

LITERATURE

- [1] Little L. Infrared spectra of adsorbed molecules. M: Mir, 1969.514С.  
[2] AA Slinkin Structure and catalytic properties of the supported metals. The results of science and tehniki.cer .: kinetics and catalysis. M. VINITI, 1982.t.10, C.5-144  
[3] Musayev Jumat Diss. ... Kand.him.nauk IOC USSR. M.: 1988, 161s.  
[4] Harson MS, Musayev J., Zhanabayev BJ, Kiperman SL, pions and  $\sigma$  - Form adsorbed C6 cyclic hydrocarbons to the Group VIII metal. Kinetikai catalysis, 1985, t.26, №5, s.1175-1180.  
[5] Jonah KG Multifunctional catalysis on zeolites. New -sibirsk: Science, 1982. - 272 p.  
[6] White AS, AI Lugovskoy New reforming catalysts // Chemical Industry. -IZ.- 1996. S. 179 - 184.  
[7] Kaeding W.W., Barile G.C., Wu MM Mobil zeolite catalysts for monomers // Catal. Rev. Sci. Eng. 1984. V.26. - N 34. - P.597 - 612.  
[8] Guisnet M., Gnep N.S. Zeolite: science and technology // Eds. F. Ribeiro et. al. NATO Nykoff Publishers. - 1984.-P.571 - 604.

Мусаев Дж., Мусаева С.Д., Бейсекова П.Д.

**Адсорбция түріне табиғат металы мен C<sub>6</sub> – циклдік көмірсутектің әсері**

**Түйіндеме.** Мақалада платина катализаторы сорып көмірсутектерді спектрі ұсынылған. Хош иісті көмірсутектер адсорбция жылы тар уәкілетті ПП спектрінде табылған облысында 3025-3055 см<sup>-1</sup>. Демек, бұл жағдайда -адсорбты түрінде  $\pi$  қалыптасады. Қалған көмірсутектерді спектрлері талдау  $\pi$  қалыптастыру көрсетеді - және  $\sigma$ -байлап формалары.

**Кілт сөздер:** көмірсутек, адсорбция, талдау, спектр, катализ, металл, сутегіMussaev Dj., Mussaeva S.D.,

Beisekova P.D.

**Influence of the nature of the metal and C<sub>6</sub> - cyclic hydrocarbons in the form of adsorption**

**Summary.** The article presents the spectra of hydrocarbons adsorbed on platinum catalyst. In the adsorption of aromatic hydrocarbons are found in the spectrum of narrow authorized pp in the region 3025-3055 cm<sup>-1</sup>. Consequently, in this case formed  $\pi$ -adsorbirivannyye form. Analysis of the spectra of the remaining hydrocarbons indicates the formation of a  $\pi$  -, and  $\sigma$ -bound forms.

**Key words:** hydrocarbon, adsorption, analysis, spectrum, catalysis, metal, hydrogen.

УДК 547.362

**Б.О. Минбаев, З.М. Егембердиева**

(Казахский национальный исследовательский технический университет им.К.И. Сатпаева  
Алматы, Республика Казахстан, e-mail:bominbayev@mail.ru)

**О РЕАКЦИЯХ СОЧЕТАНИЯ ТЕРМИНАЛЬНЫХ АЦЕТИЛЕНОВ**

**Аннотация:** Обобщены результаты появившихся в последние годы исследований в области реакции сочетания терминальных ацетиленов типа Соногаширы и Сузуки, рассмотрен механизм реакции. Отмечены высокий синтетический потенциал и возможности рассматриваемых реакций.

**Ключевые слова:** терминальные ацетилены, реакции кросс-сочетания, палладиевый и медный катализаторы, палладиево-фосфиновые комплексы, реакции Сузуки и Соногаширы.

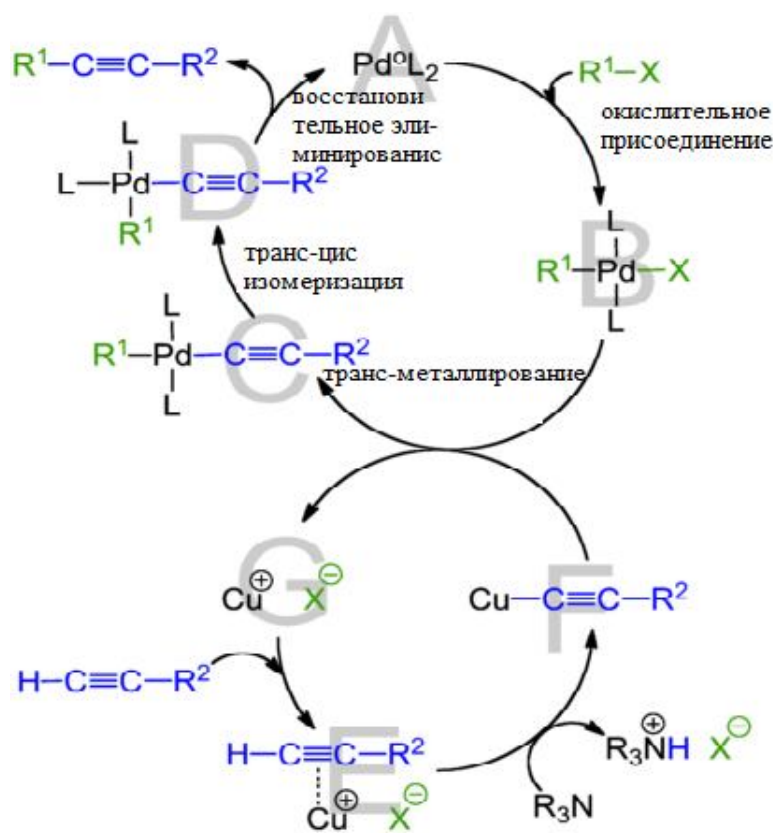
Специфика химического поведения ацетиленов обусловлена высоко энергетической тройной связью и подвижным этинильным водородом. Она определяет легкость, с которой ацетиленовые соединения вступают во многие реакции: присоединение по тройной связи (электрофильное, нуклеофильное, радикальное),  $\pi$ -комплексобразование, замещение водо-рода и т.д. В моно- и дизамещенных функционализированных ацетиленах реакционная способ-ность как тройной связи, так и этинильного водорода, очень сильно зависит от строения молекулы в целом. Это и определяет разнообразие химических превращений замещенных ацетиленов, которое так привлекает внимание химиков-синтетиков [1-4].

