

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(11) PI0014478-9 B1

(22) Data de Depósito: 19/09/2000
(45) Data da Concessão: 30/11/2010
(RPI 2082)



(51) Int.Cl.:
C08G 69/48
C08G 63/91
C08G 79/04
B01J 31/18

(54) Título: COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO E PROCESSO PARA CONVERSÃO DE COMPOSTO ORGÂNICO.

(30) Prioridade Unionista: 20/09/1999 US 09/399,261

(73) Titular(es): E.I. Du Pont De Nemours And Company, INVISTA Technologies S.à.r.l.

(72) Inventor(es): Robin Nikolas Greene, Sigríður Sóley Kristjánsdóttir, Wilson Tam

**“COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA
COMPOSIÇÃO E PROCESSO PARA CONVERSÃO DE COMPOSTO
ORGÂNICO”**

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção se refere a uma composição de fosfito polimérico e uma composição de catalisador de fosfito polimérico que podem ser úteis para uma série de processos catalíticos, a um processo de produção da composição e a um processo de utilização da composição na hidrocianação de compostos orgânicos insaturados e isomerização de nitrilas insaturadas.

10 **ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

Os ligantes com base em fósforo são bem conhecidos na catálise e são utilizados para uma série de transformações químicas comercialmente importantes. Os ligantes com base em fósforo comumente encontrados em catálise incluem fosfinas e fosfitos. Ligantes de monofosfina e monofosfito são 15 compostos que contêm um único átomo de fósforo, que serve de doador para um metal de transição. Ligantes de bisfosfina, bisfosfito e bis(fósforo) geralmente contêm dois átomos doadores de fósforo e tipicamente formam estruturas de quelato cíclico com metais de transição.

20 Duas reações catalíticas importantes na indústria, que utilizam ligantes de fósforo de particular importância, são a hidrocianação de olefinas e a isomerização de nitrilas ramificadas em nitrilas lineares. Os ligantes de fosfito são ligantes particularmente bons para ambas reações. A hidrocianação de compostos etilicamente insaturados utilizando complexos de metal de transição com ligantes de fosfato monodentados é bem documentada na técnica 25 anterior. Vide, por exemplo, as Patentes US 3.496.215, 3.631.191, 3.655.723, 3.766.237 e 5.543.536. Também se demonstrou que os ligantes de fosfato bidentados são ligantes particularmente úteis na hidrocianação de compostos etilicamente insaturados ativados. Vide, por exemplo, Baker, M. J. e Pringle,

P. G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1292, 1991; Baker et al, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 803, 1991; WO 93/03839; US 5.512.696, 5.723.641 e 5.688.986.

A recuperação do ligante e do catalisador é importante para um processo bem sucedido. Processos típicos de separação para remover o(s) produto(s) do catalisador e do ligante envolvem a extração com um solvente imiscível ou destilação. Normalmente é difícil recuperar o catalisador e o ligante de forma quantitativa. A destilação de um produto volátil a partir de um catalisador não volátil, por exemplo, resulta em degradação térmica do catalisador. De forma similar, a extração resulta em alguma perda de catalisador na fase de produto. Para a extração, seria apreciável poder adequar a solubilidade do ligante e do catalisador para desfavorecer a solubilidade na fase de produto. Estes ligantes e metais freqüentemente são muito caros e é, portanto, importante, manter essas perdas em um mínimo para um processo comercialmente viável.

Um método para solucionar o problema da separação de catalisador e produto é ligar o catalisador a um suporte insolúvel. Exemplos desta abordagem foram descritos anteriormente e referências gerais sobre este assunto podem ser encontradas em *Supported Metal Complexes*, D. Reidel Publishing, 1985, *Acta Polymer.*, 1996, 47, 1; *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, 1982, Capítulo 55; e Beller, M., Cornils, B., Frohning, C. D., Kohlpaintner, C. W., *Journal of Molecular Catalysis A*, 104, 1995, 17-85 e *Macromol. Symp.* 1994, 80, 241. Especificamente, ligantes de monofosfina e monofosfito ligados a suportes sólidos são descritos nestas referências. Ligantes de bisfosfina também foram ligados a suportes sólidos e utilizados para catálise, conforme descrito, por exemplo, em US 5.432.289; *J. Mol. Catal. A*, 1996, 112, 217; e *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, 653. O suporte sólido nestes exemplos da técnica anterior pode ser de natureza

orgânica, tal como uma resina de polímero, ou inorgânica.

Ligantes de fósforo multidentados suportados em polímero podem ser preparados através de uma série de métodos conhecidos na técnica. Vide as Patentes US 4.769.498 e 4.668.651, os Pedidos de Patente Internacionais 5 publicados WO 9303839 e WO 9906146 e as EP 0864577 A2 e EP 0877029 A2. Esta técnica anterior descreve polímeros de cadeia lateral que contêm ligantes de fósforo multidentados como grupos pendentes.

Existe sempre a necessidade de desenvolvimento de uma composição que possa ser utilizada como ou em um catalisador com perda 10 substancialmente reduzida durante uma reação catalítica ou separação de produto do catalisador. Um objeto da presente invenção é, portanto, o de proporcionar essa composição e fornecer processos de fabricação e utilização da composição.

Uma vantagem da composição de acordo com a presente 15 invenção é que a variação do peso molecular e do grau de ramificação podem controlar a solubilidade da composição. Outra vantagem da presente invenção é que o catalisador produzido pela composição pode ser substancialmente recuperado através de filtração. Outros objetos e vantagens da presente invenção tornar-se-ão evidentes à medida que a presente invenção for descrita 20 mais completamente abaixo.

DESCRÍÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

De acordo com primeira realização da presente invenção, é fornecida uma composição. A composição é selecionada a partir do grupo que consiste da composição A, composição B e suas combinações. A composição 25 A compreende unidades de repetição derivadas de (1) um composto de carbonila; (2) um monômero; e (3) fosforocloridito. A composição B compreende unidades de repetição derivadas de (1) tricloreto de fósforo; (2) um álcool poli-hídrico; e (3) um diol aromático. O monômero pode ser um

primeiro álcool poli-hídrico, uma amina ou suas combinações.

De acordo com uma segunda realização da presente invenção, é fornecida uma composição que pode ser utilizada como catalisador, que compreende (1) uma composição descrita na primeira realização; (2) um metal 5 do Grupo VIII selecionado a partir de Ni, Co, Pd e combinações de dois ou mais destes; e opcionalmente (3) um ácido de Lewis.

De acordo com uma terceira realização da presente invenção, é fornecido um processo que pode ser utilizado para a produção da composição 10 A, que compreende (1) contato de um composto de carbonila com um monômero para produzir um intermediário e (2) contato do intermediário com fosforocloridito.

De acordo com uma quarta realização da presente invenção, é fornecido um processo que pode ser utilizado para a produção da composição 15 B, que compreende (1) contato de tricloreto de fósforo com um álcool poli-hídrico secundário sob condição suficiente para a produção de um polímero contendo fósforo e (2) contato do polímero contendo fósforo com um diol aromático.

De acordo com uma quinta realização da presente invenção, é fornecido um processo que pode ser utilizado para a produção da composição 20 B, que compreende (1) contato de um N,N-dialquil diclorofosforamidita com um álcool poli-hídrico secundário sob condição suficiente para produzir uma fosforamidita polimérica; (2) contato do fosforamidita polimérico com um ácido; e (3) contato do polímero resultante com um diol aromático.

De acordo com uma sexta realização da presente invenção, é fornecido um processo. O processo compreende o contato, na presença de um catalisador descrito na segunda realização da presente invenção, de um 25 composto orgânico insaturado com um fluido contendo cianeto de hidrogênio sob condição suficiente para produzir uma nitrila.

De acordo com uma sétima realização da presente invenção, é fornecido um processo. O processo compreende o contato de uma nitrila com o catalisador descrito na segunda realização da presente invenção, para produzir 3-alquenonitrila linear.

5 **DESCRÍÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

As composições de fosfito poliméricas descritas na presente invenção também são denominadas ligantes no pedido. De acordo com a primeira realização da presente invenção, a composição A consiste essencialmente ou consiste de unidades de repetição derivadas de (1) um 10 composto de carbonila, (2) um monômero e (3) fosforocloridito.

O composto de carbonila possui a fórmula $(R^1O_2C)_m(OH)-Ar^1-(OH)(CO_2R^1)_m$, $(R^1O_2C)_m(OH)-Ar^2-A^2-Ar^2-(OH)(CO_2R^1)_m$, $(R^1O_2C)_m(OH)-Ar^2-Ar^2-(OH)(CO_2R^1)_m$ e combinações de dois ou mais destes.

15 O monômero é selecionado a partir do grupo que consiste de um primeiro álcool poli-hídrico, uma diamina, uma triamina, uma tetraamina e combinações destes.

20 A expressão “álcool poli-hídrico” utilizada no presente designa, a menos que indicado em contrário, uma molécula que contém dois ou mais grupos hidroxila. Geralmente, um álcool poli-hídrico pode ser selecionado a partir do grupo que consiste de diálcoois, triálcoois, tetraálcoois e combinações de dois ou mais destes.

O primeiro álcool poli-hídrico possui a fórmula selecionada a partir do grupo que consiste de $(HO)_m-A^1-(OH)_m$, $(HO)_m-Ar^2-A^1-Ar^2-(OH)_m$, $(HO)_m-Ar^2-(O)-A^1-(O)-Ar^2-(OH)_m$, $(HO)_m-(A^1-O)_p-A^1-(OH)_m$, $(HO-A^1)_m-(OH)-Ar^1-(OH)(A^1-OH)_m$, $(HO-A^1)_m(OH)-Ar^2-A^2-Ar^2-(OH)(A^1-OH)_m$, $(HO-A^1)_m(OH)-Ar^2-Ar^2-(OH)(A^1-OH)_m$, $(HO)_m-Ar^2-(O-A^1)_p-O-Ar^2-(OH)_m$, $(OH)_m-Ar^2-Ar^2-(OH)_m$, $(OH)_m-Ar^2-A^2-Ar^2-(OH)_m$, $(HO)_m-Ar^2-A^1-C(O)-O-A^1-O-C(O)-A^1-Ar^2-(OH)_m$, $(OH)-Ar^1-(OH)$ e combinações de dois ou mais destes.

Cada Ar^1 é selecionado a partir do grupo que consiste de grupo C_6 a C_{40} fenileno, grupo C_{12} a C_{40} bifenileno, grupo C_{10} a C_{40} naftileno, grupo C_{20} a C_{40} binaftileno e combinações de dois ou mais destes.

5 Cada Ar^2 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de grupo C_6 a C_{40} fenileno, grupo C_{10} a C_{40} naftileno e suas combinações.

Cada A^1 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de grupos C_1 a C_{12} alquileno.

10 Cada A^2 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de $-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^1)$, $-\text{O}-$, $-\text{N}(\text{R}^1)-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}(\text{O})_2-$, $-\text{S}(\text{O})-$ e combinações de dois ou mais destes.

Cada R^1 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de hidrogênio, grupo C_1 a C_{12} alquila ou cicloalquila, grupo C_6 a C_{20} arila e combinações de dois ou mais destes.

15 Cada R^2 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de hidrogênio, grupo C_1 a C_{12} alquila ou cicloalquila, acetal que contém de dois a cerca de vinte átomos de carbono, cetal contendo de dois a cerca de vinte átomos de carbono, $-\text{OR}^3$, $-\text{CO}_2\text{R}^3$, grupo C_6 a C_{20} arila, F, Cl, -
20 $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{R}^3$, -CN, peraloalquila que contém de um a cerca de doze átomos de carbono, $-\text{S}(\text{O})\text{R}^3$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^3$, -CHO, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^3$, éter cíclico que contém de dois a cerca de dez átomos de carbono, $-\text{A}^1\text{Z}$ e combinações de dois ou mais destes;

25 cada Z é $-\text{CO}_2\text{R}^3$, -CHO, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^3$, $-\text{C}(\text{O})\text{SR}^3$, $-\text{SR}^3$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^1$, -
 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$, $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{N}=\text{CR}^1\text{R}^1$, $-\text{C}(\text{R}^1)=\text{NR}^1$, $-\text{C}(\text{R}^1)=\text{N}-\text{O}-\text{R}^1$, -
 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^3)(\text{OR}^3)$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^3$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}^3$, $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$, $-\text{NR}^3\text{CO}_2\text{R}^3$, -
 $-\text{NR}^3\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^1$, F, Cl, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{R}^3$, peraloalquila contendo de um a cerca de doze átomos de carbono, -CN e combinações de dois ou mais destes;

cada R^3 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de grupo C_1 a C_{12} alquila ou cicloalquila, grupo C_6 a C_{20} arila e suas

combinações.

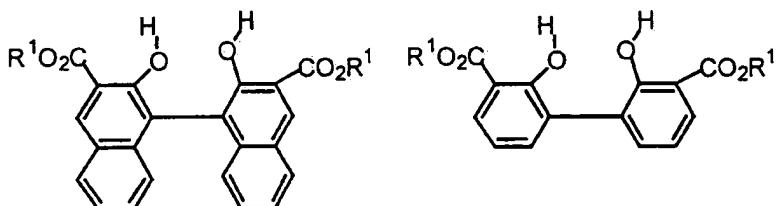
Cada m é independentemente um número na faixa de 1 a 2.

Cada p é independentemente um número na faixa de 1 a 10.

Os compostos de carbonila preferidos no presente são diésteres,

5 diácidos ou suas combinações.

Exemplos de diésteres ou diácidos apropriados incluem, mas sem limitar-se aos exibidos abaixo:



em que cada R¹ é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de hidrogênio, grupo C₁ a C₁₂ alquila ou cicloalquila, grupo 10 C₆ a C₂₀ arila e combinações de dois ou mais destes. As outras posições sobre os anéis aromáticos podem também ser substituídas com um grupo alquila, grupo éter, grupo éster ou suas combinações.

Exemplos específicos de diésteres ou diácidos apropriados incluem, mas sem limitar-se a 2,2'-dihidroxil-1,1'-binaftaleno-3,3'-dicarboxilato de dialquila, 2,2'-dihidroxil-1,1'-bifenil-3,3'-dicarboxilato de dialquila, ácido 2,2'-dihidróxi-bifenil-3,3'-dicarboxílico, ácido 2,2'-dihidróxi-1,1'-binaftil-3,3'-dicarboxílico e combinações de dois ou mais destes.

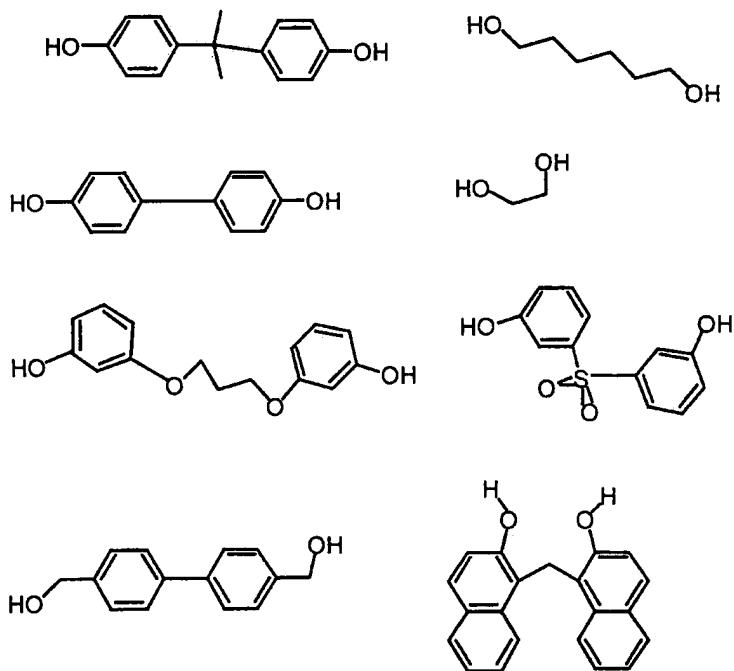
Os diésteres ou diácidos ilustrados acima podem também ser combinados com um ou mais compostos de carbonila secundários, tais como 20 (R¹O₂C)_m-Ar¹-(CO₂R¹)_m, (R¹O₂C)_m-A¹-(CO₂R¹)_m, (R¹O₂C)_m-Ar²-A¹-Ar²-(CO₂R¹)_m, (R¹O₂C)_m-Ar²-(O)-A¹-(O)-Ar²-(CO₂R¹)_m, (R¹O₂C)_m-(A¹-O)_p-A¹-(CO₂R¹)_m e combinações de dois ou mais destes.

Exemplos dos compostos de carbonila secundários que podem ser combinados são ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, isoftalato de

dimetila, ftalato de dimetila e tereftalato de dimetila.

O primeiro ácido poli-hídrico pode ser aromático como em um fenol ou alifático como em um álcool alquílico e pode conter dois álcoois aromáticos, dois álcoois alifáticos ou um de cada. O álcool possui a fórmula 5 descrita acima.

Exemplos dos primeiros álcoois poli-hídricos incluem, mas sem limitar-se aos ilustrados conforme segue.



Outros exemplos de álcoois poli-hídricos são hexa(etileno glicol), 1,3-propanodiol, tetra(etileno glicol), 1,4-ciclohexanodiol, 2,6-dihidroxinaftaleno 10 ou combinações de dois ou mais destes.

