

公告本

申請日期	87.8.1
案 號	87112450
類 別	C07C 253/10

A4
C4

527339

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	二烯烴之氰氫化反應及非共軛2-烷基-3-單烯腈之異構化反應
	英 文	HYDROCYANATION OF DIOLEFINS AND ISOMERIZATION OF NONCONJUGATED 2-ALKYL-3-MONOALKENENITRILES
二、發明 人	姓 名	1.威爾森 坦恩 2.湯瑪斯 福 3.詹姆士 麥可 蓋納
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1.美國賓夕法尼亞州布斯溫市布魯克洛特巷3781號 2.美國德來懷州威明頓市第2-A-3大廈佛爾克路402號 3.美國德來懷州威明頓市第三大廈北傑克森街815號
	姓 名 (名稱)	美商杜邦股份有限公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號
	代 表 人 姓 名	馬瑞安·迪·麥克奈海

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , ☐有 ☐無主張優先權
美國 1997年7月29日 60/054.023 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

發明領域

本發明一般而言係關於一種有用於以二烯烴化合物之氫氫化反應以製備非共軛丙烯腈之改良液相方法，及一種異構化該腈為(於眾多產物當中)3-及/或4-單烯線性腈類之液相方法。此改良涉及於零價鎳及一多配位基亞磷酸鹽配位子之存在下進行該方法。

發明背景

催化性氫氫化反應系統、尤其關於烯烴類之氫氫化反應乃技藝中已知，例如，有用於藉丁二烯之氫氫化反應形成戊烯腈(PN)之液相系統係技藝中已知，舉例而言，Drinkard之美國專利第3,496,215號揭示藉由鎳觸媒及單配位基亞磷酸鹽配位子所進行的丁二烯之氫氫化反應。如此專利文獻中及於本文中所使用之術語，該用語"戊烯腈"係欲指氫基丁烯，同樣地，"丁烯腈"係欲指氫基丙烯。與零價鎳及鉑錯合之雙配位基亞磷酸鹽配位子係已知有用於丁二烯之液相氫氫化反應中，例如描述於Baker等人發表於*J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 1991版第803-804頁中之文章中者。

由此形成之戊烯腈接著係進行進一步之氫氫化反應及/或異構化反應，以形成己二腈(ADN)，其係一種於耐龍(nylon)製造中相當重要之商業材料。例如，Drinkard之美國專利第3,536,748號揭示於零價鎳錯合物之存在下所進行的2-烷基-3-丁烯腈之液相異構化反應，以及，Chia之美國專利第3,676,481號揭示一種改良方法，其另使用三(

五、發明說明 (2)

烴基)硼促進劑。

經活化之烯烴例如共軛烯烴(如丁二烯及苯乙烯)、及變形烯烴(例如原冰片烯)之氰氫化反應，係於不使用路易斯酸(Lewis acid)促進劑下進行，然而，未經活化之烯烴例如1-辛烯及3-戊烯腈之氰氫化反應，則通常需要使用路易斯酸促進劑。關於使用促進劑之氰氫化反應，係教示於例如U.S. 3,496,217中。

有用於本發明二烯烴之氰氫化反應中的特定多配位基亞磷酸鹽配位子，係彼等已使用於單烯烴之氰氫化反應中者。通常例如WO 95/14659及美國專利第5,512,696號，此二專利揭示雙配位基亞磷酸鹽配位子、較佳配合使用路易斯酸促進劑，以氰氫化單烯烴。

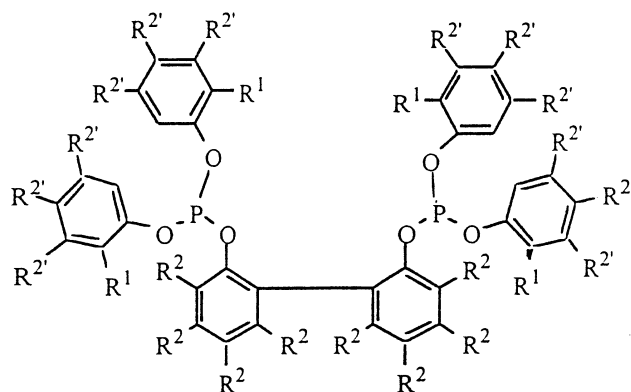
本發明提供一種二烯烴化合物例如二丁烯之氰氫化反應之改良方法，以及一種無需使用路易斯酸促進劑之非共軛丙烯腈之異構化方法，其係使用零價鎳及一多配位基亞磷酸鹽配位子。經參閱下文之詳細敘述，技藝熟悉人士當可明瞭本發明之其它目的及優點。

發明簡述

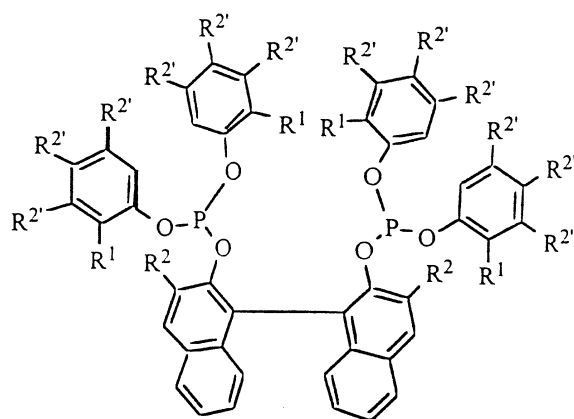
本發明提供一種二烯烴化合物液相氰氫化反應、及所得之非共軛丙烯腈異構化反應之改良方法，其包含將一非環狀脂族二烯烴化合物(較佳係丁二烯)與一HCN來源反應，其中該改良處在於於一含零價鎳及至少一種選自由下列表為式I，II，III，IV，V，VI，VII，VIII，IX，X，XI，XII，XIII及XIV之化合物所組成之群的多配位基亞

五、發明說明 (3)

磷酸鹽配位子之觸媒先質組合物之存在下，進行該氰氫化反應及/或異構化反應：

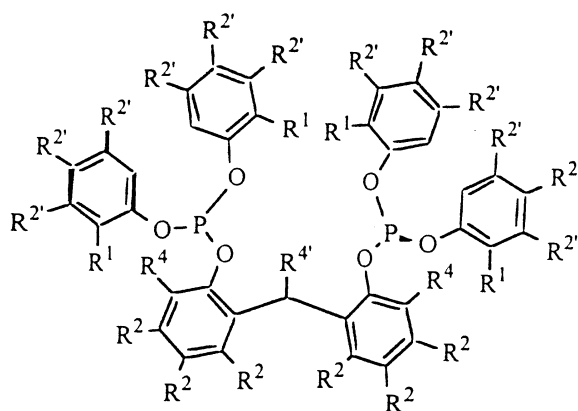


式 I

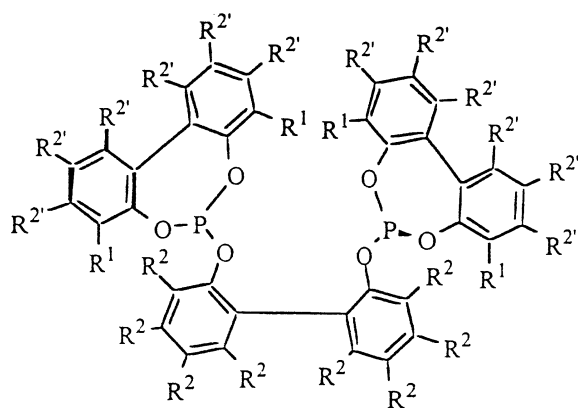


式 II

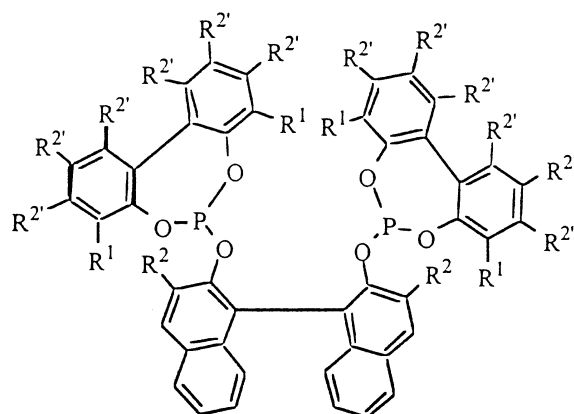
五、發明說明 (4)



式 III

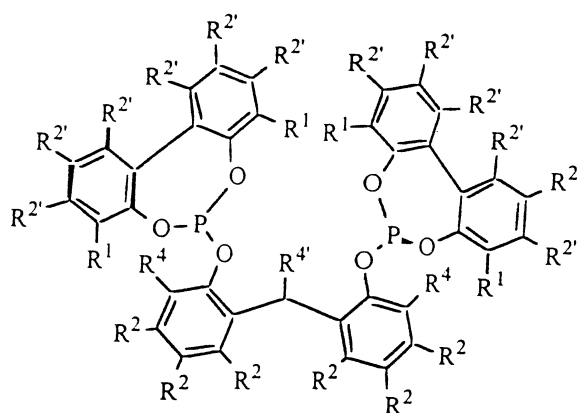


式 IV

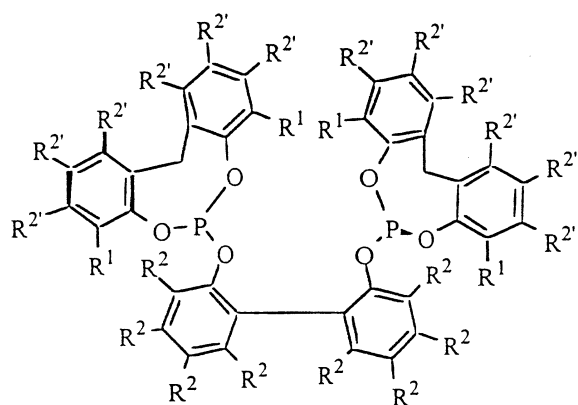


式 V

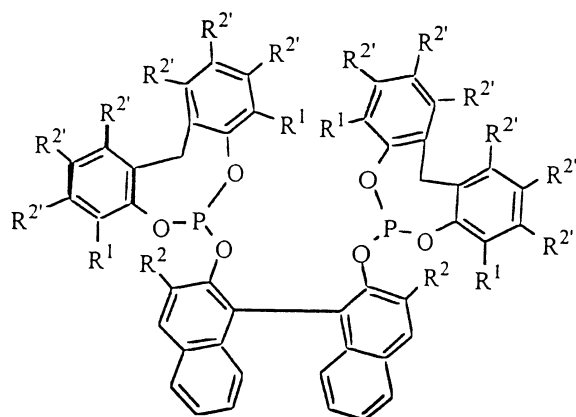
五、發明說明 (5)



式 VI

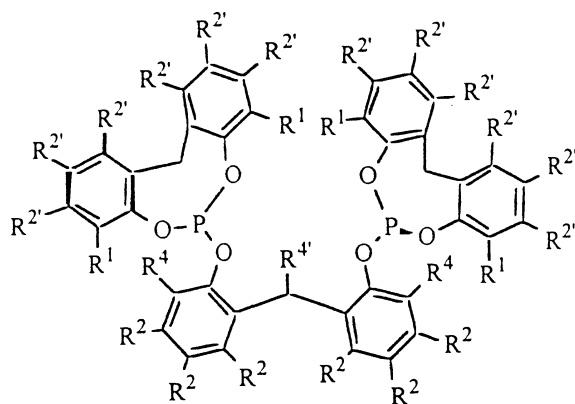


式 VII

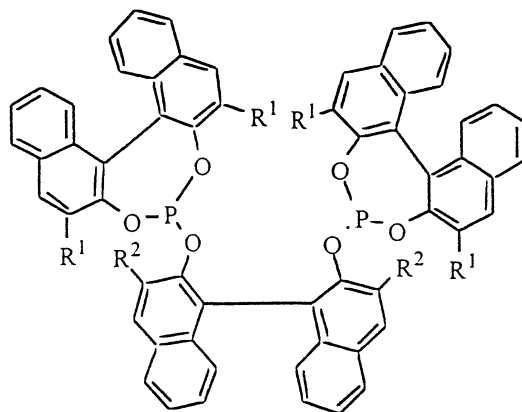


式 VIII

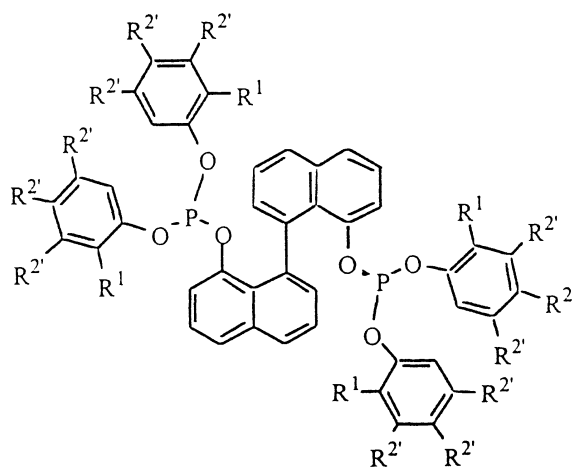
五、發明說明 (6)



式 IX

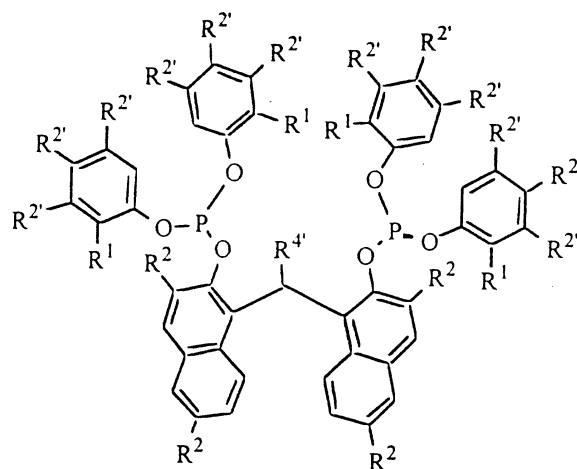


式 X

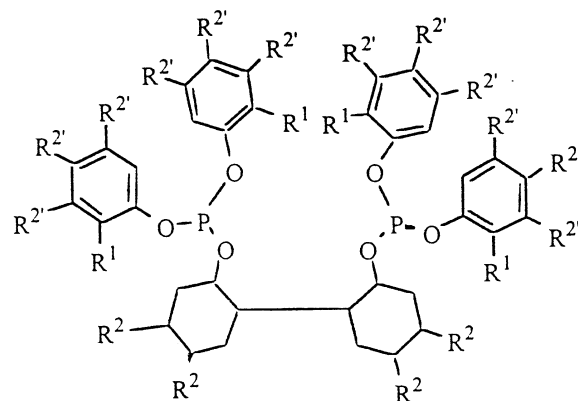


式 XI

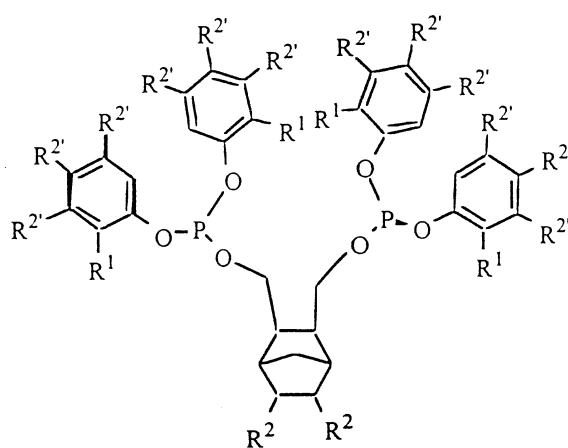
五、發明說明 (7)



