Санкт-Петербургский государственный университет

***ПОТОРОЧЕНКО Антон Николаевич***

**Выпускная квалификационная работа**

***Разработка подходов к металл-катализируемому синтезу   
1,4-дииодбута-1,3-диена из карбида кальция***

Уровень образования: магистратура

Направление: *04.04.01 «Химия»*

Основная образовательная программа *ВМ.5512.2021 «Химия»*

Научный руководитель:

с.н.с., Научная лаборатория кластерного катализа, к.х.н.,

Родыгин Константин Сергеевич

Рецензент:

с.н.с., ФГБВОУ ВО «Военно-медицинская академия имени

С.М. Кирова», к.х.н.,

Андрусенко Елена Владимировна

Санкт-Петербург

2023

**СОДЕРЖАНИЕ**

[ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 4](#_Toc134824801)

[ВВЕДЕНИЕ 7](#_Toc134824802)

[1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 9](#_Toc134824803)

[1.1 Ртуть-катализируемые реакции 9](#_Toc134824804)

[1.1 Медь-катализируемые реакции 9](#_Toc134824805)

[1.2 Никель-катализируемые реакции 23](#_Toc134824806)

[1.3 Палладий-катализируемые реакции 25](#_Toc134824807)

[1.4 Палладий-медь-катализируемые реакции 29](#_Toc134824808)

[1.5 Палладий-цинк-катализируемые реакции 33](#_Toc134824809)

[1.6 Золото-катализируемые реакции 34](#_Toc134824810)

[1.7 Кобальт-катализируемые реакции 35](#_Toc134824811)

[1.8 Платина-катализируемые реакции 37](#_Toc134824812)

[1.9 Иридий-катализируемые реакции 38](#_Toc134824813)

[1.10 Рутений-катализируемые реакции 39](#_Toc134824814)

[1.11 Родий-катализируемые реакции 40](#_Toc134824815)

[2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 43](#_Toc134824816)

[2.1 Синтез 1,4-дииодбута-1,3-диена из карбида кальция 43](#_Toc134824817)

[2.2 Оптимизация методики 44](#_Toc134824818)

[2.2.1 Использование двухкамерных реакторов 44](#_Toc134824819)

[2.2.2 Зависимость выхода реакции от времени протекания процесса 46](#_Toc134824820)

[2.2.3 Исследование каталитической активности комплексов металлов 47](#_Toc134824821)

[2.2.4 Подбор растворителя 49](#_Toc134824822)

[2.3 Полимерный материал из 1,4-дииодбута-1,3-диена и карбида кальция 50](#_Toc134824823)

[3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 57](#_Toc134824824)

[3.1 Методы исследования и идентификации полученных соединений 57](#_Toc134824825)

[3.2 Методики синтеза некоторых использованных катализаторов 57](#_Toc134824826)

[3.3 Методика синтеза 1,4-дииодбута-1,3-диена в однореакторном сосуде 58](#_Toc134824827)

[3.4 Общая методика синтеза 1,4-дииодбута-1,3-диена в двухкамерных реакторах 59](#_Toc134824828)

[3.5 Методика очистки 1,4-дииодбута-1,3-диена 60](#_Toc134824829)

[3.6 Методика синтеза диинов в реакции Соногаширы 60](#_Toc134824830)

[3.7 Методика синтеза полимера из 1,4-дииодбута-1,3-диена и карбида кальция в двухкамерных реакторах 61](#_Toc134824831)

[3.8 Подготовка порошковых образцов полимера к исследованиям 61](#_Toc134824832)

[ВЫВОДЫ 62](#_Toc134824833)

[БЛАГОДАРНОСТИ 63](#_Toc134824834)

[СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 64](#_Toc134824835)

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

(*S*)-(–)-Cl-MeO-BIPHEP – (*S*)-(–)-5,5-Дихлор-2,2-бис(дифенилфосфино)-6,6-диметокси-1,1-бифенил

Ac – ацетат

acac – ацетилацетонат

Ad – 1-Адамантил

Alk – алкил

Ar – арил

BARF – тетракис[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат

Blue LED – синий светоизлучающий диод

BMIm[OH] – 1-бутил-3-метилимидазолия гидроксид

Bn – бензил

Bz – бензоил

cat. – катализатор

Cy – циклогексил

DABCO – 1,4-диазобицикло[2.2.2]октан

DBU – 1,8-диазобицикло[5.4.0]ундецен-7

DEAD – диэтиловый эфир азодикарбоновой кислоты

DIPEA – диизопропилэтиламин

dppb – 1,4-Бис(дифенилфосфино)бутан

dppe – 1,2-бис(дифенилфосфино)этан

dppp – 1,3-Бис(дифенилфосфино)пропан

Et – этил

EWG – электроноакцепторная группа

Hal – галоген

hν – облучение ультрафиолетовым или видимым светом

*i*-Pr – *изо*-пропил

L – лиганд

*m* – *мета*

Me – метил

met – 2-метилаллил

NAPHEP - (-)-(*S*)-[2-(2-метоксинафталин-1-ил)фенил]дифенилфосфин

*n*-Bu – *н*-бутил

NMI – 1-метилимидазол

*o - орто*

p – давление

*p* - *пара*

pH – водородный показатель

Ph – фенил

Pin – пинакол

PPEs – поли(пара-фениленэтинилены)

Py – 2-пиридил

SFMT – stop-flow microtubing reactor – остановочный реактор с микротрубками

t – температура

TBAF – фторид тетрабутиламмония

TBS – *трет*-бутилдиметилсилил

*t*-Bu – *трет*-бутил

Tol – толил

TON – turn-over number – число оборотов катализатора

Ts – тозил

Xantphos – 4,5-Бис(дифенилфосфино)-9,9-диметилксантен

ΔH – тепловой эффект реакции

А3 – альдегид-алкин-амин

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – диметилформамид

ДХМ – дихлорметан

ИК – инфракрасная

К – Кельвин

кВ – киловольт

кДж – килоджоуль

м.д. – миллионная доля

МГц – мегагерц

МПа – мегапаскаль

сod – циклоокта-1,5-диен

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГФ – тетрагидрофуран

ч – часы

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

Ацетилен, являясь критически важным исходным сырьем в хорошо отработанных, отлаженных и запатентованных процессах промышленности, продолжает оставаться предметом многочисленных исследований различных коллективов со всего мира.

Современные научные исследования в области химии ацетиленового ядра направлены на синтез гетероциклических соединений [1-3], изучение реакций в суперосновных системах [4, 5], внедрение ацетилена в металл-катализируемые реакции [6-8].

Проблемой, стимулирующей активные исследования в области химии ацетилена, является отсутствие эффективных и дешевых технологий получения критически значимых продуктов, потому что газообразные соединения представляют собой одни из самых неудобных субстратов не только в лабораторной практике, но и в промышленности. Взрывоопасный и легковоспламеняющийся ацетилен требует тщательного контроля безопасности проведения процессов, необходима сложная установка, в большинстве случаев используется барботирование ацетилена (большой расход), а непрореагировавшее количество газообразного субстрата может составлять 1000% избыток [9, 10].

Поэтому, на сегодняшний день ацетилен в каталитических реакциях активно заменяют на карбид кальция [11]. В безводных условиях карбид кальция не горюч и является нетоксичным соединением [12, 13]. Он позволяет эффективно хранить ацетиленовое ядро в виде стабильного твердого вещества и исключает использование баллонов высокого давления при проведении различных процессов.

В сравнении с каталитической химией газообразного ацетилена и алкинов, металл-катализируемых реакций с карбидом кальция в литературе описано меньше. Это связано с рядом трудностей, которые могут возникать при гидролизе карбида кальция. Во-первых, металлы-катализаторы могут быть не устойчивы из-за присутствия воды в системе. Во-вторых, в реакционной среде в ходе гидролиза образуется основание – Ca(OH)2, которое может создавать основную среду или обуславливать разложение ключевых продуктов. В-третьих, гидролиз карбида кальция – это экзотермический процесс, при котором выделяется тепло (ΔH = -127,2 кДж/моль или 30 ккал/моль), что может также негативно влиять на протекание реакций в заданном направлении (схема 1) [10].



Схема 1. Гидролиз карбида кальция

Таким образом, можно отметить, что существует ряд синтетических проблем, которые на данный момент не позволяют перевести все известные реакции с ацетиленом на карбид кальция, но возможные ограничения могут быть преодолены, что подтверждается активными исследованиями научного сообщества в данной области.

**Актуальность исследования.** Исчерпаемость природных ресурсов, а именно углеводородного сырья, стимулирует к поиску альтернативных путей производства ключевых продуктов. Использование возобновляемых природных источников – углерода, полученного пиролизом биомассы – позволяет переводить неорганический углерод в критически значимый карбид кальция, путем спекания с известью. Такой подход является эффективным и дешевым, что способствует решению актуальной проблемы – исчерпаемости источников сырья.

**Целью** настоящей работы является разработка металл-катализируемого подхода к синтезу 1,4-дииодбута-1,3-диена из карбида кальция, а также исследование его перспективных свойств в синтезе полимерных соединений.

Для осуществления поставленной цели необходимо было решить ряд **задач:**

* провести анализ научной литературы в области современных достижений использования карбида кальция в каталитических реакциях;
* разработать и оптимизировать подход к синтезу 1,4-дииодбута-1,3-диена из карбида кальция в металл-катализируемых условиях;
* изучить перспективные возможности полученного молекулярного блока в области синтеза полимеров с системой сопряжения на примере реакции Соногаширы.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В литературном обзоре будут рассмотрены основные достижения в области металл-промотируемых реакций ацетилена, с упором на возможность его замены карбидом кальция.

1.1 Ртуть-катализируемые реакции

Процесс гидратации ацетилена, также известный как реакция Кучерова, стал важным промышленным методом получения ацетальдегида **1** [14]. В исследованиях в качестве катализатора использовались соли ртути и неорганические кислоты (схема 2) [15]. Однако, такой подход обладает высокой токсичностью и требует использование сильнокислых условий. Также, из-за регенерации ртути в процессе реакции, катализатор имеет пониженную активность.



Схема 2. Реакция Кучерова (гидратация ацетилена)

Винилхлорид **2** – исходное сырье для производства поливинилхлорида – в основном, получают путем гидрохлорирования ацетилена (схема 3) [16]. Ежегодно в Китае производится около 7,2 млн. тонн винилхлорида с использованием нанесенного на активированный уголь ртутного катализатора – HgCl2 [14].



Схема . HgCl2-катализируемое получение винилхлорида

1.1 Медь-катализируемые реакции

Высокий потенциал ацетилена в синтезе ацетальдегида **1** до сих пор подтверждается активными академическими и промышленными исследованиями в данной области. Например, в работе 2018 года проведена гидратация ацетилена с использованием катализаторов на основе солей меди (I) и сера-содержащих соединений в качестве лигандов. Так, с использованием меркаптоянтарной кислоты в качестве лиганда удалось увеличить конверсию ацетилена до 35% и повысить селективность по ацетальдегиду **1** до 88% (схема 4). По результатам теоретических исследований реакции (расчет по теории функционала плотности), авторами сделан вывод, что сера-содержащие органические соединения повышают координирующую способность катализатора по отношению к ацетилену [17].



Схема . Сu-катализируемый синтез ацетальдегида

В недавнем исследовании 2022 года также показано, что координация лигандов к металлу предотвращает основную причину понижения активности катализатора – восстановление частиц меди. Авторы использовали в реакции гидратации ацетилена медный катализатор с добавками сера- и фосфорсодержащих лигандов. За 10 часов конверсия ацетилена составила более 94% [18].

Для гидратации ацетилена до ацетальдегида были разработаны катализаторы медь-ионная жидкость, нанесенные на активированный уголь. Через 20 часов конверсия ацетилена составила почти 97%, а селективность по ацетальдегиду до 87% [19].

В работе [20] показано, что газожидкостное гидрохлорирование ацетилена эффективно протекает в безртутных условиях. При использовании хлорида меди и ионных жидкостей конверсия ацетилена составила около 60-80% [20].

В исследовании 2019 года был синтезирован катализатор   
Cu-1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновая кислота/активированный уголь с содержанием меди 5 масс. %, который показал высокую активность по сравнению с системой медь/активированный уголь. Авторами отмечено, что такой катализатор является не только экологически безопасным, но и проявляет высокую координационную способность для ионов металлов [21].

Нанесенные на сферический активированный уголь катализаторы на основе меди, легированные фосфором (в молярном соотношении медь/фосфор = 2,5), обладают высокой стабильностью и активностью в реакции гидрохлорирования ацетилена. Катализаторы, полученные авторами, были охарактеризованы различными методами: рентгеновская дифракция, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Результаты исследования показывают, что такие недорогие, стабильные, и проявляющие высокую активность катализаторы имеют широкие возможности для возможного промышленного применения [22].

Исходным материалом для производства хлоропренового каучука является винилацетилен **3**. В промышленности основной путь его получения – это димеризация ацетилена водной среде на катализаторе Ньюланда (CuCl и NH4Cl) (схема 5). Однако такой процесс имеет ряд своих недостатков, например, образование спектра побочных продуктов, таких как дивинилацетилен, ацетальдегид, хлорэтилен. Также известно, что катализатор Ньюланда не обладает достаточной стабильностью [14].



Схема . Синтез винилацетилена на катализаторе Ньюланда

В исследовании 2012 года изучена потеря активности катализатора Ньюланда в реакции димеризации ацетилена. Авторами показано, что добавление соляной кислоты в систему уменьшает образование осадка состава CuCl·2C2H2·0,2NH3, однако, с другой стороны переизбыток кислоты играет неблагоприятную роль для протекания процесса. Авторами определен оптимальный pH системы (5,80–5,97) для хорошей конверсии ацетилена и стабильности катализатора [23].

В 2012 году показано взаимодействие ацетилена с аллилгалогенидами **4**, в катализируемых иодидом меди (I) условиях. Реакция по типу Соногаширы приводила к образованию продукта моносочетания **5** с выходом до 80%, а при избытке аллилгалогенида по сравнению с ацетиленом – к образованию продукта дизамещения **6** с выходом до 72% (схема 6) [24].



Схема . Аллилирование ацетилена аллилгалогенидами

1,3-диполярное циклоприсоединение азидов к алкинам приводит к 1,2,3-триазолам – уникальным структурам, которые обладают широким спектром применения в области медицинской химии и фармацевтики, материаловедения [25]. При использовании различных алкинов в «клик»-реакции эффективно могут быть получены 1,4-дизамещенные 1,2,3-триазолы [26, 27].

Из органических азидов **7** и ацетилена в «клик»-реакции, катализируемой медью, получены 1-замещенные 1,2,3-триазолы **8** [28-31]. Например, в литературе описана методология получения таких триазолов **8**, с использованием каталитической системы CuI-Et3N и растворителя – воды. Из различных субстратов, таких как замещенные бензил-, фенил и октилазиды **7**,получены 1-замещенные 1,2,3-триазолы **8** с выходом от 29% до 96% (схема 7) [28].



Схема . Получение 1-замещенных 1,2,3-триазолов из азидов и ацетилена

В этой же реакции [3+2]-циклоприсоединения, в качестве катализатора использован водорастворимый комплекс меди с лигандом типа   
*N-*гетероциклического карбена **9**. Отмечено, что реакция в водной среде или в среде смеси ДМСО и воды (в соотношении 1:1) протекала с высокими выходами с различными субстратами: алкил- и бензилазидами **7** (схема 8) [29].



