

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **239700**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424172**

(22) Data zgłoszenia: **08.01.2018**

(51) Int.Cl.

B01J 23/46 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

C07F 7/08 (2006.01)

C07F 5/02 (2006.01)

(54) **Układy katalityczne zawierające kompleksy rutenu(II) immobilizowane w poli(glikolach etylenowych) i alkoksypoli(glikolach etylenowych) oraz sposób prowadzenia sprzęgania olefin i winylometaloidów w obecności tych układów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

15.07.2019 BUP 15/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

27.12.2021 WUP 39/21

(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**

(74) Pełnomocnik:

recz. pat. Barbara Urbańska-Łuczak

PL 239700 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe układy katalityczne zawierające kompleksy rutenu(II) immobilizowane w poli(glikolu etylenowym) lub alkoksypoli(glikolu etylenowym), jak również sposób ich zastosowania w procesach sprzęgania olefin i winylometaloidów.

Procesy sprzęgania olefin i winylometaloidów należą, obok procesów takich jak uwodornienie czy hydrosililowanie, do grupy reakcji katalitycznych i 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 z 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, rodru, 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 zanieczyszczenia 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 olefin i winylometaloidów.

Rogalski (S. Rogalski, P. Żak, M. Miętkiewski, M. Dutkiewicz, R. Fiedorow, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, M. Śmiglak, T.J.S. Schubert, *Appl. Catal. A: General*, **2012**, 445–446, 261–268) immobilizował katalizatory rutenu ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+[\text{PF}_6]^-$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3]$, $\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PCy}_3)_2$) w cieczach jonowych, takich jak: $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$, $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$, $[\text{bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{bmim}][\text{TfO}]$, $[\text{bmim}][\text{HSO}_4]$, $[\text{bmim}][\text{Cl}]$, $[\text{trimim}][\text{MeSO}_4]$, $[\text{NBu}_3\text{Me}][\text{MeSO}_4]$, $[\text{PBu}_4][\text{Cl}]$, $[\text{bpy}][\text{PF}_6]$, $[\text{bpy}][\text{BF}_4]$, $[\text{bpy}][\text{Cl}]$ i zastosował w procesie homosprzęgania winylosilanów. Związanie katalizatorów w cieczy jonowej pozwoliło na przeprowadzenie do 12 cykli katalitycznych bez wyraźnej utraty aktywności katalizatora oraz oddzielenie produktów (na drodze prostej dekantacji) od cieczy jonowej, w której jednorodnie rozproszony jest katalizator. Wadami metody są wysokie koszty cieczy jonowych oraz ich higroskopijność i polarność, która utrudnia rozpuszczanie wybranych katalizatorów rutenu.

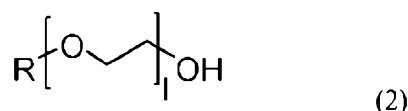
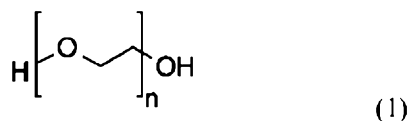
Lam (K. H. Lam, L. Xu, L. Feng, Q-H. Fan, F. L. Lam, W-H Lo, A. Chan, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1755–1758.) przedstawił dwufazowy system do immobilizacji kompleksów irydu i prowadzenia procesu enancjoselektywnego uwodornienia chinoliny. Układ składał się z mieszaniny eteru dimetylowego poli(glikolu etylenowego) i heksanu, gdzie eter dimetylowy poli(glikolu etylenowego) pełnił rolę czynnika immobilizującego kompleks irydu, a heksan czynnika obniżającego polarność środowiska reakcji. Zastosowanie układu do enancjoselektywnego uwodornienia pochodnych chinoliny pozwoliło na otrzymanie produktów z wysoką selektywnością i wydajnością oraz na łatwe ich wymycie z mieszaniny. Ponowne wykorzystanie tej samej porcji immobilizowanego katalizatora, bez spadku jego aktywności, efektywne było jedynie dwukrotnie; trzecia próba wykazała znaczny spadek konwersji substratu.

Qin (R. Qin, I. Wang, W. Xiong, I. Feng, D. Liu, H. Chen, *Chin. J. Catal.*, **2012**, 33: 1146–1153) przedstawił sposób prowadzenia enancjoselektywnego uwodornienia aromatycznych ketonów z wykorzystaniem chiralnego kompleksu rutenu $\text{RuCl}_2(\text{TPPTS})_2$ -(S,S)-DPENDS zawierającego ligand wielokleszczowy, immobilizowanego w poli(glikolu etylenowym) (PEG 400). Prowadząc proces w układzie dwufazowym PEG-woda możliwe było 5-ciokrotne wykorzystanie danej porcji katalizatora bez wyraźnego spadku jego aktywności (konwersja substratu >90%). Prowadząc proces w układzie jednofazowym PEG (bez udziału wody) uzyskano jedynie 11% konwersji substratu i nie badano możliwości ponownego wykorzystania danej porcji katalizatora.

Celem wynalazku jest modernizacja procesu sprzęgania olefin i winylometaloidów poprzez opracowanie nowego układu katalitycznego pozwalającego na jego wielokrotne wykorzystanie przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej aktywności.