式 XII



式 XIII



式 XIV

五、發明說明 (8)

其中，

各 R^1 分別係 H，鹵素，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基，或 CH_2OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基；條件是至少一個 R^1 必須為一級烴基或 CH_2OR^3 ；

各 R^2 分別係 H，鹵素，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基， OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基，或 $CO_2OR^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 係 C_1 至 C_{12} 烷基，或為芳基；

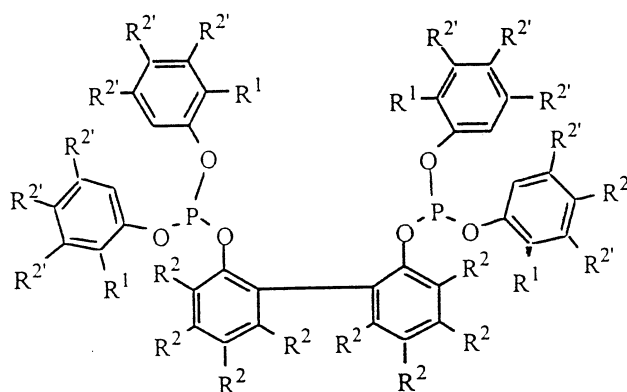
各 $R^{2'}$ 分別係 H，鹵素，CHO，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基， OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基， $CO_2OR^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 係 C_1 至 C_{12} 烷基，或 $C(R^3)(O)$ ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基；

各 R^4 分別係 H，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基，或 CO_2OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基；以及

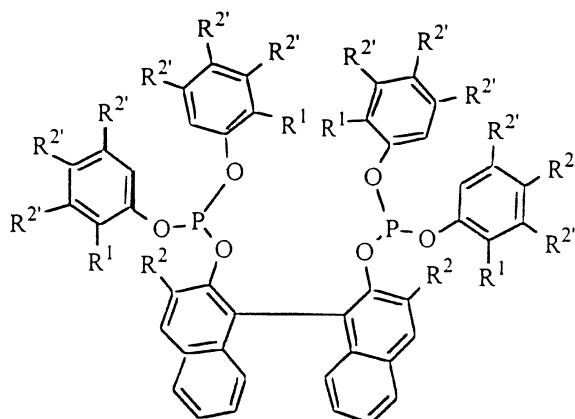
各 $R^{4'}$ 分別係 H，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基，或為芳基。

本發明提供一種二烯烴化合物進行液相氰氫化反應之改良方法，其係將一非環狀脂族二烯烴化合物(較佳係為丁二烯)與一 HCN 來源反應，其中該改良處包含於一含零價鎳及至少一種選自由下列表為式 I，II，III，IV，V，VI，VII，VIII，IX，X，XI，XII，XIII 及 XIV 之化合物所組成之群的多配位基亞磷酸鹽配位子之觸媒先質組合物之存在下，進行該氰氫化反應：

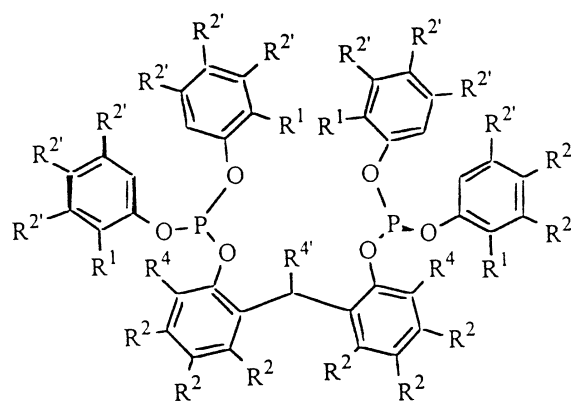
五、發明說明 (9)



式 I

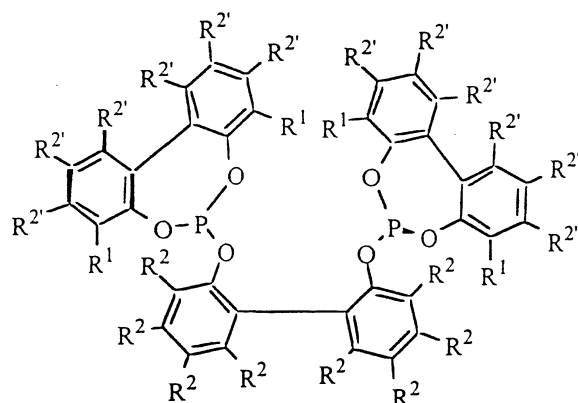


式 II

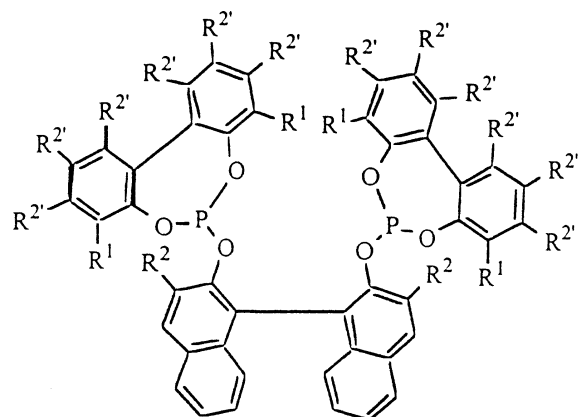


式 III

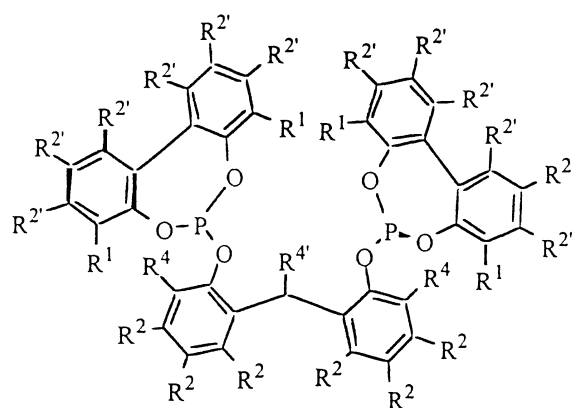
五、發明說明 (10)



式 IV

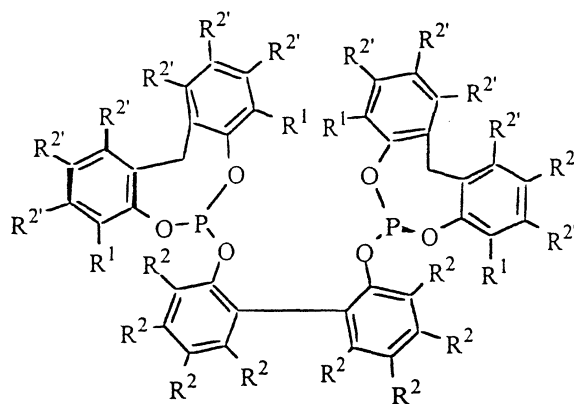


式 V

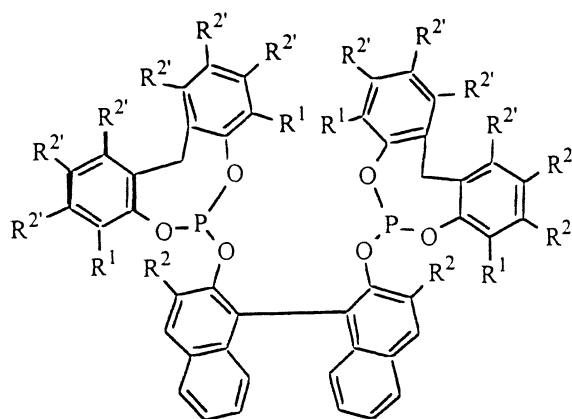


式 VI

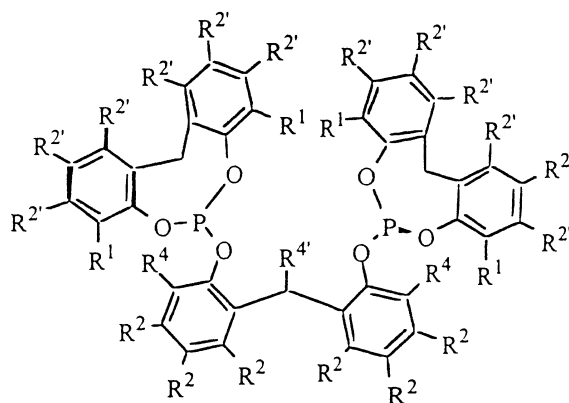
五、發明說明 (11)



式 VII

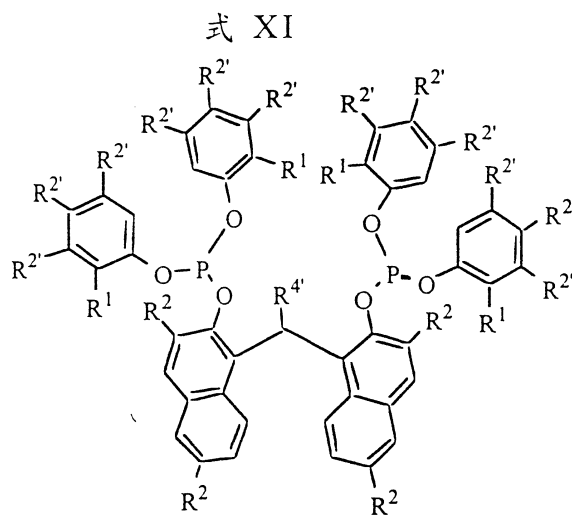
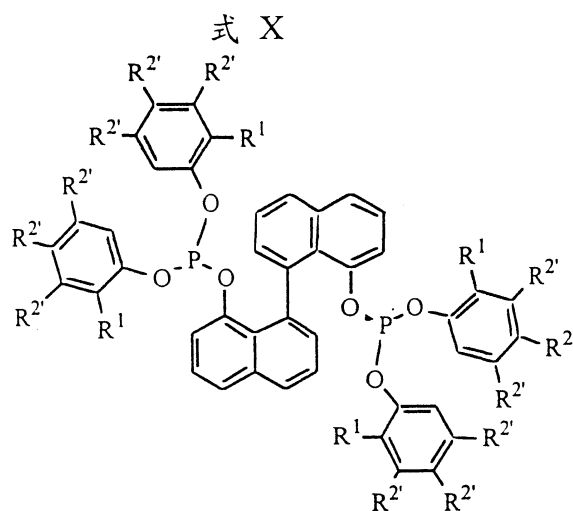
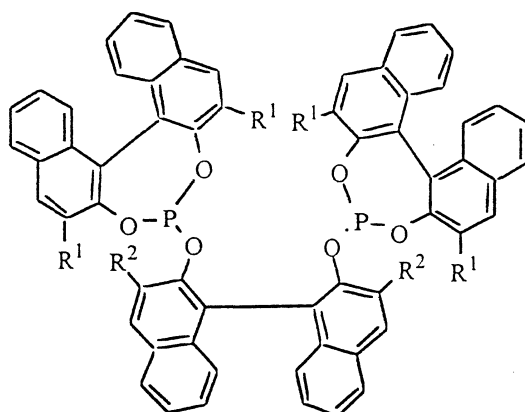


式 VIII



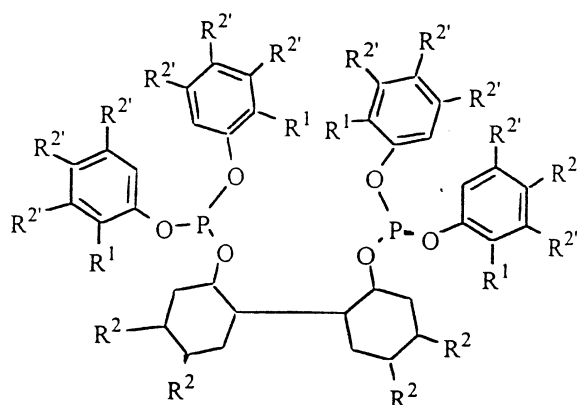
式 IX

五、發明說明 (12)

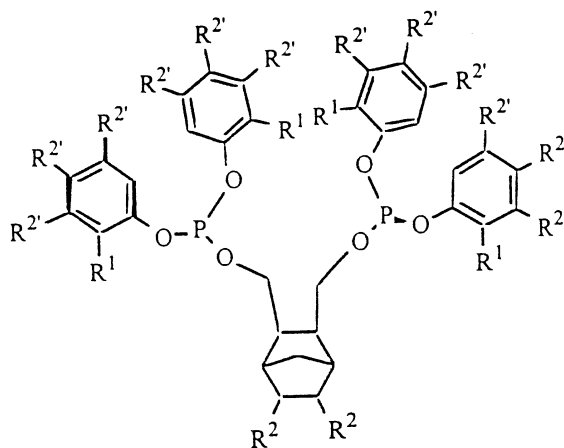


式 XII

五、發明說明 (13)



式 XIII



式 XIV

其中，

各 R^1 分別係 H，鹵素，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基，或 CH_2OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基；條件是至少一個 R^1 必須為一級烴基或 CH_2OR^3 ；

各 R^2 分別係 H，鹵素，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基， OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基，或 $CO_2OR^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 係 C_1 至 C_{12} 烷基，或為芳基；

各 $R^{2'}$ 分別係 H，鹵素，CHO，具 1 至 12 個碳原子之一

五、發明說明 (14)

級、二級或三級烴基， OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基， $CO_2OR^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 係 C_1 至 C_{12} 烷基，或 $C(R^3)(O)$ ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基；

各 R^4 分別係H，具1至12個碳原子之一級、二級或三級烴基，或 CO_2OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基；以及

各 $R^{4'}$ 分別係H，具1至12個碳原子之一級、二級或三級烴基，或為芳基。

此等反應最常於起始之二烯烴轉化為最終之3-及/或4-單烯線性腈類之氰氫化反應中連續進行，然而，此等方法亦可逐步施行，即，該由氰氫化反應所得之非共軛丙烯腈，於進行異構化反應之前，本身可先行分離。再者，由任何方法製得之非共軛丙烯腈皆可用於本發明之異構化反應中。

本發明亦提供如式X-XIV之特定多配位基亞磷酸鹽配位子，及由此製得之觸媒先質組合物。

較佳具體實施例之詳細描述

有用於本發明方法中之觸媒組合物係一多配位基亞磷酸鹽配位子及零價鎳所構成。

該觸媒組合物於此稱為"先質"，其僅係以指出於氰氫化反應期間，該全部類似活化觸媒組合物之結構係實際上可與烯烴錯合者。

此等配位子可以技藝中已知之許多方法製備，例如，可見於WO 93,03839，U.S. 4,769,498，U.S. 4,688,651及J. Amer. Chem. Soc., 1993, 115, 2066之敘述。鄰-甲酚-二磷酸