Схема . [3+2]-циклоприсоединение азидов к ацетилену и строение комплекса меди

В 2009 году карбид кальция впервые был использован в качестве источника ацетилена *in situ* для получения 1-монозамещенных арил-1,2,3-триазолов **12** (схема 9, R = Ar) [32].



Схема 9. Получение 1-монозамещенных арил- или алкил-1,2,3-триазолов

Несколько позднее, в 2010 году, показана возможность использования алкильных заместителей в азидах **11** для получения 1-монозамещенных алкил-1,2,3-триазолов **13** в реакции с карбидом кальция (схема 9, R = Alk) [33].

В литературе также описан альтернативный двухстадийный подход к синтезу   
1-монозамещенных арил-1,2,3-триазолов **15**, в котором на первой стадии происходит образование исходного азида из арилбороновой кислоты **14** и азида натрия, а на второй стадии – его дальнейшее взаимодействие с карбидом кальция (схема 10) [34].



Схема 10. Двухстадийный подход к 1-монозамещенным арил-1,2,3-триазолам

Подход с использованием фторпроизводного растворителя для создания мембраны в однореакторной системе был исследован в Cu-катализируемой реакции циклоприсоединения карбида кальция к бензилазидам с различным замещением фенильных колец **16** для получения 1,2,3-триазолов **17**. В такой системе Galden HT135 эффективно отделял CaC2 от органической фазы, а триэтиламин одновременно являлся и растворителем, и основанием в реакции (схема 11) [35].



Схема 11. Подход с использованием фторпроизводного растворителя

В 2020 году разработан подход к синтезу кетоксимов на основе 1,2,3-триазолила. *(Z)*-1-арил-2-(1Н-1,2,3-триазол-1-ил)этан-1-оноксимы **19** получены с высокими выходами в реакции [3+2]-циклизации из соответствующих азидооксимов **18** и карбида кальция, в катализируемых хлоридом меди (I) условиях (схема 12) [36].



Схема 12. Синтез кетоксимов на основе 1,2,3-триазолила

В литературе известна модификация различных комплексов дихлорплатины **20** газообразным ацетиленом. Такое взаимодействие, при катализе CuI в среде Et2NH, протекает с образованием структур **21** со строением [Pt(C≡CH)2L2], где L2 – лиганд (dppe, dppp, PEt3) (схема 13). Результаты анализа полученного комплекса с лигандом PEt3 полностью совпадают с литературными данными. Комплекс c dppe-лигандом был охарактеризован различными методами, такими как спектроскопия ЯМР (ядерного магнитного резонанса), рентгеновская кристаллография и элементный анализ. Комплекс с лигандом dppp удалось идентифицировать не только с помощью спектроскопии ЯМР, но и с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения [37].



Схема 13. Модификация ацетиленом различных комплексов дихлорплатины

В недавнем исследовании 2022 года с помощью медного катализатора **25** показано трехкомпонентное карбоборировании ацетилена с B2Pin2 **22** и акцепторами Михаэля **23** (схема 14). В мягких условиях, давление ацетилена 1 атмосфера и комнатная температура, получены *цис*-алкенилборонаты **24**, которые могут быть удобными стартовыми веществами в синтезе различных функционализированных молекул [38].



Схема . Карбоборирование ацетилена с акцепторами Михаэля

Ацетилен участвует в катализируемых медью реакциях перекрестного сочетания с *N*-тозилгидразонами **26** и *α*-диазоацетатами **28** с образованием алленов **27**, **29**. Благодаря такому подходу терминальные аллены получены с высокой устойчивостью к другим функциональным группам и с достаточно хорошими выходами (схема 15) [39].



Схема . Взаимодействие ацетилена с *N-*тозилгидразонами и α-диазоацетатом

В присутствии солей меди (I) и сильного основания из *пара*-тозилгидразонов альдегидов и карбида кальция, при варьировании условий проведения реакции, получены несколько типов ненасыщенных соединений: аллены, терминальные алкины и 1-арилпропины. Например, в присутствии CuCl при температуре 60 °C реакция между *пара*-тозилгидразоном альдегида **30** и карбидом кальция протекает с образованием алленов **31** (схема 16) [40].



Схема . Подход к синтезу алленов

Для производных *пара*-тозилгидразона ароматического кетона **32** при взаимодействии с карбидом кальция также получены аллены **33**, однако, при более высокой температуре (90 °C) (схема 17) [40].



Схема . Получение алленов

В этом же исследовании показано, что производные *пара*-тозилгидразона алифатического кетона **34** при 120 °C в присутствии CuCl реагируют с карбидом кальция иначе – образуются терминальные алкины **35** (схема 18) [40].



Схема . Образование терминальных алкинов

В 2019 году разработан простой способ получения 1-арилпроп-1-инов **37** из *пара*-тозилгидразонов ароматических альдегидов **36** и карбида кальция, в катализируемых йодидом меди (I) условиях (схема 19) [41].



Схема . Подход к получению 1-арилпроп-1-инов

В 2018 году описано взаимодействие карбида кальция с *пара*-тозилгидразонами салицилового альдегида (R2 = H) **38** и *пара*-тозилгидразонами 2-гидроксиацетофенона (R2 = CH3) **39**, в катализируемых хлоридом меди (I) условиях. По такой методологии получены 2-метилбензофураны **40** (если заместитель R2 = H) и 2,3-диметилбензофураны **41** (если заместитель R2 = СH3) различного строения с выходами от 34% до 85% (схема 20) [42].



Схема . Получение 2-метилбензофуранов и 2,3-диметилбензофуранов

Полизамещенные 3-халькогениндолы **45** получены в результате последовательного тандемного сочетания Соногаширы, *N*-циклизации и электрофильного замещение сульфенила/селенила между *N*-(2-бромфенил)трифторацетамидом **42**, ацетиленом, дисульфидом **43** или диселенидом **44** (схема 21). Выход реакции с ацетиленом составил 68%, при использовании других алкинов (19 примеров) – достигал до 96% [43].



Схема . Синтез полизамещенных 3-халькогенированных индолов

Катализируемые соединениями меди трехкомпонентные реакции сочетания между карбидом кальция, вторичным амином и альдегидом, кетоном или галогеналканами приводят к широкому спектру продуктов различного строения. Например, в присутствии катализатора, хлорида меди (I), *N,N*-диалкилпроп-2-ин-1-амины **48** получены с достаточно хорошими выходами в реакции трехкомпонентного сочетания ацетилена из карбида кальция, вторичного амина **47** и дихлорметана **46** (схема 22) [44].



Схема . Трехкомпонентное сочетание дихлорметана, амина и карбида кальция

В классическом варианте трехкомпонентного А3-сочетания при использовании карбида кальция в качестве источника ацетилена получены пропаргилмины **50** (схема 23) [44].



Схема . Классический вариант трехкомпонентного А3-сочетания

Однако, в случае бензальдегида **51** и вторичного амина с объемными, разветвленными заместителями **52**, катализируемое иодидом меди (I) сочетание с карбидом кальция преимущественно протекает в сторону образования енаминонов **53** (схема 24) [45].



Схема . Получение енаминов

В 2015 году разработан новый подход в реакции трехкомпонентного сочетания. Авторы использовали жидкую мембрану (фторированный растворитель Galden HT135) для создания многофазной однореакторной системы. Такая методология позволила получать целевые пропаргиламины **55, 57** с выходами до 75% (схема 25) [35].



Схема . Использование жидкой мембраны в синтезе пропаргиламинов

В 2016 году описан альтернативный путь к пропаргиламинам – катализируемое медью алкинилирование третичных аминов **58** карбидом кальция. Благодаря такой методологии, различные производные пропаргиламинов **59** получены с выходами до 98% (схема 26). Авторами отмечено, что такие соединения могут быть важными интермедиатами в синтезе фармацевтических продуктов благодаря их высокой реакционной способности [46].



Схема . Алкинилирование третичных аминов

2-этинилпирролидины **62** и 2-этинилпиперидины **63** получены в катализируемом медью (I) трехкомпонентном сочетании между карбидом кальция, первичными аминами **60** и 3- или 4-хлоркетонами **61** (схема 27). Реакция протекает через стадии образования *in situ* ацетиленида меди из карбида кальция и иодида меди (I), алкилирования активных электрофильных иминиевых частиц, полученных за счет образования имина, и его внутримолекулярного замещения. Примечательно, что авторы показали высокую эффективность использования простой кислотно-щелочной обработки вместо стандартных методик выделения продуктов колоночной хроматографией [47].



Схема . Получение 2-этинилпирролидинов и 2-этинилпиперидинов

2-метилен-3-аминоиндолины **66** различного строения получены с помощью методологии трехкомпонентного сочетания *N*-(2-формиларил)сульфонамидов **64**, вторичных аминов **65** и карбида кальция, в катализируемых бромидом меди (I) условиях. Интересно, что при добавлении в реакционную смесь более сильного основания, карбоната цезия, происходит перестроение молекулы до 2-метил-3-аминоиндола **67** (схема 28) [1].



Схема . Подход к синтезу 2-метилен-3-аминоиндолинов и 2-метил-3-аминоиндолов

Структуры, имеющие в себе бензофурановое ядро, часто встречаются в биологически активных соединениях, как природного, так и синтетического происхождения. В литературе имеются сведения о высокой противотуберкулезной [48], противовоспалительной [49], противоопухолевой [50] активности различных производных бензофуранов. В случае использования в качестве субстратов салицилальдегидов **68**, в трехкомпонентной реакции с вторичным амином **69** и карбидом кальция получены 2-метил-3-аминобензофураны **70** (схема 29) [51].



Схема . Синтез 2-метил-3-аминобензофуранов

С момента открытия пенициллина, синтез различных четырехчленных циклических амидов, также известных как β-лактамы, и исследование их антибактериальных свойств является довольно перспективной и широко развивающейся областью органической и медицинской химии [52]. Так, при активации карбида кальция, как источника ацетилена, в реакции Кинугасы с производными нитронов **71** получены β-лактамы с арильным или алкильным заместителем в 4-ом положении **72** с высокими выходами до 90% (схема 30) [53].



Схема . Подход к β-лактамам с арильным или алкильным заместителем в 4-ом положении

Медь-катализируемые тандемные реакции – удобный и экономичный путь к сборке сложных молекул, которые могут обладать перспективными биологическими свойствами. В работе 2021 года продемонстрирован эффективный путь синтеза бензо[4,5]имидазо[2,1-*a*]изохинолинов **74** с использованием карбида кальция посредством тандемных реакций кросс-сочетания Соногаширы и нуклеофильного присоединения (схема 31). Преимущества такой методологии – это проведение реакции в однореакторном пространстве, простая процедура обработки синтеза, а также возможность масштабирования методики до граммовых количеств [54].



Схема . Тандемные реакции кросс-сочетания Соногаширы и нуклеофильного присоединения

Алкенилсульфоны – ценные субстраты в органическом синтезе, которые не только легко вступают в реакции циклоприсоединения и 1,4-присоединения, но также обладают уникальными фармакологическими свойствами за счет ингибирования различных ферментативных процессов [55, 56]. В исследовании 2020 года разработан новый, простой и эффективный подход к синтезу пропен-2-илсульфонов **76** с использованием одноступенчатой каскадной реакции карбида кальция с арилсульфонилгидразонами **75** в катализируемых медью условиях (схема 32). Широкий спектр субстратов (43 примера), проведение реакции в среде воздуха, простая процедура и использование доступного источника алкина – главные преимущества, отмеченные авторами работы [57].



Схема . Эффективный подход к синтезу пропен-2-илсульфонов

В 2022 году описан стереоселективный синтез различных (*Z*)-1,2-бис(арилсульфанил)этенов **78** из арилсульфонилхлоридов **77** и карбида кальция с использованием хлорида меди (I) в качестве катализатора (схема 33). С помощью рентгеноструктурного анализа монокристаллов охарактеризована структура полученных соединений. Авторами также отмечено, что разработанная методика может быть расширена до граммовых количеств [7].



Схема . Получение (Z)-1,2-бис(арилсульфанил)этенов

1.2 Никель-катализируемые реакции

Ni-катализируемое карбонилирование ацетилена, открытое В. Реппе, представляет собой удобный альтернативный путь к акриловой кислоте **79**. В своих работах Реппе использовал карбонил никеля в качестве катализатора при 313,15 К и 0,1 МПа. Важно отметить, что такой путь не зависит от источников нефти и имеет достоинства с точки зрения атомной экономии (схема 34) [58].



Схема . Каталитическое карбонилирование ацетилена

В литературе отмечено, что Ni-катализаторы, чаще всего галогениды никеля, используются в производстве акриловой кислоты в качестве гомогенных катализаторов [59]. В свою очередь, показано, что оксид никеля (Ni2O3) в присутствии солей меди, является эффективным гетерогенным катализатором [60]. При карбонилировании ацетилена также были протестированы Ni-катализаторы на основе цеолитов (молекулярных сит) [59, 61].

При гидрокарбоксилировании ацетилена муравьиной кислотой, с использованием катализаторов на основе никеля с ди(*трет*-бутилметилфосфино)бензольными лигандами **80**, получена акриловая кислота **79** с TON катализатора до 7700, что, например, в 22 раза больше по сравнению с палладием в такой же реакции (схема 35) [62].



Схема . Ni-катализируемое гидрокарбоксилирование ацетилена муравьиной кислотой

С помощью реакции [2+2+2]-социклизации, разработан подход к синтезу различных биарилов **83**. Авторы в своей работе использовали две методики, каждая из которых показала высокие результаты. Первая методика – это взаимодействие алкина, имеющего фенильную группу **81**, с двумя эквивалентами ацетилена, вторая – взаимодействие α,ω-диинов **82**, имеющих фенильную группу в α-положении, с ацетиленом (схема 36) [63].



Схема . [2+2+2]-социклизация, катализируемая никелем

В литературе описан синтез замещенных 1,3-диенов **86**, благодаря трехкомпонентному сочетанию енонов **84**, алкенилборных кислот **85** и алкинов, в том числе ацетилена, при использовании никелевого катализа (схема 37). Показано, что такой подход отличается высокой регио- и стереоселективностью. Авторами предложен и описан механизм реакции, обозначен ключевой интермедиат реакции – пятичленный цикл с никелем [64].



Схема . Синтез замещенных 1,3-диенов

С использованием Ni(acac)2 в качестве предкатализатора, получены  
*(Z,Z)*-1,4-бис(арилтио)бута-1,3-диены **87** и *(Z)*-1,2-бис(арилтио)этены **88** из арилдисульфида **43** и ацетилена. Авторами показано, что использование PPhCy2 в качестве лиганда (путь **а**) привело к селективному образованию диеновых структур, а замена лиганда на PPh3 (путь **б**) направило реакцию в сторону образования алкенов, то есть показана возможность эффективного переключения одной и той же реакции по различным направлениям (схема 38). Также авторами разработана методика замены газообразного ацетилена карбидом кальция [65].



Схема . «Переключаемая» реакция между ацетиленом и арилдисульфидами

1.3 Палладий-катализируемые реакции

В палладий-катализируемых условиях, в присутствии каталитических количеств бензойного или уксусного ангидрида, из дешевых и доступных соединений – ацетилена и муравьиной кислоты – получена акриловая кислота **89** (схема 39) [66].



Схема . Гидрокарбоксилирование ацетилена муравьиной кислотой

Селективно и с высокой активностью проведено карбонилирование алкинов, в частности ацетилена, с использованием гомогенных каталитических систем, состоящих из Pd(OAc)2, 2-PyPPh2 и сульфоновой кислоты (схема 40) [67].