Istotą wynalazku jest układ katalityczny składający się z kompleksu rutenu(II) zawierającego ligandy jednokleszczowe i wiązanie Ru-H o strukturze: $\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PCy}_3)_2$, $\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3$,

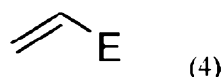
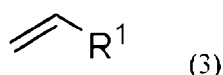
$\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$, charakteryzujący się tym, że kompleks rutenu jest immobilizowany w poli(glikolach etylenowych) o wzorze ogólnym 1 lub alkoksypoli(glikolach etylenowych) o wzorze ogólnym 2,



w którym 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.

Korzystnym jest, gdy zawartość kompleksu rutenu w układzie katalitycznym wynosi od $5 \cdot 10^{-6}$ do $1,25 \cdot 10^{-4}$ mol, na każde 10 g poli(glikolu etylenowego) lub alkoksy(poliglikolu etylenowego), oraz gdy zawartość kompleksu rutenu w układzie katalitycznym wynosi od $1,25 \cdot 10^{-5}$ do $5,00 \cdot 10^{-5}$ mol, na każde 10 g poli(glikolu etylenowego) lub alkoksy(poliglikolu etylenowego).

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



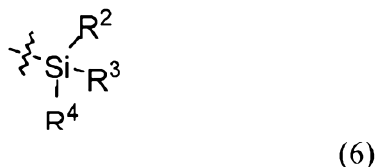
gdzie:

– R^1 oznacza:

- fenyl;

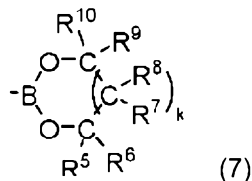
– E oznacza:

- grupę siliłową o wzorze ogólnym 6,



w którym R^2 , R^3 , R^4 są równe lub różne i oznaczają metyl lub fenyl,

- grupę borylową o wzorze ogólnym 7,



w którym

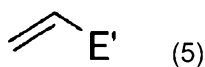
– R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} są równe lub różne i oznaczają wodór lub metyl,

– k przyjmuje wartość 0 lub 1,

że reakcje prowadzi się w obecności wyżej określonego układu katalitycznego w ilości odpowiadającej zawartości od 0,2 do 5% mol rutenu w stosunku do użytego winylometaloidu o wzorze ogólnym 4.

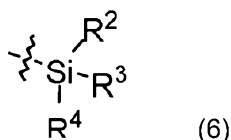
Korzystnym jest, gdy reakcje prowadzi się w obecności układu katalitycznego w ilości od 0,5 do 2% mol rutenu w stosunku do użytego winylometaloidu o wzorze ogólnym 4.

Sposób sprzęgania winylometaloidu o wzorze ogólnym 4 winylometaloidem o wzorze ogólnym 5

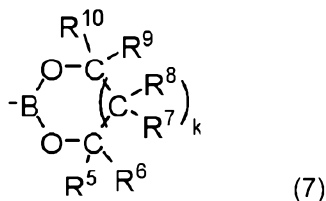


gdzie:

- E i E' są równe lub różne i oznaczają
 - grupę siliłową o wzorze ogólnym 6



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

że reakcje prowadzi się w obecności wyżej określonego układu katalitycznego w ilości odpowiadającej zawartości od 0,2 do 5% mol rutenu w stosunku do użytego winylometaloidu.

Ponadto korzystnym jest, 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 otrzymywania układów katalitycznych według wynalazku oraz sposoby prowadzenia reakcji sprzęgania z ich wykorzystaniem. Przykłady nie wyczerpują wszystkich możliwych przypadków stosowania wynalazku.

Wstępnej identyfikacji produktów otrzymanych w przykładach 8–43 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.

Mieszaniny produktów otrzymane w 10 przeprowadzonych reakcjach danego przykładu połączono i następnie rozdzielano na kolumnie chromatograficznej stosując mieszaninę heksan / octan etylu (w stosunku 4/1) jako eluent.

Strukturę otrzymanych związków potwierdzono przy użyciu technik: spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR, BRUKER ULTRASHIELD 300 MHz)

Przykład 1

W reaktorze szklanym o pojemności 25 mL, w atmosferze argonu, umieszczono 10 g poli(glikolu etylenowego) PEG 600 (patrz tabela 1) oraz $5,00 \cdot 10^{-5}$ mol kompleksu rutenu(II) [Ru(CO)Cl(H)(PCy₃)₂]. Całość mieszano w temperaturze topnienia poli(glikolu etylenowego) PEG 600 przez 10 minut, a następnie schłodzono. Otrzymany układ katalityczny przechowywano w atmosferze argonu do momentu zastosowania w reakcjach sprzęgania.

Przykłady 2–7

Postępując jak w przykładzie 1, przygotowano układy katalityczne o składzie ilościowym i jakościowym przedstawionym w Tabeli 1.

T a b e l a 1. Skład układów katalitycznych (immobilizowanych katalizatorów) zgodnie z wynalazkiem otrzymanych wg przykładów 1–7.

