

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ им. А.Н.НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

МЫСОВА Надежда Евгеньевна

**ПЕНТАКАРБОНИЛ ЖЕЛЕЗА В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗИ
С–С НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИЙ ЗАЙЦЕВА–РЕФОРМАТСКОГО**

02.00.03 — Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва — 2018

Работа выполнена в Лаборатории гомолитических реакций элементоорганических соединений и в Лаборатории синтеза фторорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Научный руководитель: **Кочетков Константин Александрович**
доктор химических наук, заведующий лабораторией гомолитических реакций элементоорганических соединений ИНЭОС РАН

Официальные оппоненты: **Бухаркина Татьяна Владимировна**
доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой химической технологии углеродных материалов факультета нефтегазохимии и полимерных материалов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Малошицкая Ольга Александровна
кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Защита диссертации состоится 27 ноября 2018 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, В-334, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат разослан « ___ » октября 2018 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.250.01

кандидат химических наук

Ольшевская В.А

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В последние годы большое внимание уделяется развитию новых синтетических методов образования связей С–С с использованием реакций, промотируемых металлами в низкой степени окисления или их соединениями. Важнейшую роль при этом играют реакции присоединения по кратным связям, в частности, по связям С=С и С=О. Однако большинство активно используемых комплексов и солей переходных и редкоземельных металлов, а также их металлоорганические соединения малодоступны или дороги. По каталитической эффективности и широкой применимости железо, самый распространенный металл в земной коре после алюминия, пока отстает от палладия, наиболее универсального металла в каталитическом органическом синтезе. Впрочем, большое число публикаций показывает, что эта разница постепенно нивелируется. Действительно, производные железа – окислы, соли, комплексы – очень дешевы и в последнее время широко используются в качестве катализаторов и промоторов в органическом синтезе. Весьма перспективными в этой области являются и карбонилы железа, интерес к которым определяется их доступностью, стабильностью и высокой активностью в различных реакциях. Однако карбонилы железа пока известны в качестве реагентов гораздо меньше, хотя в ряде случаев их применение весьма эффективно.

Так, в работах школы Р.Х. Фрейдлиной была показана возможность эффективного присоединения галогеналканов по связям С=С в реакциях теломеризации, промотируемых пентакарбонилем железа (ПКЖ, $\text{Fe}(\text{CO})_5$), проведено гидросилилирование олефинов, а недавно установлена и возможность инициирования образования связи С–С по реакции типа Реформатского. Использование ПКЖ позволяло проводить реакции в гомогенной среде в мягких условиях. Поскольку поиск недорогих катализаторов, способных в мягких условиях работать селективно, является актуальной задачей, представляло интерес изучить возможность применения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ для промотирования в гомогенной среде и других реакций образования связи С–С.

Таким образом, проведение исследований в области химии ПКЖ по-прежнему актуально и представляет значительный интерес как для фундаментальной органической химии, так и для решения прикладных задач. **Целью данной работы** является исследование пентакарбонила железа в качестве промотора реакций образования связи С–С в гомогенных условиях протекания радикальных и ион-радикальных реакций и разработка удобных

методов получения гидроксиэфиров, гидроксинитрилов, а также ненасыщенных эфиров и нитрилов.

Научная новизна. 1) Впервые разработан общий подход к использованию пентакарбонила железа в качестве эффективного промотора в разнообразных реакциях образования связи С—С. Метод отличается простотой проведения реакций и препаративные выходы целевых продуктов при достаточно высокой селективности процесса.

2) Применение $\text{Fe}(\text{CO})_5$ позволяет успешно проводить в гомогенных условиях, не требующих безводных растворителей и атмосферы инертного газа, реакции карбонильных соединений с галогензамещенными нитрилами или эфирами карбоновых кислот по типу реакций Реформатского. При этом наилучшие результаты получены для полифторированных карбонильных соединений.

3) На целом ряде примеров с участием $\text{Fe}(\text{CO})_5$ успешно осуществлена реакция типа Зайцева-Барбье между ароматическими альдегидами и алкил/аллилгалогенидами, включая как реакционноспособный бромформ, так и малоактивные бензилгалогениды.

4) Впервые установлена способность $\text{Fe}(\text{CO})_5$ выступать в качестве инициатора алкилирования ароматических соединений по Фриделю-Крафтсу.

5) Использование восстановительной системы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ –ГМФТА позволило разработать эффективный метод диастереоселективного синтеза *D,L*-гидробензоинов из бензальдегидов.

6) Показана возможность использования $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в присутствии активных доноров водорода для селективного восстановления дигалогенэфиров до моногалогенэфиров и негалогенированных эфиров.

Выявленные закономерности могут быть использованы для поиска эффективных промоторов процессов образования связи С—С на основе карбониллов металлов.

Практическая ценность. В результате проведенных исследований разработан эффективный способ получения широкого круга насыщенных и ненасыщенных эфиров и нитрилов, в том числе полифторированных, а также метод алкилирования альдегидов по типу реакции Зайцева-Барбье. Предложена методика восстановления дигалогенэфиров до моногалогенэфиров и соответствующих негалогенированных эфиров с использованием $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Разработан метод диастереоселективного синтеза *D,L*-гидробензоинов из бензальдегидов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на Международных российско-финских конференциях по экологии (СЕОЕС-

2001, СЕОЕС-2004), VII Всероссийской конференции по химии фтора (Москва, 2006г), 24-й международной Чугаевской конференции по координационной химии, (Санкт-Петербург, 2009г), Международной конференции по металлоорганической и координационной химии (Нижний Новгород, 2010), Международной конференции по органической химии (Казань, 2010), на Кластере конференций по органической химии "ОргХим-2016".

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 статей в отечественных и международных научных изданиях.

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 143 страницах и включает 17 таблиц, 66 схем и 11 рисунков; состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, приложения и списка цитированной литературы (176 наименований).

Во введении рассмотрена перспектива использования карбонильных комплексов железа в органической химии, основанной на доступном сырье.

В литературном обзоре изложено современное состояние исследований в области применения карбониллов железа в органической химии и основные схемы превращений в реакциях образования связи С–С, промотируемых $\text{Fe}(\text{CO})_5$

В экспериментальной части рассмотрены способы получения разнообразных продуктов по реакции образования связи С–С типа Реформатского–Зайцева–Барбье и реакциям алкилирования и восстановления, промотируемым $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Исследование выполнено в Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской Академии Наук в лаборатории гомолитических реакций элементоорганических соединений и в лаборатории синтеза фторорганических соединений как плановая тема института по направлению «Синтез, исследование строения, реакционной способности и практически важных свойств металлоорганических и координационных соединений» при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты РФФИ 06-03-32820, 09-03-01097 и 13-03-00944) и обобщает цикл исследований за период 2001–2016 гг.

Автор с благодарностью вспоминает проф. А.Б. Терентьева, определившего данное направление исследований и заложившего их основу, выражает глубокую благодарность к.х.н. Т.Т. Васильевой, к.х.н. Н.Д. Каграманову и к.х.н. А.А. Амбарцумян за многолетнюю всестороннюю помощь в работе, д.х.н. Ю.А. Белоусову, д.х.н. Л.В. Снегур и д.х.н. Р.Г. Гасанову за ценные замечания, а также д.х.н. А.С. Перегудову за регистрацию спектров ЯМР.

Основное содержание работы

1. Реакции типа Реформатского промотируемые $\text{Fe}(\text{CO})_5$

1.1. Присоединение эфиров α -галогенкарбоновых кислот

к *para*-замещенным бензальдегидам.

С учетом ранее проведенных работ¹, показавших принципиальную возможность осуществления реакции в присутствии $\text{Fe}(\text{CO})_5$, исследовано влияние природы *para*-заместителей в бензальдегиде на её ход (таблица 1.1, схема 1).

Таблица 1.1. Выходы продуктов присоединения эфиров α -галогенкарбоновых кислот к *para*-замещенным бензальдегидам.

| Эфиры | Бензальдегид | Продукт | Выход, % |
|------------------------|--------------|---------------|------------------------|
| 2a ¹ | 1a | 3a, 4a | 41%, следы |
| | 1б | 3б, 4б | 26%, 3% |
| | 1в | 4в | 31% |
| 2б ² | 1a | 3в | 54% |
| | 1б | 3г | 69% |
| | 1в | 4г | 25% |
| 2в ³ | 1a | 4д | 41%, 1:5 ⁴ |
| | 1б | 4е | 50%, 1:5 ⁴ |
| | 1в | 4ж | 50% 1:4.5 ⁴ |
| 2в ⁵ | 1a | 3д | 30% |
| | 1б | 3е | следы |

¹ 130°C, хлорбензол; 4 часа, ² 20°C, бензол, ГМФТА; 5 суток, ³ 80°C, бензол, 2 часа;

⁴Соотношение *цис:транс*. ⁵ 20°C, ДМФА, 3 суток.