Схема . Гидрокарбонилирование ацетилена

Показано, что в результате присоединения пропеналя **91** к ацетилену, получен (*Е*)-5-бромпент-4-еналя **92**, который является исходным субстратом в синтезе важных соединений – *(4E,6Z,10Z*)-гексадека-4,6,10-триен-1-ола и (*4E,6E,10Z*)-гексадека -4,6,10-триен-1-ола. В оптимизированных условиях, выход соединения **92** составил 73% (схема 41) [68].



Схема . Присоединение пропеналя к ацетилену в Pd-катализируемых условиях

В литературе описано катализируемое палладием внедрение ацетилена в структуры полистаннанов **93**, которые отличаются уникальными проводящими свойствами (схема 42) [69, 70].



Схема . Синтез модифицированных ацетиленом полистаннанов

В работе 2003 года описано получение 1,1,3,3-тетрахлор-  
1,3-дисилациклопента-4-енов **96** с выходом до 93%, в палладий-катализируемых условиях, при взаимодействии бис- и трис(дихлорсилил)метанов **95** и ацетилена (схема 43) [71].



Схема . Реакция между бис- и трис(дихлорсилил)метанами и ацетиленом

В трехкомпонентном сочетании иминов **97**, алкинов (в том числе, ацетилена) и хлорангидридов **98** получены пирролы различного строения. При использовании, в качестве алкиновой функции, ацетилена авторами получен 1,2,5-замещенный-1*H*-пиррол **99** (схема 44) [72].



Схема . Палладий-катализируемое получение пирролов

В литературе описано присоединение H-спирофосфоранов **101**, в катализируемых ацетатом палладия условиях, к ацетилену по правилу Марковникова (схема 45). В реакции также изучен широкий спектр терминальных или интернальных алкинов. Авторами отмечено, что такие продукты присоединения **102** легко переходят в алкенилфосфонаты и фосфоновые кислоты с помощью гидролиза или термического разложения [73].



Схема . Pd(OAc)2-промотированное присоединение H-спирофосфоранов к ацетилену

Среди катализируемых палладием реакций достаточно большое число работ посвящено гидрированию ацетилена до этилена и этана (схема 46). Так, протестированы различные носители для палладиевого катализатора: Si-C-носитель [74], C-носитель [75], оксиды Si, Al, Zr и Ce [76]. Продемонстрировано гидрирование на наноразмерных катализаторах (наночастиц палладия), однако, авторами отмечено, что из-за высокой активности наночастиц палладия, гидрирование до этилена протекает не селективно [77]. Для повышения селективности гидрирования в работе [78] авторы использовали ионную жидкость (BMIm[OH]) на поверхности наночастиц палладия.



Схема . Гидрирование ацетилена

В 2006 году разработана, катализируемая палладием и не содержащая меди и амина, реакция кросс-сочетания по типу Соногаширы между арилбромидами **103** и карбидом кальция. В работе описана успешная замена амина, который обычно выполняет роль основания в данной реакции, на неорганическое основание – карбонат калия. Также, в реакции использовался лиганд аминофософинового строения. Авторы отметили простоту синтеза лиганда такого строения и его стабильность на воздухе. В обычных органических растворителях, без дополнительного обезвоживании, симметричные диарилэтины **104** получены с выходами от умеренного до отличного (схема 47) [79].



Схема . Синтез диарилэтинов из арилбромидов и карбида кальция

Исследование возможности использования других субстратов в реакции было проведено в 2017 году. Авторы получили диарилэтины **106** различного строения с удовлетворительными и хорошими выходами (от 28% до 74%) в реакции кросс-сочетания между арилборными кислотами или эфирами арилборпинакола **105** и ацетиленом из CaC2 и H2O (схема 48) [80].



Схема . Альтернативный путь к диарилэтинам

Интересные достижения в области изучения многокомпонентных реакций были достигнуты в 2019 году. Так, с помощью палладий-катализируемой четырехкомпонентной реакции сочетания арилгалогенида (бромида или иодида) **107**, бензоилхлорида **108**, гексацианоферрата калия **109** и карбида кальция были получены β-циано-α,β-ненасыщенные кетоны **110** (схема 49) [81].



Схема . Pd-катализируемая четырехкомпонентная реакция

1.4 Палладий-медь-катализируемые реакции

Синергия нескольких металлов-катализаторов в одной химической реакции – универсальный подход, который легко позволяет получать соединения определенного строения. В основном, в этом разделе будут рассмотрены успехи использования ацетилена в реакции Соногаширы, которая является одной из ключевых реакций кросс-сочетания в органической химии.

Реакция Соногаширы была открыта в 1975 г. [82] и представляет собой удобный путь к алкинам различного строения. Кросс-сочетание ацетилена с иод- и бромаренами успешно применено для получения симметричных диарилэтинов [83, 84]. Например, при взаимодействии ацетилена с метил-4-йодбензоатом **111**, с дальнейшим гидролизом реакционной смеси, получена 4,4'-(1,2-этиндиил)-бисбензойная кислота **112** (схема 50). [83].



Схема . Реакция кросс-сочетания ацетилена с метил-4-йодбензоатом

Синтез терминальных алкинов в реакции Соногаширы непосредственно из ацетилена является трудной задачей из-за низкой селективности. Отмечено, что направление реакции, в основном, смещается в сторону образования симметричных дизамещенных алкинов. В работе [85], при проведении реакции между ацетиленом и арилиодидами **113** в остановочном реакторе с микротрубками (проточный реактор), получены арилэтины **114** в качестве основных продуктов (схема 51).



Схема . Реакция Соногаширы в проточном реакторе

В реакции кросс-сочетания *орто*-дииодбензола **115** и его производных или   
3,4-дииодтиофена **117** с избытком ацетилена с умеренными выходами получены гексадегидротрибензо[12]аннулены **116** и его аналоги **118** (схема 52). Авторами показано, что такие структуры могут образовывать комплексы «сэндвич»-типа с AgSO3CF3, AgBF4 [86].



Схема . Синтез гексадегидротрибензо[12]аннулена и его аналогов

Синергия медь-катализируемой «клик»-реакции с последующим палладий-катализируемым внутримолекулярным сочетанием позволяет получать сложные структуры, состоящие из пяти-, шести-, семи- и восьмичленных гетероциклов **120**-**123**. Авторами отмечено, что для получения структур с 6-8-членным ядром **121**-**123**, необходимо использование двухстадийного подхода (схема 53) [87].



Схема . «Клик»-реакция и последующее внутримолекулярное сочетание

В 2011 году успешно разработана методология замены ацетиленового газа или терминальных ацетиленов **124**, в синтезе симметричных диарилэтинов **125**, на карбид кальция (схема 54). Протекание реакции наблюдалось не только с высоким выходом и селективностью, но также допускало широкий спектр функциональных групп у исходного арилиодида [88].



Схема . Синтез симметричных диарилэтинов

В работе 2015 года показана модернизация методики проведения реакции, с помощью создания в однореакторном сосуде многофазной системы. Так, фторированный растворитель Galden HT135 играл роль жидкой мембраны между CaC2 и водой, а также обеспечивал управляемый транспорт реагентов. Взаимодействие арилгалогенидов **126** с ацетиленом, генерируемым *in situ* из CaC2 и H2O, приводило к различным диарилэтинам **127** c достаточно хорошими выходами при использовании арилиодидов. Авторами было отмечено, что арилбромиды в таких условиях либо не проявляли реакционной способности (например, при использовании 1-бром-4-метилбензола), либо приводили к целевому продукту с умеренными выходами (например, при использовании 1-бром-4-трифторметилбензола) (схема 55) [35].



Схема . Подход к диарилэтинам с помощью создания многофазной системы

Трудности в использовании менее активных арилгалогенидов, а именно арилбромидов, в реакции Соногаширы разрешены в исследовании 2017 года с помощью добавки в реакционную смесь тетра-*н*-бутиламмоний фторида (TBAF). Благодаря такому подходу удалось значительно увеличить выход целевого дифенилацетилена **129** до 97% в реакции между бромбензолом **128** карбидом кальция (схема 56) [89].



Схема . Арилбромиды в реакции Соногаширы

Поли(*пара*-фениленэтинилены) (PPEs) **131** – важный класс сопряженных полимеров, которые обладают уникальными электропроводящими и фотолюминесцентными свойствами. Известно, что PPEs нашли практическое применение в области создания солнечных батарей [90-92], различных сенсоров [93-95] и технологий отображения (дисплеи) [96-98]. В работе [99] разработан простой подход к синтезу таких полимеров со степенью полимеризации (n) от 36 до 128 из доступных субстратов: *пара*-замещенных дииодарилов **130** и карбида кальция   
(схема 57).



Схема . Создание сопряженных полимеров

1.5 Палладий-цинк-катализируемые реакции

В недавнем исследовании 2022 года показано взаимодействие менее реакционноспособных арилхлоридов **132** с карбидом кальция в реакции Соногаширы. Авторы использовали в качестве катализатора Pd(OAc)2 и ZnCl2 в качестве сокатализатора (схема 58). Отмечено, что такие условия реакции допускают широкий спектр заместителей у исходных арилхлоридов [8].



Схема . Арилхлориды в реакции Соногаширы с карбидом кальция

1.6 Золото-катализируемые реакции

В литературе описана активация ацетилена катализаторами на основе золота. В недавнем исследовании показано взаимодействие карбида кальция со стильбенами **134**. Авторами отмечено, что на структуру целевого продукта реакции влияет строение используемого комплекса катализатора. Так, при использовании катализатора с *N*-гетероциклическими карбеновыми лигандами в реакции могут быть получены или диены **135**, или бис-циклопропаны **136** (схема 59) [100].



Схема . Au-катализируемая реакция между стильбеном и карбидом кальция

При взаимодействии, в тех же условиях, циклооктена **137** с карбидом кальция получена диастереомерная смесь циклопропанов **138** в соотношении 70:19:11 (схема 60) [100].



Схема . Au-катализируемая реакция между циклооктеном и карбидом кальция

В свою очередь, в трехкомпонентном взаимодействии между циклооктеном **137**, стильбеном **139** и карбидом кальция, получен кросс-бис(циклопропан) **140** (схема 61) [100].



Схема . Трехкомпонентное сочетание, катализируемое золотом

Большое количество работ в области Au-катализируемых реакций ацетилена посвящено его гидрированию [101-103]. Так, с помощью наночастиц золота, нанесенных на, модифицированный органическими N- и O-содержащими группами, кремнезем, проведено селективное гидрирование ацетилена до этилена [102]. Катализаторы на основе золота, полученные методом фотокатализа, также показали высокие результаты [103].

В 2014 году показано окислительное гомосочетание ацетилена в атмосфере кислорода, катализируемое наночастицами золота, нанесенными на углерод, приводящее к образованию димерной структуры – бута-1,3-диина **141** – с выходом 70% (схема 62). В работе проведено моделирование системы методом теории функционала плотности и выполнена экспериментальная часть, подтверждающая теоретические расчеты [104].



Схема . Золото-катализируемое окислительное гомосочетание ацетилена

При анализе литературы можно заметить большой интерес исследователей к реакции гидрохлорирования ацетилена [105-107]. Так, например, изучены катализаторы золота, нанесенные на углерод [105], на нитрид бора [106], комплексные золото-глутатионовые катализаторы [107].

1.7 Кобальт-катализируемые реакции

В результате катализируемой кобальтом реакции циклизации двух молекул ацетилена с соединениями, содержащими циано-группу **142**, получены   
2-замещенные производные пиридина **143** (схема 63) [108].



Схема . Синтез 2-замещенных пиридинов

Так, с помощью такого подхода, из (+)-(*S*)-2-циано-6-*втор*-бутилпиридина **144** получен оптически чистый (+)-(*S*)-2-(2'-пиридил)-6-*втор*-бутилпиридин **145**, который может использоваться в качестве лиганда в хиральных комплексах (схема 64) [109].



Схема . Синтез оптически чистого (+)-(S)-2-(2'-пиридил)-6-втор-бутилпиридина

В катализируемом комплексом кобальта **149** [2+2+2]-циклоприсоединении ацетилена к диину **147** образуется бициклический продукт **148**. Интересно, что полученный продукт в дальнейшем был использован в полном синтезе предполагаемой структуры ксиларинола B (схема 65) [110].



Схема . [2+2+2]-циклоприсоединении ацетилена к диину

В результате кросс-циклотримеризации получены аксиально-хиральные биарилы **151**, восстановление которых привело к фосфинам **152** (схема 66). Такие системы, в свою очередь, имеют высокий потенциал применения в качестве аксиально-хиральных лигандов [111].

Схема . Co-катализируемая циклотримеризация

1.8 Платина-катализируемые реакции

Весьма интересной работой можно считать взаимодействие, в присутствии солей Na2PtCl4 и NaI, ацетилена и метилиодида **154** в среде ацетона (схема 67). Благодаря такой методологии, авторами получен 1-йодопроп-1-ен **155** с выходом 70% [112].



Схема . Присоединение метилиодида к ацетилену

В литературе описана эффективная иммобилизация катализатора на основе платины (H2PtCl6) к кремнезему через меркапто- и аминогруппы. Такая система показала высокие значения селективности и выхода реакции газофазного гидросилилирования ацетилена трихлорсиланом **156** (схема 68) [113].



Схема . Гидросилилирование ацетилена трихлорсиланом

В литературе описаны способы гидрохлорирования ацетилена на платиновых катализаторах, нанесенных на углерод [114], селективного гидрирования до этилена [115, 116].

1.9 Иридий-катализируемые реакции

Винилирование атомов углерода ацетиленом приводит к различным мономерам, из которых в дальнейшем могут быть синтезированы важные полимеры. Так, например, с использованием реакторов типа SFMT, ацетилен был успешно использован в синтезе фторированных соединений стирола **158**. В присутствии диизопропилэтиламина и иридиевого фотокатализатора **160** получены различные винилпроизводные **159** с выходами от 37% до 70% (схема 69) [85].



Схема . Синтез замещенного стирола

Из α-оксокарбоновых кислот **161** и ацетилена, в катализируемых комплексом иридия **163** условиях, получены различные 1,4-дикетоны **162** (схема 70). Интересно, что в таком превращении ацетилен включается в конечный продукт в виде CH2-CH2-мостика [117].

Схема . Синтез 1,4-дикетонов из ацетилена и α-оксокарбоновых кислот

1.10 Рутений-катализируемые реакции

В работе 2020 года описано *N*-винилирование различных циклических амидов **164** с использованием системы на основе рутениевого катализатора ([Ru(cod)(met)2]) и фосфинового лиганда при низком давлении ацетилена (схема 71). В качестве исходных субстратов для винилирования авторы использовали лактамы, оксазолидиноны, бензоизоксазолоны, изоиндолиноны, азотистые основания, ангидриды аминокислот [118].



Схема . Ru-катализируемый синтез циклических *N*-виниламидов

При катализе карбонильным комплексом рутения описан пример модификации ацетиленом *N*-бензил-3-гидрокси-2-оксиндола **166**. В реакции авторы использовали адамантан-1-карбоновую кислоту и лиганд – 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан (схема 72). По такой методологии винилпроизводное **167** получено с выходом 69% [119].



Схема . Модификация *N*-бензил-3-гидрокси-2-оксиндола ацетиленом

В работе 1987 года описано взаимодействие углекислого газа, ацетилена и вторичного амина **168** в присутствии хлорида рутения (III) в качестве катализатора (схема 73). Благодаря такому подходу получены винилкарбаматы **169** с выходом до 46% [120].



