

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **241085**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419421**

(22) Data zgłoszenia: **10.11.2016**

(51) Int.Cl.

B01J 31/22 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

C07C 253/30 (2006.01)

(54)

Zastosowanie kompleksów rutenu w reakcji metatezy olefin

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

21.05.2018 BUP 11/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

01.08.2022 WUP 31/22

(73) Uprawniony z patentu:

**APEIRON SYNTHESIS SPÓŁKA AKCYJNA,
Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KRZYSZTOF SKOWERSKI,
Jabłonowo Pomorskie, PL
RAFAŁ GAWIN, Warszawa, PL
MICHAŁ PAWEŁ CHWALBA, Połajewo, PL**

(74) Pełnomocnik:

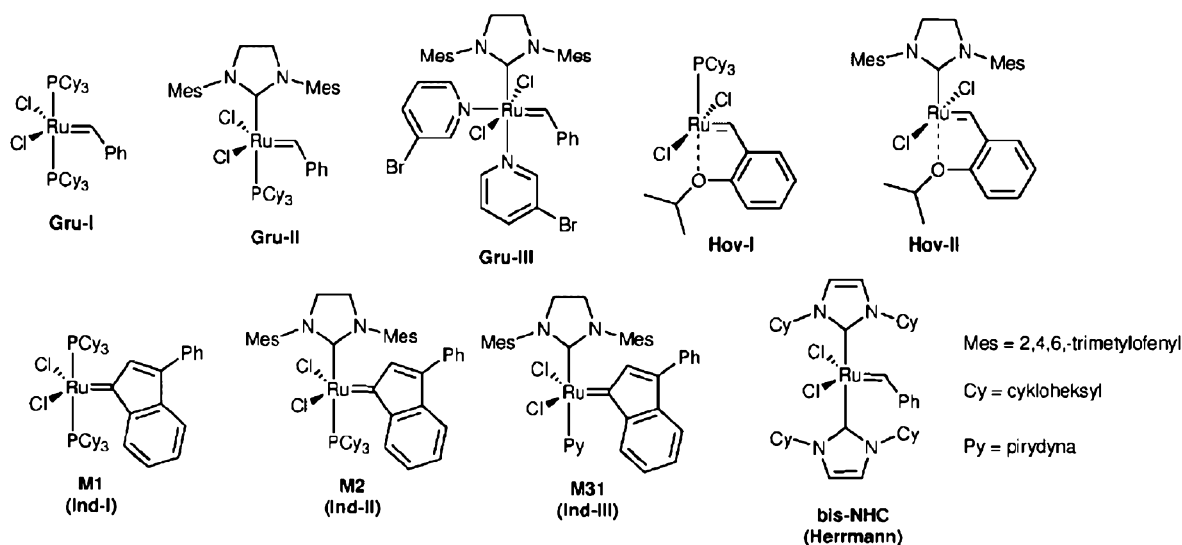
rzecz. pat. Anna Gawin

PL 241085 B1

Opis wynalazku

Wynalazek dotyczy zastosowania kompleksów rutenu działających jako katalizatory i/lub prekatalizatory w reakcji metatezy olefin.

W stanie techniki znanych jest wiele kompleksów rutenu pozwalających na otrzymywanie wewnętrznych olefin [R. H. Grubbs (Edytor), A. G. Wenzel (Edytor), D. J. O'Leary (Edytor), E. Khosravi (Edytor), *Handbook of Olefin Metathesis*, 2 edycja, 3 tomy 2015, John Wiley & Sons, Inc., 1608 stron], wśród których wymienić należy kompleksy 1-szej, 2-giej i 3-ciej generacji, oraz kompleksy zawierające dwa, takie same lub różne, N-heterocykliczne ligandy karbenowe (NHC – ang. N-heterocyclic carbene). W przypadku kompleksów rutenu aktywna, 14 elektronowa, forma katalizatora zawiera ligand neutralny będący fosfiną lub też NHC [Grubbs i in. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1746–1787; Nolan i in. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 10355–10375].

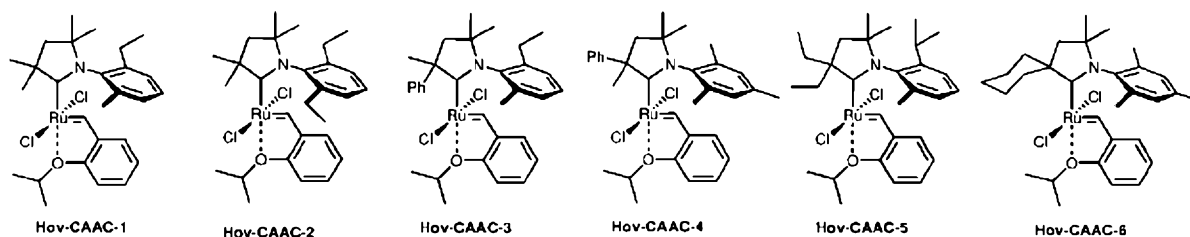


Najbardziej uniwersalne i efektywne są kompleksy 2-giej generacji – tzw. katalizatory Grubbsa (**Gru-II**), Hoveydy-Grubbsa (**Hov-II**) oraz Indenyldenowe (**Ind-II**), czyli takie, które zawierają w swojej budowie jeden ligand typu NHC.

Reakcja metatezy krzyżowej (CM – ang. cross metathesis) z udziałem akrylonitrylu (i jego pochodnych) należy do jednych z najbardziej wymagających procesów metatezy olefin, gdyż akrylonitryl jest uznawany za olefinę 3 typu w reakcjach metatezy [brak homodimeryzacji – *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 11360–11370]. Z drugiej zaś strony CM akrylonitrylu z nienasyconymi estrami, amidami lub innymi nityrlami prowadzi do powstawania cząsteczek dwufunkcyjnych o dużej wartości dodanej. Przykładowo, produkty CM akrylonitrylu z estrami o średniej długości łańcucha zawierającymi terminalne wiązanie C=C lub też z estrami nienasyconych kwasów tłuszczowych mogą być wykorzystane do otrzymywania aminoestrów – monomerów do produkcji poliamidów [Ch. Bruneau, P. H. Dixneuf i inni, *ChemSusChem*, **2012**, 5, 1410–1414, DOI:10.1002/cssc.201200086]. Najbardziej efektywnymi katalizatorami w przemysłowo istotnej reakcji metatezy krzyżowej z akrylonitrylem [S. J. Connon oraz S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1900–1923, DOI:10.1002/anie.200200556], są katalizatory **Hov-II** jednak nawet te kompleksy pozwalają na uzyskanie maksymalnej liczby obrotów (TON – ang. turn over number) na poziomie zaledwie 13 000 [Monatsh. Chem., **2015**, 146, 1107–1113, DOI:10.1007/s00706-015-1480-1] co uniemożliwia przemysłowe wykorzystanie tej metodologii. Steryczne lub elektronowe modyfikacje kompleksów typu **Hov-II** nie przyniosły skokowej poprawy w CM z akrylonitrylem. Brak możliwości znaczącego poprawienia efektywności kompleksów rutenu z NHC (wyrażonego jako TON) w reakcjach prowadzących do powstawania wewnętrznych wiązań C=C jest istotnym problemem w stanie techniki.

Według aktualnego stanu techniki kompleksy rutenu zawierające cykliczny alkilowo aminowy ligand karbenowy (CAAC – ang. cyclic alkyl amino carbene) stosuje się do otrzymywania terminalnych olefin na drodze reakcji metatezy krzyżowej z etylenem. We wczesnych pracach Grubbs i Bertrand

używali standardowej reakcji metatezy z zamknięciem pierścienia (RCM – ang. ring closing metathesis) do oceny aktywności otrzymanych kompleksów rutenu z CAAC [Angew. Chem., Int. Ed., **2007**, 46, 7262–7265], stosując duże ilości katalizatora (1–5% molowe). W najnowszych doniesieniach Ci sami autorzy wyznaczają reaktywność nowych kompleksów rutenu, zawierających ligand CAAC, mierząc szybkość ich reakcji z eterem winylowym i nie podejmują prób syntezy wewnętrznych wiązań C=C [US20140309433A1, Angew. Chem. Int. Ed., **2015**, 54, 1919–1923]. Inni autorzy podejmowali próby modyfikacji szkieletu liganda CAAC wprowadzając do głównego pierścienia sterycznie zatłoczony podstawnik izopropylowy [Zhang, Shi i inni, Chem. Commun., **2013**, 49, 9491–9493, DOI:10.1039/C3CC45823G]. Autorzy tego doniesienia stosowali w reakcji RCM wysoki załadunek kompleksu rutenu.



Wiadomo też, że kompleksy rutenu zawierające ligand CAAC charakteryzują się istotnie wyższym stopniem metatezy nieproduktywnej w porównaniu do większości kompleksów zawierających NHC [J. Am. Chem. Soc. **2010**, 132, 8534–8535, DOI:10.1021/ja1029045]. Jest to cecha niepożądana w przypadku syntezy wewnętrznych wiązań C=C. Wobec aktualnego stanu techniki nieoczywiste jest więc zastosowanie kompleksów rutenu z CAAC do otrzymywania (w sposób ekonomicznie korzystny) związków zawierających wewnętrzne wiązanie C=C.

W 2003 S. Blechert, i inni, zaobserwowali korzystny efekt dodatku soli miedzi(I) na reakcje CM katalizowane kompleksami **Gru-II** z udziałem akrylonitrilu [Eur. J. Org. Chem. **2003**, 2225–2228, DOI:10.1002/efoc.200300215]. Korzystny wpływ dodatku soli miedzi(I) na wynik reakcji CM autorzy wyjaśnili efektem wymiatania fosfiny z mieszaniny reakcyjnej i związania jej w nierozpuszczalny kompleks.

W 2011 P. Dixneuf i Ch. Bruneau [Green Chem., **2011**, 13, 2258–2271, DOI:10.1039/C1GC15377C] podjęli próby zagospodarowania produktów etenolizy olejów roślinnych w reakcjach z akrylonitrylem prowadzących do surowców zawierających azot. Inne próby zagospodarowania produktów metatezy olefin olejów roślinnych, ci sami autorzy opisali w kolejnej pracy [Green Chem., **2011**, 13, 2911–2919, DOI:10.1039/C1GC15569E], w której poddali pochodne olejów roślinnych różnym reakcjom CM z akrylonitrylem i akroleiną.

Jeszcze inne podejście do otrzymywania związków posiadających dwa ugrupowania nitylowe w cząsteczce zaprezentowali Ch. Bruneau i inni [Monatsh. Chem., **2015**, 146, 1107–1113, DOI:10.1007/S00706-015-1480-1] reakcje CM prowadzone były z akrylonitrylem i 10-undekenonitrylem w obecności handlowo dostępnych kompleksów rutenu. Dla wymagających reakcji CM z udziałem akrylonitrylu do chwili obecnej nie znaleziono kompleksów rutenu, które umożliwiłyby zastosowanie tego procesu w skali przemysłowej, z wysokimi wydajnościami oraz korzystnymi selektywnościami.

Autorzy publikacji i twórcy wynalazków cytowanych powyżej podkreślają pozytywny wpływ obniżonego stężenia substratów (stosowano wysokie rozcieńczenie na poziomie $C < 0,1$ M) na wydajność reakcji.

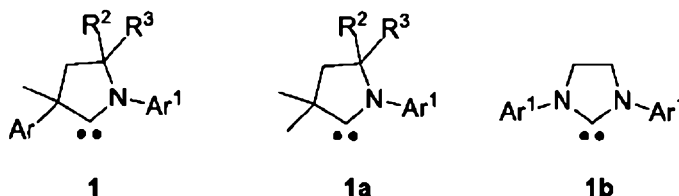
Podsumowując stan techniki, istotnym problemem jest niska efektywność (wyrażona w liczbie TON) w reakcjach prowadzących do powstania wewnętrznych wiązań C=C. Szczególnym przypadkiem problematycznej reakcji o dużym potencjale przemysłowym jest CM z udziałem akrylonitrylu, dla której brak obecnie alternatywnych narzędzi (w postaci efektywniejszych homogenicznych katalizatorów rutenowych) pozwalających na podniesienie wydajności przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej selektywności procesowi.

Zaobserwowano, że obecności wybranych kompleksów rutenu z CAAC, reakcje CM z akrylonitrylem przebiegają z bardzo wysokim TON nawet w stężeniu 1 M, co może skutkować znacznym obniżeniem kosztów procesowych.

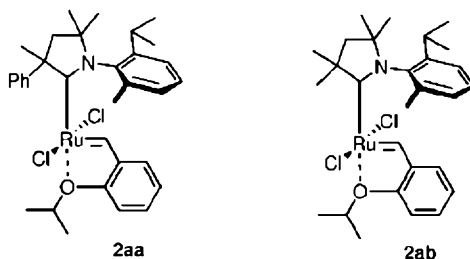
Nieoczekiwanie zaobserwowano, że kompleksy rutenu z CAAC promują tworzenie wewnętrznych wiązań C=C przy załadunku katalizatora na poziomie $\leq 0,1\%$ molowego, a w niektórych przypadkach na poziomie $< 0,002\%$ molowego.

Ponadto nieoczekiwanie stwierdzono, że struktura liganda CAAC ma kluczowy wpływ na efektywność i selektywność w reakcjach CM z pochodnymi winylowymi zawierającymi ugrupowanie wyciągające elektrony (EDP – ang. electron deficient partners) takimi jak akrylan metylu czy akrylonitryl.

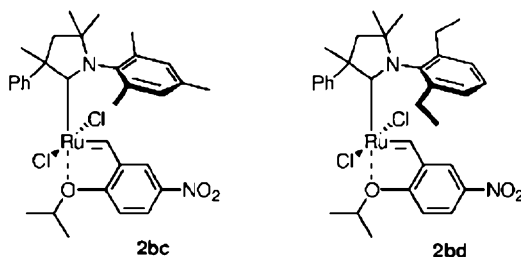
Wykazano, że kompleksy rutenu zawierające ligandy CAAC o wzorze ogólnym **1**, **1a** wykazują wyższą efektywność w tworzeniu wewnętrznych wiązań C=C niż kompleksy zawierające ligand NHC o wzorze **1b**. Ponadto wykazano, że kompleksy zawierające ligand **1** są znacznie bardziej efektywne i selektywne w reakcjach CM z akrylonitrylem od analogów zawierających ligandy CAAC o wzorze ogólnym **1a** oraz od kompleksów z zawierających NHC o wzorze **1b**.



Zaobserwowano także, że bardzo istotny wpływ na efektywność i selektywność w reakcjach CM z EDP mają podstawniki w grupie Ar¹. Grubbs i Bertrand opisują znakomitą efektywność kompleksów **2aa** i **2ab** w reakcji etenolizy oleinianu metylu prowadzącej do powstania dwóch terminalnych olefin.



Nieoczekiwanie w reakcjach CM z EDP kompleks **2aa** był znacząco mniej efektywny i selektywny niż kompleksy zawierające ugrupowanie Ar¹ podstawione w pozycjach orto grupami alkilowymi o małym lub średnim rozmiarze (Me, Et) jak np. w kompleksach **2bc** i **2bd**. Niemniej, dzięki podstawnikowi fenylowemu przy czwartorzędowym atomie węgla kompleks **2aa** był bardziej efektywny i selektywny niż kompleks **2ab**.



