

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240822**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424173**

(22) Data zgłoszenia: **08.01.2018**

(51) Int.Cl.

C07F 5/02 (2006.01)

C07F 7/08 (2006.01)

B01J 23/46 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

(54)

Sposób sprzęgania olefin i winylometaloidów

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

15.07.2019 BUP 15/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

13.06.2022 WUP 24/22

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU, Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MONIKA LUDWICZAK, Przeźmierowo, PL
JĘDRZEJ WALKOWIAK, Poznań, PL
JAKUB SZYLING, Włocławek, PL
ADRIANA GARBICZ, Choszczno, PL
ADRIAN FRANCZYK, Kutno, PL
KINGA STEFANOWSKA, Myślibórz, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Barbara Urbańska-Łuczak

PL 240822 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nowy sposób sprzęgania olefin i winylometaloidów w zielonych mediach reakcyjnych: w atmosferze nadkrytycznego CO₂ (scCO₂) i poli(glikolu etylenowego) lub alkoksypoli(glikolu etylenowego), gdzie poli(glikol etylenowy) lub alkoksypoli(glikol etylenowy) immobilizują kompleks rutenu(II) katalizujący proces sprzęgania.

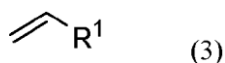
Procesy sprzęgania należą, obok procesów takich jak uwodornienie czy hydrosililowanie, do grupy reakcji katalitycznych, ale przebiegają według innego mechanizmu reakcji. Procesy sprzęgania polegają na reakcjach sprzęgania olefin z winylometaloidami (winylosilanami, winyloboranami, winylogermananami) lub winylometaloidów (winylosilanów, winyloboranów, winylogermananów) z winylometaloidami (winylosilanami, winyloboranami, winylogermananami), przy czym w przypadku sprzęgania winylometaloidu winylometaloidem w reakcji mogą brać udział dwa takie same winylometaloidy (homosprzęganie) lub dwa różne winylometaloidy (sprzęganie krzyżowe). Procesy te katalizowane są kompleksami metali przejściowych (rutenu, rodu, a także irydu, kobaltu, żelaza), zawierającymi ligandy jednokleszczowe i posiadającymi wiązanie Me-H lub Me-E, szczególnie Ru-H lub Ru-E (gdzie E=Si, B, Ge). Reakcje te zachodzą najczęściej w warunkach homogenicznych, w których to katalizator, substraty i produkty tworzą jednorodny roztwór ze stosowanym rozpuszczalnikiem organicznym. Układy homogeniczne cechują się często dużą aktywnością, ale także stwarzają trudności przy oddzieleniu katalizatora od produktów co najczęściej prowadzi do rozkładu katalizatora oraz zanieczyszczenie produktów śladami metali ciężkich. Utrata katalizatora po każdej przeprowadzonej reakcji wpływa niekorzystnie na ekonomię całego procesu poprzez wzrost kosztów. Jest to szczególnie odczuwalne w przypadku katalizatorów kompleksów metali przejściowych, ze względu na ich wysoką cenę. Immobilizacja kompleksów na nośniku ma na celu zachowanie ich aktywności katalitycznej na poziomie możliwie najbardziej zbliżonym do układu homogenicznego przy jednoczesnym nadaniu mu cech układu heterogenicznego (trwałość, łatwość oddzielania, wielokrotne wykorzystanie) co wpływa na obniżenie kosztów procesu sprzęgania. Stosowane podczas sprzęgania oraz na etapie izolacji produktów rozpuszczalniki organiczne stanowią zagrożenie dla środowiska naturalnego: gleby, wód, powietrza.

Heldebrant (D. J. Heldebrant, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5600–5601) przedstawił dwufazowy system do immobilizacji kompleksu rodu RhCl(PPh₃)₃ i prowadzenia reakcji uwodornienia styrenu. Układ składał się z mieszaniny poli(glikolu etylenowego) PEG-900 i nadkrytycznego CO₂, gdzie poli(glikol etylenowy) PEG-900 pełnił rolę czynnika immobilizującego kompleks rodu. Jak podkreśla autor nadkrytyczne CO₂ stosowano w celu obniżenia temperatury topnienia PEG do 40°C. Po zakończeniu reakcji produkty izolowano w dwuetapowym procesie: ekstrakcji z mieszaniny reakcyjnej w przepływie nadkrytycznego CO₂ do rozpuszczalnika organicznego (chlorku metylenu).