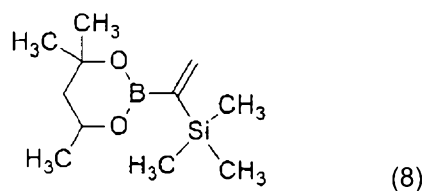
Przykład	Skład układu katalitycznego			
	Poli(glikol etylenowy) PEG lub metoksypoli(glikol etylenowy) MPEG		Kompleks rutenu(II)	
	Ilość g	Rodzaj	Ilość mol	Rodzaj
1	10 g	PEG ^a 600 ^c	5,00· 10 ⁻⁵ mol	[Ru(CO)Cl(H)(PCy ₃) ₂]
2		PEG ^a 2000 ^c		[Ru(CO)Cl(H)(PCy ₃) ₂]
3		MPEG ^b 2000 ^c		[Ru(CO)Cl(H)(PCy ₃) ₂]
4		PEG ^a 600 ^c		[Ru(CO)Cl(H)(PPh ₃) ₃]
5		PEG ^a 600 ^c		[Ru(CO)Cl(H)(PiPr ₃) ₂]
6		PEG ^a 600 ^c	2,50· 10 ⁻⁵ mol	[Ru(CO)Cl(H)(PCy ₃) ₂]
7		PEG ^a 600 ^c	1,25· 10 ⁻⁵ mol	[Ru(CO)Cl(H)(PCy ₃) ₂]
^a Wzór ogólny 1. ^b wzór ogólny 2. ^c średnia masa cząsteczkowa				

Przykład 8

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 reaktorze szklanym o pojemności 25 mL wraz z 10 g układu katalitycznego otrzymanego w przykładzie 1 (co odpowiada zawartości kompleksu 2% mol względem trimetylowinylosilanu).

Proces prowadzono w układzie zamkniętym, w temperaturze 80°C, przez 24 godziny. Po schłodzeniu układu do temperatury pokojowej, nadmiar reagentów i produkty oddzielono od układu katalitycznego w procesie ekstrakcji z wykorzystaniem heksanu (3x8 mL). Pozostałości heksanu usunięto z układu katalitycznego pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie dodano do niego kolejną porcję reagentów (0,250 g trimetylowinylosilanu i 0,770 g 4,4,6-trimetylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborinianu) i proces powtórzono. Przeprowadzono 10 reakcji z wykorzystaniem tej samej porcji układu katalitycznego, a w każdej z reakcji konwersja trimetylowinylosilanu osiągnęła wysoką wartość (>99%). W Tabeli 2 podano uzyskaną konwersję trimetylowinylosilanu, selektywność reakcji i wydajność produktów (wzory 8 i 9) dla reakcji 1–10 z udziałem tej samej porcji układu katalitycznego.

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

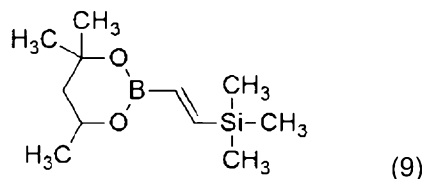


¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 6,58 (d, *J*_{HH} = 4 Hz, 1H); 6,22 (d, *J*_{HH} = 4 Hz, 1H); 4,24 (dq, *J*_{HH} = 11,7; 6,2; 3,0 Hz, 1H); 1,79 (dd, *J*_{HH} = 13,8; 3,0 Hz, 1H); 1,51 (dd, *J*_{HH} = 13,8; 11,7 Hz, 1H); 1,32 (s, 3H); 1,31 (s, 3H); 1,29 (d, *J*_{HH} = 6,2 Hz, 3H); 0,13 (s, 9H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 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 ($\text{M}^+ - 15$) (24), 169 (55), 155 (53), 142 (18), 127 (86), 113 (46), 83 (100), 73 (48).

Tabela 2

Reakcja w cyklu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konwersja trimetylowinylosilanu (%)						>99				
Selektywność (%)	85	81	89	87	79	77	75	80	82	86
Wydajność produktu o wzorze 8 (%)	85	81	89	87	79	77	75	80	82	86
Wydajność produktu o wzorze 9 (%)	15	19	11	13	21	23	25	20	18	14

Przykład 9

Postępując jak w przykładzie 8 i stosując taki sam układ ilościowy i jakościowy reagentów, przeprowadzono 10-cio krotnie proces sprzęgania stosując układ katalityczny otrzymany w przykładzie 2. Bezpośrednio po schłodzeniu układu zestawioną mieszaninę reakcyjną rozdrobniono mechanicznie do grubości ziaren 1–5 mm, a nadmiar reagentów i produkty oddzielono od układu katalitycznego w procesie wymywania i dekantacji z wykorzystaniem heksanu (3x8 mL). W Tabeli 3 podano konwersję trimetylowinylosilanu, selektywność reakcji i wydajność produktów o wzorach 8 i 9.

Tabela 3

Reakcja w cyklu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konwersja trimetylowinylosilanu (%)						>99				
Selektywność (%)	83	83	75	79	80	74	75	79	75	86
Wydajność produktu o wzorze 8 (%)	83	83	75	79	80	74	75	79	75	86
Wydajność produktu o wzorze 9 (%)	17	17	25	21	20	26	25	21	25	14

Przykład 10

Postępując jak w przykładzie 8 i stosując taki sam układ ilościowy i jakościowy reagentów, przeprowadzono 10-cio krotnie proces sprzęgania stosując układ katalityczny otrzymany w przykładzie 3. Bezpośrednio po schłodzeniu układu zestawioną mieszaninę reakcyjną rozdrobniono mechanicznie do grubości ziaren 1–5 mm, a nadmiar reagentów i produkty oddzielono od układu katalitycznego w procesie wymywania i dekantacji z wykorzystaniem heksanu (3x8 mL). W Tabeli 4 podano konwersję trimetylowinylosilanu, selektywność reakcji i wydajność produktów o wzorach 8 i 9.