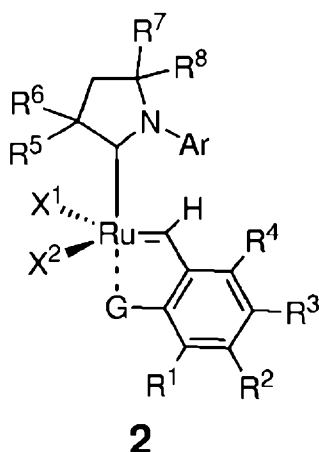
Kompleksy rutenu z NHC zawierające przy atomach azotu liganda NHC pierścień fenylowy podstawiony w pozycji orto grupami izopropylowymi (tzw. ligand SIPr) wykazują bardzo dobrą aktywność i efektywność w tworzeniu wewnętrznych wiązań C=C. Podobnie benzyldenowe kompleksy rutenu z CAAC, w których atom azotu podstawiony jest 2,6-diizopropylfenylem wykazują dobrą i bardzo dobrą efektywność w reakcji etenolizy. Nieoczekiwanie w reakcjach tworzenia wewnętrznych wiązań C=C, w szczególności w CM z EDP obserwowano bardzo niską aktywność i efektywność kompleksów z CAAC zawierających w pozycjach orto podstawnika Ar¹ grupy izopropylowe. Aktywność ta nieznacznie wzrasta w podwyższonych temperaturach. Dla benzyldenowych kompleksów CAAC obserwuje się zmianę aktywności wynikającą z wprowadzenia odpowiednich grup funkcyjnych do pierścienia liganda benzyldenowego, znaną z benzyldenowych kompleksów z NHC [przykładowo: Angew. Chem. Int. Ed., **2002**, 41 (21), 4038–4040].

Kolejną przewagą kompleksów rutenu według wynalazku jest znacznie lepsza selektywność w reakcji pomiędzy akrylonitrylem i wewnętrzną olefiną. W reakcji niesymetrycznej wewnętrznej olefiny (np.

oleinianu metylu – MO – z ang. methyl oleate) z akrylonitrylem obserwuje się powstawanie dwóch produktów CM z akrylonitrylem, dwóch produktów CM z etylenem oraz 2 produktów homometatezy MO. Produkty homometatezy MO są najmniej pożądanym produktem ubocznym gdyż znajdują mniej zastosowań przemysłowych od terminalnych olefin, a ich ponowne zawrócenie do procesu jest niekorzystne ze względu na zmniejszoną reaktywność wewnętrznych olefin o znacznym udziale izomeru trans. Kompleksy według wynalazku w reakcji MO z akrylonitrylem prowadzą do powstawania kilkukrotnie mniejszej ilości produktów homometatezy.

Ujawnienie istoty wynalazku

Przedmiotem zgłoszenia jest więc zastosowanie związku o wzorze **2**,



w którym:

X¹ i X² oznaczają niezależnie atomy fluorowca;

G oznacza grupę OR', gdzie R', oznacza grupę alkilową C₁-C₂₅, grupę cykloalkilową C₃-C₁₂,

Ar oznacza grupę fenylową, która jest podstawiona atomami wodoru lub ewentualnie podstawiona jest przez co najmniej jedną grupę alkilową C₁-C₁₂, alkoksylową C₁-C₁₂, aryloksylową C₅-C₂₄;

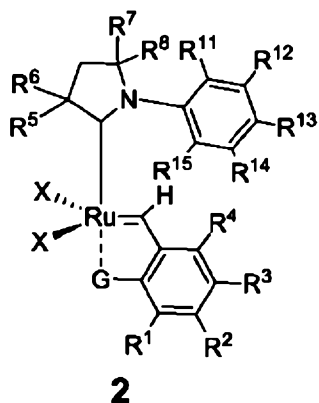
R¹, R², R⁴ oznaczają niezależnie atom wodoru;

R³ oznacza grupę -NO₂, grupę -NO, grupę -COOH, grupę -COOR^a, grupę -COR^a, grupę -NC(O)R', grupę aminową, grupę amoniową, grupę -OR^a, w których to grupach R^a oznacza alkil C₁-C₅, aryl C₅-C₂₄;

R⁵, R⁶, R⁷, i R⁸ oznaczają niezależnie atom wodoru lub grupę alkilową C₁-C₂₅, cykloalkilową C₃-C₁₂, arylową C₅-C₂₀, które są ewentualnie podstawione co najmniej jednym alkilem C₁-C₁₂, alkoksylem C₁-C₁₂, aryloksylem C₅-C₂₄;

w reakcjach metatezy olefin, w których jako produkt główny powstaje co najmniej jeden związek zawierający co najmniej jedno nieterminalne wiązanie podwójne C=C, polegających na kontaktowaniu ze sobą co najmniej jednego rodzaju olefin w obecności związku o wzorze **2**, przy czym jedną z kontaktowanych olefin jest akrylonitryl i związek **2** stosowany jest w ilości nie większej niż 0,1% molowego.

Korzystnie, wymieniony związek jest reprezentowany wzorem **2**



w którym

X oznacza atom chloru lub jodu

G oznacza grupę OR' , gdzie R' oznacza grupę alkilową C_1-C_{12} , cykloalkilową C_3-C_{12} ;

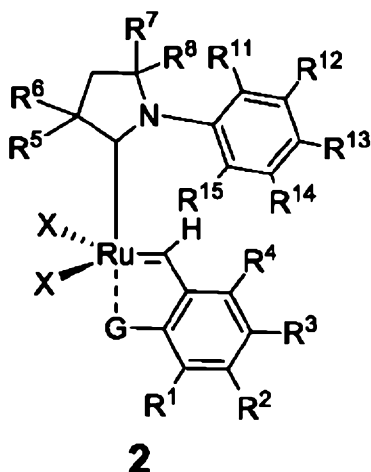
R^1, R^2, R^4 oznaczają niezależnie atom wodoru;

R^3 oznacza grupę $-NO_2$, grupę $-COOR^a$, grupę $-COR^a$, grupę $-NC(O)R^a$, grupę aminową, grupę amoniową, grupę $-OR^a$, w których to grupach R^a oznacza alkil C_1-C_5 , aryl C_5-C_{24} ;

R^5, R^6, R^7 , i R^8 oznaczają niezależnie atom wodoru lub grupę alkilową C_1-C_{25} , cykloalkilową C_3-C_{12} , arylową C_5-C_{20} , które są ewentualnie podstawione co najmniej jednym alkilem C_1-C_{12} , alkoksylem C_1-C_{12} , aryloksylem C_5-C_{24} ;

$R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ i R^{15} oznaczają niezależnie atom wodoru, grupę alkilową C_1-C_{25} , grupę cykloalkilową C_3-C_7 , grupę alkoksylową C_1-C_{25} .

Korzystnie, wymieniony związek jest reprezentowany wzorem 2



w którym

X oznacza atom chloru lub jodu

G oznacza grupę OR' , gdzie R' oznacza grupę alkilową C_1-C_{12} , cykloalkilową C_3-C_{12} ,

R^1, R^2, R^4 oznaczają niezależnie atom wodoru;

R^3 oznacza grupę $-NO_2$, grupę $-NC(O)R^a$, grupę amoniową, grupę $-OR^2$, w których to grupach

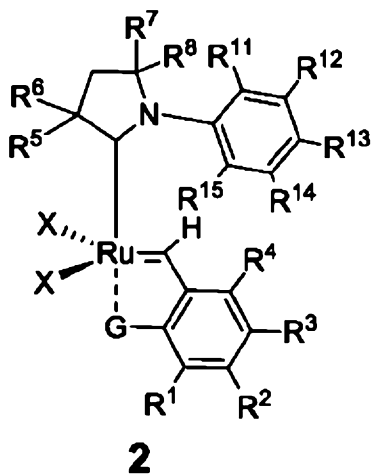
R^a oznacza alkil C_1-C_5 , aryl C_5-C_{24} ;

R^5, R^6, R^7 , i R^8 oznaczają niezależnie atom wodoru lub grupę alkilową C_1-C_{25} , cykloalkilową C_3-C_{12} , arylową C_5-C_{20} , które są ewentualnie podstawione co najmniej jednym alkilem C_1-C_{12} ,

R^{11} i R^{15} oznaczają niezależnie metyl lub etyl lub izopropyl;

R^{12}, R^{13}, R^{14} oznaczają niezależnie atom wodoru, grupę alkilową C_1-C_{25} .

Korzystnie, wymieniony związek jest reprezentowany wzorem 2



w którym
X oznacza atom chloru lub jodu
G oznacza grupę OR^a , gdzie R^a oznacza grupę alkilową C_1-C_{12} ,
 R^1, R^2, R^4 oznaczają niezależnie atom wodoru;
 R^3 oznacza grupę $-NO_2$, grupę $-OR^a$, w których to grupach R^a oznacza alkil C_1-C_5 ,
 R^5, R^6, R^7 , i R^8 oznaczają niezależnie atom wodoru lub grupę alkilową C_1-C_{25} , arylową C_5-C_{20} ,
które są ewentualnie podstawione co najmniej jednym alkilem C_1-C_{12} ,
 R^{11} i R^{15} oznaczają niezależnie metyl lub etyl;
 R^{12}, R^{13}, R^{14} oznaczają niezależnie atom wodoru, grupę alkilową C_1-C_{25} .
Korzystnie, olefinę zawierają co najmniej jedno ugrupowanie nitrylowe stosuje się w reakcji metatezy krzyżowej (CM).
Korzystnie, akrylonitryl stosuje się w ilości od 1 do 6 równoważników w stosunku do drugiej olefiny.
Korzystnie, akrylonitryl stosuje się w ilości od 1,05 do 2 równoważników w stosunku do drugiej olefiny.
Korzystnie, reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym takim jak toluen, benzen, metylen, dichlorometan, octan etylu, octan metylu, eter tertbutylo-metylowy, eter cyklopentylo-metylowy, lub bez rozpuszczalnika.
Korzystnie, reakcję prowadzi się w temperaturze od 20 do 150°C.
Korzystnie, reakcję prowadzi się w temperaturze od 40 do 120°C.
Korzystnie, reakcję prowadzi się w temperaturze od 40 do 90°C.
Korzystnie, reakcję prowadzi się w czasie od 5 minut do 24 godzin.
Korzystnie, związek **2** stosowany jest w ilości nie większej niż 0,1% molowego.
Korzystnie, związek **2** dodawany jest do mieszaniny reakcyjnej w porcjach i/lub w sposób ciągły przy użyciu pompy.
Korzystnie, związek **2** dodawany jest do mieszaniny reakcyjnej w postaci stałej i/lub w postaci roztworu w rozpuszczalniku organicznym.
Korzystnie, akrylonitryl dodawany jest do mieszaniny reakcyjnej w porcjach i/lub w sposób ciągły przy użyciu pompy.
Korzystnie, gazowy produkt uboczny reakcji (etylen, propylen, butylen) jest aktywnie usuwany z mieszaniny reakcyjnej przy użyciu gazu obojętnego lub podciśnienia.
Wynalazek zostanie bliżej przedstawiony w korzystnych przykładach wykonania, z odniesieniem do załączonych rysunków, na których:
Fig. 1 przedstawia zestawienie prekatalizatorów i/lub katalizatorów metatezy olefin stosowanych według niniejszego wynalazku.

Słownik

W niniejszym opisie stosowane terminy mają następujące znaczenia. Niezdefiniowane terminy w niniejszym dokumencie posiadają znaczenie, które są podane i zrozumiane przez specjalistę w dziedzinie w świetle posiadanej najlepszej wiedzy, niniejszego ujawnienia i kontekstu opisu zgłoszenia patentowego. O ile nie podano inaczej, w niniejszym opisie zastosowano następujące konwencje terminów chemicznych, które mają wskazane znaczenia tak jak w definicjach poniżej.

Termin „atom fluorowca” lub „halogen” oznacza pierwiastek wybrany spośród F, Cl, Br, I.

Termin „*karben*” oznacza cząstkę zawierającą obojętny atom węgla o liczbie walencyjnej dwa i dwóch niesparowanych (stan trypletowy) lub sparowanych (stan singletowy) elektronach walencyjnych. Termin „*karben*” obejmuje również analogi karbenu, w których atom węgla jest zastąpiony innym pierwiastkiem chemicznym takim jak bor, krzem, german, cyna, ołów, azot, fosfor, siarka, selen i tellur.

Termin „*alkil*” odnosi się do nasyconego, liniowego, lub rozgałęzionego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla. Przykładami podstawnika alkilowego są -metyl, -etyl, -*n*-propyl, -*n*-butyl, -*n*-pentyl, -*n*-heksyl, -*n*-heptyl, -*n*-oktyl, -*n*-nonyl, i -*n*-decyl. Reprezentatywne rozgałęzione (C_1-C_{10})alkile obejmują -izopropyl, -*sec*-butyl, -izobutyl, -*tert*-butyl, -izopentyl, -neopentyl, -1-metylobutyl, -2-metylobutyl, -3-metylobutyl, -1,1-dimetylopropyl, -1,2-dimetylopropyl, -1-metylopentyl, -2-metylopentyl, -3-metylopentyl, -4-metylopentyl, -1-etylobutyl, -2-etylobutyl, -3-etylobutyl, -1,1-dimetylobutyl, -1,2-dimetylobutyl, -1,3-dimetylobutyl, -2,2-dimetylobutyl, -2,3-dimetylobutyl, -3,3-dimetylobutyl, -1-metyloheksyl, -2-metyloheksyl, -3-metyloheksyl, -4-metyloheksyl, -5-metyloheksyl, -1,2-dimetylopentyl, -1,3-dimetylopentyl, -1,2-dimetyloheksyl, -1,3-dimetyloheksyl, -3,3-dimetyloheksyl, -1,2-di-metyloheptyl, -1,3-dimetyloheptyl, -3,3-dimetyloheptyl, i tym podobne.

Termin „*alkoksył*” odnosi się do podstawnika alkilowego jak określono powyżej przyłączonego za pomocą atomu tlenu.

Termin „*perfluoroalkil*” oznacza grupę alkilową jak określono powyżej, w której wszystkie atomy wodoru zostały zastąpione przez takie same lub różne atomy fluorowca.

Termin „*cykloalkil*” odnosi się do nasyconego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla. Przykładami podstawnika cykloalkilowego są -cyklopropyl, -cyklobutyl, -cyklopentyl, -cykloheksyl, -cykloheptyl, -cyklooktyl, -cyklononyl, -cyklodecyl, i tym podobne.

Termin „*alkenyl*” odnosi się do nasyconego, liniowego, lub rozgałęzionego niecyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla i zawierającego co najmniej jedno wiązanie podwójne węgiel-węgiel. Przykładami podstawnika alkenylowego są -winył, -allil, -1-butenyl, -2-butenyl, -izobutylenyl, -1-pentenyl, -2-pentenyl, -3-metylo-1-butenyl, -2-metylo-2-butenyl, -2,3-dimetylo-2-butenyl, -1-heksenyl, -2-heksenyl, -3-heksenyl, -1-heptenyl, -2-heptenyl, -3-heptenyl, -1-oktenyl, -2-oktenyl, -3-oktenyl, -1-nonenyl, -2-nonenyl, -3-nonenyl, -1-decenyl, -2-decenyl, -3-decenyl, i tym podobne.

Termin „*cykloalkenyl*” odnosi się do nasyconego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla i zawierającego co najmniej jedno wiązanie podwójne węgiel-węgiel. Przykładami podstawnika cykloalkenylowego są -cyklopentenyl, -cyklopentadienyl, -cykloheksenyl, -cykloheksadienyl, -cykloheptenyl, -cykloheptadienyl, -cykloheptatrienyl, -cyklooktenyl, -cyklooktadienyl, -cyklooktatrienyl, -cyklooktattetraenyl, -cyklononenyl, -cyklononadienyl, -cyklodecenyl, -cyklodekadienyl, i tym podobne.

Termin „*alkinyl*” odnosi się do nasyconego, liniowego, lub rozgałęzionego niecyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla i zawierającego co najmniej jedno wiązanie potrójne węgiel-węgiel. Przykładami podstawnika alkinylowego są -acetylenyl, -propynyl, -1-butylnyl, -2-butylnyl, -1-pentynyl, -2-pentynyl, -3-metylo-1-butylnyl, -4-pentynyl, -1-heksynyl, -2-heksynyl, -5-heksynyl, i tym podobne.