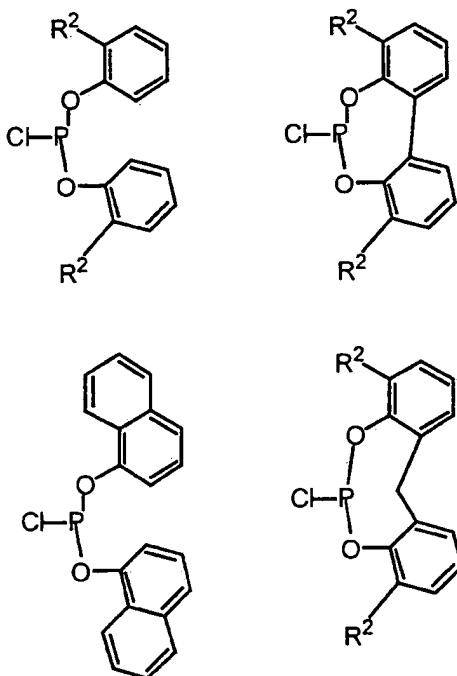
Além dos álcoois poli-hídricos exibidos acima, podem ser utilizados compostos que contenham três ou mais grupos hidróxi. Um exemplo é o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico.

O monômero pode também ser uma amina selecionada a partir do 15 grupo que consiste de diaminas, triaminas, tetraaminas e combinações de dois ou mais destes. A amina pode ser amina alifática primária ou secundária. Alguns exemplos são 1,6-hexanodiamina, N,N'-dimetilhexanodiamina, 1,4-

butanodiamina e combinações de dois ou mais destes.

O fosforocloridito possui a fórmula selecionada a partir do grupo que consiste de $\text{ClP}(\text{O}-\text{Ar}^2-\text{R}^2)_2$, em que os grupos Ar^2 podem ser não ligados ou ligados diretamente entre si ou com um grupo A^2 e o grupo R^2 é preferencialmente orto para o oxigênio.

5 Exemplos do fosforocloridito incluem, mas sem limitar-se aos exibidos abaixo:



10 em que as demais posições sobre o anel aromático, ou seja, para ou meta para o átomo de oxigênio, podem também ser substituídas com grupos alquila, éter ou éster ou combinações de dois ou mais destes.

A composição B compreende unidades de repetição derivadas de (1) tricloreto de fósforo, (2) um álcool poli-hídrico secundário e (3) um diol aromático. Tricloreto de fósforo (PCl_3) pode ser combinado com $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OAr}^3)$ ou $\text{ClP}(\text{OAr}^3)_2$ em que Ar^3 é um grupo C_6 a C_{24} arila, em que o grupo arila pode ser substituído com alquila, arila, éter, éster ou combinações de dois ou mais destes.

A localização dos grupos OH deverá ser colocada de tal forma

que a interação ou reação com PCl_3 não gere formação predominante de fosfitos monodentados.

O álcool poli-hídrico secundário preferido possui a fórmula selecionada a partir do grupo que consiste de $(\text{R}^4)(\text{HO})_m\text{-Ar}^2\text{-A}^1\text{-Ar}^2\text{-(OH)}_m(\text{R}^4)$,
5 $(\text{R}^4)(\text{HO})_m\text{-Ar}^2\text{-(O-A}^1\text{)}_p\text{-O-Ar}^2\text{-(OH)}_m(\text{R}^4)$, $(\text{R}^4)(\text{OH})_m\text{-Ar}^2\text{-Ar}^2\text{-(OH)}_m(\text{R}^4)$,
 $(\text{R}^4)(\text{OH})_m\text{-(Ar}^2\text{-A}^2\text{-Ar}^2\text{-(OH)}_m(\text{R}^4)$, $(\text{R}^4)(\text{HO})_m\text{-Ar}^2\text{-A}^1\text{-C(O)-O-A}^1\text{-O-C(O)-A}^1\text{-Ar}^2\text{-(OH)}_m(\text{R}^4)$,
 $(\text{R}^4)(\text{OH})_m\text{-Ar}^1\text{-(OH)}_m(\text{R}^4)$ e combinações de dois ou mais destes; quando R^4 não for hidrogênio e orto localizado para o grupo OH, o outro substituinte orto para o grupo OH é hidrogênio;

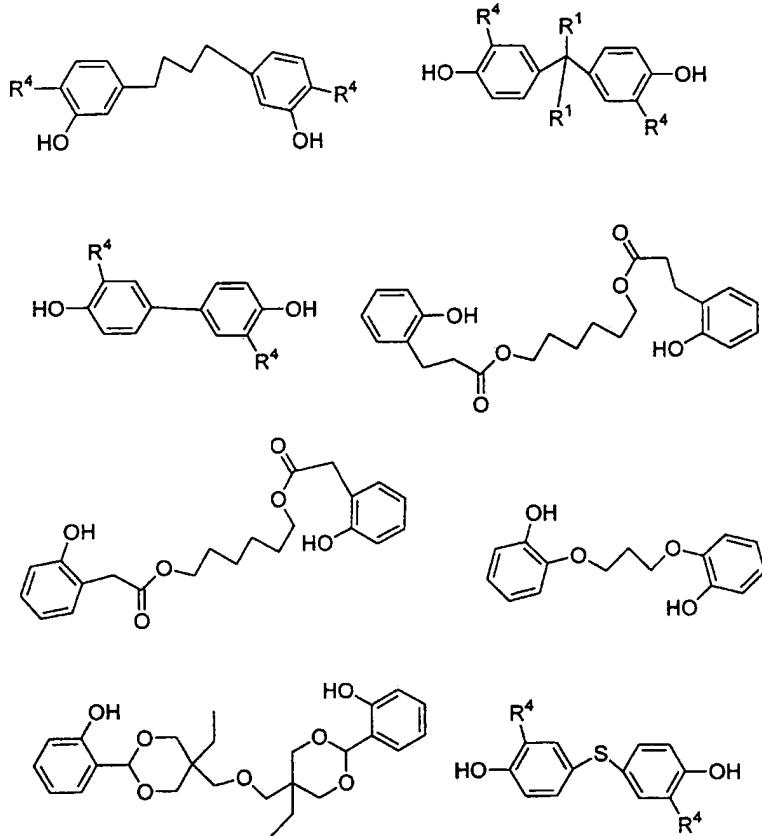
10 Cada R^4 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de hidrogênio, grupo C_1 a C_{12} alquila ou cicloalquila, acetal contendo de dois a cerca de vinte átomos de carbono, cetal contendo de dois a cerca de vinte átomos de carbono, $-\text{OR}^3$, $-\text{CO}_2\text{R}^3$, grupo C_6 a C_{20} arila, $-\text{SiR}^3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{R}^3$, $-\text{S(O)R}^3$, $-\text{S(O)}_2\text{R}^3$, $-\text{CHO}$, $-\text{C(O)R}^3$, F , Cl , $-\text{CN}$, peraloalquila contendo 15 de um a cerca de doze átomos de carbono, $-\text{C(O)N(R}^3\text{)}(\text{R}^3)$, $-\text{A}^1\text{Z}$ e combinações de dois ou mais destes.

Cada Z é $-\text{CO}_2\text{R}^3$, $-\text{CHO}$, $-\text{C(O)R}^3$, $-\text{C(O)SR}^3$, $-\text{SR}^3$, $-\text{C(O)NR}^1\text{R}^1$, $-\text{OC(O)R}^3$, $-\text{OC(O)OR}^3$, $-\text{N=CR}^1\text{R}^1$, $-\text{C(R}^1\text{)}=\text{NR}^1$, $-\text{C(R}^1\text{)}=\text{N-O-R}^1$, $-\text{P(O)(OR}^3\text{)}(\text{OR}^3)$, $-\text{S(O)}_2\text{R}^3$, $-\text{S(O)R}^3$, $-\text{C(O)OC(O)R}^3$, $-\text{NR}^3\text{CO}_2\text{R}^3$, $-\text{NR}^3\text{C(O)NR}^1\text{R}^1$, F , Cl , $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{R}^3$, $-\text{CN}$ ou suas combinações.

Cada R^3 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de grupo C_1 a C_{12} alquila ou cicloalquila, grupo C_6 a C_{20} arila e suas combinações.

Quando R^4 for selecionado independentemente a partir do grupo 25 que consiste de C_1 a C_{12} alquila, grupo C_1 a C_{12} cicloalquila, acetal, cetal, $-\text{OR}^3$, $-\text{CO}_2\text{R}^3$, grupo C_6 a C_{20} arila, $-\text{SiR}^3$, $-\text{SO}_3\text{R}^3$, $-\text{S(O)R}^3$, $-\text{S(O)}_2\text{R}^3$, $-\text{C(O)N(R}^3\text{)}(\text{R}^3)$, $-\text{A}^1\text{CO}_2\text{R}^3$ ou $-\text{A}^1\text{OR}^3$; o álcool poli-hídrico secundário pode ser $(\text{OH})_m\text{-Ar}^1\text{-R}^4\text{-R}^4\text{-Ar}^1\text{-(OH)}_m$ ou $(\text{OH})_m\text{Ar}^1\text{-R}^4\text{-A}^1\text{-R}^4\text{-Ar}^1\text{-(OH)}_m$.

Alguns dos álcoois poli-hídricos secundários representativos incluem, mas sem limitar-se aos exibidos nas fórmulas a seguir.



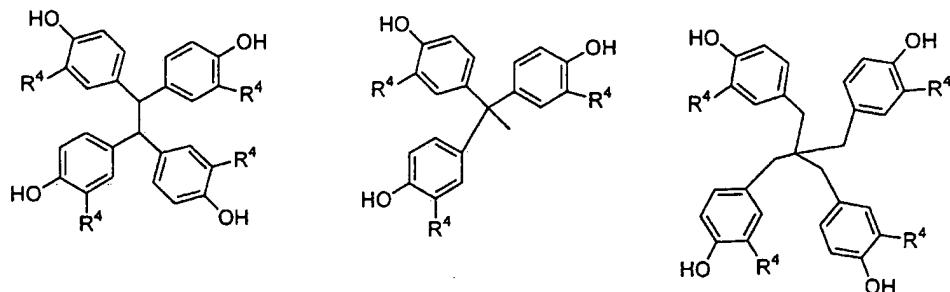
em que R^1 e R^4 são os mesmos descritos acima. As outras posições sobre o anel aromático, preferencialmente para ou meta para o átomo de oxigênio, podem também ser substituídas com grupos alquila, éter ou éster.

Alguns exemplos representativos são 6,6'-dihidróxi-4,4,4',7,7,7'-hexametil bis-2,2'-espirocroman, 2,2'-dialilbisfenol A, bisfenol A, 4,4'-(1-metiletilideno)bis(2-(1-metilpropil)fenol), 4,4'-tiofenol, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, 4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol), bis(4-hidróxi-3-metilfenil)sulfeto, 2,2'-dis(4-hidróxi-3-metilfenil)propano, 4,4'-etilidenobis(2,5-dimetilfenol), 4,4'-propilidenobis(2,5-dimetilfenol), 4,4'-benzilidenobis(2,5-dimetilfenol) e 4,4'-etilidenobis(2-isopropil-5-metilfenol).

Esses álcoois poli-hídricos podem ser produzidos pelos técnicos no assunto. O diacetal pode ser preparado, por exemplo, através de refluxo de

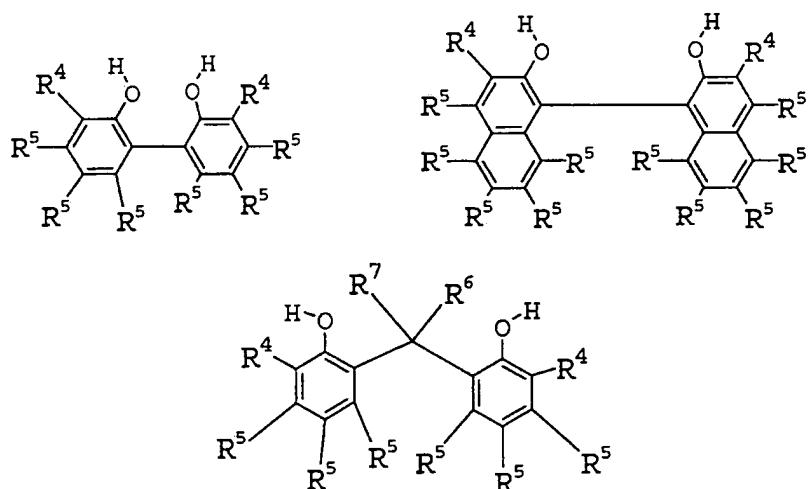
di(trimetilolpropano) com salicilaldeído, com ácido oxálico como catalisador. Para referências sobre a preparação de acetais através de reação catalisada por ácido de um aldeído e um álcool, vide *Tetrahedron*, 1996, 14599; *Tet. Lett.*, 1989, 1609; *Tetrahedron*, 1990, 3315. 1,3-bis(2-hidroxifenóxi)propano foi preparado através de 5 procedimento da literatura, *J. Org. Chem.*, 48, 1983, 4867. Pode-se preparar 4,4'-etilidenobis(2,5-dimetilfenol); 4,4'-propilidenobis(2,5-dimetilfenol); 4,4'-benzilidenobis(2,5-dimetilfenol); e 4,4'-etilidenobis(2-isopropil-5-metilfenol) de acordo com *Bull. Chem. Soc. Japan*, 62, 3603 (1989).

Além dos álcoois poli-hídricos exibidos acima, podem ser 10 utilizados compostos que contenham três ou mais grupos fenólicos. Exemplos representativos são exibidos abaixo:



em que R⁴ são idênticos aos descritos acima. As demais posições sobre o anel aromático, preferencialmente para ou meta para o átomo de oxigênio, podem também ser substituídas com grupos alquila, éter ou éster.

15 O diol aromático possui a seguinte fórmula:



em que:

- R⁴ é o mesmo descrito acima;

- cada R⁵ é selecionado independentemente a partir do grupo que

consiste de H, F, Cl, C₁ a C₁₂ alquila ou cicloalquila, C₆ a C₂₀ arila, -OR³, -

5 CO₂R³, -C(O)R³, -CHO, -CN, -CF₃ ou combinações de dois ou mais destes;

- cada R⁶ é independentemente H, C₁ a C₁₂ alquila ou cicloalquila,

C₆ a C₂₀ arila ou combinações de dois ou mais destes; e

- cada R⁷ é independentemente H, C₁ a C₁₂ alquila ou cicloalquila,

C₆ a C₂₀ arila ou combinações de dois ou mais destes.

10 Eses dióis aromáticos podem ser preparados através de qualquer meio conhecido dos técnicos no assunto. Exemplos incluem, mas sem limitar-se a 2,2'-dihidróxi-3,3'-dimetóxi-5,5'-dimetil-1,1'-bifeníleno, que pode ser preparado através da utilização do procedimento descrito em *Phytochemistry*, 27, 1988, 3008; 2,2'-etilidenobis(4,6-dimetilfenol), que pode ser 15 preparado de acordo com *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1989, 62, 3603; 3,3'-dimetóxi-2,2'-dihidróxi-1,1'-binaftaleno, que pode ser preparado através do procedimento de *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1993, 112, 216; 2,2'-dihidróxi-1,1'-binaftaleno-3,3'-dicarboxilato de difenila, que pode ser preparado através 20 do procedimento descrito em *Tetrahedron Lett.*, 1990, 413; 3,3',5,5'-tetrametil-2,2'-bifenol e 3,3',4,4',6,6'-hexametil-2,2'-bifenol, que pode ser preparado através da utilização do procedimento descrito em *J. Org. Chem.*, 1963, 28, 1063; e 3,3'-dimetil-2,2'-dihidroxidifenilmetano, que pode ser preparado através 25 da utilização do procedimento descrito em *Synthesis*, 1981, 2, 143.

Esses dióis aromáticos podem ser incorporados em um polímero como no poliéster e poliamida descritos acima (para o polímero A). Esses polímeros que contêm os dióis aromáticos podem ser utilizados na composição B de acordo com a presente invenção.

As solubilidades dessas composições ou desses ligantes de

fosfato polimérico acima dependem geralmente do peso molecular do polímero e do grau de ramificação. Para sistema polimérico solúvel, a separação pode ser feita, portanto, através de extração. Com sistemas poliméricos insolúveis, o catalisador pode ser colocado em leitos fixos ou separado através de filtração a 5 partir de uma mistura de reação. Alternativamente, a solubilidade do polímero pode ser ajustada de forma a ser solúvel nos reagentes e insolúvel nos produtos. A reação pode ser conduzida, portanto, de forma homogênea para obter-se alta conversão. O catalisador polimérico pode ser então separado através de meios fáceis, tais como decantação ou filtração.

10 De acordo com a segunda realização da presente invenção, as composições descritas acima podem ser combinadas com um metal do Grupo VIII e, opcionalmente, um ácido de Lewis para produzir uma composição de catalisador. A expressão "Grupo VIII" designa a versão ACS da Tabela Periódica dos Elementos, 67^a edição (1986-1987), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Press, Boca Raton Florida, Estados Unidos. A expressão "metal do Grupo VIII" utilizada na presente invenção pode também 15 referir-se a composto de metal do Grupo VIII ou complexo de metal do Grupo VIII.