Rogalski (S. Rogalski, P. Żak, M. Miętkiewski, M. Dutkiewicz, R. Fiedorów, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, M. Śmiglak, T. J.S. Schubert, *Appl. Catal A: General*, **2012**, *445–446*, 261–268) immobilizował katalizatory rutenu (RuCl₃xH₂O, [C₅H₅Ru(CH₃CN)₃]⁺[PF₆]⁻, [RuCl₂(PPh₃)₃], [Ru(CO)Cl(H)(PPh₃)₃], Ru(CO)Cl(H)(PCy₃)₂) w cieczach jonowych, takich jak: [bmim][PF₆], [bmim][BF₄], [bmim][Tf₂N], [bmim][TfO], [bmim][HSO₄], [bmim][Cl], [trimim][MeSO₄], [NBu₃Me][MeSO₄], [PBu₄][Cl], [bpy][PF₆], [bpy][BF₄], [bpy][Cl] i zastosował w procesie homosprzęgania winylosilanów. Związanie katalizatorów w cieczy jonowej pozwoliło na przeprowadzenie do 12 cykli katalitycznych bez wyraźnej utraty aktywności katalizatora. Produkty oddzielono od cieczy jonowej, w której jednorodnie rozproszony jest katalizator, w procesie ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi, które nie są obojętne dla środowiska.

Celem wynalazku jest modernizacja procesu sprzęgania olefin poprzez opracowanie nowego układu reakcyjnego umożliwiającego całkowitą eliminację rozpuszczalników organicznych z procesu syntezy i izolacji produktów w szczególności z układów umożliwiających wielokrotne wykorzystanie tej samej porcji kompleksu rutenu(II), przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej aktywności katalitycznej tego kompleksu.

Istotą wynalazku jest sposób sprzęgania olefin o wzorze ogólnym 3 winylometaloidem o wzorze ogólnym 4



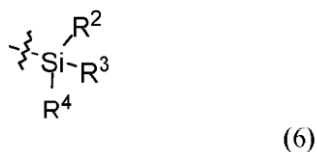
gdzie:

– R¹ oznacza:

- fenyl;

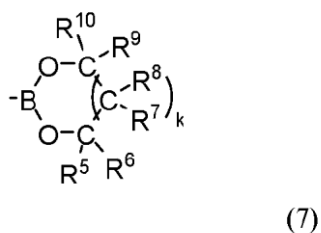
– E oznacza:

- grupę silylową o wzorze ogólnym 6,



w którym R², R³, R⁴ są równe lub różne i oznaczają metyl lub fenyl,

- grupę borylową o wzorze ogólnym 7,



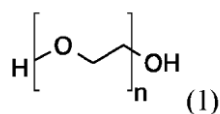
w którym:

– R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ są równe lub różne i oznaczają wodór lub metyl,

– k przyjmuje wartość 0 lub 1;

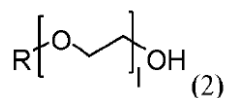
który polega na tym, że jest prowadzony w układzie zamkniętym, w atmosferze nadkrytycznego CO₂ i w obecności układu katalitycznego:

– poli(glikol etylenowy)/kompleks rutenu(II) (PEG-Ru), w którym kompleks rutenu(II) immobilizowany jest w poli(glikolu etylenowym) o wzorze ogólnym 1;



lub

– alkoksypoli(glikol etylenowy)/kompleks rutenu(II) (APEG-Ru), w którym kompleks rutenu immobilizowany jest w alkoksypoli(glikolu etylenowym) o wzorze ogólnym 2,



w których n i 1 oznaczają liczbę merów w polimerze i przyjmują wartości od 5 do 200, a R oznacza podstawnik alkilowy o wzorze C_mH_{2m+1} w którym to m przyjmuje wartości od 1 do 4; gdzie kompleks rutenu(II) (Ru) to:

– kompleks Ru zawierający ligandy jednokleszczowe i wiązanie Ru-H.