Termin „*cykloalkinyl*” odnosi się do nasyconego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla i zawierającego co najmniej jedno wiązanie potrójne węgiel-węgiel. Przykładami podstawnika cykloalkinylowego są -cykloheksynyl, -cykloheptynyl, -cyklooktynyl, i tym podobne.

Termin „*aryl*” odnosi się do aromatycznego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla. Przykładami podstawnika aryłowego są -fenył, -tolil, -ksylil, -naftył, -2,4,6-trimetylofenyl, -2-fluorofenył, -4-fluorofenył, -2,4,6-trifluorofenył, -2,6-difluorofenył, -4-nitrofenyl, i tym podobne.

Termin „*aralkil*” odnosi się do podstawnika alkilowego jak określono powyżej podstawionego co najmniej jednym aryłem jak określono powyżej. Przykładami podstawnika aralkilowego są -benzyl, -difenylometyl, -trifenylometyl, i tym podobne.

Termin „*heteroaryl*” odnosi się do aromatycznego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla, w którym co najmniej jeden atom węgla został zastąpiony przez heteroatom wybrany spośród atomów O, N i S. Przykładami podstawnika heteroaryłowego są furył, tienyl, imidazolil, oksazolil, tiazolil, izoksazolil, triazolil, oksadiazolil, tiadiazolil, tetrazolil, pirydyl, pirymidyl, triazynyl, indolil, benzo[b]furył, benzo[b]tienyl, indazolil, benzoimidazolil, azaindolil, chinolil, izochinolil, karbazolil, i tym podobne.

Termin „*heterocykl*” odnosi się do nasyconego lub częściowo nienasyconego, mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego, o wskazanej liczbie atomów węgla, w którym co najmniej jeden atom węgla został zastąpiony przez heteroatom wybrany spośród atomów O, N i S. Przykładami podstawnika heterocyklicznego są furył, tiofenyl, pirolil, oksazolil, imidazolil, tiazolil, izoksazolil, pirazolil, izotiazolil, triazynyl, pirolidynonyl, pirolidynyl, hydantoinyl, oksiranyl, oksetanyl, tetrahydrofuranil, tetrahydrotiofenyl, chinolinył, izochinolinył, chromonył, kumarynył, indolil, indolizynył, benzo[b]furanil, benzo[b]tiofenyl, indazolil, purynył, 4*H*-chinolizynył, izochinolil, chinolil, ftalazynył, naftyrydynyl, karbazolil, β-karbolinył, i tym podobne.

Termin „*obcjętny ligand*” odnosi się do podstawnika nieobdarzonego ładunkiem, zdolnego do koordynacji z centrum metalicznym (atorem rutenu). Przykładami takich ligandów mogą być: aminy, fosfiny i ich tlenki, fosforyny i fosforany alkilowe i aryłowe, arsyny i ich tlenki, etery, siarczki alkilowe i aryłowe, skoordynowane węglowodory, halogenki alkilowe, i aryłowe.

Termin „*ligand anionowy*” odnosi się do podstawnika zdolnego do koordynacji z centrum metalicznym (atomem rutenu) obdarzonego ładunkiem zdolnym do częściowej lub całkowitej kompensacji ładunku centrum metalicznego. Przykładami takich ligandów mogą być aniony fluorkowe, chlorkowe, bromkowe, jodkowe, cyjankowe, cyjanianowe i tiocyjanianowe, aniony kwasów karboksylowych, aniony alkoholi, aniony fenoli, aniony tioli i tiofenoli, aniony węglowodorów o zdelokalizowanym ładunku (np. cyklopentadienu), aniony kwasów (organo)siarkowych i (organo)fosforowych oraz ich estrów (takie jak np. aniony kwasów alkilosulfonowych i arylosulfonowych, aniony kwasów alkilofosforowych i arylofosforowych, aniony estrów alkilowych i arylowych kwasu siarkowego, aniony estrów alkilowych i arylowych kwasów fosforowych, aniony estrów alkilowych i arylowych kwasów alkilofosforowych i arylofosforowych). Ewentualnie ligand anionowy może posiadać grupy L^1 , L^2 i L^3 , połączone tak jak anion katecholu, anion acetyloacetonu, anion aldehydu salicylowego. Ligandy anionowe (X^1 , X^2) oraz ligandy obojętne (L^1 , L^2 , L^3) mogą być ze sobą połączone tworząc ligandy wielokleszczowe, na przykład ligand dwukleszczowy (X^1 - X^2), ligand trójkleszczowy (X^1 - X^2 - L^1), ligand czterokleszczowy (X^1 - X^2 - L^1 - L^2), ligand dwukleszczowy (X^1 - L^1), ligand trójkleszczowy (X^1 - L^1 - L^2), ligand czterokleszczowy (X^1 - L^1 - L^2 - L^3), ligand dwukleszczowy (L^1 - L^2), ligand trójkleszczowy (L^1 - L^2 - L^3). Przykładami takich ligandów są: anion katecholu, anion acetyloacetonu oraz anion aldehydu salicylowego.

Termin „*heteroatom*” oznacza atom wybrany z grupy obejmującej atom tlenu, siarki, azotu, fosforu, i inne.

Termin „*rozpuszczalnik chlorowany*” oznacza rozpuszczalnik zawierający w swojej strukturze co najmniej jeden atom spośród takich jak fluor, chlor, brom i jod; korzystniej więcej niż jeden. Przykładami takich rozpuszczalników są dichlorometan, chloroform, tetrachlorometan (czterochlorek węgla), 1,2-dichloroetan, chlorobenzen, perfluorobenzen, perfluorotoluen, freony, i inne.

Termin „*organiczny rozpuszczalnik niepolarny*” oznacza rozpuszczalnik charakteryzujący się zerowym albo bardzo małym momentem dipolowym. Przykładami takich rozpuszczalników są pentan, heksan, oktan, nonan, dekan, benzen, toluen, ksylen, i inne.

Termin „*organiczny rozpuszczalnik polarny*” oznacza rozpuszczalnik charakteryzujący się momentem dipolowym znacznie większym od zera. Przykładami takich rozpuszczalników są dimetyloformamid (DMF), tetrahydrofuran (THF) i jego pochodne, eter dietylowy, dichlorometan, octan etylu, chloroform, alkohole (MeOH, EtOH lub *i*-PrOH), i inne.

Termin „GC” oznacza chromatografię gazową (ang. *gas chromatography*).

Termin „HPLC” oznacza wysokosprawną chromatografię cieczową, a rozpuszczalniki oznaczone jako rozpuszczalniki dla „HPLC” oznaczają rozpuszczalniki o odpowiedniej czystości dla analizy HPLC (ang. *high performance liquid chromatography*).

Termin „NMR” oznacza magnetyczny rezonans jądrowy (ang. *nuclear magnetic resonance*).

Termin „NHC” oznacza *N*-heterocykliczny karben (ang. *N-heterocyclic carbene*).

Termin „CAAC” oznacza cykliczny alkilowo-aminowy ligand karbenowy (ang. *cyclic alkyl amino carbene*).

Termin „DEDAM” oznacza diallilomalonian dietylu (ang. *diethyl diallylmalonate*).

Termin „*prekatalizator*” oznacza dla kompleksów rutenu 16-elektronowy związek chemiczny, który po etapie dysocjacji jednego liganda lub reorganizacji cząsteczki przekształca się we właściwy 14-elektronowy katalizator metatezy olefin, który bierze aktywny udział w cyklu katalitycznym.

Przykłady wykonania wynalazku

Poniższe przykłady zostały umieszczone jedynie w celu zilustrowania wynalazku oraz wyjaśnienia poszczególnych jego aspektów, a nie w celu jego ograniczenia i nie powinny być utożsamiane z całym jego zakresem, który zdefiniowano w załączonych zastrzeżeniach. W poniższych przykładach, jeśli nie wskazano inaczej, stosowano standardowe materiały i metody stosowane w dziedzinie lub postępowano zgodnie z zaleceniami producentów dla określonych reagentów i metod.

Undekenian etylu (EU), 1-deken, akrylonitryl, akrylan metylu, oleinian metylu (MO) i stearynian metylu są związkami dostępnymi handlowo. EU i MO destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem i przechowywano nad aktywowanym tlenkiem glinu 1-deken, akrylonitryl i akrylan metylu osuszono sitami molekularnymi 4Å i odtleniono przy użyciu argonu. Wszystkie reakcje prowadzono w atmosferze argonu. Toluen przemycyto kwasem cytrynowym, wodą, wysuszono sitami molekularnymi 4Å i odtleniono przy pomocy argonu.

Skład mieszanin reakcyjnych badano za pomocą chromatografii gazowej używając aparatu PerkinElmer Clarus 680 GC wyposażonego w kolumnę kapilarną GL Sciences InertCap® 5MS/NP.

Poszczególne składniki mieszanin reakcyjnych identyfikowano poprzez porównanie czasów retencji z wzorcami handlowymi lub wyizolowanymi z mieszanin reakcyjnych, dla których strukturę potwierdzono za pomocą NMR.

W obliczeniach zastosowano współczynniki odpowiedzi detektora FID dla poszczególnych składników mieszanin (sposób wyznaczenia w Przykładzie I). Pole powierzchni pod pikiem danego składnika na chromatogramie było przekształcane na zawartość procentową w mieszaninie z wykorzystaniem obliczonych współczynników odpowiedzi.

Przykład I

Reakcja CM akrylanu metylu z undekenianem etylu (**S1**)

Do roztworu **S1** (0,637 g, 3 mmole, 1 równoważnik), akrylanu metylu (1,08 ml, 12mmoli, 4 równoważniki) i stearynianu metylu (wzorec wewnętrzny) w toluenie (11 ml) w temperaturze 70°C w atmosferze argonu dodano, w czterech porcjach w odstępach 20 minutowych, roztwór prekatalizatora (0,365 mg, 0,02% mol, 200 ppm) w toluenie (50 µL). Całość mieszano przez 2 godz. Pobrano próbkę, do której dodano 3 krople eteru etylowo-winylowego w celu dezaktywacji katalizatora. Próbkę analizowano przy pomocy chromatografii gazowej.

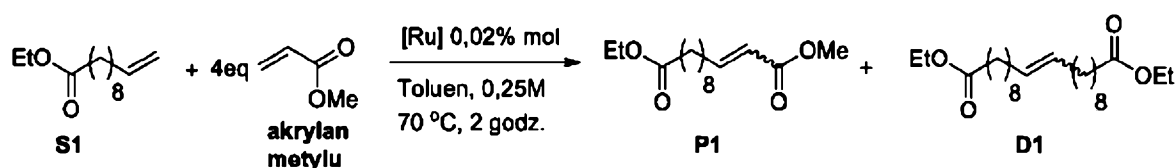


Tabela 1a. Wyniki eksperymentów reakcji CM akrylanu metylu z **S1**

prekatalizator	Konwersja [%]	P1 [%]	D1 [%]	Selektywność
[Ru]				do P1 [%]
2be	43	6	36	14
2bc	64	36	26	58
2bf	43	4	37	9
2bd	63	28	33	45
2bh	0	-	-	-
2bg	0	-	-	-
2bb	63	12	50	19
2ba	61	15	44	25

W celu wyznaczenia współczynników odpowiedzi detektora FID dla poszczególnych składników mieszanin reakcyjnych sporządzono dwie naważki zawierające mieszaninę substratu **S1**, pożądanego produktu **P1** i ubocznego produktu **D1**. Otrzymane mieszaniny rozcieńczono toluenem do objętości 10 mL i poddano analizie metodą chromatografii gazowej. Pole powierzchni pod pikiem PP dla każdego składnika (średnia z pięciu nastrzyków) dzielono przez masę składnika w naważce z uwzględnieniem jego czystości otrzymując bezwzględny współczynnik odpowiedzi danego składnika R_f . Przyjmując współczynnik dla substratu **S1** równy $R_f = 1$, z proporcji wyznaczono względne współczynniki odpowiedzi R_f dla pozostałych składników. Do obliczeń wyznaczono średnią z R_f dla dwóch naważek.

Tabela 1b. Sposób wyznaczania współczynników odpowiedzi detektora FID dla poszczególnych składników mieszaniny reakcyjnej.

Składnik	Masa naważki m [mg]	Czystość według GC [%]	Pole powierzchni pod pikiem PP [μV×s]	Współczynnik	Współczynnik
				odpowiedzi	odpowiedzi
				bezwzględny	względem S1
				Rf=PP/ (m×czystość) [μV×s/mg]	Rf
Naważka A:					
S1	27,95	98,4	41101,6	1494,5	1,00
P1	26,58	98,9	36961,0	1406,0	0,94
D1	27,57	98,8	45458,4	1668,9	1,12
Naważka B:					
S1	27,39	98,4	127135,9	4717,2	1,00
P1	28,86	98,9	123728,6	4334,9	0,92
D1	28,19	98,8	142693,4	5123,3	1,09
Średnia Rf z dwóch naważek:					
S1					1,00
P1					0,93
D1					1,10

W dalszych obliczeniach pole powierzchni pod pikiem danego składnika na chromatogramie było przekształcane na zawartość procentową w mieszaninie z wykorzystaniem obliczonych powyżej współczynników odpowiedzi.

Selektywność reakcji (S) wyznaczono ze wzoru:

$$S = 100 \times \frac{n_{P1}}{(n_{P1} + 2 \times n_{dimer})}$$

gdzie n to liczba moli

Konwersję reakcji (C) wyznaczono ze wzoru:

$$C = 100 \times \left(1 - \frac{\left(\frac{PP_{S1}}{PP_{IS}} \right)}{\left(\frac{PP_{S1^0}}{PP_{IS^0}} \right)} \right)$$

gdzie:

PP_{S1^0} i PP_{S1} to pole powierzchni pod pikiem substratu na początku reakcji i po jej zakończeniu

PP_{IS^0} i PP_{IS} to pole powierzchni pod pikiem wzorca wewnętrznego (stearynianu metylu) na początku reakcji i po jej zakończeniu

Przykład II

Reakcja CM akrylanu metylu z **S1** w podwyższonej temperaturze

Reakcję przeprowadzono według procedury opisanej w Przykładzie I w temperaturze 100°C.

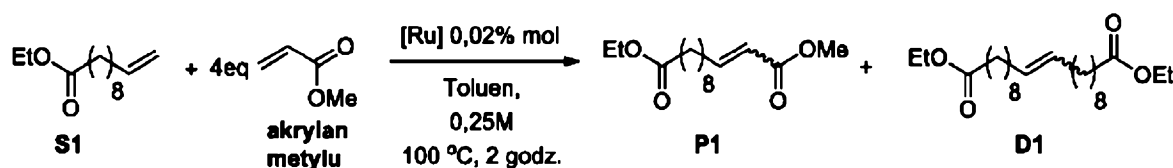


Tabela 2. Wyniki eksperymentów reakcji CM akrylanu metylu z **S1** w podwyższonej temp.

prekatalizator [Ru]	Konwersja [%]	P1 [%]	D1 [%]	Selektywność do P1 [%]
2bh	7	0,3	5,4	4,5
2bg	12	0,4	7,2	5,1

Przykład III

Reakcja CM akrylonitrylu z **S1**

Do roztworu **S1** (0,335 g, 1,58 mmola, 1 równoważnik), akrylonitrylu (0,207 ml, 3,16 mmola, 2 równoważniki molowe) i stearynianu metylu (wzorec wewnętrzny) w toluenie (15,5 mL) w temperaturze 70°C w atmosferze argonu dodano, w czterech porcjach w odstępach 5 minutowych, roztwór prekatalizatora (0,03% mol, 300 ppm) w toluenie (4 x 50 µL). Całość mieszano przez 2 godz. Pobrano próbkę, do której dodano 3 krople eteru etylowo-winylowego w celu dezaktywacji katalizatora. Próbkę analizowano przy pomocy chromatografii gazowej.