Молярное соотношение – $\text{RC}(\text{O})\text{OCH}_3 : \text{Fe}(\text{CO})_5 : \text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{H} - 1 : 2 : 1$, активатор – CBrCl_3 .

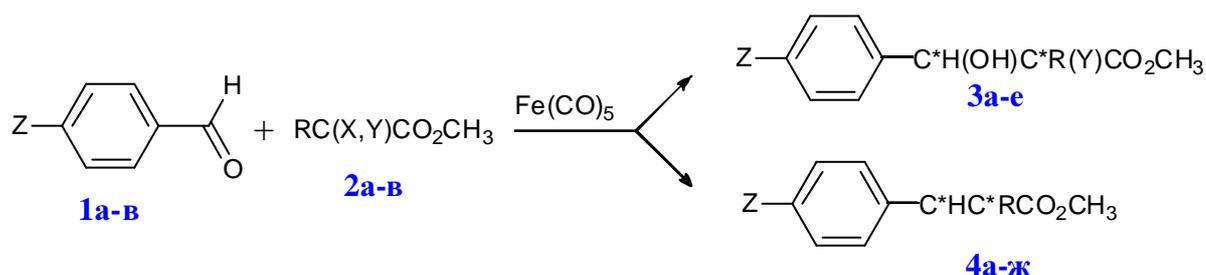
Соотношение диастереомеров для продуктов **3в** и **3г** 1 : 1,5.

Выходы приведены в той же последовательности, что и продукты.

При этом отмечено необычное влияние *para*-заместителя на ход процесса: в реакциях с бензальдегидом **1a** и *para*-хлорбензальдегидом **1б** образуются гидроксиэфиры, а в случае анисового альдегида **1в** в сопоставимых условиях конечными продуктами являются акрилаты.

¹A. B. Terentiev et al., *J. Chem. Res.* 1998, (S). 306; (M). 1281-1289;

А. Б. Терентьев и др., *Изв. РАН. Сер. хим.* 2000, (4), 718-720.



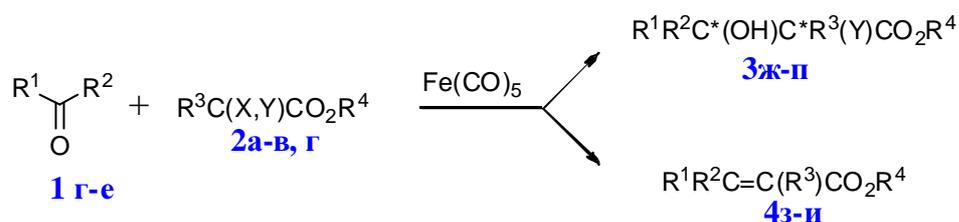
Z=H (**1a**), Z=Cl (**1б**), Z=CH₃O (**1в**); X=Br, R=Y=H (**2a**); X=Br, R=CH₃, Y=H, (**2б**); X=R=Y=Cl (**2в**); Z=H, R=Y=H, (**3a, 4a**); Z=Cl, R=Y=H (**3б,4б**); Z= H, Y=H, R= CH₃ (**3в**); Z= CH₃O, R=H (**4в**); Z= Cl, Y=H, R= CH₃ (**3г**); Z= CH₃O, R= CH₃ (**4г**); Z= H, R=Y= Cl (**3д, 4д**); Z= Cl, R=Y= Cl (**3е, 4е**); Z= CH₃O, R= Cl (**4ж**).

Схема 1.

Использование ГМФТА в качестве нуклеофильной добавки в сочетании с Fe(CO)₅ позволило провести реакции бромпропионата **2б** с альдегидами **1a-в** в максимально мягких условиях при комнатной температуре.

1.2. Взаимодействие эфиров α-галогенкарбоновых кислот с полифторзамещёнными ароматическими альдегидами и кетонами.

Установлено, что реакции типа Реформатского различных полифторароматических альдегидов и кетонов **1г-е** с целым рядом галогенорганических соединений эффективно идут в присутствии Fe(CO)₅ (схема 2, таблица 1.2).



R¹=C₆F₅, R²=H (**1г**), R¹=C₆F₅, R²=CH₃ (**1д**), R¹=C₆F₅, R²= CF₃ (**1е**).
(1г) и X=Br, Y=R³=H (**2а, 3ж**); **(1д)** и X=Br, Y=R³=H (**2а, 3и**); **(1е)** и X=Br, Y=R³=H (**2а 3к**).
(1г) и X=Br, Y= H, R³= CH₃ (**2б, 3л**); **(1д)** и X=Br, Y= H, R³= CH₃ (**2б 3м**); **(1е)** и X=Br, Y= H, R³= CH₃ (**2б, 3н**). **(1г)** и R³=X=Y=Cl (**2в, 3о, 4з**); **(1г)** и R³= X= Br, Y=CO(O)Et (**2г, 3п, 4и**). R₄ = CH₃ (**2а-в, 3ж-о, 4з**), R₄ =C₂H₅ (**2г, 4и**).

Схема 2.

Таблица 1.2. Выходы продуктов присоединения эфиров α -галогенкарбоновых кислот к полифторзамещённым ароматическим альдегидам и кетонам.

| Эфиры | Альдегиды и кетоны | Продукт | Выход, % |
|--|--------------------|------------------------------------|-----------------------|
| 2a ¹ | 1г | 3ж ² , 5г | 65%, <3% |
| | 1д | 3и , 6 | 35%, <10% |
| | 1е | 3к | 71% |
| 2б ³ 2б ⁴ | 1г | 3л , 5г | 71%, 21% |
| | | 3л , 5г | 95%, 30% ⁴ |
| 2б ³ | 1д | 3м , 6 | 70%, <10% |
| 2б ¹ | 1е | 3н ² | 70% |
| 2в ³ 2в ⁴ 2в ⁵ 2г ³ | 1г | 4з , 7 | 25%, 57% |
| | | 4з , 7 | 11%, 85% |
| | | 3о , 7 | 12%, 5% |
| | | 3п , 4и | следы, (35%) |

¹110 °С, хлорбензол; ²Соотношение диастереомеров 1 : 1,5. ³80°С, бензол; ⁴80°С, бензол, молярное соотношение $RC(O)OCH_3 : R^1C(O)H - 1 : 2$ (в остальных случаях соотношение $RC(O)OCH_3 : Fe(CO)_5 : R^1C(O)R^2 - 1 : 2 : 1$), активатор – $CBrCl_3$ ⁵20°С, ДМФА (3-5суток, в остальных случаях – 4 часа). Выходы приведены в той же последовательности, что и продукты. (**5г**) – 1,2-ди(пентафторфенил)-1,2-этандиол см. схему 3; (**6**) – 1,3-бис(пентафторфенил)бут-2-ен-1-он; (**7**) – метиловый эфир ди[гидрокси (пентафторфенил)метил]хлоруксусной кислоты.

Реакции пентафторбензальдегида **1г** с диброммалоновым эфиром **2г** идут в бензоле при 80°С с образованием неопределённого соединения **4и**, в то время как взаимодействие **1г** с метил-2-бромпропионатом **2б** и метилтрихлорацетатом **2в**, приводит к гидроксиэфирам **3л** и **3о**.

В реакции альдегида **1г** с эфиром **2б** наряду с гидроксиэфиром **3л** был выделен также 1,2-ди(пентафторфенил)-1,2-этандиол **5г** (схема 3).

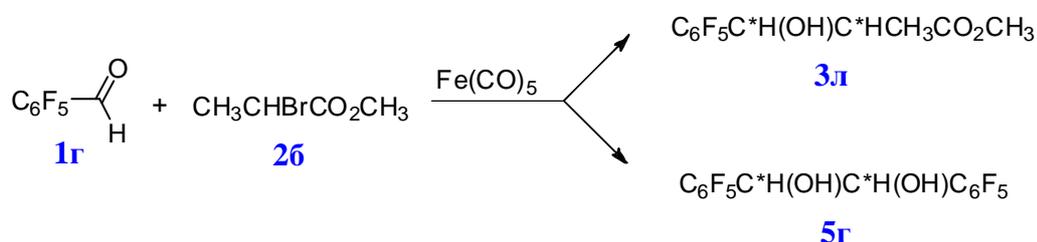


Схема 3.

