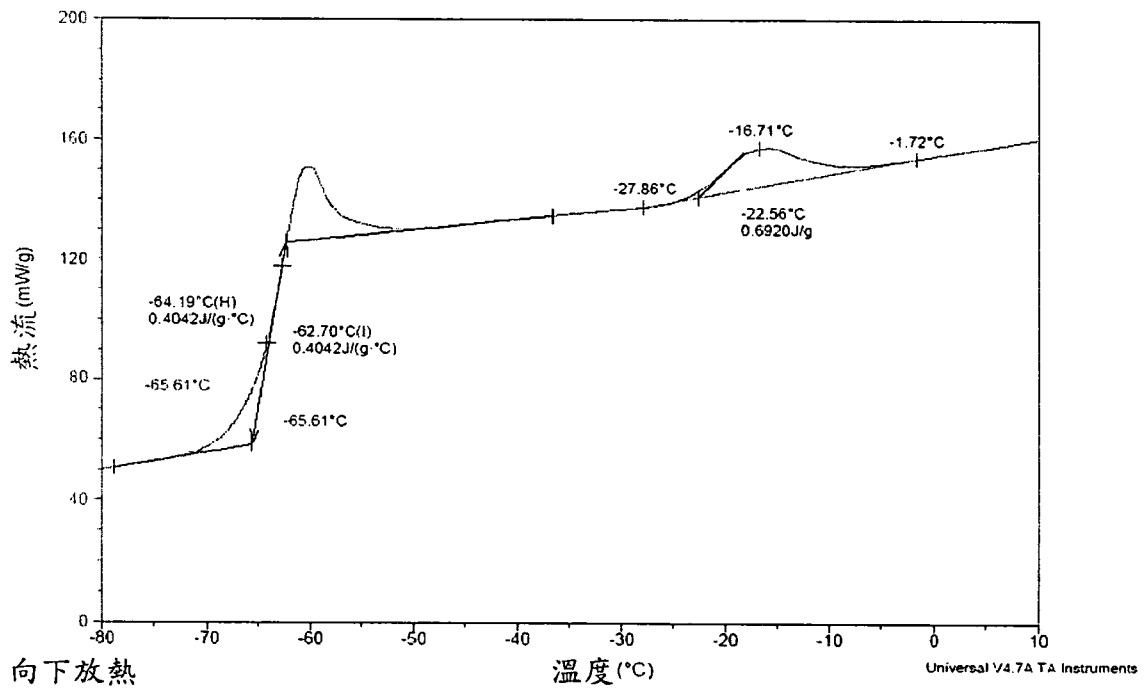


圖9

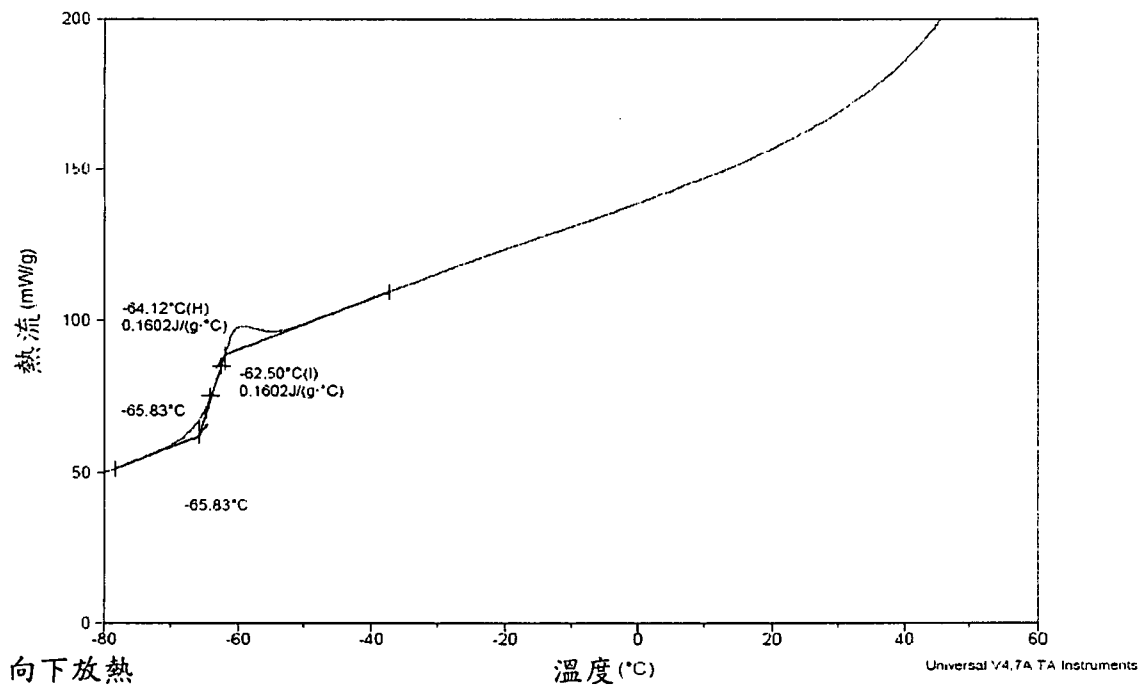