Korzystnie sposób jest prowadzony w obecności kompleksów rutenu(II) wybranych z grupy: Ru(CO)Cl(H)(PCy₃)₂, Ru(CO)Cl(H)(PPh₃)₃, Ru(CO)Cl(H)(PiPr₃)₂.

Korzystnym jest, gdy proces prowadzi się w układzie zamkniętym, w atmosferze nadkrytycznego CO₂: pod ciśnieniem 74 do 300 bar, korzystnie 85 do 150 bar i temperaturze nie niższej niż 32°C oraz gdy proces prowadzi się w temperaturze nie niższej niż temperatura topnienia poli(glikolu etylenowego) lub alkoksyl(glikolu etylenowego) i nie wyższej niż 200°C, korzystnie w 60–120°C.

Korzystnym jest również, gdy reakcje prowadzi się w obecności układu katalitycznego w ilości odpowiadającej zawartości od 0,2 do 5% mol rutenu w stosunku do użytego winylometaloidu o wzorze ogólnym 4 lub gdy reakcje prowadzi się w obecności układu katalitycznego w ilości od 0,5 do 2% mol rutenu w stosunku do użytego winylometaloidu o wzorze ogólnym 4.

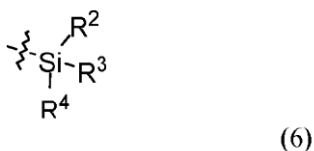
Korzystnym jest także, gdy sposób sprzęgania winylometaloidu o wzorze ogólnym 4 z winylometaloidem o wzorze ogólnym 5



gdzie:

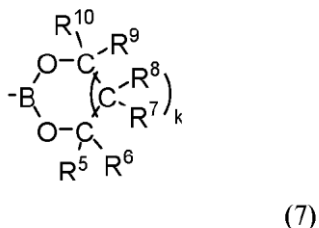
– E i E' mogą być równe lub różne i oznaczają:

- grupę sililową o wzorze ogólnym 6,



w którym R², R³, R⁴ są równe lub różne i oznaczają metyl lub fenyl,

- grupę borylową o wzorze ogólnym 7,



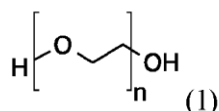
w którym

– R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ są równe lub różne i oznaczają wodór lub metyl,

– k przyjmuje wartość 0 lub 1;

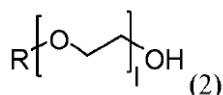
jest prowadzony w układzie zamkniętym, w atmosferze nadkrytycznego CO₂ i w obecności układu katalitycznego:

– poli(glikol etylenowy)/kompleks rutenu(II) (PEG-Ru), w którym kompleks rutenu(II) immobilizowany jest w poli(glikolu etylenowym) o wzorze ogólnym 1;



lub

– alkoksypoli(glikol etylenowy)/kompleks rutenu(II) (APEG-Ru), w którym kompleks rutenu immobilizowany jest w alkoksypoli(glikolu etylenowym) o wzorze ogólnym 2,



w których n i 1 oznaczają liczbę merów w polimerze i przyjmują wartości od 5 do 200, a R oznacza podstawnik alkilowy o wzorze $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ w którym to m przyjmuje wartości od 1 do 4; gdzie kompleks rutenu(II) (Ru) to:

– kompleks Ru zawierający ligandy jednokleszczowe i wiązanie Ru-H .

Ponadto korzystnym jest, gdy sposób jest prowadzony w obecności kompleksów rutenu(II) wybranych z grupy: $\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PCy}_3)_2$, $\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PiPr}_3)_2$. Oraz gdy proces prowadzi się w układzie zamkniętym, w atmosferze nadkrytycznego CO_2 : pod ciśnieniem 74 do 300 bar, korzystnie 85 do 150 bar i temperaturze nie niższej niż 32°C .