Схема . Ru-катализируемое сочетание углекислого газа, ацетилена и вторичного амина

В литературе описано несколько эффективных каталитических систем на основе рутения для гидрохлорирования ацетилена. Например, показана эффективность *N*-гетероциклических карбеновых комплексов на углероде [121] или, нанесенных на углерод, рутениевых частиц, внедренных в ионные жидкости [122, 123].

1.11 Родий-катализируемые реакции

В литературе большое количество исследований в области химии ацетилена, среди родий-катализируемых процессов, посвящено различным типам реакций циклоприсоединения. Так, например, описана новая стратегия к получению замещенных индолинов **171** в результате [2+2+2]-циклоприсоединения ацетилена к диинам **170** на катализаторе Уилкинсона (схема 74) [124].



Схема . Rh-катализируемое циклоприсоединение ацетилена к диинам

Этой же научной группой исследованы дииновые субстраты другого строения **172** в аналогичной реакции с ацетиленом. Так, с помощью такого подхода, авторами получены фталиды **173** с выходами до 98% (схема 75) [125].



Схема . Синтез фталидов из диинов и ацетилена

При использовании катализатора Уилкинсона в литературе описан подход к конструированию монокатионных четвертичных *N*-гетероароматических каркасов **175**. На первой стадии происходит построение необходимой дииновой системы **174**, а на второй стадии протекает [2+2+2]-циклоприсоединение ацетилена к такой системе (схема 76). Авторами показано, что вместо пиридиновой структуры в исходных структурах могут использоваться фрагменты на основе хинолиния, тиазолия, бензотиазолия, имидазолия и пиримидиния [126].



Схема . Получение катионных четвертичных *N*-гетероароматических каркасов

Легкий доступ к кислород- и азотсодержащим полициклическим циклооктатриенам **177, 179** открыт с помощью [4+2+2]-циклоприсоединения диенинов **176, 178** к ацетилену (схема 77) [127].

Схема . Синтез полициклических циклооктатриенов

В работе 2007 года описано каталитическое винилирование альдиминов **181**. Так, при взаимодействии ароматических и алифатических *N*-арилсульфонилальдиминов **181** с газообразным ацетиленом и водородом, в присутствии родиевых катализаторов, получены (*Z*)-диенилаллильные амины **182** (схема 78) [128].



Схема . Каталитическое винилирование альдиминов

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Синтез 1,4-дииодбута-1,3-диена из карбида кальция

На первом этапе исследования проведен тестовый синтез 1,4-дииодбута-1,3-диена **183** из неорганических компонентов: йода и карбида кальция (схема 79). В качестве катализатора для проведения реакции использован K2PtCl6. Карбид кальция был помещен в общую реакционную смесь и подвергался гидролизу, благодаря добавлению стехиометрического количества воды.



Схема . Реакция получения 1,4-дииодбута-1,3-диена из карбида кальция

После 20 часов протекания реакции, был осуществлен анализ реакционной массы методом 1H ЯМР-спектроскопии с использованием внутреннего стандарта. Сигналы мультиплетов протонов целевого 1,4-дииодбута-1,3-диена **183** были зафиксированы в спектре, однако, отмечено, что в таких условиях процесс протекал неэффективно и целевой продукт **183** образовывался с довольно низким выходом – 11% (строка 1, табл. 1).

Во время проведения реакции, как и ожидалось, реакционное пространство подвергалось умеренному разогреванию за счет экзотермического процесса гидролиза карбида кальция. Было выдвинуто предположение, что данное явление – является основным фактором, влияющим на занижение результатов реакции. Поэтому, были проведены эксперименты по термостатированию и охлаждению реакционного пространства на время гидролиза.

Так, была проведена серия экспериментов (строки 2-5, табл. 1), где пробирка подвергалась либо термостатированию, либо охлаждению при различных температурах. В первом эксперименте, выполнено термостатирование при температуре 25 °С, которое осуществлялось водой комнатной температуры. Такой подход, к сожалению, не показал значительного увеличения выхода реакции (13%)   
(строка 2, табл. 1).

В следующих экспериментах, было проведено охлаждение пробирки при различных температурах (15 °С, 10 °С, 1 °С) с помощью использования смеси вода-лед, либо льда. Во всех трех экспериментах наблюдалась частичная или полная кристаллизация неорганических компонентов, иода и иодида натрия, в органическом растворителе. Отмечено, что данный факт мешал эффективному перемешиванию реакционной массы. Подход с использованием охлаждения, как и термостатирования реакционного пространства слабо повлиял на выход реакции, что отражено в табл. 1 (строки 3-5). В целом, выход реакции с помощью таких подходов удалось увеличить на 7% до 18%, но полученное значение оставалось низким и не согласовалось с целью исследования.

Таблица . Результаты термостатирования и охлаждения

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № | Вид | Температура, °С | Выход реакции а, % |
| 1 | Тестовый эксперимент | 25 | 11 |
| 2 | Термостатирование | 23 | 13 |
| 3 | Охлаждение | 15 | 15 |
| 4 | Охлаждение | 10 | 17 |
| 5 | Охлаждение | 1 | 18 |

а выход рассчитан по 1H ЯМР с использованием внутреннего стандарта

2.2 Оптимизация методики

На втором этапе исследования были проведены эксперименты по оптимизации тестовой методики: проведено разделение этапа гидролиза от основного реакционного пространства, показано влияние основания, образующегося в ходе гидролиза, и воды на выход реакции, проведен скрининг катализаторов, было установлено оптимальное время проведения реакции и продемонстрировано влияние растворителей на протекание реакции.

2.2.1 Использование двухкамерных реакторов

На первой стадии оптимизации был отделен этап гидролиза карбида кальция от основной реакционной смеси с помощью внедрения двухкамерных реакторов. Целью данного этапа являлось подтверждение или опровержение влияния экзотермического эффекта гидролиза, влияния образующегося неорганического основания и наличия воды в системе.

Проведена серия экспериментов, с использованием двухкамерных реакторов двух типов, λ- и Н-типа, принципиальная конструкция которых представлена на рис. 1.



Рисунок . Конструкция двухкамерных реакторов: слева – λ-тип, справа – H-тип

Отмечено, конструкция реакторов Н-типа несколько удобнее в лабораторной практике за счет более простой загрузки исходных веществ и выгрузке реакционных масс после проведения реакции.

По результатам проведения реакции в двухкамерных реакторах было обнаружено, что использование такого подхода, по сравнению с первичными экспериментами, позволило увеличить выход процесса в 3 и в 4 раза, для реакторов λ- и H-типа, соответственно. Результаты, полученные в ходе использования такого подхода, представлены в табл. 2 (строки 1 и 2).

Дополнительно было отмечено, что больший выход реакции наблюдается в реакторе λ-типа по сравнению с реактором H-типа. Предположительно, такой результат можно объяснить конструкцией реакторов. Реакторы H-типа обладают большим внутренним объемом, по сравнению с реакторами λ-типа. Поэтому, при одинаковых загрузках исходных веществ, давление, образующееся в реакторе H-типа, меньше, что может напрямую влиять на выход реакции.

С помощью двухкамерных реакторов в следующих двух экспериментах было показано, что основание – гидроксид кальция и вода – не влияют на протекание реакции в заданном направлении. Так, в пространство с основной реакционной массой, в двух различных экспериментах, были добавлены гидроксид кальция и вода в количествах, соответствующих проведению процесса в одной пробирке. Согласно результатам анализа реакционных масс методом 1Н ЯМР, реакция показала толерантность по отношению к этим двум независимым добавкам. Гидроксид кальция и вода не оказали значительного влияния на выход реакции, результаты экспериментов отмечены в табл. 2 (строки 3 и 4, для добавки для Ca(OH)2 и H2O, соответственно).

Таблица . Эксперименты с двухкамерными реакторами

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № | Типа двухкамерного реактора | Добавка | Выход реакции а, % |
| 1 | H-тип | ⎯ | 35 |
| 2 | λ-тип | ⎯ | **42** |
| 3 | λ-тип | Ca(OH)2 | 40 |
| 4 | λ-тип | H2O | 41 |

а выход рассчитан по 1H ЯМР с использованием внутреннего стандарта

В дальнейших экспериментах использовались только двухкамерные реакторы λ-типа, показавшие в реакции лучшие результаты.

2.2.2 Зависимость выхода реакции от времени протекания процесса

На втором этапе оптимизации процесса определена зависимость выхода реакции от времени проведения процесса (график 1). Была проведена серия экспериментов, благодаря которой установлено, что оптимальным является проведение реакции в течение 20 часов (кривая красного цвета). Более длительное проведение реакции демонстрировало уменьшение выхода целевого соединения, что напрямую связано с его неустойчивостью, например, от попадания света или комнатной температуры.

Поэтому, была проведена вторая серия экспериментов, где отдел с основной реакционной массой был закрыт экраном из алюминиевой фольги (кривая синего цвета). На графике 1 показано, что до и во время, соответствующее 20 часам протекания процесса, выход реакции незначительно отличался с результатами прошлых экспериментов, однако, при дальнейшем протекании реакции не наблюдалось резкого уменьшения концентрации образовавшегося продукта.

а выход рассчитан по 1H ЯМР с использованием внутреннего стандарта

График . Зависимость выхода реакции от времени проведения процесса

2.2.3 Исследование каталитической активности комплексов металлов

Максимальное значение выхода реакции, полученное после проведенных двух этапов оптимизации, составляло чуть меньше 50% при использовании в качестве катализатора K2PtCl­6. Поэтому, дальнейшие усилия были направлены на исследование каталитической активности комплексных соединений металлов в процессе.

Таким образом, на третьем этапе был проведен скрининг различных комплексных соединений металлов, таких как палладий, платина, никель и кобальт. Все дальнейшие эксперименты проводились с учетом двух предыдущих этапов оптимизации: реакции проводились в двухкамерных реакторах λ-типа, время реакции составляло 20 часов.

При использовании в реакции катализаторов, таких как Pd(OAc)2 и PdCl2(PPh3)2, в спектрах 1Н ЯМР не наблюдалось образование каких-либо продуктов (строки 1 и 2, табл. 3). С другой стороны, при использовании соли палладия, а именно K2PdCl4­ (строка 3, табл. 3), происходит образование *транс*-1,2-дииодэтена, как основного продукта реакции. Данный факт согласуется с литературными данными [129]. В спектрах реакционных масс при использовании палладиевых катализаторов не обнаружены даже следовые количества целевого соединения **183**.

К сожалению, соединения кобальта и никеля также не показали необходимой каталитической активности в изучаемой реакции, образование целевого соединения **183** не было зафиксировано (строки 8 и 9, табл. 3).

Нами обнаружено, что среди всех исследованных катализаторов только соединения платины способствуют протеканию реакции в необходимом направлении. Лучший результат, среди использованных катализаторов, K2PtCl6, K2PtI6­, Pt(PPh3)4 и Pt(PPh3)2Cl2, показало соединение платины строения K2PtI6. Так, при использовании такой соли платины, выход реакции составил 80% (табл. 3, строка 5), что в 7 раз выше, по сравнению с тестовыми экспериментами.

Другие соединения платины, Pt(PPh3)4 (строка 6, табл. 3), Pt(PPh3)2Cl2 (строка 7, табл. 3) и K2PtCl6 (строка 4, табл. 3), показали более низкие результаты за счет стадии образования *in situ* необходимой каталитической формы катализаторы (стадия обмена лигандов).

Таблица . Исследование каталитической активности соединений металлов

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| № | Катализатор | Выход реакции а, % |
| 1 | Pd(OAc)2 | NRб |
| 2 | K2PdCl4 | NRб |
| 3 | PdCl2(PPh3)2 | NRб |
| 4 | K2PtCl6 | 42 |
| 5 | K2PtI6 | **80** |
| 6 | Pt(PPh3)4 | 22 |
| 7 | Pt(PPh3)2Cl2 | 12 |
| 8 | Сo(acac)2 | NRб |
| 9 | NiCl2 | NRб |

а выход рассчитан по 1H ЯМР с использованием внутреннего стандарта

б NR – no reaction – реакция не прошла

2.2.4 Подбор растворителя

На следующем этапе оптимизации продемонстрировано влияние растворителя на протекание реакции. В качестве катализатора использовался гексайодоплатинат калия (K2PtI6), показавший на прошлом этапе лучшие результаты среди других катализаторов.

В реакции были исследованы несколько видов растворителей, как полярных, так и неполярных. После проведения серии экспериментов, можно сделать вывод, что неполярные растворители, такие как гексан или толуол (строки 6 и 8, табл. 4), не благоприятны для протекания реакции в заданном направлении. При анализе реакционных масс, с помощью спектроскопии ЯМР, отмечено образование целевого соединения в следовых количествах.

Среди полярных растворителей, хорошие результаты были получены при использовании ацетона и метанола (строки 1 и 2, табл. 4). Выход реакции составил 80% и 85%, соответственно, для двух вышеупомянутых растворителей. В свою очередь, этанол показал несколько худшие результаты (строка 5, табл.4), как и ТГФ (строка 7, табл. 4), и H2O (строка 3, табл. 4). Интересно, что несмотря на хорошую растворимость йода в ДМСО (строка 4, табл. 4), при использовании данного растворителя целевой продукт не был зафиксирован даже в следовых количествах, как при ранее использованных неполярных растворителях.

Таблица . Влияние растворителя на протекание реакции

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| № | Растворитель | Выход реакции а, % |
| 1 | Ацетон | **80** |
| 2 | Метанол | **85** |
| 3 | Вода | 29 |
| 4 | ДМСО | NRб |
| 5 | Этанол | 34 |
| 6 | Гексан | 3 |
| 7 | ТГФ | 25 |
| 8 | Толуол | 2 |

а выход рассчитан по 1H ЯМР с использованием внутреннего стандарта

б NR– no reaction – реакция не прошла

Таким образом, можно сформулировать промежуточный вывод, что основным фактором, влияющим на неэффективность протекания реакции в одном реакционном пространстве, является экзотермический эффект гидролиза карбида кальция. В свою очередь, оптимизация проведения реакции позволила увеличить выход целевого соединения в почти 8 раз, с 11% до 85%.

2.3 Полимерный материал из 1,4-дииодбута-1,3-диена и карбида кальция

На третьем этапе исследования продемонстрирована возможность использования 1,4-дииодбута-1,3-диена **183** в качестве удобного мономерного звена в синтезе полимерных материалов с системой сопряжения.

Модельной системой была выбрана реакция кросс-сочетания Соногаширы, катализируемая комплексами палладия и меди. На первом шаге проведена проверка необходимых условий реакции с использованием двух терминальных алкинов: гепт-1-ина **184** и этинилбензола **184**. Реакция протекала при комнатной температуре, в качестве растворителя в процессе использовался толуол, а в качестве основания – Et3N. Продукты реакции **186** и **187**, при использовании в качестве катализаторов PdCl2(PPh3)2 и CuI, получены с высокими выходами 96% и 98%, соответственно (схема 80). Поэтому, на дальнейшем этапе, в этих же условиях, проведена реакция субстрата **183** с карбидом кальция.



Схема . Проверка условий реакции с терминальными алкинами

При взаимодействии **183** с карбидом кальция отмечено, что реакционная смесь быстро темнеет, а через 1 час начинает затвердевать. Через 4 часа образуется продукт реакции **188**, который представляет собой резиноподобную массу черного цвета (схема 81).



Схема . 1,4-дииодбута-1,3-диен и карбид кальция в реакции Соногаширы

Обнаружено, что полученный продукт **188** не растворяется в органических растворителях, даже при кипячении, что сделало невозможным регистрацию жидкостного ЯМР-спектра соединения (были использованы следующие растворители: ДХМ, гексан, толуол, ДМСО, ДМФА, хлороформ, CCl4). Такое же свойство характерно для близкого класса полимеров – полиацетиленов.