圖10

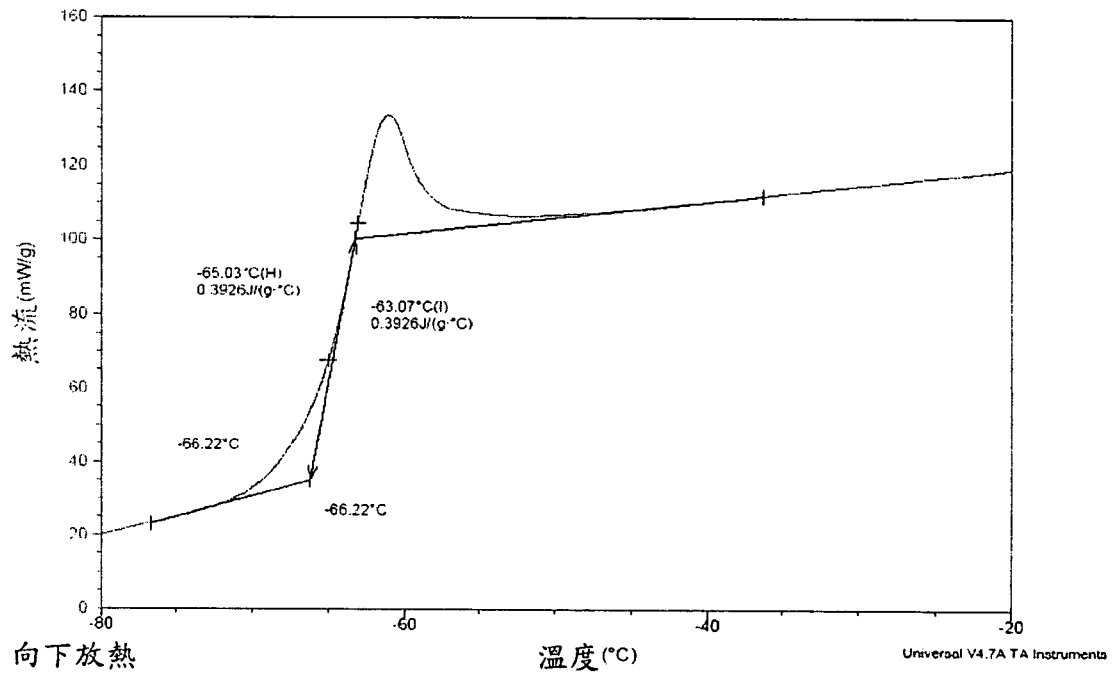


圖11