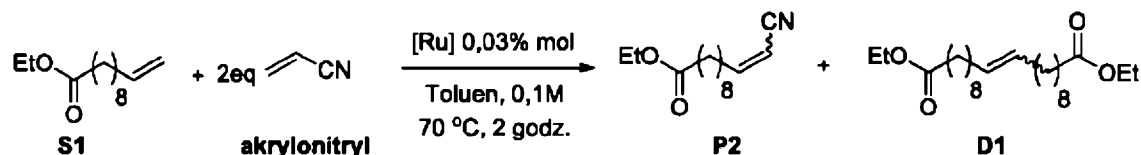


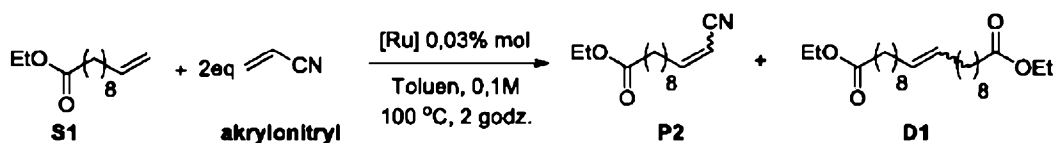
Tabela 3. Wyniki eksperymentów reakcji CM akrylonitrylu z **S1**

prekatalizator [Ru]	Konwersja [%]	P2 [%]	D1 [%]	Selektywność do P2 [%]
2be	46	33	13	71
2bc	86	83	3	97
2bf	49	29	20	59
2bd	87	84	3	96
2bb	43	22	21	51
2ba	69	60	9	87

Przykład IV

Reakcja CM akrylonitrylu z **S1** w podwyższonej temperaturze

Reakcję przeprowadzono według procedury opisanej w Przykładzie III w temperaturze 100°C

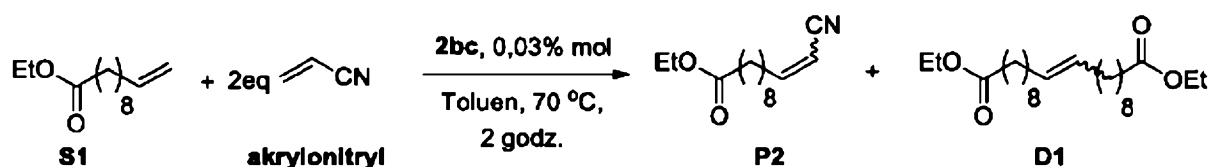
**Tabela 4.** Wyniki eksperymentów reakcji CM akrylonitrylu z **S1** w wyższej temp.

Prekatalizator [Ru]	Konwersja [%]	P1 [%]	D1 [%]	Selektywność do P2 [%]
2bh	21	7	14	33
2bg	25	13	12	51

Przykład V

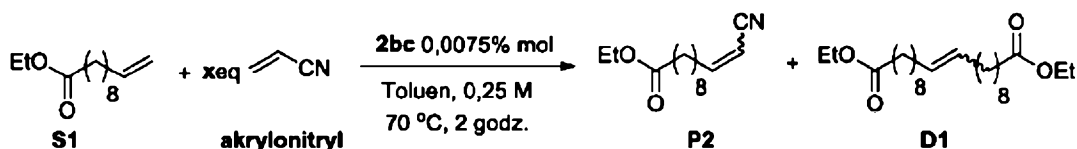
Reakcja CM akrylonitrylu z **S1** - wpływ stężenia **S1**

Do roztworu **S1** (0,335 g, 1,58 mmola, 1 równoważnik molowy), akrylonitrylu (0,207 ml, 3,16 mmola, 2 równoważniki molowe) i stearynianu metylu (wzorec wewnętrzny) w odpowiedniej ilości toluenu w temperaturze 70°C w atmosferze argonu dodano, w jednej porcji, roztwór prekatalizatora (0,03% mol, 300 ppm) w toluenie (50 µL). Całość mieszano przez 2 godz. Pobrano próbkę, do której dodano 3 krople eteru etylowo-winylowego w celu dezaktywacji katalizatora. Próbkę analizowano przy pomocy chromatografii gazowej.



C^{0}_{s1} [M]	Konwersja [%]	P2 [%]	D1 [%]	Selektywność do P2 [%]
0,1	86	83	3	97
0,25	95	92	3	97
1	87	82	5	94

Do roztworu **S1** (0,335 g, 1,58 mmola, 1 równoważnik molowy), akrylonitrylu (1,1 lub 2 lub 4 równoważniki molowe) i stearynianu metylu (wzorec wewnętrzny) w toluenie (C_{S1}^0 , 0,25 M) w temperaturze 70°C w atmosferze argonu dodano, w jednej porcji, roztwór prekatalizatora (0,0075% mol, 75 ppm) w toluenie (50 μ L). Całość mieszano przez 2 godz. Pobrano próbkę, do której dodano 3 krople eteru etylowo-winylowego w celu dezaktywacji katalizatora. Próbkę analizowano przy pomocy chromatografii gazowej.



akrylonitryl [równoważniki]	Konwersja [%]	P2 [%]	D1 [%]	Selektywność do P2 [%]	TON
1,1	87	81	6	93	10800
2	84	80	4	95	10667
4	75	72	3	97	9600

Do roztworu **S1** (1,606 g, 7,56 mmola, 1 równoważnik molowy), akrylonitrylu (0,991 ml, 15,13 mmola, 2 równoważniki molowe) i stearynianu metylu (wzorec wewnętrzny) w toluenie (C^0_{S1} 0,1 lub 0,25M) w temperaturze 70°C w atmosferze argonu dodano roztwór prekatalizatora w toluenie. Dla reakcji katalizowanych przez 0,015% mol kompleksu rutenu roztwór prekatalizatora dodano w czterech porcjach w odstępach 5 minutowych. Dla reakcji katalizowanych przez 0,0075% mol kompleksu rutenu roztwór prekatalizatora wkroplono w czasie 1 godz. przy pomocy strzykawki. Dla reakcji katalizowanej przez 0,0025% mol kompleksu rutenu roztwór prekatalizatora wkroplono w czasie 1 godz. przy pomocy pompy strzykawkowej. Całkowity czas reakcji wynosił w każdym przypadku 2 godz. Pobrano próbkę,

do której dodano 3 krople eteru etylowo-winyłowego w celu dezaktywacji katalizatora. Próbkę analizowano przy pomocy chromatografii gazowej.

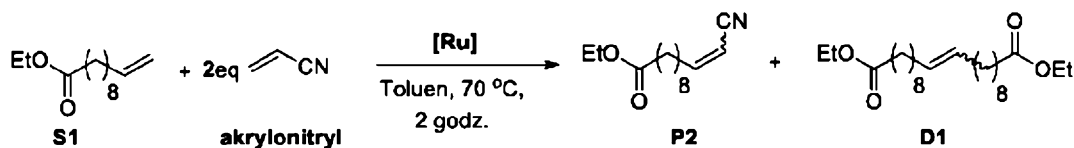


Tabela 7. Wyniki eksperymentów reakcji CM akrylonitrylu z **S1** – porównanie zmiennych

prekatalizator [Ru] (mol%)	C _{S1} [M]	Konwersja [%]	P2 [%]	D1 [%]	Selekt. do P2 [%]	TON
2bc , 0,015	0,1	88	85	3	96,5	5667
2bc , 0,015	0,25	93	90	3	97,1	6000
2bc , 0,0075	0,1	82	78	4	95,4	10400
2bc , 0,0075	0,25	84	80	4	95,3	10667
nG , 0,0075	0,25	27	26	1	96,1	3467
2ad , 0,0075	0,25	86	81	5	93,9	10800
2af , 0,0075	0,25	46	21	25	45,0	2800
2bc , 0,0025 ^a	0,25	48	43	5	89,9	17200

^a Mieszaninę reakcyjną delikatnie przedmuchiwano argonem w celu aktywnego usuwania wydzielającego się etylenu

Przykład VIII

Reakcja CM akrylonitrylu z **S1** – wpływ rodzaju katalizatora oraz ilości i sposobu dodawania akrylonitrylu

Do roztworu **S1** (1,606 g, 7,56 mmola, 1 równoważnik molowy), akrylonitrylu (0,495 mL, 1 równoważnik molowy) i stearynianu metylu (wzorec wewnętrzny) w toluenie (23,8 mL) w temperaturze 70°C w atmosferze argonu wkroplono pompą strzykawkową w ciągu godziny roztwór prekatalizatora (0,0025% mol, 25 ppm) w toluenie (3 mL) oraz roztwór akrylonitrylu (1 równoważnik molowy) w toluenie (objętość roztworu 3 mL). Mieszaninę reakcyjną delikatnie przedmuchiwano argonem w celu aktywnego usuwania wydzielającego się etylenu. Całkowity czas reakcji wynosił w każdym przypadku 2 godz. Pobrano próbkę, do której dodano 3 krople eteru etylowo-winyłowego w celu dezaktywacji katalizatora. Próbkę analizowano przy pomocy chromatografii gazowej.

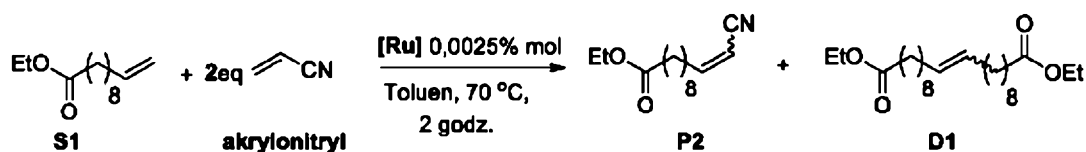


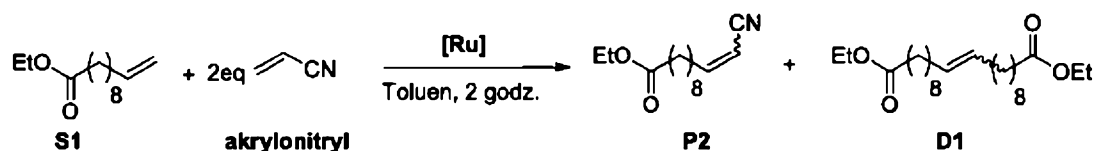
Tabela 8. Wyniki eksperymentów reakcji CM akrylonitrylu z **S1**

prekatalizator [Ru]	Konwersja [%]	P2 [%]	D1 [%]	Selektywność do P2 [%]	TON
2bc	63	56	7	89	22400
2bd	73	62	11	84	24800

Przykład IX

Reakcja CM akrylonitrylu z **S1** – wpływ temperatury.

Do roztworu **S1** (1,606 g, 7,56 mmola, 1 równoważnik molowy), akrylonitrylu (0,495 ml, 7,56 mmola, 1 równoważnik molowy) i stearynianu metylu (wzorec wewnętrzny) toluenie (C^{0}_{S1} 0,25M) w atmosferze argonu wkroplono w ciągu 1 godz. roztwór prekatalizatora (0,005 lub 0,002% mol) w toluenie (1 mL) oraz akrylonitryl (1 równoważnik molowy). Mieszaninę reakcyjną, w której użyto 0,002% mol prekatalizatora delikatnie przedmuchiwało argonem w celu aktywnego usuwania etylenu. Całkowity czas reakcji wynosił w każdym przypadku 2 godz. Pobrano próbkę, do której dodano 3 krople eteru etylowo-winylowego w celu dezaktywacji katalizatora. Próbkę analizowano przy pomocy chromatografii gazowej.

**Tabela 9.** Wyniki CM akrylonitrylu z **S1** w różnych temperaturach.

prekatalizator [Ru] (mol%)	Temp. [°C]	Konwersja [%]	P2 [%]	D1 [%]	Selekt. Do P2 [%]	TON
2bd , 0,005	70	69	60	9	87	12000
2bd , 0,005	85	79	69	10	88	13800
2bd , 0,005	100	3	2	1	60	400
2bd , 0,002	85	71	57	14	80	28500

Przykład X

Reakcja CM akrylonitrylu z oleinianem metylu (**S2**)

Do roztworu **S2** (1,506 g, 5,08 mmola, 1 równoważnik molowy) i akrylonitrylu (0,666 mL, 10,16 mmola, 2 równoważniki molowe) w toluenie (12 mL, C^{0}_{S1} 0,4 M) 15 wkroplono w ciągu 2,5 godziny roztwór prekatalizatora (0,0125% mol, 125 ppm) w toluenie (6 mL) oraz roztwór akrylonitrylu (2,5 równoważnika molowego) w toluenie (6 mL). Mieszaninę reakcyjną delikatnie przedmuchiwało argonem w celu aktywnego usuwania wydzielającego się etylenu. Po 3,5 godzinach od momentu rozpoczęcia reakcji pobrano próbkę, do której dodano 3 krople eteru etylowo-winylowego w celu dezaktywacji katalizatora. Próbkę analizowano przy pomocy chromatografii gazowej.

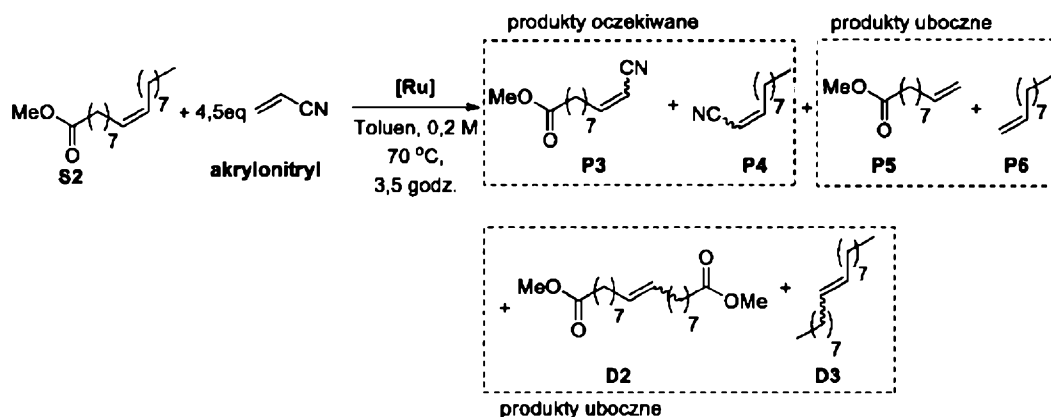


Tabela 10. Wyniki eksperymentów reakcji CM akrylonitrylu z S2

prekatalizator [Ru], %mol	P3[%] (E/Z)	P4[%] (E/Z)	P5+P6[%]	D2+D3[%]	S2[%]	selektywność do P3+P4[%]
2bc , 0,01	35 (1/2)	34 (1/2)	16	2	13	79
2bc , 0,0125	37 (1/2)	37 (1/2)	14	2	9	82
nG 0,01	19 (1/3)	19 (1/3)	19	9	35	58
nG , 0,0125	21 (1/3)	21 (1/3)	20	9	30	59

Przykład XI

Reakcja CM 1-dekenu (P6) z akrylonitrylem

Do roztworu 1-dekenu (2,109 g, 15,04 mmola), akrylonitrylu (0,985 ml, 15,04 mmola, 1 równoważnik molowy) i stearynianu metylu (wzorec wewnętrzny) w toluenie (29 mL, C⁰_{1-deken} 0,5 M) dodano, w temperaturze 70°C, strzykawką w ciągu 1 godziny roztwór kompleksu **2bd** (0,0075% mol, 75 ppm) w toluenie (1 mL) oraz (drugą strzykawką) akrylonitryl (1 równoważnik molowy). Całość mieszano przez dodatkową godzinę w tej samej temperaturze. Pobrano próbkę, do której dodano 3 krople eteru etylowo-winylowego w celu dezaktywacji katalizatora. Próbkę analizowano przy pomocy chromatografii gazowej.