Также, было продемонстрировано, что при высыхании материал теряет свою упругость и эластичность, превращаясь в темный порошок, склонный к изменению своего цвета при нахождении на воздухе на светло-коричневый. Поэтому, материал промывали, высушивали от остатков растворителей и хранили под инертным газом (аргон).

Дополнительно показано, что полученный материал обладает высоким запасом энергии. Так, высушенный полимер после хранения над инертным газом сгорал в пламени горелки с яркой вспышкой. Процесс сжигания и наблюдаемое явлением продемонстрировано на рис. 2.

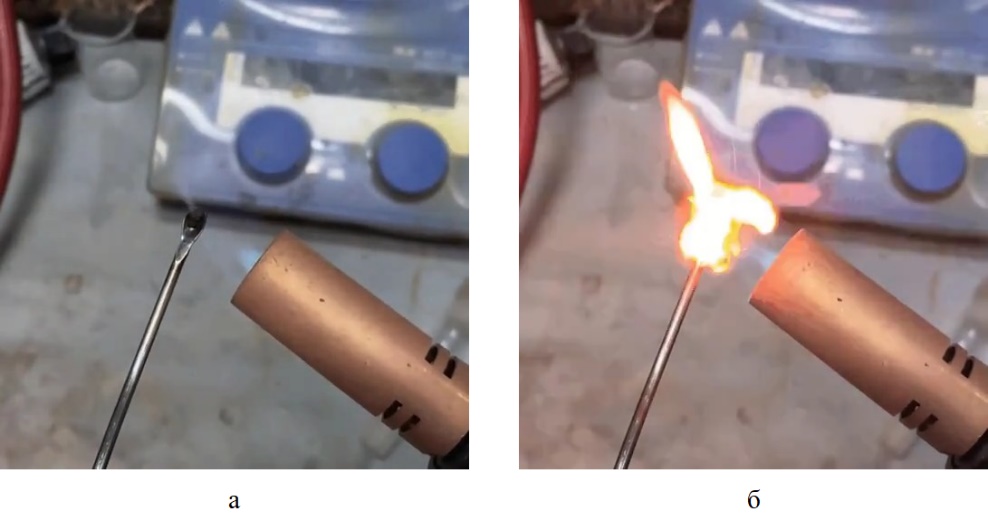


Рисунок . Сжигание полимерного материала в пламени горелки

Образцы полимерного материала исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). С помощью данного метода исследования, получены изображения поверхности материала, представленные на рис. 3. Продемонстрировано, что материал обладает интересной морфологией поверхности – на микрофотографиях видно, что материал частично состоит из нитей и волокон толщиной до 2 мкм, организация которых имеет хаотический характер.



Рисунок . Микрофотографии, полученные методом СЭМ

Проведен элементный анализ образца методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. С помощью использования такого метода исследования, получен спектр полимерного материала (рис. 4) и показан его элементный состав (табл. 5).

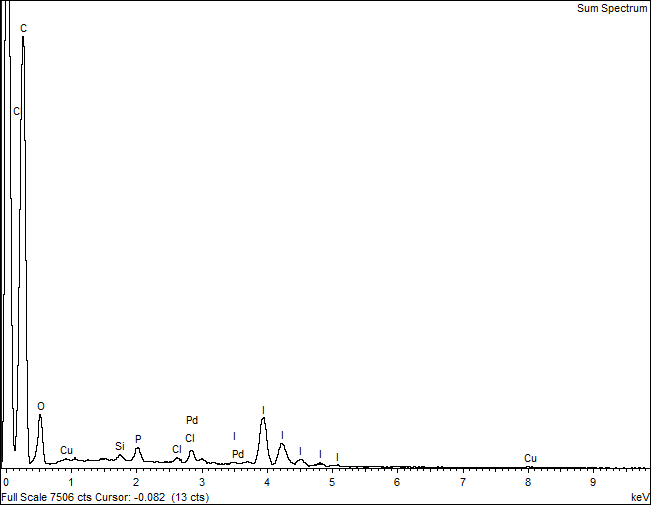


Рисунок . Спектр полимерного материала, полученный методом ЭДС

Продемонстрировано, что основным компонентом материала является углерод, его содержание в полимере составило до 82 атомных %. Обнаружены остаточные количества катализаторов – палладия и меди – 0,24 и 0,08 атомных %, соответственно. Элементы P, Cl, I – являются остаточными от использованных катализаторов.

Одним из перспективных направлений применения такого, нерастворимого в органических растворителях, материала может стать использование его в гетерогенном катализе, за счет наличия необходимых каталитических количеств металлов и легкости отделения от основной реакционной смеси.

Таблица . Элементный состав материала

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Элемент | C | O | Si | P | Cl | Cu | Pd | I |
| Содержание a, % | 81,61 | 16,26 | 0,12 | 0,33 | 0,10 | 0,08 | 0,24 | 1,26 |

a Значения в атомных %

Однако, использованные выше методы исследования, не позволяют в полной мере охарактеризовать строение полимера. Материал может являться кросс-сшитым полимером, то есть, обладать другим, совершенно иным порядком СС-связей. Поэтому, для доказательства структуры проведены следующие методы исследования: ИК-спектроскопия порошкового материала и твердотельное ЯМР-исследование на ядрах 1H и 13C{1H}.

Проведено ИК-исследование порошкового материала, с использованием метода съемки – прессование в таблетку с KBr. Анализ методом ИК-спектроскопии (ИК-спектр полимера, рис. 5), подтвердил наличие тройной связи в структуре соединения (валентные колебания, 2158 см-1), также в спектре обнаружены характеристические полосы валентных и деформационных колебаний двойной связи с *транс*-замещением (973 см-1; 1671 см-1; ≈ 3000 см-1).

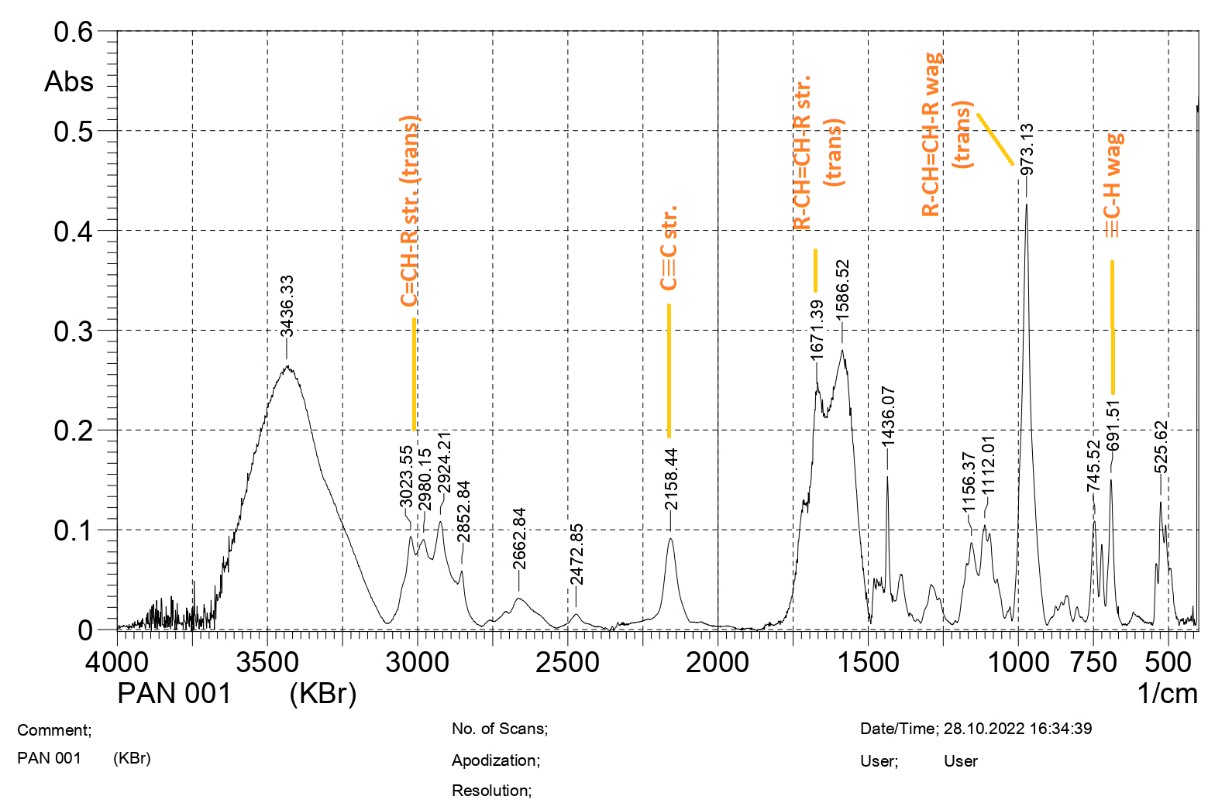


Рисунок . ИК-спектр полимерного материала

Результаты твердотельного ЯМР-исследования на ядрах 1H и 13C{1H} не противоречат предположению о чередовании двух двойных и тройной СС-связей в структуре полимера. Так, в спектрах образца (рис. 6), полученного на ядрах 1H, наблюдаются два характеристичных сигнала для протонов двойных связей (δ 6.19, 4.87 м.д.).

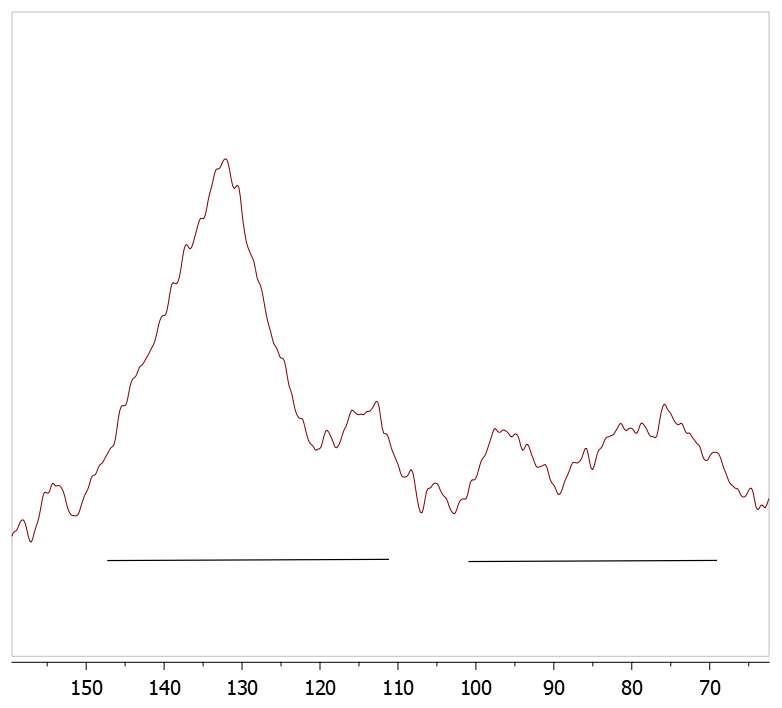


H

H

Рисунок . 1H твердотельный ЯМР-спектр полимера

На рис. 7 представлен твердотельный ЯМР-спектр, полученный на ядрах 13C{1H}. Обнаружены сигналы углеродов -СН=СН-связей, а также -СН≡СН-связей, в характерных для них областях.



-СН=СН-

-СН≡СН-

Рисунок .13С{1H} твердотельный ЯМР-спектр полимера

Таким образом, в ходе проведенных исследований было подтверждено диениновое строение полимера, образующегося в ходе реакции Соногаширы между 1,4-дииодбута-1,3-диеном **183** и карбидом кальция.

**Основные результаты.** В ходе проведенных экспериментальных исследований было обнаружено, что основным фактором, влияющим на неэффективность протекания реакции в одном реакционном пространстве, является экзотермический эффект гидролиза карбида кальция. Показано, что образование основания Ca(OH)2, в ходе гидролиза, и присутствие воды в системе не влияет на ход протекания реакции в заданном направлении. Продемонстрирована эффективность замены стандартных реакторов на двухкамерные реакторы λ- и H-типа. Проведена оптимизация реакции: описана зависимость выхода реакции от времени проведения процесса, протестированы различные катализаторы переходных металлов, показано влияние растворителя. По результатам проведения оптимизации, выход целевого соединения **183** был увеличен в почти 8 раз, с 11% до 85%. Получен полимерный материал **188**, проведен комплекс исследований (СЭМ, ЭДС, ИК- и ЯМР-спектроскопия), продемонстрированы его свойства. Результаты исследований не противоречат предполагаемой структуре.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Методы исследования и идентификации полученных соединений

Все коммерческие реагенты использовались без предварительной очистки, если не сказано обратное. Аналитическая тонкослойная хроматография была выполнена на пластинках ALUGRAM® Xtra SIL G/UV254 с использованием различных элюентов. Соединения визуализировались с помощью коротковолнового УФ-света.

Спектры ЯМР 1H и 13C были зарегистрированы на спектрометре Bruker 400 МГц Avance III с рабочей частотой 400 МГц для ядер 1Н, 100 МГц для ядер 13С. В качестве внутренних стандартов использовали остаточные сигналы растворителей δ 2.05; 2.50; 7.26 м.д. для спектров 1H в Ацетоне-*d*6, ДМСО-*d*6 и СDCl3, соответственно. Для спектров 13С δ 29.84, 206.26; 39.52; 77.16 м.д. в Ацетоне-*d*6, ДМСО-*d*6 и СDCl3.

ИК-спектры веществ снимали на приборе Bruker IFS 66, метод съемки – прессование в таблетку с KBr.

СЭМ-микрофотографии получали с использованием электронных микроскопов Zeiss Merlin и Zeiss EVO-40EP при ускоряющем напряжении 4-20 кВ. Микроскоп Zeiss EVO-40EP был оборудован энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Oxford INCA 350 с детектором площадью 30 мм2.

3.2 Методики синтеза некоторых использованных катализаторов

**K2PtCl6**

Синтез комплекса платины производился по ранее описанной методике [130].

Стадия 1. Платину (металлическую) (1 г) растворяли в смеси кислот: 1 мл HCl и 3 мл HNO3. Проводили кипячение, азотную кислоту добавляли небольшими порциями. Наблюдали растворение металлической платины. Затем избыток азотной кислоты удаляли с помощью добавления избытка концентрированной соляной кислоты. После этого, проводили раствор подвергали выпаривании. Твердый остаток, представляющий собой комплексное соединение платины, состава H2PtCl6·6H2O, обрабатывали водой при температуре кипения и снова подвергали выпариванию. После выдерживания концентрированного раствора кислоты в вакуумном эксикаторе над H2SO4 получали кристаллы, состава H2PtCl6·6H2O. Выход составил 1,4 г (пересчет на H2PtCl6) (66%).

Стадия 2. К водному раствору 1 г платинохлористоводородной кислоты добавляли 25%-ный раствор KCl (свежеприготовленный). Наблюдали выпадение желтого кристаллического осадка. Через 1,5 часа после осаждения осадок отфильтровывали, промывали раствором KCl и спиртом (этанолом). Выход составил 1 г (85%).

**PdCl2(PPh3)2**

Синтез комплекса палладия был выполнен по ранее описанной методике [131].