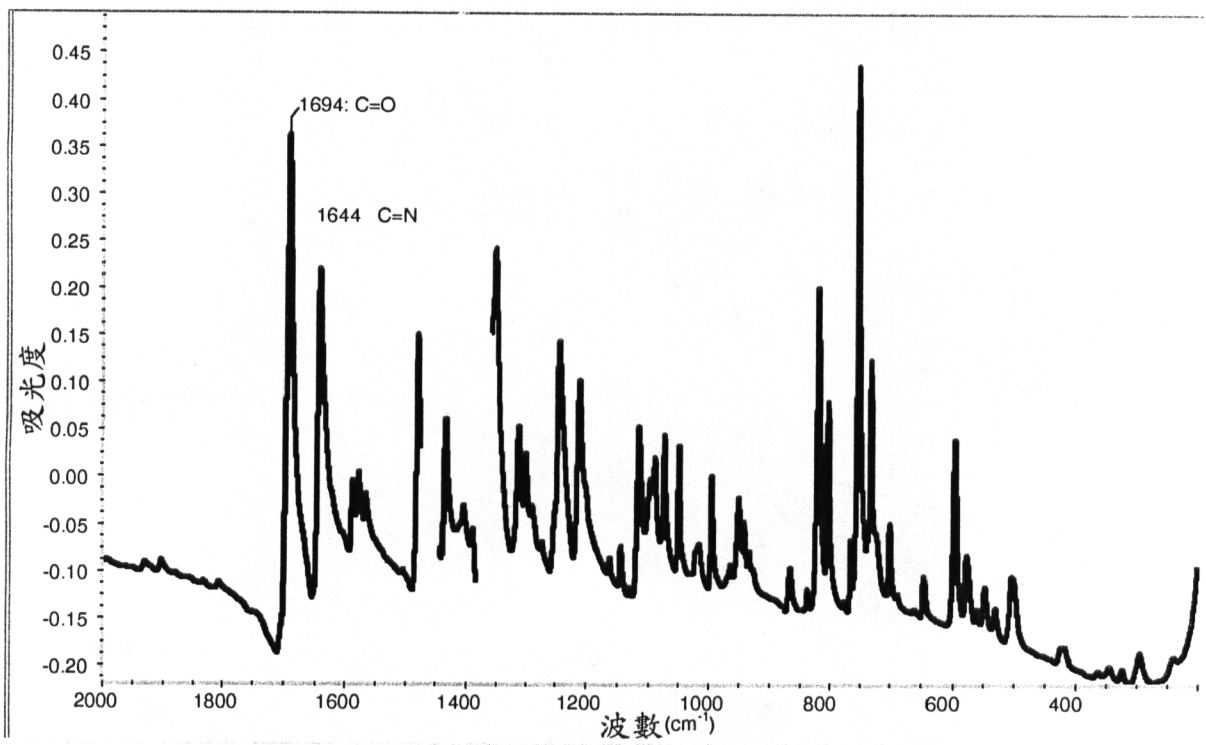


圖12

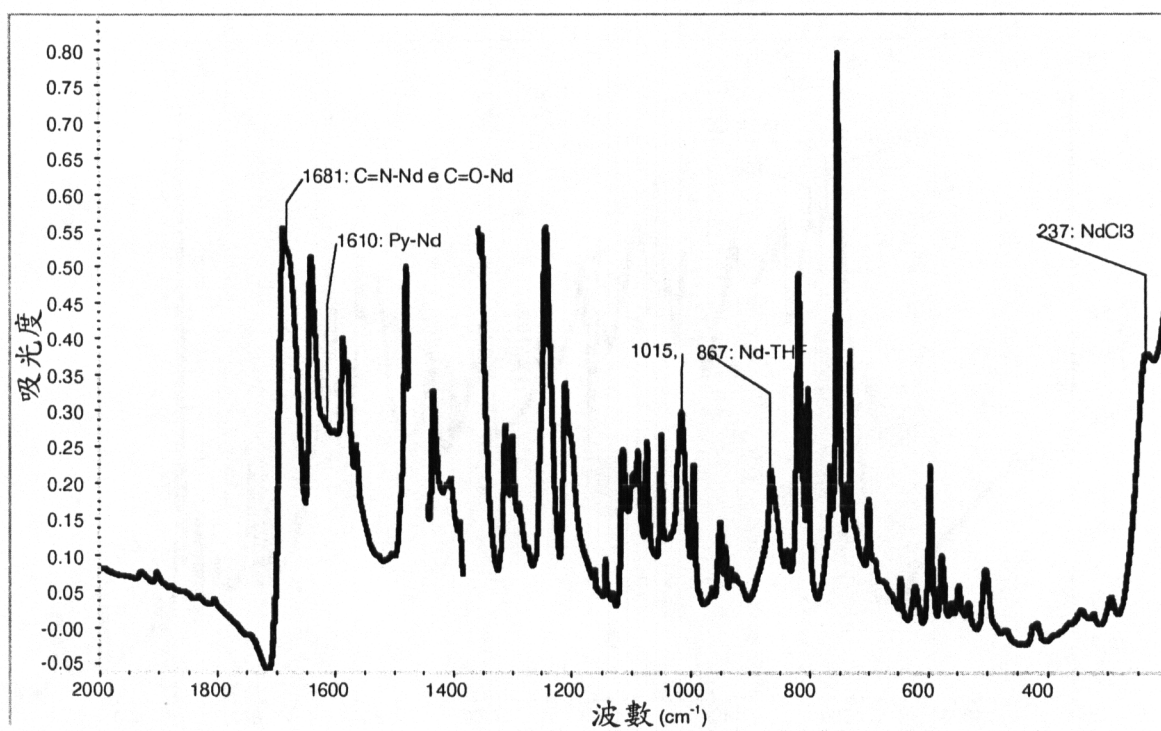