五、發明說明 (15)

氯與 1,1'-二萘酚於三乙胺之存在下所進行之反應可提供式 II 之配位子。

二-(1-萘基)-二磷酸氯可以技藝中已知之許多方法製備，例如，可見於聚合物(Polymer)一書，1992,33,161；無機合成(Inorganic Syntheses)一書，1996,8,68；U.S. 5,210,260；Z. Anorg. Allg. Chem., 1986,535,221。當使用佔體積之鄰-經取代酚類(例如 2-三級-丁基酚)時，可由 PCl_3 與該酚之反應於原處製得偶磷氯。若使用較不佔體積之基團，則通常需以高度真空蒸餾進行純化。

一種製備偶磷氯之改良方法包括以 HCl 處理 N,N-二烷基二芳基二胺基磷酸鹽， $\text{ClP}(\text{OMe})_2$ 係以 Z. Naturforsch, 1972, 27B, 1429 所揭示之方法製得；衍生自經取代酚類之偶磷氯，可使用描述於 1995 年 11 月 28 日申請且同時進行審查的、通常指定為申請系列案第 08/563,718 號中之操作步驟製得。N,N-二烷基二芳基二胺基磷酸鹽可以技藝中已知之許多方法製備，例如，可見於四面體晶格(Tetrahedron Letters)一書，1993, 34, 6451 及 Aust. J. Chem, 1991, 233。

零價鎳可以技藝中已知之技術製得或產生(U.S. 3,496,217; 3,631,191; 3,846,461; 3,847,959 及 3,903,120，其皆併入本發明中以供參考)。含可以有機磷配位子替代的配位子之零價鎳化合物係較佳之零價鎳來源，兩種此等較佳之零價鎳化合物係 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ，(COD 係 1,5-環辛二烯)，及 $\text{Ni}(\text{P}(\text{O}-o-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ ，此兩者皆係技藝中已知。

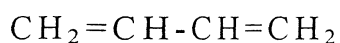
五、發明說明 (16)

或者，二價鎳化合物可與一還原劑合併，然後可作為適當的反應中零價鎳之來源。適當之二價鎳化合物包括式 NiY_2 化合物，其中 Y 係鹵素、羧酸鹽或乙醯丙酮鹽，適當之還原劑包括金屬氫硼化物，金屬氫鋁化物，金屬烷化物，Zn，Fe，Al，Na 或 H_2 。元素鎳，較佳係鎳粉，當如 U.S. 3,903,120 所述與一鹵化觸媒合併時，亦為一零價鎳之適當來源。

實際之觸媒先質係零價鎳與多配位基亞磷酸鹽配位子之錯合物，當此二成份合併時，便形成觸媒先質。一有效之觸媒通常每一克原子之零價鎳需要至少二莫耳之磷原子。

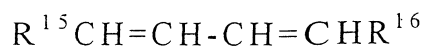
本發明中所用之二烯烴化合物反應物包括含自 4 至 10 個碳原子之一級共軛二烯烴，例如，1,3-丁二烯以及順及反-2,4-己二烯，丁二烯係特佳者，因其於己腈製造中具商業重要性。其它適當的二烯烴化合物包括彼等經不致使觸媒去活化之基團取代者，例如，順及反-1,3-戊二烯。

下列式 XV 及 XVI 例示適當的代表性二烯烴化合物起始物，以及，式 XVII、XVIII 及 XIX 代表由 1,3-丁二烯及 HCN 獲得之產物。



(1,3-丁二烯)

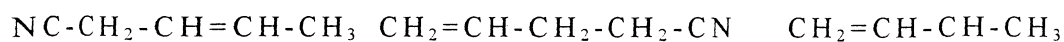
XV



XVI

其中 R^{15} 及 R^{16} 各分別為 H 或 C_1 至 C_3 烷基。

五、發明說明 (17)



CN

XVII

XVIII

XIX

(3PN)

(4PN)

(2M3BN)

應瞭解的是，化合物 XV 係式 XVI 之特例，其中 R^{15} 及 R^{16} 各分別為氫。

於本發明之二烯烴氰氫化反應之實施中，係適用下列敘述之內容：

該氰氫化反應可於存在或不存在溶劑之下進行，該溶劑於反應溫度下應為液體，且對不飽和化合物及觸媒應屬惰性者。通常，此等溶劑係烴類，例如苯、二甲苯，或為腈類，例如乙醯腈、苯并腈或戊烯腈。

所使用之萃取溫度，於一特定範圍內係取決於所使用之特定觸媒、所使用之特定不飽和化合物及所欲之速率。通常，可使用自 -25°C 至 200°C 之溫度，以自 0°C 至 150°C 之溫度較佳。

反應之進行可藉由將反應器裝入所有之反應物而進行，較佳係反應器係經裝入觸媒或觸媒成份、不飽和化合物及任意所欲使用之溶劑，該氫化氰氣體係掃過反應混合物之表面，或發泡式地通過該反應混合物。若需要，當使用氣態不飽和有機化合物時，氫化氰與該不飽和有機化合物可一起進料至反應介質中。HCN 對觸媒之莫耳比每批次通常係於自 10:1 至 100,000:1 間變化，較佳係自 100:1 至 5,000:1。於一連續操作中，例如當使用固定床觸媒式之操

五、發明說明 (18)

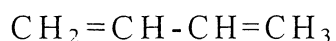
作步驟，可使用較高的觸媒比例，例如 HCN 對觸媒係 5:1 至 100,000:1，較佳係 100:1 至 5,000:1。

較佳地，該反應混合物係藉由例如攪拌或搖晃而攪動。該經氰氫化之產物可依習知方式回收，例如利用產物於溶劑中之結晶作用或藉蒸餾作用為之。

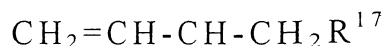
可先單離出該二烯烴之氰氫化反應製得之 2-烷基-3-單烯腈，或繼續於類似反應條件下進行異構化反應。

用於本發明之異構化反應中作為起始物之 2-烷基-3-單烯腈，可獲自上述之二烯烴之氰氫化反應，或由任何其它來源獲得。用於本發明之異構化反應中作為起始物之 2-烷基-3-單烯腈上之烯烴雙鍵，係無法共軛鍵結至氰基基團上之三鍵者。適當之起始 2-烷基-3-單烯腈亦可帶有不曾攻擊觸媒之基團，例如另一個氰基。較佳地，該起始 2-烷基-3-單烯腈除任何另外之取代基以外含有 5 至 8 個碳原子。2-甲基-3-丁烯腈係戊烯腈之製造中相當重要者，其它代表性腈類包括 2-乙基-3-丁烯腈及 2-丙基-3-丁烯腈。

下列式 XX 及 XXI 例示適當的代表性起始 2-烷基-3-單烯腈，當起始 2-烷基-3-單烯腈為 2-甲基-3-丁烯腈時，其異構化反應產物係彼等表為式 XXII 及 XXIII 者。



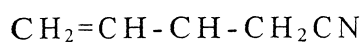
式 XX



式 XXI

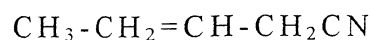
其中 R^{17} 為 H 或 C_1 至 C_3 烷基。

五、發明說明 (19)



式 XXII

及



式 XXII

應瞭解的是，式 XX 係式 XXI 之特例，其中 R^{17} 為氫。

本發明之異構化反應可於例如大氣壓下及介於 10-200 °C 間(較佳係介於 60-150 °C 間)之任何溫度下進行，然壓力並不重要，且若需要，可於大氣壓之上或之下進行。任何習知之批次的或連續流動操作皆可於液相中或於氣相中(相關於相當具揮發性的 2-甲基-3-丁烯腈反應物及線性戊烯腈產物者)進行。反應器可為任何具機械抗性或化學抗性材質，通常由玻璃或惰性金屬或合金製成，例如鎳、銅、銀、金、鉑、不銹鋼、莫聶耳(Monel®)、賀斯特耳勒(Hastelloy®)等等。

該方法可於"淨"情況下進行，即，無任何添加的稀釋液或溶劑之存在，然，任何對觸媒不具破壞性之稀釋液或溶劑皆可使用。適當之溶劑包括脂族或芳族烴類(己烷、環己烷、苯)，醚類(二乙醚、四氫呋喃、二噁烷、二甲醚、苯甲醚)，酯類(乙酸乙酯、苯酸甲酯)，腈類(乙腈、苄腈)等等。

需要不氧化之環境，以延遲觸媒之氧化去活化反應，因此，雖然若需要於不顧因氧化作用致使大比例觸媒損失之前提下亦可使用空氣，然通常且較佳係使用一例如氮氣之惰性氛圍。

當該方法係依一般之批次操作於液相中且於存在或不存在溶劑之情況下進行時，該催化性鎳錯合物於某範圍內在

五、發明說明 (20)

操作溫度範圍內係可溶者，且於最佳之操作溫度下係完全溶解。雖然 2-甲基-3-丁烯腈反應物及線性戊烯腈產物係相當具揮發性者，然而，該鎳錯合物係主要為非揮發性者。因此，於一連續流動操作程序中，該觸媒可為一完全液相操作中的流動系統之一成份，其亦可為半蒸氣相操作中之移動性非流動液相，或者，其亦可為習知流動式蒸氣相操作中之固定床形式(通常承載於固體撐體上)。

於本發明之方法中，時間元素並不重要，且通常依實際之考量而定，將一實際量之 2-甲基-3-丁烯腈轉化為線性戊烯腈所需之時間係因反應溫度而定，即，於較低溫度下操作通常比於較高溫度下操作需要較長之時間，實際之反應時間可由數秒至數小時，其係取決於特定之條件以及操作方法。

於每批次之操作或連續操作中，2-甲基-3-丁烯腈對觸媒之莫耳比通常係大於約 1:1，經常係介於自約 5:1 至約 20,000:1 間之範圍，較佳係介於自約 100:1 至約 5,000:1 間之範圍。

一般實例

本發明以下列具體實施例之非以限定實例加以說明，除非特別指出，其中所有之份量、比例及百分比係皆以重量計。

於下列實例中，反應物及觸媒之進料溶液係依下列方式製備：

1,3-丁二烯溶液：25 重量%之丁二烯溶液係藉由將一已

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

知量之丁二烯真空轉移至 3 倍量之甲苯中而製得，所得溶液係於 -35°C 下儲存於一密封之容器中直至實驗中欲使用為止。

HCN 溶液：25 重量 % 之 HCN 溶液一般係於一手套箱中藉由稱重 2.00 克之液態 HCN 至戊烯腈中而製得，所得溶液係於 -35°C 下儲存於一密封之容器中直至實驗中欲使用為止。

觸媒溶液：對一典型之多配位基亞磷酸鹽配位子而言，係將 0.84 毫莫耳之磷原子及 0.039 克之 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0.14 毫莫耳) 於甲苯或四氫呋喃混合，並使最後總溶液重量為 5.00 克，所得之觸媒溶液一般係於混合後立刻使用。

2-甲基-3-丁烯腈混合物 (2M3BN)：2M3BN 之樣品係以戊烯腈異構物之混合物之形式獲得，其包含購自 Fluka 化學公司 (Ronkonkoma, NY) 之 81-82% 2M3BN，並於氮氣下蒸餾。添加含量為 8 重量 % 之戊烯腈以作為內標準，一般係藉由混合 0.80 克之戊烯腈以及 9.20 克的經蒸餾 2M3BN 而成。

於如表 1 所示之實例中，丁二烯之氫氰化反應實驗係依下法進行，於表 1 之實例中，實例 1-20 代表本發明之代表例，而比較實例 A-E 係代表先前技藝。

於一 4 毫升隔板密封及螺旋加蓋之管形瓶中，添加 0.064 克之 Ni 觸媒溶液 ($1.8\mu\text{mol Ni}$)，0.090 克之 HCN 進料溶液 ($830\mu\text{mol HCN}$) 及 0.200 克之 BD 進料溶液 ($925\mu\text{mol BD}$)，將管形瓶密封並置於定於 80°C 之阻熱反應器中，於適當之

五、發明說明 (23)

時間點將樣本移出，並於 -35°C 下冷卻而驟冷，接著將反應混合物於二乙醚(Et_2O)中稀釋成一 GC 溶劑，以於製品分析中作為相對於戊烯腈之內標準。

於如表 2 所示之實例中，2M3BN 之異構化反應實驗係依下法進行，於表 2 之實例中，實例 21-35 代表本發明之代表例，而比較實例 F-I 係代表先前技藝。

於一 4 毫升隔板密封及螺旋加蓋之管形瓶中，添加 0.070 克之 Ni 觸媒溶液($2.0\mu\text{mol Ni}$)及 0.100 克之含 2M3BN 混合物($930\mu\text{mol 2M3BN}$)，將管形瓶密封並置於定於 125°C 之阻熱反應器中，於適當之時間點將樣本移出，並於 -35°C 下冷卻而驟冷，接著將反應混合物於二乙醚(Et_2O)中稀釋成一 GC 溶劑，以於製品分析中作為相對於戊烯腈之內標準，並計算 3PN 及 2M3BN 反應產物混合物之量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

表 1：丁二烯之氫氰化反應

實例	結構	時間	%2M3	% 3PN	總 PN	3PN/2M3
A	$\text{P} \left(\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Me} \right)_3$	01:30	4.1%	8.0%	12.1%	1.98
		03:00	4.9%	10.0%	14.9%	2.04
B	$\text{P} \left(\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Me} \right)_3$	01:30	2.5%	4.5%	7.0%	1.83
		03:00	3.6%	6.6%	10.2%	1.86
C	$\text{P} \left(\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Me} \right)_3$	01:30	2.8%	5.3%	8.1%	1.87
		03:00	4.2%	7.8%	12.0%	1.86
D	$\text{P} \left(\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Me} \right)_3$	1:40 h	3.0%	5.5%	8.5%	1.87
		3:00 h	5.3%	10.2%	15.5%	1.94
E	$\text{P} \left(\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Me} \right)_3$	1:30 hr	3.6%	7.1%	10.7%	1.95
		3:15 hr	5.4%	11.0%	16.4%	2.05

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

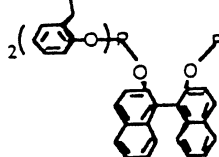
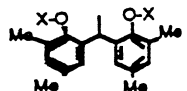
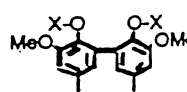
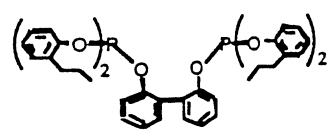
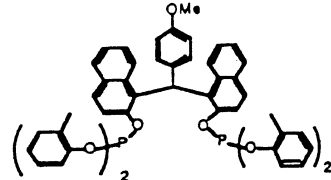
裝