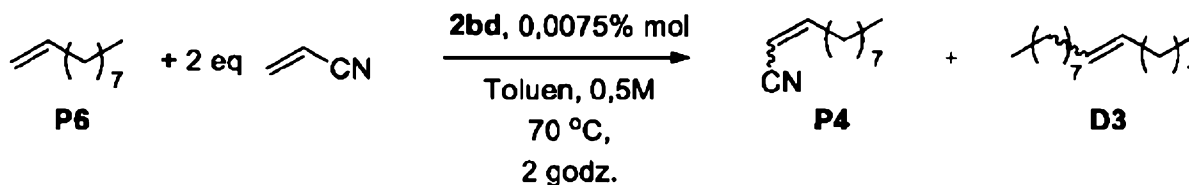
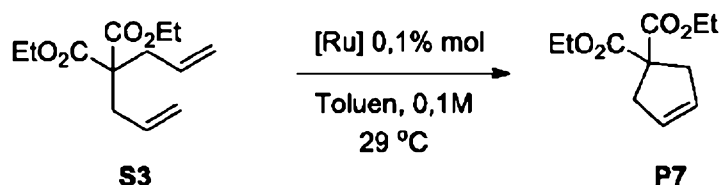


Tabela 11. Wyniki eksperymentów reakcji CM akrylonitrylu z dekenem P6

Konwersja [%]	P4 [%] (E/Z)	D3 [%]	Selektywność do P4 [%]	TON
91	84 (1/4)	7	92	11200

Przykład XIIReakcja RCM diallilomalonianu dietylu (**S3**)

Do roztworu **S3** (0,240 g, 1,0 mmol) w toluenie (10 mL) w temperaturze 29°C dodano w jednej porcji roztwór prekatalizatora (0,1% molowego) w toluenie (50 μ L). W odpowiednich odstępach czasowych pobierano próbki mieszaniny reakcyjnej, do których dodawano kilka kropli eteru etylowo-winyloвого w celu dezaktywacji katalizatora. Próbki analizowano przy pomocy chromatografii gazowej.

**Tabela 12.** Wyniki eksperymentów reakcji RCM diallilomalonianu dietylu **S3**

Czas [min]	Konwersja [%]										
	2bc	2be	2bd	2bf	2af	2bg	2bh	2ba	2bb	2ab	2cb
2,5	90	20	96	-	-	-	-	80	-	-	-
5	99	48	99	10	6	0,5	1	98	9	6	13
10	100	77	100	32	19	0,9	1	99	31	16	39
20	-	92	-	63	43	1,8	1	100	71	39	77
30	-	95	-	76	63	3	-	-	86	54	91
45	-	97	-	85	77	5	4	-	93	68	97
60	-	98	-	90	84	10	6	-	95	77	97

Przykład XIIIReakcja homometatezy substratu **S1** do **D1**

Mieszaninę **S1** (3,0 g, 14,13 mmol) ze stearynianem metylu (wzorec wewnętrzny) umieszczono pod argonem w kolbie okrągłodennej. Po ogrzaniu mieszaniny do temperatury 60°C dodano, w odstępach 15 minutowych, roztwór prekatalizatora w toluenie (2+2+1+1+1+1 ppm, łącznie 8 ppm). Całość mieszało przez dwie godziny. Pobrano próbki, do których dodawano kilka kropli eteru etylowo-winyloowego w celu dezaktywacji katalizatora. Próbki analizowano przy pomocy chromatografii gazowej.

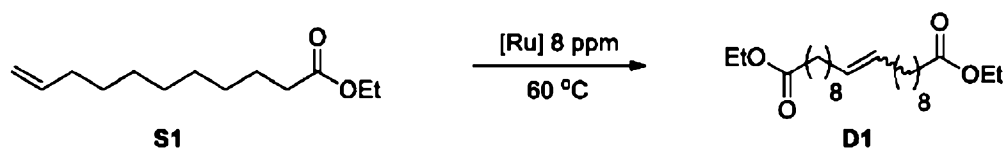
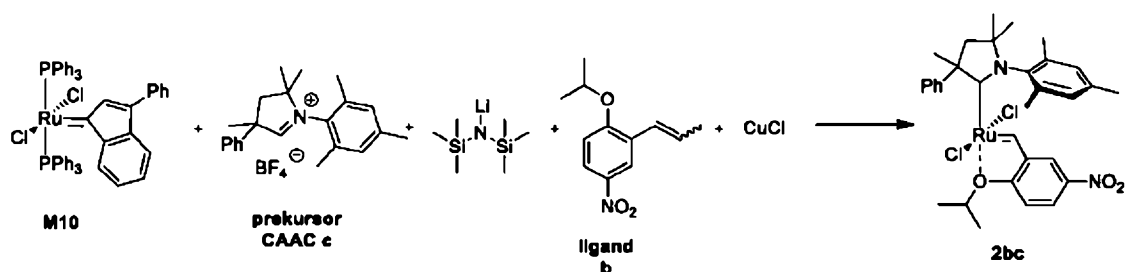


Tabela 13. Wyniki eksperymentów reakcji homodimeryzacji **S1**

prekatalizator [Ru]	Konwersja [%]	D1 [%]	Selektywność do D1 [%]	TON
2bd	75	67	89	41875
2bf	82	77	94	48125
nG-diEt	48	42	88	26250

Przykład XIVReakcja otrzymywania kompleksu **2bc**

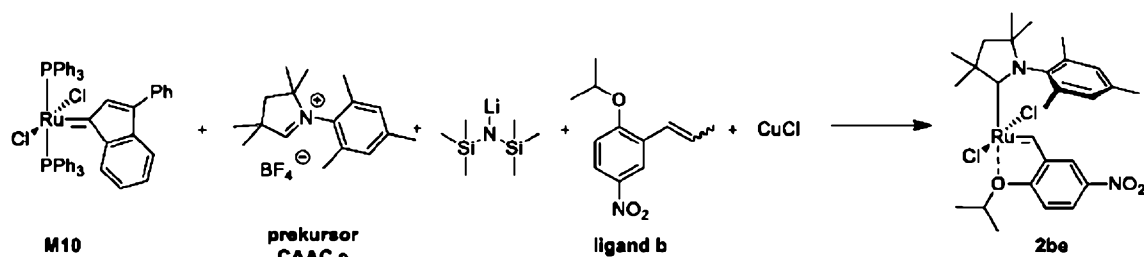
Do prekursora **CAAC c** (2,10 g, 5,34 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (48 mL) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 5,34 mL, 5,34 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (2,37 g, 2,67 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury 60°C. Dodano ligand benzylidenowy **b** (0,709 g, 3,20 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (0,925 g, 9,35 mmola, 3,5 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 5 minut w 60°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość przemyto izopropanolem i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **2bc** (0,455 g, 25%). Mieszanina izomerów A:B = 2,2:1.

Ze względu na bardzo złożone widmo ^1H NMR podano jedynie przesunięcia chemiczne charakterystycznych protonów benzylidenowych: izomer A: singlet 17,73 ppm; izomer B: singlet 16,16 ppm (C_6D_6).

HRMS: ESI obliczono dla $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_3\text{NaCl}_2\text{Ru}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 693,1201; znaleziono: 693,1179.

Analiza elementarna: obliczono dla $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{O}_3\text{Ru}$:

C 57,31; H 5,71; N 4,18; Cl 10,57; znaleziono: C 57,43; H 5,72; N 4,14; Cl 10,42.

Przykład XVReakcja otrzymywania kompleksu **2be**

Do prekursora **CAAC e** (1,66 g, 5,0 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (20 mL) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 5,0 mL, 5,0 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (2,22 g, 2,5 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach dodano ligand benzylidenowy **b** (0,664 g, 3,0 mmola, 1,2 równoważnika molowego) i CuCl (0,866 g, 8,75 mmol, 3,5 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 30 minut w temperaturze 80°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zateżono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość rozpuszczono w chlorku metylenu i dodano nadmiar izopropanolu. Chlorek metylenu usuwano powoli pod zmniejszonym ciśnieniem – otrzymane kryształy odsączono i przemyto minimalną ilością izopropanolu. Wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **2be** (0,215 g, 14%).

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 16,12 (s, 1H), 8,48 (dd, J = 9,1; 2,7 Hz, 1H), 7,75 (d, 10 J = 2,8 Hz, 1H), 7,20 (s, 2H), 7,08 (d, J = 9,1 Hz, 1H), 5,25 (septet, J = 6,1 Hz, 1H), 2,54 (s, 3H), 2,21 (s, 2H), 2,19 (s, 6H), 2,05 (s, 6H), 1,74 (d, J = 6,2 Hz, 6H), 1,43 (s, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ = 292,6, 264,1, 156,7, 144,2, 143,3, 139,7, 138,5, 137,9, 131,2, 125,7, 118,6, 113,7, 79,6, 78,1, 56,5, 52,4, 29,7, 29,3, 22,3, 21,2, 20,9.

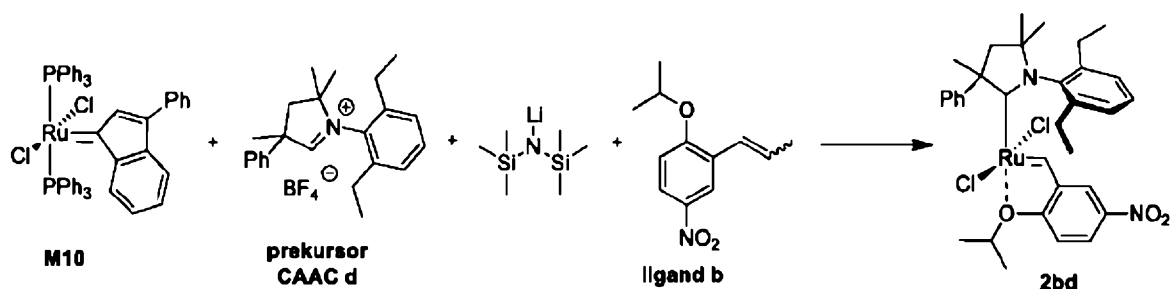
HRMS-ESI obliczono dla $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3\text{NaCl}_2\text{Ru}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 631,1044 ; znaleziono: 631,1028.

Analiza elementarna: obliczono dla $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{O}_3\text{Ru}$:

C 53,29; H 5,96; N 4,60; Cl 11,65; znaleziono: C 53,21; H 5,93; N 4,53; Cl 11,61.

Przykład XVI

Reakcja otrzymywania kompleksu **2bd**



Do prekursora **CAAC d** (2,44 g, 6,0 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (24 mL) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 6,0 mL, 6,0 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (2,66 g, 3,0 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach dodano ligand benzylidenowy **b** (1,33 g, mmola, 2,0 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 30 minut w temperaturze 105°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zateżono do sucha. Pozostałość przemyto mieszaniną octan etylu – cykloheksan 5:95, a następnie rozpuszczono w chlorku metylenu i dodano nadmiar izopropanolu. Chlorek metylenu usuwano powoli pod zmniejszonym ciśnieniem – otrzymane kryształy odsączono i przemyto minimalną ilością izopropanolu. Wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **2bd** (0,495 g, 24%).

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = [17,73 (s), 16,37 (s), 1H], 8,27 (br. s, 1H), 7,89 (dd, J = 9,1; 2,7 Hz, 1H), 7,78 (br. s, 1H), 7,48 (br. s, 1H), 7,36–7,16 (m, 6H), 6,03 (d, J = 9,1 Hz, 1H), 4,43–4,33 (m, 1H), 2,95–1,80 (m, 8H), 1,50–0,60 (m, 19H).

$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 292,2, 262,4, 157,0, 144,0, 143,4, 139,1, 130,0, 129,7, 127,9, 127,6, 125,5, 118,2, 113,4, 78,4, 77,3, 63,7, 49,2, 31,1, 27,9, 27,6, 26,3, 25,9, 24,9, 22,5, 15,5, 14,9.

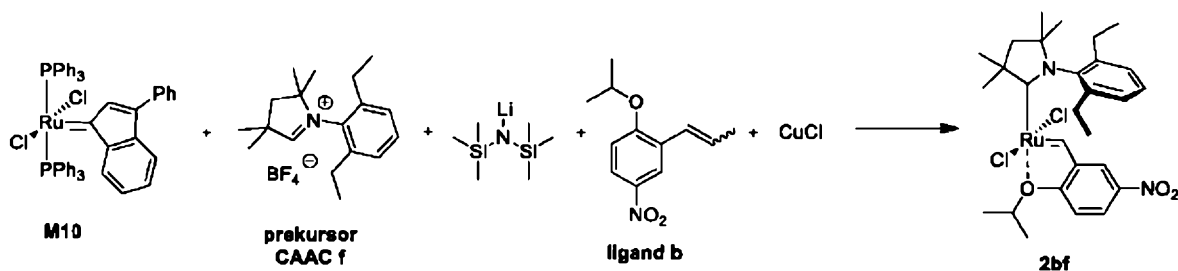
HRMS: ESI obliczono dla $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_3\text{ClRu}$ $[\text{M}-\text{Cl}]^+$: 649,1771 ; znaleziono: 649,1746.

Analiza elementarna: obliczono dla $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{O}_3\text{Ru}$:

C 57,89; H 5,89; N 4,09; Cl 10,36; znaleziono: C 57,98; H 5,99; N 4,08; Cl 10,44.

Przykład XVII

Reakcja otrzymywania kompleksu **2bf**



Do prekursora **CAAC f** (3,45 g, 10,0 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (40 mL) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 10,0 mL, 10,0 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (4,43 g, 5,0 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury 60°C. Dodano ligand benzylidenowy **b** (1,33 g, 6,0 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (1,73 g, 17,5 mmola, 3,5 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 5 minut w 60°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość przeemyto izopropanolem i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **2bf** (1,57 g, 50%).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 16,29 (s, 1H), 8,46 (dd, J = 9,1; 2,7 Hz, 1H), 7,72-7,65 (m, 2H), 7,51 (d, J = 7,7 Hz, 2H), 7,08 (d, J = 8,7 Hz, 1H), 5,26 (septet, J = 6,1 Hz, 1H), 2,61-2,49 (m, 4H), 2,21 (s, 2H), 2,07 (s, 6H), 1,77 (d, J = 6,2 Hz, 6H), 1,33 (s, 6H), 0,91 (t, J = 7,4 Hz, 6H).

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz): δ = 290,4, 263,8, 165,6, 157,1, 143,7, 143,4, 138,8, 129,9, 127,7, 125,7, 118,3, 113,7, 79,4, 78,2, 56,5, 52,3, 29,9, 28,9, 25,3, 22,4, 14,9.

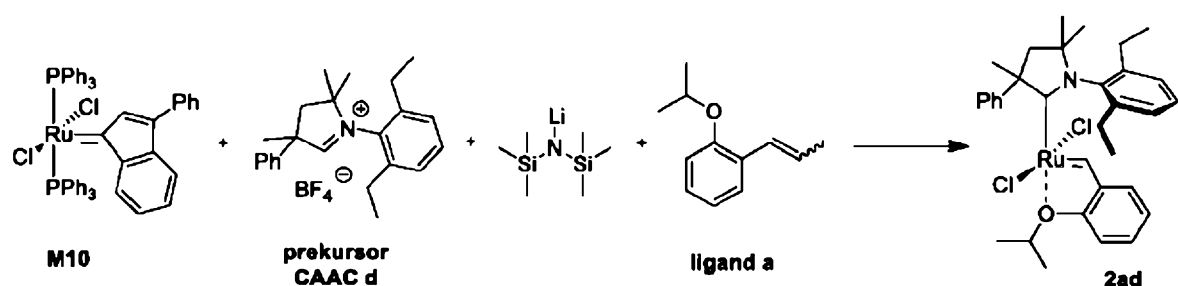
HRMS: ESI obliczono dla C₂₈H₃₉N₂O₃Ru [M-2Cl+H]⁺: 553,2006; znaleziono: 553,2004.