Tabela 4

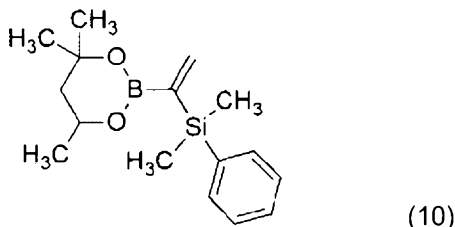
Reakcja w cyklu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konwersja trimetylowinylosilanu (%)						>99				
Selektywność (%)	89	91	87	87	87	86	86	82	83	80
Wydajność produktu o wzorze 8 (%)	89	91	87	87	87	86	86	82	83	80
Wydajność produktu o wzorze 9 (%)	11	9	13	13	13	14	14	18	17	20

Przykład 11

0,405 g (2,50 mmol) Fenylodimetylowinylosilanu i 1,540 g (10,00 mmol) 4,4,6-trimetylo-winylo-1,3,2-dioksoborinianu umieszczono w reaktorze szklanym o pojemności 25 mL wraz z 10 g układu katalitycznego otrzymanego w przykładzie 1 (co odpowiada zawartości kompleksu 2% mol względem fenylodimetylowinylosilanu). Proces prowadzono w układzie zamkniętym, w temperaturze 80°C, przez 24 godziny. Po schłodzeniu układu do temperatury pokojowej, nadmiar reagentów i produkty oddzielono od układu katalitycznego w procesie ekstrakcji z wykorzystaniem heksanu (3x8 mL). Pozostałości heksanu z układu katalitycznego wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie dodano do niego kolejną porcję reagentów (0,405 g fenylodimetylowinylosilanu i 1,540 g 4,4,6-trimetylo-2-winylo-1,3,2-dioksoborinianu) i proces powtórzono. Przeprowadzono 10 reakcji z wykorzystaniem tej samej porcji

układu katalitycznego, a w każdej z reakcji konwersja fenylodimetylowinylosilanu osiągnęła wysoką wartość. W Tabeli 5 podano uzyskaną konwersję fenylodimetylowinylosilanu, selektywność reakcji i wydajność produktów (wzory 10 i 11) dla reakcji 1–10 z udziałem tej samej porcji układu katalitycznego.

Produktami była mieszanina 1-fenylodimetylosililo-1-(4,4,6-trimetylo-1,3,2-dioksaborolan-2-yl)etenu o wzorze 10:

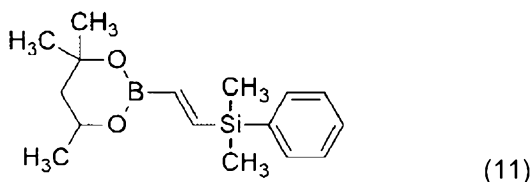


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7,53-7,50 (m, 2H); 7,38-7,32 (m, 3H); 6,38 (d, $J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 1H); 6,12 (d, $J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 1H); 4,24 (dq, $J_{\text{HH}} = 11,7$; 6,2; 3,0 Hz, 1H); 1,79 (dd, $J_{\text{HH}} = 13,8$; 3,0 Hz, 1H); 1,51 (dd, $J_{\text{HH}} = 13,8$; 11,7 Hz, 1H); 1,32 (s, 3H); 1,31 (s, 3H); 1,29 (d, $J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz, 3H); 0,37 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ) 143,0; 138,0; 133,9; 129,0; 127,8; 70,7; 64,7; 45,9; 31,1; 28,0; 23,1; -3,1.

MS (EI): m/z (rel. intensity – %): 273 ($\text{M}^+ - 15$) (31), 217 (10), 191 (18), 173 (9), 163 (11), 145 (10), 135 (18), 130 (21), 121 (23), 113 (12), 105 (16), 83 (100), 69 (7), 55 (26).

oraz 1-fenylodimetylosililo-2-(4,4,6-trimetylo-1,3,2-dioksaborolan-2-yl)etenu o wzorze 11:



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7,53-7,50 (m, 2H); 7,38-7,32 (m, 3H); 7,11 (d, $J_{\text{HH}} = 21,9$ Hz, 1H); 6,3 (d, $J_{\text{HH}} = 21,9$ 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); 0,36 (s, 6H).

^{13}C NMR (75,5 MHz, CDCl_3 , δ): 153,3; 138,0; 133,9; 129,0; 127,8; 70,7; 64,7; 45,9; 31,1; 28,0; 23,1; -3,2.

MS (EI): m/z (rel. intensity – %): 273 ($\text{M}^+ - 15$) (6), 232 (15), 217 (14), 214 (22), 204 (31), 189 (49), 184 (13), 173 (27), 169 (12), 163 (100), 145 (54), 135 (45), 130 (47), 121 (30), 113 (14), 105 (31), 103 (10), 93 (10), 83 (70), 69 (53), 55 (33).