圖 13

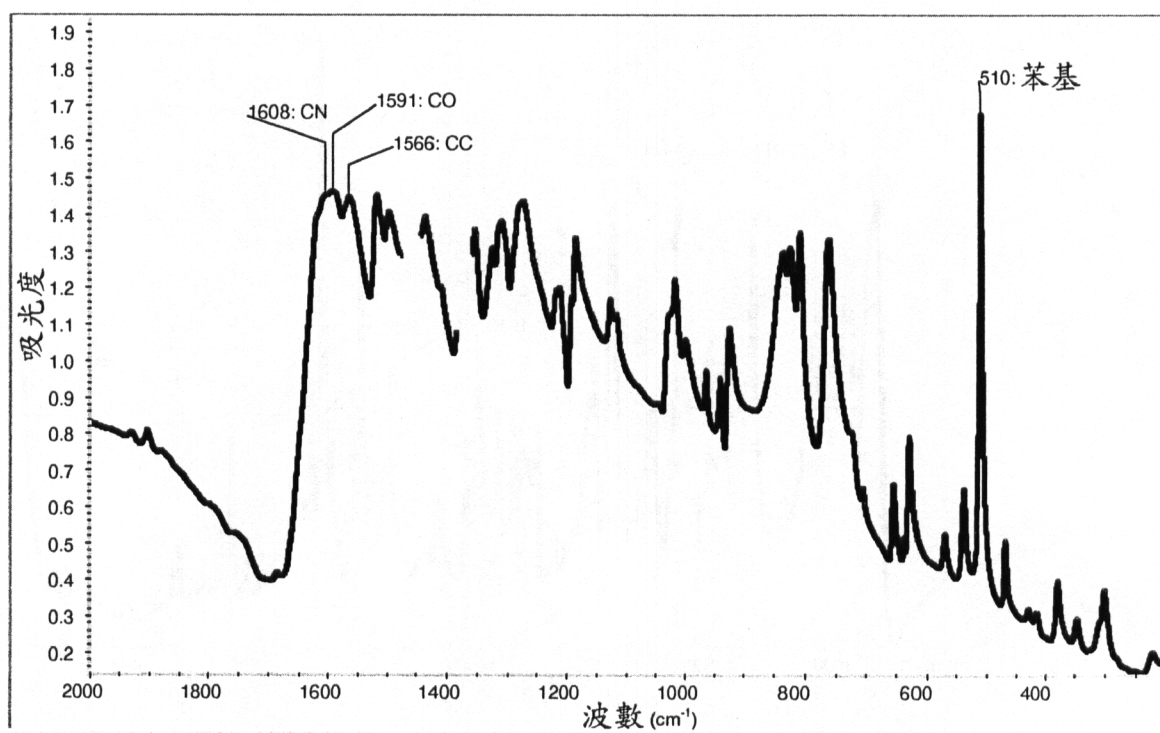


圖 14