Zwłaszcza korzystnym jest, gdy proces prowadzi się w temperaturze nie niższej niż temperatura topnienia poli(glikolu etylenowego) lub alkoksypoli(glikolu etylenowego) i nie wyższej niż 200°C , korzystnie w $60\text{--}120^\circ\text{C}$.

Korzystnym jest, gdy reakcje prowadzi się w obecności układu katalitycznego w ilości odpowiadającej zawartości od 0,2 do 5% mol rutenu w stosunku do użytego winylometaloidu o wzorze ogólnym 4 lub gdy reakcje prowadzi się w obecności układu katalitycznego w ilości od 0,5 do 2% mol rutenu w stosunku do użytego winylometaloidu o wzorze ogólnym 4.

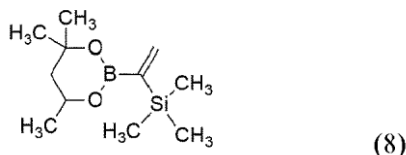
Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, które przedstawiają sposoby prowadzenia reakcji sprzężania w atmosferze nadkrytycznego CO_2 i w obecności immobilizowanego w poli(glikolu etylenowym) lub alkoksypoli(glikolu etylenowym) kompleksu rutenu(II), bez udziału rozpuszczalników organicznych. Przykłady nie wyczerpują wszystkich możliwych przypadków stosowania wynalazku.

Wstępnej identyfikacji produktów otrzymanych w przykładach 1–3 oraz obliczenia konwersji substratów dla każdej reakcji dokonano za pomocą analiz chromatografii gazowej (Varian 430 – GC) oraz chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem masowym (GC-MS, Varian 3300), wykonanych na próbkach pobranych z mieszaniny reakcyjnej. Strukturę otrzymanych związków potwierdzono przy użyciu technik: spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR, BRUKER ULTRASHIELD 300 MHz).

Przykład 1

0,250 g (2,50 mmol) trimetylowinylosilanu i 0,770 g (5,00 mmol) 4,4,6-trimetylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborinianu umieszczono w autoklawie ciśnieniowym wyposażonym w okna szafirowe o pojemności 10 mL wraz z katalizatorem $\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PCy}_3)_2$ w ilości 2% mol, 10 g PEG600 o wzorze ogólnym 1 oraz CO_2 pod ciśnieniem 150 bar. Proces prowadzono w układzie zamkniętym, w temperaturze 80°C . Po 12 godzinach układ schłodzono do 40°C . Nadmiar reagentów i produkty wyekstrahowano z układu katalitycznego w strumieniu nadkrytycznego CO_2 (ciśnienie 100 bar przez 20 minut) do schłodzonego w ciekłym azocie odbieralnika. Następnie odcięto dopływ CO_2 do reaktora i układ rozprężono. W reaktorze pozostał immobilizowany w PEG600 kompleks rutenu(II) $\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2$ do którego dodano kolejną porcję reagentów, wprowadzono dwutlenek węgla sprężając układ do 150 bar i proces powtórzono. Przeprowadzono 8 reakcji z wykorzystaniem tej samej porcji układu katalitycznego, a w każdej z reakcji konwersja trimetylowinylosilanu osiągnęła wysoką wartość. W Tabeli 1 podano uzyskaną konwersję trimetylowinylosilanu, selektywność reakcji i wydajność produktów (wzory 8 i 9) dla reakcji 1–8 z udziałem tej samej porcji układu katalitycznego.