Analiza elementarna: obliczono dla C₂₈H₃₈N₂Cl₂O₃Ru:

C 54,02; H 6,15; N 4,50; Cl 11,39; znaleziono: C 54,18; H 6,09; N 4,42; Cl 11,20.

Przykład XVIII

Reakcja otrzymywania kompleksu **2ad**



Do prekursora **CAAC d** (0,407 g, 1,0 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (4 mL) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 1,0 mL, 1,0 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (0,443 g, 0,5 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach dodano ligand benzylidenowy **a** (0,176 g, 1,0 mmola, 2,0 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 30 minut w temperaturze 105°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w chlorku metylenu i dodano nadmiar izopropanolu. Chlorek metylenu usuwano powoli

pod zmniejszonym ciśnieniem – otrzymane kryształy odsączono i przemyto minimalną ilością izopropanolu. Wyszuszone pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **2ad** (0,151 g, 47%). Mieszanina izomerów A:B = 1:3

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = [17,89 (s, 0,25H, izomer A), 16,52 (s, 0,75H, izomer B), 1H], 8,55-7,70 (m, 2H), 7,60-7,18 (m, 6H), 7,12-7,07 (m, 1H), 6,98-6,84 (m, 1H), 6,68-6,43 (m, 1H), 6,38 (d, J = 8,3 Hz, 1H), 4,60-4,45 (m, 1H), 3,10-2,00 (m, 8H), 2,00-1,14 (m, 9H), 1,07 (s, 5H), 0,99 (s, 3H), 0,85 (br. s, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 296,9, 296,6, 265,0, 153,4, 150,9, 146,3, 144,9, 144,5, 144,3, 143,7, 139,7, 130,9, 130,1, 129,7, 129,5, 128,0, 127,7, 127,3, 124,0, 122,2, 113,8, 78,0, 75,8, 75,1, 64,2, 63,8, 58,3, 49,3, 31,2, 30,3, 29,8, 28,1, 27,5, 26,4, 25,9, 25,0, 22,7, 22,6, 16,3, 15,7, 15,0.

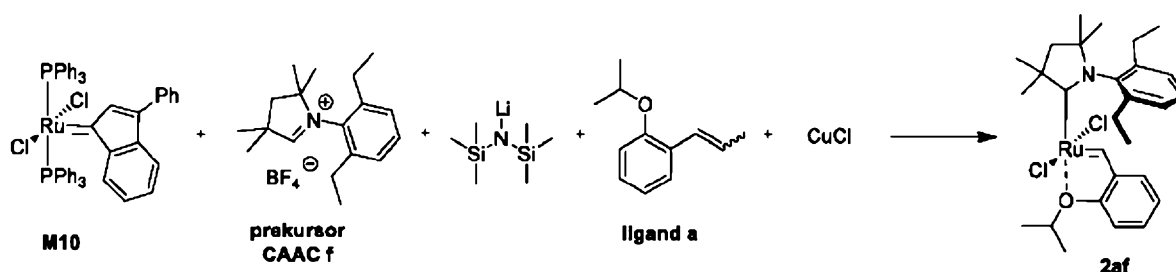
HRMS: ESI obliczono dla $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{NClORu}$ $[\text{M}-\text{Cl}]^+$: 604,1920; znaleziono: 604,1917.

Analiza elementarna: obliczono dla $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{NCl}_2\text{ORu}$:

C 61,96; H 6,46; N 2,19; Cl 11,08; znaleziono: C 61,93; H 6,59; N 2,14; Cl 11,23.

Przykład XIX

Reakcja otrzymywania kompleksu **2af**

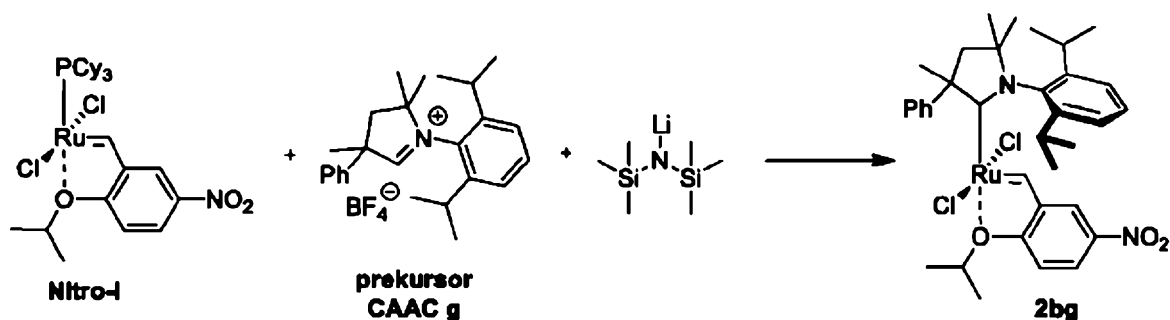


Do prekursora **CAAC f** (1,73 g, 5,0 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (20 mL) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 5,0 mL, 5,0 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (2,22 g, 2,5 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury 60°C. Dodano ligand benzylidenowy **a** (0,529 g, 3,0 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (0,866 g, 8,75 mmola, 3,5 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 5 minut w temperaturze 60°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zateżono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość przemyto izopropanolem i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **2af** (0,584 g, 40%).

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 16,41 (s, 1H), 7,33-7,28 (m, 1H), 7,22-7,18 (m, 2H), 7,16-7,11 (m, 1H), 7,01 (dd, J = 7,6; 1,6 Hz, 1H), 6,64 (td, J = 7,4; 0,8 Hz, 1H), 6,46-6,42 (m, 1H), 4,67 (septet, J = 6,1 Hz, 1H), 2,87-2,78 (m, 2H), 2,45-2,35 (m, 2H), 2,23 (s, 6H), 1,77 (s, 2H), 1,70 (d, J = 6,1 Hz, 6H), 0,97-0,92 (m, 12H).

Przykład XX

Reakcja otrzymywania kompleksu **2bg**



Do prekursora **CAAC g** (0,348 g, 0,8 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (3,2 mL) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 0,8 mL, 0,8 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **Nitro-I** (0,258 g, 0,4 mmola, 1 równoważnik molowy). Całość mieszano przez 15 minut w 80°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent:toluen). Zebrano zieloną frakcję i zateżono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość rozpuszczono w chlorku metylenu i dodano nadmiar izopropanolu. Chlorek metylenu usuwano powoli pod zmniejszonym ciśnieniem – powstałe kryształy odsączono i przemyto minimalną ilością izopropanolu a następnie wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **2bg** (0,037 g, 13%).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 16,49 (s, 1H), 8,40 (dd, J = 9,1; 2,7 Hz, 1H), 8,24-8,20 (m, 2H), 7,74 (t, J = 7,8 Hz, 1H), 7,59-7,49 (m 5H), 7,40-7,35 (m, 1H), 7,00 (d, J = 9,1 Hz, 1 H), 5,05 (septet, J = 6,1 Hz, 1 H), 3,15 (d, J = 12,9 Hz, 1H), 3,04 (septet, J = 6,6 Hz, 1H), 2,93 (septet, J = 6,5 Hz, 1H), 2,38 (d, J = 12,8 Hz, 1H), 2,33 (s, 3H), 1,57 (d, J = 6,1 Hz, 3H), 1,53 (s, 3H), 1,43-1,40 (m, 6H), 1,36 (d, J = 6,6 Hz, 3H), 1,27 (d, J = 6,6 Hz, 3H), 0,80 (d, J = 6,5 Hz, 3H), 0,48 (d, J = 6,4 Hz, 3H).

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz): δ = 291,8, 291,4, 262,2, 157,4, 148,8, 148,5, 143,2 (2C), 142,9, 137,0, 130,5, 129,8, 129,6, 128,0, 126,8, 126,6, 125,9, 118,6, 113,9, 78,7, 77,9, 63,6, 48,6, 33,0, 29,4, 29,0, 28,8, 28,1, 27,5, 26,5, 24,7, 24,6, 22,7, 22,6.

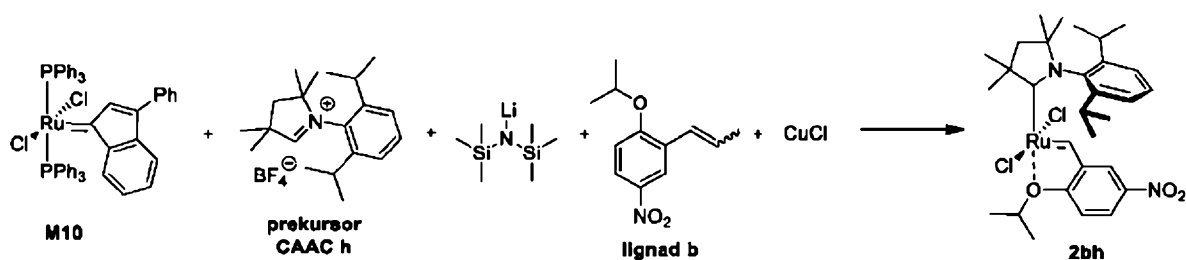
HRMS: ESI obliczono dla C₃₅H₄₄N₂O₃NaCl₂Ru [M+Na]⁺: 735,1670; znaleziono: 735,1639.

Analiza elementarna: obliczono dla solwatu z 0,5 cząsteczki cykloheksanu [M+0,5C₆H₁₂] C₃₈H₅₀N₂Cl₂O₃Ru:

C 60,47; H 6,68; N 3,71; Cl 9,39; znaleziono: C 60,20; H 6,52; N 3,77; Cl 9,48.

Przykład XXI

Reakcja otrzymywania kompleksu **2bh**



Do prekursora **CAAC h** (1,87 g, 5,0 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (20 mL) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 5,0 mL, 5,0 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (2,22 g, 2,5 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach dodano ligand benzylidenowy **b** (0,664 g, 3,0 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (0,866 g, 8,75 mmola, 3,5 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 15 minut w 80°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent:toluen). Zebrano zieloną frakcję i zateżono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość rozpuszczono w chlorku metylenu i dodano nadmiar izopropanolu. Chlorek metylenu usuwano powoli pod zmniejszonym ciśnieniem – powstałe kryształy odsączono i przemyto minimalną ilością izopropanolu a następnie wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **2bh** (0,490 g, 30%).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 16,31 (s, 1H), 8,42 (dd, J = 9,1; 2,7 Hz, 1H), 7,73 (t, J = 7,8 Hz, 1H), 7,66 (d, J = 2,7 Hz, 1H), 7,52 (d, J = 7,8 Hz, 2H), 7,09 (d, J = 9,1 Hz, 1H), 5,27 (septet, J = 6,2 Hz, 1H), 2,96 (septet, J = 6,5 Hz, 2H), 2,20 (s, 2H), 2,09 (s, 6H), 1,79 (d, J = 6,2 Hz, 6H), 1,36 (s, 6H), 1,28 (d, J = 6,7 Hz, 6H), 0,66 (d, J = 6,4 Hz, 6H).

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz): δ = 288,0, 287,7, 264,8, 157,5, 148,7, 143,3, 142,7 (2C), 136,7, 130,4, 126,5, 125,7, 118,3, 113,8, 79,1, 78,3, 56,7, 51,9, 30,2, 29,5, 29,0, 27,8, 25,7, 24,6, 22,4.

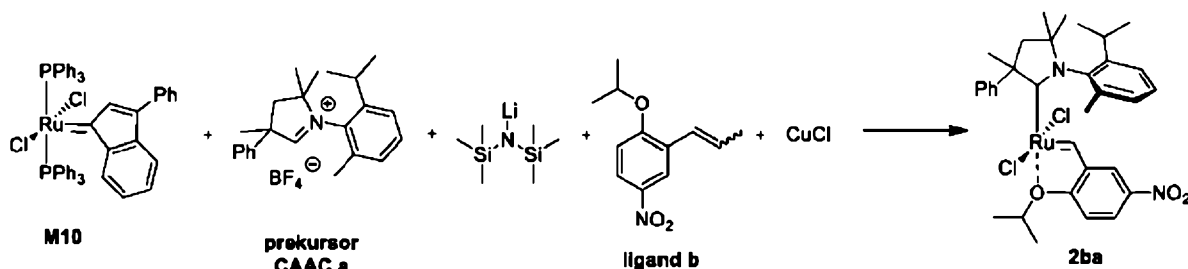
HRMS: ESI obliczono dla $C_{30}H_{42}N_2O_3ClRu$ $[M-Cl]^+$: 615, 1927; znaleziono: 615, 1918.

Analiza elementarna: obliczono dla $C_{30}H_{42}N_2Cl_2O_3Ru$:

C 55,38; H 6,51; N 4,31; Cl 10,90; znaleziono: C 55,15; H 6,45; N 4,15; Cl 10,86.

Przykład XXII

Reakcja otrzymywania kompleksu **2ba**



Do prekursora **CAAC a** (0,815 g, 2,0 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (8 mL) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 2,0 mL, 2,0 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (0,887 g, 1,0 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach dodano ligand benzylidenowy **b** (0,266 g, 1,2 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (0,346 g, 3,50 mmola, 3,5 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 15 minut w 80°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent:toluen). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość przemyto mieszaniną octan etylu-cykloheksan 5:95. Rozpuszczono w chlorku metylenu i dodano nadmiar metanolu. Chlorek metylenu usuwano powoli pod zmniejszonym ciśnieniem – powstałe kryształki odsączono i przemyto minimalną ilością metanolu a następnie wysuszone pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało – prekatalizator **2ba** (0,235 g, 34%). Mieszanina izomerów.

1H NMR (C_6D_6 , 500 MHz): δ = [16,29 (br. s), 16,25 (s), 1H], 8,35-8,15 (m, 2H), 7,87 (dd, J = 9,1; 2,8 Hz, 1H), 7,77 (dd, J = 19,6; 2,7 Hz, 1H), 7,52 (t, J = 7,9 Hz, 1H), 7,45 (t, J = 7,6 Hz, 1H), 7,35-7,20 (m, 2H), 7,08-6,88 (m, 2H), 5,98 (d, J = 9,1 Hz, 1H), 4,35 (ddt, J = 15,9; 12,3; 6,1 Hz, 1H), 3,09 (septet, J = 6,9 Hz, 1H), 2,88-2,67 (m, 1H), 2,52-2,28 (m, 5H), 2,22 (s, 2H), 1,93-1,86 (m, 1H), 1,48-1,33 (m, 3H), 1,32-1,20 (m, 4H), 1,19-0,97 (m, 10H).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 292,6, 291,6, 262,9, 157,0, 149,5, 149,3, 144,0, 143,6, 143,3, 142,3, 138,9, 138,8 (2C), 138,6, 132,8, 132,7, 132,0, 130,7, 130,5 (2C), 130,1 (2C), 129,9, 129,6 (2C), 129,3, 129,0, 128,9, 128,0, 127,9, 126,9, 126,4, 125,7, 125,5, 118,6, 118,4, 113,5, 78,4, 78,3, 77,4, 77,3, 64,2, 64,0, 63,5, 49,9, 49,1, 31,8, 31,4, 29,3, 28,8, 28,6, 28,4, 27,5, 27,4, 27,3, 26,2, 25,9, 24,5, 23,1, 22,5, 22,3, 21,9.

LRMS: ESI obliczono dla $C_{33}H_{40}N_2O_3ClRu$ $[M-Cl]^+$: 649,18; znaleziono: 649,18.