При присоединении к альдегиду **1г** метилтрихлорацетата **2в** наблюдается и ступенчатая реакция гидроксилсодержащего аддукта **3о** со второй молекулой

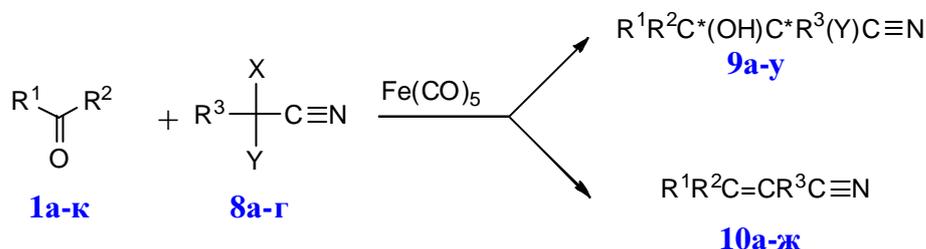
альдегида **1г** с образованием «диаддукта» – метилового эфира ди[гидрокси(пентафторфенил)метил]хлоруксусной кислоты **7**, выход которого при использовании избытка альдегида **1г** достигает 85%.

Перфторацетофенон **1е** вступает в реакцию с эфирами α-галоген-карбоновых кислот **2а, б** при нагревании в хлорбензоле или бензоле, давая соответствующие гидроксилпроизводные **3к, н** с хорошими выходами и практически без образования побочных продуктов. В случае метилпентафторфенилкетона **1д** выходы целевых продуктов **3и, м** несколько ниже.

Итак, в целом фторированные ароматические альдегиды и кетоны ведут себя в рассматриваемых реакциях аналогично нефторированным. Пентафторбензальдегид **1г** в изучаемых процессах проявляет большую реакционную способность, чем бензальдегид **1а**

1.3. Присоединение нитрилов α-галогензамещенных карбоновых кислот к альдегидам и кетонам.

Fe(CO)₅ был впервые использован нами для проведения реакций α-галогензамещенных нитрилов с альдегидами и кетонами по типу реакции Реформатского (схема 4, таблицы 1.3.1 и 1.3.2). В реакцию вводили существенно различные по реакционной способности нитрилы.



R¹=C₆H₅, R²=H (**1а**), R¹=*n*-ClC₆H₄, R²=H (**1б**), R¹=*n*-CH₃OC₆H₄, R²=H (**1в**), R¹=C₆F₅, R²=H (**1г**), R¹=C₆F₅, R²=CH₃ (**1д**), R¹=C₆F₅, R²=CF₃ (**1е**), R¹=C₄H₉, R²=CH₃ (**1ж**), R¹=C₆H₅, R²=CH₃ (**1з**), R¹-R²=(CH₂)₄- (**1и**), R¹=*t*-Bu, R²=H (**1к**); X=I, Y=R³=H (**8а**), X=Br, Y=R³=H (**8б**), X=Y=Br, R³=H (**8в**), X=Br, Y=CH₃, R³=H (**8г**); R¹=C₆H₅, R²=R³=Y=H (**9а**, **10а**); R¹=*n*-ClC₆H₄, R²=R³=Y=H (**9б**); R¹=*n*-CH₃OC₆H₄, R²=R³=H (**10б**); R¹=C₄H₉, R²=CH₃, R³=Y=H (**9в**); R¹=C₆H₅, R²=CH₃, R³=Y=H (**9г**); R¹=C₆H₅, R²=Y=H, R³=Br (**9д**, **10в**); R¹=*n*-ClC₆H₄, R²=H, R³=Br (**10г**); R¹=*n*-CH₃OC₆H₄, R²=H, R³=Br (**10д**); R¹=C₄H₉, R²=CH₃, R³=Br (**10е**); R¹-R²=(CH₂)₄-, R³=Br, Y=H (**9ж**); R¹=C₆H₅, R²=Y=H, R³=CH₃ (**9з**); R¹=*n*-ClC₆H₄, R²=Y=H, R³=CH₃ (**9и**); R¹=*n*-CH₃OC₆H₄, R²=Y=H, R³=CH₃ (**9к**); R¹=C₄H₉, R²=CH₃, Y=H, R³=CH₃ (**9л**); R¹=C₆H₅, R²=CH₃, Y=H, R³=CH₃ (**9м**); R¹=*t*-Bu, R²=Y=H, R³=CH₃ (**9н**); R¹=C₆F₅, R²=R³=Y=H (**9о**); R¹=C₆F₅, R²=CH₃, R³=Y=H (**9п**); R¹=C₆F₅, R²=Y=H, R³=Br (**9р**, **10ж**); R¹=C₆F₅, R²=Y=H, R³=CH₃ (**9с**), R¹=C₆F₅, R²=R³=CH₃, Y=H (**9т**); R¹=C₆F₅, R²=CF₃, R³=CH₃, Y=H (**9у**)

Схема 4.

Это позволило оценить границы применимости данной реакции и получить с препаративными выходами ряд β -гидроксинитрилов.

Взаимодействие иод- и бромацетонитрилов **8а, б** с бутилметилкетонном **1ж** приводит к образованию 3-гидрокси-3-метилгептаннитрила **9в**, причем при переходе от высокоэффективного иодида **8а** к менее реакционноспособному бромиду **8б** выход аддукта **9в** снижается с 70 до 23%. Аналогично, но с весьма малым даже в случае иодида **8а** выходом (10%) идут эти реакции с ацетофеноном **1з**. Присоединение нитрилов **8а, б** к бензальдегиду **1а** с получением гидроксинитрила **9а** малоэффективно.

Таблица 1.3.1. Выходы продуктов присоединения нитрилов α -галогенкарбоновых кислот к нефторированным альдегидам и кетонам.

| Нитрилы | Альдегиды и кетоны | Продукт | Выход, % |
|---------------------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| 8а, 8б¹ | 1а | 9а 10а | а 8%, б 5% следы |
| | 1б | 9б | а 55%, б 48% |
| | 1в | 10б | 12% |
| | 1ж | 9в | а 70%, б 23% |
| | 1з | 9г, 11 | 10%, 5% |
| 8в³ | 1а | 9д, 10в^{2а} | 46%, 70% |
| | 1б | 10г^{2б} | 50% |
| | 1в | 10д^{2в} | 10% |
| | 1ж | 10е^{2а} | 78% |
| | 1и | 10ж | 30% |
| 8г¹ | 1а | 9з | 38% |
| | 1б | 9и | 90% |
| | 1в | 9к | 30% |
| | 1ж | 9л | 79% |
| | 1з | 9м | 34% |
| | 1к | 9н | 35% |

Молярное соотношение $\text{RCN} : \text{Fe}(\text{CO})_5 : \text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{R}^2 - 1 : 2 : 1$, активатор – CBrCl_3 , растворитель – бензол. ¹80°C, 3-4 часа, выходы для реакций с **8а, б** помечены соответствующими буквами, ²соотношение цис-транс ^а1 : 2,5, ^б1 : 3, ^в1 : 1,5, ³3 часа, 60°C (**9д** - 1сутки, 20°C), Выходы приведены в той же последовательности, что и продукты.

Реакция с *n*-хлорбензальдегидом **1б** идет селективно с выходом гидроксинитрила **9б** около 50%, тогда как в случае анисового альдегида **1в** в тех же условиях образуется только продукт дегидратации — 3-(*n*-метокси-фенил)акрилонитрил **10б** с выходом 12% (таблица 1.3.1).

Наиболее реакционноспособный из изученных нитрилов — дибромацетонитрил **8в** дает неопределенные конечные продукты (**10**) как с бензальдегидами **1а-в, г**, так и с метилбутилкетонном **1ж** (**10е** (78%)). В реакции с циклопента-

ноном **1и** продуктом также является непредельный 2-(циклопентадиенил)ацетонитрил **10ж** (таблица 1.3.1).

В реакции дибромацетонитрила **8в** с бензальдегидом **1а** (таблица 1.3.1) и с пентафторбензальдегидом **1г** (таблица 1.3.2) соответствующие гидроксилсодержащие продукты: **9д** и **9р** удается получить лишь при комнатной температуре и с умеренными выходами.