Tabela 5

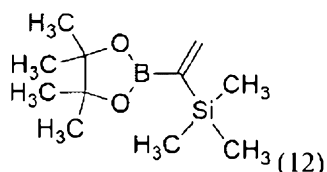
Reakcja w cyklu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konwersja	96	94	95	92	86	99	99	89	91	92
fenylodimetylowinylosilanu (%)										
Selektywność (%)	79	80	81	79	80	82	83	88	86	86
Wydajność produktu o wzorze 10 (%)	76	75	77	73	69	81	82	78	78	79
Wydajność produktu o wzorze 11 (%)	20	19	18	19	17	18	18	11	13	13

Przykład 12

0,250 g (2,50 mmol) Trimetylowinylosilanu i 0,770 g (5,00 mmol) 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksoborolanu umieszczono w reaktorze szklanym o pojemności 25 mL wraz z 10 g układu katalitycznego otrzymanego w przykładzie 1 (co odpowiada zawartości kompleksu 2% mol względem trimetylowinylosilanu). Proces prowadzono w układzie zamkniętym, w temperaturze 80°C, przez 24 godziny. Po schłodzeniu układu do temperatury pokojowej, nadmiar reagentów i produkty oddzielono od układu katalitycznego w procesie ekstrakcji z wykorzystaniem heksanu (3x8 mL). Pozostałości heksanu usunięto z układu katalitycznego pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie dodano do niego kolejną porcję reagentów (0,250 g Trimetylowinylosilanu i 0,770 g 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksoborolanu) i proces powtórzono. Przeprowadzono 10 reakcji z wykorzystaniem tej samej porcji układu katalitycznego, a w każdej z reakcji konwersja trimetylowinylosilanu osiągnęła wysoką wartość (>96%).

W Tabeli 6 podano uzyskaną konwersję trimetylowinylosilanu, selektywność reakcji i wydajność produktów (wzory 12 i 13) dla reakcji 1–10 z udziałem tej samej porcji układu katalitycznego.

Produktami reakcji była mieszanina 1-trimetylosililo-1-(4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)etenu o wzorze 12:

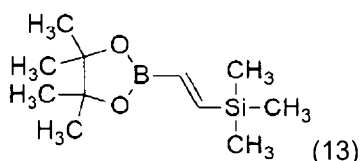


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 6,58 (d, $J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 1H); 6,22 (d, $J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 1H); 1,27 (s, 12H); 0,13 (s, 9H).

^{13}C NMR (75,5 MHz, CDCl_3 , δ): 143,1; 83,0; 24,8; -1,8.

MS (EI): m/z (rel. intensity – %): 211 ($\text{M}^+ - 15$) (29), 193 (8), 183 (3), 169 (5), 153 (3), 141 (4), 129 (24), 111 (18), 95 (6), 85 (11), 83 (100), 59 (13), 55 (24).

oraz 1-trimetylosililo-2-(4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)etenu o wzorze 13:



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7,14 (d, $J_{\text{HH}} = 22,0$ Hz, 1H); 6,26 (d, $J_{\text{HH}} = 22,0$ Hz, 1H); 1,30 (s, 12H); 0,1 (s, 9H).

^{13}C NMR (75,5 MHz, CDCl_3 , δ): 157,9; 83,4; 24,8; -1,9.

MS (EI): m/z (rel. intensity – %): 211 ($\text{M}^+ - 15$) (29), 169 (89), 153 (7), 141 (13), 127 (46), 111 (36), 83 (100), 73 (52), 55 (37).

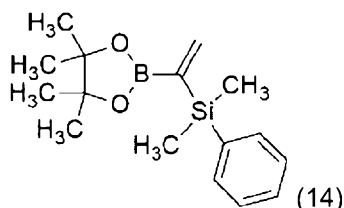
Tabela 6

Reakcja w cyklu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konwersja trimetylowinylosilanu (%)	98	97	99	96	98	96	96	97	96	97
Selektywność (%)	88	86	84	80	78	80	79	80	84	82
Wydajność produktu o wzorze 12 (%)	87	83	83	77	76	77	76	78	81	80
Wydajność produktu o wzorze 13 (%)	11	14	16	19	22	19	20	19	15	17

Przykład 13

0,404 g (2,50 mmol) Fenylodimetylowinylosilan i 1,540 g (10,00 mmol) 4,4,5,5-tetrametylometylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborinian umieszczono w reaktorze szklanym o pojemności 25 mL wraz z 10 g układu katalitycznego otrzymanym w przykładzie 1. Proces prowadzono w układzie zamkniętym, w temperaturze 80°C, przez 24 godziny. Po schłodzeniu układu do temperatury pokojowej, nadmiar reagentów i produkty oddzielono od układu katalitycznego w procesie ekstrakcji z wykorzystaniem heksanu (3x8 mL). Pozostałość heksanu usunięto z układu katalitycznego pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie dodano do niego kolejną porcję reagentów (0,404 g fenylodimetylowinylosilan i 1,540 g 4,4,5,5-tetrametylometylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborinian) i proces powtórzono. Przeprowadzono 10 reakcji z wykorzystaniem tej samej porcji układu katalitycznego, a w każdej z reakcji konwersja fenylodimetylowinylosilanu osiągnęła wysoką wartość. W Tabeli 7 podano uzyskaną konwersję fenylodimetylowinylosilanu, selektywność reakcji i wydajność produktów (wzory 14 i 15) dla reakcji 1–10 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 14:

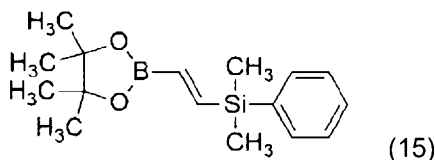


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ) 7,51-7,59 (m, 3H); 7,29-7,36 (m, 2H); 6,67 (d, $J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz, 1H); 6,20 (d, $J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz, 1H); 1,21 (s, 12H); 0,40 (s, 6H).

^{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-fenyldimetylosililo-2-(4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-yl)etenu o wzorze 15:



^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).