訂

線

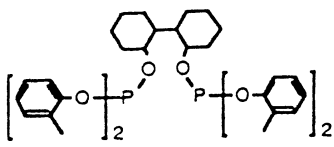
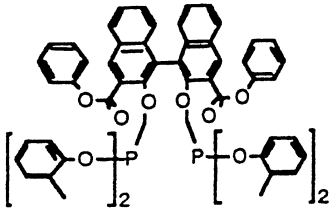
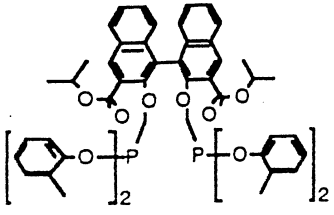
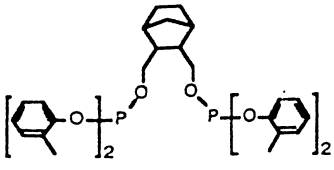
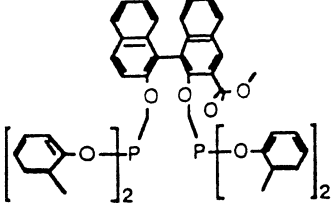
五、發明說明 (24)

表 1：丁二烯之氫氰化反應

實 例	結 構	時 間	%2M3	% 3PN	總 PN	3PN/2M3
1		01:30	36.6%	20.3%	56.9%	0.56
		03:00	34.6%	22.0%	56.6%	0.64
2		01:30	43.7%	24.8%	68.5%	0.57
		03:00	47.8%	26.9%	74.6%	0.56
3		2:10	27.7%	37.3%	65.0%	1.34
		3:00	17.8%	53.4%	71.3%	2.99
4		1:30	39.6%	23.3%	62.9%	0.59
		3:00	54.6%	31.0%	85.6%	0.57
5		1:30	31.0%	20.4%	51.5%	0.66
		3:00	43.4%	27.4%	70.8%	0.63

五、發明說明 (25)

表 1：丁二烯之氫氰化反應

實例	結構	時間	%2M3	% 3PN	總 PN	3PN/2M3
6		01:30	20.1%	29.2%	49.3%	1.45
		03:00	25.1%	36.3%	61.4%	1.45
7		01:30	36.4%	36.4%	72.8%	1.00
		03:00	34.9%	35.2%	70.1%	1.01
8		01:30	35.6%	32.1%	67.7%	0.90
		03:00	36.7%	34.8%	71.4%	0.95
9		01:30	8.6%	13.8%	22.4%	1.61
		03:00	12.8%	20.4%	33.2%	1.59
10		01:30	48.0%	34.0%	81.9%	0.71
		03:00	40.2%	27.2%	67.4%	0.68

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

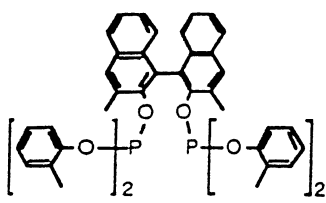
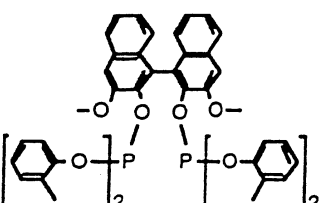
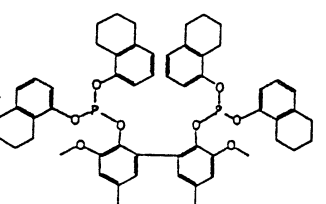
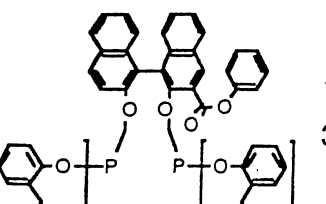
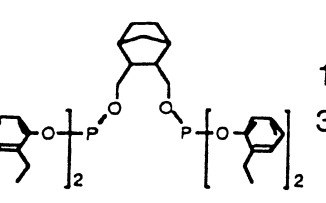
裝

訂

線

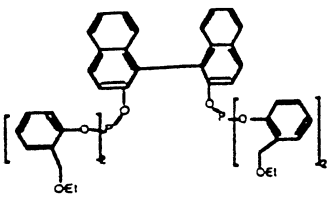
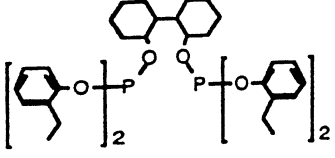
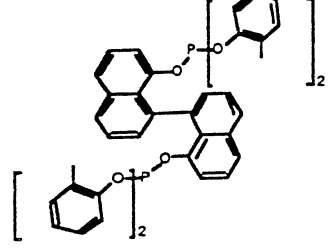
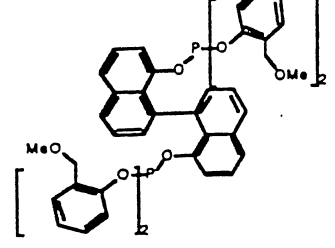
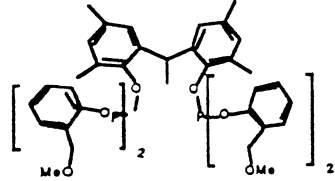
五、發明說明 (26)

表 1：丁二烯之氫氰化反應

實例	結構	時間	%2M3	% 3PN	總 PN	3PN/2M3
11		01:30	15.7%	48.7%	64.5%	3.10
		03:00	6.8%	60.7%	67.4%	8.97
12		01:30	43.4%	39.6%	83.0%	0.91
		03:00	40.4%	43.2%	83.5%	1.07
13		01:30	34.3%	43.0%	77.3%	1.25
		03:10	35.6%	39.3%	75.0%	1.10
14		1.5 hr	39.0%	31.1%	70.1%	0.80
		3.0 hr	34.0%	35.8%	69.8%	1.05
15		1.5 hr	7.8%	12.0%	19.8%	1.53
		3.0 hr	16.2%	24.8%	41.0%	1.53

五、發明說明 (27)

表 1：丁二烯之氫氰化反應

實例	結構	時間	%2M3	% 3PN	總 PN	3PN/2M3
16		1.5 hr 3.0 hr	45.2% 45.5%	29.4% 29.6%	74.6% 75.1%	0.65 0.65
17		1.5 hr 3.0 hr	18.9% 22.8%	23.8% 28.5%	42.7% 51.3%	1.26 1.25
18		1.5 hr 3.0 hr	29.3% 27.9%	38.4% 42.0%	67.7% 69.9%	1.31 1.50
19		1.5 hr 3.0 hr	27.0% 27.8%	36.4% 37.3%	63.4% 65.1%	1.35 1.34
20		1.5 hr 3.0 hr	43.2% 43.0%	30.7% 32.6%	73.8% 75.6%	0.71 0.76

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

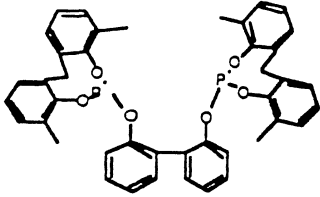
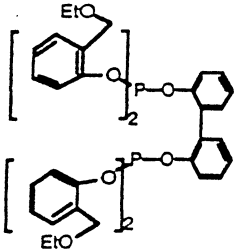
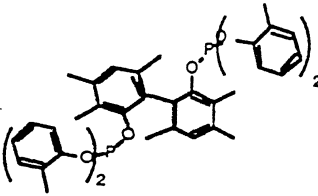
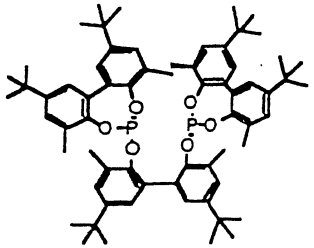
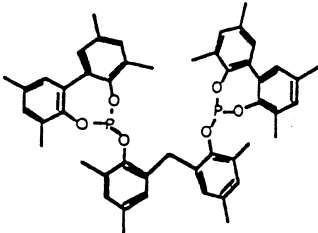
裝

訂

線

五、發明說明 (28)

表 1：丁二烯之氫氰化反應

實例	結構	時間	%2M3	% 3PN	總 PN	3PN/2M3
21		1.5 hr 3.0 hr	38.2% 38.8%	26.8% 27.1%	64.9% 65.9%	0.70 0.70
22		1.5 hr 3.0 hr	48.2% 47.6%	35.4% 35.4%	83.6% 82.9%	0.73 0.74
23		1.5 hr 3.0 hr	30.4% 18.9%	50.0% 59.3%	80.4% 78.3%	1.65 3.13
24		1.5 hr 3.0 hr	49.4% 53.1%	13.2% 14.2%	62.6% 67.3%	0.27 0.27
25		1.5 hr 3.0 hr	30.8% 31.0%	37.6% 37.8%	68.4% 68.9%	1.22 1.22

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

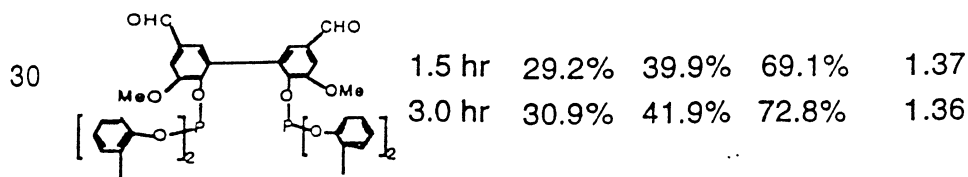
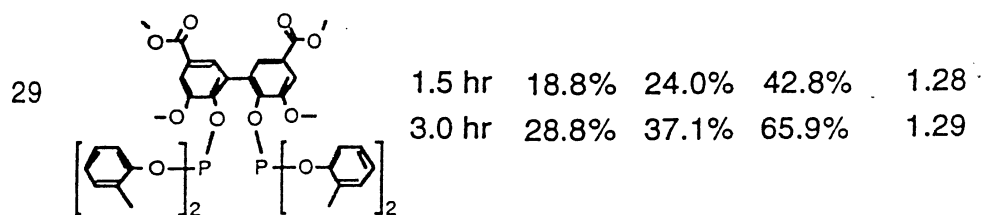
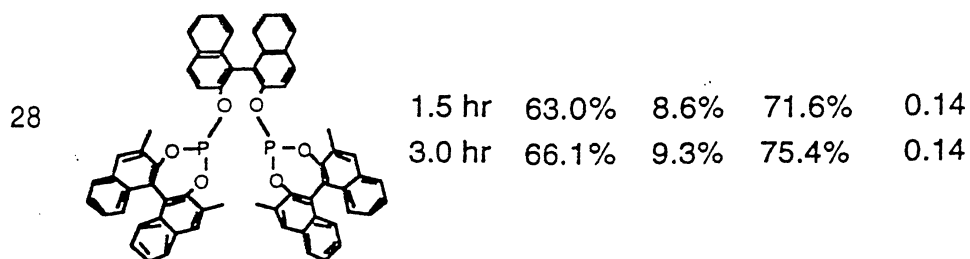
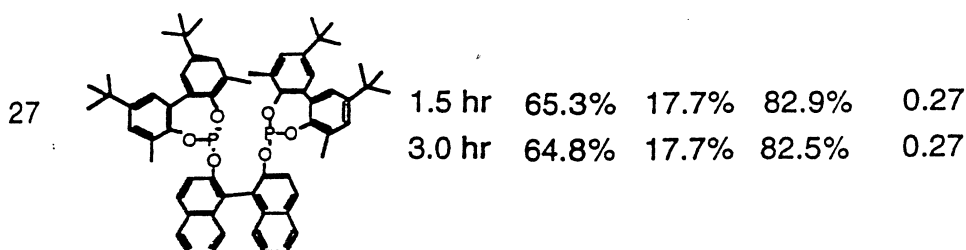
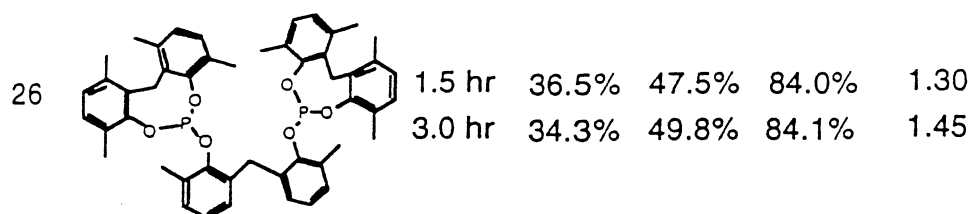
訂

線

五、發明說明 (29)

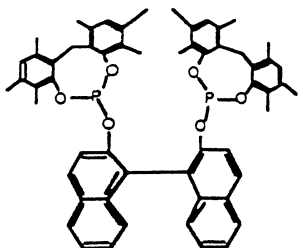
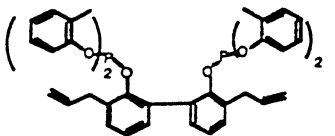
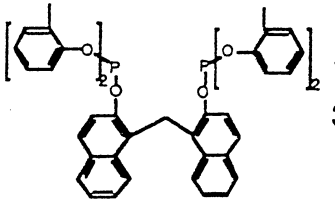
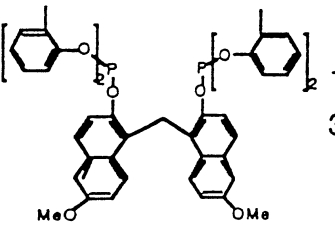
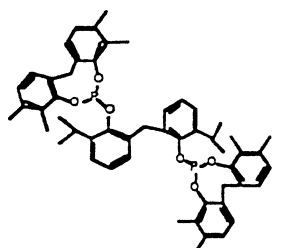
表 1：丁二烯之氫氰化反應

實例 結構 時間 %2M3 % 3PN 總 PN 3PN/2M3



五、發明說明 (30)

表 1：丁二烯之氫氰化反應

實例	結構	時間	%2M3	% 3PN	總 PN	3PN/2M3
31		1.5 hr	43.7%	26.0%	69.7%	0.60
		3.0 hr	39.7%	27.7%	67.4%	0.70
32		1.5 hr	10.4%	16.8%	27.2%	1.62
		3.0 hr	12.3%	20.0%	32.2%	1.63
33		1.5 hr	45.3%	35.7%	81.0%	0.79
		3.0 hr	44.7%	35.6%	80.4%	0.80
34		1.5 hr	40.8%	34.6%	75.3%	0.85
		3.0 hr	44.9%	37.7%	82.6%	0.84
35		1.5 hr	16.6%	20.0%	36.6%	1.20
		3.0 hr	19.6%	22.1%	41.7%	1.13

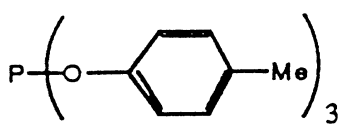
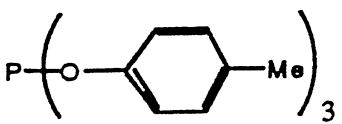
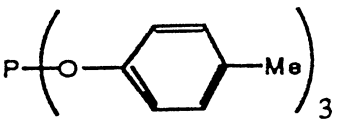
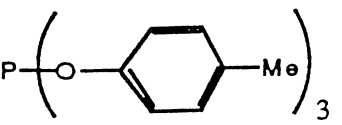
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (31)

