

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

ДОКЛАД ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

**НОВЫЕ ХИРАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ФИКСАЦИИ CO₂
В ЦИКЛИЧЕСКИЕ КАРБОНАТЫ**

1.4.3. – Органическая химия

1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

Автор: Емельянов Михаил Алексеевич
Научные руководители: д.х.н. Малеев Виктор Иванович
к.х.н. Ларионов Владимир Анатольевич

Москва 2023

В современном мире остро стоит проблема утилизации парникового газа – CO₂, являющейся причиной глобального потепления. Существуют промышленные способы его утилизации: производство муравьиной кислоты, удобрений, восстановление до угарного газа и т.д.

Так как CO₂ является C1 строительным блоком для синтеза высокомаржинальных молекул, поэтому был предложен следующий способ утилизации CO₂, это его химическое связывание. Наиболее перспективным и зеленым методом утилизации считается циклоприсоединение CO₂ к эпоксидам, так как в ходе реакции образуются коммерчески важные циклические карбонаты, которые нашли свое применение в таких отраслях как лакокрасочная промышленность, парфюмерия, производство аккумуляторов, литий-ионных батарей, компакт дисков, получение полимеров и т.д. Но самое главное их применение – это использование в качестве зеленых растворителей, оказывающих нейтральное влияние на окружающую среду.

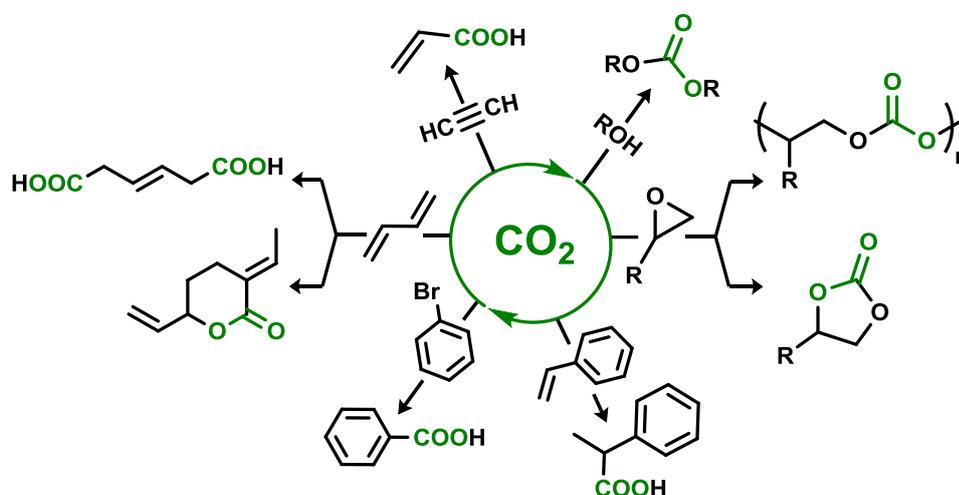


Рисунок 1.

В настоящее время, для проведения данной реакции разработано большое количество каталитических систем на основе как комплексов переходных металлов, так и органокатализаторов. Но все они имеют ряд существенных недостатков: во-первых, необходимо использование нуклеофильного агента в качестве со-катализатора для раскрытия оксиранового кольца; и во-вторых, зачастую реакции протекают лишь при высоких давлениях углекислого газа и/или высокой температуре. Недавно в нашей лаборатории были впервые получены октаэдрические хиральные положительно заряженные стереохимически инертные комплексы Co(III). Применительно к этой реакции их можно классифицировать как бифункциональные органокатализаторы, так как каталитическим центром являются координированные с ионом металла аминогруппы, выступающие в качестве доноров водородных связей, и йодид-аниона на внешней сфере, выступающий в качестве нуклеофильного агента. Данный комплекс ранее был протестирован в реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам, где выходы циклических карбонатов достигали 85%, но проведение реакции требовало высокого давления углекислого газа (50 атм.) и повышенной температуры (50 °C).

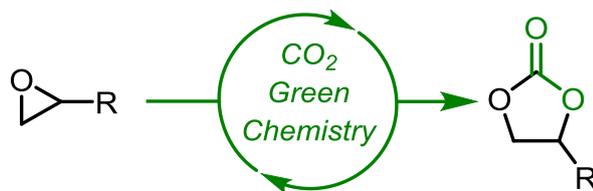


Рисунок 2.

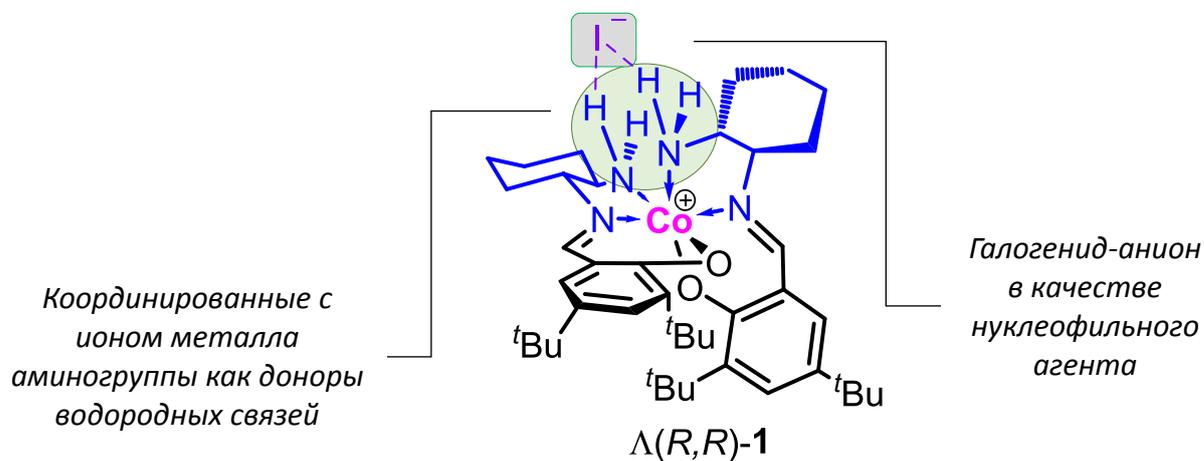


Рисунок 3.

Механизм реакции циклоприсоединения CO_2 к окиси стирола в присутствии представленного бифункционального катализатора выглядит следующим образом: сначала эпоксид координируется со свободными аминогруппами, что способствует его раскрытию в присутствии нуклеофильного агента – йод-аниона. После этого, образующийся алколят атакует координированную с комплексом молекулу углекислого газа, и в результате этого получается целевой циклический карбонат.

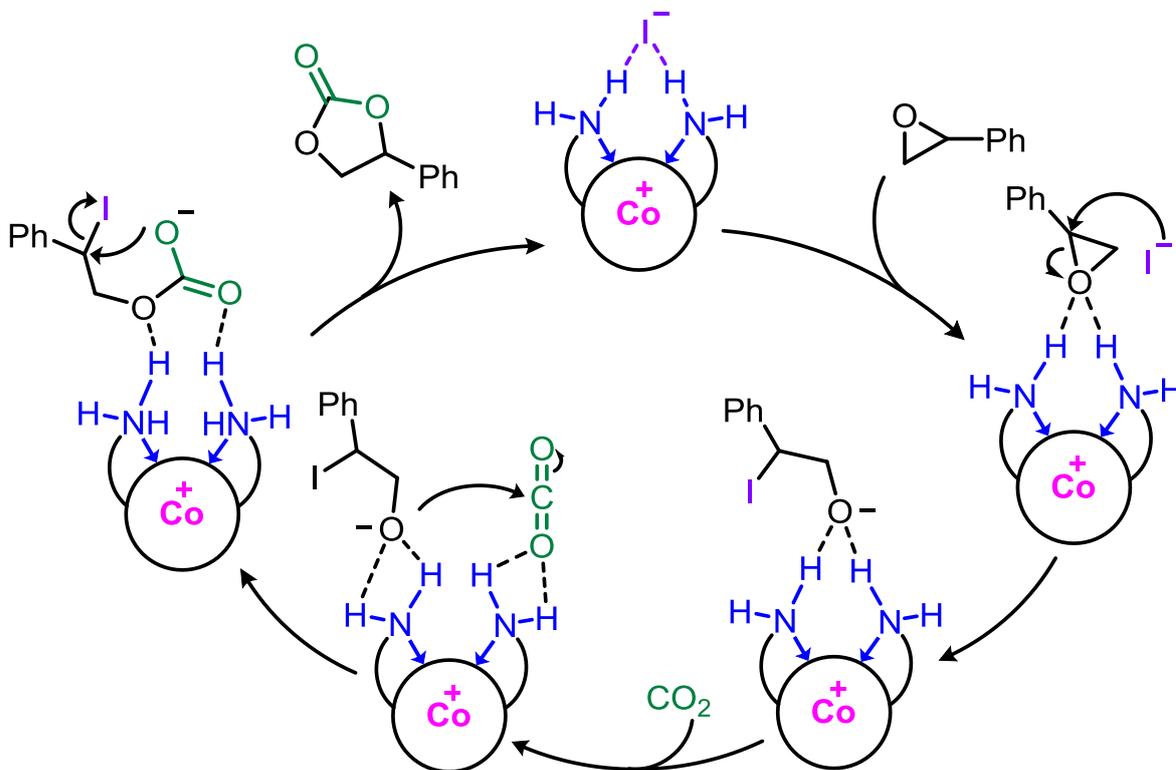


Рисунок 4.

