

УДК 544:47; 542:97; 544:478; 544:478.41; 544:478.42; 544:526.5; 547

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ И СИСТЕМЫ В КАТАЛИЗЕ. ОБЗОР

© 2022 г. С. З. Вацадзе<sup>1,\*</sup>, член-корреспондент РАН А. Л. Максимов<sup>2</sup>, академик РАН В. И. Бухтияров<sup>3</sup>

Поступило 17.03.2021 г.  
После доработки 30.11.2021 г.  
Принято к публикации 08.12.2021 г.

Представлены основные области развития и применения супрамолекулярного катализа за последние 5 лет. Проанализированы данные по применению макроциклических рецепторов, супрамолекулярных и координационных нанокапсул. Продемонстрированы преимущества и особенности изучаемых систем. Сделан вывод, что супрамолекулярный катализ является исключительно быстро развивающейся областью современной химии. Показаны наиболее перспективные направления развития этой области. Библиография – 216 ссылок.

*Ключевые слова:* супрамолекулярный катализ, реакции в ограниченном объеме, нанореакторы, кавитанды, супрамолекулярные полимеры, ковалентные органические каркасы

DOI: 10.31857/S2686953522010101

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Каталитический процесс всегда включает взаимодействие двух или более частиц. Это утверждение верно для всех случаев, кроме инициируемых светом мономолекулярных перегруппировок или реакций распада молекул, хотя и здесь при проведении процесса в конденсированной фазе всегда проявляются эффекты окружения соседними молекулами в кристалле или растворителем в растворе. Взаимодействие двух и более частиц – молекул, ионов, радикалов – изучается методами супрамолекулярной химии. Супрамолекулярная химия оперирует разнообразными межмолекулярными взаимодействиями, различающимися своей природой, энергией и направленностью. К ним относятся: ион-ионные, ион-дипольные, катион- $\pi$ -система, анион- $\pi$ -система, диполь-дипольные, металлофильные, ван-дер-Ваальсовы взаимодействия,  $\pi$ - $\pi$ -стекинг, координационные связи, водородные связи; также в таком общем ключе можно рассматривать энтропийные эффекты среды (сольватобонные эффек-

ты). Таким образом, применение подходов супрамолекулярной химии к проблемам катализа может быть крайне перспективным и многообещающим.

Ж.-М. Лен (J.-M. Lehn), нобелевский лауреат по химии, который ввел термин *супрамолекулярная химия*, так определил понятие *супрамолекулярный катализ*: “химическое превращение связанного субстрата, для которого основными предпосылками являются стадии формирования комплекса и узнавания” [1]. Следует отметить, что само явление катализа предполагает наличие специфических взаимодействий между активным центром катализатора и реагирующими веществами, которое ведет к ускорению химического взаимодействия по определенному маршруту; при наличии конкурирующих маршрутов превращения субстратов увеличение скорости по одному из них ведет к повышению хемо-, регио- и (или) энантиоселективности процесса. В случае супрамолекулярного катализа этот эффект достигается за счет нековалентных взаимодействий субстрат–активный центр катализатора. Причем такое взаимодействие может потенциально приводить к еще одному необычному эффекту – молекулярному узнаванию реагентов и переходного состояния реакции, и, как следствие, не только к высокой региоселективности процессов, но и субстратной селективности.

Можно выделить пять различных ситуаций, которые подпадают под такое определение *супрамолекулярного катализа* (рис. 1): ациклический катализ, катализ типа “гость–хозяин”, нанокап-

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

\*E-mail: vatsadze@ioc.ac.ru

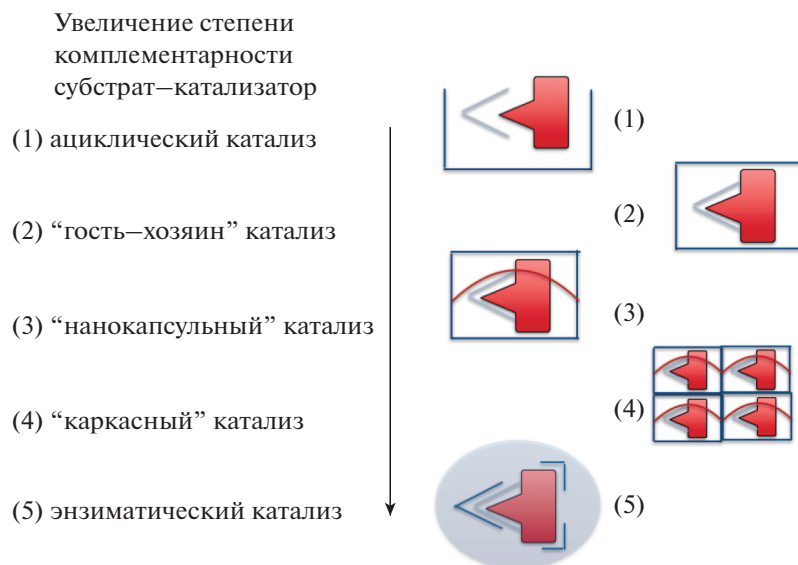


Рис. 1. Различные варианты супрамолекулярного катализа.

сульный катализ, катализ пористыми каркасами; вершиной совершенства является энзиматический катализ.

Возможность повышения скорости реакции с достижением субстратной селективности за счет нековалентных взаимодействий была продемонстрирована еще в 80-е годы прошлого века на примере мономолекулярных реакций с разрывом связей (например, в гидролизе сложных эфиров [2, 3]). В последние годы существенно больший интерес вызывают синтетические процессы, связанные с образованием новых химических связей. Для таких реакций повышение селективности означает, что из двух или нескольких исходных геометрий, реализующихся при сближении реагентов и образовании активированного комплекса, должна быть достигнута только одна, ведущая к единственному целевому продукту каталитического превращения. Понятно, что фиксация одной из множества возможных геометрий сближения двух молекул связана с повышением упорядоченности системы, т.е. падением ее энтропии. Для достижения такого состояния применяют несколько подходов. Первый состоит в создании такой ациклической молекулы-катализатора, которая способна за счет множественных супрамолекулярных взаимодействий с реагирующими частицами сориентировать их в пространстве в наиболее подходящей для прохождения реакции геометрии (см. примеры ниже). Совершенно ясно, что даже при использовании конформационно жестких молекул-катализаторов, обладающих несколькими центрами супрамолекулярного связывания с реагентами, полностью компенсировать энтропийный фактор достаточно сложно. Первоначальное решение (второй

подход) данной проблемы было связано с применением моноциклических молекул-катализаторов, прежде всего, краун-эфиров [4], содержащих дополнительные связанные с макроциклом функциональные группы, которые и формируют каталитически активный центр. Третий подход: в макроциклических системах протекание более быстрых и более селективных процессов возможно не только за счет макроциклического эффекта, но и за счет создания внутри молекулы-катализатора гидрофобного окружения переходного состояния. В результате многообещающим направлением супрамолекулярного катализа стало применение объемных молекул-хозяев, в том числе специальным образом сконструированных. Речь идет о трехмерных *капсулах*, внутри которых происходит собственно каталитическое превращение; такой процесс можно назвать *катализ в ограниченном объеме*, а сами такие структуры принято называть *нанореакторами* [5–13]. За счет создания стенками таких капсул стерических затруднений для реагентов происходит дополнительное ускорение реакций, причем зачастую с высокой селективностью, которая обеспечивается как геометрией самой капсулы, так и введением десимметризирующих групп, которые позволяют создавать хиральные катализаторы.

Сочетание в одной системе нескольких связанных между собой *нанореакторов* такого рода в трехмерном пространстве приводит к идее использования каркасных трехмерных пористых систем, в которых каталитический процесс может реализовываться сразу во многих “отсеках” (четвертый подход). Природными системами с такими свойствами являются цеолиты [14, 15], а к их синтетическим аналогам можно отнести много-

численные супрамолекулярные и ковалентные пористые полимеры [16, 28].

По теме *супрамолекулярный катализ*, а также *эффекты нековалентных взаимодействий в катализе* существует достаточно большое количество монографий и обзорных работ [29–53]. Особенно следует выделить недавний коллективный труд отечественных специалистов “Функциональные супрамолекулярные системы: дизайн и области применения”, опубликованный в журнале *Успехи химии* в 2021 г. [54]. Учитывая то, что в этом обширном обзоре присутствует раздел “3.5 Супрамолекулярный катализ”, в задачу настоящего обзора не входила попытка рассмотреть все существующие аспекты супрамолекулярного катализа. Скорее сделано обобщение современной литературы с целью привести и обосновать основные определения и направления работы в РФ и в мировой науке в этой области, причем за основу взяты публикации 2016–2021 гг. Дополнительным ограничением стал выбор исключительно тех систем, в которых в явном виде отсутствует реакционный центр на основе металлов или других фрагментов, призванный катализировать ту или иную реакцию. Мы постарались осветить исключительно системы, в которых реакции протекают прежде всего за счет воздействия объема и формы полости или псевдополости катализатора на процессы, протекающие внутри них – то, что названо “host mediated reactivity” в обзоре Toste и соавт. [51].

Данный обзор разделен на три раздела – катализ в системах без границы раздела фаз (гомогенный); катализ в системах с разделом фаз (гетерогенный); отдельно кратко рассмотрены промежуточные варианты (наночастицы и кластеры, коллоидные системы).

В первом разделе речь пойдет о создании и применении в гомогенном катализе двух- и трехмерных каталитических супрамолекулярных ячеек (нанореакторов), специально сконструированных так, чтобы заставить реагенты взаимодействовать только в необходимой для протекания каталитического процесса геометрии, и, как будет показано далее, это направление является одним из самых востребованных среди современных исследований в области супрамолекулярного катализа. К таким ячейкам можно отнести всевозможные виды систем на основе макрогетероциклических рецепторов (циклодекстрины, кукурбитурилы, каликсарены, карцеранды, пилларарены, коронарены) (рис. 2) и супрамолекулярных капсул (например, образованных за счет координационных [55–57], рис. 3, и водородных связей [58, 59], а также ковалентных связей).

Второй раздел посвящен краткому рассмотрению особенностей супрамолекулярных полимеров, таких как: металлоорганические каркасы

(МОК; англ. *Metal-Organic Frameworks, MOF*), супрамолекулярные органические каркасы (СОК; англ. *Supramolecular Organic Frameworks, SOF*), а также ковалентных органических каркасов (КОК; англ. *Covalent Organic Frameworks, COF*). В заключительном разделе будет кратко рассказано о более сложных супрамолекулярных катализаторах на основе наночастиц и кластеров переходных металлов, коллоидных системах. Завершается обзор прогнозом развития области супрамолекулярного катализа в ближайшем будущем.

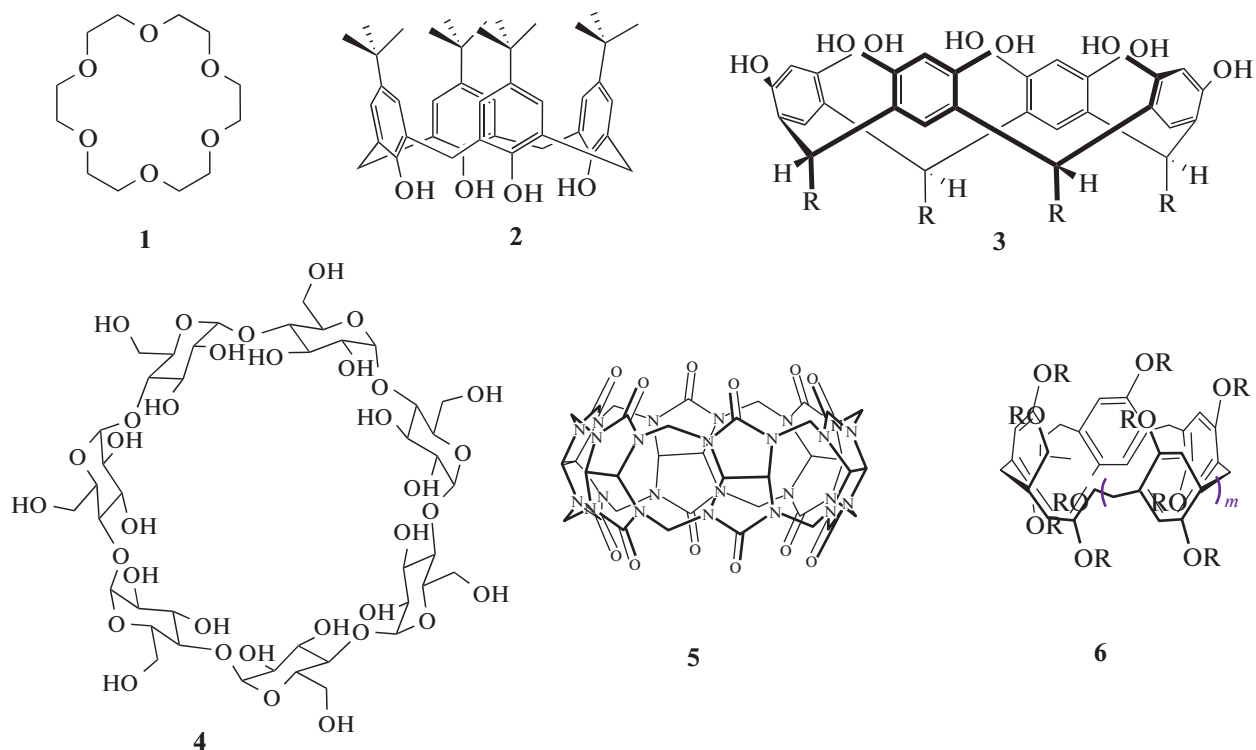
## 2. КАТАЛИЗ БЕЗ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ (ГОМОГЕННЫЙ)

### 2.1. Ациклические катализаторы

Начнем этот раздел с примера, демонстрирующего важность трехмерной пространственной организации катализатора – примера каталитической реакции Анри (также называемой нитроальдольной реакцией). Реакция Анри весьма востребована в синтетической органической химии и часто служит “пробным камнем” для изучения стереохимических особенностей и возможностей новых катализаторов.