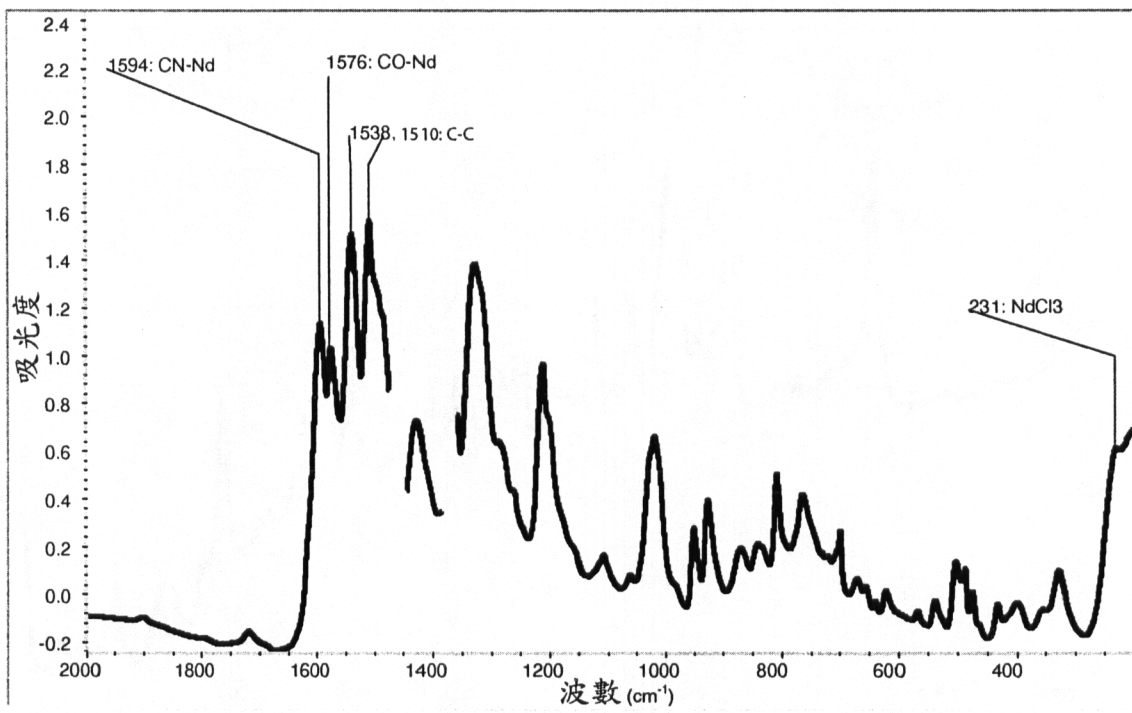


圖15

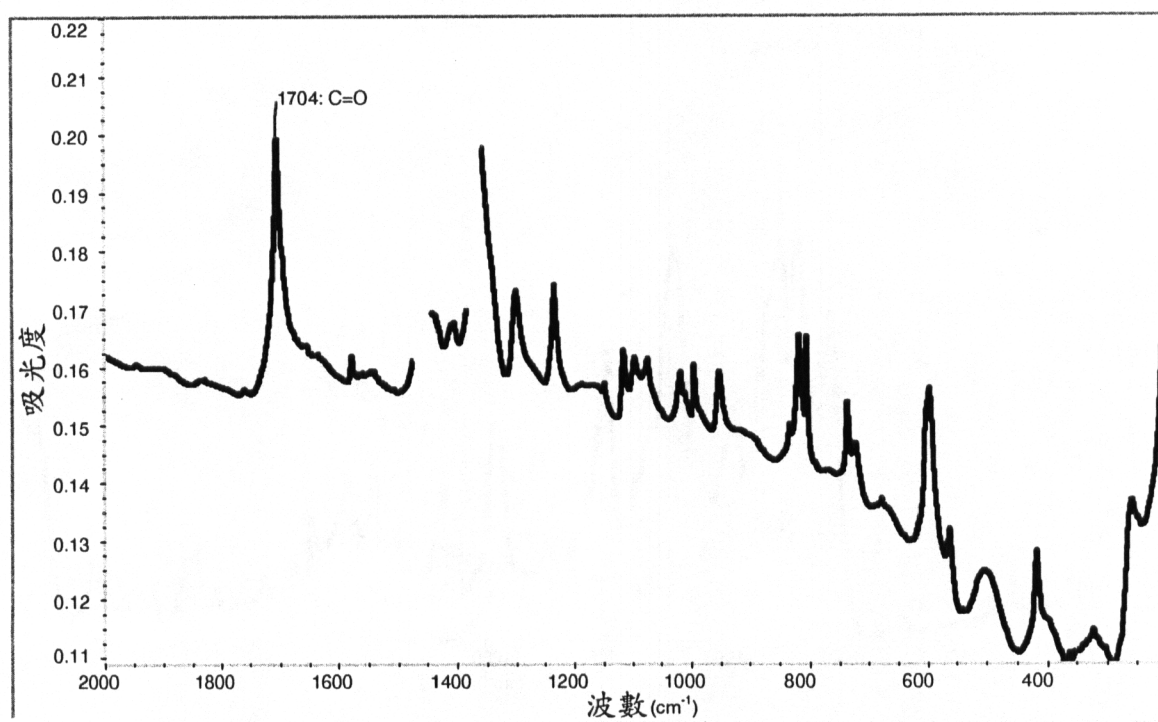