20 Geralmente, um composto do Grupo VIII é combinado com um polímero descrito acima para produzir um catalisador desejado. Dentre os compostos do Grupo VIII, é preferido um composto de níquel, um composto de cobalto ou um composto de paládio. É de maior preferência um composto de níquel. Um composto de níquel de valência zero contendo um ligante que pode ser deslocado pelo polímero é a fonte de maior preferência de metal do Grupo 25 VIII. Compostos de níquel de valência zero podem ser preparados ou gerados de acordo com meios conhecidos na técnica, tais como os descritos nas Patentes US 3.496.217, 3.631.191, 3.846.461, 3.847.959 e 3.903.120. Dois desses compostos de níquel de valência zero preferidos são Ni(COD)₂ (COD é

1,5-ciclooctadieno) e Ni{P(O-o-C₆H₄CH₃)₃}₂(C₂H₄), ambos os quais são conhecidos na técnica.

Alternativamente, compostos de níquel bivalentes podem ser combinados com um agente redutor para servir de fonte de níquel de valência zero na reação. Compostos de níquel bivalentes apropriados incluem compostos da fórmula NiY₂, em que Y é haleto, carboxilato ou acetonato de acetila. Agentes redutores apropriados incluem borohidretos de metais, hidretos de alumínio de metais, alquilas de metais, Li, Na, K ou H₂. Níquel elementar, preferencialmente pó de níquel, em combinação com um catalisador hidrogenado, conforme descrito na Patente US 3.903.120, também é uma fonte apropriada de níquel de valência zero.

A quantidade de metal de transição pode ser qualquer quantidade, desde que resultados favoráveis possam ser obtidos com relação à atividade do catalisador e economia de processo, quando utilizados na forma de catalisador. De forma geral, a razão molar entre ligante de fósforo e metal de transição geralmente pode ser de cerca de 1:1 a cerca de 100:1, preferencialmente cerca de 1:1 a cerca de 20:1 (moles de fósforo por mol de metal).

Todos os grupos arila, grupos arileno, grupos alquila, grupos alquileno, ésteres, éteres, acetais e cetais descritos na presente invenção podem ser substituídos com um ou mais grupos arila, grupos arileno, grupos alquila, grupos alquileno, éteres, ésteres, acetais e cetais.

A composição de acordo com a segunda realização da presente invenção pode compreender adicionalmente um ou mais promotores de ácidos de Lewis que afetam tanto a atividade como a seletividade do sistema catalisador. O promotor pode ser um composto inorgânico ou organometálico, em que o promotor contém pelo menos um elemento selecionado a partir de escândio, titânio, vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, cobre, zinco, boro,

alumínio, ítrio, zircônio, nióbio, molibdênio, cádmio, rênio e estanho. Exemplos incluem $ZnBr_2$, ZnI_2 , $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $CuCl_2$, $CuCl$, $Cu(O_3SCF_3)_2$, $CoCl_2$, CoI_2 , FeI_2 , $FeCl_3$, $FeCl_2$, $FeCl_2(THF)_2$, $TiCl_4(THF)_2$, $TiCl_4$, $TiCl_3$, $CiTi(OiPr)_3$, $MnCl_2$, $ScCl_3$, $AlCl_3$, $(C_8H_{17})AlCl_2$, $(C_8H_{17})_2AlCl$, $(iso-C_4H_9)_2AlCl$, Ph_2AlCl , $PhAlCl_2$, 5 $ReCl_5$, $ZrCl_4$, $NbCl_5$, VCl_3 , $CrCl_2$, $MoCl_5$, YCl_3 , $CdCl_2$, $LaCl_3$, $Er(O_3SCF_3)_3$, $Yb(O_2CCF_3)_3$, $SmCl_3$, $B(C_6H_5)_3$ e $TaCl_5$. Os promotores apropriados são descritos adicionalmente nas Patentes US 3.496.217, 3.496.218 e 4.774.353. Estes incluem sais de metais (tais como $ZnCl_2$, CoI_2 e $SnCl_2$) e compostos organometálicos (tais como RAI_2 , $R_3SnO_3SCF_3$ e R_3B , em que R é um grupo 10 alquila ou arila). A Patente US 4.874.884 descreve como combinações sinergísticas de promotores podem ser selecionadas para aumentar a atividade catalítica do sistema catalisador. Promotores preferidos incluem $CdCl_2$, $FeCl_2$, $ZnCl_2$, $B(C_6H_5)_3$ e $(C_6H_5)_3SnX$, em que X = CF_3SO_3 , $CH_3C_6H_5SO_3$ ou $(C_6H_5)_3BCN$. A razão molar entre o promotor e o metal do Grupo VIII pode estar 15 na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 1000:1, preferencialmente cerca de 1:16 a cerca de 50:1.

De acordo com a terceira realização da presente invenção, um processo que pode ser utilizado para a produção da composição A descrita acima compreende (1) contato de um composto de carbonila com um 20 monômero sob condição suficiente para a produção de um intermediário e (2) contato do intermediário com fosforocloridito sob condição eficaz para produzir a composição descrita na primeira realização da presente invenção.

A definição e o escopo do composto de carbonila, monômero e fosforocloridito são os mesmos descritos acima e, para fins de brevidade, sua 25 descrição é omitida no presente.

Na primeira etapa do processo, um composto de carbonila descrito acima é colocado em contato com um monômero descrito acima para a produção de um intermediário que pode ser um poliéster ou poliamida. O

contato pode ser conduzido com qualquer razão molar entre o monômero e composto de carbonila, desde que a razão seja suficiente para a produção do intermediário. A razão pode estar geralmente na faixa de cerca de 0,1:1 a cerca de 10:1, preferencialmente cerca de 0,5:1 a cerca de 5:1 e, de maior preferência, cerca de 1:1 a cerca de 2:1. Geralmente, o processo pode ser conduzido com excesso de monômero ou quantidade equimolar de monômero e composto de carbonila. É de maior preferência razão entre éster reativo e ácido, a álcool reativo ou amina de 1:1.

Alternativamente, o composto de carbonila pode ser combinado com um secundários ou outros compostos de carbonila descritos acima. Exemplos adicionais dos compostos de carbonila secundários incluem, mas sem limitar-se a $(R^1O_2C)_m-Ar^1-(CO_2R^1)_n$, $(R^1O_2C)_m-A^1-(CO_2R^1)_n$, $(R^1O_2C)_m-Ar^2-A^1-Ar^2-(CO_2R^1)_n$, $(R^1O_2C)_m-Ar^2-(O)-A^1-(O)-Ar^2-(CO_2R^1)_n$, $(R^1O_2C)_m-(A^1-O)_p-A^1-(CO_2R^1)$ e combinações de dois ou mais destes.

O contato pode ser conduzido sob qualquer condição, desde que a condição seja suficiente para efetuar a produção do intermediário. Geralmente, ela inclui temperatura na faixa de cerca de 100°C a cerca de 450°C, preferencialmente cerca de 150°C a cerca de 350°C e, de maior preferência, 180°C a 270°C, sob qualquer pressão que possa acomodar a faixa de temperatura e por período de tempo suficiente de cerca de um minuto a cerca de 24 horas. O contato pode ser conduzido puro ou com um solvente inerte, tal como tetraglima.

O intermediário resultante pode ser então colocado em contato com um fosforocloridito descrito acima para formar o ligante de fosfito polimérico. A razão molar entre o fosforocloridito e o grupo álcool do intermediário pode variar de cerca de 10:1 a cerca de 0,5:1, preferencialmente cerca de 1:1.

O fosforocloridito pode ser preparado através de qualquer meio

conhecido dos técnicos no assunto. Através, por exemplo, de contato sob temperatura entre cerca de -40°C e 10°C, de um equivalente molar de PCl_3 com cerca de dois equivalentes molares de fenol substituído na ausência de base orgânica. A solução resultante é então tratada com pelo menos dois 5 equivalentes de uma base, tal como uma base orgânica, para produzir um fosforocloridito. Quando os fenóis substituídos forem substituídos com bifenol substituído ou alquilidenobisfenol substituído, o fosforocloridito é preparado de forma similar a partir de mistura inicial de um equivalente molar de PCl_3 com cerca de um equivalente molar de bifenol substituído ou alquilidenobisfenol 10 substituído entre cerca de -40°C e 10°C na ausência de uma base orgânica. A solução resultante é então tratada com pelo menos dois equivalentes de uma base orgânica para produzir um fosforocloridito.

Ao preparar-se o fosforocloridito da maneira acima, é importante manter-se a temperatura na faixa de -40°C e 10°C durante a adição da base. A 15 adição de base resulta na formação de um sal insolúvel através da neutralização de HCl e a mistura de reação pode tornar-se uma pasta espessa. Essa pasta pode criar problemas para atingir-se boa mistura de base, o que é importante para evitar graus de temperatura na mistura de reação, o que pode reduzir o rendimento do produto desejado. É importante, portanto, que a reação 20 seja conduzida com agitação vigorosa ou outro tipo de agitação para permitir a remoção eficaz do calor da mistura de reação. Resfriamento à faixa de temperatura desejada pode ser conseguido através de métodos bem conhecidos na técnica.

O fosforocloridito é reagido com o poliéster ou poliamida 25 intermediária. Caso menos de três equivalentes da base orgânica tenham sido utilizados na preparação do fosforocloridito, adiciona-se base orgânica adicional para trazer o total de equivalentes de base orgânica utilizados no processo até pelo menos três. O contato pode ser conduzido, se desejado, em

um solvente tal como tolueno ou tetraidrofurano sob condição suficiente para efetuar a produção da composição. O contato é conduzido na presença de uma base. A adição de base resulta na formação de um sal através da neutralização de HCl. As bases apropriadas são aminas orgânicas. São especialmente preferidas trialquilaminas. As bases de maior preferência são selecionadas a partir do grupo que consiste de tributilamina, benzildimetilamina, trietilamina, diisopropilmelamina e combinações de dois ou mais destes. Essa condição pode incluir temperatura na faixa de cerca de -50°C a cerca de 150°C, preferencialmente cerca de -40°C a cerca de 100°C e, de maior preferência, - 10 30°C a 80°C sob qualquer pressão que possa acomodar a faixa de temperatura e por período de tempo suficiente de cerca de um minuto a cerca de 24 horas.

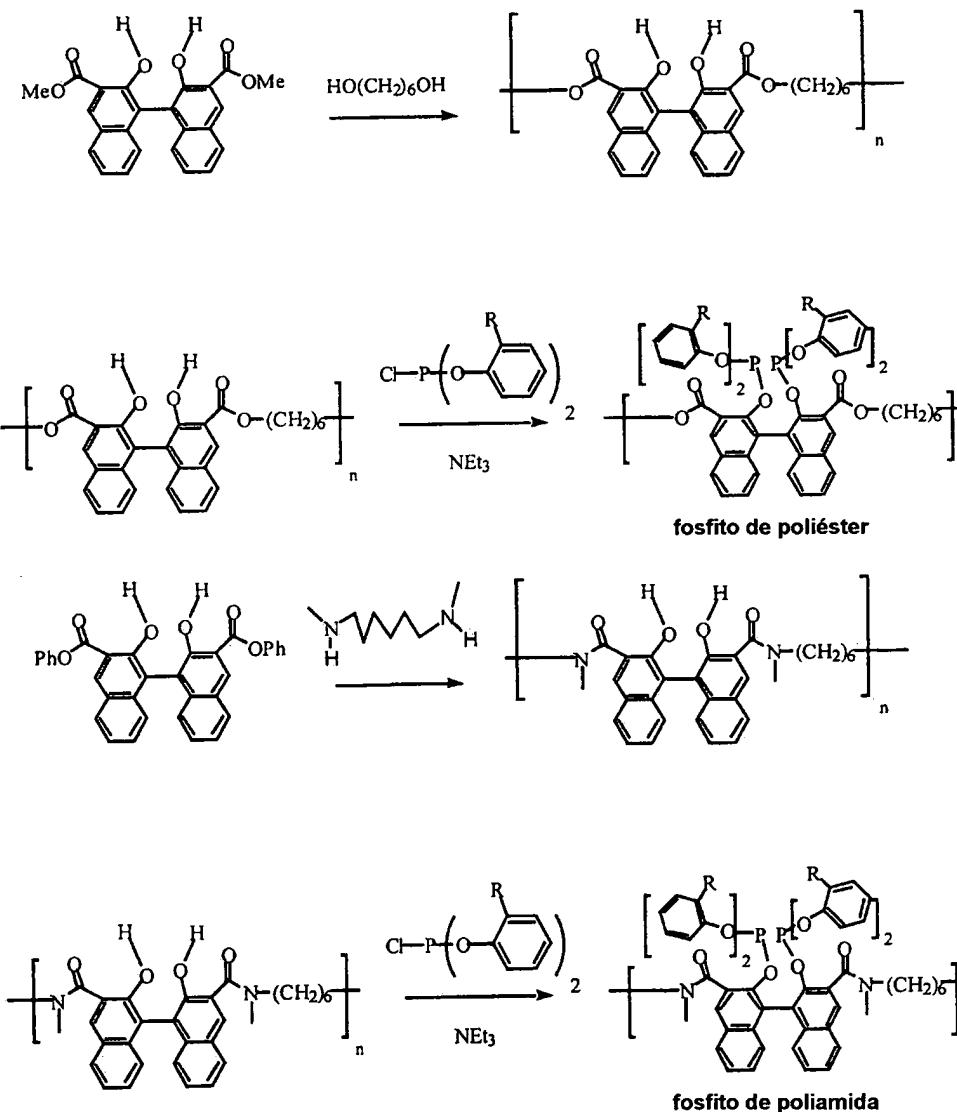
A base utilizada na preparação dos ligantes é geralmente anidra e solúvel no meio de reação. As bases apropriadas são as mesmas descritas acima.

15 O fosforocloridito pode ser preparado através de outros métodos conhecidos na técnica, por exemplo. Um método envolve o tratamento de fenóis com PCl_3 , conforme descrito em *Polymer*, 1992, 33, 161; *Inorg. Syn.* 1996, 8, 68; Patente US 5.210.260; WO 9622968 e *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1986, 535, 221.

20 Quando o fosforocloridito não puder ser preparado em bom rendimento a partir de PCl_3 , o método preferido envolve o tratamento de derivados de N,N-dialquil diarilfosforamidita com HCl. O N,N-dialquil diarilfosforamidita é da forma $(\text{R}^9)_2\text{NP}(\text{arilóxi})_2$, em que R^9 é um grupo C₁ a C₄ alquila e pode ser obtido a partir da reação de fenol ou fenol substituído com 25 $(\text{R}^9)_2\text{NPCl}_2$ através de métodos conhecidos na técnica, tais como os descritos em WO 9622968, Patente US 5.710.306 e na Patente US 5.821.378. Os N,N-dialquil diarilfosforamiditas podem ser preparados conforme descrito, por exemplo, em *Tet. Lett.*, 1993, 34, 6451; *Synthesis*, 1988, 2, 142-144; e *Aust. J.*

Chem., 1991, 44, 233.

Exemplos não limitadores da produção do intermediário, ou seja, poliéster ou poliamida, são exibidos abaixo.



O peso molecular do polímero ilustrado acima pode ser ajustado

5 de acordo com a necessidade ou desejo, ajustando-se as condições do processo ou os moles de composto de carbonila, monômero ou ambos.

De acordo com quarta realização da presente invenção, a composição B é produzida através de processo que compreende (1) contato de tricloreto de fósforo com um álcool poli-hídrico secundário sob condição 10 suficiente para produzir um polímero contendo fósforo e (2) contato do polímero

contendo fósforo com um diol aromático.

A definição e o escopo do álcool poli-hídrico secundário e do diol aromático são os mesmos descritos acima.

Na primeira etapa do processo, é preparado um polímero contendo fósforo (fosforocloridito polimérico) com ligações P-Cl. O polímero contendo fosforocloridito pode ser preparado através do tratamento de um equivalente molar de PCl_3 com cerca de dois equivalentes molares de grupos hidróxi reativos no álcool poli-hídrico secundário na ausência de uma base orgânica. A solução resultante é então tratada com pelo menos dois equivalentes de uma base orgânica, para produzir um polímero que contenha fosforocloridito. Bases apropriadas são aminas orgânicas. São especialmente preferidas trialquilaminas. As bases de maior preferência são selecionadas a partir do grupo que consiste de tributilamina, benzildimetilamina, trietilamina e diisopropilmetylamina. A condição pode incluir uma temperatura na faixa de cerca de -40°C a cerca de 25°C , preferencialmente cerca de -20°C a cerca de 10°C , sob pressão que possa acomodar a temperatura e por período de tempo suficiente que pode ser de cerca de um minuto a cerca de 24 horas. O PCl_3 pode ser combinado com $\text{Cl}_2\text{P(OAr}^3\text{)}$ e $\text{ClP(OAr}^3\text{)}_2$, em que Ar^3 é um grupo C_6 a C_{20} arila em que o grupo arila pode ser substituído com alquila, arila, éter e éster.

A razão molar entre tricloreto de fósforo e álcool pode ser qualquer razão, desde que a razão seja suficiente para efetuar a produção de um polímero contendo fósforo desejado. Com ou sem combinação com $\text{Cl}_2\text{P(OAr}^3\text{)}$ e $\text{ClP(OAr}^3\text{)}_2$, geralmente a razão molar entre PCl_3 e grupos -OH reativos pode variar de cerca de 10:1 a cerca de 1:3, preferencialmente 1:2.