Produktami była mieszanina 1-trimetylosililo-1-(4,4,6-trimetylo-1,3,2-dioksaborinan-2-yl)etenu o wzorze 8:

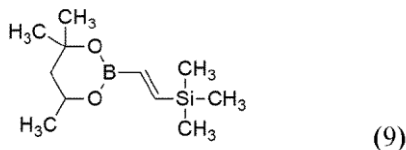


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 6,58 (d, $J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 1H); 6,22 (d, $J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 1H); 4,24 (dq, $J_{\text{HH}} = 11,7$; 6,2; 3,0 Hz, 1H); 1,79 (dd, $J_{\text{HH}} = 13,8$; 3,0 Hz, 1H); 1,51 (dd, $J_{\text{HH}} = 13,8$; 11,7 Hz, 1H); 1,32 (s, 3H); 1,31 (s, 3H); 1,29 (d, $J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz, 3H); 0,13 (s, 9H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ): 143,1; 70,7; 65,9; 45,9; 31,1; 24,8; -1.6.

MS (EI): m/z (rel. intensity – %): 211 (M^+ - 15)(38), 155(22), 127 (47), 83 (100), 73 (15), 59 (15), 55 (25).

oraz 1-trimetylosililo-2-(4,4,6-trimetylo-1,3,2-dioksaborinan-2-ylo)etenu o wzorze 9:



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7,01 (d, $J_{\text{HH}} = 21,6$ Hz, 1H); 6,18 (d, $J_{\text{HH}} = 21,6$ Hz, 1H); 4,24 (dq, $J_{\text{HH}} = 11,7$; 6,2; 3,0 Hz, 1H); 1,79 (dd, $J_{\text{HH}} = 13,8$; 3,0 Hz, 1H); 1,51 (dd, $J_{\text{HH}} = 13,8$; 11,7 Hz, 1H); 1,32 (s, 3H); 1,31 (s, 3H); 1,29 (d, $J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz, 3H); 0,07 (s, 9H).

^{13}C NMR (75,5 MHz, CDCl_3 , δ): 153,3; 70,7; 64,7; 45,9; 31,1; 28,0; 23,1; -1,6.

MS (EI): m/z (rel. intensity – %): 211 (M^+ -15) (24), 169 (55), 155 (53), 142 (18), 127 (86), 113 (46), 83 (100), 73 (48).

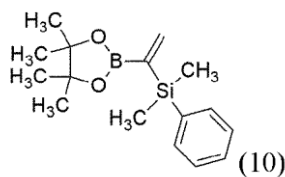
Tabela 1

Cykl	1	2	3	4	5	6	7	8
Konwersja trimetylowinylosilanu (%)	95	94	92	95	93	91	95	92
Selektywność(%)	86	85	84	86	80	79	82	84
Wydajność produktu o wzorze 8 (%)	82	80	77	82	74	72	78	77
Wydajność produktu o wzorze 9 (%)	13	14	15	13	19	19	17	15

Przykład 2

0,404 g (2,50 mmol) fenylodimetylowinylosilanu i 1,540 g (10,00 mmol) 4,4,5,5-tetrametylometylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborinianu umieszczono w autoklawie ciśnieniowym wyposażonym w okna szafirowe o pojemności 10 mL wraz z katalizatorem $\text{Ru}(\text{CO})\text{ClH}(\text{iPr}_3)_2$ w ilości 2% mol, 10 g MPEG2000 o wzorze ogólnym 2 oraz CO_2 pod ciśnieniem 150 bar. Proces prowadzono w układzie zamkniętym, w temperaturze 80°C . Po 12 godzinach układ schłodzono do 40°C . Nadmiar reagentów i produkty wyekstrahowano z układu katalitycznego w strumieniu nadkrytycznego CO_2 (ciśnienie 100 bar przez 20 minut) do schłodzonego w ciekłym azocie odbieralnika. Następnie odcięto dopływ CO_2 do reaktora i układ rozprężono. W reaktorze pozostał immobilizowany w MPEG2000 kompleks rutenu(II) $\text{Ru}(\text{CO})\text{ClH}(\text{PiPr}_3)_2$ do którego dodano kolejną porcję reagentów (0,404 g fenylodimetylowinylosilanu i 1,540 g 4,4,5,5-tetrametylometylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborinianu), wprowadzono dwutlenek węgla sprężając układ do 150 bar i proces powtórzono. W tabeli 2 podano uzyskaną konwersję fenylodimetylowinylosilanu, selektywność reakcji i wydajność produktów (wzory 10 i 11 dla reakcji 1–8 z udziałem tej samej porcji układu katalitycznego).