Реакция присоединения нитрометана к *o*-метоксибензальдегиду протекает в 46 раз быстрее при использовании “двойного” катализатора **9** по сравнению с моноядерным **10** (схема 1) [60]. При этом энантиомерный избыток (*ee*) при катализе биядерным супрамолекулярным комплексом **9** составляет 96% против 55% для моноядерного аналога. Авторы объясняют полученные различия тем, что механизм катализа образования новой C–C-связи включает участие обоих металлоцентров и пространственная организация супракомплекса в переходном состоянии более предпочтительная для димера, нежели для мономера.

Другим примером влияния структуры катализатора и природы соли металла на ход реакции Анри может служить недавняя работа совместного коллектива ученых из Москвы и Новосибирска [61]. В этой работе в качестве органической компоненты катализатора предложено использовать конъюгаты природных терпенов с биспидинами (3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанами, схема 2). Было установлено, что для диаминных лигандов (**11**) реакция проходит быстрее, чем в случае отсутствия какого-либо катализатора или применения слабокоординирующих бис-амидов (**12**); при этом она дополнительно заметно ускоряется в присутствии приготовленного заранее комплекса с ацетатом (но не хлоридом) меди (II) или хлоридом, а также и ацетатом цинка (II). С другой стороны, следует отметить, что значения *ee* в случае использования хиральных биспидинов не превышали 12%.



**Рис. 2.** Основные типы макрогетероциклических супрамолекулярных “хозяев”, применяемых в супрамолекулярном катализе и обсуждаемых далее в обзоре: 18-краун-6-эфир (1), каликс[4]арен (2), резорцин[4]арен (3),  $\beta$ -циклодекстрин (4), кукурбит[6]урил (5), пиллар[5]арен (6).

В то же время применение в данном процессе более конформационно жестких хиральных производных биспидинов позволяет довести значения *ee* до 99%. До сих пор при анализе данной реакции нет ответа на вопрос, почему присоединение нитрометана к бензальдегиду в присутствии комплекса  $\text{CuCl}_2$  с лигандом **13** (схема 2) [62] или (–)-спартеином [63] дает продукт преимущественно *R*-конфигурации, при этом реакция Анри в присутствии такого же комплекса с лигандом **14** [62] приводит к продукту с *S*-конфигурацией?

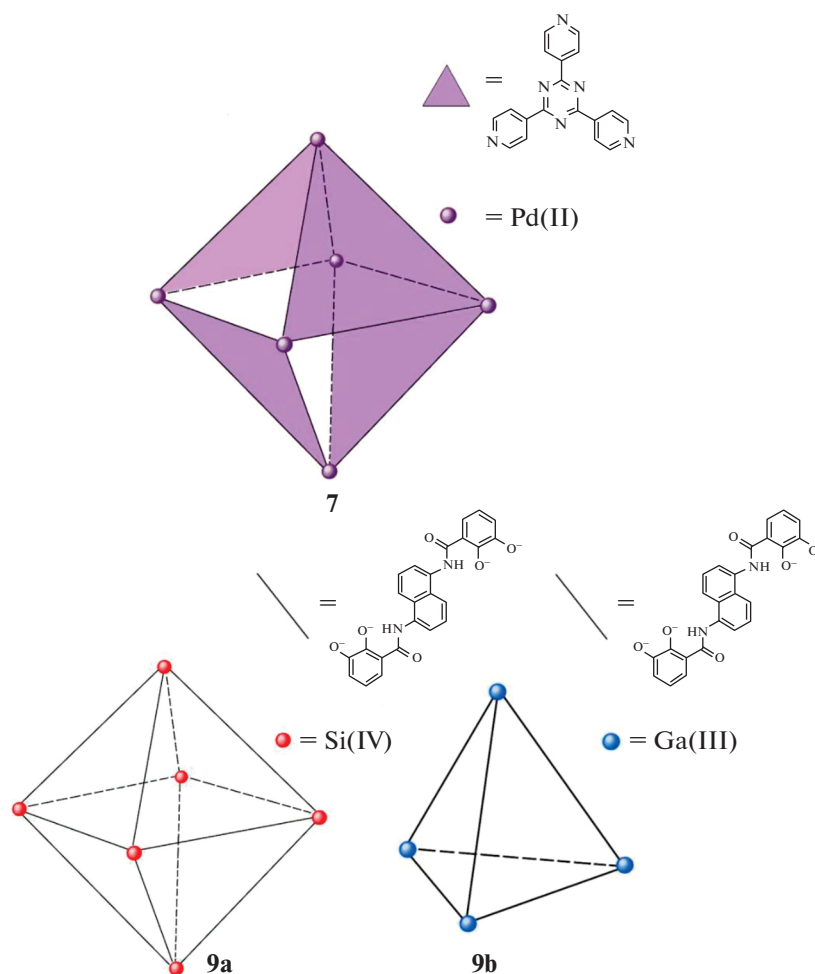
Приведем еще два примера использования ациклических катализаторов для целей супрамолекулярного катализа. Первый заключается в исследовании причин различия скоростей и селективностей реакций метилирования 2,6-дизамещенных *n*-диметиламинопиридинов (схема 3) [64].

Суть задачи состоит в том, что по мере увеличения количества *meta*-дизамещенных алкилфенильных групп субстрат закручивается в спиральную супраструктуру (такие соединения называют *фолдамерами*), создавая более сильные стерические препятствия для атаки электрофилов и все более глубокую полость. С увеличением количества мономерных единиц и углублением полости нековалентные взаимодействия также становятся сильнее и еще больше ускоряют метилирование атома азота пиридина – ускорение по

сравнению с тримерным модельным соединением ( $n = 1$ ) составляет 1600 раз. Нековалентные взаимодействия между фолдамером и субстратом, такие как водородные связи и ван-дер-ваальсовы взаимодействия, стабилизируют переходное состояние и ускоряют реакцию, проходящую, по сути, в ограниченном объеме. С увеличением длины алкильной цепи линейного субстрата взаимодействие хозяин–гость становится сильнее, что увеличивает скорость метилирования; напротив, с увеличением длины алкильной цепи разветвленного субстрата скорость метилирования фолдамера сначала возрастает, а затем уменьшается.

Второй пример демонстрирует, как такие достаточно простые молекулы, как аминокислоты, могут быть эффективными асимметричными катализаторами, будучи подобраны для конкретной реакции [65]. В данной статье изучалась альдольная реакция при катализе аминокислотами и их смесями (схема 4).

Показано, что эквимольная смесь *L*-Arg/*L*-Glu во влажном ДМСО приводит к появлению новой определенной каталитической частицы, поведение которой явно отличалось от результатов, когда обе аминокислоты независимо катализировали альдольную реакцию. Таким образом, была предложена концепция *кооперативного эффекта*, имеющая большое значение, как считают авторы



**Рис. 3.** Примеры трехмерных супрамолекулярных металлокапсул (англ.: *cage*, клетка), применяемых в супрамолекулярном катализе и обсуждаемых далее в обзоре: октаэдрическая координационная капсула состава  $M_6L_4$  с зарядом +12 (лиганд играет роль грани октаэдра,  $M = \text{Pd(II)}$ , **7**) [55]; тетраэдрические координационные катехолатные капсулы состава  $M_4L_6$  с зарядами –12 ( $M = \text{Ga(III)}$ , **8b**) и –8 ( $M = \text{Si(IV)}$ , **8a**), лиганды играют роль ребер тетраэдра [57].

статьи, для понимания основ зарождения жизни на нашей планете.

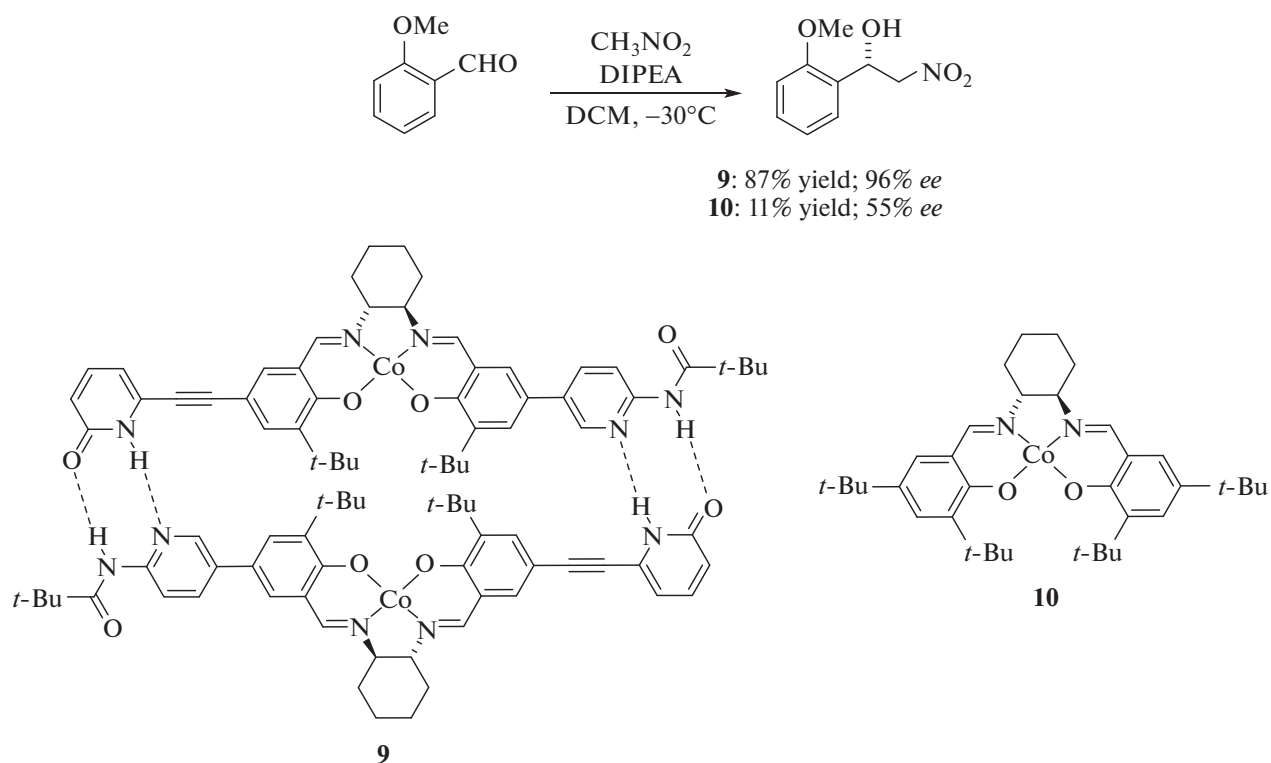
Таким образом, это краткое вступление призвано показать, что пространственная предорганизация лиганда(дов) для максимальной комплементарности лигандного окружения геометрии предполагаемого переходного состояния является ключевым элементом дизайна эффективных катализаторов. Для этого, как уже указывалось выше, применяют моно- и полициклические системы.

## 2.2. Моноциклические катализаторы

**2.2.1. Краун-эфиры.** Краун-эфиры – это циклические олигомеры оксиэтанового фрагмента общей формулы  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ ; их применение в супрамолекулярном катализе продемонстрировано в работах [4, 66, 67].

Наиболее известные и исторически первые типы супрамолекулярных катализаторов – краун-эфиры – отличаются селективностью в образовании координационных связей с катионами металлов и водородных связей с катионами аммония. Для успешного функционирования в качестве супрамолекулярного катализатора краун-эфир необходимо модифицировать какими-либо вспомогательными группами, выполняющими роль “активного центра” в каталитической стадии.