De acordo com a quinta realização da presente invenção, o polímero contendo fósforo pode ser produzido alternativamente através do contato de um N,N-dialquil diclorofosforamidita com o álcool poli-hídrico

secundário para a produção de uma fosforamidita polimérica, seguido pelo contato da fosforamidita polimérica com um ácido, tal como ácido clorídrico, para produzir o polímero contendo fósforo, tal como fosforocloridito polimérico. Geralmente, pode-se utilizar qualquer N,N-dialquil diclorofosforamidita conhecido dos técnicos no assunto. Cada um dos grupos alquila pode conter de um a cerca de vinte, preferencialmente um a cerca de dez átomos de carbono.

De acordo com a quarta ou quinta realização da presente invenção, o peso molecular do polímero contendo fósforo pode ser modificado através de contato adicional com um diol aromático que reagirá com ligações P-Cl não reagidas. O contato do polímero contendo fósforo com o diol aromático pode ser conduzido sob condição suficiente para a produção de um polímero que contenha um grupo de fosfito. O contato do polímero que contém fosforocloridito com um diol aromático é conduzido na presença de uma base orgânica. A adição de base resulta na formação de um sal através da neutralização de HCl. As bases preferidas são aminas orgânicas. São especialmente preferidas trialquilaminas. As bases de maior preferência são selecionadas a partir do grupo que consiste de tributilamina, benzildimetilamina, trietilamina e diisopropilmetilamina. Utiliza-se base suficiente para que todo o HCl gerado seja neutralizado. A condição pode incluir temperatura na faixa de cerca de -50°C a cerca de 150°C, preferencialmente cerca de -40°C a cerca de 100°C e, de maior preferência, -30°C a 80°C, sob pressão que possa acomodar a temperatura e por período de tempo suficiente, que pode ser de cerca de um minuto a cerca de 24 horas.

A razão molar entre diol aromático e P-Cl não reagido pode ser qualquer razão, desde que a razão seja suficiente para efetuar a produção de um polímero contendo fósforo desejado. A razão pode estar geralmente na faixa de cerca de 2:1 a cerca de 10:1, preferencialmente cerca de 1:2. É de

maior preferência que sejam utilizados moles aproximadamente iguais de grupos OH no diol aromático e ligações P-Cl no polímero contendo fósforo.

De acordo com a sexta realização da presente invenção, é fornecido um processo que pode ser utilizado em conversões de compostos 5 orgânicos. O processo pode compreender, consistir essencialmente ou consistir do contato, na presença de uma composição de catalisador, de um composto orgânico insaturado com um fluido contendo cianeto de hidrogênio sob condição suficiente para produzir nitrila, em que a composição de catalisador pode ser a mesma descrita na segunda realização da presente 10 invenção. O termo "fluido" designa gás, líquido ou ambos. Qualquer fluido que contenha cerca de 1 a 100% de HCN pode ser utilizado.

São ilustradas no presente a hidrocianação e a isomerização. Hidrocianação é um processo em que um composto insaturado, tal como olefina, é convertido em nitrila.

15 O composto orgânico insaturado contém geralmente uma ligação dupla ou tripla na molécula e preferencialmente de dois a cerca de vinte átomos de carbono. Exemplos de compostos orgânicos insaturados apropriados incluem, mas sem limitar-se a hidrocarbonetos olefínicos terminais lineares, tais como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 20 1-noneno, 1-deceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno e 1-dodeceno; hidrocarbonetos olefínicos terminais ramificados, tais como isobuteno e 2-metil-1-buteno; hidrocarbonetos olefínicos internos lineares, tais como cis- e trans-2-buteno, cis e trans-2-hexeno, cis- e trans-2-octeno, cis- e trans-3-octeno, hidrocarbonetos olefínicos internos ramificado, tais como 2,3- 25 dimetil-2-buteno, 2-metil-2-buteno e 2-metil-2-penteno; hidrocarbonetos olefínicos terminais, misturas de hidrocarbonetos olefínicos internos; por exemplo, octenos, preparados através de dimerização de butenos; olefinas cíclicas, tais como ciclohexeno, cicloocteno; olefinas contendo

fluorocarbonetos, tais como 3,3,4,4,5,5,6,6,6,6-nonafluoro-1-hexeno; diolefinas, tais como butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,3-ciclohexadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno e combinações de dois ou mais destes.

5 Exemplos de compostos olefínicos apropriados também incluem os substituídos com um grupo hidrocarboneto insaturado, incluindo compostos olefínicos que contenham um substituinte aromático, tal como estireno, alfa-metilestireno e alilbenzeno.

O composto orgânico insaturado pode também ser substituído 10 com um ou mais grupos funcionais que contenham um heteroátomo, tal como oxigênio, enxofre, nitrogênio ou fósforo. Exemplos desses compostos orgânicos etilicamente insaturados substituídos com heteroátomos incluem éter vinil metílico, oleato de metila, álcool oleílico, 3-pentenonitrila, 4-pentenonitrila, ácido 3-pentenóico, ácido 4-pentenóico, 3-pentenoato de metila, acrilonitrila, 15 ésteres de ácido acrílico, acrilato de metila, ésteres de ácido metacrílico, metacrilato de metila, acroleína, álcool alílico e combinações de dois ou mais destes.

O processo de hidrocianação pode ser conduzido, por exemplo, através do carregamento de um recipiente apropriado, tal como um reator, com 20 um composto insaturado, composição de catalisador e solvente, se houver, para formar uma mistura de reação. Cianeto de hidrogênio pode ser combinado inicialmente com outros componentes para formar a mistura. Prefere-se, entretanto, que HCN seja adicionado lentamente à mistura após a combinação dos outros componentes. Cianeto de hidrogênio pode ser fornecido na forma 25 de líquido ou de vapor à reação. Alternativamente, pode-se utilizar uma cianohidrina como fonte de HCN. Vide, por exemplo, a Patente US 3.655.723.

Outra técnica apropriada é a de carregar-se o recipiente com o catalisador e o solvente a ser utilizado e alimentar tanto o composto insaturado

quanto o HCN lentamente à mistura de reação.

A razão molar entre composto insaturado e catalisador pode variar de cerca de 10:1 a cerca de 10.000:1. A razão molar entre HCN e catalisador geralmente varia de cerca de 10:1 a 100.000:1, preferencialmente 5 100:1 a 5.000:1, para uma operação em bateladas. Em operação contínua, utilizando-se, por exemplo, tipo de operação de catalisador de leito fixo, pode-se utilizar proporção maior de catalisador, tal como 5:1 a 100.000:1, preferencialmente 100:1 a 5.000:1, entre HCN e catalisador.

10 Preferencialmente, a mistura de reação é agitada, por exemplo, através de agitação ou vibração. O produto de reação pode ser recuperado através de técnicas convencionais, tais como destilação. A reação pode ser conduzida em bateladas ou de maneira contínua.

15 A hidrocianação pode ser conduzida com ou sem solvente. O solvente, se utilizado, pode ser líquido à pressão e temperatura de reação e inerte com relação ao composto insaturado e catalisador. Solventes apropriados incluem hidrocarbonetos tais como benzeno, xileno ou suas combinações; éteres, tais como tetraidrofurano (THF); nitrilas, tais como acetonitrila, benzonitrila, adiponitrila ou combinações de dois ou mais destes. O composto insaturado a ser hidrocianado pode por si próprio servir de solvente.
20 Pode-se também conduzir a hidrocianação em fase de gás.

A temperatura exata depende, até certo ponto, do catalisador específico sendo utilizado, do composto insaturado específico sendo utilizado e da velocidade desejada. Normalmente, podem ser utilizadas temperaturas de - 25°C a 200°C, sendo preferida a faixa de 0°C a 150°C.

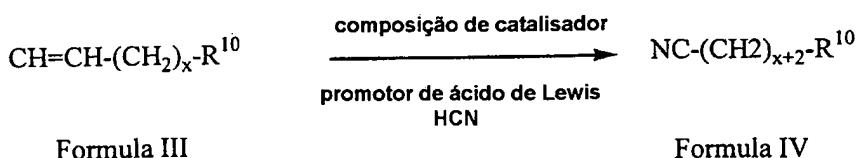
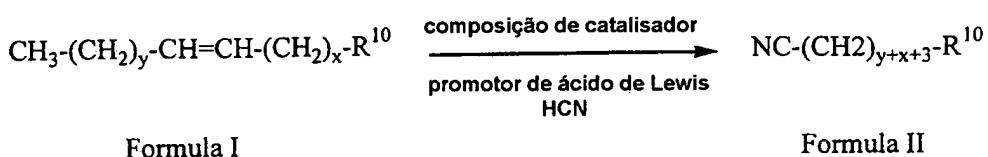
25 A pressão atmosférica pode ser satisfatória para a condução da presente invenção. De forma geral, prefere-se pressão de cerca de 0,05 a cerca de 10 atmosferas (50,6 a 1013 kPa). Pressões mais altas, de até 10.000 kPa ou mais, podem ser utilizadas, se desejado, mas qualquer benefício que

venha a ser obtido com elas provavelmente não justificará o aumento de custo dessas operações.

O tempo necessário pode estar na faixa de alguns segundos a várias horas, tal como dois segundos a 24 horas, dependendo das condições 5 específicas e do método de operação.

O orgânico insaturado preferido pode ter a fórmula $R^8CH=CH-CH=CR^9$, $CH=CH-(CH_2)_x-R^{10}$, $CH_3-(CH_2)_y-CH=CH-(CH_2)_x-R^{10}$ e combinações de dois ou mais destes, em que R^8 e R^9 são, independentemente entre si, H, C₁ a C₃ alquila ou suas combinações; R^{10} é H, CN, CO₂R¹¹, grupo 10 perfluoroalquila contendo de um a cerca de vinte átomos de carbono; y é um número inteiro de 0 a 12; x é um número inteiro de 0 a 12 quando R^{10} for H, CO₂R¹¹ ou perfluoroalquila; x é um número inteiro de 1 a 12, em que R^{10} é CN; e R¹¹ é um grupo C₁ a C₁₂ alquila ou cicloalquila, grupo C₆ a C₂₀ arila ou suas combinações.

15 O composto insaturado pode ser acíclico, alifático, ramificado, contendo aromático ou combinações de dois ou mais destes. Exemplos não limitadores de compostos monoetilnicamente insaturados são exibidos nas Fórmulas I ou III e os compostos de nitrila terminais correspondentes produzidos são ilustrados pelas Fórmulas II ou IV, respectivamente, em que 20 caracteres de referência similares possuem o mesmo significado.



em que R^{10} é o mesmo descrito acima.

Exemplos dos compostos insaturados incluem, mas sem limitar-se a compostos orgânicos insaturados que contenham de dois a cerca de trinta átomos de carbono. São especialmente preferidas 3-pentenonitrila e 4-pentenonitrila. Ao utilizar-se compostos acíclicos alifáticos monoetilenicamente insaturados não conjugados, até cerca de 10% em peso do composto monoetilenicamente insaturado podem estar presentes na forma de isômero conjugado, que por si próprio pode sofrer hidrocianação. Ao utilizar-se 3-pentenonitrila, por exemplo, tanto quanto a 10% em peso podem ser 2-pentenonitrila (da forma utilizada no presente, o termo "pentenonitrila" destina-se a ser idêntico a "cianobuteno"). Os compostos insaturados apropriados incluem hidrocarbonetos não substituídos, bem como hidrocarbonetos substituídos com grupos, que não atacam o catalisador, tais como ciano. Esses compostos insaturados incluem, mas sem limitar-se a compostos monoetilenicamente insaturados contendo de dois a trinta carbonos, tais como etileno, propileno, buteno-1, penteno-2, hexeno-2 e combinações de dois ou mais destes; compostos dietilenicamente insaturados não conjugados, tais como aleno; compostos substituídos tais como 3-pentenonitrila, 4-pentenonitrila, pent-3-enoato de metila e combinações de dois ou mais destes; e compostos etilenicamente insaturados que possuem substituintes perfluoroalquila, tais como, por exemplo C_zF_{2z+1} , em que z é um número inteiro até 20. Os compostos monoetilenicamente insaturados podem também ser conjugados a um grupo éster, tal como pent-2-enoato de metila.

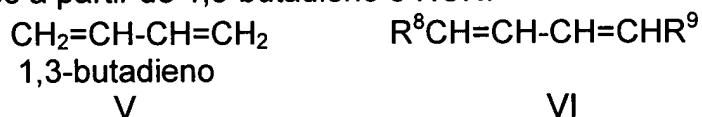
Exemplos de compostos insaturados preferidos são alquenos lineares, alquenonitrilas lineares, alquenoatos lineares, alqu-2-enoatos lineares, etilenos perfluoroalquila e combinações de dois ou mais destes. Exemplos dos compostos insaturados de maior preferência incluem 3 e 4-pentenonitrila, 2-, 3- e 4-pentenoatos alquila e $C_zF_{2z+1}CH=CH_2$ (em que z é 1 a 12) e combinações de dois ou mais destes.

Exemplos dos produtos preferidos são alcanonitrilas terminais, dicianoalquilenos lineares, cianoésteres alifáticos lineares, 3-(perfluoroalquil)propionitrila e combinações de dois ou mais destes. Os produtos de maior preferência são adiponitrila, 5-cianovalerato de alquila, 5 C_zF_{2z+1}CH₂CH₂CN, em que z é 1 a 12, e combinações de dois ou mais destes.

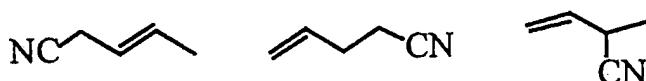
O processo de acordo com a presente invenção pode ser conduzido na presença de um ou mais promotores ácidos de Lewis que afetem tanto a atividade quanto a seletividade do sistema catalisador. O promotor é o mesmo descrito acima.

A hidrocianação pode também ser conduzida com uma olefina conjugada. Com as olefinas conjugadas, um promotor ácido de Lewis geralmente não está presente. Exemplos de olefinas conjugadas contendo cerca de quatro a cerca de quinze, preferencialmente quatro a dez átomos de carbono, tais como 1,3-butadieno, *cis* e *trans*-2,4-hexadienos, *cis* e *trans*-1,3-pentadienos e combinações de dois ou mais destes. Butadieno é especialmente preferido por motivo da sua importância comercial na produção de adiponitrila.

As Fórmulas V e VI a seguir ilustram olefinas conjugadas iniciais representativas apropriadas; e as Fórmulas VII, VIII e IX representam os produtos obtidos a partir de 1,3-butadieno e HCN.



em que cada um dentre R⁸ e R⁹, independentemente, é H ou C₁ a C₃ alquila.



VII
3PN

VIII
4PN

IX
2M3BN

em que 3PN indica 3-pentenonitrila, 4PN é 4-pentenonitrila e 2M3BN é 2-metil-3-butenonitrila.

O contato de uma olefina conjugada e um fluido contendo HCN pode ser conduzido da mesma forma descrita acima.

5 De acordo com a sétima realização da presente invenção, é fornecido um processo de isomerização. A isomerização compreende, consiste essencialmente ou consiste do contato de uma alquenil nitrila com as composições que são descritas na primeira e segunda realizações da presente invenção, sob condição suficiente para isomerizar a alquenil nitrila. Ácido de 10 Lewis geralmente não é necessário para a isomerização. Exemplos de alquenil nitrilas apropriadas incluem, mas sem limitar-se a 2-alquil-3-monoalquenonitrilas, 3-alquenonitrilas ou suas combinações. A alquenil nitrila pode ser produzida através do processo de hidrocianação descrito acima ou 15 um processo contínuo de hidrocianação sem isolar a alquenil nitrila. Pode-se conduzir a isomerização sob condições substancialmente similares às descritas acima no processo de hidrocianação.

A 2-alquil-3-monoalquenonitrila utilizada como material de partida na isomerização de acordo com a presente invenção pode resultar, por exemplo, da hidrocianação de uma diolefina descrita acima ou pode vir de 20 qualquer outra fonte disponível. A ligação dupla olefínica nas 2-alquil-3-monoalquenonitrilas utilizadas como materiais de partida na isomerização de acordo com a presente invenção não pode ser conjugada à ligação tripla do grupo ciano. 2-alquil-3-monoalquenonitrilas de partida apropriadas podem também conduzir grupos que não ataquem o catalisador, tais como outro grupo 25 ciano. Preferencialmente, as 2-alquil-3-monoalquenonitrilas de partida contêm de cinco a oito átomos de carbono, excluindo qualquer substituição adicional. 2-Metil-3-butenonitrila é especialmente importante na produção de adiponitrila. Outras nitrilas representativas incluem 2-etil-3-butenonitrila e 2-propil-3-

butenonitrila.

Quando a nitrila de partida for 2-metil-3-butenonitrila, os produtos de isomerização são os exibidos nas Fórmulas VII e VIII.

O processo de isomerização de acordo com a presente invenção 5 pode ser conduzido, por exemplo, sob pressão atmosférica e a qualquer temperatura na faixa de 10 a 200°C, preferencialmente na faixa de 60 a 150°C. A pressão, entretanto, não é crítica e pode estar acima ou abaixo da pressão atmosférica, se desejado. Qualquer dos procedimentos convencionais de fluxo contínuo ou de batelada podem ser utilizados, seja na fase líquida ou na fase 10 de vapor (com relação ao reagente 2-metil-3-butenonitrila relativamente volátil e produtos de pentenonitrila lineares). O reator pode ser de qualquer material mecânica e quimicamente resistente e normalmente é de vidro, um metal inerte ou liga, por exemplo níquel, cobre, prata, ouro, platina, aço inoxidável, Monel®, Hastelloy®, etc.