Круглодонную колбу на 100 мл, с магнитной мешалкой и подключенным обратным холодильником, продували аргоном в течение 5 минут. Затем в колбу загружали 1,00 г (5,64 ммоль) PdCl2, 3,25 г (12,4 ммоль) PPh3 и 30 мл PhCN. Смесь перемешивали и постепенно нагревали до 180 °С, и выдерживали в течение 30 минут. Наблюдали образование красного, прозрачного раствора. Затем выключали нагрев, колбу охлаждали до комнатной температуры и оставляли на 12 часов. На следующий день наблюдали выпадение ярко-желтых кристаллов, которые собирали фильтрованием, а затем промывали тремя порциями диэтилового эфира (10 мл). От остатков растворителя избавлялись с помощью роторного испарителя. Выход составил 3,75 г (95%).

**K2PdCl4**

Синтез комплекса палладия производился по ранее описанной методике [132].

Палладий (металлический) (1 г) растворяли при кипячении в царской водке (1 мл HCl, 3 мл HNO3). Азотную кислоту добавляли порциями. После растворения палладия, избыток азотной кислоты удаляли с помощью добавления избытка концентрированной соляной кислоты. Проводили выпаривании раствора на водяной бане. Остаток растворяли при нагревании в растворе 1 N HCl, добавляли навеску KCl (1,4 г) и упаривали до небольшого объема. Образовавшийся кристаллический осадок желто-золотистого цвета фильтровали и промывали этанолом. Перекристаллизацию проводили из H2O с добавлением HCl при медленном упаривании раствора. Выход составил 2,4 г (78%).

3.3 Методика синтеза 1,4-дииодбута-1,3-диена в однореакторном сосуде

В стеклянную пробирку объемом 10 мл, снабженную магнитной мешалкой, вносили CaC2 (5 ммоль, 320 мг), K2PtCl6 (0,035 ммоль, 17 мг), NaI (4 ммоль, 600 мг) и I2 (4 моль, 1000 мг). Затем добавляли ацетон (5 мл) и H2O (10 ммоль, 180 мкл). Пробирку быстро закрывали завинчивающейся крышкой (во избежание потери, образующего в ходе гидролиза, ацетилена), и реакционную массу темного цвета оставляли перемешиваться при комнатной температуре (25 °C) в течение 20 часов. Через 20 часов отбирали аликвоту на анализ методом 1H ЯМР, а остальную реакционную смесь переносили в плоскодонную колбу вместимостью 50 мл и добавляли 30 мл дистиллированной воды. Полученную суспензию разделяли по пластиковым пробиркам и центрифугировали при 4000 об/мин в течение 2 минут. Твердый остаток собирали и промывали насыщенным водным раствором NaI (2×5 мл) и дистиллированной водой (2×5 мл). Продукт экстрагировали метанолом (10 мл) с последующим центрифугированием. Растворитель удаляли на роторном испарителе при температуре водяной бани 30 °С, и получали продукт **183** в виде твердого порошка желтого цвета.

3.4 Общая методика синтеза 1,4-дииодбута-1,3-диена в двухкамерных реакторах

В первое реакционное пространство двухкамерной стеклянной пробирки H- или λ-типа, снабженной магнитными мешалками, вносили катализатор (0,035 ммоль), NaI (4 ммоль, 600 мг), I2 (4 моль, 1000 мг) и растворитель (4-5 мл). CaC2 (5 ммоль, 320 мг), ДМФА (1 мл) и H2O (10 ммоль, 180 мкл) вносили во второе реакционное пространство. Пробирку быстро закрывали завинчивающейся крышкой (во избежание потери, образующего в ходе гидролиза, ацетилена), заматывали фольгой от попадания света и оставляли перемешиваться при комнатной температуре (25 °C). После истечения определенного количества времени отбирали аликвоту на анализ методом 1H ЯМР, а остальную реакционную смесь переносили в делительную воронку вместимостью 250 мл и добавляли дистиллированную воду (45 мл) и насыщенный раствор K2S2O5 (5 мл). Полученную суспензию экстрагировали диэтиловым эфиром (2×100 мл), объединенные органические слои сушили над Na2SO4, растворитель отгоняли на роторном испарителе. Продукт **183** получали в виде твердого порошка желтого цвета.

***E,E*-1,4-дииодбута-1,3-диен 183**

Выход 650 мг (85%). Желтый порошок. 1H ЯМР (400 МГц, acetone-*d*6) δ 7.06-7.15 (m, 2H), 6.72−6.80 (m, 2H) м.д. 13C {1H} ЯМР (100 МГц, acetone-*d*6) δ 145.8, 82.2 м.д.

3.5 Методика очистки 1,4-дииодбута-1,3-диена

Очистка 1,4-дииодбута-1,3-диена от изомерных примесей до чистого *E,E*-1,4-дииодбута-1,3-диена (99+%) проводилась с помощью сублимации вещества в вакууме по описанной ранее методике [133]. Сырой продукт помещали в стандартный вакуум-сублиматор, у которого внешняя часть нагревалась на масляной бане (30-35 °С), а внутренняя часть охлаждалась водопроводной водой (10-15 °С). После проведения сублимации из 3 г вещества получали 2,8 г чистого продукта.

3.6 Методика синтеза диинов в реакции Соногаширы

В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, вносили 1,4-дииодбута-1,3-диен **183** (1 ммоль, 306 мг), гепт-1-ин **184** (2 ммоль, 132 мкл), Et3N (2 ммоль, 279 мкл) и толуол (2 мл). Затем добавляли PdCl2(PPh3)2 (0,04 ммоль, 28,1 мг), CuI (0,08 ммоль, 15,2 мг). Реакционную смесь оставляли перемешиваться в течение 3 часов при температуре 70 °C. Наблюдали осаждение иодида триэтиламмония. После окончания реакции (ТСХ-контроль, гексан) соль отфильтровывали и промывали гексаном. Органический слой промывали раствором NaCl, сушили над MgSO4 и растворитель отгоняли на роторном испарителе. Продукт **186** получали в виде масла.

**(*8E,10E*)-октадека-8,10-диен-6,12-диин 186**

Выход 233 мг (96%). Темное масло. 1H ЯМР (400 МГц, CDCl3) δ 0.86 (t, 6H), 1.32-1.36 (m, 8H), 1.52 (m, 4H), 2.28 (m, 4H), 6.51 (m, 2H), 6.98 (m, 2H) м.д. 13C {1H} ЯМР (100 МГц, CDCl3) δ 12.1, 17.27, 20.57, 26.18, 27.8, 77.95, 92.91, 111.16, 172.71 м.д.

В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, вносили 1,4-дииодбута-1,3-диен **183** (1 ммоль, 306 мг), этинилбензол **185** (2 ммоль, 110 мкл), Et3N (2 ммоль, 279 мкл) и толуол (2 мл). Затем добавляли PdCl2(PPh3)2 (0,04 ммоль, 28,1 мг), CuI (0,08 ммоль, 15,2 мг). Реакционную смесь оставляли перемешиваться в течение 1 часа при температуре 25 °C. Наблюдали осаждение иодида триэтиламмония. После окончания реакции (ТСХ-контроль, гексан) соль отфильтровывали и промывали гексаном. Органический слой промывали раствором NaCl, сушили над MgSO4 и растворитель отгоняли на роторном испарителе. Продукт **187** получали в виде масла.

**(*3E,5E*)-1,8-дифенилокта-3,5-диен-1,7-диин 187**

Выход 249 мг (98%). Темное масло. 1H ЯМР (400 МГц, CDCl3) δ 5.86 (m, 2H), 6.68 (m, 2H), 7.36 (m, 10H) м.д. 13C {1H} ЯМР (100 МГц, CDCl3) δ 87.12, 92.32, 111.57, 138.63, 121.25, 126.44, 129.6, 130.57 м.д.

3.7 Методика синтеза полимера из 1,4-дииодбута-1,3-диена и карбида кальция в двухкамерных реакторах

В первое реакционное пространство двухкамерной стеклянной пробирки H- или λ-типа, снабженной магнитными мешалками, вносили PdCl2(PPh3)2 (0,04 ммоль, 28,1 мг), CuI (0,08 ммоль, 15,2 мг), 1,4-дииодбута-1,3-диен **183** (1 ммоль, 306 мг), Et3N (2 ммоль, 279 мкл) и добавляли толуол (4-5 мл). CaC2 (3 ммоль, 192 мг), ДМФА (0,5 мл) и H2O (6 ммоль, 108 мкл) вносили во второе реакционное пространство реактора. Пробирку быстро закрывали завинчивающейся крышкой (во избежание потери, образующего в ходе гидролиза, ацетилена) и оставляли перемешиваться в течение 4 часов при комнатной температуре (25 °C). Наблюдали потемнение и затвердевание раствора. Полученный полимер доставали из реакционного пространства и промывали последовательно толуолом (2×10 мл), дистиллированной водой (2×10 мл) и диэтиловым эфиром (2×10 мл). Остатки растворителя отгоняли на роторном испарителе. Твердый порошок черного цвета **188** переносили в ампулу с винтовой крышкой и задували аргоном в течении 5-10 минут.

3.8 Подготовка порошковых образцов полимера к исследованиям

Полимерный материал **188** быстро измельчали в фарфоровой ступке с пестиком. Порошок (по 40-50 мг) переносили в небольшие пробирки типа эппендорф на 0,5 мл, задували инертным газом (аргон) в течение 1-2 минут, закрывали и заматывали крышку с помощью парафиновой пленки («Parafilm M»).

ВЫВОДЫ

1. В результате выполнения работы разработан эффективный металл-катализируемый подход к синтезу 1,4-дииодбута-1,3-диена из карбида кальция.
2. Показано, что основным фактором, влияющим на протекание реакции с низким выходом в одном реакционном пространстве, является экзотермический эффект гидролиза карбида кальция. Образование основания Ca(OH)2, в ходе гидролиза, и присутствие воды в системе не влияет на ход протекания реакции в заданном направлении.
3. В результате проведения оптимизации процесса увеличен выход реакции почти в 8 раз (с 11% до 85%). Предложено конструктивное исполнение реакции – отделение этапа гидролиза от основного реакционного пространства, с помощью использования двухкамерных реакторов H- и λ-типа, проведен скрининг различных катализаторов, описана зависимость выхода реакции от времени протекания реакции, показано влияние растворителей на ход протекания реакции.
4. Получен полимерный материал на основе 1,4-дииодбута-1,3-диена и карбида кальция в результате реакции Соногаширы, проведен комплекс исследований (СЭМ, ЭДС, ИК- и ЯМР-спектроскопия), доказано строение полимера и продемонстрированы его свойства.

**Апробация результатов.**

*Результаты работы были представлены на конференциях:*

1. *Научная конференция-школа «Фундаментальные открытия, формирующие химию сегодня», Москва, 24-25 ноября 2022 г.*
2. *Научная конференция-школа «Лучшие катализаторы для органического синтеза», Москва, 12-14 апреля 2023 г. (опубликован сборник тезисов).*

*В ближайшее время планируется представление полученных результатов для публикации в журнале Chemistry of Materials (Q1).*

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает благодарность научному руководителю Родыгину Константину Сергеевичу и коллективу Научной лаборатории кластерного катализа. Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы анализа», «Методы анализа состава вещества», «Нанотехнологии».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang, Z.; Zhang, Z.; Li, Z., Switchable Synthesis of 2-Methylene-3-aminoindolines and 2-Methyl-3-aminoindoles Using Calcium Carbide as a Solid Alkyne Source. *Organic Letters* **2022,** *24* (43), 8067-8071.

2. Chen, W.; Li, Z., One-Pot Synthesis of 3-Methyl-2-arylimidazo[1,2-a]pyridines Using Calcium Carbide as an Alkyne Source. *The Journal of Organic Chemistry* **2022,** *87* (1), 76-84.

3. Zhang, Z.; Wang, Z.; Li, Z., Three-Component One-Pot Construction of 2-Aryl-4H-benzo[4,5]thiazolo[3,2-a]pyrimidines Using Solid Calcium Carbide as a Surrogate of Gaseous Acetylene. *Organic Letters* **2022,** *24* (29), 5491-5496.

4. Tatarinova, I. V.; Lobanova, N. y. A.; Ushakov, I. A.; Schmidt, E. Y.; Trofimov, B. A., Diastereomerically pure rarely functionalized alkenoyl dihydropyrans, 1,6-diketones, and cyclopentanes from acetylene gas and ketones. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2022,** *20* (33), 6593-6605.

5. Schmidt, E. Y.; Bidusenko, I. A.; Protsuk, N. I.; Ushakov, I. A.; Trofimov, B. A., Concise assembly of 7-ethynyl-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octanes from acetylenes and ketones. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2023,** *21* (15), 3183-3202.

6. Liu, B.; Lin, Z.; Wang, Y.; Cheng, T.; Cao, T.; Zhu, S., Trimerization of Acetylene and Alkene: Rapid Access to Polyenes. *CCS Chemistry* **2023,** *5* (5), 1077-1085.

7. Wang, Q.; Wang, Z.; Li, Z., Stereoselective Synthesis of (Z)-1,2-Bis(arylsulfanyl)ethenes with Calcium Carbide as a Solid Alkyne Source. *Synlett* **2022,** *33* (19), 1925-1928.

8. Jing, T.; Liu, N.; Xu, C.; Bu, Q., Zinc Chloride-Promoted Coupling Reaction between Calcium Carbide and Aryl Chlorides. *European Journal of Organic Chemistry* **2022,** *2022* (23), e202200178.

9. Wu, Y.; Zheng, Q.; Weng, C., An experimental study on the detonation transmission behaviours in acetylene-oxygen-argon mixtures. *Energy* **2018,** *143*, 554-561.

10. Rodygin, K. S.; Ledovskaya, M. S.; Voronin, V. V.; Lotsman, K. A.; Ananikov, V. P., Calcium Carbide: Versatile Synthetic Applications, Green Methodology and Sustainability. *European Journal of Organic Chemistry* **2021,** *2021* (1), 43-52.

11. Rodygin, K. S.; Werner, G.; Kucherov, F. A.; Ananikov, V. P., Calcium Carbide: A Unique Reagent for Organic Synthesis and Nanotechnology. *Chemistry – An Asian Journal* **2016,** *11* (7), 965-976.

12. Song, S.-X.; Cheng, Y.-F.; Meng, X.-R.; Ma, H.-H.; Wang, W.-T.; Wang, W.-Y.; Sun, S.-Q., Hybrid C2H2/dust/air explosion characteristics of CaC2 in the presence of water drops. *Powder Technology* **2020,** *359*, 145-151.

13. Smyth, H. F.; Carpenter, C. P.; Well, C. S.; Pozzani, U. C.; Striegel, J. A., Range-Finding Toxicity Data: List VI. *American Industrial Hygiene Association Journal* **1962,** *23* (2), 95-107.

14. Trotuş, I.-T.; Zimmermann, T.; Schüth, F., Catalytic Reactions of Acetylene: A Feedstock for the Chemical Industry Revisited. *Chemical Reviews* **2014,** *114* (3), 1761-1782.

15. Kutscheroff, M., Ueber die Einwirkung der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe auf Quecksilberoxyd und dessen Salze. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1884,** *17* (1), 13-29.

16. Shankar, H. S.; Agnew, J. B., Kinetics of Acetylene Hydrochlorination. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1980,** *19* (2), 232-237.

17. Yang, L.; Chen, H.; Su, R.; Xu, C.; Dai, B., Cu(I)-Catalyzed Acetylene Hydration Using S-Containing Organic Compounds as Ligands. *Catalysis Letters* **2018,** *148* (11), 3370-3377.

18. Chen, X.; Liu, X.; Hu, R.; Xu, C., Complexation effect between Cu-based catalyst and DESMP in acetylene hydration. *Molecular Catalysis* **2022,** *531*, 112659.