表 2 : 2-甲基-3-丁烯腈之異構化反應

實例	結構	時間	%2M3	%3PN	3PN/2M3
F		01:30	81.1%	20.9%	0.26
		03:00	52.3%	42.8%	0.82
G		01:30	89.6%	10.8%	0.12
		03:00	72.3%	24.7%	0.34
H		01:30	78.9%	11.9%	0.15
		03:00	83.9%	11.8%	0.14
I		1:30	90.9%	8.3%	0.09
		3:15	83.7%	12.6%	0.15

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

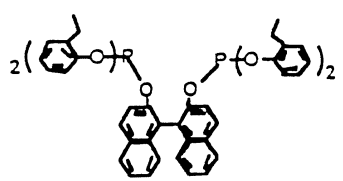
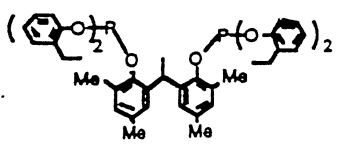
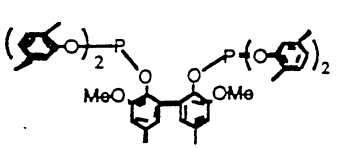
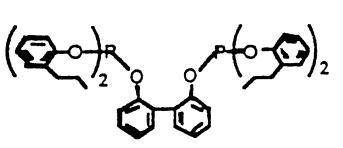
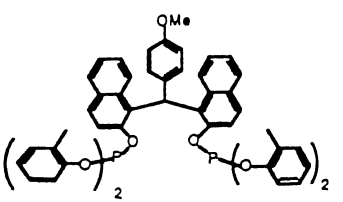
裝

訂

線

五、發明說明 (32)

表 2：2-甲基-3-丁烯腈之異構化反應

實例	結構	時間	%2M3	% 3PN	3PN/2M3
36		01:30	7.7%	93.0%	12.04
		03:00	5.9%	94.6%	16.03
37		01:30	25.4%	76.0%	2.99
		03:00	14.2%	86.4%	6.09
38		2:10 hr	5.6%	94.6%	16.96
		3:00 hr	5.6%	94.6%	16.85
39		1:30 hr	50.0%	48.2%	0.96
		3:00 hr	15.1%	83.9%	5.56
40		1:30 hr	64.0%	34.8%	0.54
		3:00 hr	43.0%	55.2%	1.28

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

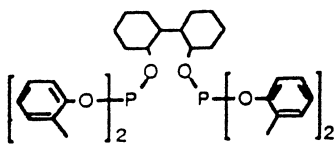
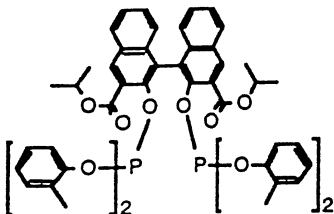
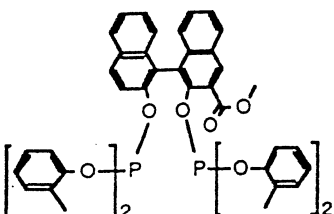
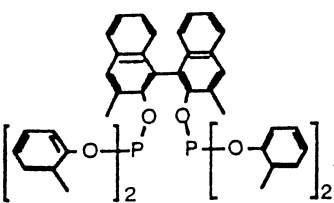
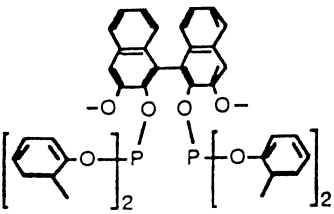
裝

訂

錄

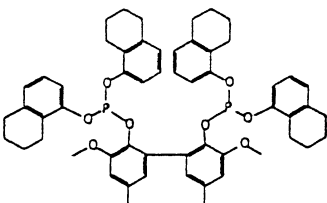
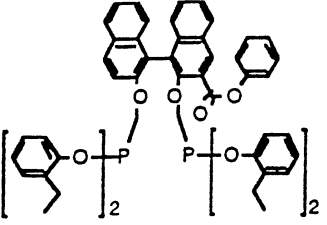
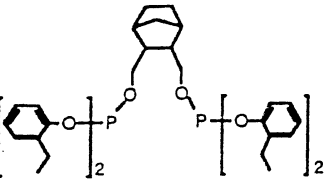
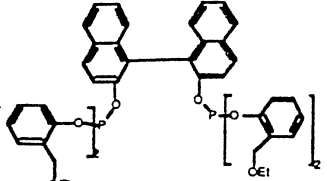
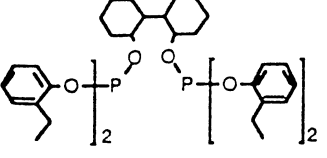
五、發明說明 (33)

表 2 : 2-甲基-3-丁烯腈之異構化反應

實例	結構	時間	%2M3	%3PN	3PN/2M3
41		01:30	6.7%	89.2%	13.39
		03:00	5.3%	89.6%	16.83
42		01:30	24.1%	72.2%	3.00
		03:00	23.9%	73.4%	3.07
43		01:30	8.6%	88.4%	10.24
		03:00	5.8%	93.9%	16.25
44		01:30	5.5%	94.6%	17.29
		03:00	5.4%	93.4%	17.23
45		01:30	5.6%	94.5%	16.76
		03:00	5.7%	94.4%	16.71

五、發明說明 (34)

表 2：2-甲基-3-丁烯腈之異構化反應

實例	結構	時間	%2M3	% 3PN	3PN/2M3
46		01:30	5.5%	93.8%	16.94
		03:10	5.0%	93.9%	18.67
47		1.5 hr	40.9%	51.4%	1.25
		3.0 hr	30.4%	61.3%	2.01
48		1.5 hr	16.7%	74.6%	4.47
		3.0 hr	6.3%	82.7%	13.21
49		1.5 hr	36.6%	60.8%	1.66
		3.0 hr	14.4%	81.8%	5.69
50		1.5 hr	5.5%	89.4%	16.19
		3.0 hr	5.2%	89.4%	17.10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

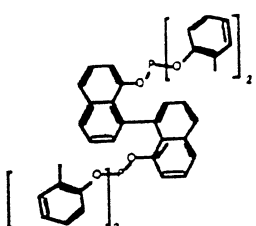
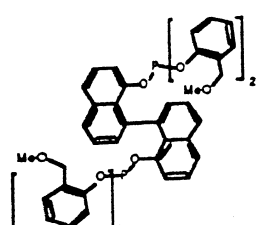
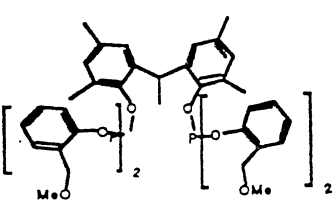
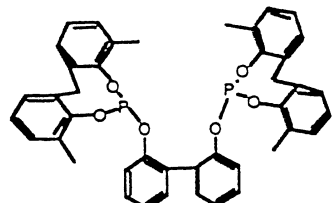
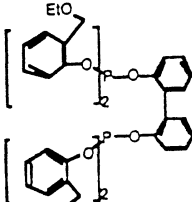
裝

訂

線

五、發明說明 (35)

表 2：2-甲基-3-丁烯腈之異構化反應

實例	結構	時間	%2M3	% 3PN	3PN/2M3
51		1.5 hr	5.4%	91.7%	17.12
		3.0 hr	5.7%	91.2%	16.08
52		1.5 hr	5.4%	90.5%	16.84
		3.0 hr	5.2%	90.2%	17.30
53		1.5 hr	7.0%	91.1%	13.05
		3.0 hr	5.8%	91.1%	15.73
54		1.5 hr	9.9%	88.6%	8.92
		3.0 hr	5.8%	92.3%	15.93
55		1.5 hr	16.8%	81.3%	4.84
		3.0 hr	9.0%	87.9%	9.75

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

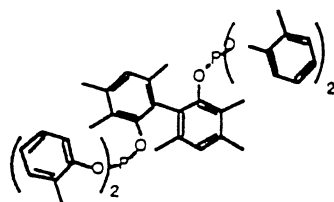
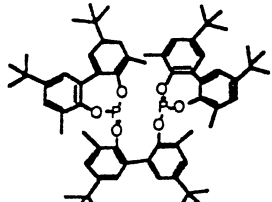
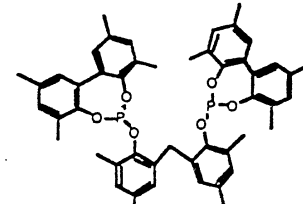
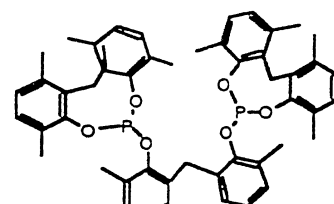
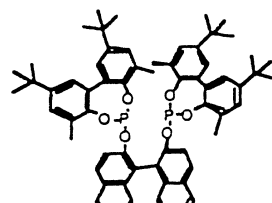
裝

訂

線

五、發明說明 (36)

表 2 : 2-甲基-3-丁烯腈之異構化反應

實例	結構	時間	%2M3	% 3PN	3PN/2M3
56		1.5 hr	5.5%	92.2%	16.86
		3.0 hr	5.3%	92.7%	17.49
57		1.5 hr	20.7%	79.7%	3.86
		3.0 hr	9.9%	90.0%	9.13
58		1.5 hr	7.7%	90.2%	11.73
		3.0 hr	5.1%	91.9%	17.93
59		1.5 hr	9.7%	89.1%	9.17
		3.0 hr	5.7%	93.1%	16.26
60		1.5 hr	57.7%	39.3%	0.68
		3.0 hr	32.3%	65.2%	2.02

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (37)

表 2：2-甲基-3-丁烯腈之異構化反應

實例	結構	時間	%2M3	%3PN	3PN/2M3
61		1.5 hr	50.5%	47.1%	0.93
		3.0 hr	28.6%	69.2%	2.42
62		1.5 hr	18.5%	80.9%	4.39
		3.0 hr	5.7%	93.6%	16.53
63		1.5 hr	11.0%	87.7%	7.99
		3.0 hr	6.2%	91.7%	14.73
64		1.5 hr	70.7%	28.2%	0.40
		3.0 hr	47.6%	51.5%	1.08
65		1.5 hr	54.2%	45.3%	0.84
		3.0 hr	37.3%	62.3%	1.67

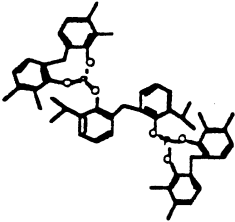
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (38)

表 2：2-甲基-3-丁烯腈之異構化反應

<u>實例</u>	<u>結構</u>	<u>時間</u>	<u>%2M3</u>	<u>% 3PN</u>	<u>3PN/2M3</u>
66		1.5 hr	10.4%	87.5%	8.44
		3.0 hr	11.1%	86.5%	7.80

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (39)

雖然本發明之特定具體實施例已經描述於前面敘述中，技藝熟悉人事應瞭解，本發明可進行許多改良、取代及重組，其皆不背離本發明之精神或主要屬性，應參考後附以界定本發明範圍之申請專利範圍，而非僅參閱前述說明書為之。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：二烯烴之氰氫化反應及非共軛 2-烷基-3-單烯腈之異構化反應)

一種有用於以二烯烴化合物之氰氫化反應以製備非共軛丙烯腈之改良液相方法，及一種異構化該腈為(於眾多產物當中)3-及/或4-單烯線性腈類之液相方法。此改良涉及於零價鎳及一多配位基亞磷酸鹽配位子之存在下進行該方法。本發明亦揭示新穎之多配位基亞磷酸鹽配位子，以及由此製得之觸媒先質組合物。

英文發明摘要 (發明之名稱：HYDROCYANATION OF DIOLEFINS AND ISOMERIZATION OF NONCONJUGATED 2-ALKYL-3-MONOALKENENITRILES)

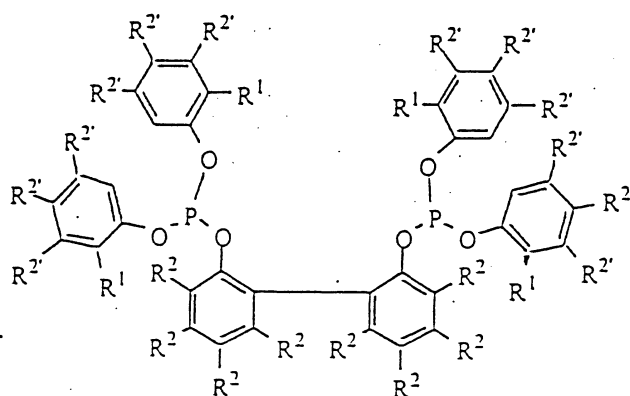
Improved liquid phase process useful in the hydrocyanation of diolefinic compounds to produce nonconjugated acyclic nitriles and to the liquid phase process of isomerization of the nitriles to, among other things, 3- and/or 4-monoalkene linear nitriles. The improvement involves conducting the process in the presence of zero-valent nickel and a multidentate phosphite ligand. Novel multidentate phosphite ligands and catalyst precursor compositions made therefrom are also disclosed.)