В большинстве случаев, в реакции циклоприсоединения углекислого газа к эпоксидам получаются циклические карбонаты в рацемической форме. Но как известно, больший интерес представляют энантиомерно чистые соединения, т.к. они очень востребованы в фарминдустрии. Получение энантиомерно обогащенных циклических карбонатов возможно в результате реакции кинетического расщепления эпоксидов в присутствии хирального катализатора.

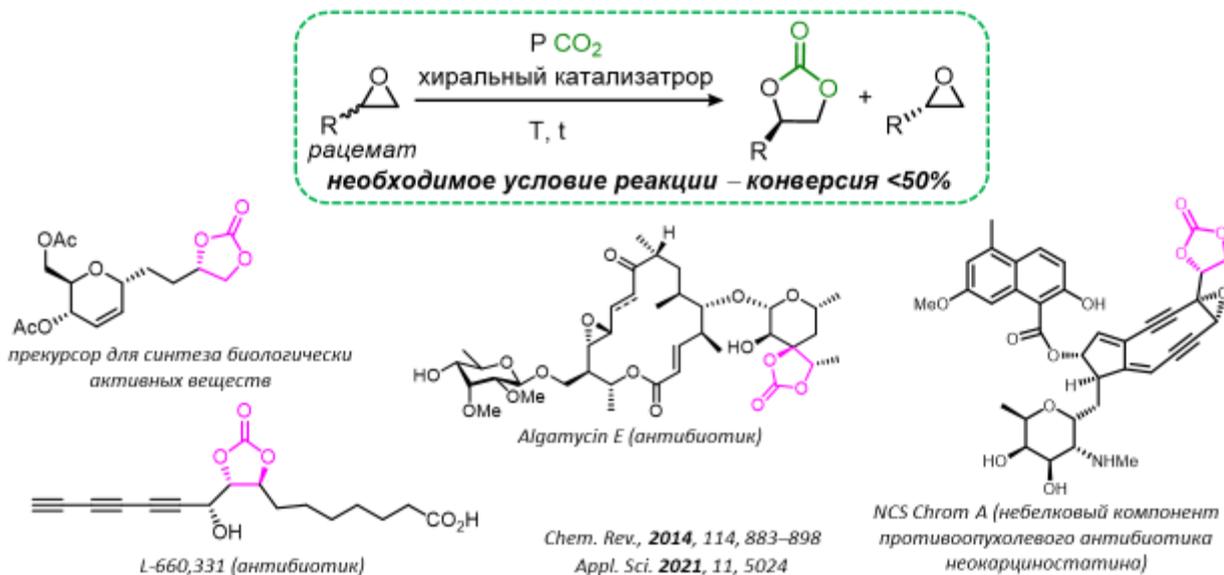


Рисунок 5.

Было показано, что молекулы, содержащие структурный фрагмент хирального циклического карбоната, проявляют как биологическую активность сами, так и являются строительными блоками для синтеза лекарственных препаратов. Помимо этого, в ходе реакции, как правило, один из энантиомеров эпоксида должен оставаться непрореагировавшим, и он также представляет большой интерес для фарминдустрии, являясь универсальным строительным блоком в органическом синтезе.

Поэтому основной целью моего диссертационного исследования является создание каталитической системы для проведения реакции кинетического расщепления эпоксидов под действием CO₂. Но, для решения данной проблемы сначала необходимо создать эффективную каталитическую систему, способную катализировать реакцию циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам, а затем ее модифицировать путем создания стереоцентров.

И так, обо всем по порядку. Сначала мы задались вопросом, как же нам увеличить активность катализатора, чтобы смягчить условия проведения реакции до комнатных? Ответ не заставил себя ждать, конечно же это модификация лигандного окружения. Мы решили заменить хиральный циклогександиамин на его ахиральный и легкодоступный аналог, *o*-фенилендиамин, для которого рK_a сопряженной кислоты на порядок ниже. Таким образом, за счет координации аминогрупп с ионом металла донорность водородных связей при переходе от циклогександиамина к *o*-фенилендиамину должна увеличиться.

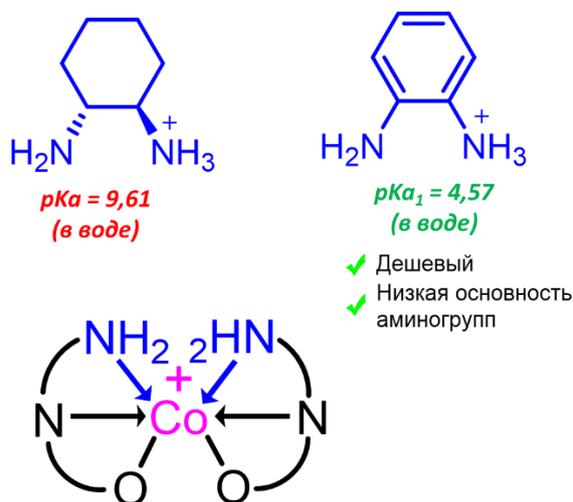


Рисунок 6.

Были синтезированы положительно заряженные комплексы Co(III) из основания Шиффа гидрохлорида *o*-фенилендиамина и 3,5-дитретбутилсалицилового альдегида и соли кобальта. Эти комплексы стереохимически инертны и представляют собой рацемическую смесь, так как обладают хиральностью на металле за счет взаимного расположения двух ахиральных тридентантных несимметричных лигандов.

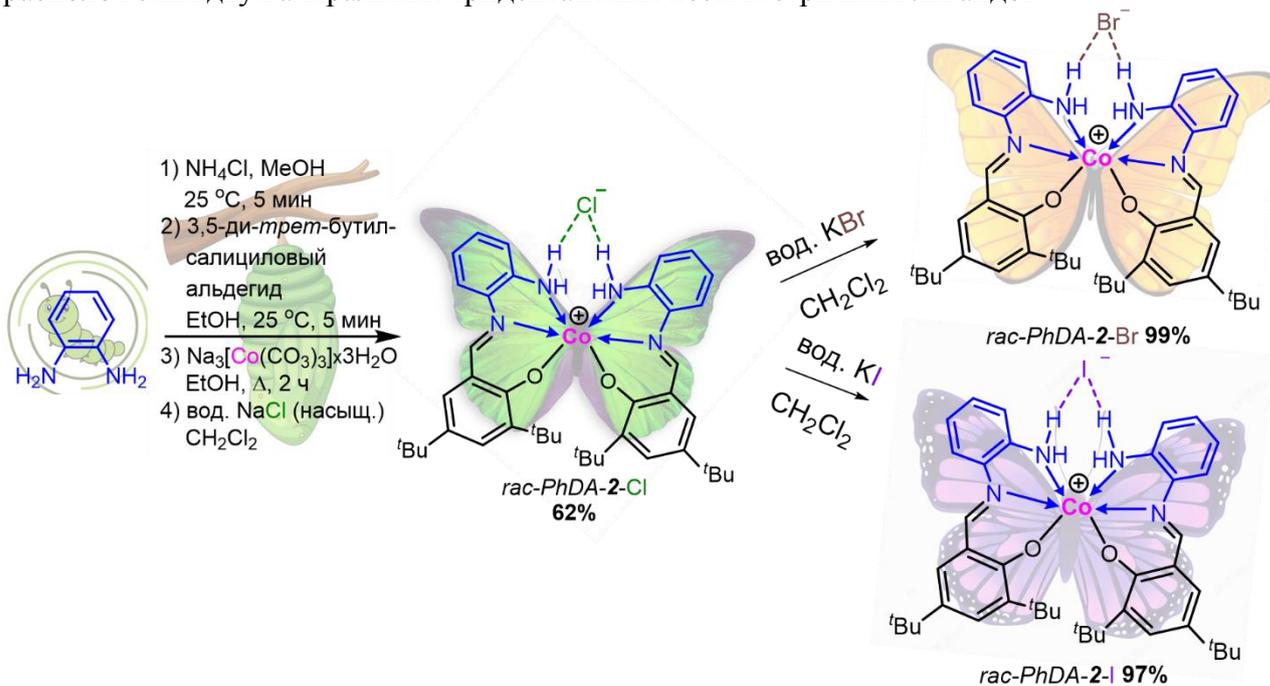


Рисунок 7.