Максимальный выход гидроксинитрила **9о** (95%) получен при реакции **1г** с высокореакционноспособным йодацетонитрилом **8а**. При взаимодействии с бромацетонитрилом **8б** пентафторацетофенона **1д** соответствующий β -гидроксинитрил **9п** получен с выходом 25%.

Таблица 1.3.2. Выходы продуктов присоединения нитрилов α -галогенкарбоновых кислот к полифторзамещённым альдегидам и кетонам.

| Нитрилы | Альдегиды и кетоны | Продукт | Выход, % |
|-----------|-------------------------------------|--|---|
| 8а | 1г | 9о ¹ | 95% |
| 8б | 1д | 9п ² | 25% |
| 8в | 1г | 10з ² 9р, 10з ³ | 75% 16%, 6% |
| 8г | 1г 1д 1е | 9с ² 9г ⁴ 9у ⁴ | 75% 45% ^{5а} 65% ^{5б} |

¹ 60 °С, бензол, 4 часа; ² 80 °С, бензол, 3 - 4 часа, ³ 20 °С, бензол, 3 - 5 суток; ⁴ 110 °С, хлорбензол, 4 часа, ⁵ соотношение диастереомеров ^а 1,5 : 1, ^б 1 : 3. Выходы приведены в той же последовательности, что и продукты. Молярное соотношение RCN : Fe (CO)₅ : R¹C(O)R² – 1 : 2 : 1, активатор – CBrCl₃.

2-Бромпропионитрил **8г** реагирует как с бутилметилкетонем **1ж**, так и с бензальдегидом **1а**, давая гидроксинитрилы **9л** и **9з**, соответственно, однако в реакции с **1а** выход гидроксинитрила вдвое ниже, чем в реакции с **1ж**. В случае стерически затрудненных (**1з, к**) (таблица 1.3.1) и фторзамещённых карбонильных соединений (**1г, д, е**) (таблица 1.3.2) бромпропионитрил **8г** реагирует так же, как и метилбромпропионат **2б**, давая аддукты с хорошими выходами.

Таким образом, применение пентакарбонила железа позволяет успешно проводить в достаточно простых (кипячение смеси реагентов в бензоле в течение 3-4 ч) гомогенных условиях, не требующих безводных растворителей или атмосферы инертного газа, реакции типа Реформатского с участием галогензамещённых нитрилов. При этом с хорошими или приемлемыми выходами образуются соответствующие β -гидроксинитрилы (**9**).

Учитывая возможность перехода от нитрилов к сложным эфирам, изученные реакции с выходом к гидроксипроизводным нитрилов и эфиров хорошо дополняют друг друга: в случае реакций с альдегидами предпочтителен синтез через галогенэфиры, тогда как для алифатических кетонов целесообразно использовать реакции с галогеннитрилами.

2. Присоединение алкилгалогенидов к альдегидам по типу реакции Зайцева-Барбье, промотируемое $\text{Fe}(\text{CO})_5$

В процессе изучения границ применимости пентакарбонила железа была обнаружена возможность инициирования родственных реакций присоединения алкилгалогенидов к альдегидам по типу реакции Зайцева-Барбье и выявлено существенное влияние природы заместителей в обоих компонентах реакции на конечный результат, что необычно для реакций такого типа.

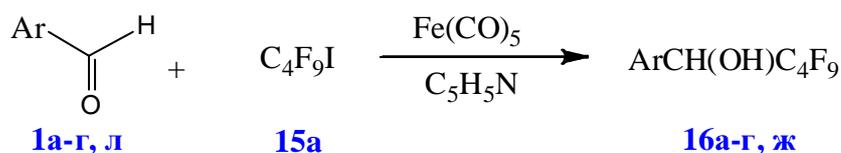
Таблица 2.1. Выходы продуктов присоединения алкилгалогенидов **15 а-в** к ароматическим альдегидам **1 а-г, л**.

| Алкилгалогениды | Альдегиды | Продукт | Выход, % |
|--------------------------|-----------|------------------------------|----------|
| 15 а ¹ | 1а | 16 а | 8% |
| | 1б | 16 б | 20% |
| | 1в | 16 в | 6% |
| | 1г | 16ж | 15% |
| | 1л | 16г | 18% |
| 15 б ² | 1а | 16д, 17а | 11%, 3% |
| | 1б | 16е, 17б ³ | 19%, 11% |
| | 1в | — | — |
| 15 в ³ | 1г | 16з ³ | 60% |
| | 1г | 16з ³ | 95% |
| 15 в | 1а | 16д ⁴ | 19% |
| | 1б | 16е ⁴ | 18% |
| | 1в | — | — |
| | 1г | 16з ⁵ | 35% |
| | | 16з, 5 ⁶ | 12%, 11% |

¹ бензол с пиридином, 65 °С, 3 часа; ² бензол, 80 °С, 2 часа; ³ бензол, 60 °С, 2 часа; ⁴ 60 °С, ГМФТА, 5 часов, активатор CBrCl_3 ; ⁵ бензол 60 °С, 3 - 4 часа; ⁶ ГМФТА, 60 °С, 3 - 4 часа. Выходы приведены в той же последовательности, что и продукты. Молярное соотношение $\text{R}^1\text{al} : \text{Fe}(\text{CO})_5 : \text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{H} - 1 : 2 : 1$, активатор – CBrCl_3 .

Перфторбутилиодид **15а** реагирует с альдегидами **1а-г, л** в присутствии $\text{Fe}(\text{CO})_5$, но только в присутствии пиридина, с образованием вторичных спир-

тов **16а-г** по обычной схеме присоединения реакции Зайцева-Барбье, причем конверсия альдегидов **1а-г** не превышает 35%.

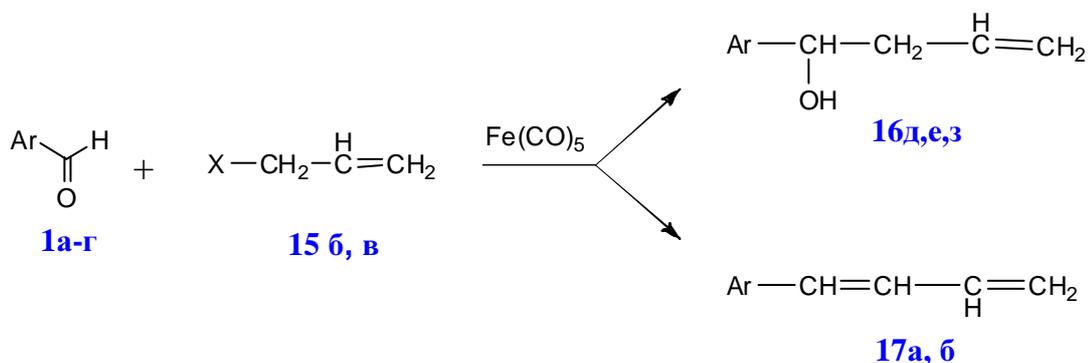


Ar = C₆H₅, (**1а**, **16а**), *n*-ClC₆H₄ (**1б**, **16б**), *n*-CH₃OC₆H₄ (**1в**, **16в**), C₄H₃O (2-фурил) (**1л**, **16г**), C₆F₅, (**1г**, **16ж**).

Схема 5.

В присутствии пиридина был зарегистрирован даже аддукт **16ж**, образующийся при реакции электронодефицитного пentaфторбензальдегида **1г** с электронодефицитным перфторбутилиодидом **15а** (схема 5, таблица 2.1.).

В отличие от реакций с перфторбутилиодидом **15а**, в случае с йодистым аллилом **15б** реакции идут без добавления сокатализатора (пиридина).

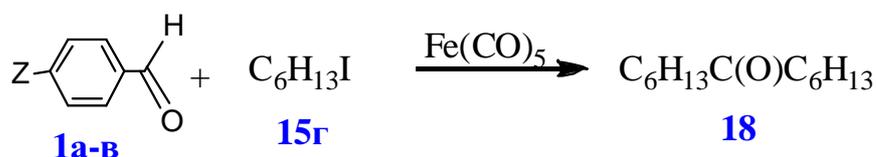


X = I (**15б**), Br (**15в**); Ar = C₆H₅, (**1а**, **16д**, **17а**), *n*-ClC₆H₄ (**1б**, **16е**, **17б**), C₆F₅, (**1г**, **16з**).

Схема 6.

Бромистый аллил **15в** удалось ввести в реакцию лишь в растворе ГМФТА, при этом с бензальдегидами **1а, б** были получены соответствующие гидроксилсодержащие аддукты **16д, е** с выходами 18-19%. И только с пentaфторбензальдегидом **1г** гидроксилсодержащий аддукт **16з** получен с количественным выходом (в бензоле при 60 °С).