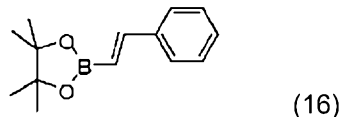
Tabela 7

Reakcja w cyklu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konwersja fenyldimetylowinylosilanu [%]	95	95	94	93	87	98	98	90	90	95
Selektywność [%]	80	85	81	80	81	82	82	83	85	85
Wydajność produktu o wzorze 14 [%]	76	81	76	74	70	80	80	75	77	81
Wydajność produktu o wzorze 15 [%]	19	14	18	19	17	18	18	15	14	14

Przykład 14

2,083 g (20 mmol) Styrenu i 0,770 g (5,00 mmol) 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksoborolanu umieszczono w reaktorze szklanym o pojemności 25 mL wraz z 10 g układu katalitycznego otrzymanego w przykładzie 1 (co odpowiada zawartości kompleksu 2% mol względem 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksoborolanu). Proces prowadzono w układzie zamkniętym, w temperaturze 100°C, przez 24 godziny. Po schłodzeniu układu do temperatury pokojowej, nadmiar reagentów i produkty oddzielono od układu katalitycznego w procesie ekstrakcji z wykorzystaniem heksanu (3x8 mL). Pozostałości heksanu usunięto z układu katalitycznego pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie dodano do niego kolejną porcję reagentów (2,083 g styrenu i 0,770 g 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksoborolanu) i proces powtórzono. Przeprowadzono 10 reakcji z wykorzystaniem tej samej porcji układu katalitycznego, a w każdej z reakcji konwersja 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksoborolanu osiągnęła wysoką wartość. W Tabeli 8 podano uzyskaną konwersję 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksoborolanu, selektywność reakcji i wydajność produktu (wzór 16) dla reakcji 1–10 z udziałem tej samej porcji układu katalitycznego.

Produktem reakcji był (E)-4,4,5,5-tetrametylo-2-styrylo-1,3,2-dioksaborolan o wzorze 16:



^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	9	10
Konwersja winyloboranu [%]	99	99	98	98	99	97	99	99	97	99
Selektywność [%]	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
Wydajność produktu o wzorze 16 [%]	98	98	97	97	98	96	98	98	96	98

Przykład 15

Postępując jak w przykładzie 13 i stosując taki sam układ ilościowy i jakościowy reagentów, przeprowadzono 10-cio krotnie proces sprzęgania stosując układ katalityczny otrzymany w przykładzie 2. Bezpośrednio po schłodzeniu układu zestaloną mieszaninę reakcyjną rozdrobniono mechanicznie do grubości ziaren 1–5 mm, a nadmiar reagentów i produkty oddzielono od układu katalitycznego w procesie wymywania i dekantacji z wykorzystaniem heksanu (3x8 mL). W tabeli 9 podano konwersję fenylodimetylowinylosilanu, selektywność reakcji i wydajność produktów o wzorach 14 i 15.

Tabela 9

Reakcja w cyklu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konwersja fenylodimetylowinylosilanu [%]	93	94	94	93	95	92	95	94	95	95
Selektywność [%]	70	70	69	70	69	71	68	69	68	68
Wydajność produktu o wzorze 14 [%]	65	66	65	65	66	65	65	65	65	65
Wydajność produktu o wzorze 15 [%]	28	28	29	28	29	27	30	29	30	30

Przykład 16

Postępując jak w przykładzie 13 i stosując taki sam układ ilościowy i jakościowy reagentów, przeprowadzono 10-cio krotnie proces sprzęgania stosując układ katalityczny otrzymany w przykładzie 3. Bezpośrednio po schłodzeniu układu zestaloną mieszaninę reakcyjną rozdrobniono mechanicznie do grubości ziaren 1–5 mm, a nadmiar reagentów i produkty oddzielono od układu katalitycznego w procesie wymywania i dekantacji z wykorzystaniem heksanu (3x8 mL). W Tabeli 10 podano konwersję fenylodimetylowinylosilanu, selektywność reakcji i wydajność produktów o wzorach 14 i 15.

Tabela 10

Reakcja w cyklu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konwersja fenylodimetylowinylosilanu [%]	90	92	92	90	89	92	93	92	92	93
Selektywność [%]	90	91	90	89	90	89	89	88	88	87
Wydajność produktu o wzorze 14 [%]	81	84	83	80	80	82	83	81	81	81
Wydajność produktu o wzorze 15 [%]	9	8	9	10	9	10	10	11	11	12

Przykład 17

Postępując jak w przykładzie 11 i stosując taki sam układ ilościowy i jakościowy reagentów, przeprowadzono 10-cio krotnie proces sprzęgania stosując układ katalityczny otrzymany w przykładzie 4. W Tabeli 11 podano konwersję fenylodimetylowinylosilanu, selektywność reakcji i wydajność produktów o wzorach 10 i 11.

Tabela 11

Reakcja w cyklu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konwersja fenylodimetylowinylosilanu [%]	82	86	84	85	83	86	89	89	87	87
Selektywność [%]	80	79	82	76	78	76	74	74	75	79
Wydajność produktu o wzorze 10 [%]	66	68	69	65	65	65	66	66	65	69
Wydajność produktu o wzorze 11 [%]	16	18	15	20	18	21	23	23	22	18

Przykład 18

Postępując jak w przykładzie 12 i stosując taki sam układ ilościowy i jakościowy reagentów, przeprowadzono 10-cio krotnie proces sprzęgania stosując układ katalityczny otrzymany w przykładzie 4. W Tabeli 12 podano konwersję trimetylowinylosilanu, selektywność reakcji i wydajność produktów o wzorach 12 i 13.