В области органического синтеза реакции кросс-сочетания, опосредованные переход-ными металлами в настоящее время рассматриваются как краеугольные [5-7]. Реакции, при-водящие к образованию C(sp)-C(sp<sup>2</sup>)-связи часто являются ключевыми стадиями, включен-ными в широкий диапазон органических процессов [8-9]. Среди них, реакции типа Соногаширы, которые охватывают

сочетание арил или винилгалогенидов с терминальными алкинами, были детально изучены, как мощные инструменты для получения арилалкинов и сопряженных енинов, являющихся прекурсорами для природных соединений, фармпрепаратов и молекулярных органических препаратов [10-12]. Катализируемая палладием реакция кросс-сочетания Соногаширы между арилгалогенидами и терминальными ацетиленами используется как мощный метод для получения дизамещенных ацетиленов, гетероциклов и природных соединений.

Механизм реакции к настоящему времени не совсем четко ясен, но имеющийся в литературе механизм затрагивает палладиевый и медный циклы [11]. Принято считать, что эта реакция протекает через каталитические циклы, в которых каталитический цикл палладия весьма похож на такие же циклы в реакциях Сузуки и Хека, а вспомогательный каталитический цикл меди способствует переносу этинильной группы к атому палладия [13].

В палладиевом цикле неактивный палладиевый Pd (II) катализатор активируется путем восстановлением его до Pd<sup>0</sup>. Активированный таким образом палладиевый катализатор является 14 электронным соединением Pd<sup>0</sup>L<sub>2</sub> (комплекс А), который реагирует с арил или винилгалогенидом в окислительном присоединении для образования палладиевого интермедиата (комплекс В). Этот шаг, как полагают, является лимитирующей скоростью реакции стадией. Комплекс В, для того, чтобы дать комплекс С, взаимодействуя с ацетиленидом меди (комплекс F), образуемым в медном цикле, подвергается трансметаллированию с удалением меди в виде галогенида меди (комплекс G). Оба органических лиганда, являясь транс-ориентированными, для образования комплекса D подвергается транс-цис-изомеризации. На заключительной стадии реакции для получения алкина комплекс D подвергается восстановительному элиминированию с регенерацией катализатора палладия. В медном цикле предполагается, что присутствие основания приводит к образованию π-алкин комплекса (комплекс E), который, делая протон терминального алкина более кислым, приводит к образованию ацетиленид меди (соединение F). Соединение F продолжает взаимодействовать с промежуточным комплексом палладия (комплекс В) с регенерацией галогенида меди.



Исследования механизма реакции показывают, что эти каталитические циклы представляют собой предпочтительный путь реакции, однако ведутся дискуссии о точной идентичности некоторых промежуточных соединений, образование которых могут зависеть от условий реакции. Например,

авторами работы [14] было показано, что при работе с объемными фосфанами могут образоваться монолигандные  $Pd^0$  ( $PR_3$ ) комплексы (B), которые были предложены в качестве возможных каталитических частиц в реакциях сочетания. В отличие от этого, некоторые результаты указывают на формирование анионных частиц палладия, которые могут быть реальными катализаторами вместо координационно ненасыщенных  $Pd^0L_2$ . Известно, что  $Pd^0(PPh_3)_2$ , не существует в растворе, когда генерируется в присутствии галогенид-анионов, так как они координируют палладиевый центр для образования анионных частиц типа  $[L_2Pd^0Cl]$ , которые могут участвовать в реакциях кросс-сочетания [15]. Возможный и альтернативные варианты механизма реакции Соногаширы без медного цикла, катализируемые палладием рассмотрены в работах [8,16].

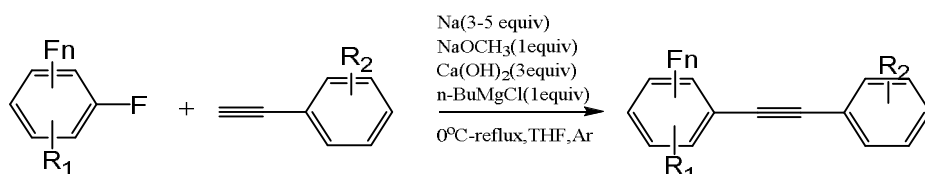
С момента открытия Соногаширой в 1975 году [17] реакции терминальных ацетиленов с арилиодидами, арилбромидами и арилхлоридами наметилась тенденция существенного возрастания интереса исследователей к изучению и подбору катализаторов, лигандов, источников палладия, растворителей и оснований, а также оптимальных условий проведения реакции [18-21]. Достаточно упомянуть о том, что только в период с 2007 по 2019гг. поиск термина "Соногашира" в поисковой системе Scifinder обеспечил более 1500 ссылок на публикации в различных (включая приоритетных) журналах [13].

Ниже рассмотрим некоторые результаты проведенных в последние годы исследований в этой чрезвычайно интересной области химии ацетилена.

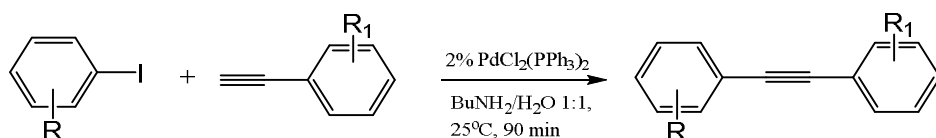
Присутствие медного сокатализатора способствует протеканию реакции сочетания генерированием ацетиленида меди, но оно может также может вызывать окислительное сочетание терминального ацетилена по Гляйзеру с образованием диина. Нацеленные на подавление образования этого нежелательного продукта различные свободные от меди варианты катализируемого палладием реакции сочетания Соногашира было описано в работе [8].

Типовые процедуры реакции Соногаширы включают использование палладиевых фосфиновых комплексов с иодидом меди в качестве сокатализатора и больших количеств аминов как растворителей или соразтворителей [17]. Однако использование дорогих палладиевых фосфиновых комплексов, высокие загрузки палладия и загрязнения продуктов палладием делают палладиевые катализаторы непопулярными в особенности для широкого промышленного применения. Более того, соли меди могут способствовать реакции гомосочетания терминального ацетилена, как было выше отмечено, и побочный диин трудно отделить от основного продукта из-за схожих хроматографических свойств [22].

В работе [23] сообщается о разработке новой, эффективной реакции терминальных ацетиленов с реакционно неспособными арилфторидами кросс-сочетания типа Соногаширы без палладия, меди, лигандов и аминов. Авторами работы также был предложен её правдоподобный механизм.

