

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

ДОКЛАД ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

Инденильные комплексы родия: синтез и каталитическая активность

1.4.8 – Химия металлоорганические соединений

Автор:

Харитонов Владимир Борисович

Научный руководитель:

д.х.н. Логинов Дмитрий Александрович

Москва – 2023

Оглавление

1. Введение	3 стр.
2. Основные результаты	4 стр.
2.1 Синтез комплексов родия с незамещенным инденильным лигандом	4 стр.
2.2 Синтез комплексов родия с дизамещенным инденильным лигандом	8 стр.
2.3 Синтез тризамещенных инденильных комплексов родия	11 стр.
2.4 Синтез хиральных инденильных комплексов родия	13 стр.
3. Выводы	16 стр.
4. Список публикаций	17 стр.

1 Введение

В последние два десятилетия активно развивается область гомогенного металлокатализа на циклопентадиенильных комплексах родия (далее CpRh). Спектр катализируемых реакций крайне широк, однако одним из наиболее важных направлений применения является область C-H активации. Реакции C-H активации – класс процессов, позволяющих функционализировать неактивированный атом углерода, что делает такие процессы атом-экономичными и крайне привлекательными с точки зрения применения в синтезе. Циклопентадиенильные комплексы родия являются наиболее активными катализаторами среди аналогичных соединений с другими металлами. Роль самого циклопентадиенильного аниона заключается в стабилизации атома родия в ходе каталитического цикла (именно поэтому Cp называют поддерживающим лигандом), это значит, что Cp, за счет своих стереоэлектронных параметров, влияет на течение всех стадий каталитического процесса. Варьируя заместители в Cp кольце, возможно изменять региохимию реакции, проводить ее стереоселективно, ускорять ее протекание. Однако при необходимости настройки катализатора под конкретную реакцию, мы не ограничены варьированием условий и заместителей в Cp-лиганде. Cp-анион может быть заменен на изолобальный фрагмент, что будет приводить к совершенно новому каталитическому поведению. Ряд изолобальных фрагментов изображен на схеме 1: инденильный, карболлидные, трис(пиразолил)боратный.

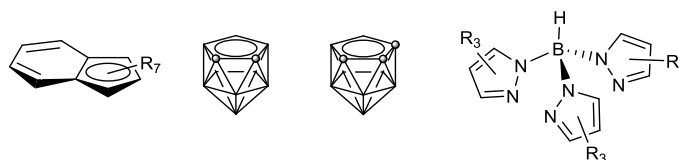


Схема 1. Лиганды изолобальные Cp-аниону

Инденильный фрагмент примечателен в силу наличия так называемого инденильного эффекта. Эффект заключается в повышении химической активности за счет повышенной координационной лабильности инденильного фрагмента, что изображено на схеме 2.

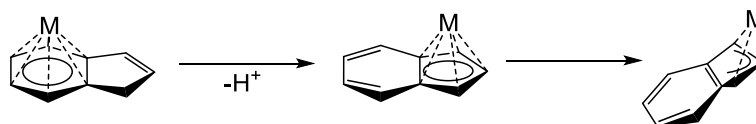


Схема 2. Гаптотропный сдвиг – основа инденильного эффекта.

Цель данной работы: синтезировать комплексы родия с инденильными лигандами, исследовать их химические свойства и каталитическую активность.

2 Основные результаты

2.1 Синтез комплексов родия с незамещенным инденильным лигандом

Стартовав из коммерчески доступного индена, мы синтезировали комплексы родия(I) **2a** и **2b** с олефиновыми лигандами. Поскольку в реакциях C-H активации наибольшую активность проявляют комплексы родия(III), полученные олефиновые комплексы были окислены галогенами (хлором, бромом, иодом). Комплекс **2b** при окислении дает неразделимую смесь продуктов, что связано с высокой прочностью связи циклооктадиенового лиганда. Тем не менее, бис(этиленовый) комплекс **2a** переводится в галогенидные комплексы с хорошими выходами. Полная схема превращений изображена на схеме 3.

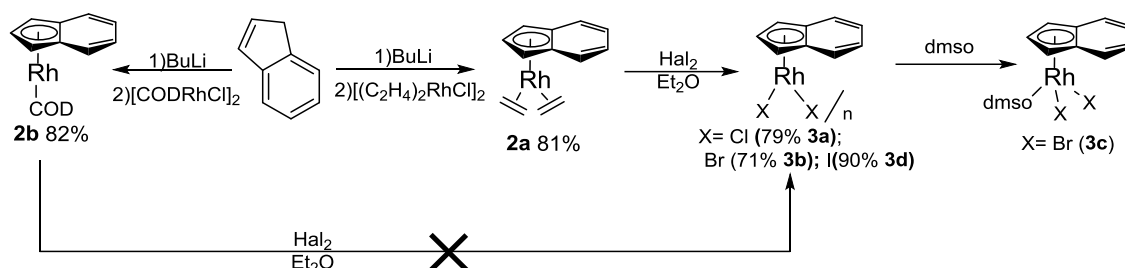


Схема 3. Синтез олефиновых и галогенидных комплексов родия с незамещенным инденильным лигандом

Полученные комплексы **3** растворяются только в сильно координирующих растворителях, например, ДМСО, давая с ними аддукты типа **3c**, структура которого была подтверждена методом РСА (Рисунок 1). Обработка комплексов большим количеством ДМСО приводит к полной деградации комплексов с отщеплением индена.

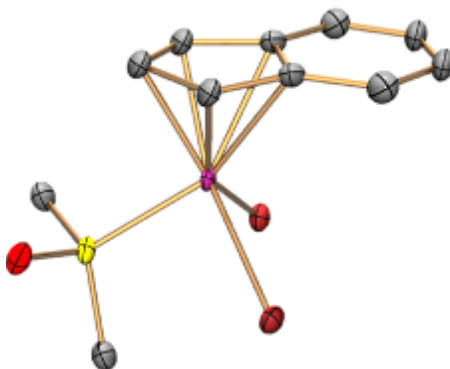


Рисунок 1. Данные РСА для комплекса **3c**

Для полученных галогенидных комплексов была изучена возможность генерации IndRh²⁺ частицы на примере синтеза сэндвичевых комплексов с циклопентаденильным и карболлидными лигандами. Все комплексы были синтезированы с хорошими и средними выходами.

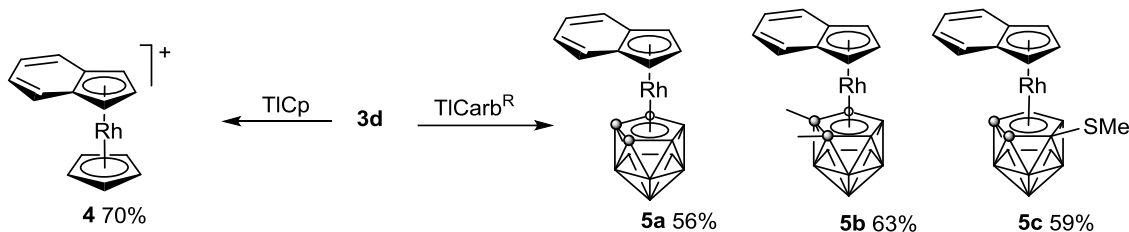


Схема 4. Синтез циклопентадиенильного и карборановых комплексов

Структуры комплексов **5b** и **5c** были дополнительно установлены методом РСА (Рисунок 2).