Был сделан рентгеноструктурный анализ комплекса с бромид-анионом. В кристалле присутствуют оба энантиомера: Λ -энантиомер соотносится по вращению вокруг оси c_2 против часовой стрелки, а у Δ -энантиомер – по часовой. Из структуры видно, что координированные аминогруппы образуют водородные связи с бромид-анионом.

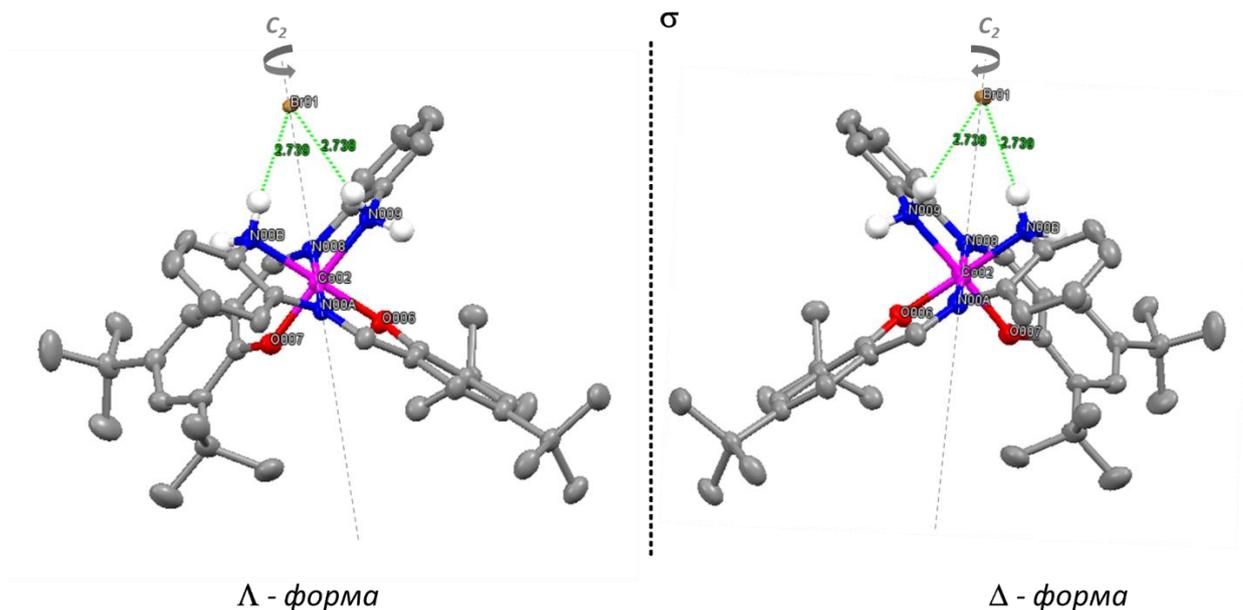
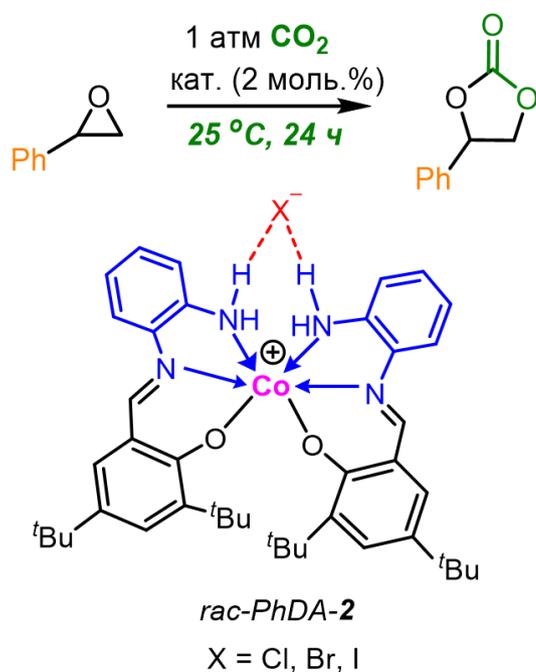


Рисунок 8.

В качестве модельной реакции для тестирования нового катализатора была выбрана реакция раскрытия окиси стирола под действием CO_2 в мягких условиях с загрузкой по катализатору 2 моль.%. Мы начали с изучения влияния противоиона на каталитическую активность комплекса, и как и ожидалось, наиболее эффективным оказался комплекс с йодид-анионом, как более сильным нуклеофилом. Увеличив время реакции до 48 часов нам удалось довести конверсию до 94%.



Сравнение анионов:

rac-PhDA-Cl – traces

rac-PhDA-Br – 13%

rac-PhDA-I – 79%

Время реакции:

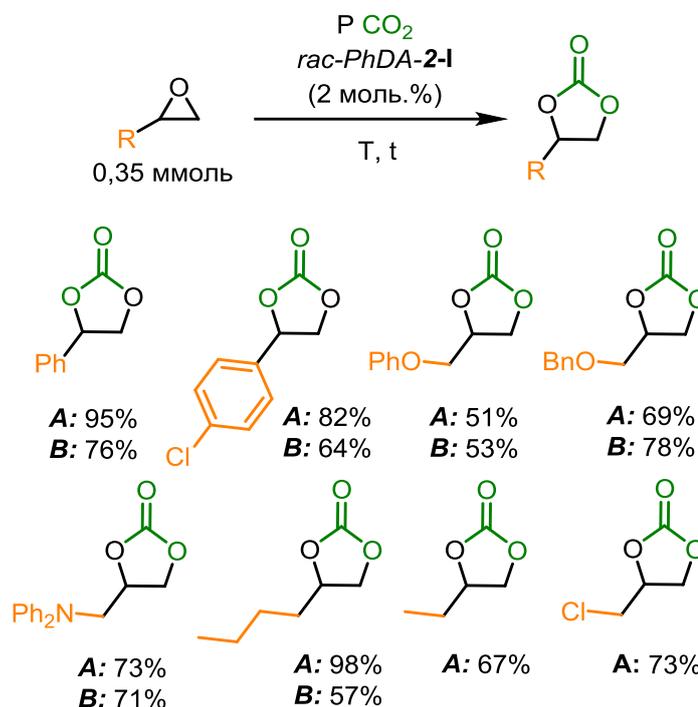
24 ч – 79%

48 ч – 94%

Рисунок 9.

В оптимальных условиях был проведен ряд экспериментов с различными эпоксидами: для нелетучих эпоксидов реакции проводили как при атмосферном давлении углекислого газа, так и при 10 атм (стоит отметить, что изменение давления углекислого

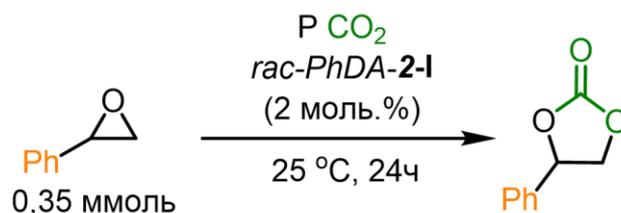
газа оказывает существенное влияние только на выход арилзамещенных циклических карбонатов); для летучих эпоксиدهв реакцию проводили уже при 10 атм. CO₂, т.к. при 1 атм. часть эпоксида улетала и выход значительно понижался, как видно на примере гексен оксида.



Метод А: 10 атм, 20 °С, 24 ч. **Метод В:** 1 атм, 25 °С, 48 ч. Выход по данным ¹Н ЯМР реакционной смеси с использованием внутреннего стандарта (HMDSO)

Рисунок 10.

Эти результаты стали основой решения проверить наш катализатор в условиях, когда содержание CO₂ очень мало и равно соотношению в промышленных отходящих газах: разбавленный воздухом CO₂ (15 об.%). И к нашему удивлению, новая каталитическая система оказалась настолько активной, что способна катализировать реакцию даже при атмосферном давлении такой смеси. А при повышении давления до 20 атм (~4 экв CO₂) выход целевого карбоната был выше 90%, а это означает, что данный комплекс пригоден для фиксации CO₂ даже из промышленных выбросов.



Эксперимент с разбавленным CO₂ (15%) при 25 °C и 24 ч:

1 атм – конв. 16%, выход 13%

20 атм – конв. 95%, выход 92%

Рисунок 11.

И так, подводя промежуточные итоги, мы получили новый катализатор с хиральностью на металле, обладающий более высокой каталитической активностью в реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам по сравнению со своим диастереомерным предшественником, что позволило проводить данную реакцию в максимально мягких условиях: 0.1 атм. и 25 °C.