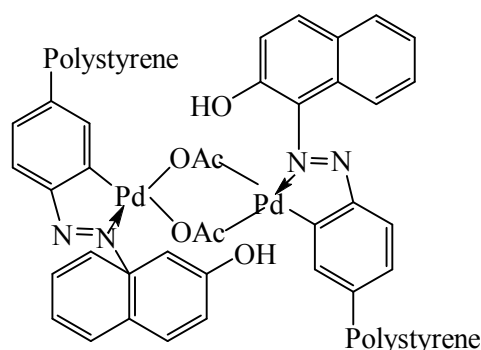


Авторами работы [24] были проведены значительные исследования различных смесей растворов аминов в воде в реакциях сочетания Соногашира без меди с арилиодидами. При этом также были оценены влияние палладия, лигандов, соотношения амина с водой и последующих добавок. Использование смеси втор-бутиламина с водой создает превосходную среду для быстрого и эффективного сочетания арилиодидов при температуре окружающей среды в присутствии  $PdCl_2(PPh_3)_2$  в качестве катализатора.



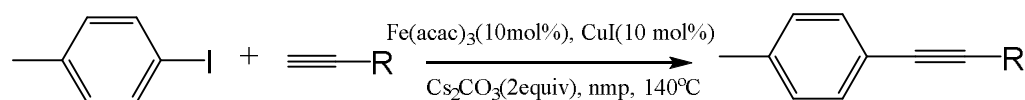
В работе [25] синтезирован и охарактеризован новый полистирольный палладиевый азокомплекс (I), который показывает себя в качестве эффективного гетерогенного катализатора в реакциях сочетания Судзуки и Соногаширы в водной среде. Арилгалогениды, сочетаемые с фенилборными

кислотами (реакция Судзуки) или терминальными алкинами (реакция Соногаширы) в присутствии этого катализатора в водной среде гладко вступают в реакции и позволяет получить соответствующие продукты кросс-сочетания с высокими выходами (83-100% и 68-96% соответственно). Более того, катализатор показывает хорошую термическую стабильность и пригодность к переработке.

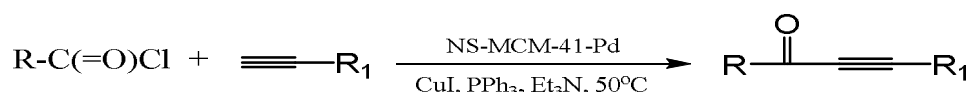


(I)

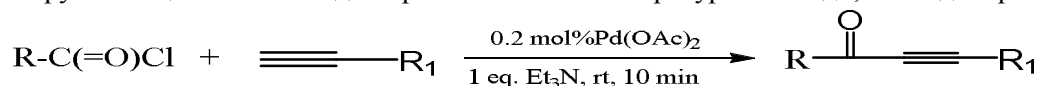
В работе [26] показан синергический эффект солей железа и меди в качестве катализатора для реакции Соногаширы -Хакигара арилиодидов с терминальными ацетиленами. Высокие выходы продуктов кросс-сочетания были получены в сравнительно мягких условиях нежели в условиях использования иодида меди в качестве катализатора.



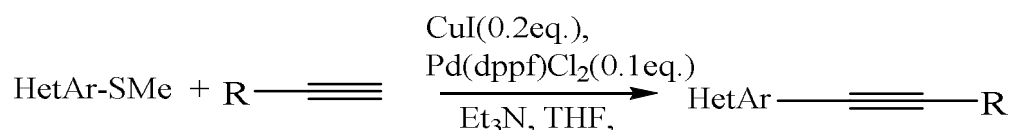
Авторами работы [27] описан высокоэффективный и удобный метод образования ацетиленовых кетонов из различных ацилхлоридов и терминальных алкинов катализируемый наноразмерным бипиридилным комплексом палладия. Ароил, гетероароил и алкилацил-хлориды легко сочетаются с терминальными ацетиленами с высокими выходами в присутствии мизерных количеств катализатора (0.002-0.1 мол.% Pd) в триэтиламине или диизопропиламинe при 50°C. При этом катализатор оставался пригодным для многократного использования с лишь небольшим снижением его активности.



В работе [28] также сообщается о простом и эффективном синтезе ацетиленовых кетонов реакцией сочетания широкого ассортимента ацилхлоридов с терминальными алкинами, катализируемой ацетатом палладия при комнатной температуре без меди, лиганда и растворителя.

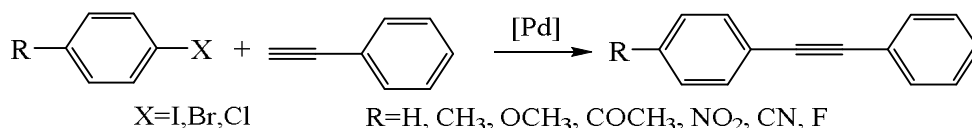


Авторами работы [29] сообщается новое, сопровождаемое с микроволновой поддержкой катализируемое палладием сочетание типа Соногаширы терминальных ацетиленов с различными гетероарилтиометилловыми эфирами. Разработанный подход позволяет дальнейшую утилизацию ряда химически и биологически интересных соединений, включая различные сероорганические соединения, включая гетероарилтиоэфиры.

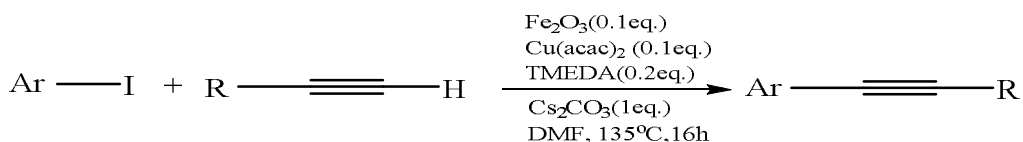


Авторами работы [30] были синтезированы суперпарамагнитные наночастицы, функционализированные с группами шиффовых оснований на поверхности для получения иммо-

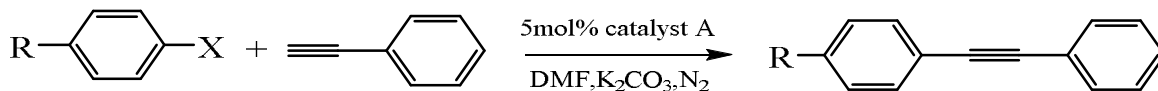
билизованных бидентатных лигандов, которые с ацетатом палладия приводит к иммобилизованным палладиевым комплексам, оказавшимся эффективными катализаторами реакции Соногаширы йодбензола и фенилацетилена с образованием дифенилацетилена — принципиального продукта без добавления фосфиновых лигандов. При этом восстановление катализатора достигается простой магнитной декантацией. Иммобилизованный палладиевый комплексный катализатор может быть использован многократно без значительной потери каталитической активности.