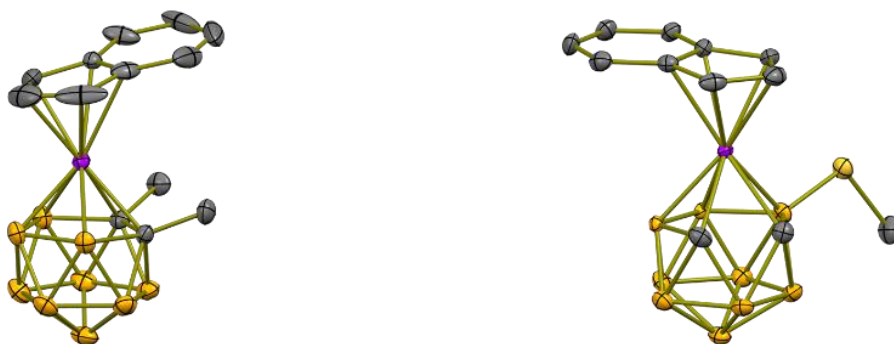


Рисунок 2. Данные РСА для комплексов **5b** и **5c**.

Также была синтезирована серия комплексов с ареновыми лигандами (Схема 5). Дикатионная природа комплексов делает их крайне уязвимыми к нуклеофильным атакам, что привело к необходимости использования гексафтороантимоната серебра в качестве акцептора галогенид-ионов и донора противоионов для комплексов.

Для удаленных друг от друга ареновых фрагментов удалось получить биметаллический тетракационный комплекс **6g**, при этом, для парациклофанового комплекса **6f**, где бензольные кольца отдалены лишь на две CH_2 группы, всегда селективно образуется моноядерный комплекс. Помимо этого, было обнаружено, что использование инденов в качестве аренов приводит к гаптотропному сдвигу с образованием более стабильных родацениевых катионов **7a** и **7b** (Рисунок 3).

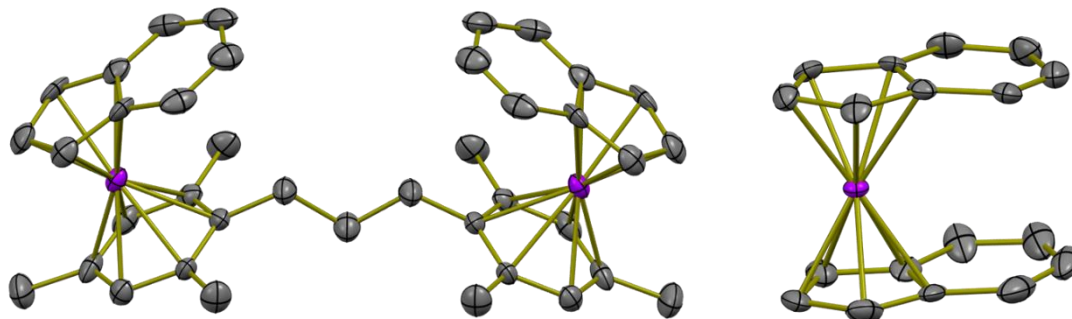


Рисунок 3. Данные РСА для комплексов **6g** и **7a**.

Наличие инденильного эффекта было продемонстрировано на примере реакции обмена арена (Схема 5), где бензол замещался мезитиленом.

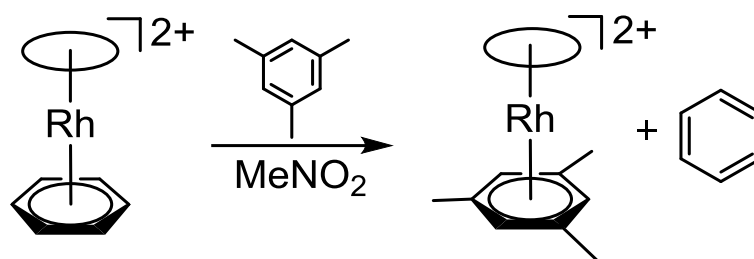


Схема 5. Реакция обмена арена

Мониторинг реакции проводился по протонным спектрам ЯМР. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Исходный комплекс	Время реакции	Конверсия
$[\text{IndRh}(\text{C}_6\text{H}_6)](\text{SbF}_6)_2$	24 ч	74%
$[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_6)](\text{SbF}_6)_2$	48 ч	61%
$[\text{CpRh}(\text{C}_6\text{H}_6)](\text{SbF}_6)_2$	48 ч	7%

Таблица 1. Результаты реакции обмена арена.

Из данных таблицы следует, что в инденильном комплексе за сутки обмен происходит на 71%. В то же время на циклопентаденильных комплексах, обмен протекает с меньшей конверсией даже за вдвое более длительный срок, что наглядно демонстрирует наличие инденильного эффекта.

После изучения химических свойств инденильных комплексов, мы перешли к изучению их каталитической активности в реакциях C-N активации. В 4-х модельных каталитических процессах, представленных на схеме 6, все протестированные комплексы показали низкие выходы. Тем не менее, при увеличении загрузки катализатора **3d** до 50 мольных процентов, реакции протекали с количественными выходами, что свидетельствует о низкой стабильности каталитической частицы IndRh.

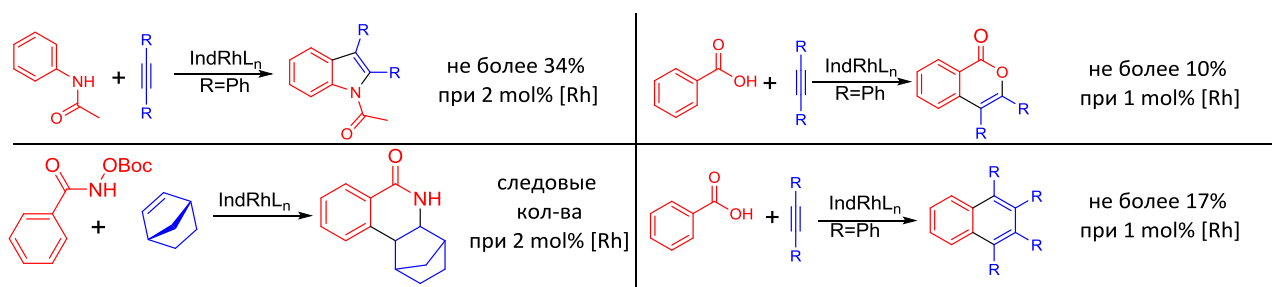
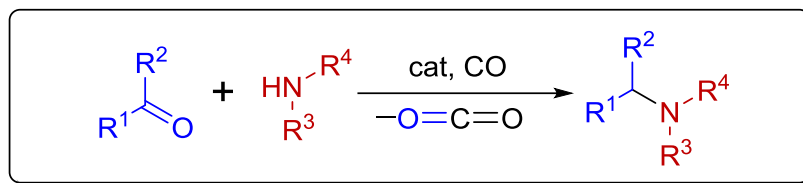


Схема 6. Модельные реакции C-N активации

Инденильные комплексы были также протестированы в реакции восстановительного аминирования в присутствии монооксида углерода, где показали высокую активность. Схема 7.