19. Zhang, Q.; Chen, X.; Xie, Y.; Ji, X.; An, Q.; Ma, C.; Xu, C., Supported ionic liquid-copper catalyst for synergistically catalytic and highly efficient hydration of acetylene. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022,** *47* (13), 8238-8246.

20. Qin, G.; Song, Y.; Jin, R.; Shi, J.; Yu, Z.; Cao, S., Gas-liquid acetylene hydrochlorination under nonmercuric catalysis using ionic liquids as reaction media. *Green Chemistry* **2011,** *13* (6), 1495-1498.

21. Wang, X.; Zhu, M.; Dai, B., Effect of Phosphorus Ligand on Cu-Based Catalysts for Acetylene Hydrochlorination. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019,** *7* (6), 6170-6177.

22. Li, H.; Wang, F.; Cai, W.; Zhang, J.; Zhang, X., Hydrochlorination of acetylene using supported phosphorus-doped Cu-based catalysts. *Catalysis Science & Technology* **2015,** *5* (12), 5174-5184.

23. Liu, J.; Zuo, Y.; Han, M.; Wang, Z.; Wang, D., Stability improvement of the Nieuwland catalyst in the dimerization of acetylene to monovinylacetylene. *Journal of Natural Gas Chemistry* **2012,** *21* (5), 495-500.

24. Potapov, V. A.; Musalov, M. V.; Panov, V. A.; Musalova, M. V.; Amosova, S. V., Allylation of acetylene under atmospheric pressure. *Russian Journal of Organic Chemistry* **2013,** *49* (12), 1834-1835.

25. Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B., Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angewandte Chemie International Edition* **2001,** *40* (11), 2004-2021.

26. Oliveira, R. N. d.; Sinou, D.; Srivastava, R. M., Efficient Synthesis of Some Unsaturated [1,2,3]‐Triazole‐Linked Glycoconjugates. *Journal of Carbohydrate Chemistry* **2006,** *25* (5), 407-425.

27. Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B., A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes. *Angewandte Chemie International Edition* **2002,** *41* (14), 2596-2599.

28. Wu, L.; Yan, B.; Yang, G.; Chen, Y., Green synthesis of 1-monosubstituted 1,2,3-triazoles via ‘click chemistry’ in water. *Heterocyclic Communications* **2013,** *19* (6), 397-400.

29. Velázquez, H. D.; García, Y. R.; Vandichel, M.; Madder, A.; Verpoort, F., Water-soluble NHC-Cu catalysts: applications in click chemistry, bioconjugation and mechanistic analysis. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2014,** *12* (46), 9350-9356.

30. Sharma, S.; Saquib, M.; Verma, S.; Mishra, N. N.; Shukla, P. K.; Srivastava, R.; Prabhakar, Y. S.; Shaw, A. K., Synthesis of 2,3,6-trideoxy sugar triazole hybrids as potential new broad spectrum antimicrobial agents. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2014,** *83*, 474-489.

31. Wu, L.-Y.; Xie, Y.-X.; Chen, Z.-S.; Niu, Y.-N.; Liang, Y.-M., A Convenient Synthesis of 1-Substituted 1,2,3-Triazoles via CuI/Et3N Catalyzed ‘Click Chemistry’ from Azides and Acetylene Gas. *Synlett* **2009,** *2009* (09), 1453-1456.

32. Jiang, Y.; Kuang, C.; Yang, Q., The Use of Calcium Carbide in the Synthesis of 1-Monosubstituted Aryl 1,2,3-Triazole via Click Chemistry. *Synlett* **2009,** *2009* (19), 3163-3166.

33. Gonda, Z.; Lőrincz, K.; Novák, Z., Efficient synthesis of deuterated 1,2,3-triazoles. *Tetrahedron Letters* **2010,** *51* (48), 6275-6277.

34. Yang, Q.; Jiang, Y.; Kuang, C., Facile One-Pot Synthesis of Monosubstituted 1-Aryl-1H-1,2,3-triazoles from Arylboronic Acids and Prop-2-ynoic Acid (=Propiolic Acid) or Calcium Acetylide (=Calcium Carbide) as Acetylene Source. *Helvetica Chimica Acta* **2012,** *95* (3), 448-454.

35. Matake, R.; Niwa, Y.; Matsubara, H., Phase-Vanishing Method with Acetylene Evolution and Its Utilization in Several Organic Syntheses. *Organic Letters* **2015,** *17* (10), 2354-2357.

36. Lu, H.; Li, Z., Synthesis of 1,2,3-Triazolyl-Based Ketoximes Using Calcium Carbide as an Acetylene Source. *European Journal of Organic Chemistry* **2020,** *2020* (7), 845-851.

37. Janka, M.; Anderson, G. K.; Rath, N. P., Synthesis of Neutral Molecular Squares Composed of Bis(phosphine)platinum Corner Units and Dialkynyl Linkers. Solid-State Characterization of [Pt(μ-C⋮CC⋮C)(dppp)]4. *Organometallics* **2004,** *23* (19), 4382-4390.

38. Cheng, T.; Liu, B.; Wu, R.; Zhu, S., Cu-catalyzed carboboration of acetylene with Michael acceptors. *Chemical Science* **2022,** *13* (25), 7604-7609.

39. Ye, F.; Wang, C.; Ma, X.; Hossain, M. L.; Xia, Y.; Zhang, Y.; Wang, J., Synthesis of Terminal Allenes through Copper-Mediated Cross-Coupling of Ethyne with N-Tosylhydrazones or α-Diazoesters. *The Journal of Organic Chemistry* **2015,** *80* (1), 647-652.

40. Gao, L.; Li, Z., Synthesis of aromatic terminal allenes and aliphatic terminal alkynes from hydrazones using calcium carbide as an acetylene source. *Organic Chemistry Frontiers* **2020,** *7* (4), 702-708.

41. Gao, L.; Li, Z., Direct Synthesis of 1-Arylprop-1-ynes with Calcium Carbide as an Acetylene Source. *Synlett* **2019,** *30* (13), 1580-1584.

42. Fu, R.; Li, Z., Direct Synthesis of 2-Methylbenzofurans from Calcium Carbide and Salicylaldehyde p-Tosylhydrazones. *Organic Letters* **2018,** *20* (8), 2342-2345.

43. Gou, R.; Zhang, Y.; Wu, S.-w.; Liu, F., Synthesis of Polysubstituted 3-Chalcogenated Indoles through Copper(I) Iodide-Catalyzed Three-Component Domino Reactions. *Synlett* **2019,** *30* (02), 207-212.

44. Lin, Z.; Yu, D.; Sum, Y. N.; Zhang, Y., Synthesis of Functional Acetylene Derivatives from Calcium Carbide. *ChemSusChem* **2012,** *5* (4), 625-628.

45. Yu, D.; Sum, Y. N.; Ean, A. C. C.; Chin, M. P.; Zhang, Y., Acetylide Ion (C22−) as a Synthon To Link Electrophiles and Nucleophiles: A Simple Method for Enaminone Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* **2013,** *52* (19), 5125-5128.

46. Teong, S. P.; Yu, D.; Sum, Y. N.; Zhang, Y., Copper catalysed alkynylation of tertiary amines with CaC2 via sp3 C–H activation. *Green Chemistry* **2016,** *18* (12), 3499-3502.

47. Van Beek, W. E.; Gadde, K.; Tehrani, K. A., The Use of Calcium Carbide as Acetylene Source in a Three-Component Coupling with ω-Chlorinated Ketones and Primary Amines. *Chemistry – A European Journal* **2018,** *24* (62), 16645-16651.

48. Xu, Z.; Zhao, S.; Lv, Z.; Feng, L.; Wang, Y.; Zhang, F.; Bai, L.; Deng, J., Benzofuran derivatives and their anti-tubercular, anti-bacterial activities. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2019,** *162*, 266-276.

49. Yadav, P.; Singh, P.; Tewari, A. K., Design, synthesis, docking and anti-inflammatory evaluation of novel series of benzofuran based prodrugs. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2014,** *24* (10), 2251-2255.

50. Coskun, D.; Erkisa, M.; Ulukaya, E.; Coskun, M. F.; Ari, F., Novel 1-(7-ethoxy-1-benzofuran-2-yl) substituted chalcone derivatives: Synthesis, characterization and anticancer activity. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2017,** *136*, 212-222.

51. Ma, X.; Wang, Z.; Liu, Z.; Li, Z., One‐Pot Three‐Component Synthesis of 2‐Methyl‐3-aminobenzofurans Using Calcium Carbide as a Concise Solid Alkyne Source. *Chinese Journal of Chemistry* **2021,** *39* (11), 2990-2994.

52. Pitts, C. R.; Lectka, T., Chemical Synthesis of β-Lactams: Asymmetric Catalysis and Other Recent Advances. *Chemical Reviews* **2014,** *114* (16), 7930-7953.

53. Hosseini, A.; Schreiner, P. R., Synthesis of Exclusively 4-Substituted β-Lactams through the Kinugasa Reaction Utilizing Calcium Carbide. *Organic Letters* **2019,** *21* (10), 3746-3749.

54. Liu, H.; Li, Z., Copper-Catalyzed Construction of Benzo[4,5]imidazo[2,1-a]isoquinolines Using Calcium Carbide as a Solid Alkyne Source. *Organic Letters* **2021,** *23* (21), 8407-8412.

55. Zhang, H.; Collins, J.; Nyamwihura, R.; Crown, O.; Ajayi, O.; Ogungbe, I. V., Vinyl sulfone-based inhibitors of trypanosomal cysteine protease rhodesain with improved antitrypanosomal activities. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2020,** *30* (14), 127217.

56. Meadows, D. C.; Gervay-Hague, J., Vinyl sulfones: Synthetic preparations and medicinal chemistry applications. *Medicinal Research Reviews* **2006,** *26* (6), 793-814.

57. Gao, L.; Liu, Z.; Ma, X.; Li, Z., Direct Synthesis of Propen-2-yl Sulfones through Cascade Reactions Using Calcium Carbide as an Alkyne Source. *Organic Letters* **2020,** *22* (13), 5246-5250.

58. Reppe, W., Carbonylierung I. Über die Umsetzung von Acetylen mit Kohlenoxyd und Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen Synthesen α,β-ungesättigter Carbonsäuren und ihrer Derivate. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1953,** *582* (1), 1-37.

59. Xie, H.; Lin, T.; Shi, L.; Meng, X., Acetylene carbonylation over Ni-containing catalysts: role of surface structure and active site distribution. *RSC Advances* **2016,** *6* (99), 97285-97292.

60. Lin, T. J.; Meng, X.; Shi, L., Catalytic hydrocarboxylation of acetylene to acrylic acid using Ni2O3 and cupric bromide as combined catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2015,** *396*, 77-83.

61. Lin, T. J.; Meng, X.; Shi, L., Ni-exchanged Y-zeolite: An efficient heterogeneous catalyst for acetylene hydrocarboxylation. *Applied Catalysis A: General* **2014,** *485*, 163-171.

62. Hou, J.; Yuan, M.-L.; Xie, J.-H.; Zhou, Q.-L., Nickel-catalyzed hydrocarboxylation of alkynes with formic acid. *Green Chemistry* **2016,** *18* (10), 2981-2984.

63. Sato, Y.; Ohashi, K.; Mori, M., Synthesis of biaryls using nickel-catalyzed [2+2+2] cocyclization. *Tetrahedron Letters* **1999,** *40* (28), 5231-5234.

64. Yang, C.-M.; Jeganmohan, M.; Parthasarathy, K.; Cheng, C.-H., Highly Selective Nickel-Catalyzed Three-Component Coupling of Alkynes with Enones and Alkenyl Boronic Acids: A Novel Route to Substituted 1,3-Dienes. *Organic Letters* **2010,** *12* (16), 3610-3613.

65. Degtyareva, E. S.; Erokhin, K. S.; Kashin, A. S.; Ananikov, V. P., Switchable Ni-catalyzed bis-thiolation of acetylene with aryl disulfides as an access to functionalized alkenes and 1,3-dienes. *Applied Catalysis A: General* **2019,** *571*, 170-179.

66. Hou, J.; Xie, J.-H.; Zhou, Q.-L., Palladium-Catalyzed Hydrocarboxylation of Alkynes with Formic Acid. *Angewandte Chemie International Edition* **2015,** *54* (21), 6302-6305.

67. Chinchilla, R.; Nájera, C., Chemicals from Alkynes with Palladium Catalysts. *Chemical Reviews* **2014,** *114* (3), 1783-1826.

68. Huang, F.; Zhang, Y.; Yao, Y.; Yang, W.; Tao, Y., Synthesis of (4E,6Z,10Z)-hexadeca-4,6,10-trien-1-ol and (4E,6E,10Z)-hexadeca-4,6,10-trien-1-ol, the pheromone components of cocoa pod borer moth Conopomorpha cramerella. *RSC Advances* **2017,** *7* (57), 35575-35580.

69. Khan, A.; Lough, A. J.; Gossage, R. A.; Foucher, D. A., Pd-catalysed reactions of alkynes with model distannanes and poly[di-(n-butyl)]stannane. *Dalton Transactions* **2013,** *42* (7), 2469-2476.

70. Rossi, R. A.; Martín, S. E., Syntheses and applications of organostannanes bonded to elements of groups XIV, XV, and XVI. *Coordination Chemistry Reviews* **2006,** *250* (5), 575-601.

71. Phan, S. T.; Lim, W. C.; Han, J. S.; Yoo, B. R.; Jung, I. N., Palladium-Catalyzed Dehydrogenative Double Silylation of Acetylenes with Bis- and Tris(dichlorosilyl)methanes: One-Step Synthesis of 1,1,3,3-Tetrachloro-1,3-disilacyclopent-4-ene Compounds. *Organometallics* **2004,** *23* (2), 169-171.

72. Dhawan, R.; Arndtsen, B. A., Palladium-Catalyzed Multicomponent Coupling of Alkynes, Imines, and Acid Chlorides:  A Direct and Modular Approach to Pyrrole Synthesis. *Journal of the American Chemical Society* **2004,** *126* (2), 468-469.

73. Han, L.-B.; Ono, Y.; Xu, Q.; Shimada, S., Highly Selective Markovnikov Addition of Hypervalent H-Spirophosphoranes to Alkynes Mediated by Palladium Acetate: Generality and Mechanism. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2010,** *83* (9), 1086-1099.

74. Guo, Z.; Liu, Y.; Liu, Y.; Chu, W., Promising SiC support for Pd catalyst in selective hydrogenation of acetylene to ethylene. *Applied Surface Science* **2018,** *442*, 736-741.

75. Benavidez, A. D.; Burton, P. D.; Nogales, J. L.; Jenkins, A. R.; Ivanov, S. A.; Miller, J. T.; Karim, A. M.; Datye, A. K., Improved selectivity of carbon-supported palladium catalysts for the hydrogenation of acetylene in excess ethylene. *Applied Catalysis A: General* **2014,** *482*, 108-115.

76. Shu-ying, Z.; Rui-jun, H.; Tie-feng, W., Effects of Supports and Promoter Ag on Pd Catalysts for Selective Hydrogenation of Acetylene. *The Chinese Journal of Process Engineering* **2012,** *12* (3), 489-496.

77. Tyurina, L. A.; Nikolaev, S. A.; Gurevich, S. A.; Kozhevin, V. M.; Smirnov, V. V.; Zanaveskin, K. L., Selective hydrogenation of acetylene on Nanosized catalysts. *Catalysis in Industry* **2009,** *1* (3), 179-183.