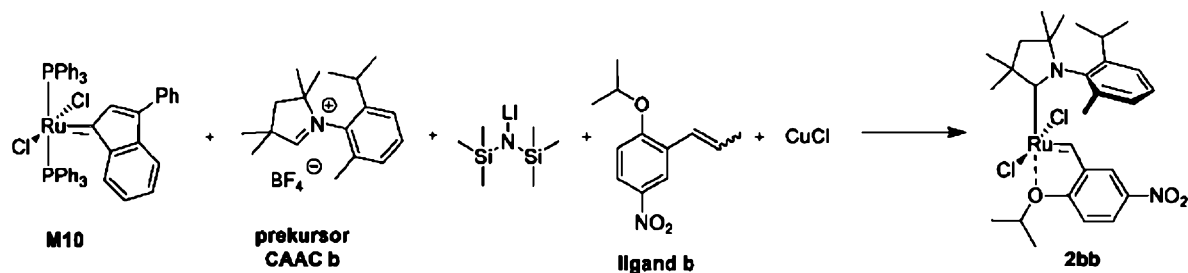
Analiza elementarna: obliczono dla solwatu z 0,5 cząsteczki izopropanolu $[M+0,5C_3H_8O]$

$C_{34,5}H_{44}N_2Cl_2O_{3,5}Ru$:

C 57,98; H 6,21; N 3,92; Cl 9,92; znaleziono: C 58,08; H 6,04; N 3,89; Cl 10,12.

Przykład XXIII

Reakcja otrzymywania kompleksu **2bb**



Do prekursora **CAAC b** (1,73 g, 5,0 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (20 mL) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 5,0 mL, 5,0 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (2,22 g, 2,5 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury 60°C. Dodano ligand benzyldenowy **b** (0,664 g, 3,0 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (0,866 g, 8,75 mmola, 3,5 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 5 minut w 60°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość przemyto izopropanolem i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **2bb** (0,663 g, 42%).

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 16,19 (s, 1H), 8,45 (dd, J = 9,1; 2,7 Hz, 1H), 7,70 (d, J = 2,7 Hz, 1H), 7,65 (t, J = 7,7 Hz, 1H), 7,55 (dd, J = 8,0; 1,5 Hz, 1H), 7,35 (ddd, J = 7,5; 1,6; 0,7 Hz, 1H), 7,08 (d, J = 8,9 Hz, 1H), 5,26 (sept, J = 6,2 Hz, 1H), 2,97 (sept, J = 6,7 Hz, 1H), 2,26-2,19 (m, 5H), 2,13 (s, 3H), 2,03 (s, 3H), 1,77 (dd, J = 16,1; 6,1 Hz, 6H), 1,43 (s, 3H), 1,38 (s, 3H), 1,30 (d, J = 6,6 Hz, 3H), 0,68 (d, J = 6,5 Hz, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ = 290,2, 264,6, 157,2, 149,1, 143,5, 143,4, 138,5, 138,4, 130,4, 130,0, 126,5, 125,8, 118,4, 113,7, 79,4, 78,2, 56,6, 52,3, 29,9, 29,7, 29,6, 29,1, 28,9, 26,3, 24,3, 22,4, 22,3, 21,8.

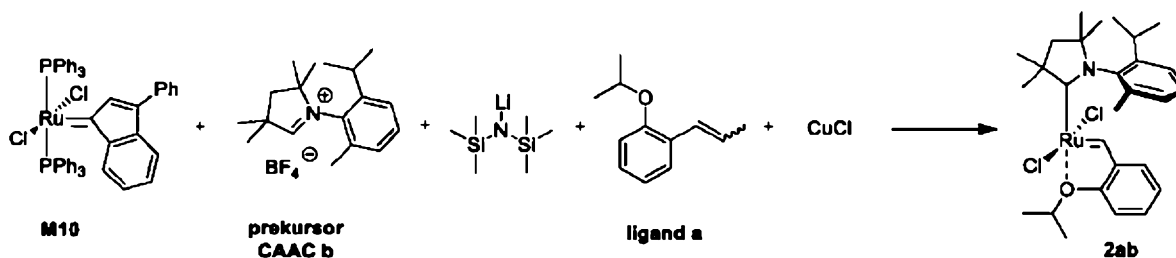
HRMS: ESI obliczono dla $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Ru}$ $[\text{M}-\text{Cl}]^+$: 587,1613; znaleziono: 587,1636.

Analiza elementarna: obliczono dla $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{O}_3\text{Ru}$:

C 54,02; H 6,15; N 4,50; Cl 11,39; znaleziono: C 54,19; H 6,18; N 4,37; Cl 11,21

Przykład XXIV

Reakcja otrzymywania kompleksu **2ab**

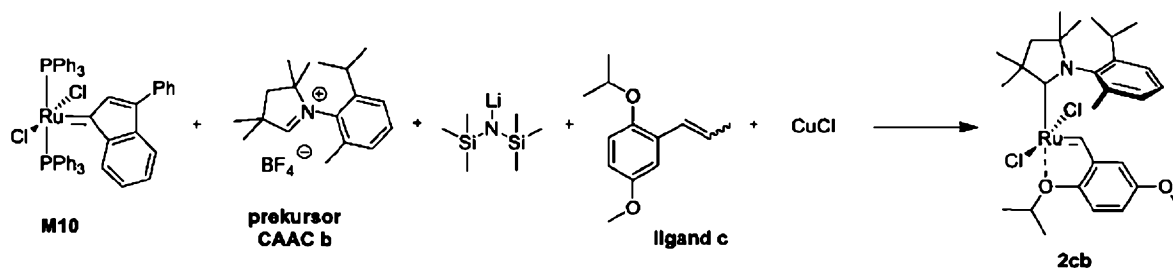


Do prekursora **CAAC b** (1,73 g, 5,0 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (20 mL) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 5,0 mL, 5,0 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (2,22 g, 2,5 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury 60°C. Dodano ligand benzyldenowy **a** (0,529 g, 3,0 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (0,866 g, 8,75 mmola, 3,5 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 5 minut w 60°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość przemyto izopropanolem i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **2ab** (0,688 g, 47%).

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 16,20 (s, 1H), 7,60-7,53 (m, 2H), 7,50-7,47 (m, 1H), 7,29 (ddd, J = 7,4; 1,7; 0,8 Hz, 1H), 6,97 (d, J = 8,3 Hz, 1H), 6,92-6,85 (m, 2H), 5,16 (sept, J = 6,1 Hz, 1H), 2,98 (sept, J = 6,6 Hz, 1H), 2,24 (s, 3H), 2,23-2,16 (m, 2H), 2,13 (s, 3H), 2,02 (s, 3H), 1,75 (d, J = 6,1 Hz, 3H), 1,71 (d, J = 6,1 Hz, 3H), 1,40 (s, 3H), 1,36 (s, 3H), 1,28 (d, J = 6,7 Hz, 3H), 0,67 (d, J = 6,5 Hz, 3H).

Przykład XXV

Reakcja otrzymywania kompleksu 2cb



Do prekursora **CAAC b** (1,56 g, 4,51 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (18 mL) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 60°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 4,51 mL, 4,51 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (2,00 g, 2,26 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach dodano ligand benzylidenowy **c** (0,558 g, 2,71 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (0,781 g, 7,89 mmola, 3,5 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 5 minut w 60°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość przemyto izopropanolem i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **2cb** (0,741 g, 54%).

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 16,24 (s, 1H), 7,21-7,17 (m, 2H), 7,00-6,95 (m, 1H), 6,83 (dd, J = 8,9; 3,0 Hz, 1H), 6,65 (d, J = 3,0 Hz, 1H), 6,38 (dd, J = 9,6; 1,0 Hz, 1H), 4,67 (septet, J = 6,1 Hz, 1H), 3,35 (s, 1H), 3,14 (septet, J = 6,6 Hz, 1H), 2,28 (d, J = 3,6 Hz, 6H), 2,20 (s, 3H), 1,83-1,71 (m, 8H), 1,13 (d, J = 6,7 Hz, 3H), 1,03 (s, 3H), 0,94 (s, 3H), 0,91 (d, J = 6,5 Hz, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ 292,3, 268,5, 155,5, 149,7, 147,7, 144, 139,2, 139,1, 130,1, 129,4, 128,9, 127,9, 126,3, 115,5, 113,8, 109,0, 78,1, 75,2, 56,8, 55,9, 52,1, 29,9, 29,8, 29,7, 29,0, 28,8, 26,9, 25,9, 24,5, 22,5 (2c), 22,1.

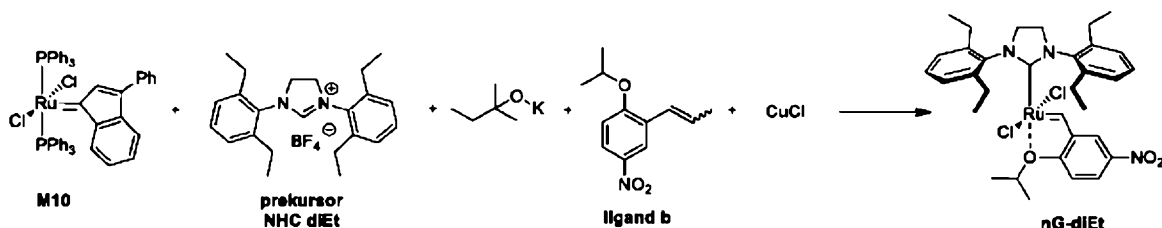
HRMS: ESI obliczono dla $\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{NO}_3\text{ClRu}$ $[\text{M}-\text{Cl}]^+$: 572,1869; znaleziono: 572,1870.

Analiza elementarna: obliczono dla $\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{NCl}_2\text{O}_3\text{Ru}$:

C 57,32; H 6,80; N 2,31; Cl 11,67; znaleziono: C 57,10; H 6,71; N 2,36; Cl 11,62

Przykład XXVI

Reakcja otrzymywania kompleksu nG-diEt



Do prekursora **NHC diEt** (5,00 g, 11,84 mmola, 1,18 równoważnika molowego) dodano suchy odtleniony toluen (93 mL) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór tert-amylanu potasu w toluenie (1,7 M, 6,8 mL, 11,54 mmola, 1,15 równoważnika molowego). Po 10 minutach dodano stały kompleks **M10** (8,90 g, 10,03 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 10 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury 50°C. Dodano ligand benzylidenowy **b** (2,66 g, 12,04 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (2,48 g, 25,08 mmola, 2,5 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 20 minut w 50 °C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: octan etylu – cykloheksan 1:9). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość rozpuszczono w chlorku metylenu i dodano nadmiar metanolu. Chlorek metylenu usuwano powoli pod zmniejszonym ciśnieniem – otrzymane kryształy

odsączone i przemyto minimalną ilością metanolu. Wyszuszone pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **nG-diEt** (2,20 g, 31%).

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 16,32 (s, 1H), 8,41 (dd, J = 9,1; 2,7 Hz, 1H), 7,76 (d, J = 2,8 Hz, 1H), 7,58-7,50 (m, 2H), 7,38-7,32 (m, 4H), 6,92 (d, J = 9,1 Hz, 1H), 4,96 (septet, J = 6,1 Hz, 1H), 4,22 (s, 4H), 3,05-2,90 (br. s, 4H), 2,84 (dq, J = 15,1; 7,5 Hz, 4H), 1,28-1,22 (m, 18H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ = 287,0, 209,0, 161,0, 157,0, 145,3, 144,9, 143,7, 141,6, 137,5, 132,5, 132,4 (2C), 130,1, 129,9, 129,1, 129,0, 128,2, 127,3, 127,1, 126,8, 125,6, 125,1, 124,7, 123,4, 117,1, 113,4, 113,0, 78,4, 72,4, 25,5, 22,3, 21,6, 15,2.

HRMS: ESI obliczono dla $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_2\text{Ru}$ [M-Cl] $^+$: 664,1880; znaleziono: 664,1876.

Analiza elementarna: obliczono dla $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{O}_3\text{Ru}$:

C 56,65; H 5,91; N 6,01; Cl 10,13; znaleziono: C 56,47; H 5,76; N 5,84; Cl 10,04.

Dane analityczne produktów reakcji metatezy

P1:

główny izomer, E: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 6,95 (dt, J = 15,7; 7,0 Hz, 1 H), 5,83-5,77 (dt, J = 15,6; 1,6 Hz, 1 H), 5,80 (dt, J = 15,6; 1,6 Hz, 1H), 4,10 (q, J = 7,2 Hz, 2H), 3,71 (s, 3H), 2,26 (t, J = 7,5 Hz, 2H), 2,17 (qd, J = 7,1; 1,6 Hz, 2H), 1,64-1,54 (m, 2H), 1,47-1,38 (m, 2H), 1,33-1,25 (m, 8H), 1,23 (t, J = 7,1 Hz, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 173,8, 167,1, 149,7, 120,8, 60,1, 51,3, 34,3, 32,1, 29,1, 29,1, 29,0, 29,0, 27,9, 24,9, 14,1.

P2:

główny izomer, Z: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 6,46 (dt, J = 10,9; 7,7 Hz, 1 H), 5,29 (dt, J = 10,9; 1,4 Hz, 1H), 4,10 (q, J = 7,1 Hz, 2H), 2,40 (qd, J = 7,6; 1,4 Hz, 2H), 2,26 (t, J = 7,5 Hz, 2H), 1,64-1,54 (m, 2H), 1,49-1,38 (m, 2H), 1,35-1,25 (m, 8H), 1,23 (t, J = 7,1 Hz, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 173,8, 156,0 (E), 155,1 (Z), 117,5 (E), 116,0 (Z), 99,6 (E), 99,4 (Z), 60,1 (2C, E+Z), 34,3 (Z), 34,2 (E), 33,2 (E), 31,8 (Z), 29,0 (6C, E+Z), 28,9 (Z), 28,8 (E), 28,1 (Z), 27,5 (E), 24,9 (Z), 24,8 (E), 14,2.

P3:

główny izomer, Z: $^1\text{H NMR}$ (CPCl_3 , 500 MHz): δ = 6,46 (dt, J = 10,9; 7,7 Hz, 1 H), 5,29 (dt, J = 10,9; 1,3 Hz, 1H), 3,65 (s, 3H), 2,40 (dq, J = 7,6; 1,3 Hz, 2H), 2,29 (t, J = 7,5 Hz, 2H), 1,64-1,54 (m, 2H), 1,50-1,39 (m, 2H), 1,36-1,26 (m, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 174,12 (Z), 174,08 (E), 156,0 (E), 155,0 (Z), 117,5 (E), 116,0 (Z), 99,6 (E), 99,5 (Z), 51,39 (E), 51,37 (Z), 33,95 (Z), 33,92 (E), 33,2 (E), 31,7 (Z), 28,87 (Z), 28,85 (E), 28,83 (Z+E), 28,72 (Z), 28,68 (E), 28,1 (Z), 27,5 (E), 24,77 (Z), 24,75 (E).

P4:

główny izomer, Z: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 6,47 (dt, J = 10,9; 7,7 Hz, 1H), 5,29 (dt, J = 11,0; 1,4 Hz, 1H), 2,41 (qd, J = 7,5; 1,4 Hz, 2H), 1,50-1,38 (m, 2H), 1,37-1,21 (m, 10H), 0,87 (t, J = 7,0 Hz, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 156,1 (E), 155,2 (Z), 117,5 (E), 116,0 (Z), 99,6 (E), 99,4 (Z), 33,3 (Z), 31,8 (E), 31,7, 29,2 (2C, Z+E), 29,1 (2C, Z+E), 29,0 (Z), 28,9 (E), 28,2 (Z), 27,6 (E), 22,6, 14,0.