Модельная реакция

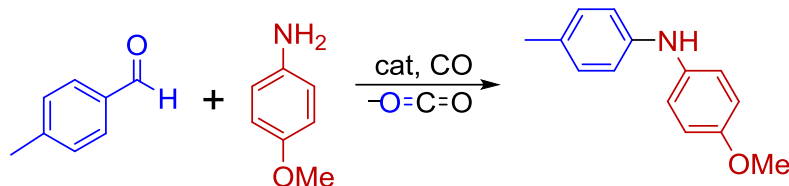


Схема 7. Реакция восстановительного аминирования в присутствии монооксида углерода. Интересно отметить, что наиболее эффективным растворителем для инденильных комплексов оказалась вода, хотя для других полусэндвичевых комплексов (рутения и родия) предпочтительны органические растворители. Из таблицы перебора катализаторов видно, что наиболее активными оказались мезитиленовых комплекс **6с**, а также иодидный комплекс **3d** (Схема 8)

Оптимальные условия

Растворитель - H₂O

Загрузка катализатора 0.4-1.0 mol%

Давление CO - 30 бар

Температура/время - 120°/4 часа

Опыт	Катализатор	Загрузка	Выход
1	[(Ind)RhI ₂] _n	1%	99%
2	[(Ind)RhI ₂] _n	0.4 %	34%
3	[(Ind)RhBr ₂] _n	1%	87%
4	[(Ind)RhCl ₂] _n	1%	58%
5	[(Ind)Rh(C ₆ H ₃ Me ₃)](SbF ₆) ₂	0.4 %	84%
6	(Ind)Rh(η-C ₂ B ₉ H ₁₁)	1%	trace
7	[(Ind)RhCp]PF ₆	1%	trace

Схема 8. Определение оптимальных условий и скрининг катализаторов

С использованием оптимальных условий был синтезирован ряд аминов, на котором была продемонстрирована толерантность каталитической системы к ряду функциональных групп, также было показано, что кетоны и вторичные амины вовлекаются в процесс без существенного падения выходов (Схема 9).

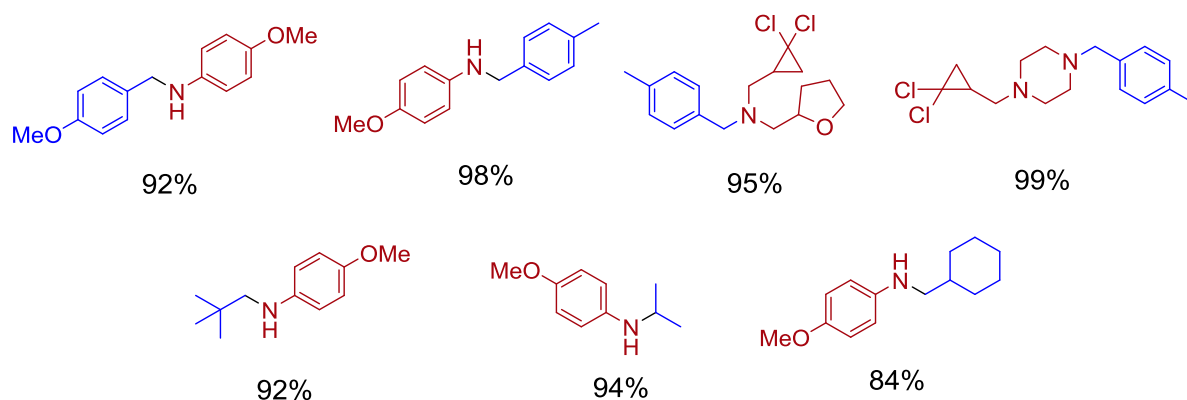


Схема 9. Перебор субстратов

Основными итогами первой части исследования стало обнаружение инденильного эффекта для комплексов родия на примере реакции обмена арена и установления невозможности

применения незамещенных инденильных комплексов в реакции C-H активации. Также было обнаружено, что лабильность инденильного лиганда может играть положительную роль в реакции восстановительного аминирования.

2.2 Синтез комплексов родия с дизамещенного инденильным лигандом

Из предыдущего раздела мы сделали вывод, что необходимо упрочнить связь инденил-родий. Наиболее очевидным способом упрочнения данной связи является функционализация инденил-аниона. Тем не менее, вместе с этим, встает проблема потери доступности синтезируемых катализаторов. Так, например, известный катализатор Танаки требует минимум 4-х стадий синтеза, а катализатор Ровиса 5-ти (Схема 10).

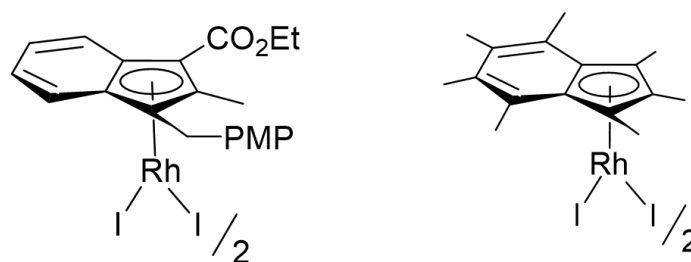


Схема 10. Катализатор Танаки (слева). Катализатор Ровиса (справа).

Нами было принято решение синтезировать дизамещенный инден путем гидрирования флуорена по реакции Бенкезера (Схема 11) и проверить, насколько сильным окажется стабилизирующее действие двух заместителей. Реакция гидрирования протекает с высоким выходом (73%) даже при декаграммовой загрузке.

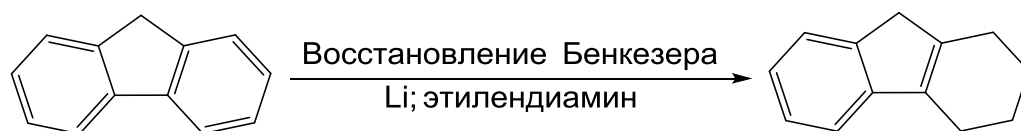


Схема 11. Восстановление флуорена по реакции Бенкезера

Используя подходы, отработанные на незамещенных инденильных комплексах, нами были синтезированы олефиновые и галогенидных комплексы с тетрагидрофлуоренильным лигандом. Циклооктадиеновый комплекс **8b** вновь показал себя неэффективным прекурсором галогенидных комплексов **9a** и **9b** (Схема 12). Структура комплексов **8b** и **9b** была дополнительно установлена методом РСА (Рисунок 4).