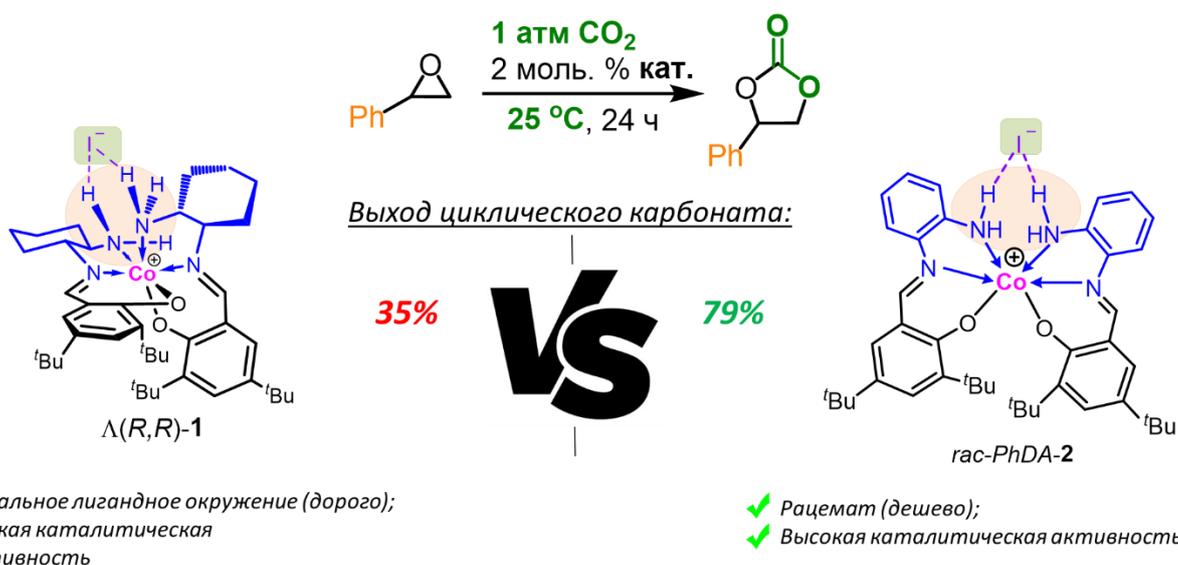


Рисунок 12.

В качестве промежуточного итога – эффективность каталитической системы на основе комплекса Co(III) нам удалось увеличить путем замены хирального (1*R*,2*R*)-1,2-циклогександиамина на ахиральный о-фенилендиамин.

Следующая задача – увеличение стереодифференцирующей способности данного типа комплексов. И для её решения мы продолжили модифицирование лигандного окружения. Для синтеза нового комплекса было решено использовать хиральный дифенилэтилендиамин, где, кроме 2-х асимметрических центров, присутствуют ещё и фенильные кольца для дополнительной стерической загрузки. В ходе синтеза мы впервые выделили оба диастереомера для такого рода комплексов. Диастереомеры

возникают за счет того, что в данных комплексах имеется хиральность не только в лигандах, но и на металле. Как известно из литературы, у диастереомеров спектры ЯМР отличаются, и на слайде вы можете видеть ярко выраженные отличия в положении и мультиплетности характерных сигналов, двух диастереомеров.

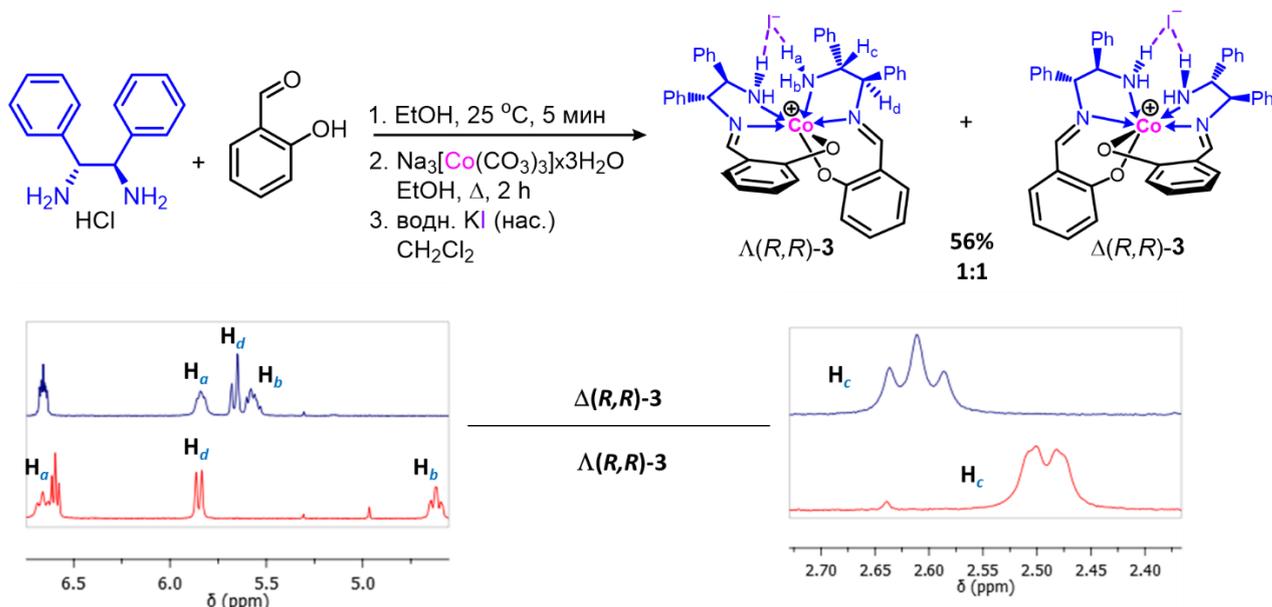


Рисунок 13.

Но, прежде чем перейти к реакции кинетического расщепления, для начала мы решили проверить на сколько полученные комплексы активны в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам. В качестве модельной реакции для тестирования нового катализатора как бифункционального донора водородных связей была выбрана реакция раскрытия окиси стирола под действием CO_2 в предельно мягких условиях. Было показано, что лямбда-диастереомер нового катализатора в 2 раза активнее катализатора **1** на основе циклогександиамина и сопоставим по активности с рацемическим комплексом **2**. Нужно отметить, что 2-ой диастереомер (дельта) оказался неактивным в стандартных условиях, но катализирует реакцию при повышении температуры и давления углекислого газа.

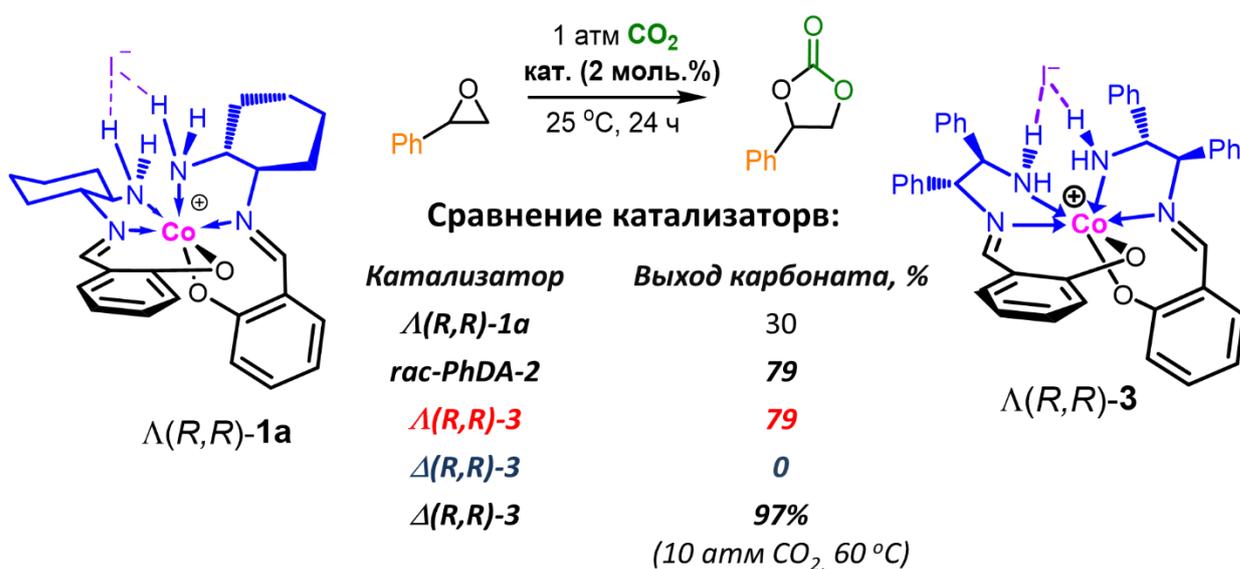
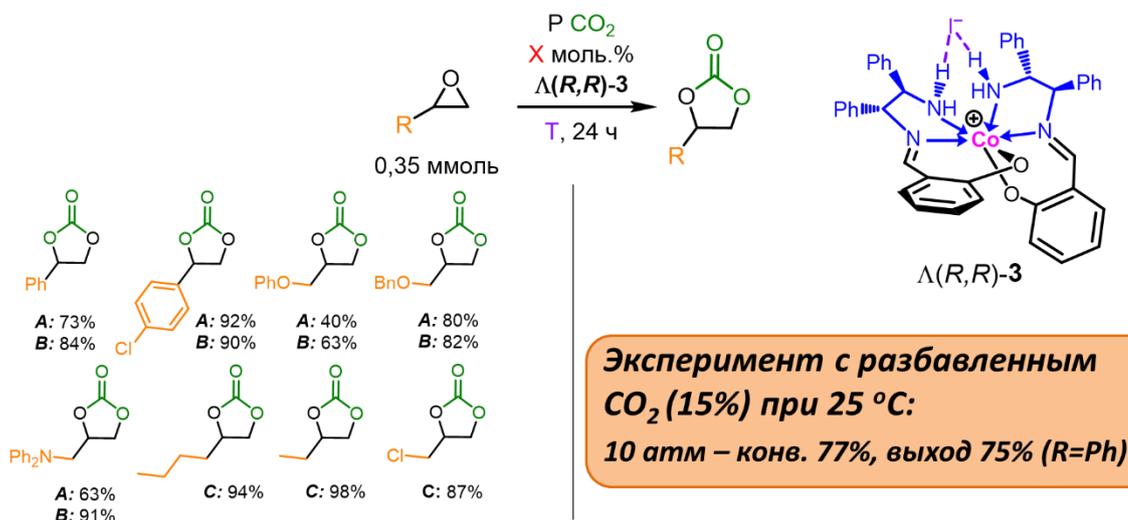