六、申請專利範圍

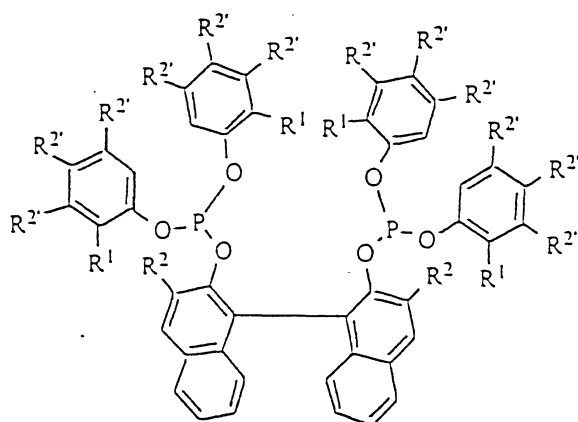
公告本

修正
年月日
補充

1. 一種二烯烴化合物之液相氰氫化反應及所得之非共軛 2-烷基-3-單烯腈於隨後之異構化反應之改良方法，其包含將一非環狀脂族二烯烴化合物與一 HCN 來源反應；其改良處包含於一含零價鎳及至少一種選自由下列表為式 I，II，III，IV，V，VI，VII，VIII，IX，X，XI，XII，XIII 及 XIV 之化合物所組成之群的多配位基亞磷酸鹽配位子之觸媒先質組合物之存在下，進行該氰氫化反應及隨後之異構化反應：

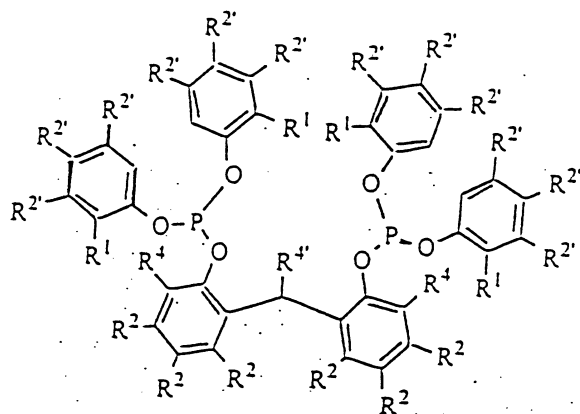


式 I

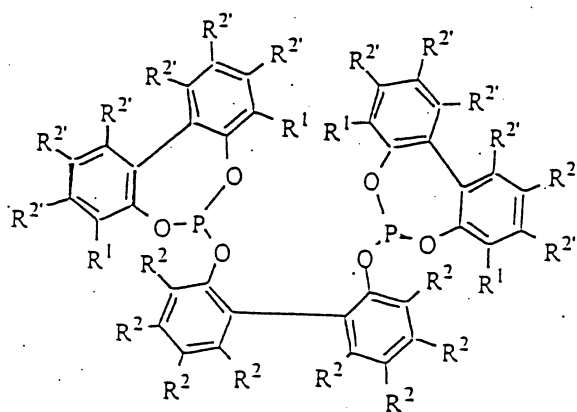


式 II

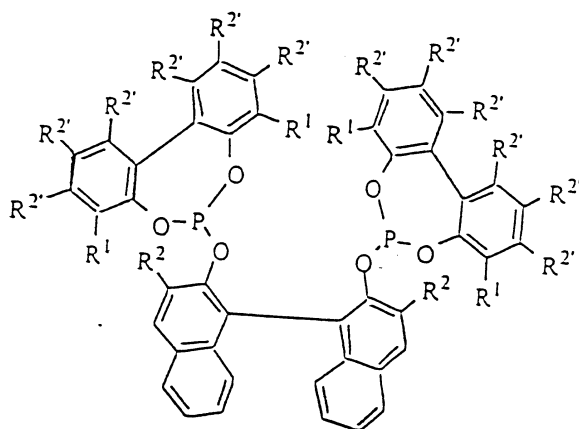
六、申請專利範圍



式 III

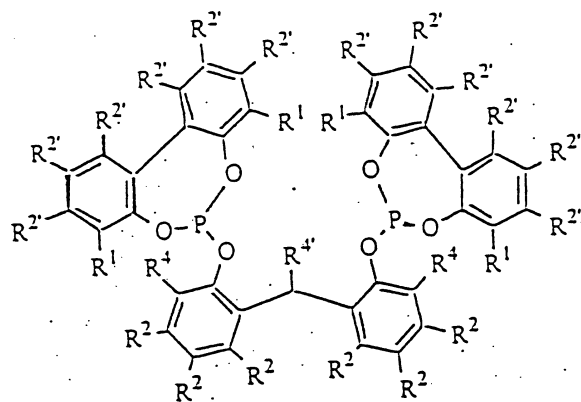


式 IV

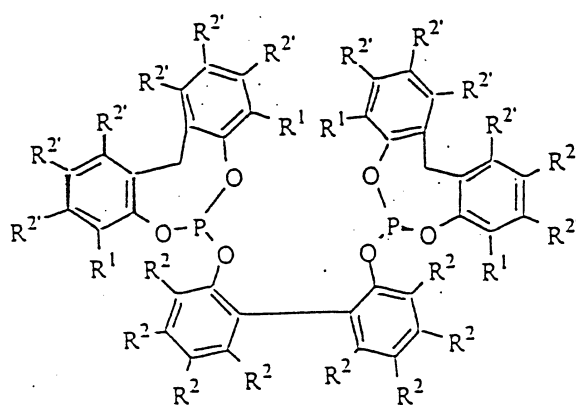


式 V

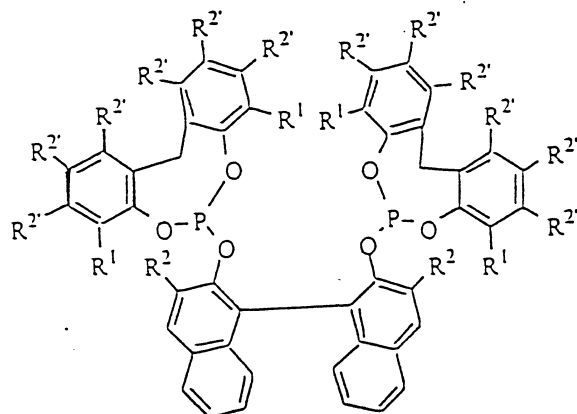
六、申請專利範圍



式 VI

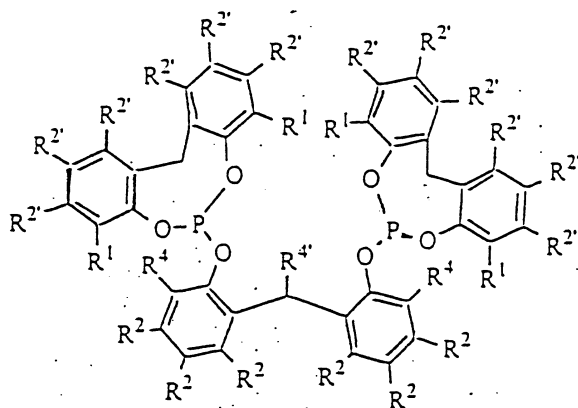


式 VII

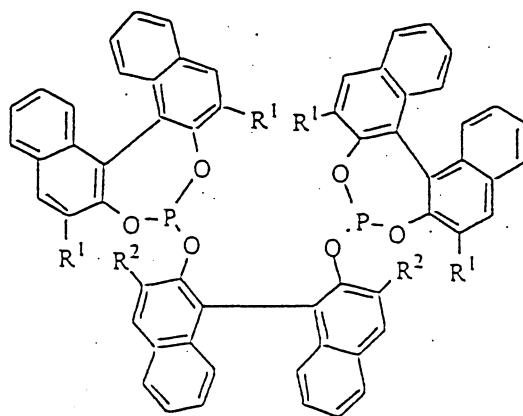


式 VIII

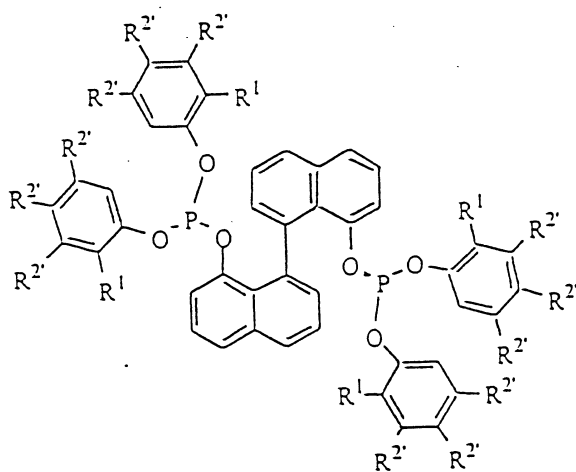
六、申請專利範圍



式 IX

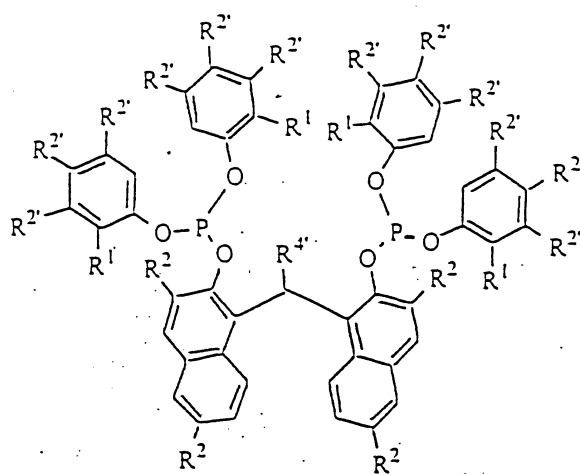


式 X

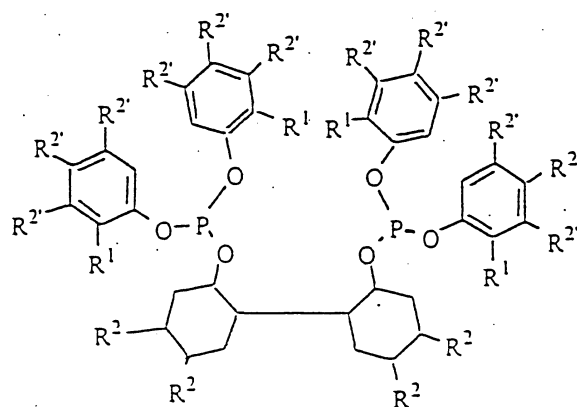


式 XI

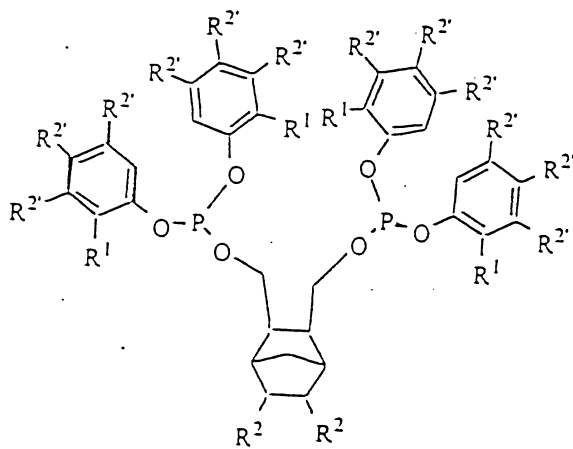
六、申請專利範圍



式 XII



式 XIII



式 XIV

六、申請專利範圍

其中，

各 R^1 分別係 H，鹵素，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基，或 CH_2OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基；條件是至少一個 R^1 必須為一級烴基或 CH_2OR^3 ；

各 R^2 分別係 H，鹵素，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基， OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基，或 $CO_2R^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 係 C_1 至 C_{12} 烷基，或為芳基；

各 $R^{2'}$ 分別係 H，鹵素，CHO，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基， OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基， $CO_2R^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 係 C_1 至 C_{12} 烷基，或 $C(R^3)(O)$ ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基；

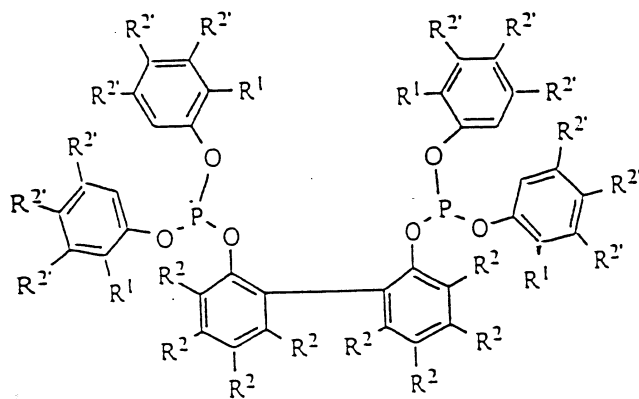
各 R^4 分別係 H，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基，或 CO_2R^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基；以及

各 $R^{4'}$ 分別係 H，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基，或為芳基。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之改良方法，其中該二烯烴化合物係丁二烯。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之改良方法，其中氰氫化反應與異構化反應二者之一係為批次操作，或者氰氫化反應與異構化反應二者皆係為批次操作。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之改良方法，其中氰氫化反應與異構化反應二者之一係為連續操作，或者氰氫化反應與異構化反應二者皆係為連續操作。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之改良方法，其中該二烯烴化

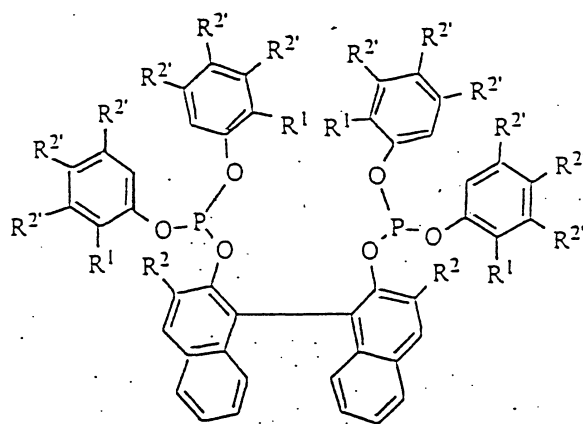
六、申請專利範圍

- 合物包含含自 4 至 10 個碳原子之非共軛二烯烴。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之改良方法，其中該二烯烴化合物係選自由 1,3-丁二烯，順-2,4-己二烯，反-2,4-己二烯，順-1,3-戊二烯及反-1,3-戊二烯所組成之群。
 7. 根據申請專利範圍第 1 項之改良方法，其中該氰氫化反應係於一自 0°C 至 150°C 之溫度下進行。
 8. 根據申請專利範圍第 3 項之改良方法，其中於氰氫化反應期間，HCN 對觸媒之莫耳比係自 100:1 至 5,000:1。
 9. 根據申請專利範圍第 4 項之改良方法，其中於氰氫化反應期間，HCN 對觸媒之莫耳比係自 100:1 至 5,000:1。
 10. 一種非環狀脂族二烯烴化合物之液相氰氫化反應之改良方法，其包含將一非環狀脂族二烯烴化合物與一 HCN 來源反應；其改良處包含於一含零價鎳及至少一種選自由下列表為式 I，II，III，IV，V，VI，VII，VIII，IX，X，XI，XII，XIII 及 XIV 之化合物所組成之群的多配位基亞磷酸鹽配位子之觸媒先質組合物之存在下，進行該氰氫化反應及隨後之異構化反應：