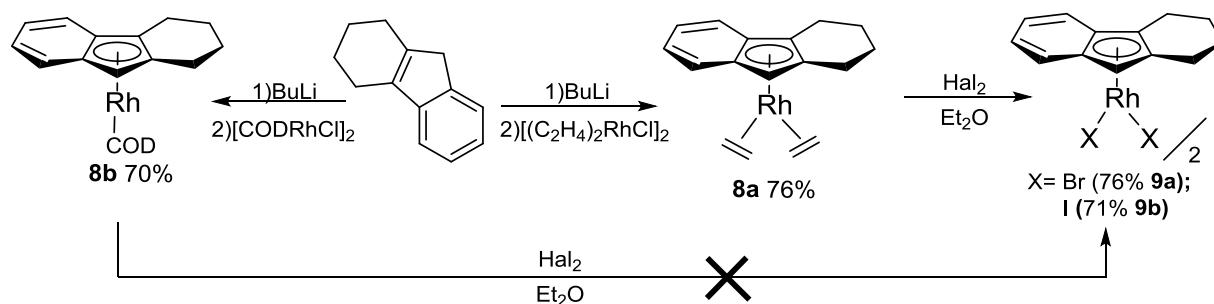


Схема 12. Синтез галогенидных комплексов **9a** и **9b**.

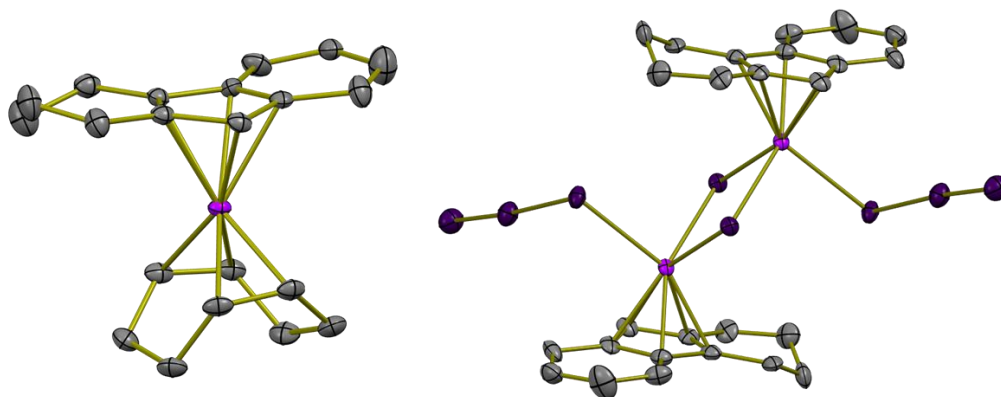


Рисунок 4. Данные РСА для комплексов **8b** и **9b**

Полученные галогенидные комплексы были вновь протестированы на ряде модельных реакций C-H активации. Первая реакция – сочетание арил карбоновой кислоты с интернальным алкином. В зависимости от температуры, используемого при проведении реакции окислителя и катализатора, продуктом может являться либо изокумарин, либо нафталин (Схема 13). Наш катализатор продемонстрировал хорошие и средние выходы с алкинами, содержащими алкильные и арильные заместители (Таблица 2). Важно заметить, наш катализатор позволяет получать и изокумарины, и нафталины, в зависимости от условий, что является первым примером бифункциональности родиевого катализатора в данной реакции.

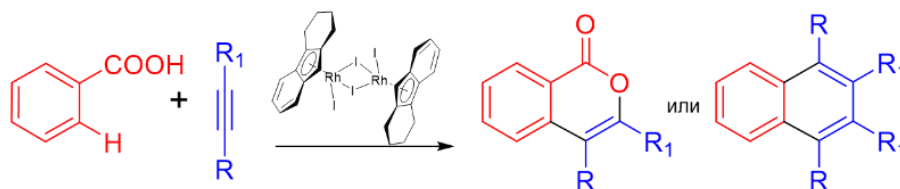


Схема 13. Окислительное сочетание бензойной кислоты

Опыт	Условия	R; R ₁	Изокумарин	Нафталин
1	MeOH; AgOAc; 80°C; 8h	Ph; Ph	60%	-
2	MeOH; AgOAc; 80°C; 8h	Me; Ph	82%	-
3	MeOH; AgOAc; 80°C; 8h	Et; Et	91%	-
4	o-xylene; Cu(OAc) ₂ ; 160°C; 8h	Me; Ph	-	99%
5	o-xylene; Cu(OAc) ₂ ; 160°C; 8h	Ph; Ph	-	57%
6	o-xylene; Cu(OAc) ₂ ; 160°C; 8h	Et; Et	31%	65%

Таблица 2. Результаты каталитических испытаний в жестких и мягких условиях.

Также комплекс **9b** был протестирован в реакции синтеза изохинолиниевых солей из in-situ генерируемых оснований Шиффа (Схема 14). Была получена серия изохинолиниевых катионов с хорошими выходами, а также было обнаружено, что при введении в реакцию оснований Шиффа с акцепторными заместителями, образуется незначительное количество

побочного продукта имина инденона.

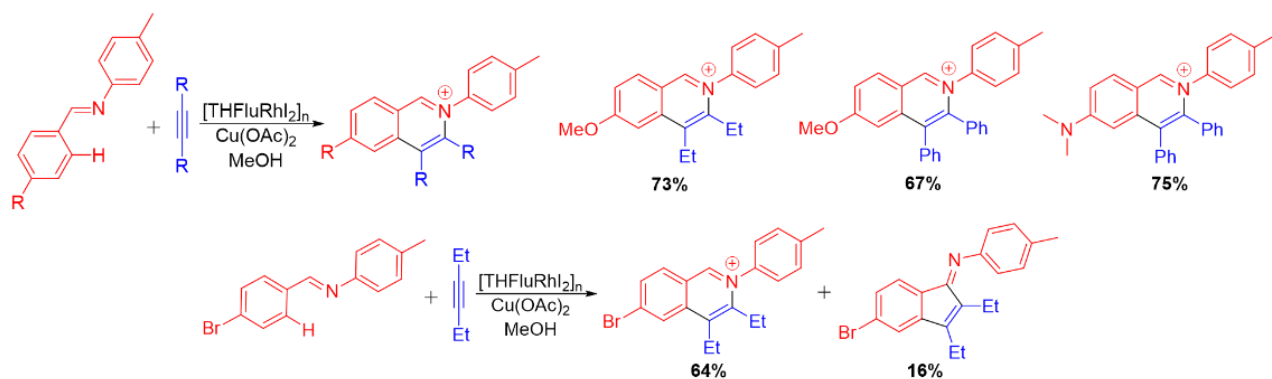


Схема 14. Аннелирование in-situ генерированных оснований Шиффа.

Дополнительно комплекс **9b** был протестирован в реакции двойного аннелирования бензамида с толаном (Схема 15), где показал лишь средний результат.