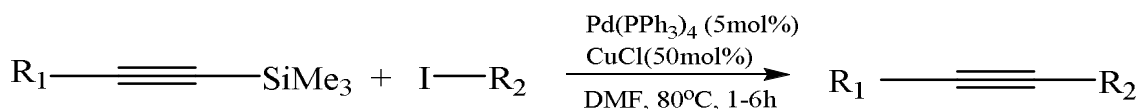
В работе [31] сообщается об эффективном методе для сочетания терминальных алкинов с арилйодидами, катализируемом недорогим и экологически безопасным железно-медным катализатором. Широкий спектр субстратов могут принять эффективное участие в процессе получения целевых продуктов с хорошими выходами. Универсальность, низкая стоимость и экологичность в сочетании с исключительно высокими скоростями реакции делает этот метод особенно привлекательным для промышленного применения.



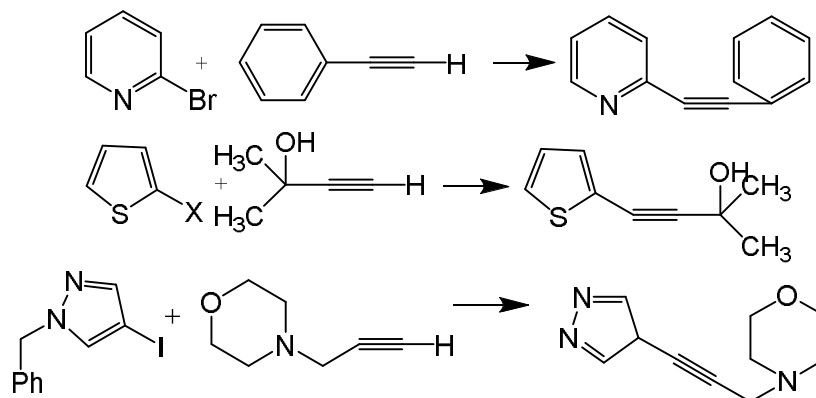
Новая и эффективная каталитическая система с использованием диазабициклооктановой структуры получила успешное развитие в реакциях Соногаширы фенилацетилена с различными арилгалогенидами. В этой гомогенной каталитической системе 1-бензил-4-аза-1-азонийбицикло[2.2.2]октанхлорид, четвертичная аммониевая соль, содержащая координационный центр играют важную роль и повышают эффективность одновалентной меди в течение реакции в диметилформамиде при 135 °C [32].



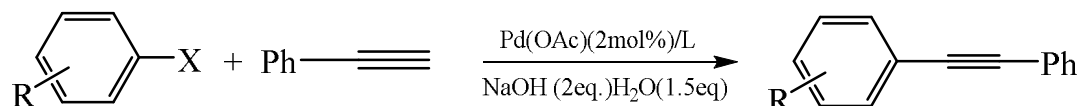
Катализируемая палладием реакция кросс-сочетания арилйодидов с алкинилсиланами в присутствии стехиометрического количества хлорида меди в качестве активатора в ДМА в сильных неосновных условиях, как было показано авторами работы [33] позволяет получить соответствующие несимметричные диарилацетилены с умеренно высокими выходами. Широкий ассортимент субстратов с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями на ароматическом кольце являются совместимыми.



В работе [34] показано, что использование 1% палладия на угле и 2% трифенилфосфина в присутствии трех эквивалентов карбоната калия в реакции алкил-, арилацетиленов и ацетиленовых спиртов с гетероциклическими галогенидами позволяет получить соответствующие этинилзамещенные гетероциклы.

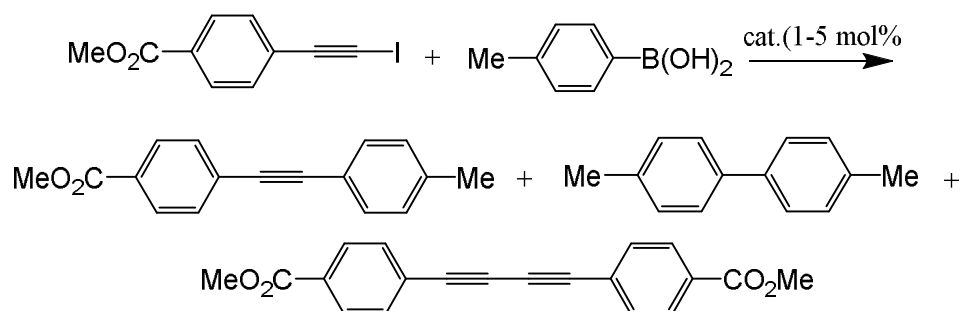


Способность фосфинитов быть потенциальными лигандами для образования комплексов с ионами металлов была успешно использована авторами работы [35], которые осуществили реакцию сочетания (Соногаширы-Хагихары) различных арилгалогенидов с фенилацетиленом в присутствии 2-аминофенилдифенилфосфинита как лиганда,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и основания в воде. Реакция протекает с хорошими выходами целевых продуктов, причем при 6-кратном использовании катализатора в реакции бромбензола с фенилацетиленом он не терял свою каталитическую активность.

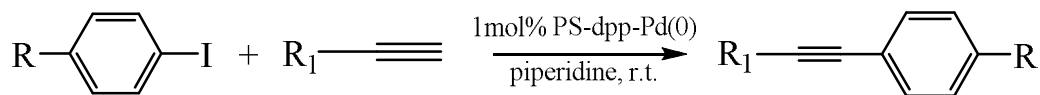


Реакция сочетания Сузуки [36] является одним из самых универсальных и широко используемых реакций для селективного построения углерод-углеродной связи между борорганическими и органическими галогенидами или трифлатами. Начальная версия включала катализируемая палладием сочетание винилборатов с ароматическим галогенидом для образования  $\text{sp}^2\text{-sp}^2$  углерод-углеродной связи. Позже, она стала самым мощным инструментом для арил-арил кросс-сочетания [37]. В настоящее время её рамки постепенно расширились и способность к сочетанию с  $\text{sp}^3$ -гибридизированными алкилгалогенидами для образования  $\text{sp}^2\text{-sp}^3$  и  $\text{sp}^3\text{-sp}^3$  углерод-углеродных связей широко изучаются широко.