Особенностями работ последних лет является применение двойных краун-эфирных фрагментов в одной молекуле [4, 68] (применение макротрициклов с фрагментами краун-эфиров в катализе реакций циклоприсоединения см. ниже). Например, в работе [66] в качестве эффективных и энантиоселективных катализаторов эпоксицирования алкенов были использованы конъюгаты краун-эфиров (центры распознавания субстрата)



**Схема 1.** Увеличение выхода и стереоселективности реакции Анри при переходе от моноядерного (**10**) к биядерному комплексу кобальта (**9**) [60].

и циклических дипептидов (диоксапиперазины, центры хирального распознавания) (схема 5).

Теми же авторами показана возможность проведения энантиоселективного эпоксирирования халконов в двухфазных системах с использованием циклических дипептидов, не имеющих краун-эфирных заместителей [69]. Ими же установлено, что аналогичных результатов можно достигнуть при использовании гомо-олигопептида поли-*L*-лейцина без применения органических растворителей [70].

Следует отметить, что работ в области супрамолекулярного катализа с участием краун-эфиров за последние пять лет немного. Возможно, это объясняется тем, что основные данные уже давно получены, и сейчас краун-эфиры в основном применяются как составная часть катализаторов более сложной архитектуры.

**2.2.2. Циклические олигомеры моносахаридов — циклодекстрины.** Циклодекстрины — это циклические олигомеры  $\alpha$ -*D*-глюкозы, в которых мономерные единицы связаны простой эфирной связью по положениям 1 и 4. Наиболее распространенными являются  $\alpha$ -циклодекстрин ( $\alpha$ -CD),  $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ -CD) и  $\gamma$ -циклодекстрин ( $\gamma$ -CD), состоящие из 6, 7 и 8 мономерных единиц соответственно. Основные направления применения циклодекстринов и их замещенных в

качестве супракатализаторов в последние пять лет сосредоточены на многокомпонентных синтетах и конденсациях [71–73, 80–86].

Например, в работе [71] продемонстрированы неиспользованные, по мнению авторов, возможности применения  $\beta$ -циклодекстрина в качестве катализатора в многокомпонентной реакции синтеза 1'-*H*-спиро[индолин-3.2'-хиназолин]-2.4'(3'*H*)-дионов с использованием воды в качестве растворителя (схема 6).

Предполагаемый механизм этой реакции, демонстрирующий роль циклодекстрина, показан на схеме 7.

Низкая стоимость и экологичность катализатора и растворителя предполагают общую экологичность используемого процесса синтеза ценных спирогетероциклов. Важно отметить, что  $\beta$ -CD может быть осажден после проведения реакции при понижении температуры, отфильтрован, высушен и использован повторно.

Отдельно от основного направления исследований в этой области можно выделить работу [81], в которой продемонстрированы контролируемые переключаемые каталитические функции молекулярного рецептора ( $\beta$ -CD) с помощью блока ингибитора (адамантиана) в реконфигурируемых ДНК-каркасах.

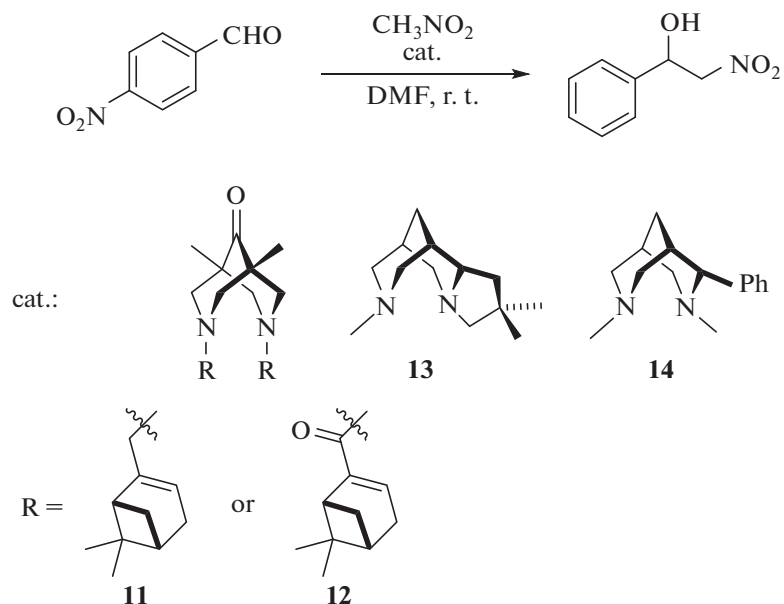


Схема 2. Реакция Анри в присутствии биспидиновых катализаторов [61, 62].

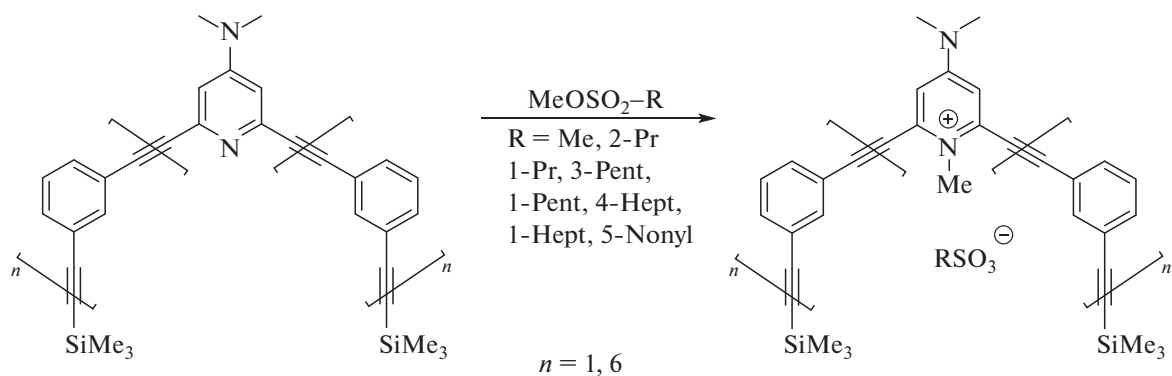


Схема 3. Скорость метилирования пиридинового атома азота существенно зависит от структуры субстрата и природы алкилирующего реагента [64].

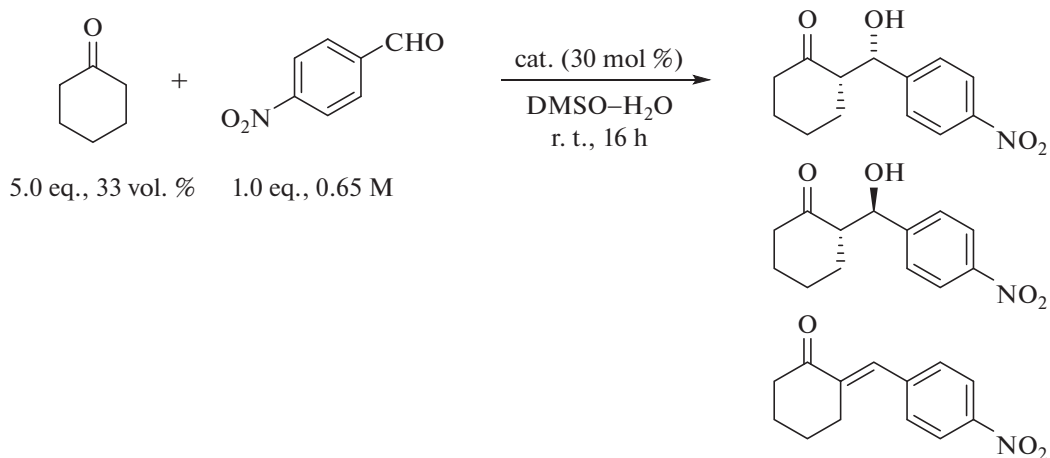


Схема 4. Катализ альдольной реакции смесями хиральных аминокислот [65].



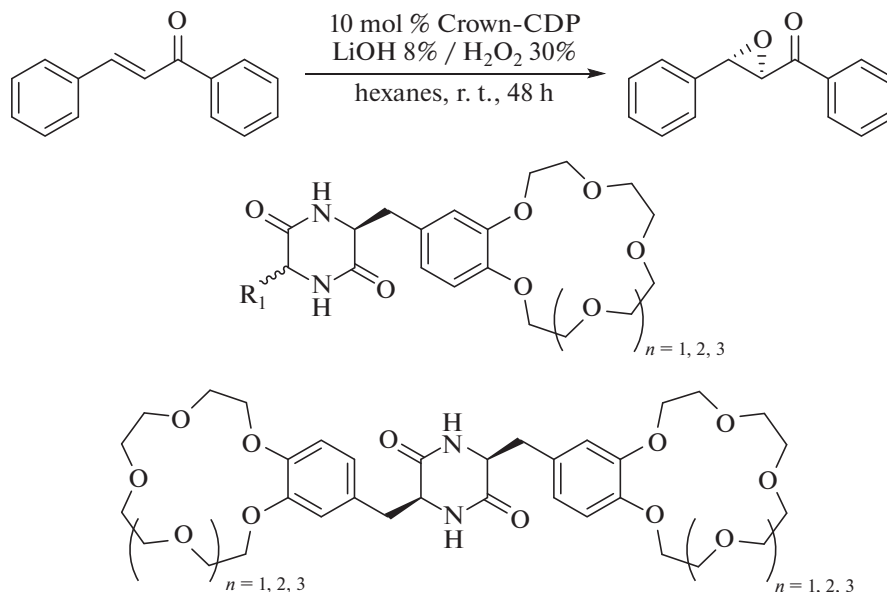


Схема 5. Применение хиральных краун-эфиров для катализа асимметрического эпексидирования [66].

Следует отметить, что основные работы по циклодекстринам за последние 5 лет опубликованы не в самых топовых журналах — по всей видимости, это объясняется тем, что исследования в этой области ведутся с 80-х годов прошлого века и принципиальные оригинальные результаты уже достигнуты.

**2.2.3. Кукурбитурилы.** Кукурбитурилами называют циклические олигомеры конденсации продукта конденсации мочевины и глиоксаля — гликоурилы — с формальдегидом. Кукурбитурилы отличаются достаточно выраженной гидрофобностью внутренней полости и высокой гидрофильностью, а также высоким отрицательным зарядом, на так называемых карбонильных порталах — атомах кислорода карбонильных групп. Благодаря таким исключительным свойствам кукурбитурилы широко применяются последние пять лет как супрамолекулярные катализаторы [35, 88–99].

В обзоре [35] сделано современное обобщение возможных механизмов применения кукурбитурилов как супрамолекулярных катализаторов. Например, кукурбитурилы могут быть использованы как нанореакторы или селективные рецепторы, способные стабилизировать или активировать реакционноспособные интермедиаты (схема 8).

Часть работ по кукурбитурилам как супрамолекулярным катализаторам рассмотрена ниже в разделе, посвященном реакциям циклоприсоединения. Важной особенностью кукурбитурилов, отличающей их от большинства других широко распространенных кавитандов, является исключительная толерантность к высокорекционноспособным частицам, таким как ради-

калы [93], ион-радикалы [98] и ионы [96]. Эта особенность делает кукурбитурилы в некоторых случаях незаменимыми компонентами важных каталитических реакций [87].

Завершая этот раздел, необходимо отметить большое количество работ по кукурбитурилам, опубликованным за последние пять лет в журналах самого высокого уровня; с другой стороны, нельзя не отметить тут два важных недостатка этих кавитандов — высокая стоимость и низкая растворимость.

**2.2.4. Каликсарены и схожие системы.** Каликс[*n*]аренами называют циклические олигомеры из *n* ароматических колец, соединенных между собой по типу *meta*-соединения с помощью метиленовых мостиков или гетероатомов — обычно кислорода или серы.

Высокий интерес к производным каликс[*n*]аренов обусловлен наличием гидрофобной полости, которая непосредственно участвует в образовании супрамолекулярных комплексов, а также достаточной конформационной жесткости [100–103]. Отдельно следует отметить возможность для каликсаренов принимать четыре конформации (*конус*, *частичный конус*, *1,3-альтернат*, *1,2-альтернат*), которые можно получать селективно; каждая из них способна обеспечить определенную геометрию сочетания центров связывания в пространстве.

Несмотря на значительные достижения в химии каликсаренов за все время их существования, их применение в области супрамолекулярного катализа за последние пять лет выглядит достаточно скромно. Хотя если учесть работы,



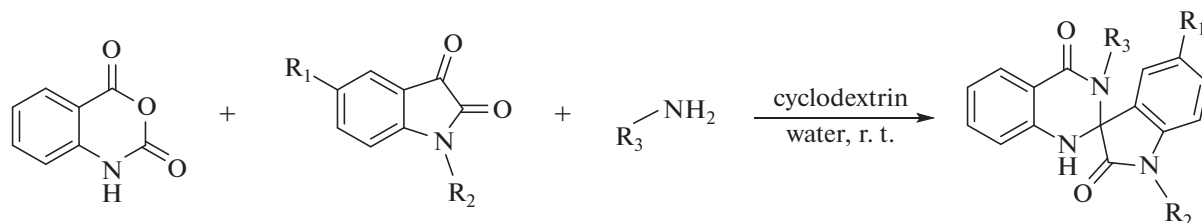


Схема 6. Катализ многокомпонентной реакции циклодекстрином в воде [71].