В результате взаимодействия гексилйодида **15г** с альдегидами **1а-в** в присутствии Fe(CO)₅, вместо ожидаемых аддуктов алкилирования типа **16** во всех случаях, в том числе и в отсутствие альдегида, в качестве основного продукта выделен дигексилкетон **18** с выходом около 30%, т.е. происходит карбонилирование под действием Fe(CO)₅ (схема 7).

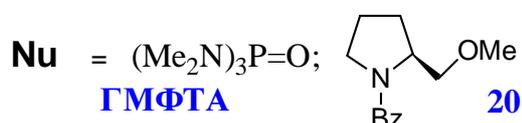
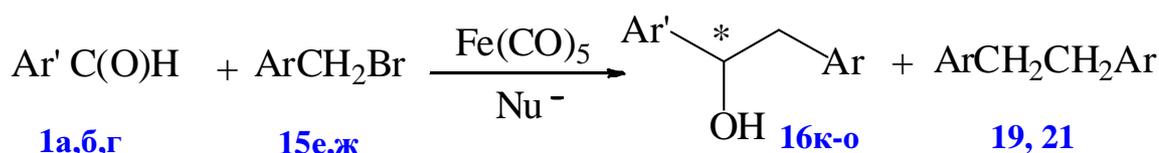


Z=H (**1a**), Cl (**1б**), CH₃O (**1в**).

Схема 7.

При реакции бромформа **15д** с пентафторбензальдегидом **1г** в основном образуется диол **5г** (его формулу см. на схеме 3) в виде двух диастереомеров в соотношении (1 : 1).

Нами также осуществлено присоединение бензилбромида **15е** и пентафторбензилбромида **15ж** к бензальдегидам **1а, б, г** по реакции Зайцева-Барбье. В присутствии нуклеофильных добавок [0.5 моль ГМФТА или (*S*)-*N*-бензоил-2-метоксиметиленпирролидина **20** на 1 моль Fe(CO)₅] и повышении температуры с 80 до 110°C выделены продукты реакции – вторичные спирты **16 к-о** с небольшими выходами (схема 8, таблица 2.2).



Ar' = C₆H₅ (**1а**), Ar' = *n*-ClC₆H₄ (**1б**), Ar' = C₆F₅ (**1г**); Ar = C₆H₅ (**15е**), Ar = C₆F₅ (**15ж**); Ar = C₆H₅, Ar' = C₆H₅, (**16к**); Ar = C₆H₅, Ar' = *n*-ClC₆H₄, (**16л**); Ar = C₆H₅, Ar' = C₆F₅, (**16м**); Ar = C₆F₅, Ar' = C₆H₅, (**16н**); Ar = C₆F₅, Ar' = C₆F₅, (**16о**); Ar = C₆H₅ (**19**); Ar = C₆F₅ (**21**).

Схема 8.

Наряду с целевыми продуктами практически во всех случаях образовывались дибензил **19** или декафтордибензил **21**. Причем применение амида (*S*)-**20** именно в гептане, а не в хлорбензоле, препятствует образованию дибензила при сохранении выхода спирта **16 м**. При использовании (в присутствии ГМФТА) пентафторбензальдегида **1г** наблюдалось резкое понижение выходов аддуктов при взаимодействии с перфторбутилиодидом (C₄F₉I **15а**, выход 15%) по сравнению с аллилйодидом (CH₂=CH-CH₂I **15б**, выход 95%) (таблица 2.1). Аналогичные закономерности в снижении выходов мы наблюдали при взаимодействии альдегидов **1а, г** с 1,2,3,4,5-пентафторбензилбромидом **15ж**, приводящем, в результате реакции рекомбинации

образующихся радикалов, в основном к образованию побочного декафтордибензила **21**.

Таблица 2.2. Выходы продуктов присоединения алкилгалогенидов **15 д-ж** к ароматическим альдегидам **1а, б, г**.

| Алкилгалогениды | Альдегиды | Продукты | Выход, % |
|-------------------------|-----------|----------------|-----------|
| 15д ¹ | 1г | 5 | 87% |
| 15е ² | 1а | 16к, 19 | 15%, 10% |
| | 1б | 16л, 19 | 17%, 5% |
| | 1г | 16м, 19 | 18%, 6% |
| 15ж ² | 1а | 16н, 21 | 5%, 12% |
| | 1г | 16о, 21 | 3,5%, 11% |

Молярное соотношение – RHal : Fe(CO)₅ : R¹C(O)H – 1 : 2 : 1, активатор – CBrCl₃.

¹ 80 °С, бензол, ² 110 °С, хлорбензол, ГМФТА, **5г** – 1,2-ди(пентафторфенил)-1,2-этандиол, **19** – дибензил, **21** - декафтордибензил (1,2-ди(пентафторфенил)-этан). Выходы приведены в той же последовательности, что и продукты.

И всё же нам впервые удалось осуществить присоединение бензилбромида **15е** по связи С=О бензальдегидов **1а, б, г** в присутствии Fe(CO)₅ и нуклеофильной добавки и найти условия, в которых целевой спирт **16м** получается в растворе гептана без примеси дибензила.

Анализ полученных результатов показывает, что на ход реакций типа Барбье, промотируемых Fe(CO)₅, существенное влияние оказывает природа заместителей в обоих субстратах. Предлагаемые условия алкилирования альдегида **1г** дополняют известные возможности получения вторичных полифторированных гидроксисоединений методом нуклеофильного перфторалкилирования² и методом с использованием производных малодоступных железотетракарбонилиодидов,³ причем методика с использованием пентакарбонила железа, несмотря на относительно небольшие выходы, может рассматриваться и в синтетическом плане.

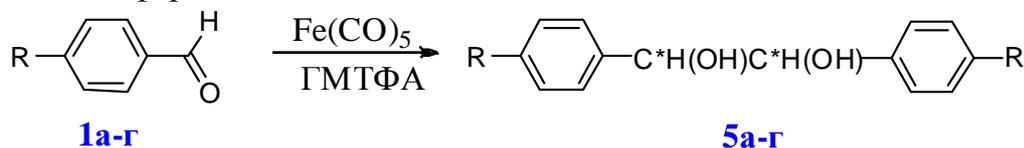
3. Восстановительная димеризация

Гидробензоины (1,2-диола) широко используют в качестве хиральных вспомогательных соединений, лигандов, синтетических интермедиатов. Прямым путем стереоселективного образования гидробензоинов является восстановительная димеризация альдегидов и кетонов с использованием гетерогенных систем, включающих комплексы металлов низшей валентности, причем в ряде случаев с предварительным приготовлением катализатора.

² Ch. Pooput et.al., *J. Org. Chem.* 2006, 71, 3564-3568.

³ В.Г Ратнер и др., *ЖОрХ*, 1993, 29, (9). 1907-1908.

Использование в качестве восстановителя системы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – ГМФТА позволило разработать новый простой и эффективный метод диастереоселективного синтеза *D,L*-гидробензоинов, проводимый в гомогенных условиях (схема 9, таблица 3). Метод не требует абсолютных растворителей и инертной атмосферы.



$\text{R}=\text{H}$ (**1a**, **5a**), $\text{R}=\text{Cl}$ (**1б**, **5б**), $\text{R}=\text{CH}_3\text{O}$ (**1в**, **5в**), $\text{R}=\text{F}$ (**1г**, **5г**).

Схема 9.

В реакциях с пентафторбензальдегидом **1г** и *n*-хлорбензальдегидом **1б** образуется только один *dl*-диастереомер. В случае бензальдегида **1а** и *n*-метоксибензальдегида **1в** получены 1,2-диоли в виде смеси диастереомеров в соотношении *D,L*/*мезо* ~ 8 : 2; диастереомеры *D,L*-конфигурации были выделены в индивидуальном виде (таблица 3).

Таблица 3. Выходы продуктов восстановительной димеризации ароматических альдегидов **1a-г** в зависимости от условий реакции.

| Альдегиды | Выход диола (%) | | Соотношение <i>D,L</i> : мезо ¹ |
|--|-----------------|--|--|
| | 80°C, 4 ч | 20°C, 3 сут | |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{H}$ 1а | 5а (50) | 5а (30) | 80:20 |
| <i>n</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{H}$ 1б | 5б (91) | 5б (75) | >99:1 |
| <i>n</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{H}$ 1в | 5в (51) | — | 80:20 |
| $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{H}$ 1г | 5г (90) | 5г (90) (65) ² (60) ³ | >99:1 |

¹ По данным спектров ЯМР ¹H. ² В абсолютном бензоле. ³ С добавлением воды.