圖16

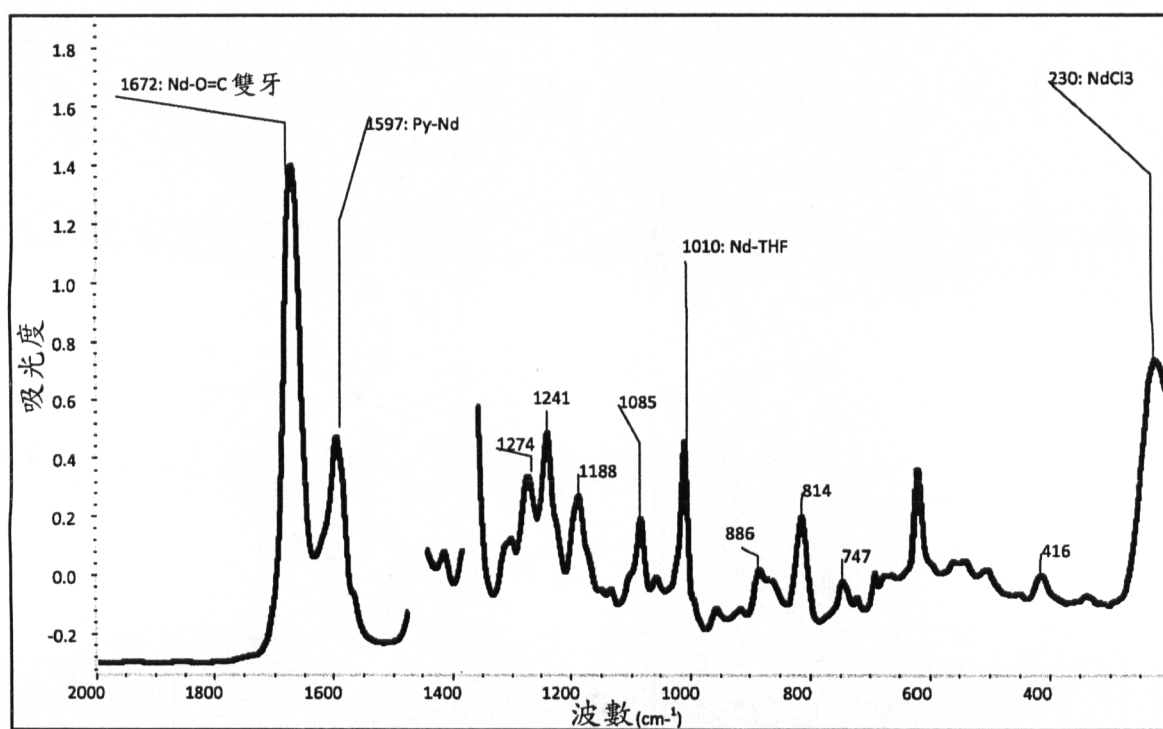


圖 17