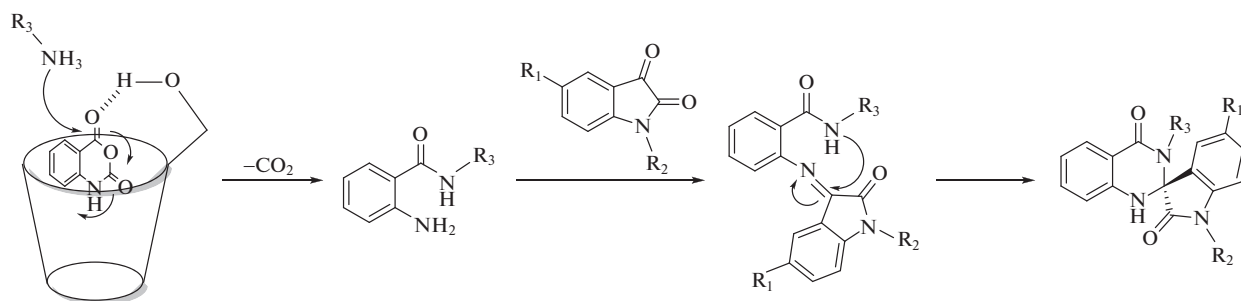


Схема 7. Предполагаемый механизм реакции, изображенной на схеме 6 [71].

основанные на применении металлокомплексного катализа [104], которые мы не затрагиваем в данном обзоре, то можно признать, что и этот класс кавитандов не потерял своего значения.

**2.2.5. Пилларарены.** Пиллар[*n*]арены – подкласс парациклофанов; представляют собой циклические олигомеры *para*-замещенных аренов [105, 106]. В отличие от каликсаренов в пиллараренах связывание не осуществляется с помощью гетероатомов – кислорода или серы – а исключительно с помощью метиленовой группы, связывающей *para*-атомы углерода ароматических циклов, обычно, гидрохиноновых. Этот тип связывания приводит к тому, что в отличие от каликсаренов, имеющих форму чаши, пилларарены представляют собой как бы полые колонны (рис. 4).

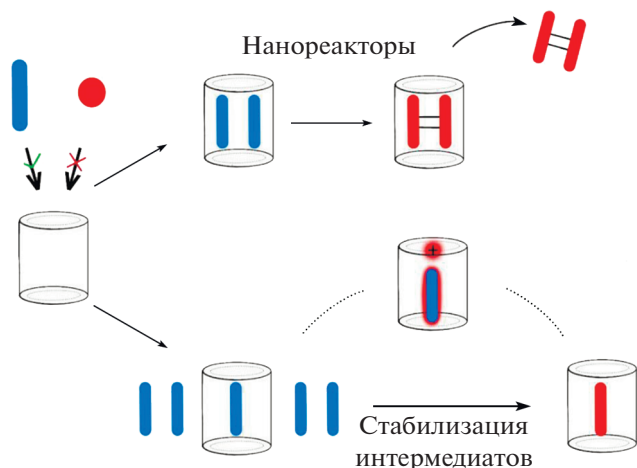
В качестве примера селективного катализа с участием пиллараренов приведем пример гидролиза гидразонов *para*-замещенных бензальдегидов [106] (схема 9). В этой реакции исследовались два разных по размеру пилларарена, содержащих пять и шесть мономеров в цикле. Было найдено, что наиболее эффективным катализатор был в том случае, когда гидразон находился в непосредственной близости от обода: в случае катализатора **15** наблюдалось наибольшее ускорение (в 42.9 раза). Катализатор **16** был менее эффективен, но более толерантен к субстрату, чем **15**, из-за более широкой полости первого. Электростатическая стабилизация протонированного переходного состояния была показана как еще одна движущая сила увеличения скорости.

**2.2.6. Коронарены.** Коронарены – циклофаны, в которых чередуются электронодонорное (чаще всего карбоциклическое) ароматическое кольцо и электроноакцепторный (чаще всего полиазинный) цикл; в качестве соединительных мостиков обычно используются атомы кислорода и серы (рис. 5) [107]. В плане общего строения коронарены напоминают пилларарены; хотя для последних характерны и нечетные количества ароматических циклов в кавитанде.

С точки зрения синтеза коронарены гораздо более доступны, нежели каликсарены и пилларарены; это объясняется легким протеканием реакции ароматического нуклеофильного замещения галогенов в электронодефицитной гетероароматике [108].

Важнейшим свойством коронаренов, отличающих их от построенных из одинаковых по химической природе фрагментов (чаще всего электроноизбыточных ароматических колец) каликсаренов и пиллараренов, является наличие электрондефицитных тетра- и диазинов. Это свойство позволяет использовать данный необычный класс кавитандов для супрамолекулярного связывания анионов [109]. Указанное свойство, безусловно, найдет в ближайшем будущем развитие и применение в области супрамолекулярного катализа.

**2.2.7. Другие макроциклы-кавитанды.** В этом разделе мы кратко рассмотрим наиболее свежие данные по трем малораспространенным классам циклических кавитандов – макроциклам на основе тиомочевины, макроциклам, содержащим



**Схема 8.** Общие методы применения кукурбитурилов в супрамолекулярном катализе (пояснения см. в тексте) [35].

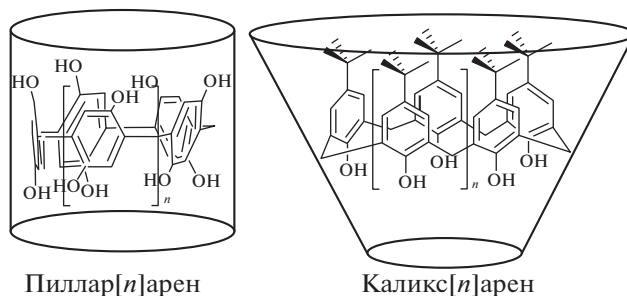
фрагмент тетрафенилэтилена, и порфириновым кавитандам.

**Макроциклы с (тио)мочевинной.** Серия недавних работ [110–113] посвящена химии хиральных макроциклических катализаторов, содержащих в составе два фрагмента (тио)мочевины, как известного компонента водородного связывания (как в качестве донора, так и акцептора), и два фрагмента диамина, придающих всей архитектуре хиральность (схема 10).

Указанные макроциклы и ряд их аналогов оказались эффективными энантиоселективными катализаторами в реакциях присоединения нуклеофилов к кратным связям (схема 10). Ключевой особенностью указанных выше макроциклов является их способность к димеризации, что авторы связывают с проявляемой энантиоселективностью данных катализаторов.

**Производные тетрафенилэтилена.** Некоторые представители данного обширного класса макроциклов [114, 115] способны инкапсулировать полядерные ароматические молекулы типа нафталина, антрацена, пирена, перилена, коронена и ароматические альдегиды в воде. Указанные свойства позволяют использовать эти макроциклы для катализа реакций конденсации в воде, в которой в отсутствие кавитанда такие процессы не происходят.

**Порфиринофаны.** В качестве примера порфирин-содержащего кавитанда показан конформационно-подвижный молекулярный контейнер, рецепторные свойства которого задаются наличием двух порфиринов цинка, а размеры — и тем самым распознавание молекул-гостей по размерам — длиной гибкого мостика между ними [116] (схема 11).



**Рис. 4.** Сравнение строения и формы пилларарена и каликсарена.

**2.2.8. Реакции циклоприсоединения.** Реакции циклоприсоединения оказались исключительно удобным классом органических реакций, для которых все отличительные особенности макроциклических и капсульных молекул-катализаторов могут проявить себя в полной мере. Действительно, синхронные реакции циклоприсоединения характеризуются крайне высоким вкладом энтропийного фактора, так как для успешного протекания процесса необходимо строго определенное расположение реагирующих молекул друг относительно друга. Стерический эффект, создаваемый стенками кавитанда, позволяет значительно ускорить реакции циклоприсоединения. Кроме того, возможно создание селективных катализаторов, которые позволяют получать один циклоаддукт из нескольких возможных или селективно проводить реакции только с определенными субстратами — по той же причине ограниченного объема внутри псевдополости макроцикла или полости нанокапсулы. Поэтому в данном подразделе рассматриваются реакции циклоприсоединения, которые катализируются различными типами супрамолекулярных катализаторов.

**2.2.8.1. [2 + 2]-Фотоциклоприсоединение.** Для протекания фотохимически инициируемой реакции [2 + 2]-циклоприсоединения [117–121] требуется выполнение определенных стерических требований — расположение реагирующих двойных связей параллельно друг другу на расстояниях между центроидами не более 4 Å [122]. Такие условия могут быть соблюдены при включении двух реагирующих кратных связей внутри полости соответствующего размера, например, кукурбитурила. Недавно Громовым с соавт. была продемонстрирована способность кукурбит[8]урилы выступать в роли “молекулярного ассемблера”, т.е. катализатора реакции [2 + 2]-фотоциклоприсоединения двух молекул стироловых красителей [117]. Следует заметить, что реакция не происходит в отсутствие кавитанда или при отсутствии облучения светом. Кроме того, реакция характеризуется высокой степенью стереоселективности — из 15 возможных образуется только 2 сте-

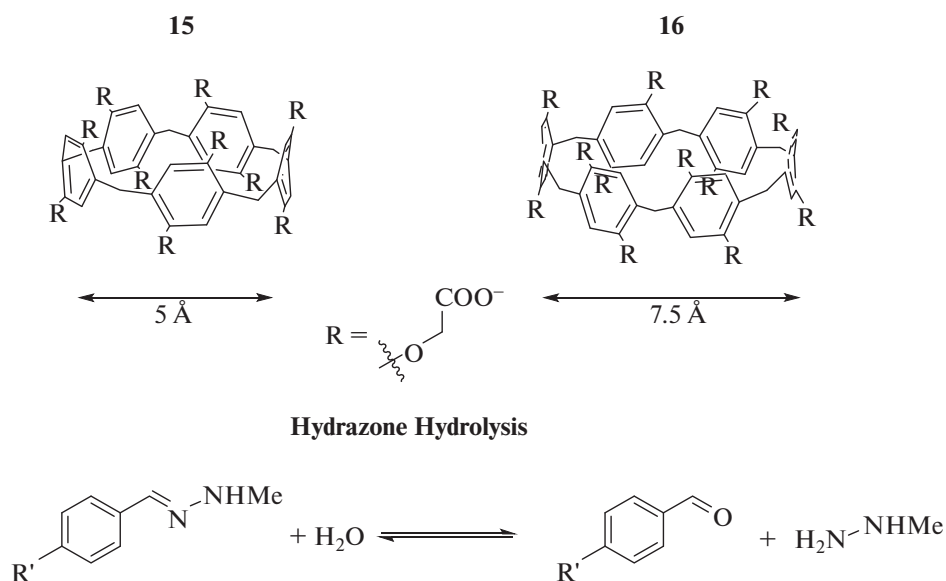


Схема 9. Катализ гидролиза гидразонов различными по размеру пиллараренами [106].

реоиомера циклобутана (в виде пары энантиомеров); региохимия процесса определяется притягиванием разноименно поляризованных концов молекул красителя. Предполагаемая схема каталитического цикла изображена на схеме 12.

Аналогичные результаты были получены с другими несимметричными красителями [118]. В последующей работе тех же авторов показана возможность осуществления реакции фотополимеризации красителя в присутствии кукурбит[8]урилла [95].

Для фотодимеризации коричных кислот в присутствии кукурбит[8]урилла региохимия процесса определяется соотношением между глубиной погружения ароматических колец в псевдополость кавитанда и гидрофильностью “торчащих наружу” карбоксильных групп [119]. Соотношение между стереоизомерами образующихся циклобутанов также зависит от размера цикла кукурбитурилла.

Недавно был разработан новый тип кавитандов, способных участвовать в фотохимической реакции [2 + 2]-циклоприсоединения в качестве фотокатализаторов при облучении светом OLED синего диапазона (длина волны 450 нм) [121]. Суть метода состоит в применении фотоактивной металлокапсулы на основе рутения (схема 13).

Высокую каталитическую эффективность авторы связывают с протеканием реакции в нанокapsule (“эффект супрамолекулярной капсулы”). Такой эффект состоит в концентрировании реагентов, контроле селективности, ускорении реакции, помощи в передаче энергии, а также связан с возможностью проводить реакции в условиях межфазного переноса.

Хиральный вариант того же катализатора позволил впервые провести энантиоселективную реакцию [2 + 2]-фотоциклоприсоединения [120].