Для подтверждения строения, чистоты и *D,L*-конфигурации диола **5г** (рисунок 1) и определения характера кристаллической решетки была использована совокупность данных ГЖХ, ЯМР ¹H и рентгеноструктурного анализа, согласно которому в состав кристаллической решетки молекулы диола входят в виде димеров расположенных слоями друг над другом за счет образования водородных связей.

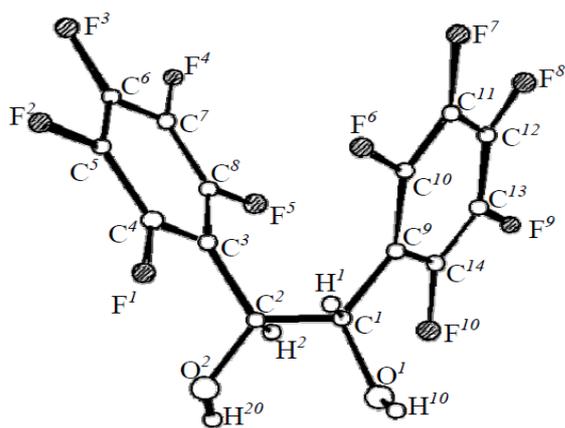
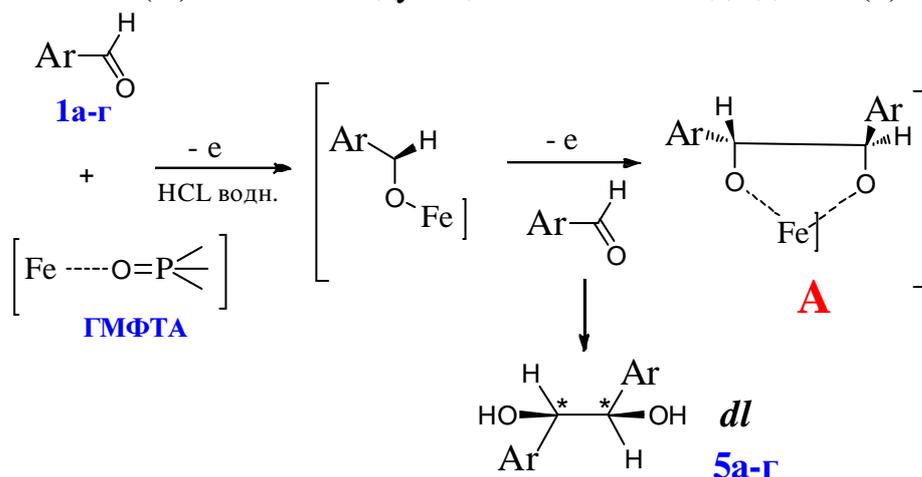


Рисунок 1. Молекулярная структура 1,2-бис(пентафторфенил)этан-1,2-диола (**5г**).

Образование диолов можно объяснить схемой 10, включающей одно-электронный перенос от Fe^0 к альдегиду (**1**) с образованием радикалов в лигандной сфере железа, их внутримолекулярной димеризацией с образованием алкоголята железа (**A**) и его последующим омылением до диола (**5**).



$\text{Ar} = \textit{para}\text{-RC}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{H}$ (**1a,5a**), Cl (**16, 56**), CH_3O (**1b,5b**), $5(\text{F})$ (**1г, 5г**)

Схема 10.

При проведении димеризации пентафторбенальдегида **1г** в абсолютных бензоле и толуоле при 80°C в реакционной смеси с помощью масс-спектрометрии идентифицирован декафторстильбен **22**, в качестве основного продукта реакции, и 1,2-ди(пентафторфенил)этанон **23** при полном отсутствии диола **5г**, образовавшегося в аналогичных условиях в бензоле, не подвергавшемся предварительному обезвоживанию (схема 11). В то же время из альдегидов **1a-b** и в обычных и в абсолютных растворителях и при 20°C и при 80°C получались только диолы. При 3-5 кратно разбавленном реакционном растворе стильбен **22** зафиксирован уже в качестве единственного продукта реакции.

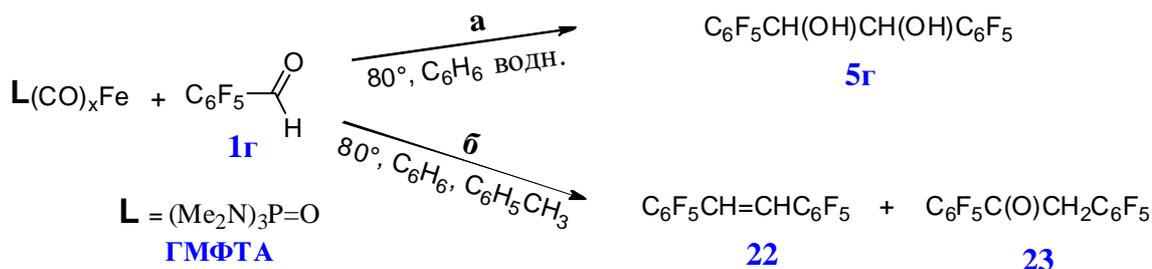


Схема 11.

Таким образом, пентафторбензальдегид **1г** проявляет в реакции восстановительной димеризации двойственную реакционную способность в зависимости от наличия в системе даже следов влаги.

Поиск пути промотирования посредством ПКЖ реакции восстановительной димеризации 3-формилхромена **24** до соответствующего диола **25** оказался малоэффективным.

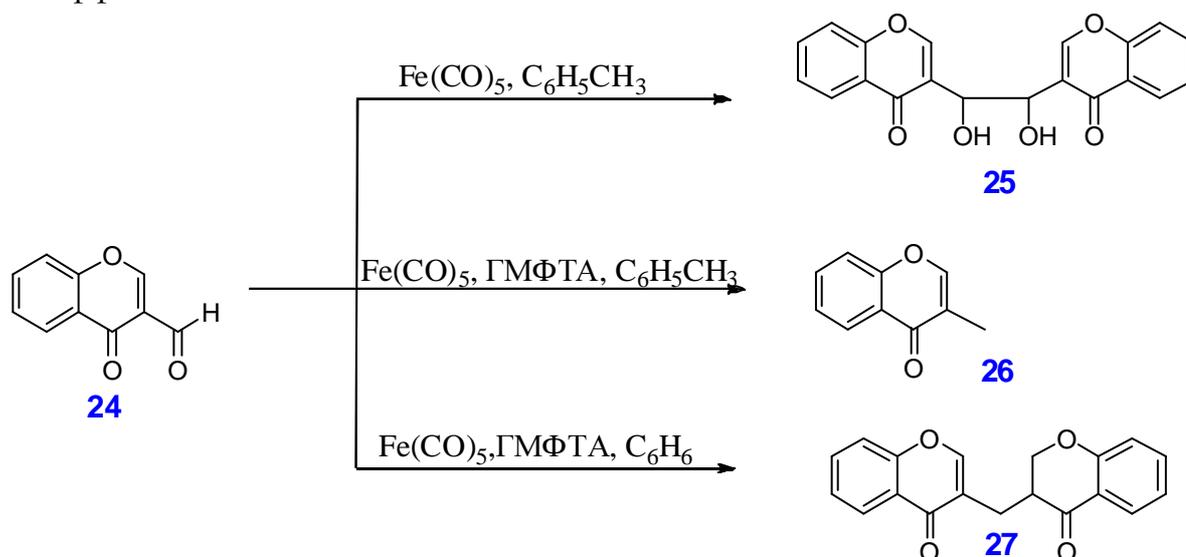


Схема 12.

При этом кроме небольших (10 – 20%) количеств ожидаемых веществ, – диола **25** и продукта восстановления исходного 3-формилхромена **24** (3-метил-4H-хромен-4-она **26**), в качестве одного из основных продуктов восстановления образуется 3-[(4-оксохромен-3-ил)-метил]-4H-хромен-4-он **27** (схема 12, рисунок 2), строение которого установлено и подтверждено методами ЯМР ^1H , ИК, масс-спектрологии и рентгеноструктурного анализа.