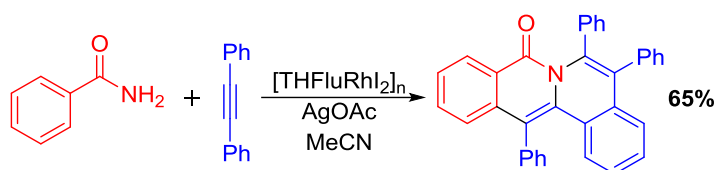


Схема 15. Реакция двойного аннелирования бензамида с дифенилацетиленом

Комплекс **9b** был проверен в низкотемпературной каталитической реакции синтеза дигидроизохинолонов, где продемонстрировал высокие выходы (Схема 16).

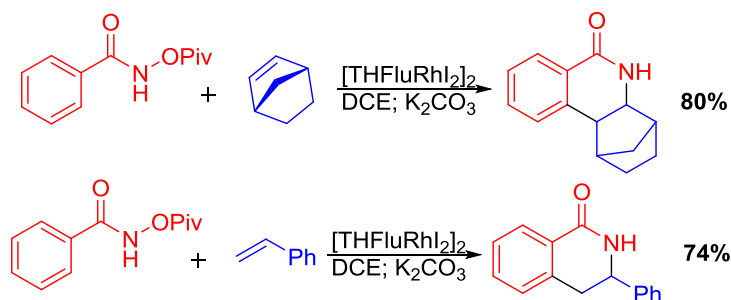


Схема 16. Реакция синтеза дигидроизохинолонов

Для оценки стабильности тетрагидрофлуоренильного лиганда ряд комплексов был проверен в реакции восстановительного аминирования в присутствии монооксида углерода. Наибольшую активность продемонстрировал комплекс **9b** в условиях близких к подобранным ранее для комплекса **3d**. Съемка масс-спектров с реакционных смесей, полученных на комплексах **3d** и **9b**, показала наличие идентичных частиц, не содержащих соответственно инденильный тетрагидрофлуоренильный лиганд (Схема 17). Данный факт свидетельствует о том, что тетрагидрофлуоренильный анион сохранил свою лабильность, в данной реакции.

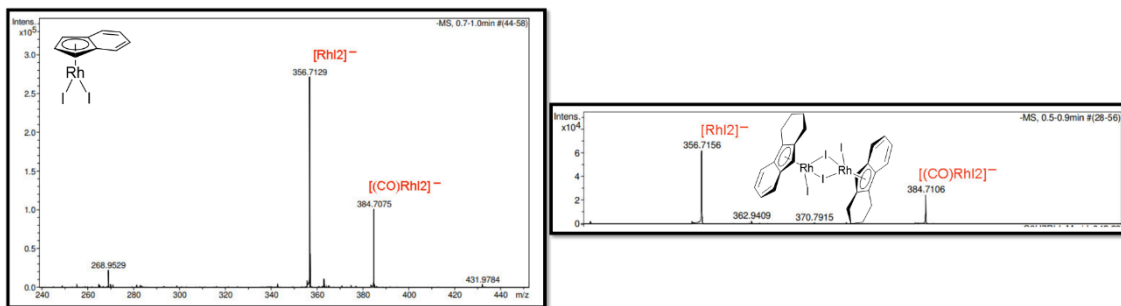


Схема 17. Масс -спектры реакционных смесей от комплексов **3d** и **9b**

Итогами данного раздела можно считать разработку простого и эффективного метода синтеза родиевого катализатора, способного эффективно катализировать как реакции С-Н активации, так и реакцию восстановительного аминирования. Важным установленным фактом является то, что наличие двух заместителей в инденильном каркасе уже позволяет комплексам демонстрировать каталитическую активность в реакции С-Н активации.

2.3 Синтез тризамещенных инденильных комплексов родия

Исходя из знаний, накопленных нами в процессе работы с данной тематикой, линейку известных инденильных комплексов родия можно представить в виде рисунка 6.



Рисунок 6. Сравнение известных инденильных комплексов.

Из рисунка становится очевидно, что для достижения высокой прочности связи с сохранением простоты синтеза лиганда и комплекса, необходимо двигать «со стороны» тетрагидрофлуоренильного каркаса. Именно поэтому, на его основе было решено сделать тризамещенный инден и синтезировать соответствующие комплексы.

Используя кислотность бензильного положения тетрагидрофлуорена, мы преобразовали его в бензофульвен, который в свою очередь при нагревании с хлоридом родия в этаноле дает соответствующий полусэндвичевый комплекс (Схема 18).

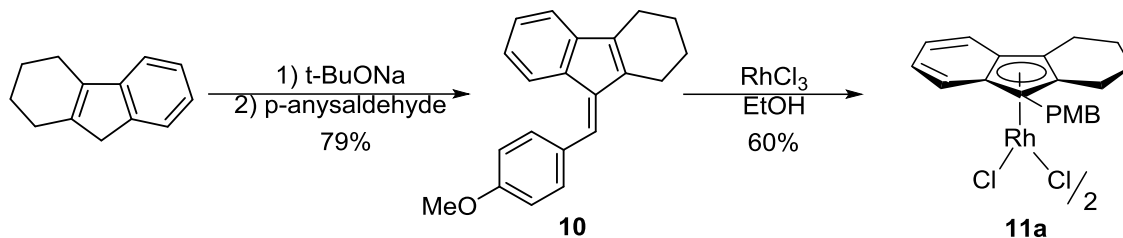


Схема 18. Синтез тризамещенного инденильного комплекса

Для окончательного подтверждения структуры лиганда нами был получен родациениевый комплекс **12**, с кристаллов которого был сделан РСА (Рисунок 7). Для более честного сравнения каталитической активности тетрагидрофлуоренильного комплекса **9b** с тризамещенным аналогом, был синтезирован комплекс **11b** по реакции обмена галогена (Схема 19).

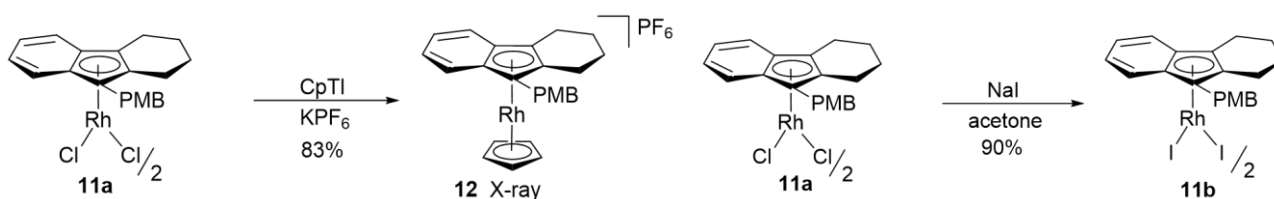


Схема 19. Синтез комплексов **12** и **11b** из комплекса **11a**.