Рисунок 14

Далее была проведена оценка эффективности новой каталитической системы по отношению к другим эпоксидам. При проведении реакции в оптимальных условиях для большинства эпоксидов наблюдались высокие выходы целевого продукта, а для летучих эпоксидов реакцию по-прежнему проводили при 10 атм. CO₂.

Данный катализатор также был протестирован в реакции с разбавленным воздухом CO₂. При давлении такой смеси 10 атм. выход целевого продукта составил 75%.



Метод А: 3 моль.%, 1 атм., 25 °C. **Метод В:** 2 моль.%, 1 атм., 40 °C. **Метод С:** 2 моль.%, 10 атм., 25 °C. Выход по данным ¹H ЯМР реакционной смеси с использованием внутреннего стандарта (HMDSO)

Рисунок 15.

Ранее считалось, что атака нуклеофила происходит по СН₂-группе оксиранового цикла. Но на момент начала работы появились литературные данные, в которых было показано, что региоселективность внедрения CO₂ зависит от природы заместителя в эпоксице: для арилзамещенных эпоксидов атака нуклеофила происходит по СН-группе, а для алкил замещенных эпоксидов по СН₂-группе. Таким образом на региоселективность атаки нуклеофила влияет частичный положительный заряд на атомах углерода, где он больше – по тому атому углерода будет происходить S_N2 атака нуклеофила. По этой причине мы решили выяснить, каким образом работает наша каталитическая система. Было обнаружено, что для арил-замещенных эпоксидов йодид анион сначала атакует эпоксид по альфа-атому углерода образуя бета-алкоголят, а в случае алкил-замещенных эпоксидов, наоборот, атака нуклеофила приводит к образованию альфа-алкоголята. Таким образом, для оксиранов с разными типами заместителей наблюдается разная региоселективность встраивания молекулы CO₂. Эти данные согласуются с недавно описанными в литературе.

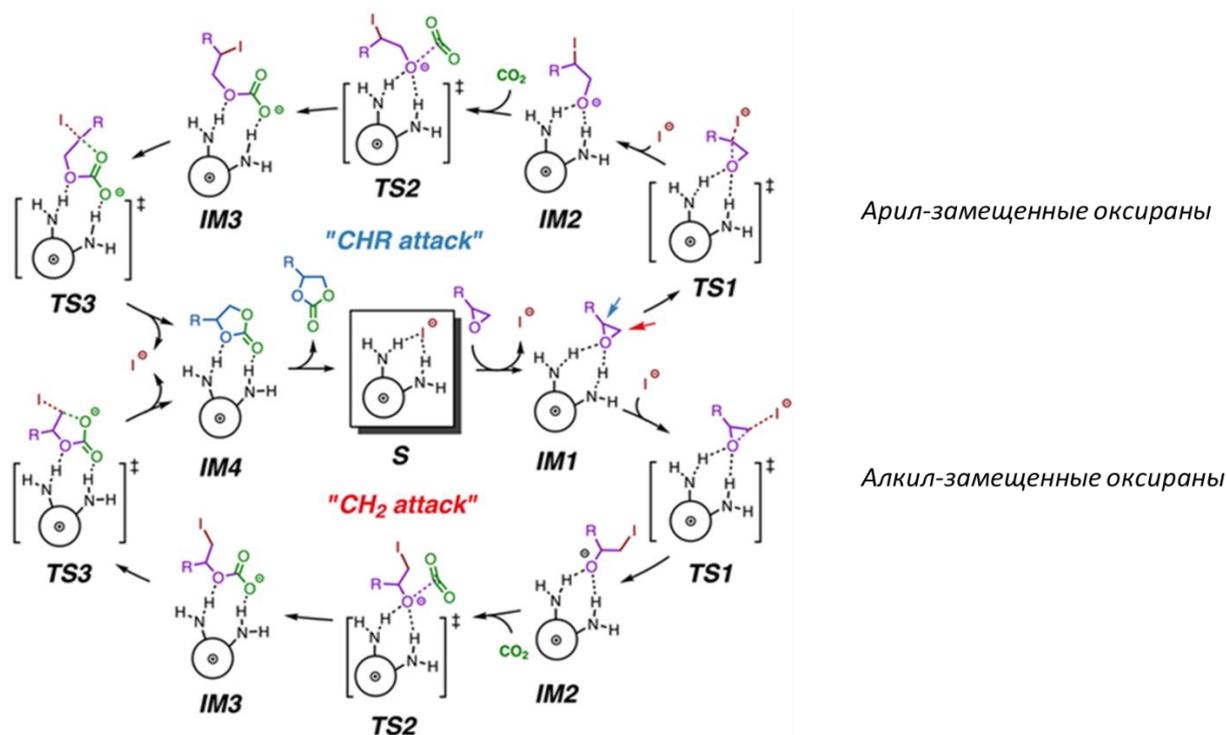


Рисунок 16.

Затем, мы перешли к оценке эффективности лямбда-комплекса, как более активного, для проведения реакции кинетического расщепления моно-замещенных эпоксидов. Стоит обратить внимание на то, что региоселективность встраивания молекулы углекислого газа для первых двух и остальных субстратов отличается, в то время как наилучшие показатели были достигнуты с бикоординирующимися алкилзамещенными эпоксидами. А самый высокий показатель фактора селективности 1.6, удалось достичь при проведении реакции с дифениламинотилоксираном. Стоит отметить, что ранее, в случае хирального циклогександиаминового комплекса, нам не удалось получить наблюдаемых величин кинетического расщепления.

Необходимо отметить, что наилучшие результаты были достигнуты с бикоординирующимися эпоксидами, тогда как в случае арилзамещенных эпоксидов (например стиролоксида) конечный карбонат образовывался в рацемической форме. Поэтому мы сменили субстрат, сохранив при этом ароматический заместитель при оксирановом кольце: на следующем этапе использовалась окись халкона.

Реакция проводилась при давлении CO_2 20 атм. и температуре 50 °С. Было обнаружено, что наилучшая энантиоселективность и s -фактор удалось достичь при проведении реакции в хлорбензоле. Как было показано ранее, на примере моно-замещенных эпоксидов, один из диастереомеров, а именно дельта-форма, оказался менее эффективным, что мы можем наблюдать и в данной реакции, но самое интересное что в катализе данной реакции обе диастереомерные формы ведут себя как псевдо-энантиомеры, т.е. дают разные энантиомеры продукта в зависимости от конфигурации на металле, а не лигандной сферы. Хотелось отметить, что комплекс на основе циклогександиамина показал гораздо более низкий стереоконтроль.

Хотя по результатам кинетического расщепления для данного класса субстрата s -фактор не превышает 2.8, но это значение является самыми лучшими на сегодняшний день в мировой литературе.