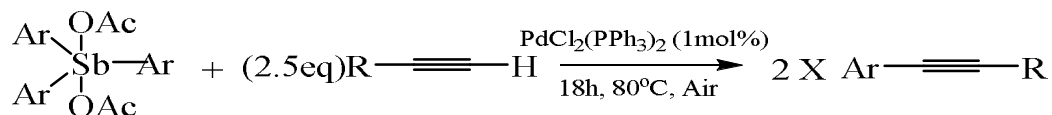
В работе [38] описывается новая реакция кросс-сочетания Сузуки типа между 1-иодо-2-арилалкинами и арилборными кислотами, позволяющая получить широкое разнообразие функционализированных диарилацетиленов в мягких условиях. В качестве катализатора используется структурно простой, коммерчески доступный и устойчивый  $\text{PdCl}_2$ .



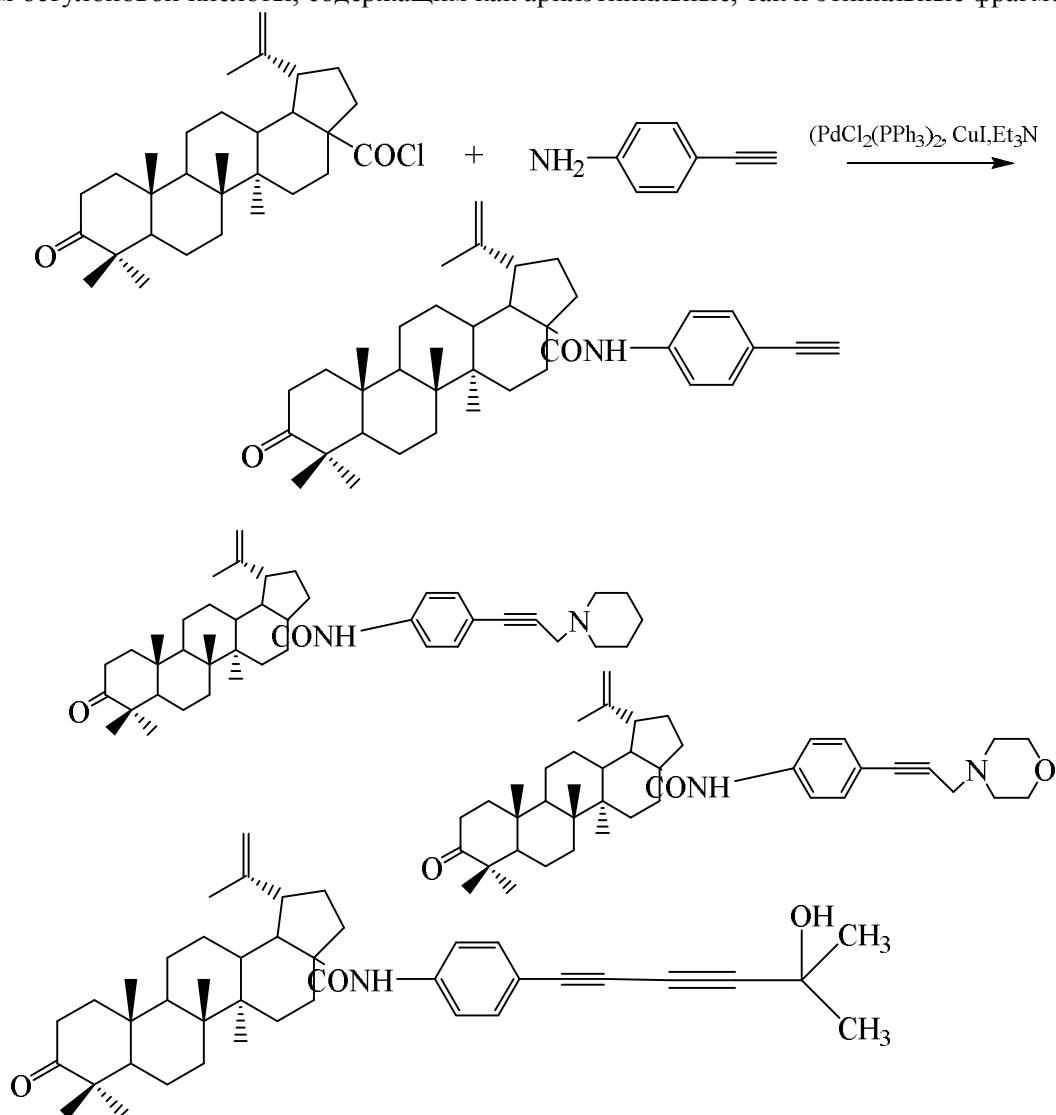
Авторами работы [39] показано, что поддерживаемый функционализированный дифенилфосфиноэтаном полистирольными смолами палладиевый комплекс является высокоактивным катализатором для свободной от меди реакции Соногаширы арилиодидов с терминальными ацетиленами, приводящими с превосходными выходами целевых продуктов (85-98%) в аэробных условиях.



Авторами работы [40] сообщается, что реакция диацетатов триарилсурьмы с терминальными ацетиленами в присутствии 1 мол.%  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  катализатора протекает с образованием продуктов кросс-сочетания с хорошими вплоть до высоких выходами. Реакция является чувствительной к электронной природе диацетатов и электроноакцепторная группа ароматического кольца показывает высокую реакционную способность чем соединения, содержащие электронодонорную группу. Следует отметить, что реакция протекает эффективнее в аэробных условиях.

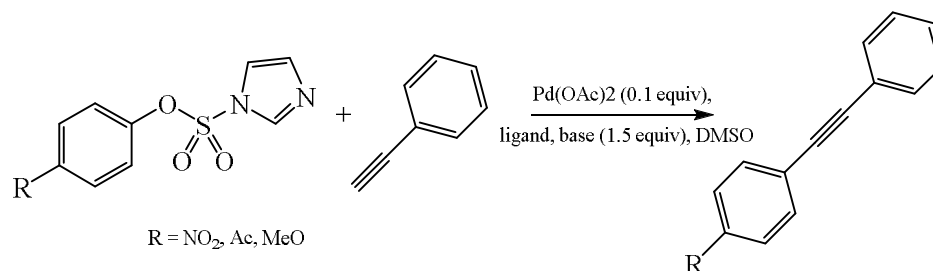


В работе [41] показано, что реакция Соногаширы может применяться для получения ацетиленовых производных бетулоновой кислоты, где тритерпеноидный фрагмент может обслуживаться как галогенный или ацетиленовый компонент. Эта реакция открывает доступ к первым производным бетулоновой кислоты, содержащим как арилэтильные, так и этильные фрагменты.