2.2.8.2. [4 + 2]-Циклоприсоединение (искусственные дильс-альдеказы). Интерес [123] к изучению ка-

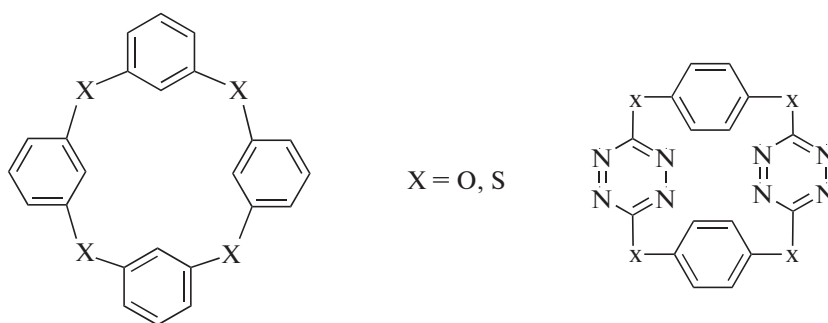


Рис. 5. Сравнение построения каликс[4]арена и корона[4]рена.

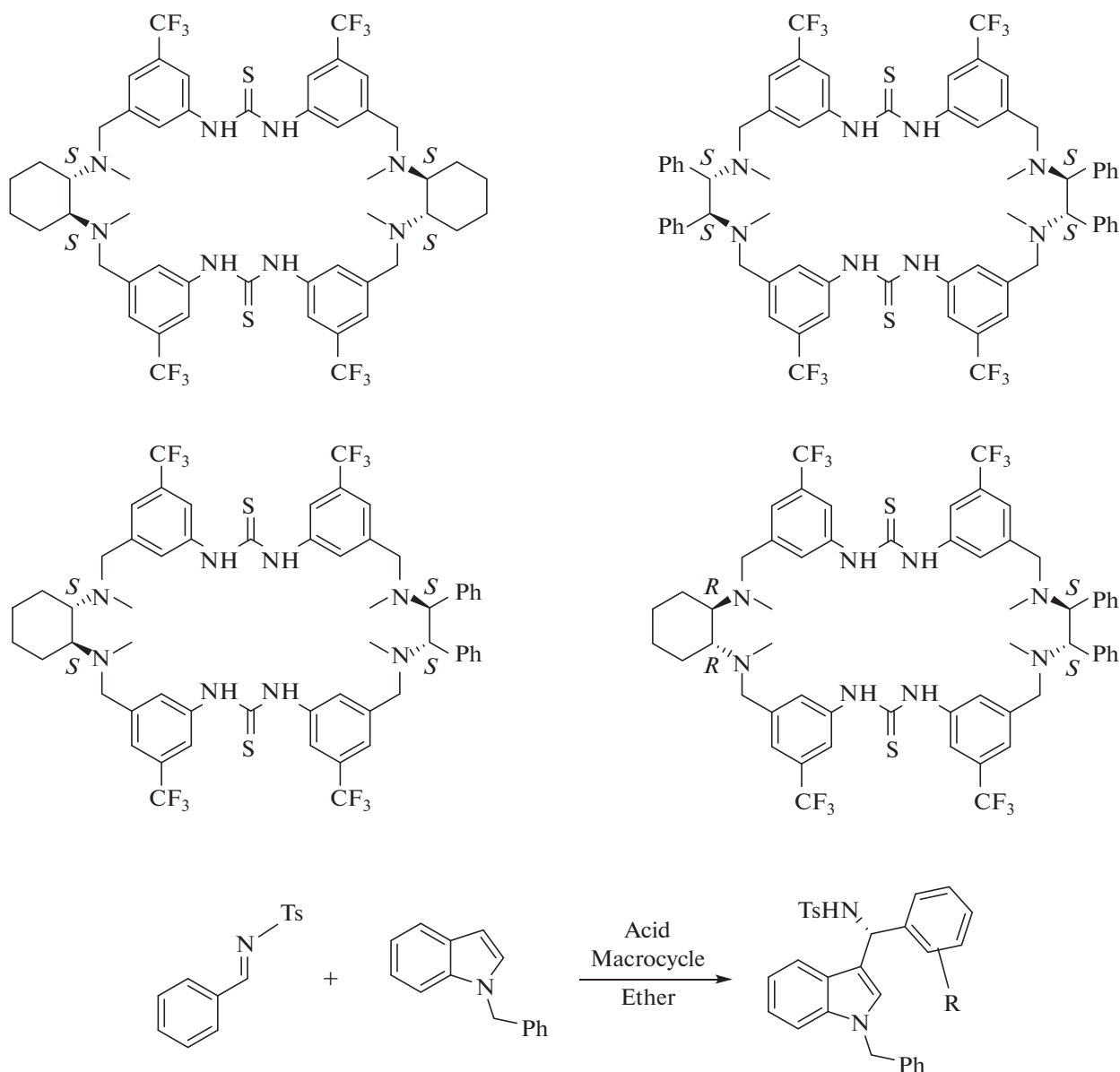


Схема 10. Примеры хиральных макроциклов на базе мочевины [111]; асимметрическая реакция Фриделя–Крафтса, катализируемая хиральными макроциклами на основе мочевины [112].

тализируемых искусственно синтезированными кавитандами и более сложными системами реакций [4 + 2]-циклоприсоединения (реакция Дильса–Альдера) [74, 89, 124–126] связан с недавним открытием ферментов, которые были названы *дильс-альдеразами* – уникальный пример наименования ферментов по имени химиков, изучавших такие процессы (такие ферменты также называют [4 + 2]-циклазами) [126, 127].

Одним из наиболее простых и вместе с тем эффективных катализаторов реакции [4 + 2]-циклоприсоединения является координационная палладокапсула [124, 128] (рис. 6). Координированный к двум атомам палладия *пара*-хинон оказался

крайне реакционноспособным в реакции с изопреном.

Пример влияния супрамолекулярного катализатора на скорость и региохимию реакции [4 + 2]-циклоприсоединения с участием другого хинона показан в работе [125] (схема 14).

В данном примере макроцикл **17**, содержащий два краун-эфирных фрагмента, расположенных друг против друга, может координировать два иона калия; при этом реализуется возможность для связывания одного из субстратов – антрацендихинона **18** (диенофил). В образующуюся полость может поместиться молекула второго компонента реакции циклоприсоединения – антра-

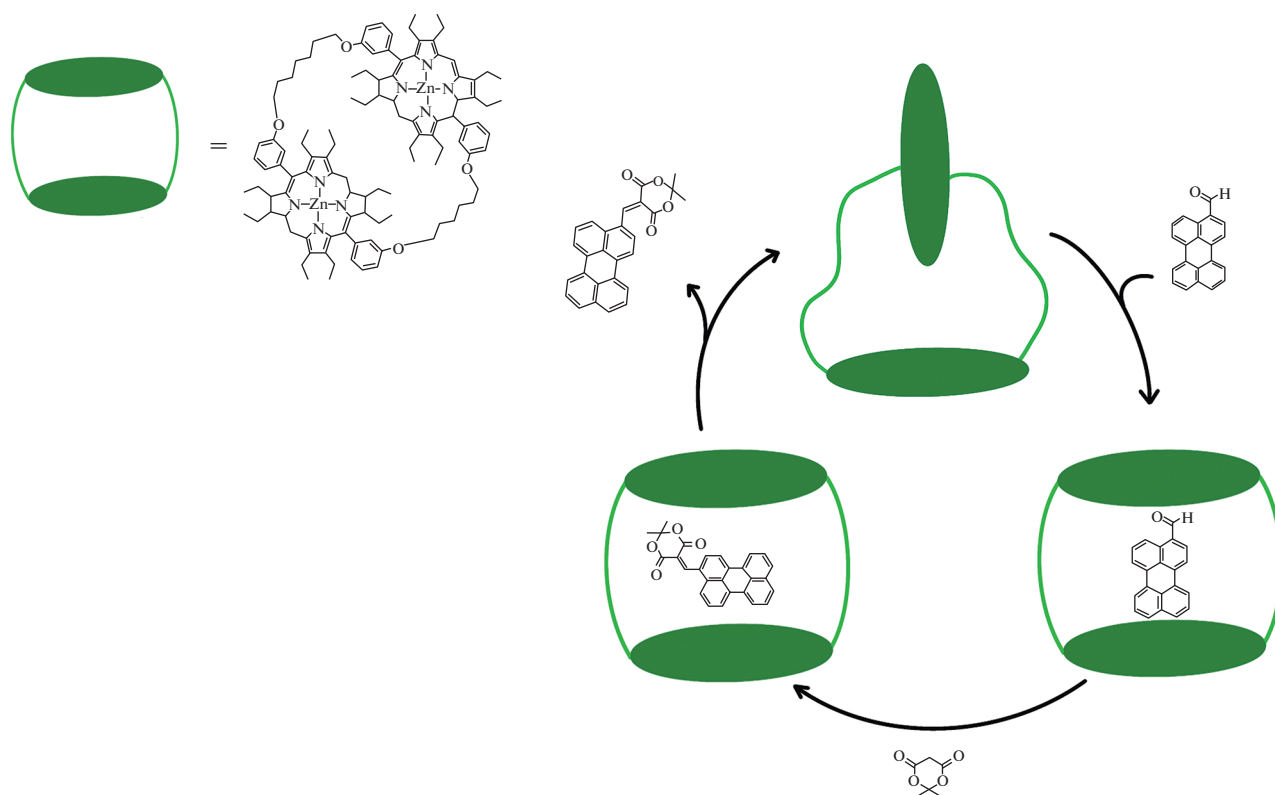


Схема 11. Конформационно-подвижная молекула-хозяин, способная принимать различные молекулы-гости и катализировать реакцию Кневенагеля внутри псевдополости [116].

цена **19** (диен). В этом случае единственным продуктом реакции оказывается продукт интернального строения **20a** с конверсией 95%. Некатализируемый процесс дает конверсию всего 2%, причем протекает в 206 раз медленнее с образованием обоих циклоаддуктов, **20a** и **20b**.

Кукурбитурилы также применялись в качестве супрамолекулярных катализаторов реакции Дильса–Альдера во внутримолекулярном варианте [89] (схема 15).

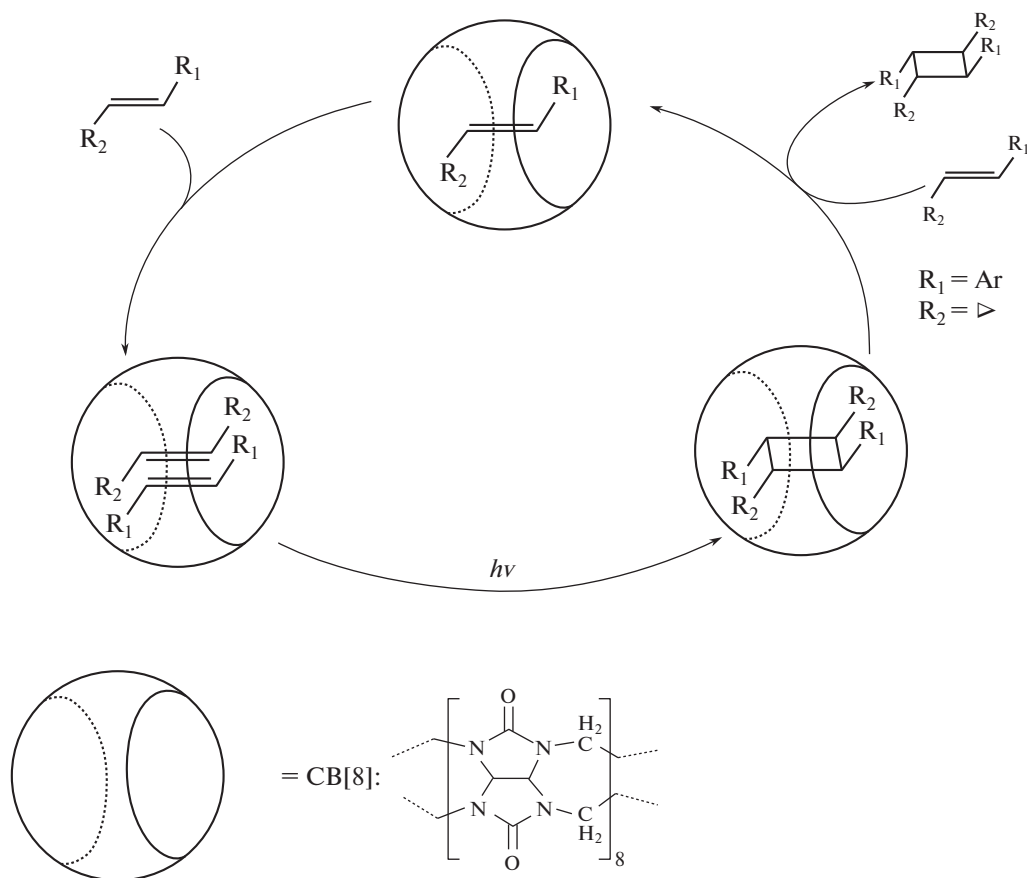
Таким образом, в этом разделе показаны многосторонние возможности применения супрамолекулярных капсул и макроциклов как эффективных катализаторов реакций циклоприсоединения. Нет сомнений, что это важное синтетическое направление будет бурно развиваться в ближайшем будущем.