Tabela 12

Reakcja w cyklu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konwersja trimetylowinylosilanu [%]	87	86	87	86	86	88	86	84	80	81
Selektywność [%]	85	83	84	85	80	77	83	82	81	78
Wydajność produktu o wzorze 12 [%]	74	71	73	73	69	68	72	69	65	63
Wydajność produktu o wzorze 13 [%]	13	15	14	13	17	20	15	15	15	18

Przykład 19

Postępując jak w przykładzie 8 i stosując taki sam układ ilościowy i jakościowy reagentów, przeprowadzono 10-cio krotnie proces sprzęgania stosując układ katalityczny otrzymany w przykładzie 5. W Tabeli 13 podano konwersję trimetylowinylosilanu, selektywność reakcji i wydajność produktów o wzorach 8 i 9.

Tabela 13

Reakcja w cyklu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konwersja trimetylowinylosilanu [%]	>99									
Selektywność [%]	83	80	79	82	81	78	82	81	79	79
Wydajność produktu o wzorze 8 [%]	82	79	78	81	80	77	81	80	78	78
Wydajność produktu o wzorze 9 [%]	17	20	21	18	19	22	18	19	21	21

Przykład 20

Postępując jak w przykładzie 13 i stosując taki sam układ ilościowy i jakościowy reagentów, przeprowadzono 10-cio krotnie proces sprzęgania stosując układ katalityczny otrzymany w przykładzie 5. W Tabeli 14 podano konwersję fenylodimetylowinylosilanu, selektywność reakcji i wydajność produktów o wzorach 14 i 15.

Tabela 14

Reakcja w cyklu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konwersja fenylodimetylowinylosilanu [%]	94	92	95	93	91	95	94	92	95	93
Selektywność [%]	85	84	86	80	79	82	77	84	86	76
Wydajność produktu o wzorze 14 [%]	80	77	82	74	72	78	72	77	82	71
Wydajność produktu o wzorze 15 [%]	14	15	13	19	19	17	22	15	13	22

Przykład 21

Postępując jak w przykładzie 8 i stosując taki sam układ ilościowy i jakościowy reagentów, przeprowadzono 10-cio krotnie proces sprzęgania stosując układ katalityczny otrzymany w przykładzie 6. W Tabeli 15 podano konwersję trimetylowinylosilanu, selektywność reakcji i wydajność produktów o wzorach 8 i 9.

Tabela 15

Reakcja w cyklu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konwersja trimetylowinylosilanu [%]	95	94	93	92	90	91	92	89	89	87
Selektywność [%]	82	84	83	81	79	80	83	85	81	82
Wydajność produktu o wzorze 8 [%]	78	79	77	75	71	73	76	76	72	71
Wydajność produktu o wzorze 9 [%]	17	15	16	17	19	18	16	13	17	16

Przykład 22

Postępując jak w przykładzie 13 i stosując taki sam układ ilościowy i jakościowy reagentów, przeprowadzono 10-cio krotnie proces sprzęgania stosując układ katalityczny otrzymany w przykładzie 6. W Tabeli 16 podano konwersję fenylodimetylowinylosilanu, selektywność reakcji i wydajność produktów o wzorach 14 i 15.

Tabela 16

Powtórzenie w cyklu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konwersja fenylodimetylowinylosilanu [%]	90	86	88	91	93	84	96	85	90	87
Selektywność [%]	75	78	80	82	79	81	79	82	82	83
Wydajność produktu o wzorze 14 [%]	68	67	70	75	73	68	76	70	74	72
Wydajność produktu o wzorze 15 [%]	23	19	18	16	20	16	20	15	16	15

Przykład 23

Postępując jak w przykładzie 8 i stosując taki sam układ ilościowy i jakościowy reagentów, przeprowadzono 10-cio krotnie proces sprzęgania stosując układ katalityczny otrzymany w przykładzie 7.

W Tabeli 17 podano konwersję trimetylowinylosilanu, selektywność reakcji i wydajność produktów o wzorach 8 i 9.

Tabela 17

Reakcja w cyklu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konwersja trimetylowinylosilanu [%]	>99									
Selektywność [%]	85	82	83	84	80	78	82	83	82	80
Wydajność produktu o wzorze 8 [%]	84	81	82	83	79	77	81	82	81	79
Wydajność produktu o wzorze 9 [%]	15	18	17	16	20	22	18	17	18	20

Przykład 24

Postępując jak w przykładzie 13 i stosując taki sam układ ilościowy i jakościowy reagentów, przeprowadzono 10-cio krotnie proces sprzęgania stosując układ katalityczny otrzymany w przykładzie 7. W Tabeli 18 podano konwersję fenylodimetylowinylosilanu, selektywność reakcji i wydajność produktów o wzorach 14 i 15.

Tabela 18

Reakcja w cyklu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konwersja fenylodimetylowinylosilanu [%]	>99									
Selektywność [%]	81	85	84	90	85	78	81	82	84	83
Wydajność produktu o wzorze 14 [%]	80	84	83	89	84	77	80	81	83	82
Wydajność produktu o wzorze 15 [%]	19	15	16	10	15	22	19	18	16	17

Przykład 25

Postępując jak w przykładzie 8 i stosując taki sam układ katalityczny, ilościowy i jakościowy reagentów, przeprowadzono 10-cio krotnie proces sprzęgania w temperaturze 100°C. W Tabeli 19 podano konwersję trimetylowinylosilanu, selektywność reakcji i wydajność produktów o wzorach 8 i 9.