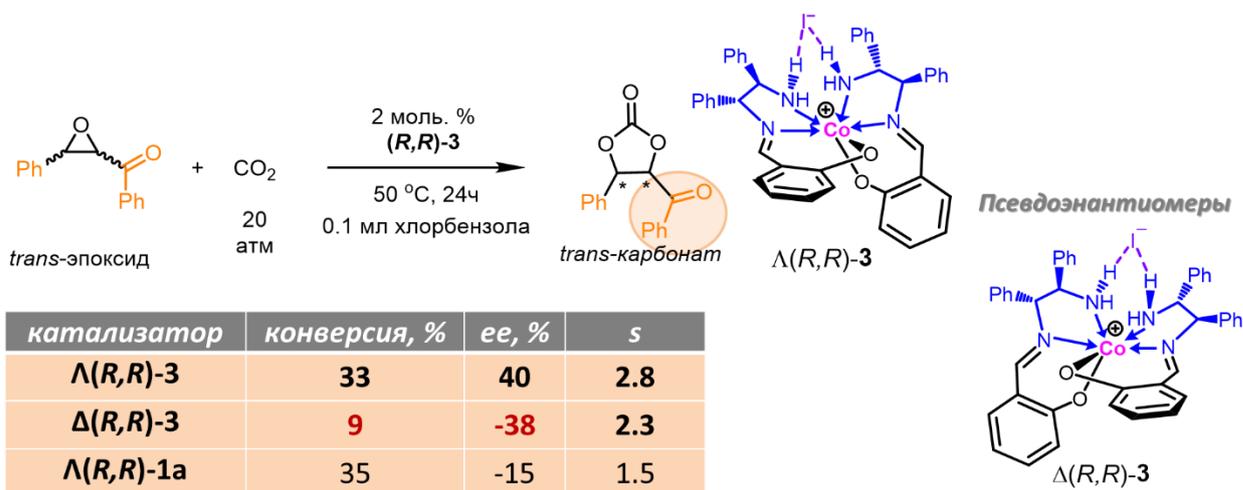


Рисунок 17.

Так как в случае проведения реакции кинетического расщепления эпоксидов в присутствии разработанных в нашей лаборатории октаэдрических комплексов Co(III) нам не удалось достичь существенных показателей энантиоселективности, то мы перешли к созданию новой каталитической системы для проведения данной реакции. В литературе описано мало работ по катализу реакции кинетического расщепления эпоксидов, самые лучшие показатели энантиоселективности для алкилзамещенных эпоксидов, на примере реакции с окисью пропилена, удалось достичь в случае использования саленового комплекса Co(III), а для окиси стирола в случае проведения реакции с биядерным комплексом цинка.

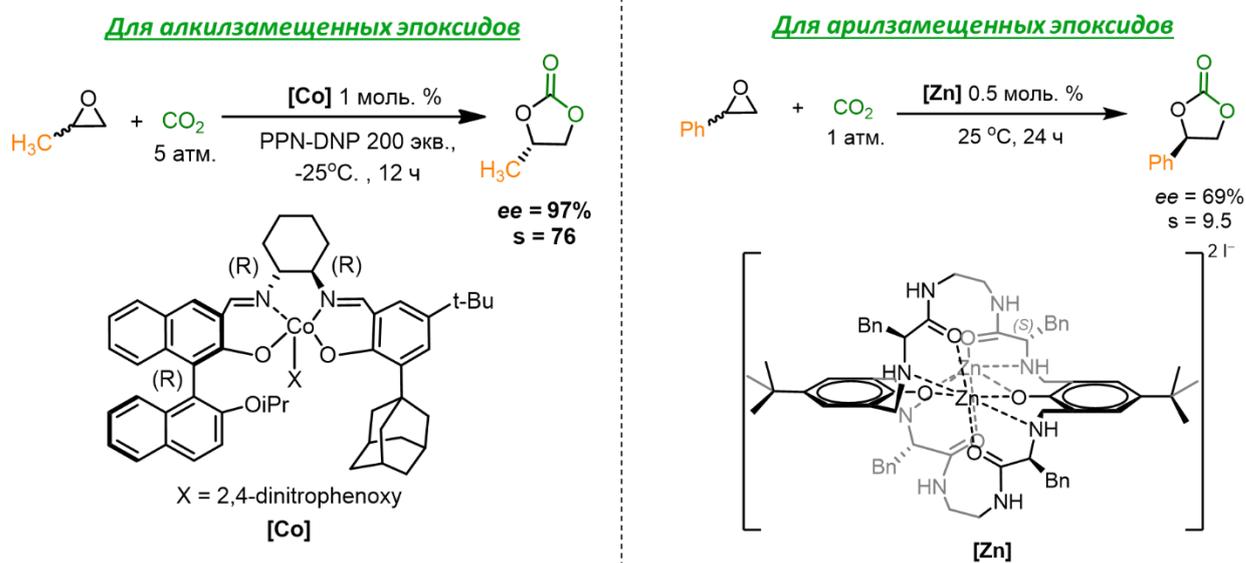


Рисунок 18.

И так, в случае катализа реакции кинетического расщепления эпоксидов разработанными нами комплексами Co(III), как донорами водородных связей нам не удалось достичь существенных показателей энантиоселективности, s-фактор не превышал 3. А из литературных данных известно, что для катализа данной реакции используются, в основном, саленовые комплексы Co(III), как кислоты Льюиса. Основываясь на этом, для создания новой каталитической системы катализа реакции кинетического расщепления

эпоксидов мы решили объединить оба подхода в одном катализаторе, что бы в его структуре была функциональная группа, как способная образовывать водородные связи, но при этом он бы являлся кислотой Льюиса.

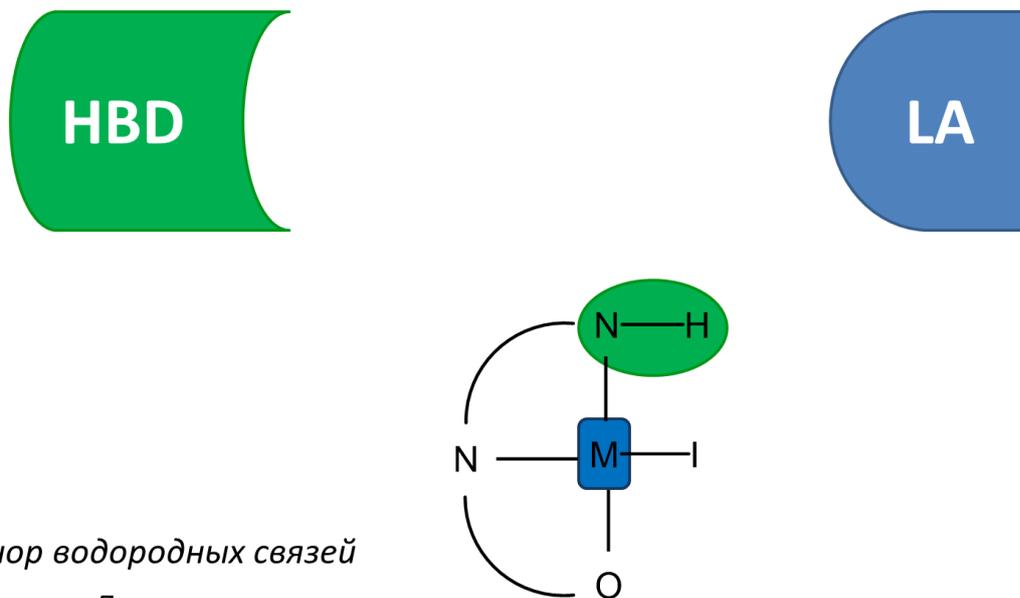
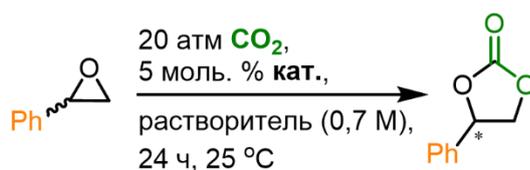
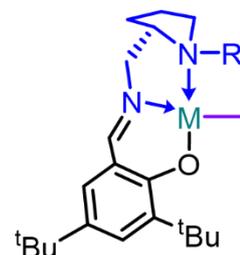


Рисунок 19.

Ранее в нашей лаборатории был изучен ацетатный комплекс меди(II) с хиральным лигандом – основанием Шиффа (*S*)-(2-аминометил)-пирролидина и 3,5-ди-трет-бутил-салицилового альдегида. Данный комплекс показал отличную каталитическую активность и эффективность в реакции Анри – присоединение нитростирола к бензальдегиду. В структуре данного комплекса есть вакантный центр на атоме металла, что делает его кислотой Льюиса, а также координированная аминогруппа пирроллидинового кольца, которая способна к образованию водородных связей. Поэтому в рамках новой концепции мы решили протестировать данный комплекс с йодид анионом (*S*)-**4** в реакции кинетического расщепления окиси стирола. Реакцию проводили при 20 атм. CO₂, за сутки при комнатной температуре в трех разных растворителях. Наилучшие показатели энантиоселективности были достигнуты при проведении реакции в бензоле, *s* = 2. Для повышения эффективности каталитической системы была получены изоструктурные комплексы на основе ионов – Ni²⁺ и Pd²⁺. Комплекс Ni(II) (*R*)-**5** был также протестирован в трех растворителях, наилучшие показатели энантиоселективности были достигнуты при проведении реакции в 1,4-диоксане, конечный продукт образовывался преимущественно (*S*)-формы. В этом растворителе были проведены реакции с другими комплексами. Было показано, что энантиомерный комплекс (*S*)-**5** приводил к образованию конечного продукта, преимущественно (*R*)-конфигурации. В случае проведения реакции с палладиевым комплексом **7** конечный продукт образовывался в следовых количествах. Подтверждение теории о том, что данные комплексы в катализе работают не только как кислоты Льюиса, но и доноры водородных связей служит опыт с комплексом **6**, у которого нет возможности образования водородных связей. Конверсия эпоксида хоть и достигала 5%, но конечный продукт образовывался в виде рацемата.