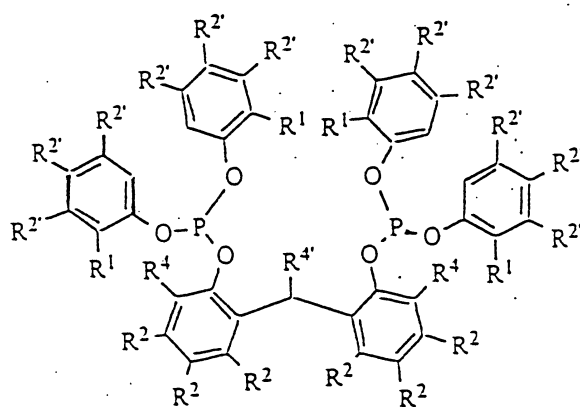


式 I

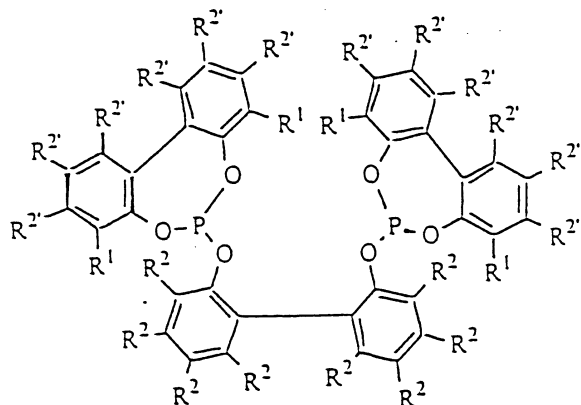
六、申請專利範圍



式 II

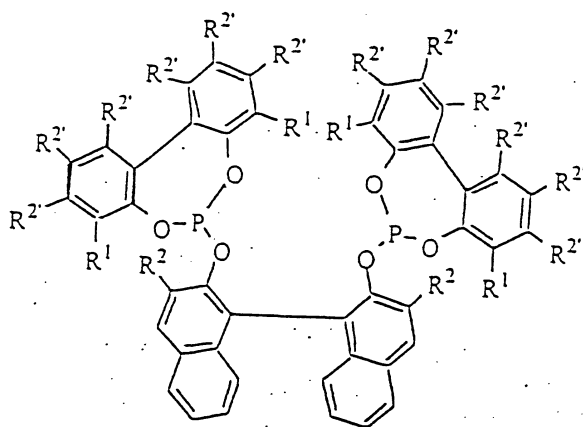


式 III

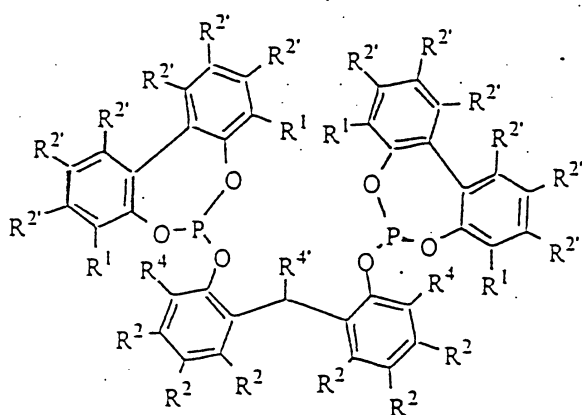


式 IV

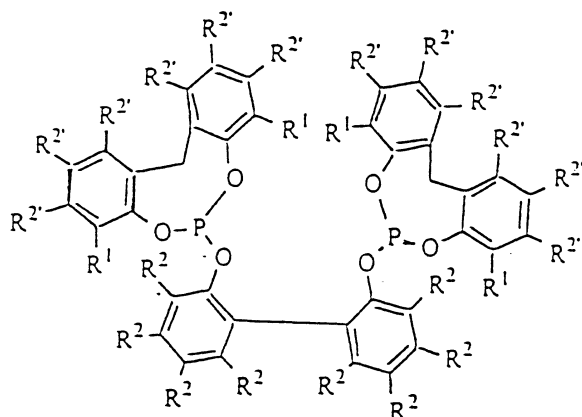
六、申請專利範圍



式 V

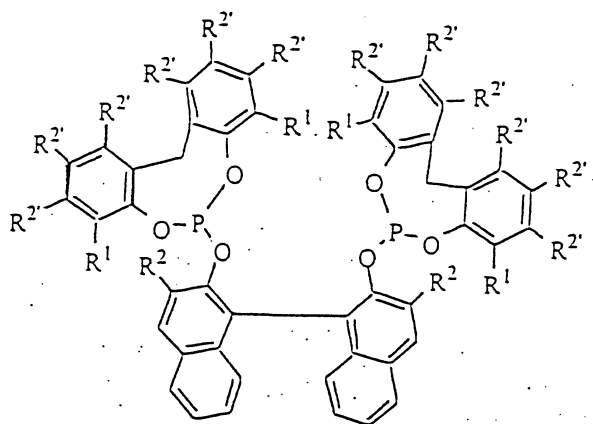


式 VI

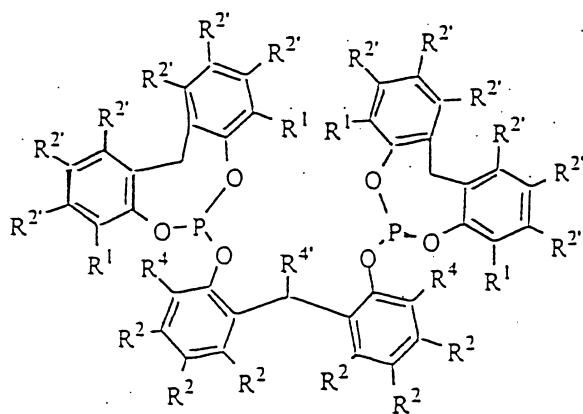


式 VII

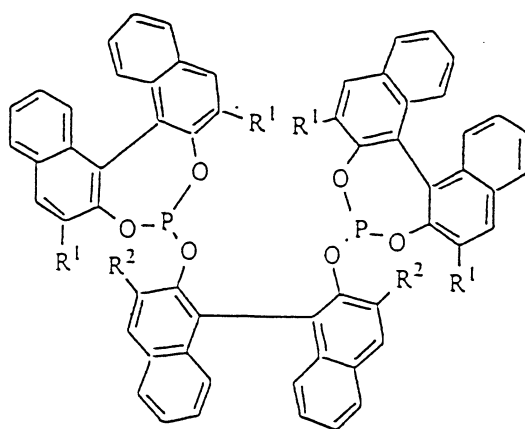
六、申請專利範圍



式 VIII

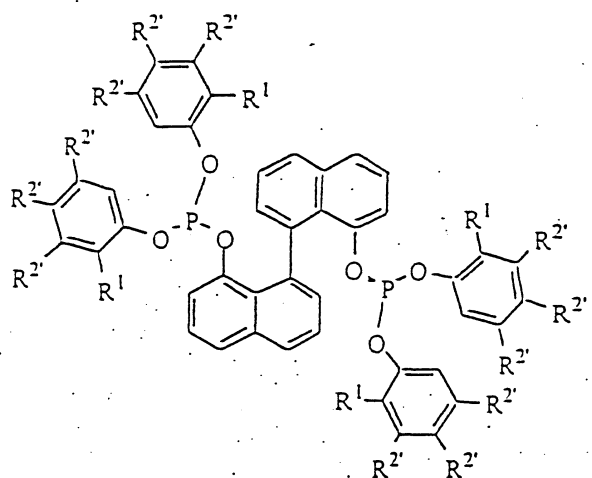


式 IX

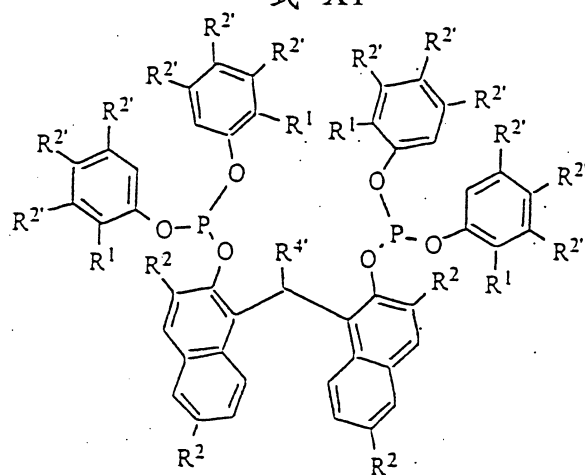


式 X

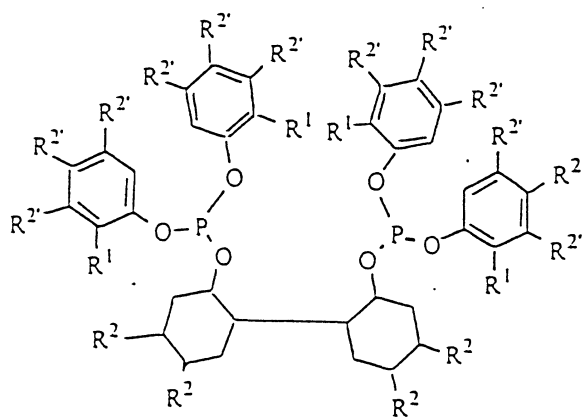
六、申請專利範圍



式 XI

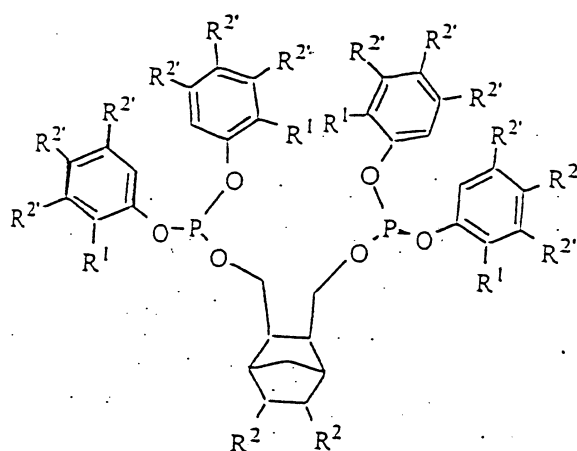


式 XII



式 XIII

六、申請專利範圍



式 XIV

其中，

各 R^1 分別係 H，鹵素，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基，或 CH_2OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基；條件是至少一個 R^1 必須為一級烴基或 CH_2OR^3 ；

各 R^2 分別係 H，鹵素，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基， OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基，或 $CO_2R^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 係 C_1 至 C_{12} 烷基，或為芳基；

各 $R^{2'}$ 分別係 H，鹵素，CHO，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基， OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基， $CO_2R^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 係 C_1 至 C_{12} 烷基，或 $C(R^3)(O)$ ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基；

各 R^4 分別係 H，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基，或 CO_2R^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基；以及

各 $R^{4'}$ 分別係 H，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基，或為芳基。

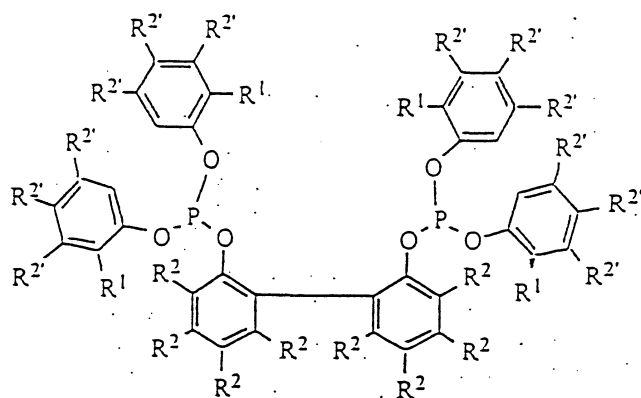
11. 根據申請專利範圍第 10 項之改良方法，其中該二烯烴化

六、申請專利範圍

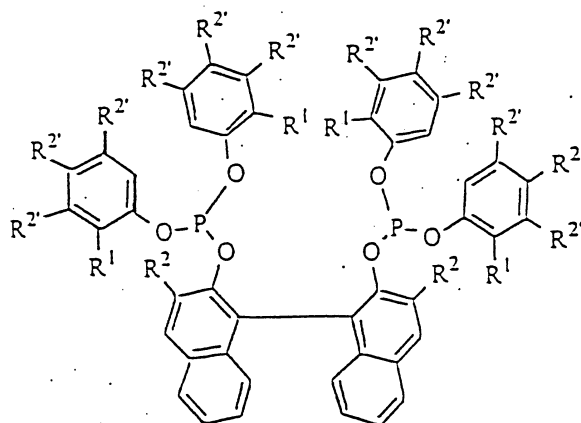
合物係丁二烯。

12. 根據申請專利範圍第 10 項之改良方法，其中該氰氫化反應為批次操作。
13. 根據申請專利範圍第 10 項之改良方法，其中該氰氫化反應係為連續操作。
14. 根據申請專利範圍第 10 項之改良方法，其中該二烯烴化合物包含含自 4 至 10 個碳原子之非共軛二烯烴。
15. 根據申請專利範圍第 14 項之改良方法，其中該二烯烴化合物係選自由 1,3-丁二烯，順-2,4-己二烯，反-2,4-己二烯，順-1,3-戊二烯及反-1,3-戊二烯所組成之群。
16. 根據申請專利範圍第 10 項之改良方法，其中該氰氫化反應係於一自 0°C 至 150°C 之溫度下進行。
17. 根據申請專利範圍第 12 項之改良方法，其中於氰氫化反應期間，HCN 對觸媒之莫耳比係介於自 100:1 至 5,000:1 之間。
18. 根據申請專利範圍第 13 項之改良方法，其中於氰氫化反應期間，HCN 對觸媒之莫耳比係介於自 100:1 至 5,000:1 之間。
19. 一種非共軛 2-烷基-3-單烯腈之異構化反應之改良方法，其改良處包含於一含零價鎳及至少一種選自由下列表為式 I，II，III，IV，V，VI，VII，VIII，IX，X，XI，XII，XIII 及 XIV 之化合物所組成之群的多配位基亞磷酸鹽配位子之觸媒先質組合物之存在下，進行該異構化反應：