78. Farshidfar, F.; Kazemzad, M.; Khanlarkhani, A. L. I.; Rezaei, M., Ionic liquid assisted acetylene partial hydrogenation over surface of palladium nanoparticles. *Surface Review and Letters* **2016,** *23* (06), 1650054.

79. Zhang, W.; Wu, H.; Liu, Z.; Zhong, P.; Zhang, L.; Huang, X.; Cheng, J., The use of calcium carbide in one-pot synthesis of symmetric diaryl ethynes. *Chemical Communications* **2006,** (46), 4826-4828.

80. Fu, R.; Li, Z., Direct Synthesis of Symmetric Diarylethynes from Calcium Carbide and Arylboronic Acids/Esters. *European Journal of Organic Chemistry* **2017,** *2017* (45), 6648-6651.

81. Lu, H.; Li, Z., Palladium-Catalyzed One-Pot Four-Component Synthesis of β-Cyano-α,β-unsaturated Ketones Using Calcium Carbide as an Acetylene Source and Potassium Hexacyanoferrate(II) as an Eco-Friendly Cyanide Source. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2019,** *361* (19), 4474-4482.

82. Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N., A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. *Tetrahedron Letters* **1975,** *16* (50), 4467-4470.

83. Iqbal, M.; Picken, S. J.; Dingemans, T. J., Synthesis and properties of aligned all-aromatic liquid crystal networks. *High Performance Polymers* **2014,** *26* (4), 381-391.

84. Kozhemyakin, Y.; Kretzschmar, A.; Krämer, M.; Rominger, F.; Dreuw, A.; Bunz, U. H. F., Synthesis and Properties of Functional Twisted Tolanes. *Chemistry – A European Journal* **2017,** *23* (41), 9908-9918.

85. Xue, F.; Deng, H.; Xue, C.; Mohamed, D. K. B.; Tang, K. Y.; Wu, J., Reaction discovery using acetylene gas as the chemical feedstock accelerated by the “stop-flow” micro-tubing reactor system. *Chemical Science* **2017,** *8* (5), 3623-3627.

86. Iyoda, M.; Vorasingha, A.; Kuwatani, Y.; Yoshida, M., A one-step synthesis of dehydro[12]annulenes using palladium-catalyzed reaction of o-diiodoarenes with acetylene gas. *Tetrahedron Letters* **1998,** *39* (26), 4701-4704.

87. Brahma, K.; Achari, B.; Chowdhury, C., Facile Synthesis of [1,2,3]-Triazole-Fused Isoindolines, Tetrahydroisoquino­lines, Benzoazepines and Benzoazocines by Palladium-Copper Catalysed Heterocyclisation­. *Synthesis* **2013,** *45* (04), 545-555.

88. Chuentragool, P.; Vongnam, K.; Rashatasakhon, P.; Sukwattanasinitt, M.; Wacharasindhu, S., Calcium carbide as a cost-effective starting material for symmetrical diarylethynes via Pd-catalyzed coupling reaction. *Tetrahedron* **2011,** *67* (42), 8177-8182.

89. Hosseini, A.; Pilevar, A.; Hogan, E.; Mogwitz, B.; Schulze, A. S.; Schreiner, P. R., Calcium carbide catalytically activated with tetra-n-butyl ammonium fluoride for Sonogashira cross coupling reactions. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2017,** *15* (32), 6800-6807.

90. Hoppe, H.; Egbe, D. A. M.; Mühlbacher, D.; Sariciftci, N. S., Photovoltaic action of conjugated polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells using novel PPE-PPV copolymers. *Journal of Materials Chemistry* **2004,** *14* (23), 3462-3467.

91. Mwaura, J. K.; Zhao, X.; Jiang, H.; Schanze, K. S.; Reynolds, J. R., Spectral Broadening in Nanocrystalline TiO2 Solar Cells Based on Poly(p-phenylene ethynylene) and Polythiophene Sensitizers. *Chemistry of Materials* **2006,** *18* (26), 6109-6111.

92. Silvestri, F.; Marrocchi, A. Acetylene-Based Materials in Organic Photovoltaics *International Journal of Molecular Sciences* [Online], 2010, p. 1471-1508.

93. Corbitt, T. S.; Ding, L.; Ji, E.; Ista, L. K.; Ogawa, K.; Lopez, G. P.; Schanze, K. S.; Whitten, D. G., Light and dark biocidal activity of cationic poly(arylene ethynylene) conjugated polyelectrolytes. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2009,** *8* (7), 998-1005.

94. Zhao, X.; Liu, Y.; Schanze, K. S., A conjugated polyelectrolyte-based fluorescence sensor for pyrophosphate. *Chemical Communications* **2007,** (28), 2914-2916.

95. Phillips, R. L.; Miranda, O. R.; You, C.-C.; Rotello, V. M.; Bunz, U. H. F., Rapid and Efficient Identification of Bacteria Using Gold-Nanoparticle–Poly(para-phenyleneethynylene) Constructs. *Angewandte Chemie International Edition* **2008,** *47* (14), 2590-2594.

96. Breen, C. A.; Rifai, S.; Bulović, V.; Swager, T. M., Blue Electroluminescence from Oxadiazole Grafted Poly(phenylene-ethynylene)s. *Nano Letters* **2005,** *5* (8), 1597-1601.

97. Montali, A.; Smith, P.; Weder, C., Poly(p-phenylene ethynylene)-based light-emitting devices. *Synthetic Metals* **1998,** *97* (2), 123-126.

98. Schmitz, C.; Pösch, P.; Thelakkat, M.; Schmidt, H. W.; Montali, A.; Feldman, K.; Smith, P.; Weder, C., Polymeric Light-Emitting Diodes Based on Poly(p-phenylene ethynylene), Poly(triphenyldiamine), and Spiroquinoxaline. *Advanced Functional Materials* **2001,** *11* (1), 41-46.

99. Thavornsin, N.; Sukwattanasinitt, M.; Wacharasindhu, S., Direct synthesis of poly(p-phenyleneethynylene)s from calcium carbide. *Polymer Chemistry* **2014,** *5* (1), 48-52.

100. Scharnagel, D.; Escofet, I.; Armengol-Relats, H.; de Orbe, M. E.; Korber, J. N.; Echavarren, A. M., Acetylene as a Dicarbene Equivalent for Gold(I) Catalysis: Total Synthesis of Waitziacuminone in One Step. *Angewandte Chemie International Edition* **2020,** *59* (12), 4888-4891.

101. Gluhoi, A. C.; Bakker, J. W.; Nieuwenhuys, B. E., Gold, still a surprising catalyst: Selective hydrogenation of acetylene to ethylene over Au nanoparticles. *Catalysis Today* **2010,** *154* (1), 13-20.

102. Wang, K.-J.; Wu, J.; Wang, X.-K., One-Pot Synthesis of Gold Nanoparticles on N,O-Containing Organic Group Modified Silica and Its Catalytic Performance for Selective Hydrogenation of Acetylene. *Asian Journal of Chemistry* **2011,** *23* (9), 3905-3908.

103. Yan, X.; Wheeler, J.; Jang, B.; Lin, W.-Y.; Zhao, B., Stable Au catalysts for selective hydrogenation of acetylene in ethylene. *Applied Catalysis A: General* **2014,** *487*, 36-44.

104. Boronat, M.; Laursen, S.; Leyva-Pérez, A.; Oliver-Meseguer, J.; Combita, D.; Corma, A., Partially oxidized gold nanoparticles: A catalytic base-free system for the aerobic homocoupling of alkynes. *Journal of Catalysis* **2014,** *315*, 6-14.

105. Qiao, X.; Liu, X.; Yang, Y.; Mao, Z.; Li, T.; Gao, L.; Zhao, C.; Guan, Q.; Li, W., Carbon-Supported Au Catalyst in Acetylene Hydrochlorination: Enhancing Catalytic Performance by Complexation of Dicarbonyl Ligands. *ChemCatChem* **2022,** *14* (21), e202200785.

106. Ali, S.; Haneef, M.; Akbar, J.; Ullah, I.; Ullah, S.; Samad, A., Single Au atom supported defect mediated boron nitride monolayer as an efficient catalyst for acetylene hydrochlorination: A first principles study. *Molecular Catalysis* **2021,** *511*, 111753.

107. Qi, X.; Li, W.; Gu, J.; Guo, C.; Zhang, J., Gold–glutathione complex catalysts with carbon support for non-mercury catalytic acetylene hydrochlorination. *RSC Advances* **2016,** *6* (107), 105110-105118.

108. Bönnemann, H.; Brijoux, W., Organocobalt-Catalyzed Synthesis of Pyridines. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Katritzky, A. R., Ed. Academic Press: 1990; Vol. 48, pp 177-222.

109. Botteghi, C.; Caccia, G.; Chelucci, G.; Soccolini, F., Optically active nitrogen ligands. 1. Synthesis of two optically active monoalkyl-substituted 2-(2-pyridyl)pyridines. *The Journal of Organic Chemistry* **1984,** *49* (22), 4290-4293.

110. More, A. A.; Ramana, C. V., Total Synthesis of the Putative Structure of Xylarinol B. *Chemistry – An Asian Journal* **2014,** *9* (6), 1557-1562.

111. Heller, B.; Gutnov, A.; Fischer, C.; Drexler, H.-J.; Spannenberg, A.; Redkin, D.; Sundermann, C.; Sundermann, B., Phosphorus-Bearing Axially Chiral Biaryls by Catalytic Asymmetric Cross-Cyclotrimerization and a First Application in Asymmetric Hydrosilylation. *Chemistry – A European Journal* **2007,** *13* (4), 1117-1128.

112. Mitchenko, S. A.; Khazipov, O. V.; Krasnyakova, T. V., Platinum-catalyzed addition of iodomethane to acetylene. *Russian Chemical Bulletin* **2013,** *62* (4), 984-988.

113. Marciniec, B.; Foltynowicz, Z.; Lewandowski, M., Catalysis of hydrosilylation, part XXII: Polymer-protected immobilized platinum complex catalysts for gas-phase hydrosilylation of acetylene. *Applied Organometallic Chemistry* **1993,** *7* (3), 207-212.

114. Liu Jiannan, C. D., Chen Fengqiu, Zhan Xiaoli, Zheng Liping, Properties of Pt/C catalysts for hydrochlorination of acetylene to vinyl chloride. *Industrial Catalysis* **2013,** *21* (8), 23-26.

115. Williams, F. J.; Palermo, A.; Tracey, S.; Tikhov, M. S.; Lambert, R. M., Electrochemical Promotion by Potassium of the Selective Hydrogenation of Acetylene on Platinum:  Reaction Studies and XP Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002,** *106* (22), 5668-5672.

116. Bolarinwa Ayodele, O.; Vinati, S.; Barborini, E.; Boddapati, L.; El Hajraoui, K.; Kröhnert, J.; Deepak, F. L.; Trunschke, A.; Kolen'ko, Y. V., Selectivity boost in partial hydrogenation of acetylene via atomic dispersion of platinum over ceria. *Catalysis Science & Technology* **2020,** *10* (22), 7471-7475.

117. Yang, B.; Lu, S.; Wang, Y.; Zhu, S., Diverse synthesis of C2-linked functionalized molecules via molecular glue strategy with acetylene. *Nature Communications* **2022,** *13* (1), 1858.

118. Semina, E.; Tuzina, P.; Bienewald, F.; Hashmi, A. S. K.; Schaub, T., Ruthenium-catalyzed synthesis of vinylamides at low acetylene pressure. *Chemical Communications* **2020,** *56* (44), 5977-5980.

119. Luong, T.; Chen, S.; Qu, K.; McInturff, E. L.; Krische, M. J., Ruthenium(0)-Catalyzed C–C Coupling of Alkynes and 3-Hydroxy-2-oxindoles: Direct C–H Vinylation of Alcohols. *Organic Letters* **2017,** *19* (4), 966-968.

120. Sasaki, Y.; Dixneuf, P. H., Ruthenium-catalyzed synthesis of vinyl carbamates from carbon dioxide, acetylene, and secondary amines. *The Journal of Organic Chemistry* **1987,** *52* (2), 314-315.

121. Cai, M.; Zhang, H.; Man, B.; Li, J.; Li, L.; Li, Y.; Xie, D.; Deng, R.; Zhang, J., Synthesis of a vinyl chloride monomer via acetylene hydrochlorination with a ruthenium-based N-heterocyclic carbene complex catalyst. *Catalysis Science & Technology* **2020,** *10* (11), 3552-3560.

122. Li, J.; Zhang, H.; Li, L.; Cai, M.; Li, Y.; Xie, D.; Zhang, J., Synergistically Catalytic Hydrochlorination of Acetylene over the Highly Dispersed Ru Active Species Embedded in P-Containing Ionic Liquids. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020,** *8* (27), 10173-10184.

123. Li, Y.; Dong, Y.; Li, W.; Han, Y.; Zhang, J., Improvement of imidazolium-based ionic liquids on the activity of ruthenium catalyst for acetylene hydrochlorination. *Molecular Catalysis* **2017,** *443*, 220-227.

124. Witulski, B.; Stengel, T., Rhodium(I)-Catalyzed [2+2+2] Cycloadditions with N-Functionalized 1-Alkynylamides: A Conceptually New Strategy for the Regiospecific Synthesis of Substituted Indolines. *Angewandte Chemie International Edition* **1999,** *38* (16), 2426-2430.

125. Witulski, B.; Zimmermann, A., Synthesis of Chiral 3-Substituted Phthalides via Rhodium(I)-catalyzed Crossed Alkyne Cyclotrimerisation. *Synlett* **2002,** *2002* (11), 1855-1859.

126. Čížková, M.; Kolivoška, V.; Císařová, I.; Šaman, D.; Pospíšil, L.; Teplý, F., Nitrogen heteroaromatic cations by [2+2+2] cycloaddition. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2011,** *9* (2), 450-462.

127. Canlas, G. M. R.; Gilbertson, S. R., [4+2+2] Cycloaddition catalyzed by a new cationic rhodium–bisphosphine monooxide complex. *Chemical Communications* **2014,** *50* (39), 5007-5010.

128. Skucas, E.; Kong, J. R.; Krische, M. J., Enantioselective Reductive Coupling of Acetylene to N-Arylsulfonyl Imines via Rhodium Catalyzed C−C Bond-Forming Hydrogenation:  (Z)-Dienyl Allylic Amines. *Journal of the American Chemical Society* **2007,** *129* (23), 7242-7243.

129. Mitchenko, S.; Strelets, V.; Mitchenko, E., Catalytic Iodination of Acetylene in the Iodopalladate(II)-I−-I2-MeOH System. *Theoretical and Experimental Chemistry* **2005,** *41*, 310-317.

130. Seubert, K., Ueber das Atomgewicht des Platins. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1881,** *207* (1), 1-50.

131. Miyaura N., S. A., Palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboronates with vinylic halides: (1z,3e)-1-phenyl-1,3-octadiene. *Organic Syntheses* **1990,** *68*, 130.

132. Dickinson, R. G., The crystal structures of potassium chloroplatinite and of potassium and ammonium chloropalladites. *Journal of the American Chemical Society* **1922,** *44* (11), 2404-2411.

133. Ananikov, V. P.; Kashin, A. S.; Hazipov, O. V.; Beletskaya, I. P.; Starikova, Z. A., Highly Selective Catalytic Synthesis of (E,E)-1,4-Diiodobuta-1,3-diene via Atom-Efficient Addition of Acetylene and Iodine: A Versatile (E,E)-1,3-Diene Building Block in Cross-Coupling Reactions. *Synlett* **2011,** *22* (14), 2021-2024.