P5:

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 5,79 (ddt, J = 17,0; 10,2; 6,7 Hz, 1H), 4,98 (dq, J = 17,1; 1,7 Hz, 1H), 4,92 (ddd, J = 11,4; 2,3; 1,2 Hz, 1H), 3,66 (s, 3H), 2,29 (t, J = 7,5 Hz, 2H), 2,06-1,99 (m, 2H), 1,66-1,56 (m, 2H), 1,40-1,24 (m, 8H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): 174,3, 139,1, 114,2, 51,4, 34,1, 33,7, 29,1, 28,9, 28,8, 24,9.

D1:

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ = 5,41-5,30 (m, 2H), 4,14-4,08 (m, 4H), 2,30-2,24 (m, 4H), 2,02-1,90 (m, 4H), 1,64-1,56 (m, 4H), 1,35-1,21 (m, 26H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz): δ = 173,8, 130,3, 60,1, 34,4, 32,5, 29,6, 29,3, 29,2, 29,1, 29,0, 24,9, 14,2.

D2:

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 5,36 (ddd, J = 5,3; 3,7; 1,6 Hz, 2H, E), 5,32 (ddd, J = 5,7; 4,3; 1,1 Hz, 2H, Z), 3,65 (s, 6H), 2,29 (t, J = 7,5 Hz, 4H), 2,03-1,90 (m, 4H), 1,68-1,56 (m, 4H), 1,35-1,23 (m, 16H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 174,25 (E), 174,24 (Z), 130,3 (E), 129,8 (Z), 51,4, 34,1, 32,5, 29,6 (Z), 29,5 (E), 29,12 (Z), 29,08 (E), 29,07 (E), 29,05 (Z), 28,9, 27,1 (Z), 24,9 (E).

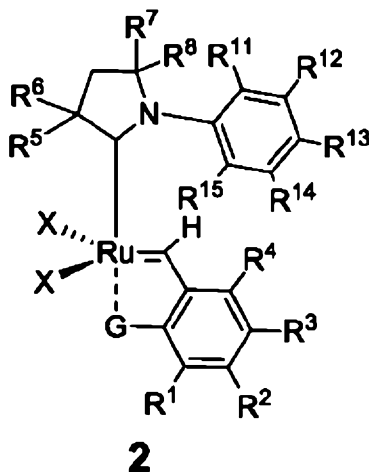
D3:

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 5,39 (ddd, J = 5,3; 3,7; 1,6 Hz, 2H, E), 5,35 (ddd, J = 5,7; 4,4; 1,1 Hz, 2H, Z), 2,06-1,91 (m, 4H), 1,38-1,18 (m, 24H), 0,88 (t, J = 6,9 Hz, 6H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 130,4 (E), 129,9 (Z), 32,6, 31,9, 29,8 (Z), 29,7 (E), 29,53 (Z), 29,51 (E), 29,3, 29,2 (E), 27,2 (Z), 22,7, 14,1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Zastosowanie związku o wzorze **2** jako prekatalizatora albo katalizatora,



w którym:

X^1 i X^2 oznaczają niezależnie atomy fluorowca;

G oznacza grupę OR' , w której R' oznacza grupę alkilową $\text{C}_1\text{-C}_{25}$, grupę cykloalkilową $\text{C}_3\text{-C}_{12}$

Ar oznacza grupę fenyłową, która jest podstawiona atomami wodoru lub ewentualnie podstawiona jest przez co najmniej jedną grupę alkilową $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, alkoksylową $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, aryloksylową $\text{C}_5\text{-C}_{24}$;

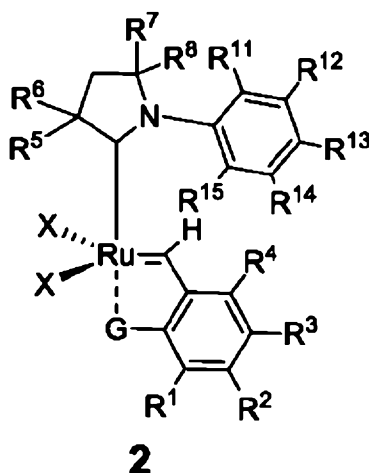
R_1 , R_2 , R_4 oznaczają niezależnie atom wodoru;

R_3 oznacza grupę $-\text{NO}_2$, grupę $-\text{NO}$, grupę $-\text{COOH}$, grupę $-\text{COOR}^a$, grupę $-\text{CHO}$, grupę $-\text{COR}^a$, grupę $-\text{NC(O)R}^a$, grupę aminową, grupę amoniową, grupę $-\text{OR}^a$, w których to grupach R^a oznacza alkil $\text{C}_1\text{-C}_5$, aryl $\text{C}_5\text{-C}_{24}$;

R^5 , R^6 , R^7 , i R^8 oznaczają niezależnie atom wodoru lub grupę alkilową $\text{C}_1\text{-C}_{25}$, cykloalkilową $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, aryłową $\text{C}_5\text{-C}_{20}$, które są ewentualnie podstawione co najmniej jednym alkilem $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, alkoksylem $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, aryloksylem $\text{C}_5\text{-C}_{24}$;

w reakcjach metatezy olefin, w których jako produkt główny powstaje co najmniej jeden związek zawierający co najmniej jedno nieterminalne wiązanie podwójne $\text{C}=\text{C}$, polegających na kontaktowaniu ze sobą co najmniej jednego rodzaju olefin w obecności związku o wzorze **2**, przy czym jedną z kontaktowanych ze sobą olefin jest akrylonitryl i związek **2** stosowany jest w ilości nie większej niż 0,1% molowego.

2. Zastosowanie według zastrz. 1, w którym we wzorze 2



X oznacza atom chloru lub jodu

G oznacza grupę OR', w której R' oznacza grupę alkilową C₁-C₁₂, cykloalkilową C₃-C₁₂

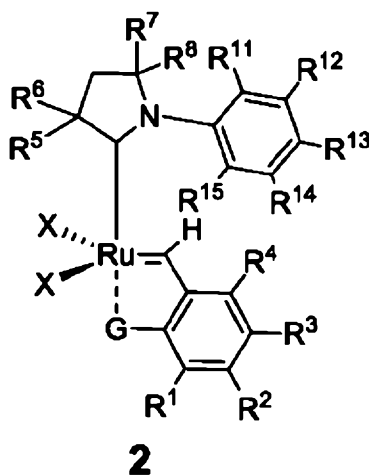
R¹, R², R⁴ oznaczają niezależnie atom wodoru,

R³ oznacza grupę -NO₂, grupę -COOR^a, grupę -COR^a, grupę -NC(O)R^a, grupę aminową, grupę amoniową, grupę -OR^a, w których to grupach R^a oznacza alkil C₁-C₅, aryl C₅-C₂₄;

R⁵, R⁶, R⁷, i R⁸ oznaczają niezależnie atom wodoru lub grupę alkilową C₁-C₂₅, cykloalkilową C₃-C₁₂, arylową C₅-C₂₀, które są ewentualnie podstawione co najmniej jednym alkilem C₁-C₁₂, alkoksylem C₁-C₁₂, aryloksylem C₅-C₂₄;

R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ i R¹⁵ oznaczają niezależnie atom wodoru, grupę alkilową C₁-C₂₅, grupę cykloalkilową C₃-C₇, grupę alkoksylową C₁-C₂₅.

3. Zastosowanie według któregokolwiek z zastrz. 1-2, w którym we wzorze 2



X oznacza atom chloru lub jodu

G oznacza grupę OR', w której R' oznacza grupę alkilową C₁-C₁₂, cykloalkilową C₃-C₁₂;

R¹, R², R⁴ oznaczają niezależnie atom wodoru,

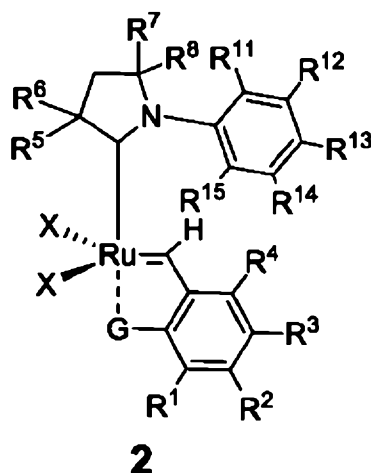
R³ oznacza grupę -NO₂, grupę -NC(O)R^a, grupę amoniową, grupę -OR^a, w których to grupach R^a oznacza alkil C₁-C₅, aryl C₅-C₂₄;

R⁵, R⁶, R⁷ i R⁸ oznaczają niezależnie atom wodoru lub grupę alkilową C₁-C₂₅, cykloalkilową C₃-C₁₂, arylową C₅-C₂₀, które są ewentualnie podstawione co najmniej jednym alkilem C₁-C₁₂,

R¹¹ i R¹⁵ oznaczają niezależnie metyl, etyl lub izopropyl

R¹², R¹³, R¹⁴ oznaczają niezależnie atom wodoru, grupę alkilową C₁-C₂₅.

4. Zastosowanie według któregoś z zastrz. 1–3, w którym we wzorze 2



X oznacza atom chloru lub jodu

G oznacza grupę OR', w której R' oznacza grupę alkilową C₁-C₁₂;

R¹, R², R⁴ oznaczają niezależnie atom wodoru;

R³ oznacza grupę -NO₂, grupę -OR^a, w których to grupach R^a oznacza alkil C₁-C₅;

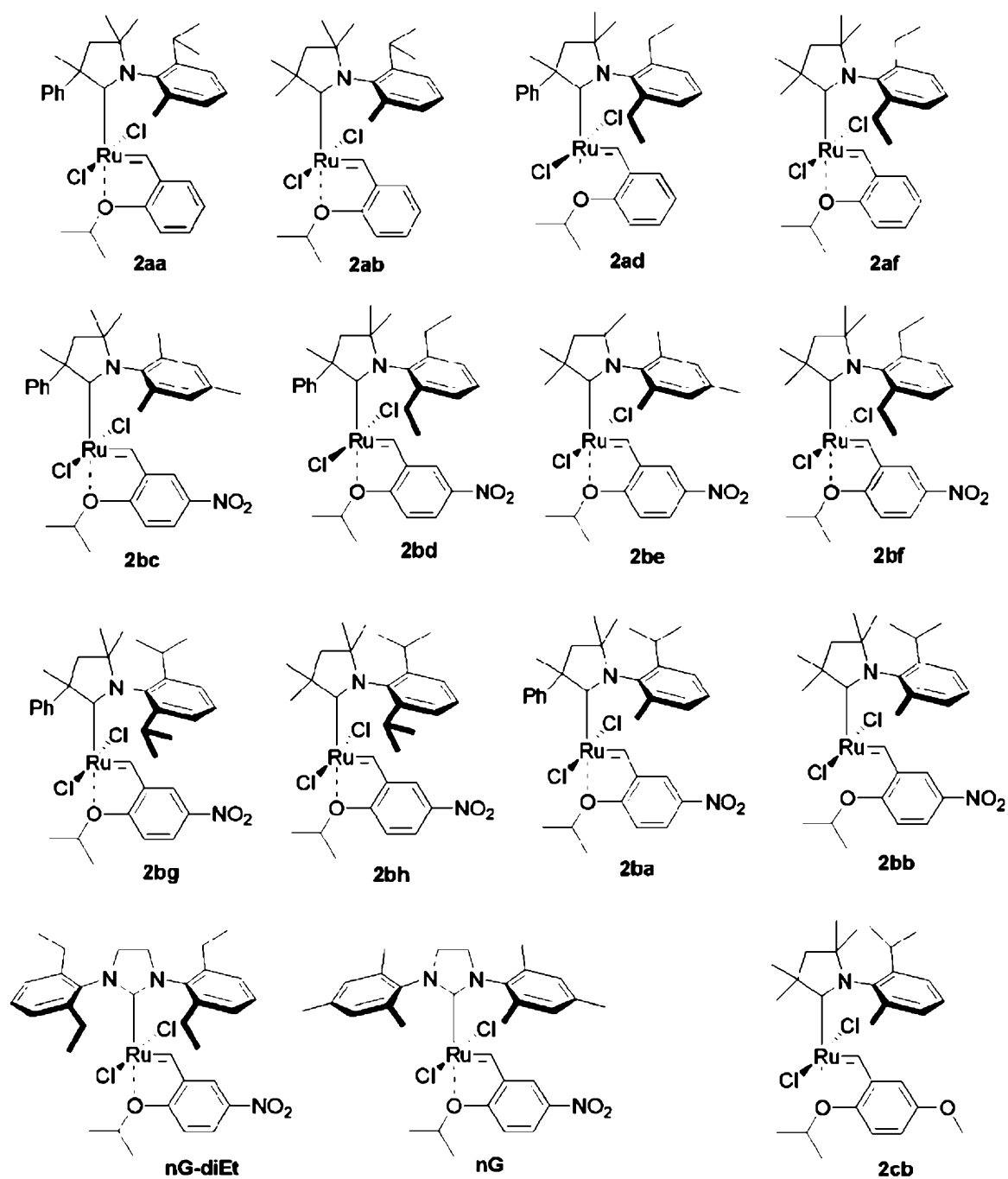
R⁵, R⁶, R⁷, i R⁸ oznaczają niezależnie atom wodoru lub grupę alkilową C₁-C₂₅, aryłową C₅-C₂₀, które są ewentualnie podstawione co najmniej jednym alkilem C₁-C₁₂;

R¹¹ i R¹⁵ oznaczają niezależnie metyl lub etyl;

R¹², R¹³, R¹⁴ oznaczają niezależnie atom wodoru, grupę alkilową C₁-C₂₅.

5. Zastosowanie według któregoś z powyższych zastrzeżeń, w którym akrylonitryl stosuje się w reakcji metatezy krzyżowej (CM).
6. Zastosowanie według któregoś z powyższych zastrzeżeń, w którym akrylonitryl stosuje się w ilości od 1 do 6 równoważników w stosunku do drugiej olefiny.
7. Zastosowanie według któregoś z powyższych zastrzeżeń, w którym akrylonitryl stosuje się w ilości od 1,05 do 2 równoważników w stosunku do drugiej olefiny.
8. Zastosowanie według któregoś z powyższych zastrzeżeń, w którym reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym, takim jak toluen, benzen, mezytylen, dichlorometan, octan etylu, octan metylu, eter tertbutylo-metylowy, eter cyklopentylo-metylowy, lub bez rozpuszczalnika.
9. Zastosowanie według któregoś z powyższych zastrzeżeń, w którym reakcję prowadzi się w temperaturze od 20 do 150°C.
10. Zastosowanie według któregoś z powyższych zastrzeżeń, w którym reakcję prowadzi się w temperaturze od 40 do 120 °C.
11. Zastosowanie według któregoś z powyższych zastrzeżeń, w którym reakcję prowadzi się w temperaturze od 40 do 90°C.
12. Zastosowanie według któregoś z powyższych zastrzeżeń, w którym reakcję prowadzi się w czasie od 5 minut do 24 godzin.
13. Zastosowanie według któregoś z powyższych zastrzeżeń, w którym związek **2** dodawany jest do mieszaniny reakcyjnej w porcjach i/lub w sposób ciągły przy użyciu pompy.
14. Zastosowanie według któregoś z powyższych zastrzeżeń, w którym związek **2** dodawany jest do mieszaniny reakcyjnej w postaci stałej i/lub w postaci roztworu w rozpuszczalniku organicznym.
15. Zastosowanie według któregoś z zastrz. 8, 10–11, w którym akrylonitryl dodawany jest do mieszaniny reakcyjnej w porcjach i/lub w sposób ciągły przy użyciu pompy.
16. Zastosowanie według któregoś z powyższych zastrzeżeń, w którym gazowy produkt uboczny reakcji (etylen, propylen, butylen) jest aktywnie usuwany z mieszaniny reakcyjnej przy użyciu gazu obojętnego lub podciśnienia.

Rysunek



Kompleksy rutenu zapisane wg schematu 2(ligand)(CAAC)

Fig. 1