### 2.3. Трехмерные капсулы

Несомненный интерес в последние 30 лет в качестве супрамолекулярных катализаторов заслуженно имеют трехмерные капсулы (нанокапсулы, молекулярные контейнеры; англ. *supramolecular cages*, см. рис. 3). Исторически первыми были супрамолекулярные капсулы на основе резорцинарен, каликсаренов и димеров типа “тен-

нисный мяч”, построенные из органических молекул, удерживаемых вместе нековалентными взаимодействиями, прежде всего, водородными связями [129]. Другим подходом к созданию нанокапсул является применение методов координационной химии, когда в целевом нано-многограннике атомы/ионы металлов представляют собой вершины, а мостиковые лиганды являются ребрами или гранями супрамолекулы [129]. Оба подхода имеют свои достоинства и свои слабые стороны. Так, чисто органические капсулы обычно конформационно более жесткие, поэтому менее адаптивны к изменениям в структуре реагентов; за счет этого достигается большая селективность. Координационные металлокапсулы, напротив, являются более гибкими и предоставляют исследователю гораздо больший простор для дизайна. Оба вида молекул-хозяев могут стабилизировать внутри своих полостей реакционноспособные частицы, переходные состояния и даже возбужденные состояния, что позволяет проводить с их участием многие уникальные реакции в мягких условиях с высокой эффективностью и селективностью. Действительно, распознавание молекул-гостей и связывание в ограниченном объеме дают преимущества в селективности по размеру реагентов, позиционной и энантиоселективности, включая да-





**Схема 12.** Предполагаемый каталитический цикл реакции [2 + 2]-фотоциклоприсоединения двух молекул стиролового красителя в присутствии кукур[8]битурила [117].

же примеры энантиоселективных фотохимических превращений (см. выше).

**2.3.1. Молекулярные капсулы.** В этом разделе приведены примеры ковалентно собранных (т.е., представляющих собой цельную молекулу) молекулярных капсул как супрамолекулярных молекул-хозяев [116, 130]. Отличительной особенностью обсуждаемых молекулярных капсул является их хиральность [130] (рис. 7).

Показанные на рис. 7 стереоизомеры отличаются константами связывания с хиральной молекулой норэфедрина, что предполагает возможность проведения энантиоселективных каталитических реакций внутри полости хиральных кавитандов, хотя реальных примеров органокатализа с такими нанокapsулами пока не продемонстрировано.

**2.3.2. Безметалльные супрамолекулярные капсулы.** Чисто органические супрамолекулярные нанокapsулы в последние 5 лет получили широкое распространение как супрамолекулярные катализаторы разнообразных реакций [131–141].

Безусловным лидером среди супрамолекулярных капсул трехмерного строения являются го-

могексамеры резорцинаренов, в которых молекулярные компоненты соединены между собой водородными связями (схема 16).

В указанном примере супрамолекулярный катализатор позволяет провести реакцию энантиоселективного гидрирования двойной связи еналя с отличным выходом и высокой энантиоселективностью по сравнению с обычным органокатализом с помощью пролина.

Аналогичные катализаторы работают в реакциях циклизации терпенов, селективном окислении сульфидов в сульфоксиды, синтезе бис-гетероарилметанов, активации C–F-связей, метатезисе “карбонил–олефин”, реакции Фриделя–Крафтса [51].

Здесь же можно упомянуть катализ реакций алкинов [139–141]: ключевым элементом каталитического акта является ион золота; при этом супрамолекулярное окружение металла, представляющее собой каликсрезорцинарен, позволяет проводить селективные реакции за счет погружения субстрата в псевдополость кавитанда.

**2.3.3. Координационные металлокапсулы.** Координационные металлокапсулы, пожалуй, можно



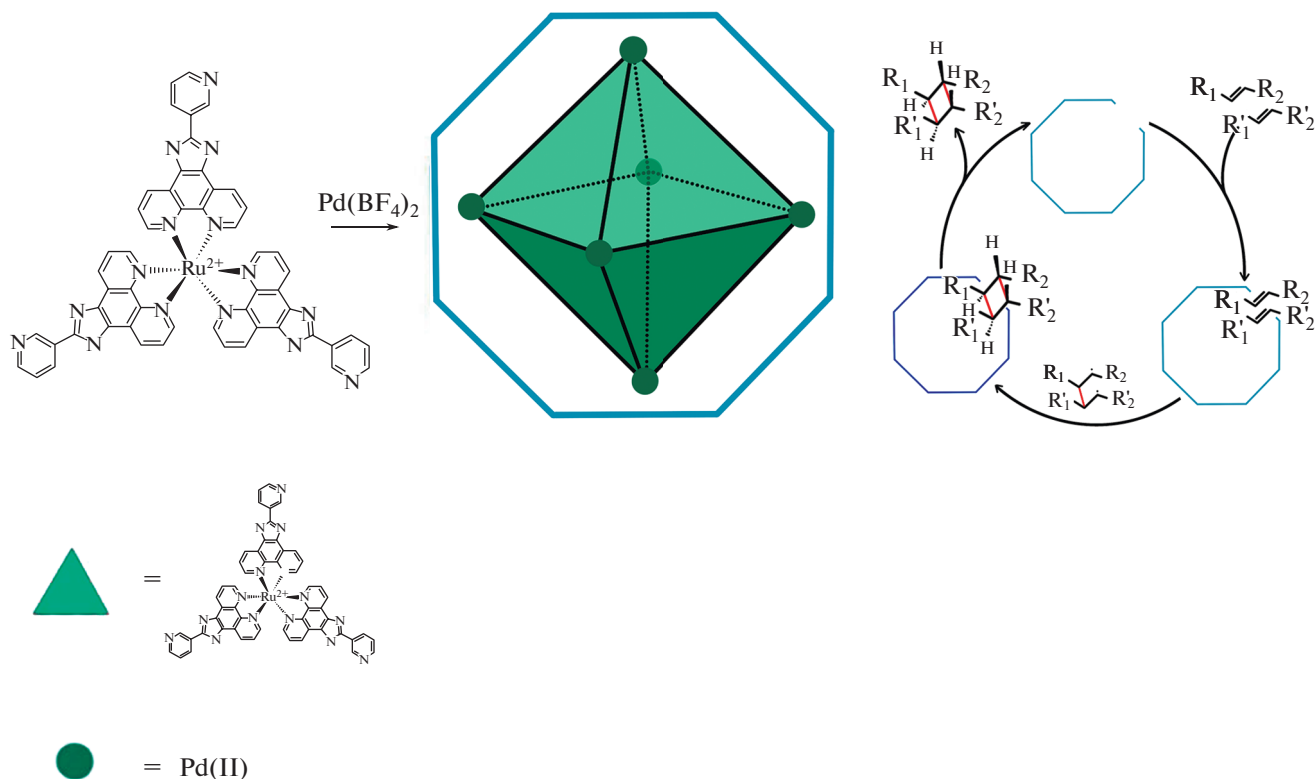


Схема 13. Фотокаталитическое [2 + 2]-циклоприсоединение в полости координационной палладакapsулы [121].

назвать наиболее популярным объектом исследования в качестве супрамолекулярных катализаторов [142–155]. Действительно, металлокапсулы как супрамолекулярные катализаторы отмечены в реакциях (см. подробное обсуждение в обзоре [51]): аза-Принса, аза-Коупа, циклизации по Назарову, окса-Пикте–Шпенглера, элиминировании по Кемпу, синтезе кумаринов, образовании C–C-связей с фуллеренами, окисления сульфидов, [2 + 2]- и [4 + 2]-циклоприсоединении, присоединении по Михаэлю, гидроформилирования, циклизации алкинов, функционализации двойных связей, реакциях кросс-сочетания, макроциклизации, эпексидирования, гидрирования, гидроборирования. Несколько ярких примеров обсуждаемых структур и катализируемых ими реакций приведены далее.

Додекаанионный металлатетраэдр на основе галлия состава  $M_4L_6$  (схема 17) эффективно катализирует реакцию аза-Принса, несмотря на то, что процесс происходит в воде [156]. Инкапсулированный внутри кавитанда промежуточный иминиевый катион претерпевает необычный 1,5-гидридный сдвиг, приводя к образованию целевого пиперидина. Особенность данного процесса заключается в том, что в отсутствие супрамолекулярной капсулы в условиях классического кислотного катализа такая реакция вообще не происходит. Данный пример демонстрирует важность исполь-

зования внутрикапсульного пространства для осуществления меж- и внутримолекулярных стадий реакции, а также показывает возможность анионного рецептора ускорять реакции, протекающие с участием катионных интермедиатов.

В работе Фуджита и соавт. [157] показан необычный способ генерации реакционноспособных частиц – за счет стерического влияния стенок металлокапсулы 7 амидная связь искажается, проявляя свойства “стереоэлектронного хамелеона” [158] – в результате этого инкапсулированный амид подвергается более быстрому гидролизу по сравнению с некаталитической реакцией.

Таким образом, этот краткий раздел показывает широчайшие возможности координационных металлокапсул в плане применения их к проблемам супрамолекулярного катализа. Как и в случае чисто органических нанокапсул, можно прогнозировать очень активное продолжение в этой области химии в ближайшие годы.

### 3. СИСТЕМЫ С ГРАНИЦЕЙ РАЗДЕЛА (ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ)

Прежде, чем начать обсуждение сходства и различия дискретных и полимерных *полинано-контейнеров*, необходимо дать определения используемым терминам и понятиям – что такое

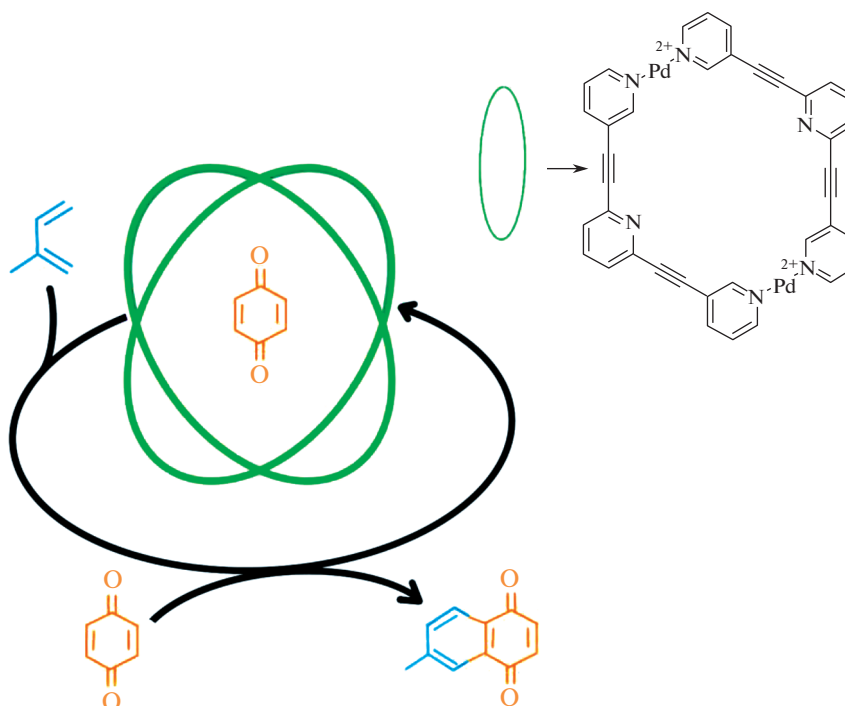


Рис. 6. Селективный супрамолекулярный катализатор реакции [4 + 2]-циклоприсоединения на основе координационной палладакапсулы [128].

супрамолекулярный полимер, координационный полимер, металлоорганический каркас, ковалентный органический каркас, супрамолекулярный органический каркас.

Определение *супрамолекулярный полимер* дано в обзоре [159] и диссертации С.З. Вацадзе [160]: “Супрамолекулярные полимеры — полимерные упорядоченные образования мономерных единиц, которые удерживаются вместе обратимыми и высоконаправленными вторичными взаимодействиями (в данном случае подразумеваются нековалентные взаимодействия), что приводит к

проявлению полимерных свойств как в растворах (разбавленных и концентрированных), так и в конденсированном состоянии; мономерные единицы сами по себе не содержат повторяющихся фрагментов; направленность и сила супрамолекулярных взаимодействий являются важнейшими факторами такой системы, которая может рассматриваться как полимерная, если ведет себя в соответствии с физикой полимеров”.