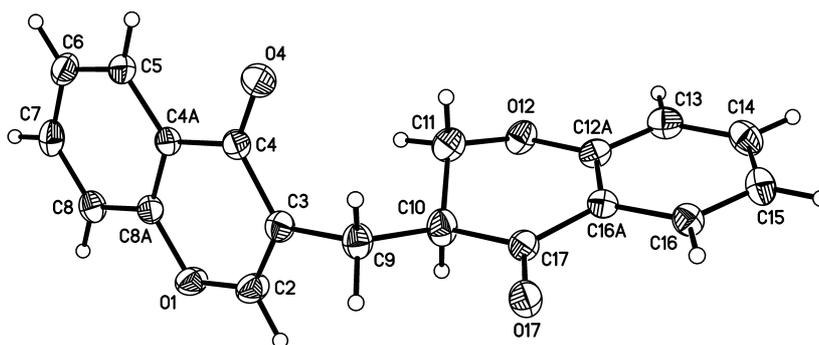
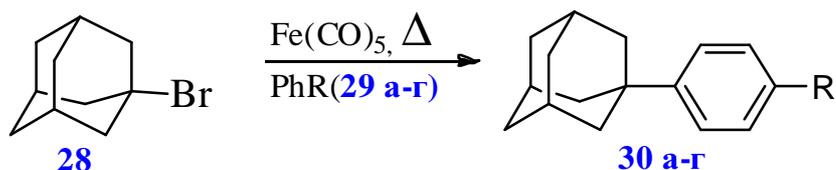


Рисунок 2. Молекулярная структура соединения (27).

4. Алкилирование ароматических соединений

Попытка ввести в реакцию Зайцева–Барбье с бензальдегидами объемный 1-бромадамантан **28** дает отрицательный результат, но зато при этом происходит исчерпывающее алкилирование растворителя (бензола), обычно инертного в этих условиях, с образованием 1-фениладамантана **30а**. Алкилирование целого ряда типичных ароматических соединений в аналогичных условиях дало продукты **30а-г** с хорошими выходами (схема 13, таблица 4).



R = H (**29а**, **30а**), Me (**29б**, **30б**), Cl (**29в**, **30в**), Br (**29г**, **30г**)

Схема 13.

В связи с большим объемом адамантильного фрагмента предпочтительно образуются *para*-изомеры **30а-г**. Нитробензол и дихлорбензол в аналогичных условиях не алкилируются.

Таблица 4. Выходы продуктов алкилирования ароматических соединений **29а-г** 1-бромадамантаном **28**.

| Ароматические соединения | Выход продукта (%) |
|--|--------------------|
| C_6H_6 29а | 30а (92) |
| $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ 29б | 30б (95) |
| ClC_6H_5 29в | 30в (62) |
| BrC_6H_5 29г | 30г (64) |

Таким образом, впервые установлена способность $\text{Fe}(\text{CO})_5$ выступать в качестве инициатора алкилирования ароматических соединений 1-бромадамантаном **28** по Фриделю–Крафтсу.

Без инициатора данные реакции не идут, однако выход соединений **30а-г** практически не снижается при уменьшении количества $\text{Fe}(\text{CO})_5$ до 0.5 моль на 1 моль 1-бромадамантана (против обычно принятого в описанных выше реакциях количества $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в 2 моля на 1 моль одного из исходных веществ).

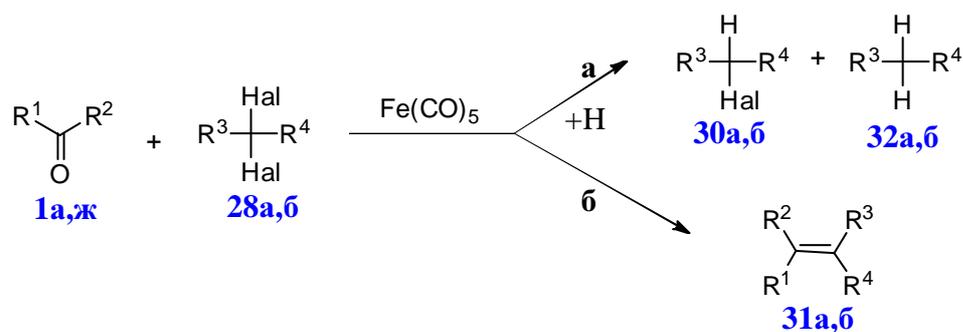
5. Восстановление эфиров α -галогенкарбоновых кислот

Таблица 5. Реакция диброммалонового **2г** и дихлорацетоуксусного **2д** эфиров с карбонильными соединениями **1а, ж** и водой.

| № | Исходные вещества ¹ | | | | Продукты реакции (выход,%) | | |
|----|--------------------------------|----------------------|--|--------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|
| | эфир | H_2O | $\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{R}^2$ | $\text{Fe}(\text{CO})_5$ | аддукт | 31а,б | 32а,б |
| 1 | | 5 | — | 2 | — | — | 32а (89) |
| 2 | | 2,5 | — | 0,7 | — | — | 32а (14) |
| 3 | 2г | — | — | 2 | — | 31а (32) | 32а (25) |
| 4 | | — | 1а | 2 | 4к (28) | — | 32а (8) |
| 5 | | — | 1ж | 2 | 4л (30) | — | 32а (43) |
| 6 | | 5 | — | 2 | — | 31б (65) | — |
| 7 | | — | — | 2 | — | 31б (31) | — |
| 8 | | 5 | — | 1 | — | 31б (64) | — |
| 9 | 2д | 5 | — | 0,7 | — | 31б (40) | — |
| 10 | | 5 + ДМФА 4 | — | 2 | — | 31б (40) | 32б (16) |
| 11 | | — | 1а | 2 | — | 31б (70) | — |
| 12 | | — | 1ж | 2 | — | 31б (75) | — |

¹Количество H_2O , ДМФА и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ указано в ммоль на 1 ммоль эфира. Молярное соотношение эфира и карбонильного соединения 1 : 1.

При исследовании взаимодействия диброммалонового **2г** и дихлорацетоуксусного **2д** эфиров в присутствии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с водой, метилбутилкетонем **1ж** и бензальдегидом **1а** (т.е. с соединениями, существенно различающимся по протондонорным свойствам) наблюдались две основные реакции, – восстановление с заменой одного или двух атомов галогена водородом (схема 14, а) и, в присутствии карбонильных соединений, присоединение по типу реакции Реформатского (схема 14, б). Преимущественное протекание одного из этих процессов зависит от условий реакции, природы и соотношения реагентов (таблица 5). Восстановление идет наиболее эффективно в присутствии доноров протонов (вода, метилбутилкетон **1ж**) и в значительно меньшей степени – в реакции с бензальдегидом **1а**.



$\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ (**1a**, **4к**); $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_4\text{H}_9$ (**1ж**, **4л**); $\text{Hal} = \text{Br}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{COOEt}$ (**2г**, **31a**, **4к**, **л**, **32a**); $\text{Hal} = \text{Cl}$, $\text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{COOEt}$ (**2д**, **31б**, **32б**).

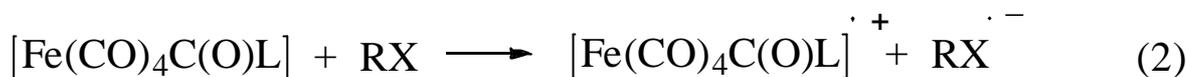
Схема 14.

Таким образом, Fe(CO)_5 может быть также использован для селективного восстановления дигалогенэфиров до моногалогенэфиров и негалогенированных эфиров.

Механизм промотирования системой Fe(CO)_5 – основание Льюиса

Ключом к пониманию промотирования системой Fe(CO)_5 – основание Льюиса ($\text{L} = \text{ДМФА}$, ГМФТА и др.) радикальных реакций присоединения, димеризации и восстановления хлорзамещённых соединений является, на наш взгляд, окислительно-восстановительная схема превращений, предложенная Ю.А.Белюсовым⁴ (схема 15). Она включает стадию активирующего комплексообразования (уравнение 1) с последующим одноэлектронным переносом с активированного донором электронов карбонильного комплекса на молекулу галогеналкана (уравнение 2).

Образовавшийся анион-радикал $\text{RX}^{\bullet -}$ распадается на R^{\bullet} (уравнение 3), который далее участвует (например, в нашем случае) в радикальном процессе димеризации или восстановления, и галогенид-ион X^- .



L – основание Льюиса, X – галоген

Схема 15.

⁴ Ю. А. Белоусов. Радикальная химия карбониллов железа. // *Успехи химии*, 2007, 76, 46-65.