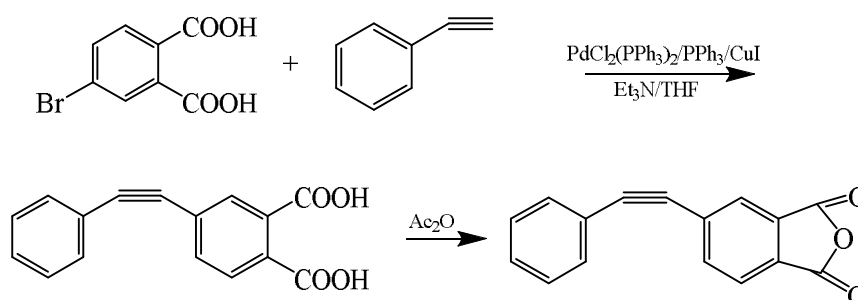


Арилмидазилаты, как было показано авторами работы [42], являются эффективными партнерами в свободных от меди реакциях кросс-сочетания Соногаширы, катализируемые палладием.

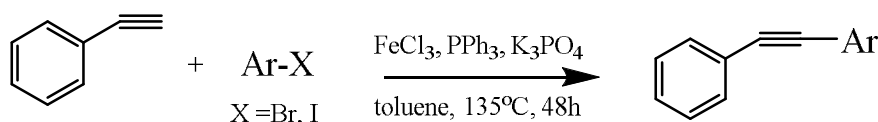
Кросс-сочетание эстрон-3-илимидазилата приводит к соответствующему фенилацетиленовому производному с высоким выходом.



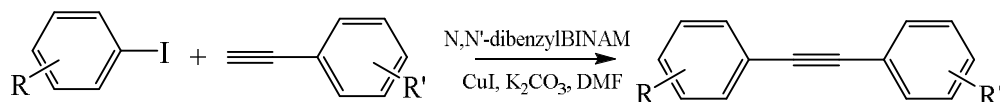
В работе [43] описывается новый подход к синтезу 4-фенилэтинилфталевого ангидрида реакцией сочетания фенилацетилена с 4-бромфталевой кислотой в присутствии палладиевых и медных катализаторов:



В работе [44] обсуждаются условия реакции сочетания Соногашира, катализируемой системой треххлористое железо/трифенилфосфин в отсутствии палладия, меди и амина. Подход был применен для широкого разнообразия замещенных арилиодидов и ацетиленов с различными стерическими и электронными свойствами и дает высокие выходы ожидаемых продуктов сочетания.

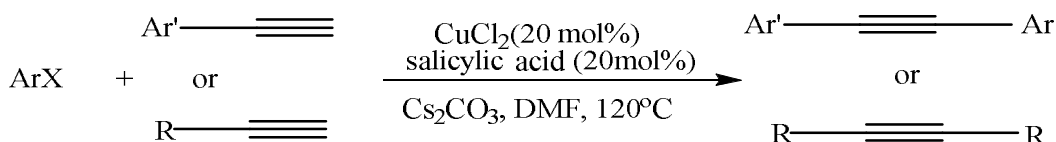


Широкий ассортимент арилированных алкинов были синтезированы из соответствующих арилгалогенидов и терминальных ацетиленов реакцией кросс-сочетания типа Соногашира через образование связи Сарил-С в присутствии каталитического количества комплекса N,N'-добензил-1,1'-бинафтил-2,2'-диамина с иодидом меди в мягких условиях [45].



Новая, эффективная и недорогая каталитическая система CaCl<sub>2</sub>/салициловая кислота была использована для ускорения реакции кросс-сочетания типа Соногаширы ароматических галогенидов и иодогетероаренов с терминальными алкинами в мягких условиях, приводящей к соответствующим продуктам сочетания с выходами 18-95% [46]. Авторами работы также вкратце обсуждается роль салициловой кислоты, действующей в качестве бидентатного O,O-донорного лиганда, активирующего каталитическую реакционную способность хлорида меди.





Ar = aryl or heteroaryl; X = I, Br

Таким образом, реакции сочетания терминальных ацетиленов, составляя теоретически важный и практический ценный раздел химии ацетиленов, позволяют получать новые данные о малоизученных реакциях сочетания рассматриваемых соединений, а также открывают новые подходы к получению разнообразных непредельных соединений, которые могут найти применение в различных областях науки и техники. Целесообразность изучения их химических свойств обусловлена широкими перспективами, открываемыми осуществлением потенциальных возможностей, заложенных в самой структуре этих веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Трофимов Б.А. Гетероатомные производные ацетилена. - М.: Наука, 1981. – 319с.
- [2] Котляревский И.Л., Шварцберг М.С., Фишер Л.Б. Реакции ацетиленовых соединений. – Новосибирск: Наука, 1967. – 356с.
- [3] Трофимов Б.А., Гусарова Н.К. Успехи химии. 2007, - Т. 75, - №6. - С.550-570.
- [4] Vizer S.A., Sycheva Y.S., Kurmankulov N.B., Yerzhanov K.B., Dembitsky V.M. Acetylenes, Allenes and Cumulenes in the Synthesis of Heterocycles and the Natural Bioactive Metabolites. Almaty. 2009. – 360p.
- [5] Alberico D., Scott M.E., Lautens M. / Aryl-aryl bond formation by transition-metal-catalyzed direct arylation. Chem. Rev., 2007, v.107. - p.174-238.
- [6] Beccalli E.M., Broggin G., Martinelli M., Sottocornola S. / C-C, C-O, C-N bond formation on sp<sup>2</sup> carbon by Pd(II)-catalyzed reactions involving oxidation agents. Chem. Rev. 2007, 107. - p.5318-5365.
- [7] Reetz M.T. / Combinatorial transition-metal catalyses: mixing monodentate ligands to control enantio-, diastereo- and regioselectivity. Angew. Chem.Int. Ed. 2008, 48. p.2556-2588.
- [8] Mery D., Heuze K., Astruc D. / A very efficient, copper-free palladium catalyst for the Sonogashira reaction with aryl halides. Chem. Commun., 2003, v.15. - p.1934-1935.
- [9] Chaudary B.M., Madhi S., Kantam M.L., Sreedhar B., Iwasawa Y. /Synthesis of surface organopalladium intermediates in coupling reactions: The mechanistic insight J. Am. Chem. Soc., 2004. v.126. - p.2292-2293.
- [10] Doucet H., Hierso J.C. / Palladium-based catalytic systems for the synthesis of conjugate enynes by Sonogashira reactions and related alkynylations. Angew. Chem. Int. Ed. 2007. v.46. – p.834-871.
- [11] Chinchilla R., Najera C. / The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Chemistry. Chem. Rev. 2007. v.107. - p.874-922.
- [12] Plenio H. / Catalysts for the Sonogashira coupling – the crownless again shall be ring. Angew. Chem. Int. Ed. 2008. v.47. - p. 6954-6956.
- [13] Chinchilla, R.; Najera, C. /Recent Advances in Sonogashira Reactions. Chem. Soc. Rev. 2011. v.40. - p. 5084–5121.
- [14] Stambuli J. P., Buhl M., Hartwig, J. F. /Synthesis, Characterization, and Reactivity of Monomeric, Arylpalladium Halide Complexes with a Hindered Phosphine as the Only Dative Ligand. J. Am. Chem. Soc. 2002. v. 124. - p. 9346–9347.
- [15] Amatore C., Jutand A. /Anionic Pd(0) and Pd(II) Intermediates in Palladium-Catalyzed Heck and Cross-Coupling Reactions. Acc. Chem. Res. 2000. v.33. - p.314–321.
- [16] Tougeri A., Negri S.; Jutand A. /Mechanism of the Copper-Free Palladium-Catalyzed Sonogashira Reactions: Multiple Role of Amines. Chem.-Eur. J. 2007. v.13. - p.666–676.
- [17] Sonogashira K.; Tohda Y.; Hagihara N. /A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. Tetrahedron Lett., 1975. v.16. - p. 4467–4470.
- [18] Pinto A., Neuville L., Zhu J. / Palladium-catalyzed three component synthesis of (3-(diarylmethylenyl)oxindole through a domino Sonogashira/Carbopalladation/C-C Activation/C-C bond forming sequence/ Angew. Chem. Int. Ed. 2007. v.46 -p.3291-3295.
- [19] Hundermark T., Littke A.F., Buchwald S.L., Fu G.C. / Pd(PhCN)2Cl2/P-tert-Bu<sub>3</sub>: A versatile