В работе [160] предложено следующее определение: “Координационные полимеры (КП, разновидность супрамолекулярных полимеров) — высоко-

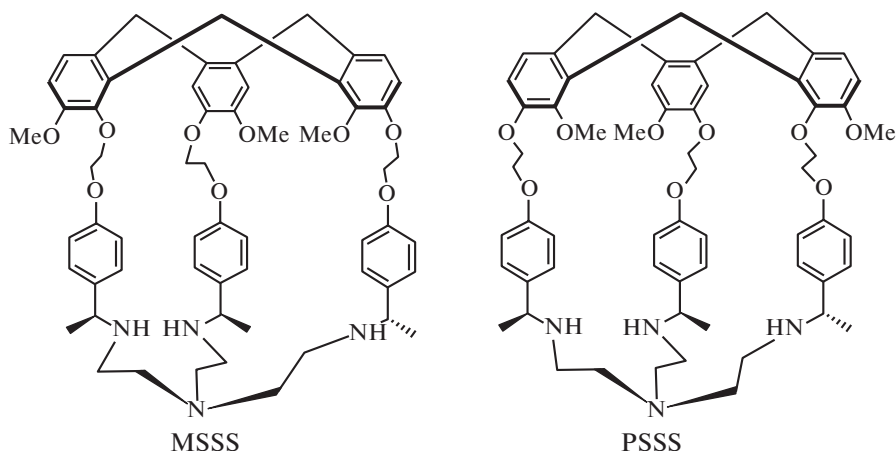


Рис. 7. Диастереомерные макрополициклические молекулярные капсулы [130].

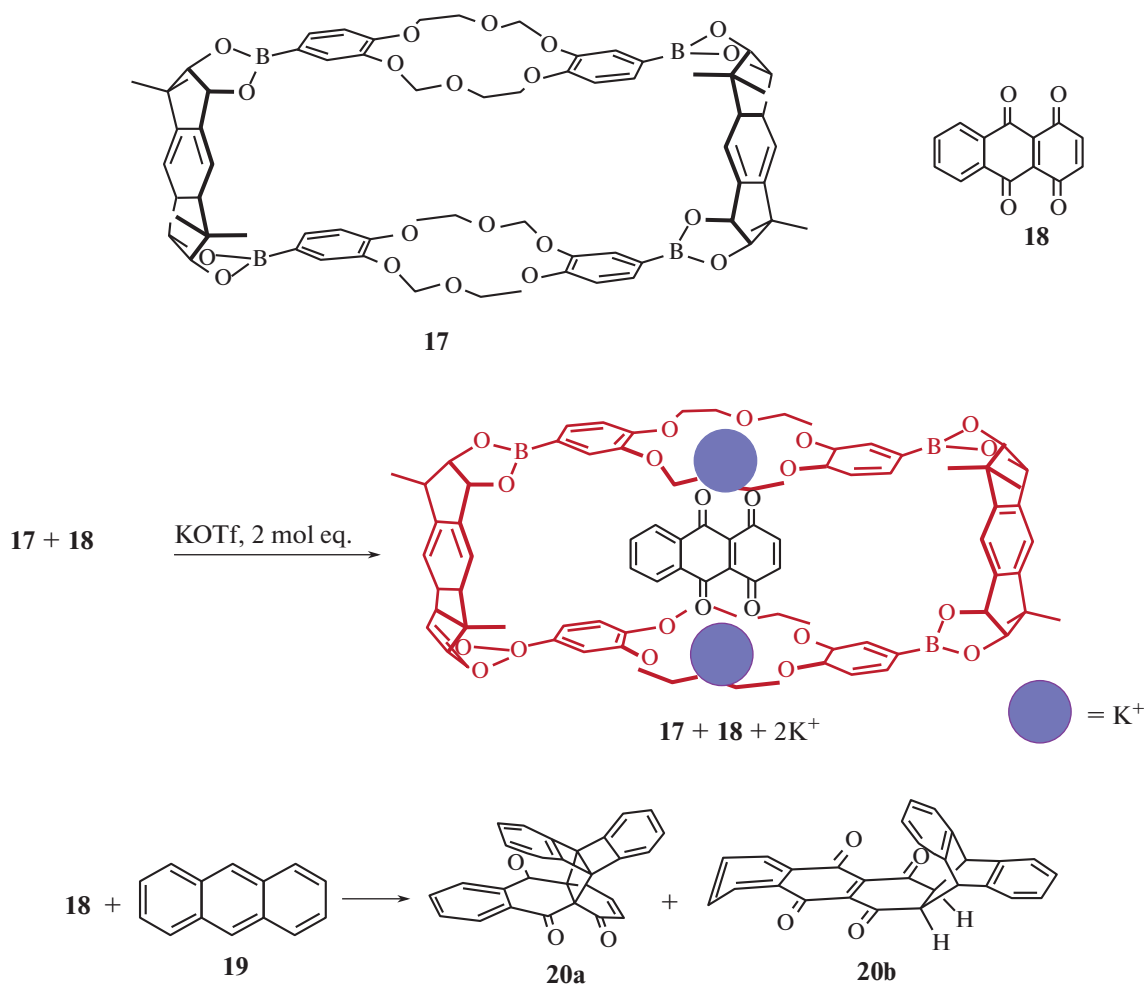


Схема 14. Региоселективное [4 + 2]-циклоприсоединение, катализируемое бис-краун-эфир-содержащими макроциклом [125].

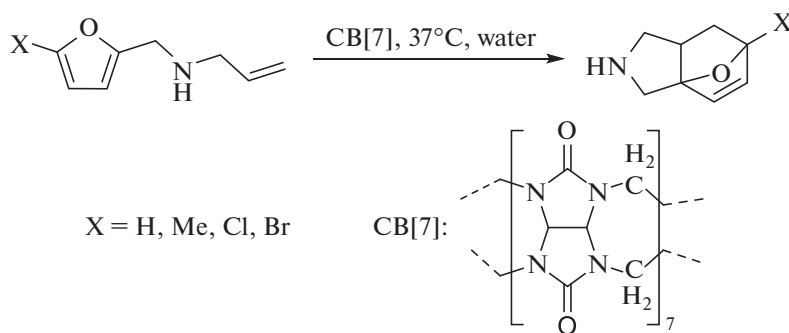
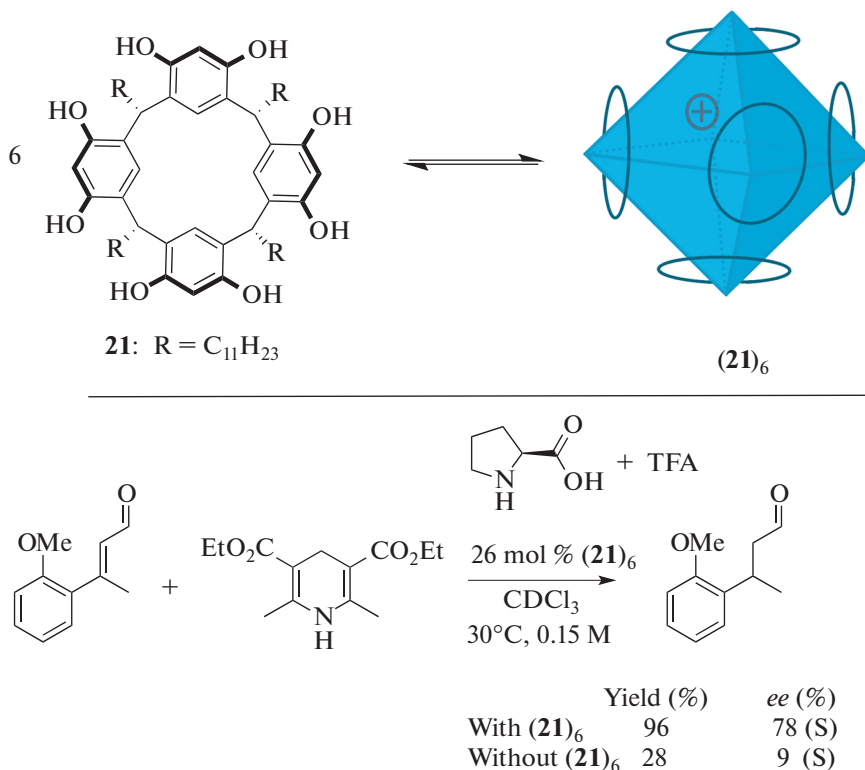


Схема 15. Внутримолекулярное [4 + 2]-циклоприсоединение, катализируемое кукур[7]битурилом [89].

комолекулярные соединения, составленные из повторяющихся органических молекул и ионов металлов, связанных между собой *межмолекулярными взаимодействиями*. Одним из самых сильных типов таких взаимодействий является *координационная связь* между донорными центрами в

органической молекуле (L) и ионом металла (M). Если лиганд содержит несколько донорных центров, расположенных в молекуле *дивергентно* (расходящиеся сайты связывания), то он может участвовать в связывании в одну супермолекулу нескольких металлоцентров. Транслирование та-



**Схема 16.** Самосборка шести молекул резорцинарена в гексамерную водородно-связанную капсулу (вверху); катализируемая нанокapsулой энантиоселективная реакция гидрирования прохиральной двойной связи (внизу) [49].

ких связанных (L–M) фрагментов в одном, двух или трех направлениях и приводит к образованию КП. В зависимости от дентатности лиганда и числа координационных вакансий металла в кристалле могут образовываться одномерные цепочки (линейные, зигзагообразные и спиральные), двумерные сетки (непересекающиеся и взаимопроницающие) и трехмерные каркасы (непересекающиеся и взаимопроницающие)”).

Согласно рекомендациям ИЮПАК, координационный полимер — это “координационное соединение, непрерывно простирающееся в 1, 2 или 3 измерениях через координационные связи” (*a coordination compound continuously extending in 1, 2 or 3 dimensions through coordination bonds* [161]).

*Металл-органические каркасы (Metal-Organic Frameworks, MOF)* — частный случай координационных полимеров, также называемые *пористые координационные полимеры*. Согласно рекомендациям ИЮПАК, *металл-органический каркас (МОК)* “представляет собой координационный полимер (или альтернативно координационную сеть) с открытым каркасом, содержащим потенциальные пустоты (*Metal-Organic Framework, abbreviated to MOF, is a Coordination Polymer (or alternatively Coordination Network) with an open framework containing potential voids* [161]).

Гомохиральные МОК (ГМОК) могут быть получены на основе применения хиральных мостиковых или терминальных лигандов. Современные данные по применению МОК в гетерогенном катализе можно найти в указанных во вводной части обзорах. С помощью МОК можно осуществить следующие типы реакций [17, 21, 162]: гидрирование ненасыщенных углеводородов, карбонильных и нитросоединений; синтез Фишера–Тропша; окисление олефинов, спиртов и сульфидов; фотокаталитические реакции выделения водорода и восстановления диоксида углерода; реакции конденсации органических соединений типа Кневенагеля и Кляйзена–Шмидта; реакции присоединения по Михаэлю; альдольные и нитро-альдольные реакции; алкилирование по Фриделю–Крафтсу; циклоприсоединение CO<sub>2</sub> и эпоксидов; циклопропанирование алкенов; синтез разнообразных гетероциклов; мультикомпонентные реакции; реакции кросс-сочетания и многое другое. При использовании ГМОК возможно осуществление энантиоселективных процессов [163, 164].

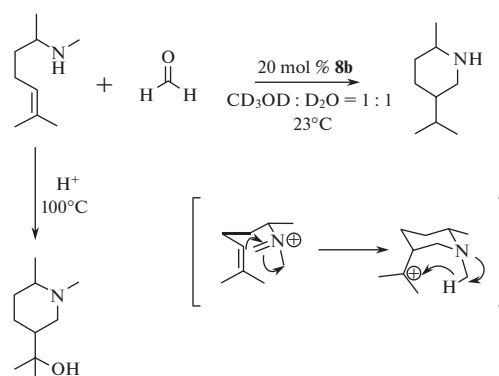
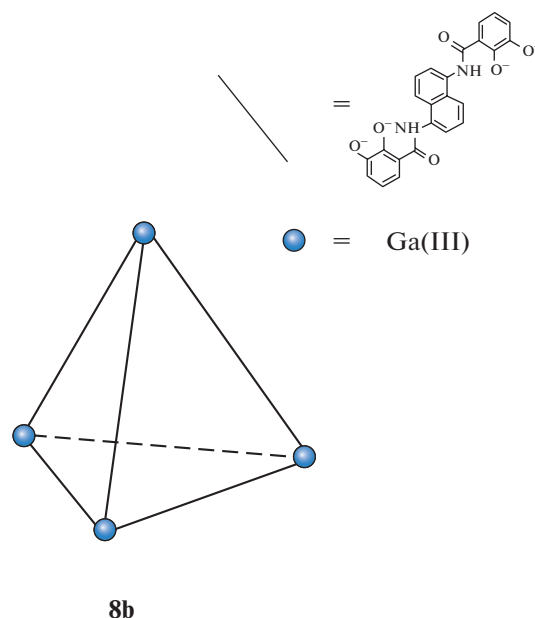
Необходимо заметить, что ключевые свойства пористых каркасов, такие как способность перестраиваться под действием внешних факторов и наличие высоких коэффициентов внутрикаркасной диффузии, аналогичны свойствам мате-

риалов на основе супрамолекулярных гелей [165]. Мы считаем, что координационно-полимерные гели (*металлогели* [166]) можно смело отнести к так называемым *умным материалам*, способным стать основой новых супрамолекулярных каталитических систем.