№	R	Металл	растворитель	Выход, %	ee, %	s
1	H	Cu (S)	бензол	15%	30(R)	2
2	H	Cu (S)	толуол	следы	-	-
3	H	Cu (S)	1,4-диоксан	следы	-	-
4	H	Ni (R)	бензол	10	40(S)	
5	H	Ni (R)	толуол	13	48(S)	
6	H	Ni (R)	1,4-диоксан	8	64(S)	4.8
	H	Ni (S)	1,4-диоксан	8	67(R)	5.2
7	Bn	Ni	1,4-диоксан	5	рац.	-
8	H	Pd	1,4-диоксан	<2%	-	-



(S)-4: R = H, M = Cu
(S)-5 и (R)-5: R = H, M = Ni
(S)-6: R = Bn, M = Ni
(S)-7: R = H, M = Pd

Рисунок 20.

Для дальнейшего увеличения эффективности каталитической системы на основе энантиомерных комплексов **5** реакции проводили с добавлением хиральных добавок. Из большого ряда добавок наилучшие показатели энантиоселективности удалось достичь при проведении реакции с (*S*)-TADDOL, (*S*)-(2-аминометил)-пирролидином, (*S*)-валинолом, обеими формами пролина и его аналогами, (*S*)-Salox. Из экспериментальных данных видно, что на конфигурацию конечного карбоната влияет конфигурация на атоме металла, а не со-лиганда. Но, с другой стороны, со-лиганд может влиять на эффективность каталитической системы в зависимости от конфигурации в комплексе. Бонусом данной каталитической системы является то, что в качестве добавки возможно использование ахиральной молекулы, например, пирокатехина.

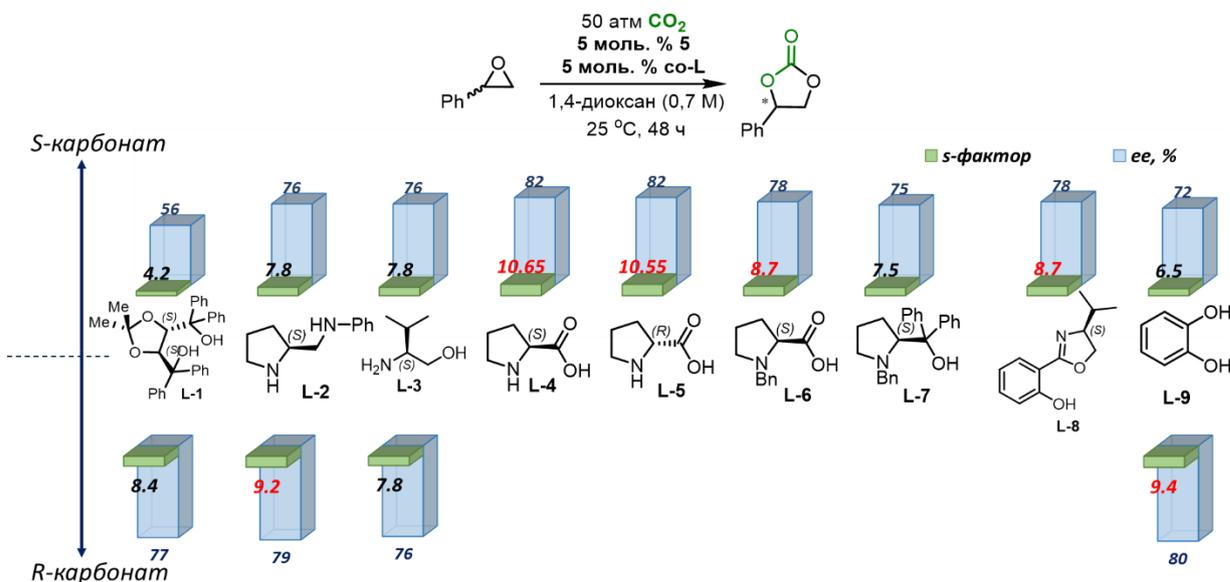


Рисунок 21.

Для подтверждения теории о том, что хиральная добавка выступает именно в качестве со-лиганда, образуя *in situ* новую каталитическую частицу путем координации с атомом металла, был проведен ряд ЯМР экспериментов. Так, на графике представлены

спектры чистых веществ: комплекс, анилинметилпирролидина как со-лиганда, окиси стирола, а также их смесей. В спектре смеси комплекса с со-лигандом наблюдается ярко выраженное уширение пиков, что свидетельствует об образовании новой каталитической частицы. Такое же уширение наблюдается и в смеси комплекс+солиганд+эпоксид, но при этом не наблюдается изменение пиков эпоксида. На основе этих данных нами был предложен вероятный механизм реакции. На первой стадии со-лиганд координируется с атомом металла, что приводит к образованию новой каталитической частицы. Затем йодид анион раскрывает координированный комплекс за счет водородных связей эпоксида. Продукт раскрытия эпоксида атакует молекулу CO₂, что в конечном итоге приводит к образованию циклического карбоната.

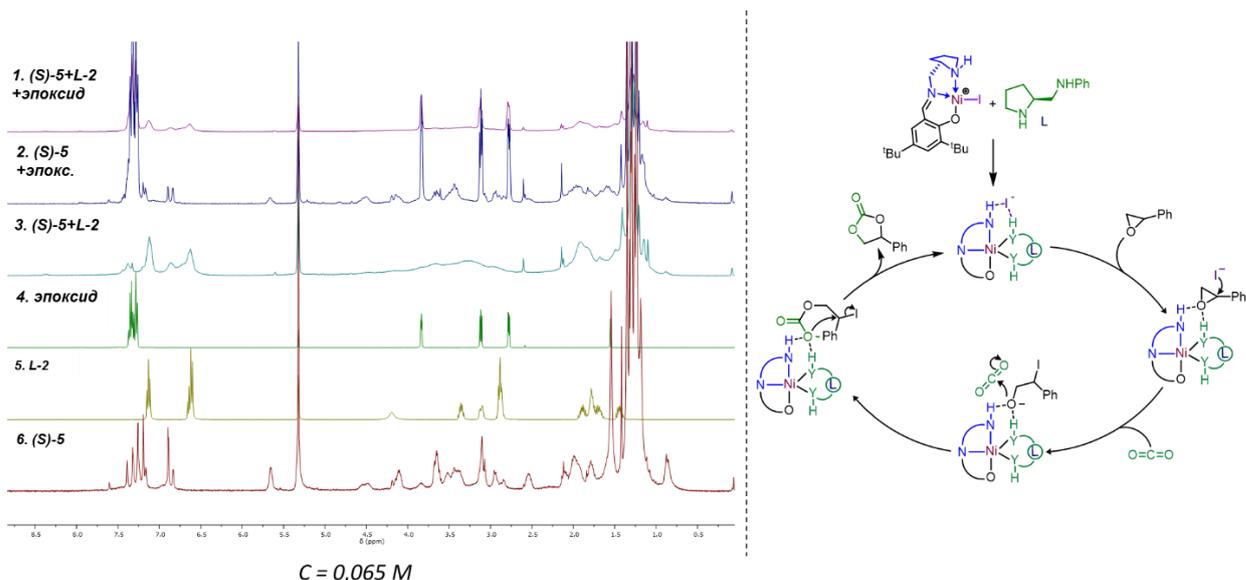


Рисунок 22.

На примере каталитической системы на основе комплекса (S)-5 и солиганда L-2 были проведены реакции с другими эпоксидами, представленными на слайде. Как видно из экспериментальных данных наша новая каталитическая система на основе комплекса никеля 2 селективна по отношению к эпоксидам, так как наилучшие факторы селективности были достигнуты в случае арил-замещенных оксиранов. Это в свою очередь является приятным бонусом, так как судя по литературным данным разработанные другими научными группами каталитические системы наиболее эффективны в реакциях с алкилзамещенными оксиранами и глицидиловыми эфирами. Поэтому в дальнейшем мы планируем расширить ряд арилзамещенных эпоксидов.