Produktami była mieszanina 1-fenylodimetylosililo-1-(4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)etenu o wzorze 10:

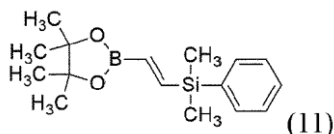


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ) 7,51-7,59 (m, 3H); 7,29-7,36 (m, 2H); 6,67 (d, $J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz, 1H); 6,20 (d, $J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz, 1H); 1,21 (s, 12H); 0,40 (s, 6H).

^{13}C NMR (CDCl_3) 145,1; 138,7; 134,1; 128,7; 127,5; 83,1; 24,8; -3,1.

MS (EI): m/z (rel. intensity – %): 288 (M^+) (2), 273 (7), 231 (4), 191 (29), 173 (9), 163 (20), 145 (19), 135 (31), 121 (12), 105 (12), 83 (100), 69 (12), 55 (24).

oraz 1-fenylodimetylosililo-2-(4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)etenu o wzorze 11:



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ) 7,53-7,50 (m, 2H); 7,38-7,32 (m, 3H); 7,21 (d, $J_{\text{HH}} = 21,9$ Hz, 1H); 6,3 (d, $J_{\text{HH}} = 21,9$ Hz, 1H); 1,27 (s, 12H); 0,36 (s, 6H).

^{13}C NMR: (75,4 MHz, CDCl_3 , δ) 155,3; 137,8; 133,9; 129,0; 127,8; 83,4; 24,8; -3,2.

MS (EI): m/z (rel. intensity – %): 273 ($\text{M}^+ - 15$) (8), 231 (49), 189 (34), 173 (10), 163 (15), 147 (17), 145 (39), 135 (70), 121 (33), 105 (15), 91 (12), 84 (100), 75 (13), 69 (50), 59 (15), 57 (12), 55 (16).

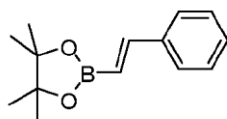
Tabela 2

Cykl	1	2	3	4	5	6	7	8
Konwersja trimetylowinylosilanu (%)	87	89	92	94	90	93	91	89
Selektywność (%)	80	85	86	84	78	79	80	84
Wydajność produktu o wzorze 10 (%)	70	76	79	79	70	73	73	75
Wydajność produktu o wzorze 11 (%)	17	13	13	15	20	20	18	14

Przykład 3

1,562 g (15 mmol) styrenu i 0,770 g (5,00 mmol) 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksoborolanu umieszczono w autoklawie ciśnieniowym wyposażonym w okna szafirowe o pojemności 10 mL wraz z katalizatorem $\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2$ w ilości 1% mol, 10 g PEG1500 o wzorze ogólnym 1 oraz CO_2 pod ciśnieniem 150 bar. Proces prowadzono w układzie zamkniętym, w temperaturze 100°C . Po 12 godzinach układ schłodzono do 40°C . Nadmiar reagentów i produkty wyekstrahowano z układu katalitycznego w strumieniu nadkrytycznego CO_2 (ciśnienie 140 bar przez 40 minut) do schłodzonego w ciekłym azocie odbieralnika. Następnie odcięto dopływ CO_2 do reaktora i układ rozprężono. W reaktorze pozostał immobilizowany w PEG 1500 kompleks rutenu(II) $\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2$ do którego dodano kolejną porcję reagentów (1,562 g styrenu i 0,770g 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksoborolanu), wprowadzono dwutlenek węgla sprężając układ do 150 bar i proces powtórzono. W Tabeli 2 podano uzyskaną konwersję 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksoborolanu, selektywność reakcji i wydajność produktu (wzór 12) dla reakcji 1–8 z udziałem tej samej porcji układu katalitycznego.