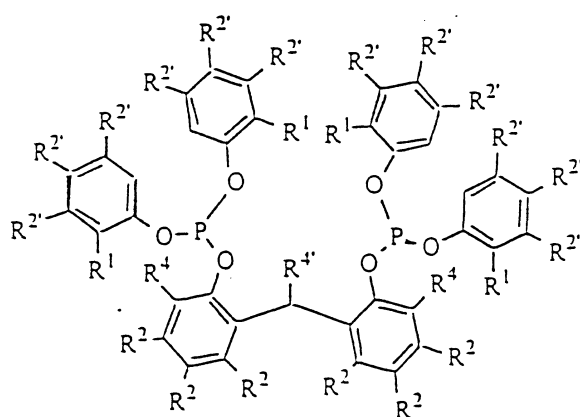
六、申請專利範圍



式 I

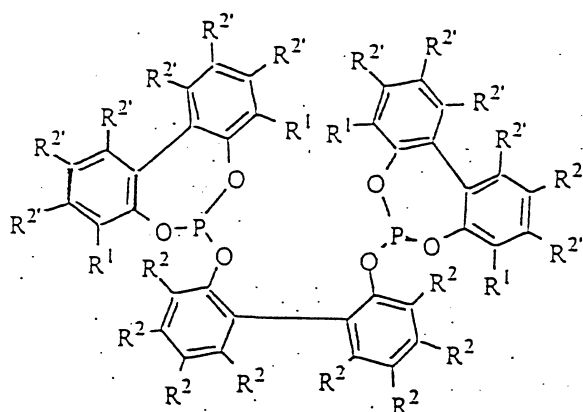


式 II

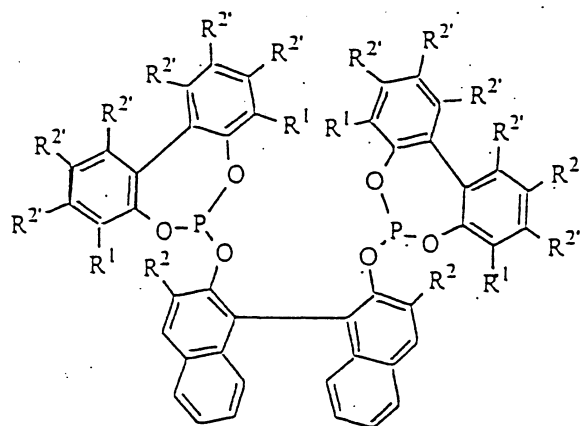


式 III

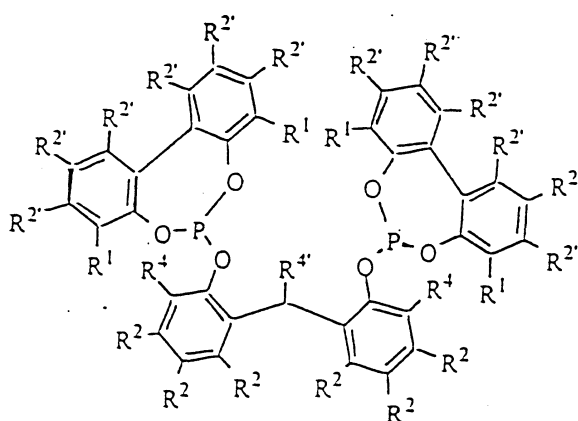
六、申請專利範圍



式 IV

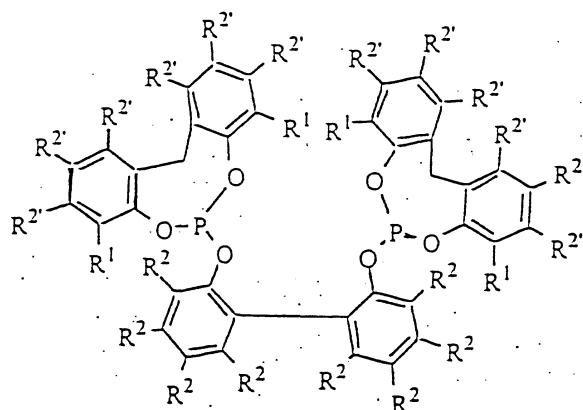


式 V

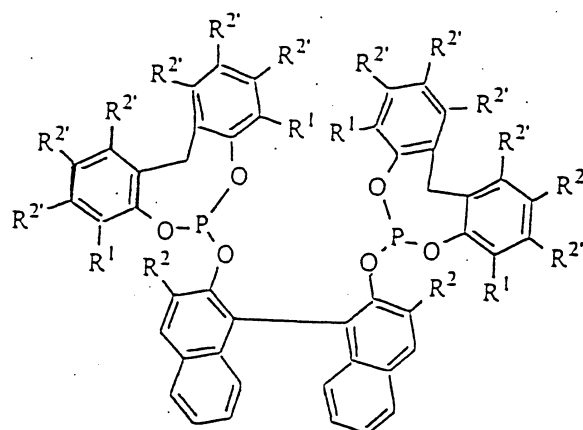


式 VI

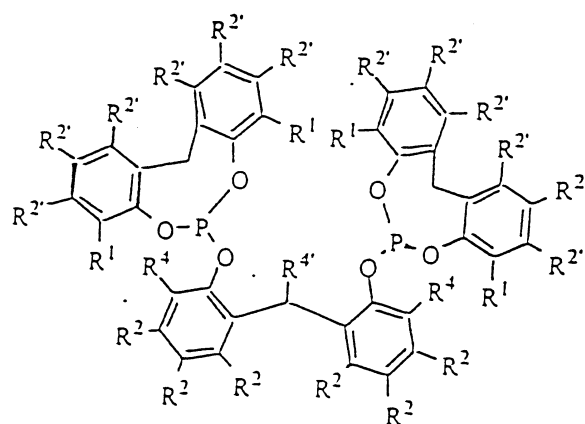
六、申請專利範圍



式 VII

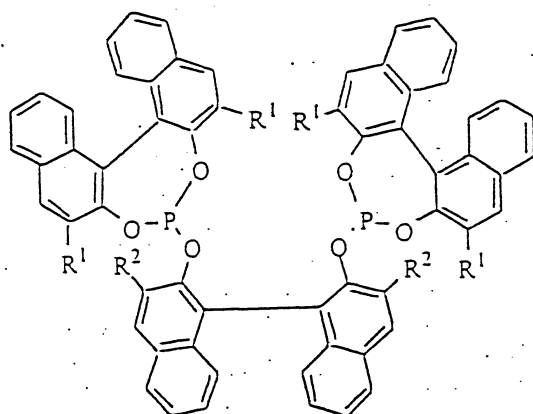


式 VIII

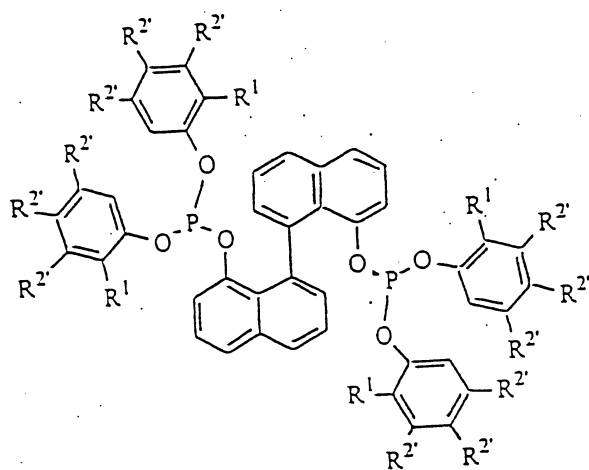


式 IX

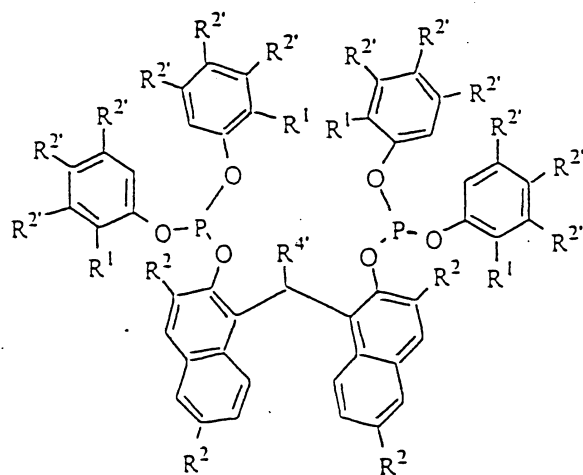
六、申請專利範圍



式 X

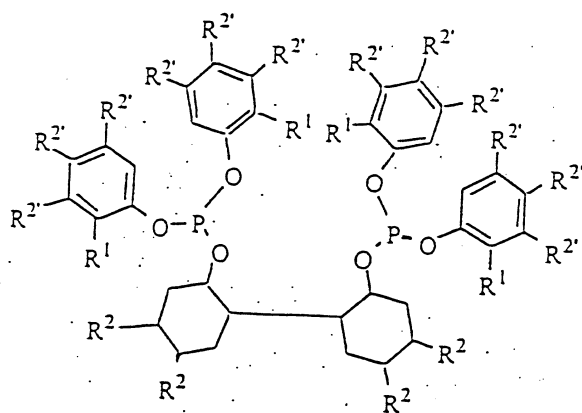


式 XI

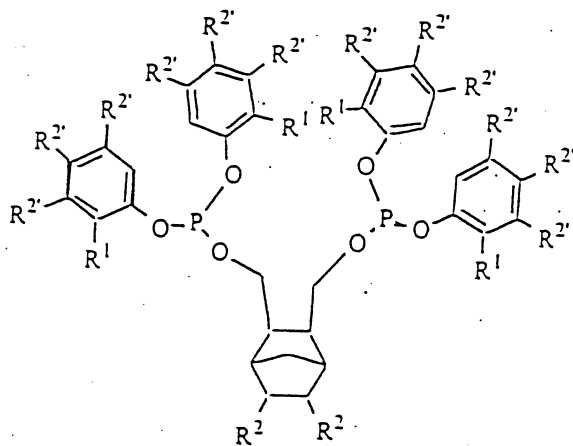


式 XII

六、申請專利範圍



式 XIII



式 XIV

其中，

各 R^1 分別係 H，鹵素，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基，或 CH_2OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基；條件是至少一個 R^1 必須為一級烴基或 CH_2OR^3 ；

各 R^2 分別係 H，鹵素，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基， OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基，或 $CO_2R^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 係 C_1 至 C_{12} 烷基，或為芳基；

各 $R^{2'}$ 分別係 H，鹵素，CHO，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基， OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基， $CO_2R^{3'}$ ，

六、申請專利範圍

其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基，或 $C(R^3)(O)$ ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基；

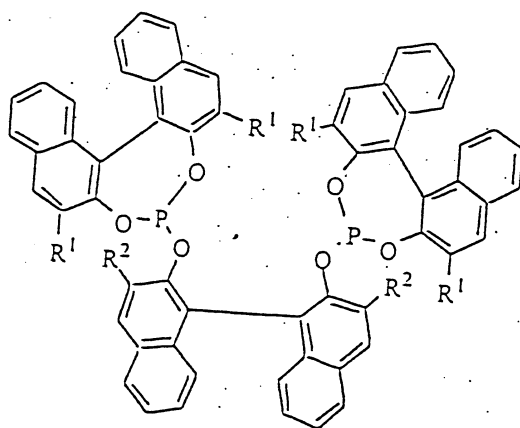
各 R^4 分別係 H，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基，或 CO_2R^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_{12} 烷基；以及

各 $R^{4'}$ 分別係 H，具 1 至 12 個碳原子之一級、二級或三級烴基，或為芳基。

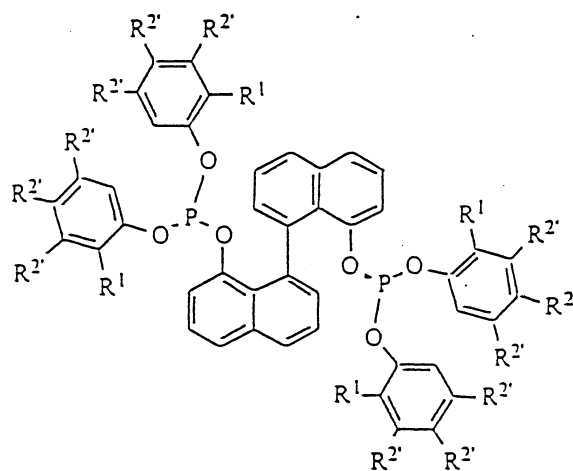
20. 根據申請專利範圍第 19 項之改良方法，其中該非共軛 2-烷基-3-單烯腈係 2-甲基-3-丁烯腈。
21. 根據申請專利範圍第 19 項之改良方法，其中該異構化反應為批次操作。
22. 根據申請專利範圍第 19 項之改良方法，其中該異構化反應係為連續操作。
23. 根據申請專利範圍第 19 項之改良方法，其中該非共軛 2-烷基-3-單烯腈係選自由 2-乙基-3-丁烯腈及 2-丙基-3-丁烯腈所組成之群。
24. 根據申請專利範圍第 19 項之改良方法，其中該異構化反應係於一自 60°C 至 150°C 之溫度下進行。
25. 根據申請專利範圍第 21 項之改良方法，其中該非共軛 2-烷基-3-單烯腈對觸媒先質化合物之莫耳比係介於自 100:1 至 5,000:1 之間。
26. 根據申請專利範圍第 22 項之改良方法，其中該非共軛 2-烷基-3-單烯腈對觸媒先質化合物之莫耳比係介於自 100:1 至 5,000:1 之間。
27. 一種選自由下列表為式 X，XI，XII，XIII 及 XIV 之化合

六、申請專利範圍

物所組成之群的多配位基亞磷酸鹽配位子：

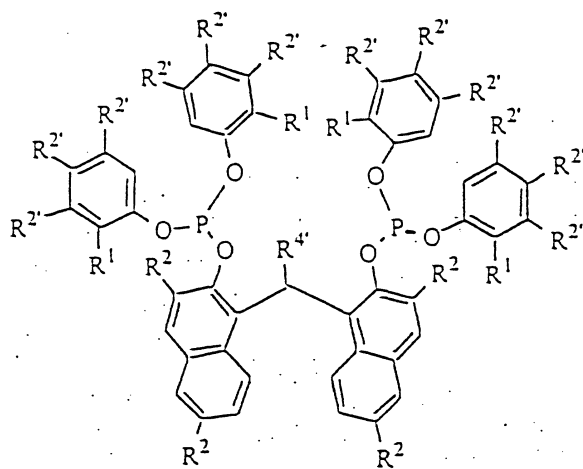


式 X

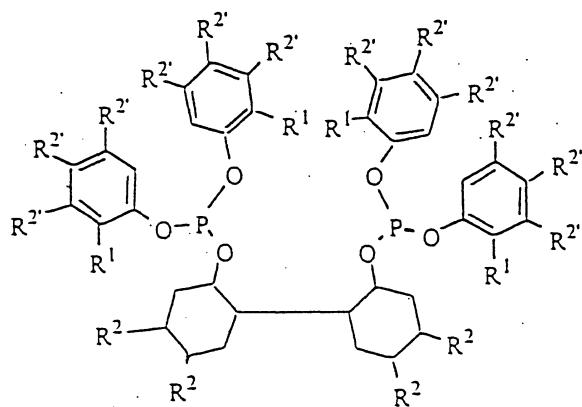


式 XI

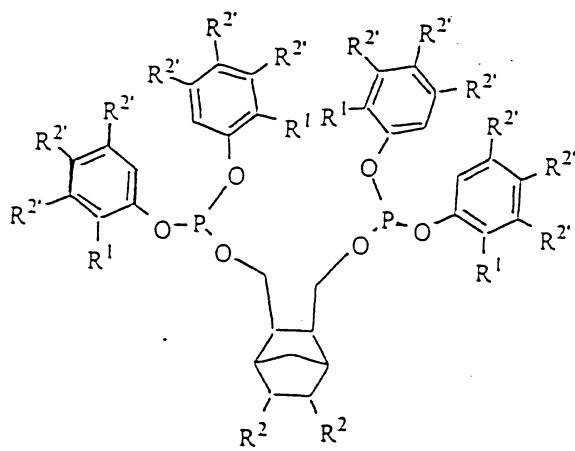
六、申請專利範圍



式 XII



式 XIII



式 XIV

六、申請專利範圍

其中，

各 R^1 分別係具 1 至 6 個碳原子之烴基，或 CH_2OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_6 烷基，條件是至少一個 R^1 必須為一級烴基或 CH_2OR^3 ；

各 R^2 分別係 H，具 1 至 6 個碳原子之烴基，或 OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_6 烷基，或 $CO_2R^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 係 C_1 至 C_6 烷基，或為 C_6 至 C_{10} 芳基；

各 $R^{2'}$ 分別係 H，具 1 至 6 個碳原子之烴基，或 OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_6 烷基；以及

各 R^3 分別係 H，具 1 至 6 個碳原子之烴基，或 OR^3 ，其中 R^3 係 C_1 至 C_6 烷基，或 $COR^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 係 C_6 至 C_{10} 芳基或 C_1 至 C_6 烷基。

28 一種觸媒先質組合物，其包含一零價鎳及一根據申請專利範圍第 27 項之多配位基亞磷酸鹽配位子。