15 O processo pode ser conduzido na presença ou ausência de um solvente ou diluente. Entretanto, qualquer solvente ou diluente que seja inerte ao catalisador ou não destrutivo a este pode ser utilizado. Os solventes apropriados incluem, mas sem limitar-se a hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos (hexano, ciclohexano ou benzeno), éteres (éter dietila, 20 tetraidrofurano, dioxano, éter dimetil glicol, anisol), ésteres (acetato de etila, benzoato de metila, THF), nitrilas (acetonitrila, benzonitrila) ou combinações de dois ou mais destes.

É desejável ambiente não oxidante, a fim de retardar a desativação oxidativa do catalisador. Consequentemente, é preferencialmente 25 utilizada atmosfera inerte, tal como nitrogênio, embora possa ser utilizado ar, se desejado, à custa de perda de uma parte do catalisador através de oxidação.

O complexo de níquel é essencialmente não volátil, enquanto o

reagente 2-metil-3-butenonitrila e os produtos de pentenonitrila lineares são relativamente voláteis. Consequentemente, em procedimento de fluxo contínuo, o catalisador pode ser um componente do sistema de fluxo em operação completamente em fase líquida. Ele pode também estar em estado líquido sem 5 fluxo móvel em operação em fase de semi-vapor, ou pode estar em estado de leito fixo em operação de fase de vapor em fluxo convencional.

O tempo necessário para que o processo de isomerização obtenha nível prático de conversão de, por exemplo, 2-alquil-3-monoalquenonitrila em alquenonitrila linear depende da temperatura de reação, 10 ou seja, operação sob temperaturas menores geralmente exige tempo mais longo que a operação sob temperatura mais alta. Tempo de reação prático pode estar na faixa de alguns segundos a várias horas, tais como dois segundos a cerca de 24 horas, dependendo das condições específicas e do método de operação.

15 A razão molar entre 2-alquil-3-monoalquenonitrila e catalisador é geralmente de mais de 1:1, normalmente na faixa de cerca de 5:1 a 20.000:1, preferencialmente 100:1 a 5.000:1, para operação contínua ou em bateladas.

EXEMPLOS

Os exemplos representativos não limitadores a seguir ilustram o 20 processo e as composições de catalisadores de acordo com a presente invenção. Todas as partes, proporções e percentuais estão em peso, a menos que indicado em contrário. Em cada exemplo, foi utilizado o procedimento a seguir, a menos que observado em contrário.

EXEMPLO 1: PREPARAÇÃO DE FOSFITO POLIMÉRICO DERIVADO DE POLIÉSTER

25 **CONTENDO o-CRESOL COMO GRUPOS TERMINAIS**

PREPARAÇÃO DE POLIÉSTER

Uma solução de catalisador foi preparada através do aquecimento de 0,1g de Fascat 4102 (tris(2-etylhexanoato) de butilestanho)

e 10g de 1,6-hexanodiol sobre a placa quente em um pequeno frasco-ampola com um imã pequeno. A solução foi mantida quente. Uma mistura contendo 5g de 2,2'-dihidróxi-1,1'-binaftaleno-3,3'-dicarboxilato de dimetila (0,0123 mmol; referência para preparação; vide *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 296 e *Tetrahedron Lett.*, 1990, 413), 2,6g de 1,6-hexanodiol e 1,75g de solução de catalisador quente foram colocados em um frasco de fundo redondo e uma boca de 25 ml para microondas conectado a uma cabeça de destilação e receptor com manta de aquecimento previamente calibrada mediante agitação magnética, até que o metanol começasse a destilar-se (a temperatura foi de cerca de 180°C e, nessa temperatura, o 2,2'-dihidróxi-1,1'-binaftaleno-3,3'-dicarboxilato de dimetila havia se dissolvido por completo). A temperatura foi então aumentada até que o 1,6-hexanodiol começasse a entrar em refluxo no topo do frasco (220°C). A mistura foi mantida em refluxo por cerca de uma hora e, em seguida, aplicou-se gradualmente vácuo de uma central. Aplicou-se então vácuo de bomba total para destilar o excesso de 1,6-hexanodiol. A pressão foi reduzida muito lentamente para 4mmHg durante as duas horas seguintes, a fim de evitar amortecimentos. A mistura de reação foi então polimerizada a 270°C por duas horas, enquanto a maior parte do 1,6-hexanodiol sofria destilação. Após resfriamento, a mistura de reação foi mantida em refluxo com 25 ml de acetona por três horas e, em seguida, resfriada e filtrada. NMR indicou grau de polimerização de 6.

PREPARAÇÃO DE POLIÉSTER 1

O polímero preparado no Exemplo 1 foi adicionado ao fosforocloridito de o-cresol na presença de trietilamina em tolueno. A mistura foi agitada durante a noite e filtrada em seguida. O solvente foi removido para gerar o polímero desejado. ^{31}P {H} (121,4 MHz, CDCl_3): 132,13, 131,7, 130,6, 130,5, 130,4, 127,6 ppm.

EXEMPLO 1A: RESULTADOS DE HIDROCIANAÇÃO E ISOMERIZAÇÃO COM POLIÉSTER 1**PREPARAÇÃO DE CATALISADOR:**

Foi preparada uma solução de catalisador através da adição de 0,039g de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0,14 mmol) a 0,397g de poliéster 1 (0,42 mmol de 5 equivalentes de fosfito bidentado; o peso da fórmula unitária dos polímeros foi determinado com base na fórmula esperada) em 4,568g de tolueno.

HIDROCIANAÇÃO DE BUTADIENO:

74 μl da solução de catalisador acima (0,0019 mmol de Ni) foram adicionados a dois frascos-ampola de reação equipadas com tampas 10 divisórias. Os frascos-ampola foram resfriados a -20°C e foram adicionados a cada frasco-ampola 120 μl de uma solução de HCN em valeronitrila (0,830 mmol de HCN) e 280 μl de uma solução de butadieno (BD) em tolueno (0,925 mmol de BD). Os frascos-ampola foram vedados e colocadas em um reator de 15 bloco quente ajustado a 80°C. As amostras foram removidas após 1,5 e três horas e resfriadas bruscamente através de resfriamento a -20°C. As misturas de reação foram então diluídas em éter etílico e a distribuição de produto foi analisada através de GC contra valeronitrila como padrão interno. Análise demonstrou que 67,5 e 68,7% do HCN de partida haviam sido convertidos em 20 pentenonitrilas úteis (a razão entre 3-pentenonitrila e 2-metil-3-butenonitrila foi de 1,1) após uma hora e meia e três horas, respectivamente.

ISOMERIZAÇÃO DE 2-METIL-3-BUTENO NITRILA (2M3BN):

82 μl da solução de catalisador acima (0,0021 mmol de Ni) foram adicionados a dois frascos-ampola de reação equipadas com tampas 25 divisórias. 130 μl de uma solução fria contendo 2M3BN e valeronitrila (0,930 mmol de 2M3BN) foram adicionados a cada frasco-ampola. Os frascos-ampola foram vedados e colocadas em um reator de bloco quente ajustado a 125°C. As amostras foram removidas após uma hora e meia e três horas, resfriadas e diluídas em éter etílico. A distribuição de produto foi analisada através de GC,

utilizando-se valeronitrila como padrão interno. A razão entre 3PN/2M3BN foi de 3,88 após uma hora e meia e 5,50 após três horas.

HIDROCIANAÇÃO DE 3,4-PENTENONITRILA (3,4-PN):

116 μ l da solução de catalisador acima (0,0030 mmol de Ni) e 5 13 μ l de uma solução de $ZnCl_2$ em 3PN (0,0067 mmol de $ZnCl_2$) foram adicionados a uma frasco-ampola equipado com uma tampa divisória. O frasco-ampola foi resfriado a -20°C e adicionou-se 125 μ l de uma solução de HCN, t-3PN e éter 2-etoxietila (0,396 mmol de HCN, 0,99 mmol de t-3PN). O frasco-ampola foi vedado e colocada em repouso por 24 horas à 10 temperatura ambiente. A mistura de reação foi diluída com éter etílico e a distribuição de produto foi analisada através de GC, utilizando-se éter 2- etoxietila como padrão interna. Análise demonstrou que 35,3% das pentenonitrilas de partida haviam sido convertidos em produto de dinitrila (rendimento de 88,1% com base em HCN). A seletividade ao isômero de 15 ADN linear foi de 92,7%.

EXEMPLO 2: PREPARAÇÃO DE POLIÉSTER 2

Mesmo procedimento do Exemplo 1, exceto pela utilização do fosforocloridito do acetal contendo fenol derivado da reação de salicilaldeído e 1,3-propanodiol.

20 **EXEMPLO 2A: HIDROCIANAÇÃO E ISOMERIZAÇÃO COM POLIÉSTER 2**

Mesmo procedimento do Exemplo 1A, mas com utilização do poliéster 2.

HIDROCIANAÇÃO DE BUTADIENO:

Análise demonstrou que 54% do HCN de partida haviam sido 25 convertidos em pentenonitrilas úteis após três horas (a razão 3PN/2M3BN foi de 0,56).

ISOMERIZAÇÃO DE 2-METIL-3-BUTENO NITRILA:

Análise demonstrou que a razão 3PN/2M3BN foi de 16,2 após

três horas.

HIDROCIANAÇÃO DE 3,4-PENTENONITRILA:

Análise demonstrou que 11,4% das pentenonitrilas de partida haviam sido convertidos em produto de dinitrila (rendimento de 28,5% com 5 base em HCN). A seletividade ao isômero de ADN linear foi de 92,4%.

EXEMPLO 3: PREPARAÇÃO DE POLIAMIDA 1

PREPARAÇÃO DE POLIAMIDA

1. Autoclave de aço inoxidável de 75 cc equipada com luva de vidro foi carregada com 3,05g (21 mmol) de N,N'-dimetil-1,6-hexanodiamina, 10 30g de água deionizada e 10,9g (21 mmol) de 2,2'-dihidróxi-1,1'-binaftaleno-3,3'-dicarboxilato de difenila. O conteúdo do reator foi purgado com nitrogênio.

2. O reator foi ajustado para ventilar a 1,724 megapascal (250 psig). O reator foi aquecido a 200°C durante quarenta minutos e aquecido em 15 seguida a 240°C durante 60 minutos. A 100 minutos, a pressão do reator foi reduzida à pressão atmosférica durante 60 minutos, à medida que a temperatura era aumentada para 275°C. O reator foi mantido sob vapor de uma atmosfera a 275°C por 45 minutos.

3. Após resfriamento, foi removido o produto sólido, 10g.

20 **PREPARAÇÃO DE POLIAMIDA 1**

A poliamida acima foi reagida com o fosforocloridito de o-cresol em tolueno com trietilamina como base. A mistura foi filtrada e o solvente foi removido através de um evaporador rotatório para gerar o fosfito polimérico desejado. O polímero foi solúvel em clorofórmio. ^{31}P {H} (202 MHz, CDCl_3): 25 ressonância principal a 132,1 ppm.

EXEMPLO 3A: HIDROCIANAÇÃO COM POLIAMIDA 1

Este exemplo foi conduzido utilizando-se os mesmos procedimentos do Exemplo 1A, mas com a poliamida 1.

HIDROCIANAÇÃO DE BUTADIENO:

Análise demonstrou que 29% do HCN de partida haviam sido convertidos em pentenonitrilas úteis após três horas (a razão 3PN/2M3BN foi de 0,73).

5 EXEMPLO 4: POLÍMERO RAMIFICADO 1

PREPARAÇÃO DE DIOL

Em um frasco de fundo redondo de 100 ml, foram carregados 16,447g (0,099 mol) de ácido 3-(2-hidroxifenil)propiônico, 20 mg de Fascat 4102 e 5,840g (0,049 mol) de 1,6-hexanodiol. A mistura foi aquecida a 170-10 225°C por três horas para remover a água. A mistura foi então aquecida a 275°C por 70 minutos e, em seguida, a temperatura foi reduzida a 200°C. Aplicou-se vácuo de uma central e a temperatura aumentou para 260°C por vinte minutos. A mistura passou por cromatografia de coluna flash, através da utilização de EtOAc (acetato de etila) a 20% em hexano como eluente. Foram 15 assim obtidos 9,95g do produto desejado na forma de óleo. NMR ^1H (500 MHz, CDCl_3): 7,2 (br s, 2H), 6,95 (m, 4H), 6,7 (m, 4H), 3,9 (t, 4H), 2,85 (t, 4H), 2,6 (t, 4H), 1,45 (m, 4H), 1,2 (m, 4H).

PREPARAÇÃO DO POLÍMERO RAMIFICADO 1

Sob atmosfera inerte, um frasco de 100 ml com fundo redondo e 20 agitador magnético foi carregado com 0,900g de tricloreto de fósforo, 2,716g do diol acima e 10 ml de tolueno. A mistura foi resfriada a -30°C e uma solução previamente resfriada de tri-*n*-butilamina em 20 ml (-30°C) de tolueno foi adicionada durante um período de quinze minutos. ^{31}P {H} (202 MHz) da mistura de reação indicou ressonância principal a 162 ppm. A essa mistura, 25 foram adicionados 1,725g de 2,2'-dihidróxi-1,1'-binaftaleno-3,3'-dicarboxilato de difenila e 2,0g adicionais de tri-*n*-butilamina. O gel foi mantido em repouso por uma noite. Parte do solvente foi removida e adicionou-se acetonitrila. O sólido amarelo (5,610g) foi recolhido. NMR de fiação por ângulo magnético ^{31}P em

estado sólido (121,5 MHz): 143 e 125 ppm.

EXEMPLO 4A: HIDROCIANAÇÃO E ISOMERIZAÇÃO COM POLÍMERO RAMIFICADO 1

PREPARAÇÃO DO CATALISADOR:

0,059g do polímero ramificado 1 foram pesados em cada um de 5 três frascos-ampola de reação equipados com tampas divisórias. Foram adicionados 200 μ l de THF a cada frasco-ampola e a amostra foi agitada. 320 μ l de uma solução recém fabricada contendo 0,015 mmol de Ni(COD)₂ em tolueno foram adicionados a cada frasco-ampola.

HIDROCIANAÇÃO DE BUTADIENO:

10 Uma das amostras de catalisadores preparadas acima foi resfriada a -20°C e 280 μ l de uma solução de butadieno em tolueno (0,925 mmol de BD) e 120 μ l de uma solução de HCN em valeronitrila (0,830 mmol de HCN) foram adicionados ao frasco-ampola. O frasco-ampola foi vedado e aquecido a 80°C por três horas. Após resfriamento brusco a -20°C, a mistura 15 de reação foi então diluída em éter etílico e a distribuição de produto analisada através de GC contra valeronitrila como padrão interno. Análise demonstrou que 71,7% do HCN inicial haviam sido convertidos em pentenonitrilas úteis (a razão de 3PN/2M3BN foi de 1,36) após três horas.

ISOMERIZAÇÃO DE 2-METIL-3-BUTENO NITRILA (2M3BN):

20 130 μ l de uma solução fria contendo 2M3BN e valeronitrila (0,930 mmol de 2M3BN) foram adicionados a uma das amostras de catalisadores preparadas acima. O frasco-ampola foi vedado e aquecido a 125°C por três horas. A mistura de reação foi então resfriada e diluída em éter etílico. A distribuição de produto foi analisada através de GC utilizando valeronitrila como 25 padrão interno. A razão 3PN/2M3BN foi de 0,47 após três horas.

HIDROCIANAÇÃO DE 3,4-PENTENONITRILA (3,4-PN):

Uma das amostras de catalisadores preparadas acima foi resfriada a -20°C e foram adicionados 125 μ l de uma solução de HCN, t-3PN e

éter de 2-etoxietila (0,396 mmol de HCN, 0,99 mmol de t-3PN). 13 μ l de uma solução de ZnCl₂ em 3PN (0,0067 mmol de ZnCl₂) foram adicionados ao frasco-ampola. O frasco-ampola foi vedado e colocado em repouso por 24 horas à temperatura ambiente. A mistura de reação foi diluída com éter etílico e a distribuição de produto analisada através de GC utilizando éter de 2-etoxietila como padrão interno. Análise demonstrou que 23,4% das pentenonitrilas de partida haviam sido convertidas em produto de dinitrila (rendimento de 64,6% com base em HCN). A seletividade ao isômero de ADN linear foi de 91,8%.

EXEMPLO 5: PREPARAÇÃO DE POLÍMERO RAMIFICADO 2

10 Sob atmosfera inerte, um frasco de 250 ml com fundo redondo e agitador magnético foi carregado com 0,412g de tricloreto de fósforo, 1,105g de 6,6'-dihidróxi-4,4,4',7,7,7'-hexametil bis-2,2-espirocroman em 20 ml de THF e 20 ml de tolueno. A mistura foi resfriada a -30°C e uma solução previamente resfriada (-30°C) de trietilamina (0,800g) em 20 ml de tolueno. A pasta foi 15 agitada por uma hora e meia. NMR ³¹P {H} (202 MHz) da mistura de reação indicou ressonância principal a 161,8 e 161,7 ppm. A essa mistura, foram adicionados 0,790g de 2,2'-dihidróxi-1,1'-binaftaleno-3,3'-dicarboxilato de difenila e 0,700g adicionais de trietilamina. A mistura foi agitada durante a noite, filtrada em seguida e lavada com tetraidrofuran. O solvente foi removido 20 através de um evaporador rotatório para gerar 2,124g de sólido amarelo. NMR ³¹P {H} (202,4 MHz, CDCl₃): pico principal a 133,0 ppm.