Tabela 19

Reakcja w cyklu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konwersja trimetylowinylosilanu [%]	>99									
Selektywność [%]	79	83	85	83	78	85	80	82	81	79
Wydajność produktu o wzorze 8 [%]	78	82	84	82	77	84	79	81	80	78
Wydajność produktu o wzorze 9 [%]	21	17	15	17	22	15	20	18	19	21

Przykład 26

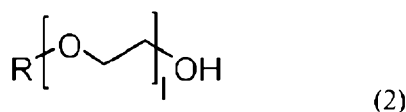
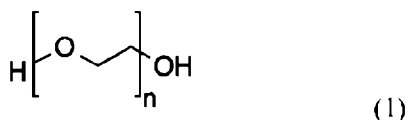
Postępując jak w przykładzie 17 i stosując taki sam układ katalityczny, ilościowy i jakościowy reagentów, przeprowadzono 10-cio krotnie proces sprzęgania w temperaturze 60°C. W Tabeli 20 podano konwersję fenylodimetylowinylosilanu, selektywność reakcji i wydajność produktów o wzorach 14 i 15.

Tabela 20

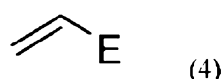
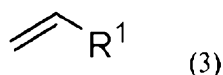
Reakcja w cyklu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konwersja fenylodimetylowinylosilanu [%]	87	89	92	94	90	93	91	89	88	89
Selektywność [%]	80	85	86	84	78	79	80	84	82	81
Wydajność produktu o wzorze 8 [%]	70	76	79	79	70	73	73	75	72	72
Wydajność produktu o wzorze 9 [%]	17	13	13	15	20	20	18	14	16	17

Zastrzeżenia patentowe

1. Układ katalityczny składający się z kompleksu rutenu(II) zawierającego ligandy jednokleszczowe i wiązanie Ru-H o strukturze: $\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PCy}_3)_2$, $\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$, **znamienny tym**, że kompleks rutenu jest immobilizowany w poli(glikolach etylenowych) o wzorze ogólnym 1 lub 10 alkoksypoli(glikolach etylenowych) o wzorze ogólnym 2,

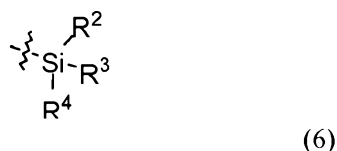


- w którym n i 1 oznaczają liczbę merów w polimerze i przyjmują wartości od 5 do 200, a R oznacza podstawnik alkilowy o wzorze $C_m H_{2m+1}$ w którym to m przyjmuje wartości od 1 do 4.
2. Układ katalityczny według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawartość kompleksu rutenu w układzie katalitycznym wynosi od $5 \cdot 10^{-6}$ do $1,25 \cdot 10^{-4}$ mol, na każde 10 g poli(glikolu etylenowego) lub alkoksy(poliglikolu etylenowego).
 3. Układ katalityczny według zastrz. 2, **znamienny tym**, że zawartość kompleksu rutenu w układzie katalitycznym wynosi od $1,25 \cdot 10^{-5}$ do $5,00 \cdot 10^{-5}$ mol, na każde 10 g poli(glikolu etylenowego) lub alkoksy(poliglikolu etylenowego).
 4. Sposób sprzęgania olefin o wzorze ogólnym 3 winylometaloidem o wzorze ogólnym 4

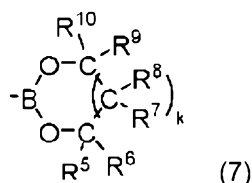


gdzie:

- R^1 oznacza:
- fenyl;
- E oznacza:
- grupę sililową o wzorze ogólnym 6,



- w którym R^2 , R^3 , R^4 są równe lub różne i oznaczają metyl lub fenyl,
- grupę borylową o wzorze ogólnym 7,

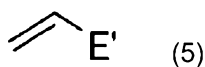


w którym

- R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} są równe lub różne i oznaczają wodór lub metyl,
- k przyjmuje wartość 0 lub 1,

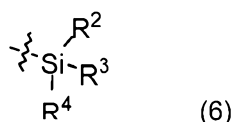
znamienny tym, że reakcje prowadzi się w obecności wyżej określonego układu katalitycznego określonego w zastrzeżeniu 1.

5. Sposób według zastrz. 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 winylometaloidem o wzorze ogólnym 5



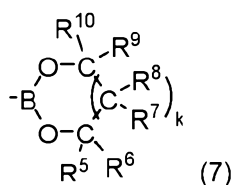
gdzie:

- E i E' są równe lub różne i oznaczają
- grupę silylową o wzorze ogólnym 6



w którym R^2 , R^3 , R^4 są równe lub różne i oznaczają metyl lub fenyl,

- lub grupę borylową o wzorze ogólnym 7,



w którym

- R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} są równe lub różne i oznaczają wodór lub metyl,
- k przyjmuje wartość 0 lub 1,

znamienny tym, że reakcje prowadzi się w obecności wyżej określonego układu katalitycznego określonego w zastrzeżeniu 1.

8. Sposób według zastrz. 7, **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.
9. Sposób według zastrz. 8, **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.