Produktem reakcji był (E)-4,4,5,5-tetrametyl-2-styryl-1,3,2-dioksoborolan (o wzorze 12):



(12)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.34 - 7.28 (m, 2H), 7.23 (d, $J_{\text{HH}} = 18.5$ Hz, 1H), 7.19 - 7.05 (m, 3H), 6.00 (d, $J_{\text{HH}} = 18.4$ Hz, 1H), 1.13 (s, 12H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ): 149.58, 137.51, 128.94, 128.61, 127.09, 83.36, 24.85.

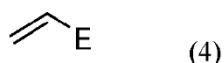
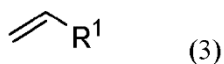
MS (EI): m/z (rel. intensity – %): 230(M^+) (33), 215(17), 187(6), 173(8), 157(10), 144(75), 129(100), 118(16), 105(32), 77(23).

Tabela 8

Reakcja w cyklu	1	2	3	4	5	6	7	8
Konwersja winyloboranu [%]	99	99	97	99	99	97	99	99
Selektywność [%]	99	99	99	99	99	99	99	99
Wydajność produktu o wzorze 12 [%]	98	98	96	98	98	96	98	98

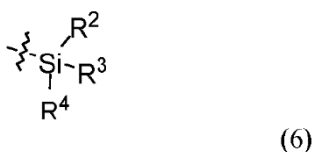
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób sprzęgania olefin o wzorze ogólnym 3 winylometaloidem o wzorze ogólnym 4

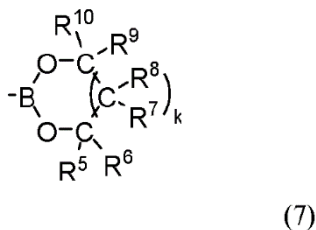


gdzie:

- R¹ oznacza:
- fenyl;
- E oznacza:
- grupę sililową o wzorze ogólnym 6,



- w którym R², R³, R⁴ są równe lub różne i oznaczają metyl lub fenyl,
- grupę borylową o wzorze ogólnym 7,

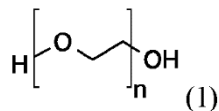


w którym:

- R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ są równe lub różne i oznaczają wodór lub metyl,
- k przyjmuje wartość 0 lub 1;

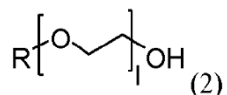
znamienny tym, że jest prowadzony w układzie zamkniętym, w atmosferze nadkrytycznego CO₂ i w obecności układu katalitycznego:

- poli(glikol etylenowy)/kompleks rutenu(II) (PEG-Ru), w którym kompleks rutenu(II) immobilizowany jest w poli(glikolu etylenowym) o wzorze ogólnym 1;



lub

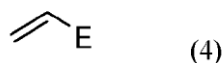
- alkoksypoli(glikol etylenowy)/kompleks rutenu(II) (APEG-Ru), w którym kompleks rutenu immobilizowany jest w alkoksypoli(glikolu etylenowym) o wzorze ogólnym 2,



w których n i 1 oznaczają liczbę merów w polimerze i przyjmują wartości od 5 do 200, a R oznacza podstawnik alkilowy o wzorze C_mH_{2m+1} w którym to m przyjmuje wartości od 1 do 4; gdzie kompleks rutenu(II) (Ru) to:

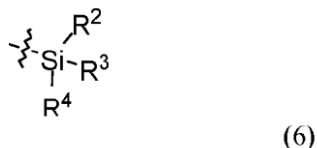
- kompleks Ru zawierający ligandy jednokleszczowe i wiązanie Ru-H.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jest prowadzony w obecności kompleksów rutenu(II) wybranych z grupy: Ru(CO)Cl(H)(PCy₃)₂, Ru(CO)Cl(H)(PPh₃)₃, Ru(CO)Cl(H)(PiPr₃)₂.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2 **znamienny tym**, że proces prowadzi się w układzie zamkniętym, w atmosferze nadkrytycznego CO₂: pod ciśnieniem 74 do 300 bar, korzystnie 85 do 150 bar i temperaturze nie niższej niż 32°C.
4. Sposób według zastrz. 3 **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze nie niższej niż temperatura topnienia poli(glikolu etylenowego) lub alkoksy(glikolu etylenowego) i nie wyższej niż 200°C, korzystnie w 60–120°C.
5. Sposób według zastrz. 3 albo 4 **znamienny tym**, że reakcje prowadzi się w obecności układu katalitycznego w ilości odpowiadającej zawartości od 0,2 do 5% mol rutenu w stosunku do użytego winylometaloidu o wzorze ogólnym 4.
6. Sposób według zastrz. 5 **znamienny tym**, że reakcje prowadzi się w obecności układu katalitycznego w ilości od 0,5 do 2% mol rutenu w stosunku do użytego winylometaloidu o wzorze ogólnym 4.
7. Sposób sprzęgania winylometaloidu o wzorze ogólnym 4 z winylometaloidem o wzorze ogólnym 5



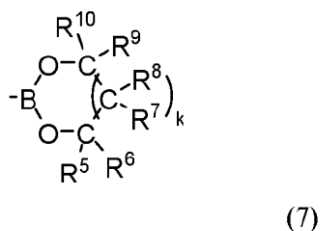
gdzie:

- E i E' mogą być równe lub różne i oznaczają
- grupę silylową o wzorze ogólnym 6,



w którym

- R², R³, R⁴ są równe lub różne i oznaczają metyl lub fenyl,
- grupę borylową o wzorze ogólnym 7,

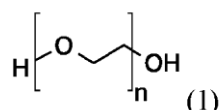


w którym

- R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ są równe lub różne i oznaczają wodór lub metyl,
- k przyjmuje wartość 0 lub 1;

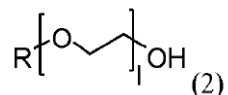
znamienny tym, że jest prowadzony w układzie zamkniętym, w atmosferze nadkrytycznego CO₂ i w obecności układu katalitycznego:

- poli(glikol etylenowy)/kompleks rutenu(II) (PEG-Ru), w którym kompleks rutenu(II) immobilizowany jest w poli(glikolu etylenowym) o wzorze ogólnym 1;



lub

- alkoksypoli(glikol etylenowy)/kompleks rutenu(II) (APEG-Ru), w którym kompleks rutenu immobilizowany jest w alkoksypoli(glikolu etylenowym) o wzorze ogólnym 2,



w których n i 1 oznaczają liczbę merów w polimerze i przyjmują wartości od 5 do 200, a R oznacza podstawnik alkilowy o wzorze $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ w którym to m przyjmuje wartości od 1 do 4; gdzie kompleks rutenu(II) (Ru) to:

- kompleks Ru zawierający ligandy jednokleszczowe i wiązanie Ru-H.

8. Sposób według zastrz. 7 **znamienny tym**, że jest prowadzony w obecności kompleksów rutenu(II) wybranych z grupy: $\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PCy}_3)_2$, $\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PiPr}_3)_2$.
9. Sposób według zastrz. 7 albo 8 **znamienny tym**, że proces prowadzi się w układzie zamkniętym, w atmosferze nadkrytycznego CO_2 : pod ciśnieniem 74 do 300 bar, korzystnie 85 do 150 bar i temperaturze nie niższej niż 32°C .
10. Sposób według zastrz. 9 **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze nie niższej niż temperatura topnienia poli(glikolu etylenowego) lub alkoksypoli(glikolu etylenowego) i nie wyższej niż 200°C , korzystnie w $60\text{--}120^\circ\text{C}$.
11. Sposób według zastrz. 9 albo 10 **znamienny tym**, że reakcje prowadzi się w obecności układu katalitycznego w ilości odpowiadającej zawartości od 0,2 do 5% mol rutenu w stosunku do użytego winylometaloidu o wzorze ogólnym 4.
12. Sposób według zastrz. 11 **znamienny tym**, że reakcje prowadzi się w obecności układu katalitycznego w ilości od 0,5 do 2% mol rutenu w stosunku do użytego winylometaloidu o wzorze ogólnym 4.