- catalyst for Sonogashira reactions of aryl bromides at room temperature. *Org. Lett.*, 2000. v.2 -p.1729-1731.
- [20] Komaromi A., Novak Z. / Efficient copper-free Sonogashira coupling of aryl chlorides with palladium on charcoal. *Chem. Commun.*, 2008. - p.4968-4970.
- [21] Galdino de L.P., Antunes O.A.C. / Copper-free Sonogashira cross-coupling in ionic liquids. *Tetrahedron Lett.*, 2008. v.49. - p.2506-2509.
- [22] Gholap A.R., Venkatesan K., Pasricha R., Daniel T., Laboti R.J., Srinivasan K.V. / Copper- and Ligand-free Sonogashira reaction catalyzed by Pd(0) nanoparticles at ambient conditions under ultrasound irradiation/ *J. Org. Chem.* 2005. v.70. - p.4869-4872.
- [23] Jin G., Zhang X., Cao S. /Transition-Metal-Free Sonogashira-Type Cross-Coupling of Alkynes with Fluoroarenes. *Org. Lett.*, 2013. vol.15, N12. - p.3114-3117.
- [24] Komaromi A., Tolnai G.L., Novak Z./ Copper-free Sonogashira coupling in amine-water solvent mixtures. *Tetrahedron Lett.*, 2008. 49. - p.7294-7298.
- [25] Islam S.M., Mondal P., Roy A.S., Mondal S., Hossain D. /Heterogeneous Suzuki and copper-free Sonogashira cross-coupling reactions catalyzed by a reusable palladium(II) complex in water medium/ *Tetrahedron Lett.*, 2010. v.51. - p. 2067-2070.
- [26] Volla S.M.R., Vogel P. /Iron/copper-catalyzed C-C cross-coupling of aryl iodides with terminal alkynes. *Tetrahedron Lett.*, 2008. v.49. - p.5961-5964.
- [27] Chen J-U., Lin T-C., Chen S-C., Chen A-J., Mou Ch.-Y., Tsai F-U. /Highly-efficient and recyclable nanosized MCM-41 anchored palladium bipyridyl complex-catalyzed coupling of acyl chlorides and terminal alkynes for the formation of ynones/.*Tetrahedron* 2009. v.65. - p.10134-10141.
- [28] Palimkar S.S., Kumar P.H., Jogdana N.R. et al. /Copper-, ligand- and solvent-free synthesis of ynones by coupling acid chlorides with terminal alkynes. *Tetrahedron Lett.*, 2006. v.47. - p.5527-5530.
- [29] Shook B.C., Chakravarty D., Jackson P.F. /Microwave-assisted Sonogashira-type cross couplings of various heterocyclic methylthioethers. *Tetrahedron Lett.*, 2009, v.50. - p.1013-1015.
- [30] Phan N.T.S., Le H.V. /Superparamagnetic nanoparticles-supported phosphine-free palladium catalyst for the Sonogashira coupling reaction. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 2011. v.334. - p.130-138.
- [31] Huang Y., Jiang Y., Chen K., Liu H. /Efficient Iron/Copper Cocatalyzed Alkynylation of Aryl Iodides with Terminal Alkynes. *J. Org. Chem.*, 2008, 73., - p.9061-9064.
- [32] Hajipour A.R., Mohammadsaleh F., Sonogashira reactions catalyzed by a new and efficient copper(I) catalyst incorporating N-benzyl DABCO chloride/ *Tetrahedron Lett.* 2014.v.55 – p.3459-3462.
- [33] Nishihara y., Inoue E., Ogawa D., Okada Y., Noyori Sh., Takagi K. Palladium/copper catalyzed sila-Sonogashira reactions of aryl iodides with alkynylsilanes via a direct C-Si bond activation/ *Tetrahedron Lett.*, 2009. v.50.- p.4643-4646.
- [34] Arsenyan P., Rubina K., Vasiljeva J., Belyakov S. /A copper free, cross-coupling of terminal alkynes with hetaryl halides. *Tetrahedron Lett.*, 2013. v.54. - p.6524-6528.
- [35] Firouzabadi H., Iranpoor N., Gholinejad M. /Recyclable palladium-catalyzed Sonogashira-Hagihara coupling of aryl halides using 2-aminophenyl diphenylphosphinite ligand in neat water under copper-free condition. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2010. v.321. - p.110-116.
- [36] Miyaura N., Suzuki A. / Stereoselective synthesis of arylates(I)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalysts. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979. 19. -p.866-867.
- [37] Netherton M.R., Fu G.C. In *Topics in Organometallic Chemistry: Palladium in Organic Synthesis*: Tsuji J. Ed., Springer:New York. 2005. - p.85-108.
- [38] Shi Y., Li X., Liu J., Jiang W., Sun L. PdCl<sub>2</sub>-catalyzed cross-coupling reaction of arylacetylene iodides with arylboronic acids to diarylacetylenes. *Tetrahedron Lett.*, 2010. v.51. - p.3626-3628.
- [39] Bakherad M., Keivanloo A., Bahramian B., Mihanparast S. / A diphenylphosphinoethane-functionalized polystyrene resin-supported Pd(0) complex as an effective catalyst for copper-free Sonogashira coupling reactions under aerobic conditions. *Tetrahedron Lett.*, 2009. v.50. - p.6418-6420.
- [40] Wang X., Qin W., Yasuike Sh., Kurita J. / Copper- and base-free Sonogashira-type cross-coupling reaction of triarylantimony dicarboxylates with terminal alkynes under an aerobic condition. *Tetrahedron Lett.*, 2009. v.50. - p.6293-6297.
- [41] Vasilevsky S.F., Govdi A.I., Shults E.E., Shkirov M.M., Sorokina I.V., Tolstikova T.U., Baev D.S., Tolstikov G.A., Alabugin I.V. Efficient synthesis of the first betulonic acid-acetylenic hybrids and their hepatoprotective and anti-inflammatory activity. *Bioorg. Med.Chem.*, 2009. v.17. - p.5164-5169.