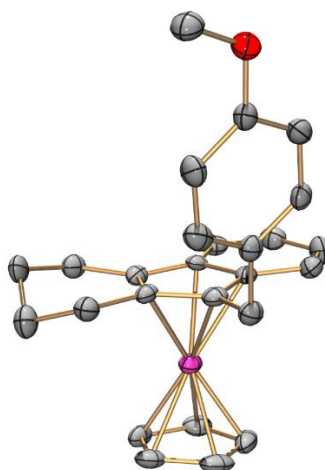


Рисунок 7. Структура комплекса **12** в кристалле.

Сравнение комплексов **9b** и **11b** проводилось на трех модельных реакциях: образование изокумаринов и нафталинов из арилкарбоновых кислот и интернального алкина, образования дигидроизохинолонов из гидроксамовых кислот и алкена (Схема 20).

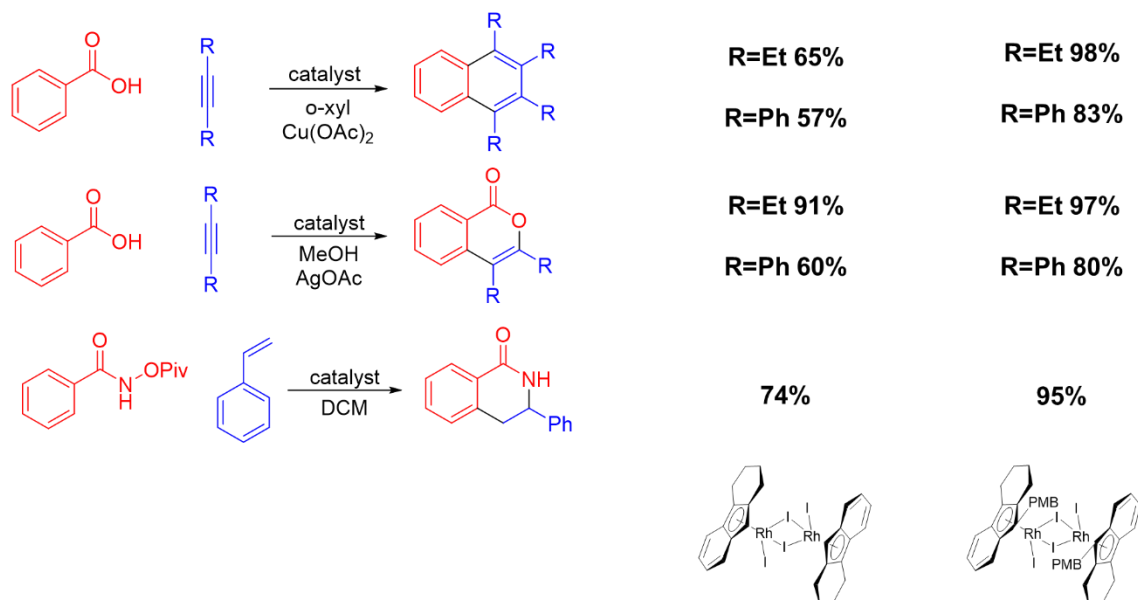


Схема 20. Сравнение выходов комплексов **9b** и **11b** в модельных реакциях.

Из полученных результатов видно, что введение дополнительного заместителя привело к заметному повышению каталитической активности, при этом, данный высокостабилизированный комплекс доступен в минимальное число стадий.

2.4 Синтез хиральных инденильных комплексов родия.

В настоящий момент в литературе известно лишь два примера хиральных инденильных комплекса родия, применявшихся в катализе: комплекс Хальтерманна и комплекс Блэйки (Схема 21). Комплекс Хальтерманна получается относительно просто, однако, из-за отдаления асимметрического центра от атома металла, позволяет достичь лишь 30% ее в катализируемых реакциях. Комплекс Блэйки также синтезируется в несколько стадий, однако требует препаративной хиральной высокоэффективной жидкостной хроматографии, что многократно понижает его доступность.

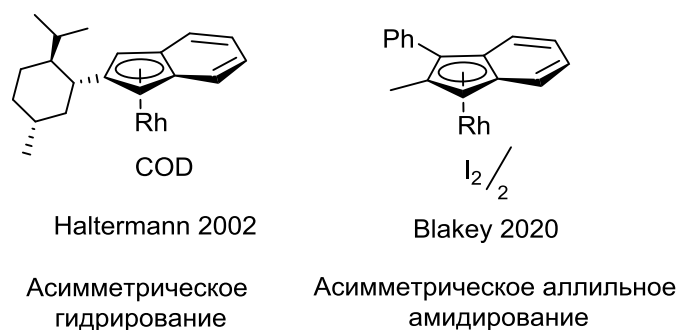


Схема 21. Каталитически активные хиральные инденильные комплексы родия.

Крайне привлекательным методом синтеза хирального вещества является использование природного соединения в качестве источника хиральности. Наш выбор пал на (S)-вербенон и (S)-пинен, которые имеют одинаковый бициклический каркас, доступны коммерчески и производятся в энантиомерно чистых формах.

Синтез прекурсора хирального лиганда был осуществлен по схеме 22. Палладиевое

сочетание вербенона с 1,2-дибромбензолом позволяет в одну стадию конструировать соединение **13**, содержащее тетрагидрофлуореновый каркас, который, как мы знаем, уже позволяет получать активные инденильные комплексы. Затем продукт **13** переводился в бензофульвен **14**, который уже пригоден для комплексообразования. Бензофульвен был также преобразован в инден **15** для проверки возможности применения стандартной методики комплексообразования.

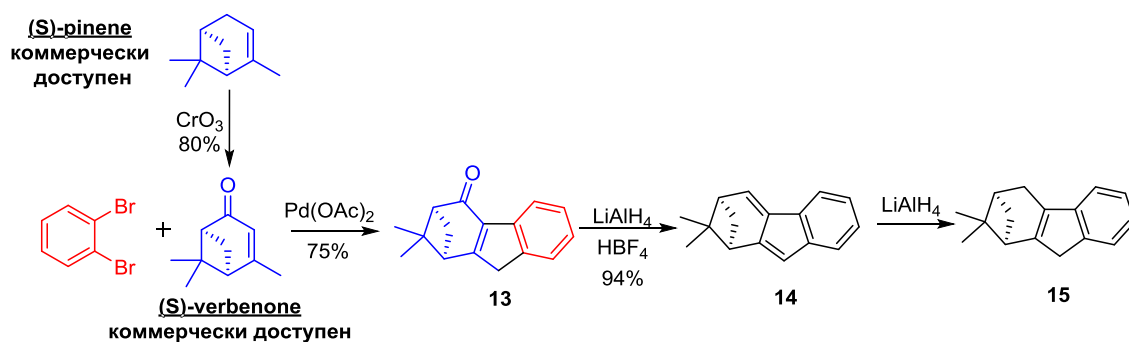


Схема 22. Синтез прекурсоров хирального инденильного комплекса родия.

Стадия комплексообразования показала, что наиболее эффективным подходом является синтез комплекса из бензофульвена, в то время как классический синтетический путь через инден показал себя неэффективным в силу низкой стабильности промежуточного олефинового комплекса. (Схема 23).