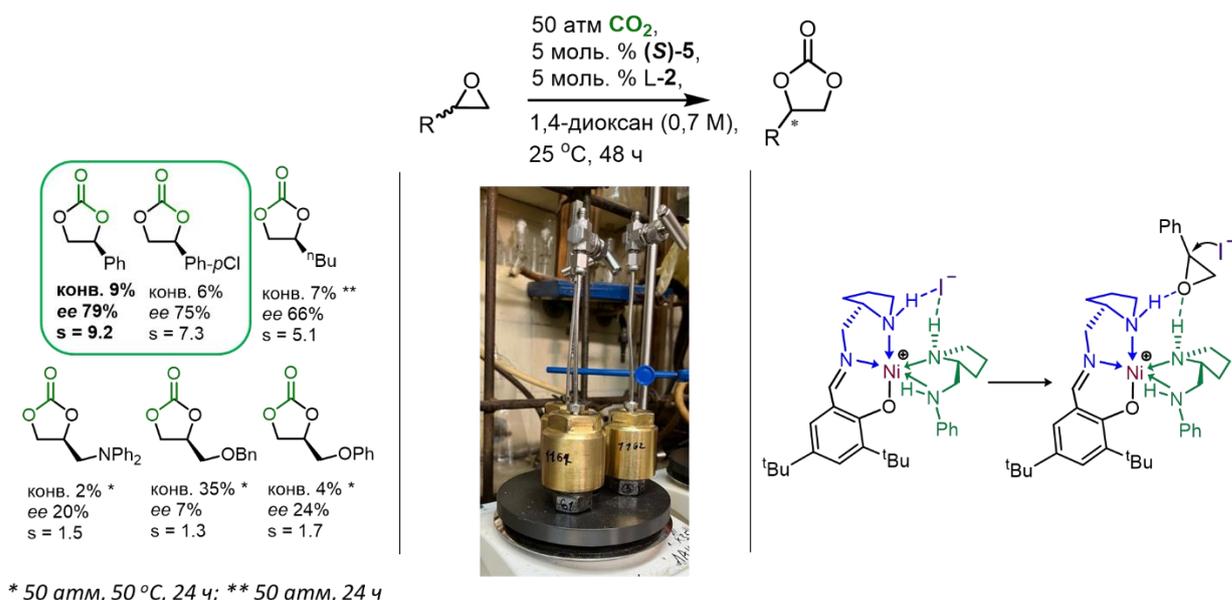


Рисунок 23.

И в заключение, на основе проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Были получены и охарактеризованы набором физико-химических методов анализа хиральные положительно заряженные октаэдрические комплексы Co(III) и Ni(II), которые были протестированы в качестве катализаторов в реакциях циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам.
2. В реакции раскрытия терминальных эпоксидов под действием CO₂ было показано, что комплексы *rac*-PhDA-2 и $\Lambda(R,R)$ -3 демонстрируют высокую каталитическую активность, что позволяет проводить реакцию в мягких условиях (1 атм. CO₂ и комн.т.).
3. В случае катализа реакции кинетического расщепления окиси стирола под действием CO₂ хиральным комплексом Ni(II) (S)-5 и со-лигандом L-2 удалось достичь s = 9.4, при ee циклического карбоната, равном 80%. Также, стоит отметить, что данная каталитическая система проявляет высокую каталитическую активность и эффективность только по отношению к арилзамещенным оксиранам.

Публикации аспиранта Емельянова Михаила Алексеевича по тематике выпускной квалификационной работы.

1. Emelyanov M.A., Stoletova N.V., Lisov A.A., Medvedev M.G., Smol'yakov A.F., Maleev V.I., Larionov V.A. Octahedral Cobalt(III) Complex Based on Cheap 1,2-Phenylenediamine as a Bifunctional Metal-Templated Hydrogen Bond Donor Catalyst for Fixation of CO₂ with Epoxides at Ambient Conditions // *Inorg. Chem. Front.*, 2021, Vol. 8, P. 3871-3884.
2. Emelyanov M.A., Stoletova N.V., Smol'yakov A.F., Il'in M.M., Maleev V.I., Larionov V.A. Synthesis and a Catalytic Study of Diastereomeric Cationic Chiral-at-Cobalt Complexes Based on (*R,R*)-1,2-Diphenylethylenediamine // *Inorg. Chem.*, 2021, Vol. 60, P. 13960-13967.
3. Emelyanov M.A., Lisov A.A., Medvedev M.G., Maleev V.I., Larionov V.A. Cobalt(III) Complexes as Bifunctional Hydrogen Bond Donor Catalysts Featuring Halide Anions for Cyclic Carbonate Synthesis at Ambient Temperature and Pressure: A Mechanistic Insight *Asian J. Org. Chem.* 2022, Vol. 11, P. e202100811.
4. Емельянов М.А., Сташнева А.Р., Яшкина Л.В., Смольяков А.Ф., Белоконов Ю.Н., Малеев В.И., Ларионов В.А. Кинетическое расщепление эпоксидов с помощью углекислого газа, катализируемое хиральными комплексами Со(III) и Си(II) // XXVIII Международная научно-практическая конференция "Приоритетные направления развития науки и технологий", Тула, Россия, 2020.
5. Ларионов В.А., Емельянов М.А., Смольяков А.Ф., Белоконов Ю.Н., Малеев В.И. Хиральные комплексы кобальта(III) как «замаскированные органокатализаторы» в асимметрических реакциях // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Краснодарский край, г. Туапсе, Россия, 2021.
6. Емельянов М.А., Столетова Н.В., Лисов А.А., Медведев М.Г., Смольяков А.Ф., Малеев В.И., Ларионов В.А. Новая кислота Бренстеда для фиксации углекислого газа в мягких условиях // Всероссийская научная конференции МАРКОВНИКОВСКИЕ ЧТЕНИЯ: ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ОТ МАРКОВНИКОВА ДО НАШИХ ДНЕЙ Школа-конференция молодых ученых «Органическая химия: Традиции и Современность», Сочи, Россия, 2021.
7. Ларионов В.А., Емельянов М.А., Meggers E., Белоконов Ю.Н., Малеев В.И. Новые каталитические системы для фиксации СО₂ в циклические карбонаты // КОСТ-2021. Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений, г. Сочи, Россия, 2021.
8. Ларионов В.А., Емельянов М.А., Белоконов Ю.Н., Малеев В.И. Металл-темплатные комплексы кобальта (III) как катализаторы с функциями доноров водородных связей // Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы органической химии», п. Шерегеш, Россия, 2022.
9. Larionov V.A., Emelyanov M.A., Belokon Y.N., Maleev V.I. "Chiral-at-metal" cobalt(III) complexes as non-classical organocatalysts for fixation of CO₂ into cyclic carbonates // VI North Caucasus Organic Chemistry Symposium, г. Ставрополь, Россия, 2022.
10. Khromova O.V., Emelyanov M.A., Maleev V.I., Larionov V.A. Diastereomeric cobalt(III) complexes as hydrogen-bond-donor (HBD) catalysts: synthesis and effect of chirality at metal center on asymmetric transformations // VI North Caucasus Organic Chemistry Symposium, г. Ставрополь, Россия, 2022.
11. Хромова О.В., Емельянов М.А., Малеев В.И., Ларионов В.А. Эффект хиральности на металле в октаэдрических комплексах кобальта(III) на результат асимметрического катализа // Всероссийская научная конференции МАРКОВНИКОВСКИЕ ЧТЕНИЯ:

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ОТ МАРКОВНИКОВА ДО НАШИХ ДНЕЙ Школа-конференция молодых ученых «Органическая химия: Традиции и Современность», Лоо, Сочи, Россия, 2022.

12. Емельянов М.А., Столетова Н.В., Лисов А.А., Медведев М.Г., Смольяков А.Ф., Малеев В.И., Ларионов В.А. Диастереомерные комплексы Co(III), обладающие двойной хиральностью: синтез и применение в катализе // Всероссийская научная конференции МАРКОВНИКОВСКИЕ ЧТЕНИЯ: ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ОТ МАРКОВНИКОВА ДО НАШИХ ДНЕЙ Школа-конференция молодых ученых «Органическая химия: Традиции и Современность», Лоо, Сочи, Россия, 2022.
13. Ларионов В.А., Емельянов М.А., Белоконь Ю.Н., Малеев В.И. Комплексы кобальта в качестве катализаторов для фиксации углекислого газа в циклические карбонаты // XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», Туапсе, Россия, 18-23 сентября 2022
14. Emelyanov M.A., Stoletova N.V., Smol'yakov A.F., Maleev V.I., Larionov V.A. Diastereomeric Co(III) complexes with two types of chirality: synthesis and application in catalysis // 4th International symposium "Modern trends in organometallic chemistry and catalysis" dedicated to the 100th anniversary of the academician M. E. Vol'pin and workshop "Organometallic chemistry frontiers", ИНЭОС РАН, Россия, 2023.

Достоверность подтверждаю:

Доктор химических наук,
Зав. лаб. №116 (ЛАК) ИНЭОС РАН

Малеев В.И.

Кандидат химических наук,
С.н.с. лаб. №116 (ЛАК) ИНЭОС РАН

Ларионов В.А.

Аспирант,
м.н.с. лаб. №116 (ЛАК) ИНЭОС РАН

Емельянов М.А.