[42] Shirbin S.J., Boughton B.A., Zammit S.C., Zanatta Sh.D., Marcuccio S.M., Hutton C.A., Williams S.J. /Copper-free palladium-catalyzed Sonogashira and Hiyama cross-couplings using aryl imidazol-1-ylsulfonates. *Tetrahedron Lett.*, 2010. v.51. - p.2971-2974.

[43] Wu D.F., Yang M.J., Wang Y., Gao G.W., Men J. /A facile and efficient synthetic method for 4-phenylethynylphthalic anhydride. *Chin. Chem. Lett.*, 2011. v.22. - p.159-162.

[44] Sawant D.N., Tambade P.J., Wagh Y.S., Bhanage B.M. /FeCl<sub>3</sub>/PPh<sub>3</sub>-catalyzed Sonogashira coupling reaction of aryl iodides with terminal alkynes. *Tetrahedron Lett.*, 2010. v.51. - p.2758-2761.

[45] Thakur K.G., Jaseer E.A., Naidu A.B., Sekar G. / An efficient copper(I) complex catalyzed Sonogashira type cross-coupling of aryl halides with terminal alkynes. *Tetrahedron Lett.*, 2009. v.50. - p.2865-2869.

[46] Chen H-J., Lin Z-Y., Li M-Y., Lian R-J., Xue Q-W., Chung J-L., Chen S-C., Chen Y-J. / A new, efficient, and inexpensive copper(II)/salicylic acid complex catalyzed Sonogashira-type cross-coupling of haloarenes and iodoheteroarenes with terminal alkynes. *Tetrahedron*. 2010. v.66. - p.7755-7761.

Минбаев Б.О., Егембердиева З.М.

#### Терминалдық ацетилендердің бірігу реакциялары

**Түйіндеме:** Мақалада соңғы жылдары жарыққа шыққан терминалдық ацетилендердің кросс-бірігу Соногашира және Сузуки типті реакциялары бойынша жүргізілген кейбір зерт-теулердің нәтижелері қорытылған, реакция механизмі келтірілген. Қарастырылған реакция-лардың жоғары синтетикалық потенциалы мен мүмкіндіктері атап көрсетілген.

**Түйін сөздер:** Терминалдық ацетилендер, реакции кросс-бірігу реакциялары, палладий және мыс катализаторлары, палладий-фосфиндік комплекстер, Соногашира және Сузуки реакциялары.

Minbayev B.O., Yegemberdieva Z.M.

#### The coupling reactions of the terminal acetylenes

**Summary.** The article briefly summarizes the results of studies which had emerged in recent years in the field of Sonogashira and Suzuki coupling reactions of terminal acetylenes, the reaction mechanism was considered. The high synthetic potencial and possibilities of the considered reactions are noted in the article.

**Key words:** Terminal acetylenes, cross-coupling reaction, palladium and copper catalysts, palladium-phosphine complexes, Sonogashira and Suzuki reactions.

УДК 66.087:669.243.27

Л.Я. Агапова<sup>1</sup>, С.К. Килибаева<sup>1</sup>, З.С. Абишева<sup>2</sup>, А.Н. Алтенова<sup>1</sup>,  
Ж.Е. Яхияева<sup>1</sup>, П.А. Байсакалова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Центр наук О Земле, металлургии и обогащения,

<sup>2</sup>Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И.Сатпаева,  
Алматы, Республика Казахстан, gm.303.imo@mail.ru)

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ И НИКЕЛЯ ПО ПРОДУКТАМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВСКРЫТИЯ ОТХОДОВ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

**Аннотация.** Отходы обработки и эксплуатации жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС), содержащие до 9 % рения, 50-75 % никеля, других цветных и редких металлов, являются одним из наиболее перспективных видов вторичного рениевого сырья. В Казахстане переработка такого сырья отсутствует. Извлечение ценных металлов из этих отходов представляет значительные сложности. Разработка эффективных технологий переработки отходов ЖНС на сегодняшний день остается актуальной задачей. Представлены результаты исследований по анодному растворению отходов ЖНС в виде лома рабочих лопаток роторов турбин двигателей. Изучено распределение рения и никеля по продуктам электрохимического вскрытия отходов. При электрохимическом вскрытии отходов сплавов в серноокислом электролите практически весь рений и более 50 % никеля переходят в раствор. Другая часть никеля остается в шламе. Из объединенных растворов от вскрытия отходов ЖНС и шлама рений выделили методом экстракции, а никель после извлечения рения полностью осадил раствором аммиака в никелевый концентрат.

**Ключевые слова:** отходы жаропрочных никелевых сплавов, электрохимическое вскрытие, рений, никель, распределение, экстракция, осаждение никелевого концентрата

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) обладают высоким сопротивлением пластической