Промежуточные частицы одноэлектронного редокс-процесса – алкильные радикалы были идентифицированы с помощью метода спиновых ловушек Р.Г.Гасановым⁵. Действительно, в присутствии карбонильных соединений конечными продуктами процесса являются не только продукты присоединения галогеналканов по двойной связи, но и продукты димеризации, что также служит доводом в пользу генерирования радикала. При наличии доноров водорода (вода) происходит присоединение водорода к радикалу $R\cdot$, образовавшемуся при распаде анион-радикала $RX^{\cdot-}$, в результате чего соединения, содержащие дихлорметильную группу, восстанавливаются в монохлорпроизводные.

Таким образом, изученные в нашем исследовании процессы не являются уникальными для системы $Fe(CO)_5$ – основание Льюиса: варьируя субстраты, можно осуществить продуктивный поиск и других органических радикальных реакций, промотируемых данной системой.

Выводы

1) Показана возможность использования $Fe(CO)_5$ в качестве эффективного промотора в разнообразных реакциях образования связи С–С. Метод отличается простотой проведения реакций и препаративные выходы целевых продуктов при достаточно высокой селективности процесса.

2) Применение $Fe(CO)_5$ позволяет успешно проводить в гомогенных аэробных условиях реакции карбонильных соединений с галогензамещенными нитрилами или эфирами карбоновых кислот (реакции типа Реформатского). При этом наилучшие результаты получены для полифторированных карбонильных соединений.

3) Осуществлена реакция типа Зайцева-Барбье с участием $Fe(CO)_5$ между ароматическими альдегидами и алкил/аллилгалогенидами, включая как реакционноспособный бромформ, так и малоактивные бензилгалогениды.

4) Впервые установлена способность $Fe(CO)_5$ выступать в качестве инициатора алкилирования ароматических соединений по Фриделю–Крафтсу 1-бромадамантаном.

5) Разработан новый эффективный метод диастереоселективного синтеза *D,L*- гидробензоинов из бензальдегидов в восстановительной системе с участием $Fe(CO)_5$.

⁵ Р. Г. Гасанов, Л.В. Иванова, Р. Х. Фрейдлинка, *Известия АН СССР. Сер. хим.*, 1983, 1045–1053.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи

1. А.Б. Терентьев, Т.Т. Васильева, Н.А. Кузьмина, Н.Е. Мысова, О.В. Чаховская. Присоединение эфиров галогенкарбоновых кислот к *para*-замещенным бензальдегидам, промотируемое пентакарбонилем железа. // ЖОрХ, 2001, 37(9), 1341–1344.
2. Т.Т. Васильева, Н.Е. Мысова, О.В. Чаховская, А.Б. Терентьев. Присоединение алкилгалогенидов к альдегидам по типу реакции Барбье, промотируемое пентакарбонилем железа. // ЖОрХ, 2002. 38 (7), 1056–1059.
3. Т.Т. Васильева, Н.А. Кузьмина, О.В. Чаховская, Н.Е. Мысова, А.Б. Терентьев. Присоединение нитрилов α -галогензамещённых карбоновых кислот к альдегидам и кетонам в присутствии пентакарбонила железа. // ЖОрХ. 2004, 40 (2), 199–203.
4. А.Б. Терентьев, Т.Т. Васильева, Н.Е. Мысова, О.В. Чаховская. Реакции диброммалонового и дихлорацетоуксусного эфиров с водой и карбонильными соединениями (альдегидами и кетонами) в присутствии пентакарбонила железа. // ЖОрХ, 2004, 40(7), 965–967.
5. А.Б. Терентьев, Т.Т. Васильева, Н.А. Кузьмина, О.В. Чаховская, Н.Е. Мысова, К.А. Кочетков. Присоединение эфиров галогензамещённых карбоновых кислот и галогензамещённых углеводородов к пентафторбензальдегиду под действием пентакарбонила железа. // ЖОрХ, 2005, 41(11), 1649–1652.
6. А.Б. Терентьев, Т.Т. Васильева, О.В. Чаховская, Н.Е. Мысова, К.А. Кочетков. Диастереоселективный синтез пинаколов из ароматических альдегидов в присутствии системы пентакарбонил железа гексаметилфосфотриамид. Двойственная реакционная способность пентафторбензальдегида. // ЖОрХ, 2007. 43 (4), 521–524.
7. A.B. Terent'ev, T.T. Vasil'eva, O.V. Chahovskaya, N.E. Mysova, H.H. Hambardzumyan, K.A. Kochetkov. Pentafluorophenyl carbonyl compounds in the Reformatsky-type reactions promoted with Fe(CO)₅-based metal complex systems. // Journal of Fluorine Chemistry, 2008, 129(8), 669–673.
8. А.Б. Терентьев, Т.Т. Васильева, А.А. Амбарцумян, О.В. Чаховская, Н.Е. Мысова, К.А. Кочетков. Присоединение бензилбромида к пентафторбензальдегиду по реакции Зайцева-Барбье, промотируемое комплексными системами на основе пентакарбонила железа. // ЖОрХ, 2009, 45(8), 1192–1195.
9. А.А. Амбарцумян, Т.Т. Васильева, О.В. Чаховская, Н.Е. Мысова, В.А. Тускаев, В.Н. Хрусталеv, К.А. Кочетков. Превращения 3-формилхромона под действием Fe(CO)₅. // ЖОрХ, 2012, 48 (3), 450–454.

10. А.А. Амбарцумян, Т.Т. Васильева, О.В. Чаховская, Н.Е. Мысова, К.А. Кочетков. Пентакарбонил железа – эффективный промотор алкилирования ароматических соединений 1- бромадамантаном. // ЖОрХ, 2014, 50 (5), 762–764.

Тезисы докладов

1. А.В. Terentiev, Т.Т. Vasilieva, N.A. Kuzmina, N.E. Mysova, O.V. Chahovskaya. «Barbier-type reactions of allyl- and alkylhalogenides with aldehydes, promoted by iron pentacarbonyl». // СЕОЕС' 2001, St. Petersburg, April 2001, Thesis, pp. 59–61.

2. А.В. Terentiev, Т.Т. Vasilieva, N.A. Kuzmina, N.E. Mysova, O.V. Chahovskaya. «The new approach to Reformatsky and Barbier type reactions, using Fe(CO)₅ as homogenous promotor». // СЕОЕС' 2004, Jyväskylä, Finland, June 2004, Thesis, pp. 98–100.

3. А.Б. Терентьев, Т.Т. Васильева, О.В. Чаховская, Н.Е. Мысова, К.А. Кочетков. «Пентафторбензальдегид в реакциях, промотируемых металлокомплексными системами на основе пентакарбонила железа». // 7-я Всероссийская конференция «Химия Фтора», ИНЭОС РАН, Москва, июнь 2006, тезисы Р 82.

4. А.А. Амбарцумян, Т.Т. Васильева, К.А. Кочетков, Н.Е. Мысова, О.В. Чаховская, М.А. Галкина. «Новый метод получения полифторированных спиртов» // Всероссийская конференция «Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений», ИНЭОС РАН, Москва, 2009, тезисы, с.37.

5. К.А. Кочетков, Т.Т. Васильева, О.В. Чаховская, Н.Е. Мысова, А.А. Амбарцумян, «Пентафторфенильные карбонильные соединения в реакциях типа Реформатского, промотируемых металлокомплексными системами на основе пентакарбонила железа» // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Санкт-Петербург, июнь 2009, тезисы, с.526–527.

6. А.А. Амбарцумян В.А. Тускаев, Т.Т. Васильева, О.В. Чаховская, Н.Е. Мысова, Н.Н. Томашевская, В.Н. Хрусталев, «Необычное превращение 3-формилхромона под действием Fe(CO)₅» // Международный симпозиум «Advanced science in Organic Chemistry», Казань, 2010, тезисы, с.5–6.

7. К.А. Kochetkov, А.В. Terent'ev, Т.Т. Vasil'eva, Н.Н. Hambardzumyan, O.V. Chahovskaya, N.E. Mysova, Н.Н. Tomashevskaya, «Iron Pentacarbonyl for Organic Synthesis – Reagent, Solvent, Catalyst and Promoter». // International Conference “Topical Problems of Organometallic and Coordination Chemistry” Nishnii Novgorod, Sept. 2010, Thesis, O12.

8. Н.Е. Мысова, А.Э Сайфутярова., А.А. Амбарцумян, Т.Т. Васильева, К.А. Кочетков. «Пентакарбонил железа в реакциях образования связи С—С. Алкилирование ароматических соединений» // Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2016». Санкт-Петербург (пос. Репино), июль 2016, тезисы, с. 787.