EXEMPLO 5A: RESULTADOS DE ISOMERIZAÇÃO E HIDROCIANAÇÃO COM POLÍMERO

RAMIFICADO 2

PREPARAÇÃO DE CATALISADOR:

25 0,056g do polímero ramificado 2 foram pesados em cada um dos três frascos-ampola de reação equipados com tampas divisórias. Foram adicionados 200 μ l de THF a cada frasco-ampola e a amostra foi agitada. 320 μ l de uma solução recém fabricada de 39 mg de Ni(COD)₂ em 2,79g de tolueno

(0,015 mmol de Ni) foram adicionados a cada frasco-ampola.

HIDROCIANAÇÃO DE BUTADIENO:

Uma das amostras de catalisadores preparadas acima foi resfriada a -20°C e 280 µl de uma solução de butadieno em tolueno (0,925 mmol de BD) e 120 µl de uma solução de HCN em valeronitrila (0,830 mmol de HCN) foram adicionados ao frasco-ampola. O frasco-ampola foi vedado e colocada em um reator de bloco quente ajustado a 80°C. A amostra foi removida após três horas e resfriada bruscamente a -20°C. A mistura de reação foi então diluída em éter etílico e a distribuição de produto analisada através de GC utilizando valeronitrila como padrão interno. Análise demonstrou que 84,8% do HCN de partida haviam sido convertidos em pentenonitrilas úteis (a razão de 3PN/2M3BN foi de 0,51) após três horas.

ISOMERIZAÇÃO DE 2-METIL-3-BUTENO NITRILA (2M3BN):

130 µl de uma solução fria contendo 2M3BN e valeronitrila (0,930 mmol de 2M3BN) foram adicionados a uma das amostras de catalisadores preparadas acima. O frasco-ampola foi vedado e colocada em um reator de bloco quente ajustado a 125°C. A amostra foi removida após três horas, resfriada e diluída em éter etílico. A distribuição de produto foi analisada através de GC, utilizando valeronitrila como padrão interno. A razão 3PN/2M3BN foi de 0,8 após três horas.

HIDROCIANAÇÃO DE 3,4-PENTENONITRILA (3,4 PN):

Uma das amostras de catalisadores preparadas acima foi resfriada a -20°C e foram adicionados 125 µl de uma solução de HCN, t-3PN e éter de 2-etoxyetila (0,396 mmol de HCN, 0,99 mmol de t-3PN). Foram adicionados 13 µl de uma solução de ZnCl₂ em 3PN (0,0067 mmol de ZnCl₂) foram adicionados ao frasco-ampola. O frasco-ampola foi vedado e colocado em repouso por 24 horas à temperatura ambiente. A mistura de reação foi diluída com éter etílico e a distribuição de produto analisada através de GC

utilizando-se éter de 2-etoxietila como padrão interno. Análise demonstrou que 1,8% das pentenonitrilas de partida haviam sido convertidas em produto de dinitrila (rendimento de 5,0% com base em HCN). A seletividade ao isômero de ADN linear foi de 90,0%.

5 **EXEMPLO 6: PREPARAÇÃO DE POLÍMERO RAMIFICADO 3**

Sob atmosfera inerte, um frasco de 250 ml com fundo redondo e agitador magnético foi carregado com 0,412g de tricloreto de fósforo, 0,769g de 2,2'-bis(4-hidróxi-3-metilfenil)propano em 20 ml de THF e 20 ml de tolueno. A mistura foi resfriada a -30°C e adicionou-se uma solução previamente resfriada 10 (-30 °C) e trietilamina (0,800g) em 20 ml de tolueno. A pasta foi agitada por três horas e resfriada em seguida a -30°C. A esta mistura, foram adicionados 0,406g de 3,3',4,4',6,6'-hexametil-2,2'-bifenol (preparado através do acoplamento de 2,3,5-trimetilfenol, utilizando-se o procedimento da literatura para 3,3',5,5'-tetrametil-2,2'-bifenol: W. W. Kaeding, *J. Org. Chem.*, 1963, 28, 15 1063) e 0,700g adicionais de trietilamina com 10 ml de THF. A mistura foi agitada durante a noite, filtrada em seguida e lavada com tetraidrofurano. O solvente foi removido através de um evaporador rotatório para gerar 1,449g de um sólido esbranquiçado. NMR ^{31}P {H} (202,4 MHz, CDCl_3): pico principal a 136,05 e pico amplo a 134,76 ppm.

20 **HIDROCIANAÇÃO E ISOMERIZAÇÃO COM POLIÉSTER RAMIFICADO 3**

Utilizou o mesmo procedimento do Exemplo 1A, mas com o polímero ramificado 3.

HIDROCIANAÇÃO DE BUTADIENO:

Análise demonstrou que 81,3% do HCN de partida haviam sido 25 convertidos em pentenonitrilas úteis após três horas (a razão 3PN/2M3BN foi de 14,3).

ISOMERIZAÇÃO DE 2-METIL-3-BUTENO NITRILA:

Análise demonstrou que a razão 3PN/2M3BN foi de 19,2 após

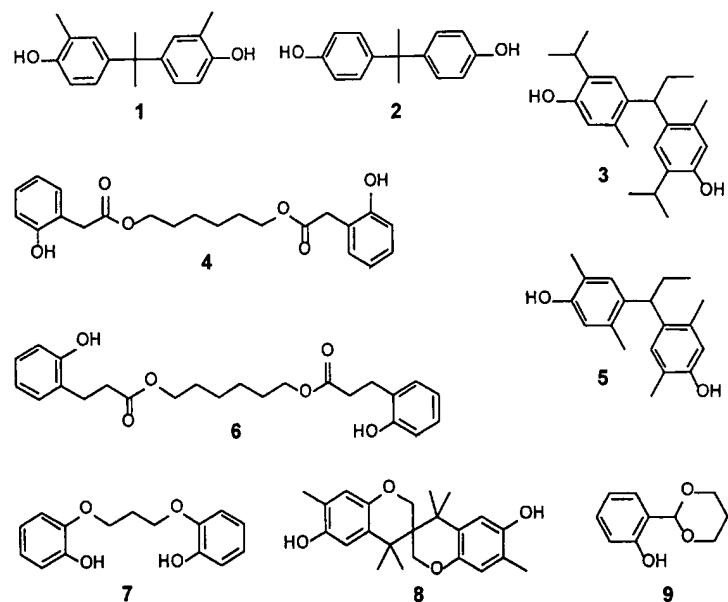
três horas.

HIDROCIANAÇÃO DE 3,4-PENTENONITRILA:

Análise demonstrou que 25,4% das pentenonitrilas de partida haviam sido convertidos em produto de dinitrila (rendimento de 63,5% com 5 base em HCN). A seletividade ao isômero de ADN linear foi de 94,0%.

Nos exemplos representativos da Tabela 1, o fosfito polimérico foi preparado a partir de um dentre o álcool poli-hídrico 1 a 8 e um do diol aromático A a E. Os Exemplos 7 a 9 e 13 a 14 ilustram a importância de controle da morfologia do polímero sobre a atividade e seletividade do catalisador.

10 Álcool poli-hídrico:



Dióis aromáticos:

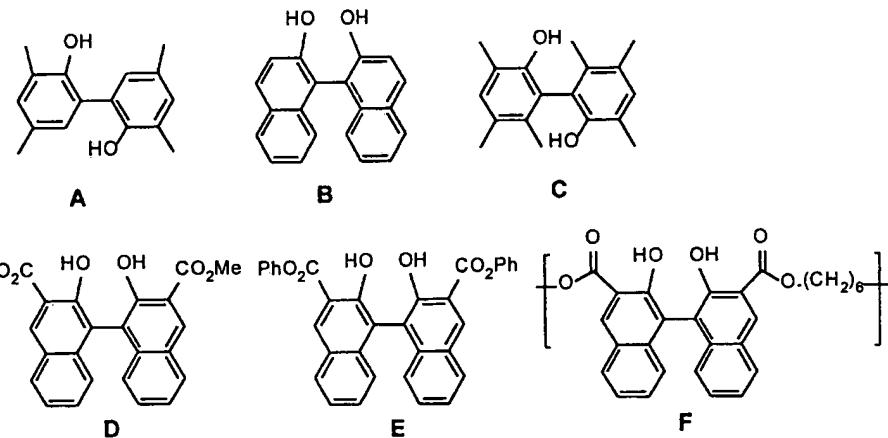


TABELA 1

**SELETIVIDADE E ATIVIDADE DE DIVERSOS CATALISADORES QUE COMPREENDEM
LIGANTES DE FOSFITO POLIMÉRICO NA HIDROCIANAÇÃO DE BUTADIENO E *t*-3-
PENTENONITRILA E ISOMERIZAÇÃO DE 2-METIL-3-BUTENONITRILA**

Exemplo	Diol	Ponte	Hidrocianação de BD	Hidrocianação de 3PN	Isomerização 3P N/2M3BN
			Rend. ^{a)} 3PN/2M3	Rend. ^{a)} Seletiv. a ADN	
7 ^{b, d)}	1	A	29,5 0,9	66,5 88,8	11,66
8 ^{c, e)}	1	A	76,9 1,9	59,0 88,6	11,69
9 ^{c, f)}	1	A	77,1 8,2	63,0 89,7	26,39
10 ^{c)}	1	B	32,0 0,7	50,2 80,7	5,28
11 ^{c)}	1	D	68,2 1,5	50,8 87,1	17,17
12 ^{c, g)}	1	E	74,0 0,8	49,5 83,6	1,57
13 ^{c, h)}	1	E	70,1 1,0	67,0 88,4	2,82
14 ^{c)}	2	C	83,5 1,2	43,5 78,7	17,81
15 ^{c)}	3	A	69,9 31,5	59,5 92,8	21,01
16 ^{c)}	5	C	74,4 18,2	62,5 90,1	21,93
17 ^{c)}	4	A	73,8 2,5	38,5 94,4	1,51
18 ^{c)}	6	A	73,6 19,5	63,3 91,9	18,72
19 ^{c)}	7	A	86,0 2,7	50,8 95,5	15,47
20 ^{c)}	7	C	86,5 1,3	12,0 94,7	16,81
21 ^{c)}	8	D	84,5 2,5	31,25 89,8	18,28

5

- a) Rendimento em percentual com base em HCN.
b) Procedimento de hidrocianação e isomerização análogo ao do

Exemplo 1A.

- c) Procedimento de hidrocianação e isomerização análogo ao do

Exemplo 4A.

- d) 770 mg de (1) foram adicionados a 412 mg de PCl_3 em uma mistura de 30 ml de tolueno e 20 ml de THF a -30°C . Foram adicionados 800 mg de NEt_3 em 20 ml de tolueno a -30°C . Agitou-se por 60 horas. Foram adicionados 363 mg de (A) e 700 mg de NEt_3 em 10 ml de THF. O produto foi isolado através de filtração.
- e) 650 mg de NEt_3 em 5 ml de THF foram adicionados a 412 mg de PCl_3 e 769 mg de (1) em 15 ml de THF a -30°C durante um período de dez minutos. Foram adicionados 3 ml de THF e a pasta foi resfriada em um congelador a -30°C . Foram adicionados 363 mg de (A) e 650 mg de NEt_3 , resultando em gel. Foram adicionados 15 ml de THF e a solução foi filtrada. Os sólidos foram lavados com H_2O quente e, em seguida, com acetona, CH_3CN e THF.
- f) 650 mg de NEt_3 em 15 ml de THF foram resfriados a -30°C e adicionados a 412 mg de PCl_3 e 769 mg de (1) em 20 ml de THF a -30°C . A pasta foi resfriada após a adição. Foram adicionados 363 mg de (A) e 650 mg de NEt_3 . A solução foi filtrada e os sólidos foram lavados com THF. O polímero foi solúvel em THF.
- g) 412 mg de PCl_3 e 769 mg de (1) em 20 ml de tolueno e 20 ml de THF foram resfriados a -30°C em um congelador. Foram adicionados 800 mg de NEt_3 em 20 ml de tolueno e a mistura foi resfriada a -30°C . Foram adicionados 790 mg de (E) e 700 mg de NEt_3 . A mistura foi filtrada, lavada com THF e o produto foi recuperado através de remoção do solvente.
- h) 1,679g de (1) foram dissolvidos em 17g de tolueno. Foram adicionados 900 mg de PCl_3 . 5g de $\text{N}(\text{nBu})_3$ em 8,7g de tolueno foram resfriados a -30°C e adicionados à mistura. 1,727g de (E), 2,6g de $\text{N}(\text{nBu})_3$ e 20 ml de tolueno foram adicionados e a mistura foi agitada. O produto foi isolado através de adição de CH_3CN , filtração e lavagem com CH_3CN .

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA, caracterizada pelo fato de que compreende unidades de repetição derivadas de (a) um composto de carbonila, (b) um monômero e (c) fosforocloridito;

5 em que o dito composto de carbonila possui a fórmula selecionada a partir do grupo que consiste de $(R^1O_2C)_m(OH)-Ar^1-(OH)(CO_2R^1)_m$, $(R^1O_2C)_m(OH)-Ar^2-A^2-Ar^2-(OH)(CO_2R^1)_m$, $(R^1O_2C)_m-Ar^2-Ar^2-(CO_2R^1)_m$ e combinações de dois ou mais destes;

10 em que o dito monômero é selecionado a partir do grupo que consiste de álcoois poli-hídricos, aminas e suas combinações;

em que o dito fosforocloridito possui a fórmula selecionada a partir do grupo que consiste de $CIP(O-Ar^2-R^2)_2$ e os grupos Ar^2 em $CIP(O-Ar^2-R^2)_2$ não são ligados entre si, são ligados diretamente entre si ou ligados entre si através do grupo A^2 ;

15 em que cada Ar^1 é selecionado a partir do grupo que consiste de grupo C_6 a C_{40} feníleno, grupo C_{12} a C_{40} bifeníleno, grupo C_{10} a C_{40} naftíleno, grupo C_{20} a C_{40} binaftíleno e combinações de dois ou mais destes;

20 em que cada Ar^2 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de grupo C_6 a C_{40} feníleno, grupo C_{10} a C_{40} naftíleno e suas combinações;

em que A^2 é selecionado a partir do grupo que consiste de - $C(R^1)(R^1)-$, $-O-$, $-N(R^1)-$, $-S-$, $-S(O)_2-$, $-S(O)-$ e combinações de dois ou mais destes;

25 em que cada R^1 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de hidrogênio, grupo C_1 a C_{12} alquila ou cicloalquila, grupo C_6 a C_{20} arila e combinações de dois ou mais destes;

em que cada R^2 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de hidrogênio, grupo C_1 a C_{12} alquila ou cicloalquila, acetal,

cetal, $-OR^3$, $-CO_2R^3$, grupo C₆ a C₂₀ arila, F, Cl, $-NO_2$, $-SO_3R^3$, $-CN$, peraloalquila, $-S(O)R^3$, $-S(O)_2R^3$, $-CHO$, $-C(O)R^3$, éter cíclico, $-A^1Z$ e combinações de dois ou mais destes;

em que A¹ é um grupo C₁ a C₁₂ alquíleno;

5 em que Z é selecionado a partir do grupo que consiste de $-CO_2R^3$, $-CHO$, $-C(O)R^3$, $-C(O)SR^3$, $-SR^3$, $-C(O)N(R^1)R^1$, $-OC(O)R^3$, $-OC(O)OR^3$, $-N=C(R^1)R^1$, $-C(R^1)=NR^1$, $-C(R^1)=N-O-R^1$, $-P(O)(OR^3)(OR^3)$, $-S(O)_2R^3$, $-S(O)R^3$, $-C(O)OC(O)R^3$, $-NR^3CO_2R^3$, $-NR^3C(O)N(R^1)R^1$, F, Cl, $-NO_2$, $-SO_3R^3$, $-CN$ e combinações de dois ou mais destes;

10 em que cada R³ é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de grupo C₁ a C₁₂ alquila ou cicloalquila, grupo C₆ a C₂₀ arila e suas combinações; e

em que cada m é independentemente um número na faixa de 1 a 2.

15 2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que R² em CIP(O-Ar²-R²)₂ é orto para o oxigênio ligado ao fósforo.

20 3. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o dito álcool poli-hídrico possui fórmula selecionada a partir do grupo que consiste de (HO)_m-A¹-(OH)_m, (HO)_m-Ar²-A¹-Ar²-(OH)_m, (HO)_m-Ar²-(O)-A¹-(O)-Ar²-(OH)_m, (HO)_m-(A¹-O)_p-A¹-(OH)_m, (HO-A¹)_m-(OH)-Ar¹-(OH)(A¹-OH)_m, (HO-A¹)_m(OH)-Ar²-A²-Ar²-(OH)(A¹-OH)_m, (HO-A¹)_m(OH)-Ar²-Ar²-(OH)(A¹-OH)_m, (HO)_m-Ar²-(O-A¹)_p-O-Ar²-(OH)_m, (OH)_m-Ar²-Ar²-(OH)_m, (OH)_m-Ar²-A²-Ar²-(OH)_m, (HO)_m-Ar²-A¹-C(O)-O-A¹-O-C(O)-A¹-Ar²-25 (OH)_m, (OH)-Ar¹-(OH) e combinações de dois ou mais destes;

em que Ar¹, Ar², A² e m são os mesmos descritos na reivindicação 1;

em que cada A¹ é independentemente um grupo C₁ a C₁₂

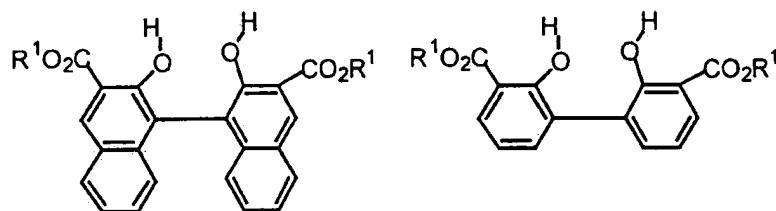
alquíleno; e

em que cada p é independentemente um número na faixa de 1 a 10.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, 5 caracterizada pelo fato de que o dito álcool poli-hídrico é selecionado a partir do grupo que consiste de 1,3-propanodiol, tetra(etileno glicol), 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 2,6-dihidroxinaftaleno, hexa(etileno glicol) e combinações de dois ou mais destes.