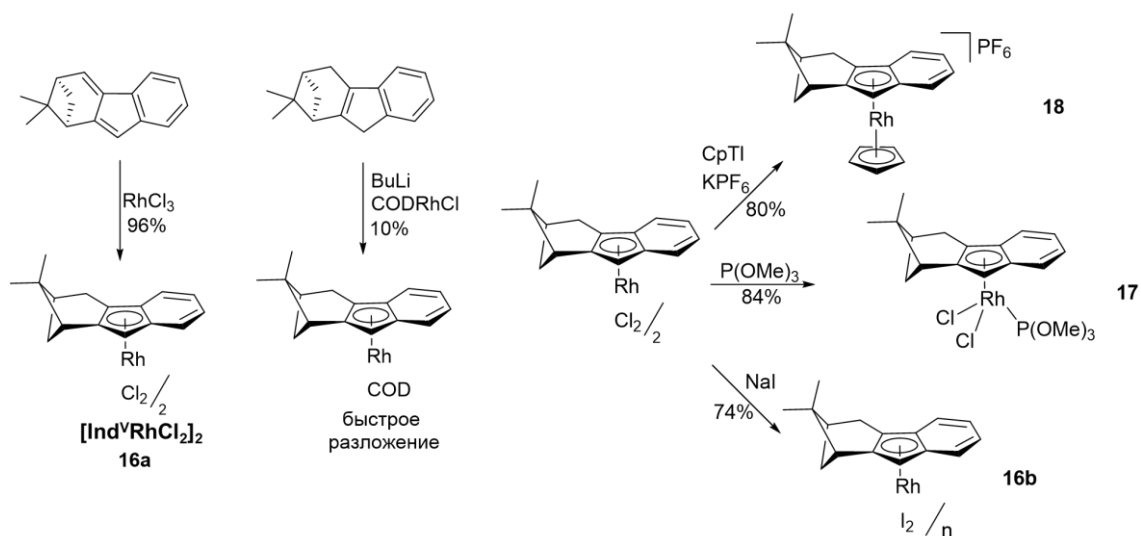


Схема 23. Синтез хирального комплекса **16a** и изучение его химического поведения.

Важно отметить, что реакция образования комплекса **16a** из бензофульвена происходит селективно с менее стерически нагруженной стороны лиганда и не сопровождается раскрытием мостиковой структуры. Из комплекса **16a** был синтезирован ряд производных, что позволило подтвердить структуру лиганда в комплексе (Рисунок 8), а также удостовериться, что $\text{Ind}^{\text{V}}\text{Rh}^{2+}$ фрагмент может быть эффективно сгенерирован и перехвачен.

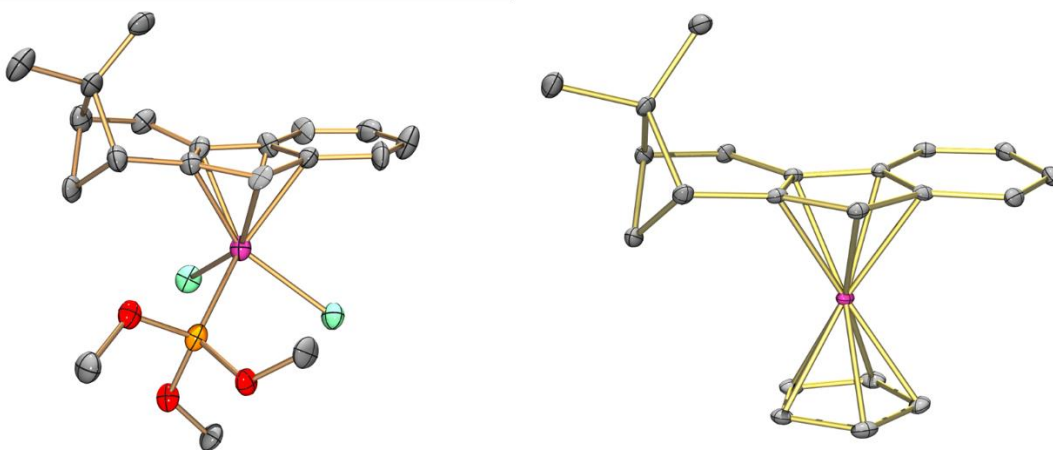


Рисунок 8. Данные РСА для комплексов **17** (слева) и **18** (справа)

Для проведения каталитических испытаний нами была выбрана реакция синтеза дигидроизохинолонов из гидроксамовых кислот и алкенов (Схема 24).

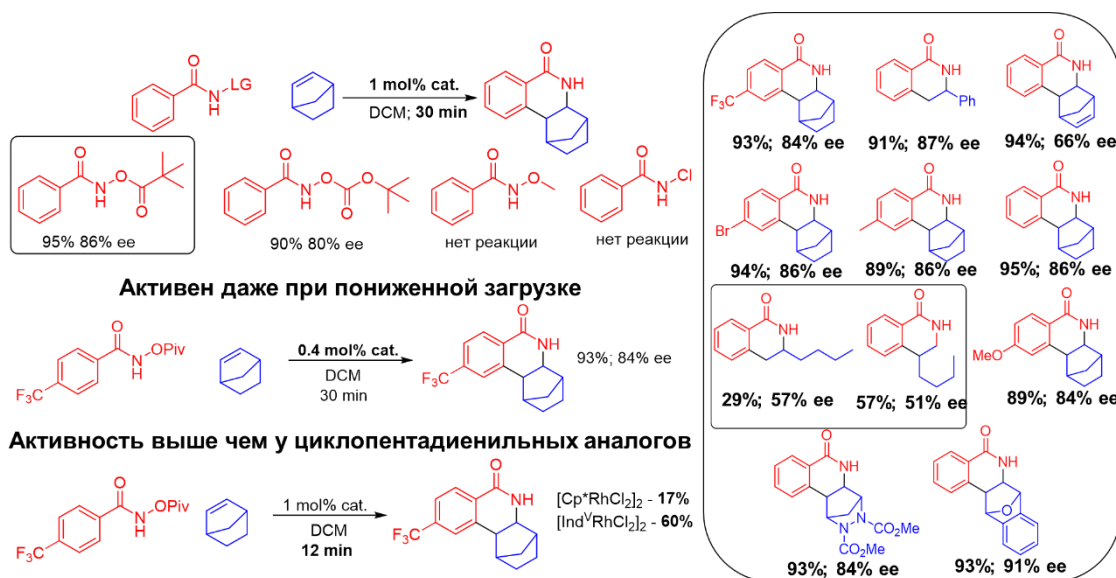


Схема 24. Каталитические испытания комплекса **16a**.

Для проведения скрининга и субстратного перебора был выбран комплекс **16a**, как наиболее доступный. Было обнаружено, что пивалаты бензогидроксамовых кислот больше подходят для проведения данной реакции, чем Вос-производная или метиловый эфир бензогидроксамовой кислоты (Схема 24, левая верхняя реакция). На модельном субстрате наш комплекс показал высокий выход и значение *ee* при загрузке в 1 мольный процент за 30 минут. Важно заметить, что циклопентадиенильные комплексы в данном процессе используют в загрузках от 2-х мольных процентов и реакцию проводят минимум несколько часов. В полученных оптимальных условиях была синтезирована серия дигидроизохинолонов (Схема 24. справа). Были перебраны алкены (алкил и арил замещенные, с гетероатомным заместителем), а также гидроксамовые кислоты с акцепторными и донорными заместителями. Во всех случаях были получены высокие выходы и значения энантиомерного избытка от средних до высоких.

Дополнительно на субстрате с CF₃-заместителем была проведена реакция с пониженной загрузкой катализатора (0.4 мольных процента), при этом не было зафиксировано потери эффективности. Также было проведено сравнение скоростей реакции на [Cp*RhCl₂]₂ и комплексе **16a** (Схема 24, нижняя левая реакция). За 12 минут инденильный комплекс дал в 3.5 раза больший выход, чем циклопентаденильный аналог, что еще раз демонстрирует его повышенную каталитическую активность.

Итогом данного раздела исследования является разработка 3-х стадийного синтеза хирального инденильного родиевого катализатора с 67% выходом по трем стадиям, а также демонстрация его большей каталитической активности в модельной реакции, по сравнению с циклопентаденильным аналогом. Катализатор также продемонстрировал хорошие результаты (выходы от 86 до 95%, значение энантиомерного избытка от 51 до 91%).

Выводы

Нами была изучена химия инденильных комплексов родия. В результате исследования был синтезирован ряд легко доступных родиевых катализаторов, способных эффективно катализировать широкий спектр реакций: аннелирования функционализированных аренов по механизму C-H активации в ахиральном и асимметрическом варианте, восстановительное аминирование в присутствии монооксида углерода.

Список публикаций

1. M. A. Losev, A. S. Kozlov, V. B. Kharitonov, O. I Afanasyev, F. S. Kliuev, N.Khrushcheva, L. A. Bulygina, D. A. Loginov, D. Chusov // Reductive coupling of nitroarenes with carboxylic acids – a direct route to amide synthesis// *Org. Biomol.*, 2023 DOI: 10.1039/D3OB01452E
 2. V.B. Kharitonov, S.A. Runikhina, Y.V. Nelyubina, D.V. Muratov, D. Chusov, D.A. Loginov // Easy Access to Versatile Catalytic Systems for C-H Activation and Reductive Amination Based on Tetrahydrofluorenyl Rhodium(III) Complexes// *Chem. Eur. J.* – 2021, –Т. 27, – С. 10903–1091
 3. V.B. Kharitonov, D. V. Muratov, D.A. Loginov // Indenyl complexes of Group 9 metals: Synthetic and catalytic chemistry // *Coord. Chem. Rev.* – 2019, – Т. 399, – С. 213077
 4. V. B. Kharitonov, E. Podyacheva, Y. V. Nelyubina, D. M. Muratov, A. S. Peregudov, G. Denisov, D. Chusov, D. A. Loginov // Fluorene Complexes of Group 9 Metals: Fluorene Effect and Application for Reductive Amination // *Organometallics* – 2019, – Т. 38, – С. 3151–3158
 5. V. B. Kharitonov, Y. V. Nelyubina, I. D. Kosenko, D. A. Loginov // Synthesis and structure of bis(indenyl)-rhodium and -iridium complexes // *JOMC* – 2019, – Т. 880, – С. 312-316
 6. V. B. Kharitonov, M. Makarova, M. A. Arsenov, Y. V. Nelyubina, O. Chusova, A. S. Peregudov, S. S. Zlotskii, Denis Chusov, D. A. Loginov Indenyl Rhodium Complexes with Arene Ligands: Synthesis and Application for Reductive Amination // *Organometallics* – 2018, – Т.37, – С. 2553-2562
 7. S. A. Runikhina, M. A. Arsenov, V. B. Kharitonov, D. Chusov, D.A. Loginov Indenyl rhodium complexes. Synthesis and catalytic activity in reductive amination using carbon monoxide as a reducing agent // *JOMC* – 2018, – Т. 867, – С. 106-112
 8. M. A. Arsenov, V. B. Kharitonov, D. A. Loginov, et al., (Indenyl)rhodacarboranes. Electronic versus steric effects on the conformation of cyclic ligands // *JOMC* – 2018, – Т. 865, – С. 45-50
- Тезисы докладов на конференциях*
9. V. B. Kharitonov, D. A. Loginov, // Tetrahydrofluorenyl skeleton as a promising platform for catalyst design // *New Emerging Trends in Chemistry Ереван (Армения) 24-28 сентября 2023*, стр. 34
 10. D. A. Loginov, V. B. Kharitonov, // Indenyl rhodium complexes: from synthesis to asymmetric catalysis // 4th International symposium “Modern trends in organometallic chemistry and catalysis” Москва(Россия), 23-27 мая 2023
 11. Харитонов В.Б., Логинов Д.А., // Синтез и каталитическая активность инденильных комплексов родия // *XXVI ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ*, Нижний Новгород (Россия), 18-20 апрель **2023**, стр. 174
 12. Харитонов В.Б., Логинов Д.А., // Синтез и каталитическая активность инденильных комплексов родия // *XXXII Менделеевская школа-конференция*, Москва(Россия), 11-13 мая **2022**, стр. I-53
 13. Kharitonov V.B., Loginov D.A. // Versatile catalytic systems for C-H activation and reductive amination based on tetrahydrofluorenyl rhodium complexes // *XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии*, Туапсе(Россия), 3-8 октября **2021**, стр. 214

14. Kharitonov V.B., Loginov D.A. // Crucial improvement of (indenyl)rhodium complexes catalytic activity by simple ligand modification // *XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev-2021»*, Санкт-Петербург(Россия), 6-10 сентября **2021**, стр. 250
15. Kharitonov V.B., Chusov D.A., Loginov D.A., // Fluorene effect on metal complex-catalyzed reductive amination of carbonyl compounds // *Chemistry of organoelement compounds and polymers 2019, Москва(Россия)*, 18-22 ноября 2019, стр. 69
16. Kharitonov V.B., Loginov D.A. // Fluorene complexes of 9 group metals: synthesis and catalytic application // *International conference «Organometallic Chemistry Around the World»*, Нижний Новгород (Россия), 16-21 сентября **2019**, стр. 31
17. Kharitonov V.B., Loginov D.A. // Indenyl rhodium(III) complexes: Synthetic and catalytic chemistry // *5th Eurochems inorganic chemistry conference «EICC-5»*, Москва (Россия), 24-28 июня **2019**, стр. 141
18. Loginov D.A., Kharitonov V.B., Chusov D.A. // Reductive amination of aldehydes and ketones in water catalyzed by rhodium indenyl complexes // *43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018)*, Сендай (Япония), 30 июля - 4 августа **2018**, стр. 351