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, 10 caracterizada pelo fato de que o dito monômero é uma amina selecionada a partir do grupo que consiste de 1,6-hexadiamina, N,N'-dimetilhexanodiamina, 1,4-butanodiamina e combinações de dois ou mais destes.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 1, 15 caracterizada pelo fato de que o dito composto de carbonila é selecionado a partir do grupo que consiste de:



e suas combinações; e cada R¹ é o mesmo descrito na reivindicação 1.

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, 20 caracterizada pelo fato de que o dito composto de carbonila é selecionado a partir do grupo que consiste de 2,2'-dihidroxil-1,1'-binaftaleno-3,3'-dicarboxilato de dialquila, 2,2'-dihidroxil-1,1'-bifenil-3,3'-dicarboxilato de dialquila, ácido 2,2'-dihidróxi-bifenil-3,3'-dicarboxílico, ácido 2,2'-dihidróxi-1,1'-binaftil-3,3'-dicarboxílico e combinações de dois ou mais destes.

8. COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA, caracterizada pelo fato de

que compreende unidades de repetição derivadas de (1) tricloreto de fósforo, $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OAr}^3)$ ou ambos, (2) álcool poli-hídrico e (3) um diol aromático.

9. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que o dito álcool poli-hídrico é selecionado a partir 5 do grupo que consiste de:

(a) $(\text{R}^4)(\text{HO})_m\text{-Ar}^2\text{-A}^1\text{-Ar}^2\text{-(OH)}_m(\text{R}^4)$, $(\text{R}^4)(\text{HO})_m\text{-Ar}^2\text{-(O-A}^1\text{)}_p\text{-O-Ar}^2\text{-(OH)}_m(\text{R}^4)$, $(\text{R}^4)(\text{OH})_m\text{-Ar}^2\text{-Ar}^2\text{-(OH)}_m(\text{R}^4)$, $(\text{R}^4)(\text{OH})_m\text{-Ar}^2\text{-A}^2\text{-Ar}^2\text{-(OH)}_m(\text{R}^4)$, $(\text{R}^4)(\text{HO})_m\text{-Ar}^2\text{-A}^1\text{-C(O)-O-A}^1\text{-O-C(O)-A}^1\text{-Ar}^2\text{-(OH)}_m(\text{R}^4)$, $(\text{R}^4)(\text{OH})_m\text{-Ar}^1\text{-(OH)}_m(\text{R}^4)$ e combinações de dois ou mais destes;

10 em que cada Ar^1 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de grupo feníleno, grupo bifeníleno, grupo naftíleno, grupo binaftíleno e combinações de dois ou mais destes;

em que cada Ar^2 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de grupo feníleno, grupo naftíleno e suas combinações;

15 em que cada A^1 é independentemente um grupo C_1 a C_{12} alquíleno;

em que cada A^2 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de $-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^1)\text{-}$, $-\text{O-}$, $-\text{N}(\text{R}^1)\text{-}$, $-\text{S-}$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{-}$, $-\text{S}(\text{O})\text{-}$ e combinações de dois ou mais destes;

20 em que cada R^1 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de hidrogênio, grupo C_1 a C_{12} alquila ou cicloalquila, grupo C_6 a C_{20} arila e combinações de dois ou mais destes;

em que cada R^4 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de hidrogênio, um grupo C_1 a C_{12} alquila ou cicloalquila, 25 acetal, cetal, $-\text{OR}^3$, $-\text{CO}_2\text{R}^3$, grupo C_6 a C_{20} arila, $-\text{SiR}^3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{R}^3$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}^3$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^3$, $-\text{CHO}$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^3$, F , Cl , $-\text{CN}$, peraloalquila, $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^3)(\text{R}^3)$, $-\text{A}^1\text{Z}$ e combinações de dois ou mais destes;

em que Z é selecionado a partir do grupo que consiste de $-\text{CO}_2\text{R}^3$,

-CHO, -C(O)R³, -C(O)SR³, -SR³, -C(O)N(R¹)R¹, -OC(O)R³, -OC(O)OR³, -N=C(R¹)R¹, -C(R¹)=NR¹, -C(R¹)=N-O-R¹, -P(O)(OR³)(OR³), -S(O)₂R³, -S(O)R³, -C(O)OC(O)R³, -NR³CO₂R³, -NR³C(O)N(R¹)R¹, F, Cl, -NO₂, -SO₃R³, -CN e combinações de dois ou mais destes.

5 em que cada R³ é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de grupo C₁ a C₁₂ alquila ou cicloalquila, grupo C₁ a C₂₀ arila e suas combinações;

em que cada m é independentemente um número na faixa de 1 a 2; e

10 em que cada p é independentemente um número na faixa de 1 a 10; ou

(b) grupo que consiste de (OH)_m-Ar¹-R⁴-R⁴-Ar¹(OH)_m e (OH)_mAr¹-R⁴-A¹-R⁴-Ar¹(OH)_m;

15 em que cada Ar¹ é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de grupo feníleno, grupo bifeníleno, grupo naftíleno, grupo binaftíleno e combinações de dois ou mais destes;

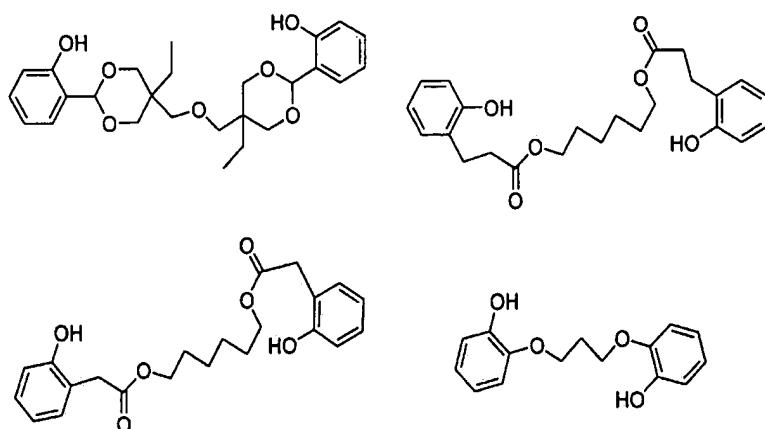
em que cada A¹ é independentemente um grupo C₁ a C₁₂ alquíleno; e

20 em que cada R⁴ é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de grupo C₁ a C₁₂ alquila ou cicloalquila, acetal, cetal, -OR³, -CO₂R³, grupo C₆ a C₂₀ arila, -SiR³, -SO₃R³, -S(O)R³, -S(O)₂R³, peraloalquila, -C(O)N(R³)(R³), -A¹CO₂R³, -A¹OR³ e combinações de dois ou mais destes.

25 10. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que a localização dos grupos OH do dito álcool polihídrico é colocada de tal forma que, quando o dito álcool polihídrico é colocado em contato com PCl₃, os fosfitos monodentados não são predominantemente produzidos.

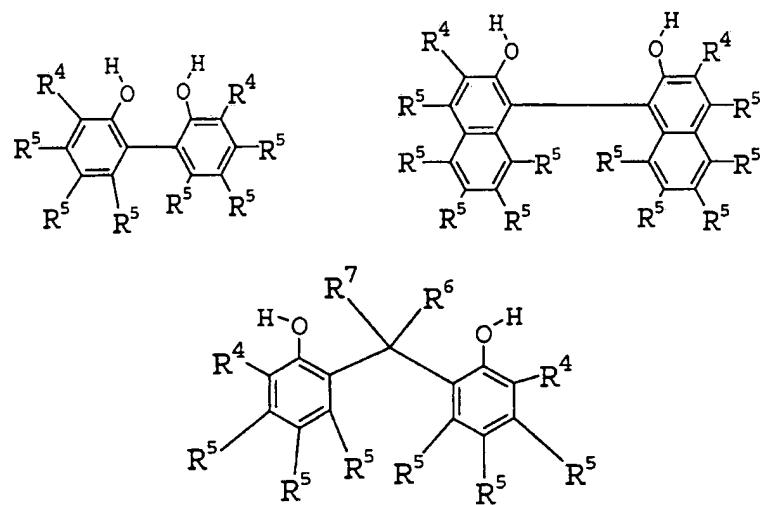
11. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 8,

caracterizada pelo fato de que o dito álcool poli-hídrico é selecionado a partir do grupo que consiste de: 6,6'-dihidróxi-4,4,4',7,7,7'-hexametil bis-2,2'-espirocroman, 2,2'-dialilbisfenol A, bisfenol A, 4,4'-(1-metiletilideno)bis(2-(1-metilpropil)fenol), 4,4'-tiofenol, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, 4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol), bis(4-hidróxi-3-metilfenil)sulfeto, 2,2'-dis(4-hidróxi-3-metilfenil)propano, 4,4'-etilidenobis(2,5-dimetilfenol), 4,4'-propilidenobis(2,5-dimetilfenol), 4,4'-benzilidenobis(2,5-dimetilfenol), 4,4'-etilidenobis(2-isopropil-5-metilfenol);



e combinações de dois ou mais destes.

10 12. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que o dito diol aromático possui a fórmula selecionada a partir do grupo que consiste de:



e combinações de dois ou mais destes;

em que cada R^4 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de hidrogênio, grupo C₁ a C₁₂ alquila ou cicloalquila, acetal, cetal, -OR³, -CO₂R³, grupo C₆ a C₂₀ arila, -SiR³, -NO₂, -SO₃R³, -S(O)R³, -S(O)₂R³, -CHO, -C(O)R³, -F, -Cl, -CN, -CF₃, -C(O)N(R³)(R³), -A¹Z e 5 combinações de dois ou mais destes;

em que Z é selecionado a partir do grupo que consiste de -CO₂R³, -CHO, -C(O)R³, -C(O)SR³, -SR³, -C(O)NR¹R¹, -OC(O)R³, -OC(O)OR³, -N=CR¹R¹, -C(R¹)=NR¹, -C(R¹)=N-O-R¹, -P(O)(OR³)(OR³), -S(O)₂R³, -S(O)R³, -C(O)OC(O)R³, -NR³CO₂R³, -NR³C(O)NR¹R¹, F, Cl, -NO₂, -SO₃R³, -CN e 10 combinações de dois ou mais destes;

em que cada R^3 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de grupo C₁ a C₁₂ alquila ou cicloalquila, grupo C₆ a C₂₀ arila e combinações de dois ou mais destes;

em que cada R^5 é selecionado independentemente a partir do 15 grupo que consiste de H, F, Cl, C₁ a C₁₂ alquila, C₁ a C₁₂ cicloalquila, C₆ a C₂₀ arila, -OR³, -CO₂R³, -C(O)R³, -CHO, -CN, -CF₃ e combinações de dois ou mais destes;

em que cada R^6 é selecionado independentemente a partir do 20 grupo que consiste de H, C₁ a C₁₂ alquila, C₁ a C₁₂ cicloalquila, C₆ a C₂₀ arila ou combinações de dois ou mais destes; e

em que cada R^7 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de H, C₁ a C₁₂ alquila, C₁ a C₁₂ cicloalquila, C₆ a C₂₀ arila e combinações de dois ou mais destes.

13. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 25 12, caracterizada pelo fato de que compreende adicionalmente pelo menos um metal do Grupo VIII selecionado a partir do grupo que consiste de níquel, paládio, cobalto e combinações de dois ou mais destes.

14. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 13,

caracterizada pelo fato de que compreende adicionalmente pelo menos um ácido de Lewis que é um composto inorgânico ou composto organometálico em que o elemento do dito composto inorgânico ou composto organometálico é selecionado a partir do grupo que consiste de escândio, titânio, vanádio, cromo, 5 manganês, ferro, cobalto, cobre, zinco, boro, alumínio, ítrio, zircônio, nióbio, molibdênio, cádmio, rênio, estanho e combinações de dois ou mais destes.

15. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o dito ácido de Lewis é selecionado a partir do grupo que consiste de cloreto de zinco, cloreto de cádmio, cloreto de ferro, 10 trifenilboro, $(C_6H_5)_3SnX$ e combinações de dois ou mais destes; e X é selecionado a partir do grupo que consiste de CF_3SO_3 , $CH_3C_6H_3SO_3$, $(C_6H_3)_3BCN$ e combinações de dois ou mais destes.

16. PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO, caracterizado pelo fato de que compreende (a) contato de um composto de 15 carbonila com um monômero para produzir um intermediário; e (b) contato do dito intermediário com um fosforocloridito;

em que o dito composto de carbonila possui a fórmula selecionada a partir do grupo que consiste de $(R^1O_2C)_m(OH)-Ar^1-(OH)(CO_2R^1)_m$, $(R^1O_2C)_m(OH)-Ar^2-A^2-Ar^2-(OH)(CO_2R^1)_m$, $(R^1O_2C)_m-Ar^2-Ar^2-$, 20 $(CO_2R^1)_m$ e combinações de dois ou mais destes;

em que o dito monômero é selecionado a partir do grupo que consiste de álcoois poli-hídricos, aminas e suas combinações;

em que o dito fosforocloridito possui a fórmula selecionada a partir do grupo que consiste de $CIP(O-Ar^2-R^2)_2$ e os grupos Ar^2 em $CIP(O-Ar_2-R_2)_2$ 25 não são ligados entre si, são ligados diretamente entre si ou ligados entre si através do grupo A^2 ;

em que cada Ar^1 é selecionado a partir do grupo que consiste de grupo feníleno, grupo bifeníleno, grupo naftíleno, grupo binaftíleno e

combinações de dois ou mais destes;

em que cada Ar^2 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de grupo fenileno, grupo naftileno e suas combinações;

em que A^2 é selecionado a partir do grupo que consiste de -

5 $\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^1)-$, $-\text{O}-$, $-\text{N}(\text{R}^1)-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}(\text{O})_2-$, $-\text{S}(\text{O})-$ e combinações de dois ou mais destes;

em que cada R^1 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de hidrogênio, grupo C_1 a C_{12} alquila ou cicloalquila, grupo C_6 a C_{20} arila e combinações de dois ou mais destes;

10 em que cada R^2 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de hidrogênio, grupo C_1 a C_{12} alquila ou cicloalquila, acetal, cetal, $-\text{OR}^3$, $-\text{CO}_2\text{R}^3$, grupo C_6 a C_{20} arila, F, Cl, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{R}^3$, $-\text{CN}$, peraloalquila, $-\text{S}(\text{O})\text{R}^3$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^3$, $-\text{CHO}$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^3$, éter cíclico, $-\text{A}^1\text{Z}$ e combinações de dois ou mais destes;

15 em que Z é selecionado a partir do grupo que consiste de $-\text{CO}_2\text{R}^3$, $-\text{CHO}$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^3$, $-\text{C}(\text{O})\text{SR}^3$, $-\text{SR}^3$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^1$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$, $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{N}=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^1$, $-\text{C}(\text{R}^1)=\text{NR}^1$, $-\text{C}(\text{R}^1)=\text{N}-\text{O}-\text{R}^1$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^3)(\text{OR}^3)$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^3$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}^3$, $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$, $-\text{NR}^3\text{CO}_2\text{R}^3$, $-\text{NR}^3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^1)\text{R}^1$, F, Cl, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{R}^3$, $-\text{CN}$ e combinações de dois ou mais destes.

20 em que A^1 é um grupo C_1 a C_{12} alquíleno;

em que cada R^3 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de grupo C_1 a C_{12} alquila ou cicloalquila, grupo C_6 a C_{20} arila e suas combinações; e

em que cada m é independentemente um número na faixa de 1 a

25 2.

17. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que R^2 em $\text{CIP}(\text{O}-\text{Ar}^2-\text{R}^2)_2$ é orto para o oxigênio ligado a fósforo.

18. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o dito álcool poli-hídrico possui fórmula selecionada a partir do grupo que consiste de $(HO)_m-A^1-(OH)_m$, $(HO)_m-Ar^2-A^1-Ar^2-(OH)_m$, $(HO)_m-Ar^2-(O)-A^1-(O)-Ar^2-(OH)_m$, $(HO)_m-(A^1-O)_p-A^1-(OH)_m$, $(HO-A^1)_m-(OH)-Ar^1-(OH)(A^1-OH)_m$, $(HO-A^1)_m(OH)-Ar^2-A^2-Ar^2-(OH)(A^1-OH)_m$, $(HO-A^1)_m(OH)-Ar^2-Ar^2-(OH)(A^1-OH)_m$, $(HO)_m-Ar^2-(O-A^1)_p-O-Ar^2-(OH)_m$, $(OH)_m-Ar^2-Ar^2-(OH)_m$, $(OH)_m-Ar^2-A^2-Ar^2-(OH)_m$, $(HO)_m-Ar^2-A^1-C(O)-O-A^1-O-C(O)-A^1-Ar^2-(OH)_m$, $(OH)-Ar^1-(OH)$ e combinações de dois ou mais destes;

em que A^1 , Ar^2 , A^2 e m são os mesmos descritos na reivindicação

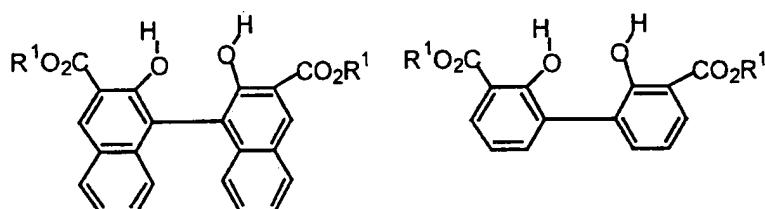
10 22;

em que cada A^1 é independentemente um grupo C₁ a C₁₂ alquíleno; e em que cada p é independentemente um número na faixa de 1 a 10.

19. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o dito álcool poli-hídrico é selecionado a partir do 15 grupo que consiste de 1,3-propanodiol, tetra(etileno glicol), 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 2,6-dihidroxinaftaleno, hexa(etileno glicol) e combinações de dois ou mais destes.

20. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o dito monômero é a dita amina selecionada a partir 20 do grupo que consiste de 1,6-hexadiamina, N,N'-dimetilhexanodiamina, 1,4-butanodiamina e combinações de dois ou mais destes.

21. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o dito composto de carbonila é selecionado a partir do grupo que consiste de:



e suas combinações; e cada R¹ é o mesmo descrito na reivindicação 16.

22. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o dito composto de carbonila é selecionado a 5 partir do grupo que consiste de 2,2'-dihidroxil-1,1'-binaftaleno-3,3'-dicarboxilato de dialquila, 2,2'-dihidroxil-1,1'-bifenil-3,3'-dicarboxilato de dialquila, ácido 2,2'-dihidróxi-bifenil-3,3'-dicarboxílico, ácido 2,2'-dihidróxi-1,1'-binaftil-3,3'-dicarboxílico e combinações de dois ou mais destes.

23. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 16 a 10 22, caracterizado pelo fato de que o dito contato na etapa (a) é conduzido sob temperatura na faixa de 100°C a 450°C; o dito contato na etapa (b) é conduzido sob temperatura na faixa de -50°C a 150°C; e a razão entre o dito fosforocloridito e o grupo álcool do dito intermediário está na faixa de 10:1 a 0,5:1.

15 24. PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO, caracterizado pelo fato de que compreende (a) contato de PCl₃, Cl₂P(OAr³) ou ambos com um álcool poli-hídrico, para produzir um polímero contendo fósforo e (b) contato do dito polímero contendo fósforo com um diol aromático.

25. PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO, 20 caracterizado pelo fato de que compreende (a) contato de um N,N-dialquil diclorofosforamidita com um álcool poli-hídrico para a produção de uma fosforamidita polimérica; (b) contato da dita fosforamidita polimérica com um ácido para produzir um polímero contendo fósforo; e (c) contato do dito polímero contendo fósforo com um diol aromático.

25 26. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que o dito álcool poli-hídrico é selecionado a partir de:

(a) grupo que consiste de (R⁴)(HO)_m-Ar²-A¹-Ar²-(OH)_m(R⁴),

$(R^4)(HO)_m-Ar^2-(O-A^1)_p-O-Ar^2-(OH)_m(R^4)$, $(R^4)(OH)_m-Ar^2-Ar^2-(OH)_m(R^4)$,

$(R^4)(OH)_m-Ar^2-A^2-Ar^2-(OH)_m(R^4)$, $(R^4)(HO)_m-Ar^2-A^1-C(O)-O-A^1-O-C(O)-A^1-Ar^2-$

$(OH)_m(R^4)$, $(R^4)(OH)_m-Ar^1-(OH)_m(R^4)$ e combinações de dois ou mais destes;

em que cada Ar^1 é selecionado independentemente a partir do

5 grupo que consiste de grupo C_6 a C_{40} feníleno, grupo C_{12} a C_{40} bifeníleno,

grupo C_{10} a C_{40} naftíleno, grupo C_{20} a C_{40} binaftíleno e combinações de dois ou

mais destes;

em que cada Ar^2 é selecionado independentemente a partir do

grupo que consiste de grupo C_6 a C_{40} feníleno, grupo C_{10} a C_{40} naftíleno e suas

10 combinações;

em que cada A^1 é independentemente um grupo C_1 a C_{12}

alquíleno;

em que cada A^2 é selecionado independentemente a partir do

grupo que consiste de $-C(R^1)(R^1)-$, $-O-$, $-N(R^1)-$, $-S-$, $-S(O)_2-$, $-S(O)-$ e

15 combinações de dois ou mais destes;

em que cada R^1 é selecionado independentemente a partir do

grupo que consiste de hidrogênio, grupo C_1 a C_{12} alquila ou cicloalquila, grupo

C_6 a C_{20} arila e combinações de dois ou mais destes;

em que cada R^4 é selecionado independentemente a partir do

20 grupo que consiste de hidrogênio, um grupo C_1 a C_{12} alquila ou cicloalquila,

acetal, cetal, $-OR^3$, $-CO_2R^3$, grupo C_1 a C_{20} arila, $-SiR^3$, $-NO_2$, $-SO_3R^3$, $-S(O)R^3$,

$-S(O)_2R^3$, $-CHO$, $-C(O)R^3$, F , Cl , $-CN$, peraloalquila, $-C(O)N(R^3)(R^3)$, $-A^1Z$ e

combinações de dois ou mais destes;

em que Z é selecionado a partir do grupo que consiste de $-CO_2R^3$,

25 $-CHO$, $-C(O)R^3$, $-C(O)SR^3$, $-SR^3$, $-C(O)NR^1R^1$, $-OC(O)R^3$, $-OC(O)OR^3$, $-$

$N=C(R^1)R^1$, $-C(R^1)=NR^1$, $-C(R^1)=N-O-R^1$, $-P(O)(OR^3)(OR^3)$, $-S(O)_2R^3$, $-S(O)R^3$, $-$

$C(O)OC(O)R^3$, $-NR^3CO_2R^3$, $-NR^3C(O)N(R^1)R^1$, F , Cl , $-NO_2$, $-SO_3R^3$, $-CN$ e

combinações de dois ou mais destes;

em que cada R^3 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de grupo C₁ a C₁₂ alquila ou cicloalquila, grupo C₆ a C₂₀ arila e suas combinações;

em que cada m é independentemente um número na faixa de 1 a

5 2; e

em que cada p é independentemente um número na faixa de 1 a 10; ou

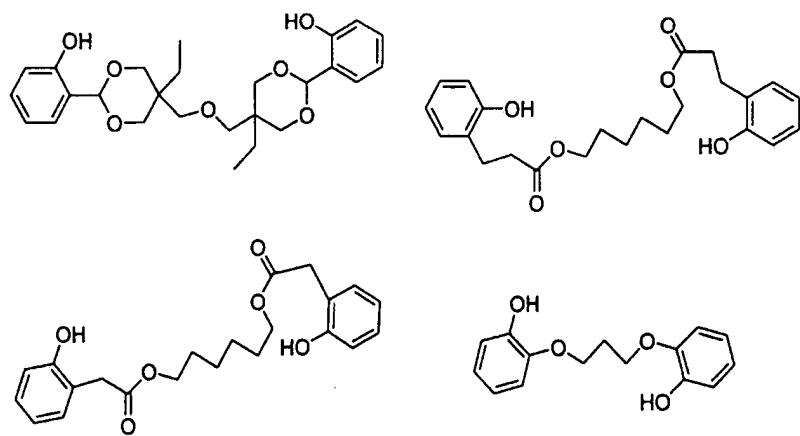
(b) grupo que consiste de $(OH)_m-Ar^1-R^4-R^4-Ar^1(OH)_m$ e $(OH)_mAr^1-R^4-Ar^1-R^4-Ar^1(OH)_m$;

10 em que Ar¹ e A¹ são os mesmos descritos na reivindicação 9; e

em que cada R⁴ é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de grupo C₁ a C₁₂ alquila ou cicloalquila, acetal, cetal, -OR³, -CO₂R³, grupo C₁ a C₂₀ arila, -SiR³, -SO₃R³, -S(O)R³, -S(O)₂R³, peraloalquila, -C(O)N(R³)(R³), -A¹CO₂R³, -A¹OR³ e combinações de dois ou mais destes.

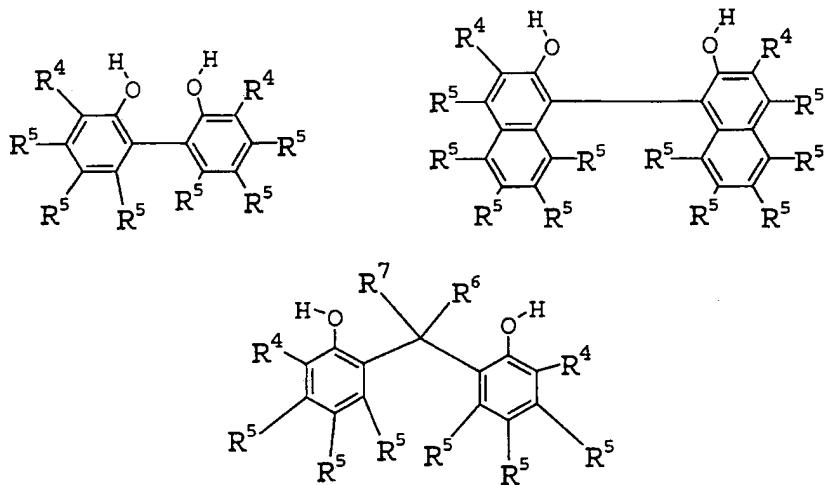
15 27. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que a localização dos grupos OH do dito álcool poli-hídrico é colocada de tal forma que, quando o dito álcool poli-hídrico for colocado em contato com PCl₃, fosfitos monodentados não são predominantemente produzidos.

20 28. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que o dito álcool poli-hídrico é selecionado a partir do grupo que consiste de 6,6'-dihidróxi-4,4,4',7,7,7'-hexametil bis-2,2'-espirocroman, 2,2'-dialilbisfenol A, bisfenol A, 4,4'-(1-metiletilideno)bis(2-(1-metilpropil)fenol), 4,4'-tiofenol, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, 4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol), bis(4-hidróxi-3-metilfenil)sulfeto, 2,2'-dis(4-hidróxi-3-metilfenil)propano, 4,4'-etilidenobis(2,5-dimetilfenol), 4,4'-propilidenobis(2,5-dimetilfenol), 4,4'-benzilidenobis(2,5-dimetilfenol), 4,4'-etilidenobis(2-isopropil-5-metilfenol);



e combinações de dois ou mais destes.

29. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que o dito diol aromático possui a fórmula selecionada a partir do grupo que consiste de:



5 e combinações de dois ou mais destes;

em que cada R^4 é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de hidrogênio, grupo C_1 a C_{12} alquila, grupo C_1 a C_{12} cicloalquila, acetal, cetal, $-OR^3$, $-CO_2R^3$, grupo C_1 a C_{20} arila, $-SiR^3$, $-NO_2$, $-SO_3R^3$, $-S(O)R^3$, $-S(O)_2R^3$, $-CHO$, $-C(O)R^3$, F, Cl, $-CN$, $-CF_3$, $-C(O)N(R^3)(R^3)$, -

10 A^1Z e combinações de dois ou mais destes;

em que Z é selecionado a partir do grupo que consiste de $-CO_2R^3$, $-CHO$, $-C(O)R^3$, $-C(O)SR^3$, $-SR^3$, $-C(O)NR^1R^1$, $-OC(O)R^3$, $-OC(O)OR^3$, $-N=CR^1R^1$, $-C(R^1)=NR^1$, $-C(R^1)=N-O-R^1$, $-P(O)(OR^3)(OR^3)$, $-S(O)_2R^3$, $-S(O)R^3$, -

C(O)OC(O)R³, -NR³CO₂R³, -NR³C(O)NR¹R¹, F, Cl, -NO₂, -SO₃R³, -CN ou combinações de dois ou mais destes;

em que cada R³ é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de grupo C₁ a C₁₂ alquila ou cicloalquila, grupo C₁ a C₂₀ arila e combinações de dois ou mais destes;

5 em que cada R⁵ é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de H, F, Cl, C₁ a C₁₂ alquila ou cicloalquila, C₆ a C₂₀ arila, -OR³, -CO₂R³, -C(O)R³, -CHO, -CN, -CF₃ ou combinações de dois ou mais destes;

10 em que cada R⁶ é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de H, C₁ a C₁₂ alquila ou cicloalquila, C₆ a C₂₀ arila e combinações de dois ou mais destes; e

15 em que cada R⁷ é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de H, C₁ a C₁₂ alquila ou cicloalquila, C₆ a C₂₀ arila ou combinações de dois ou mais destes.

30. PROCESSO PARA CONVERSÃO DE COMPOSTO ORGÂNICO, caracterizado pelo fato de que compreende um composto insaturado com um fluido que compreende cianeto de hidrogênio na presença de uma composição de catalisador conforme definido em qualquer das 20 reivindicações 13 a 15.

31. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 30, caracterizado pelo fato de que:

- o dito composto insaturado contém de dois a trinta átomos de carbono por molécula e é selecionado a partir da fórmula R⁸CH=CH-CH=CR⁹, 25 CH=CH-(CH₂)_x-R¹⁰, CH₃-(CH₂)_y-CH=CH-(CH₂)_x-R¹⁰ e combinações de dois ou mais destes;

- R⁸ e R⁹ são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de H, C₁ a C₃ alquila e suas combinações;

- R^{10} é selecionado a partir do grupo que consiste de H, CN, CO_2R^{11} , grupo perfluoroalquila contendo de 1 a 20 átomos e combinações de dois ou mais destes;

- y é um número inteiro de 0 a 12;

5 - x é um número inteiro de 0 a 12 se R^{10} for H, CO_2R^{11} ou perfluoroalquila;

- x é um número inteiro de 1 a 12 se R^{10} for CN; e

10 - R^{11} é selecionado a partir do grupo que consiste de grupo C_1 a C_{12} alquila ou cicloalquila, grupo C_6 a C_{20} arila e combinações de dois ou mais destes.

15 32. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 30, caracterizado pelo fato de que o dito composto insaturado é selecionado a partir do grupo que consiste de butadieno, 3-pentenonitrila, 4-pentenonitrila, 3-pentenoato de metila, 4-pentenoato de metila, 2-petenoato de metila e combinações de dois ou mais destes.

20 33. PROCESSO PARA CONVERSÃO DE COMPOSTO ORGÂNICO, caracterizado pelo fato de que compreende (a) contato de um composto diolefínico, na presença de uma composição de catalisador, com um fluido que compreende cianeto de hidrogênio, para produzir uma 2-alquil-3-monoalquenonitrila; e (b) contato da dita 2-alquil-3-monoalquenonitrila com a dita composição de catalisador, em que a dita composição de catalisador conforme definido em qualquer das reivindicações 13 a 15.

25 34. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de que o dito composto diolefínico é butadieno.

35. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de que o dito 2-alquil-3-monoalquenonitrila é 2-metil-3-butenonitrila.

36. PROCESSO PARA CONVERSÃO DE COMPOSTO

ORGÂNICO, caracterizado pelo fato de que compreende o contato de uma 2-alquil-3-monoalquenonitrila com uma composição de catalisador conforme definido em qualquer das reivindicações 13 a 15.

37. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 36,
5 caracterizado pelo fato de que o dito 2-alquil-3-monoalquenonitrila é 2-metil-3-butenonitrila.

RESUMO**“COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA
COMPOSIÇÃO E PROCESSO PARA CONVERSÃO DE COMPOSTO
ORGÂNICO”**

5 A presente invenção trata de uma composição polimérica, um processo de produção da composição e um processo de utilização da composição, por exemplo, em hidrocianação ou isomerização. A composição compreende unidades de repetição derivadas de (1) um composto de carbonila, um monômero e fosforocloridito; (2) tricloreto de fósforo, um álcool poli-hídrico e um diol aromático; ou (3) combinações de (1) e (2), em que o monômero pode ser um álcool poli-hídrico, uma amina e suas combinações. A composição pode compreender adicionalmente um metal do Grupo VIII e, opcionalmente, um ácido de Lewis. A composição pode ser produzida através de (1) contato de um composto de carbonila com o monômero, para produzir 10 um intermediário, e contato do intermediário com fosforocloridito; (2) contato de tricloreto de fósforo com um álcool poli-hídrico secundário sob condição suficiente para produzir um polímero contendo fósforo e contato do polímero contendo fósforo com um diol aromático; ou (3) contato de uma N,N-dialquil 15 diclorofosforamidita com um álcool poli-hídrico secundário para produzir um polímero de fosforamidita; contato do polímero fosforamidita com um ácido, tal como HCl, para produzir o polímero contendo fósforo, que é então colocado em contato com um diol aromático. A composição pode ser utilizada como catalisador, por exemplo, para conversão de um composto orgânico insaturado 20 em nitrila e isomerização da nitrila.