**Ковалентный органический каркас (КОК, англ. Covalent Organic Frameworks, COF)** – это двух- или трехмерный сшитый пористый полимер, состоящий из комплементарных мономерных единиц; обычно для образования связей между мономерами используются легкообразуемые сложноэфирные, амидные или иминные связи. Ковалентные органические каркасы – это новый тип кристаллических пористых полимеров с четко определенными структурами и нанопорами; каркас состоит в основном из легких элементов (H, B, C, N и O), связанных между собой динамическими ковалентными связями. По сравнению с обычными материалами КОК обладают некоторыми уникальными и привлекательными свойствами, такими как большая площадь поверхности, предсказуемая геометрия пор, отличная кристалличность, присущая им адаптивность и высокая гибкость [28]. Их большая площадь поверхности, пере(на)страиваемая пористость и *p*-сопряжение, обладающие уникальными фотоэлектронными свойствами, позволят КОК служить перспективной платформой для широкого спектра применений. Химия КОК, в том числе и как катализаторов, претерпевает в последние 5 лет бурное развитие – опубликованы тысячи статей, написаны десятки обзоров; с другой стороны, если по химии и применению МОК написано более 20 монографий, то по химии КОК только две, причем, обе вышли в 2019 г. [167, 168]. Наряду с использованием кристаллических каркасов развивается химия других типов пористых полимеров с регулярной структурой, таких как *пористые ароматические каркасы (porous aromatic framework)* [169–171], мезопористых полифенолов [172, 173] и др.

**Супрамолекулярный органический каркас (СОК, англ. Supramolecular Organic Frameworks, SOF)** – по сути то же самое, что и КОК, только связь между компонентами каркаса осуществляется за счет нековалентных взаимодействий; представляет собой частный случай супрамолекулярного полимера.

Анализ данных базы SciFinder показывает, что для двух новых направлений области супрамолекулярного материаловедения – ароматические пористые каркасы и ковалентные органические каркасы – количество работ, где они используются как катализаторы, существенно больше, чем просто посвященных их синтезу и строению.



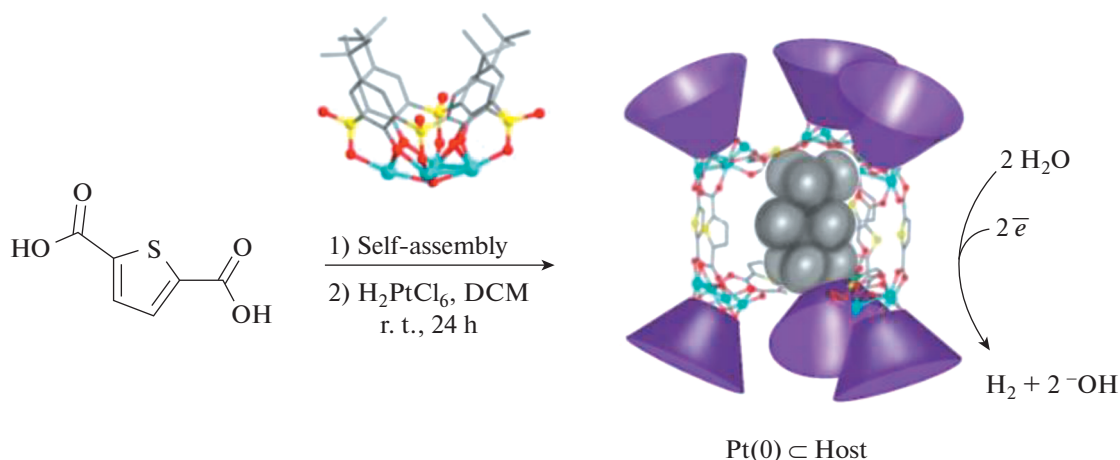
**Схема 17.** Катализ реакции аза-Принса внутри галлокапсулы **8b** (см. рис. 3) [156].

#### 4. ПОГРАНИЧНЫЕ СЛУЧАИ

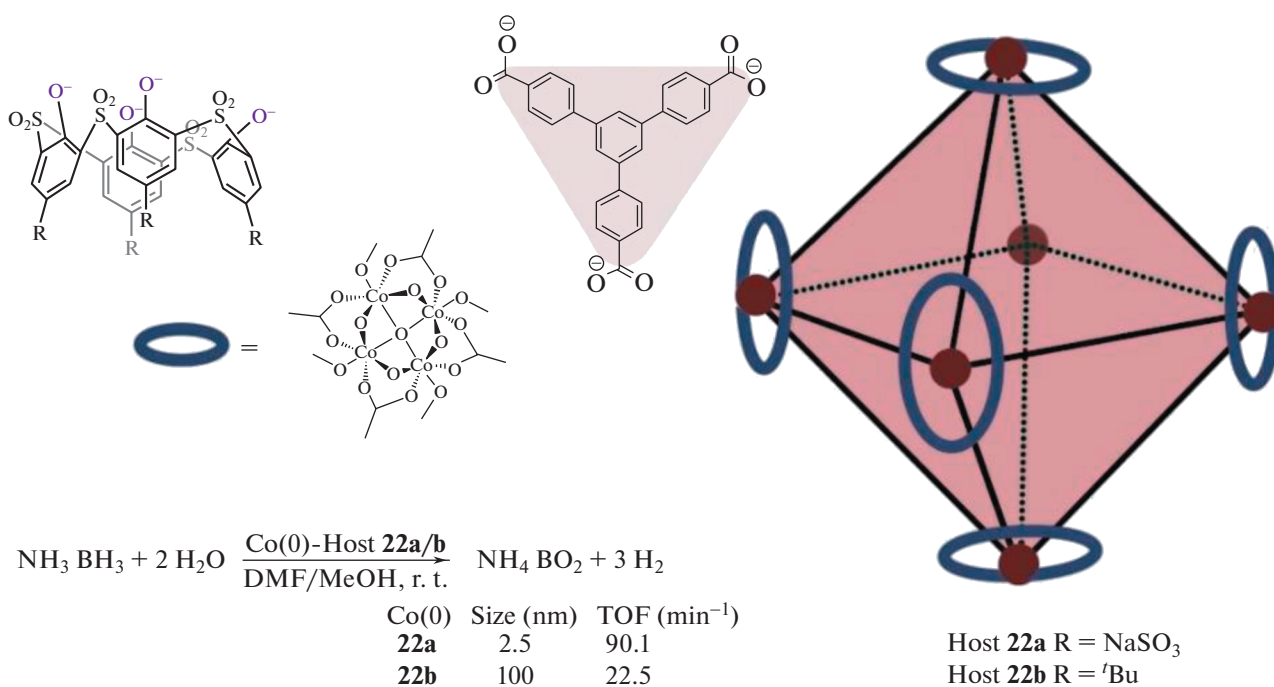
Уникальными примерами применения координационных металлокапсул является приготовление наночастиц и кластеров металлов с использованием самих капсул, как сосудов для этого приготовления. Ниже приведены схемы, иллюстрирующие получение и использование новых систем в катализе (схемы 18–21).

Сходные подходы могут быть реализованы при создании металлокластеров или кластеров в пористых полимерных материалах [178–181], а также при инкорпорировании/импрегнировании их в МОК [162].

Еще несколько публикаций последние 5 лет показывают возможности применения коллоидной химии к проблемам каталитического гидролиза [182–185].



**Схема 18.** Восстановление платины, приводящее к формированию кластера [Pt(0)]<sub>n</sub>, который, находясь внутри метал-локластера (наноконтейнер), способен восстанавливать воду [174].



**Схема 19.** Формирование кластера нульвалентного кобальта, активного в реакции гидролиза комплекса амин-боран [175].

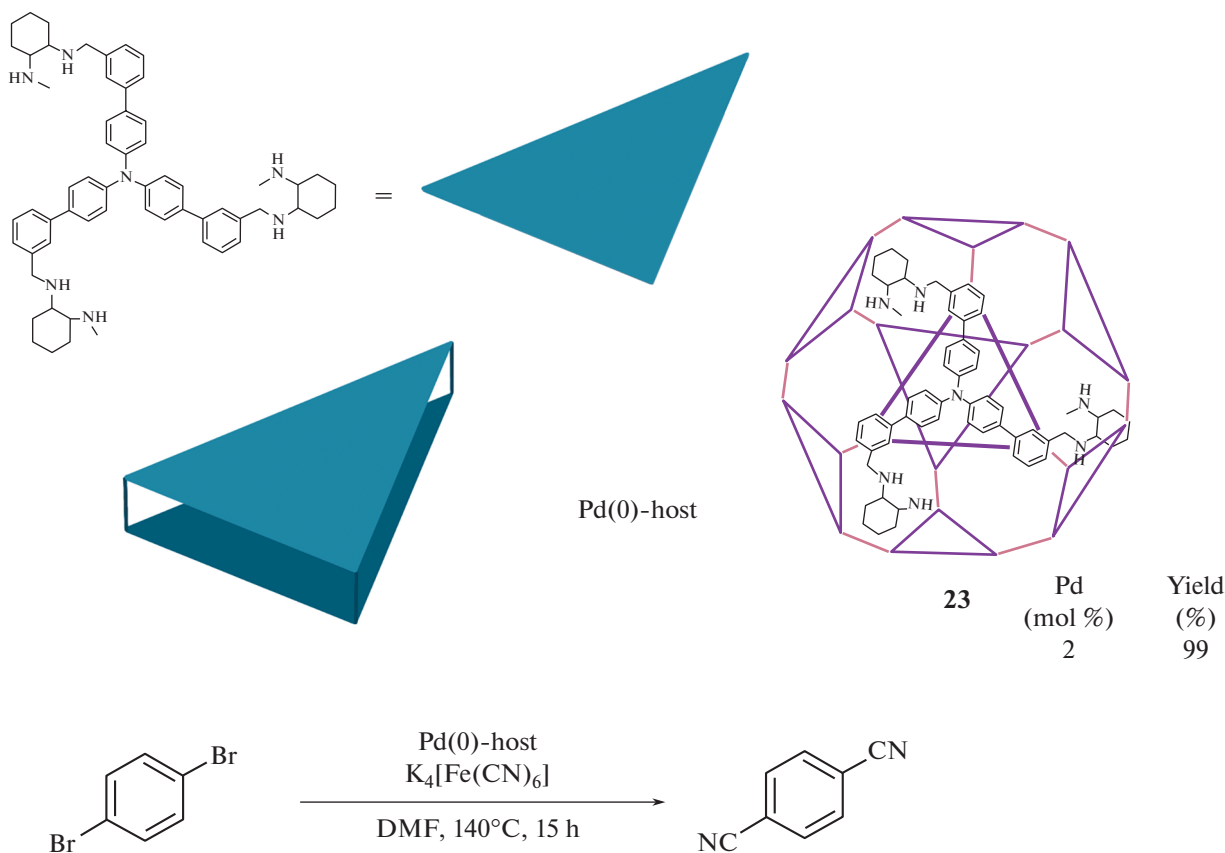
## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО КАТАЛИЗА

В то время как другие синтетические катализаторы требуют сложной процедуры подбора лигандов и тщательного контроля условий реакции для обеспечения селективности, супрамолекулярные катализаторы, получаемые путем самосборки из простых компонентов и молекул-платформ, обеспечивают формирование адаптированного к конкретному процессу микроокружения активно-

го центра даже при неблагоприятных условиях реакции. Это исключительное свойство вместе с высокой производительностью супрамолекулярных катализаторов делают и целенаправленное конструирование чрезвычайно привлекательной задачей и оправдывают дальнейшие исследования механизма их действия и новых направлений применения.

Мы бы хотели в заключение выделить несколько направлений развития супрамолекулярного катализа, которые, по нашему мнению, зай-





**Схема 20.** Кластеры нульвалентного палладия, инкапсулированные в супрамолекулярный контейнер, способные катализировать реакции цианирования галогенароматических соединений [176].

мут лидирующие позиции в химии в ближайшие 5 лет:

- создание и использование сложных каталитических систем из нескольких фрагментов, способных к супрамолекулярному взаимодействию с субстратами: гетерогенный катализ на основе супрамолекулярных ассоциатов [186]; двухкомпонентные супрамолекулярные гидрогели [187]; гибриды металло-органических каркасов с ферментами [188]; супрамолекулярные гидрогели [189]; дендритные гликокластеры и их супрамолекулярные гели [190]; объединение энзиматического и искусственного катализа [191]; использование супрамолекулярных агрегатов типа мицелл [192, 193]; использование МОК, растущих на поверхности (SURMOF) [194]; металлокапсулы, нанесенные на мезопористый углерод [195];

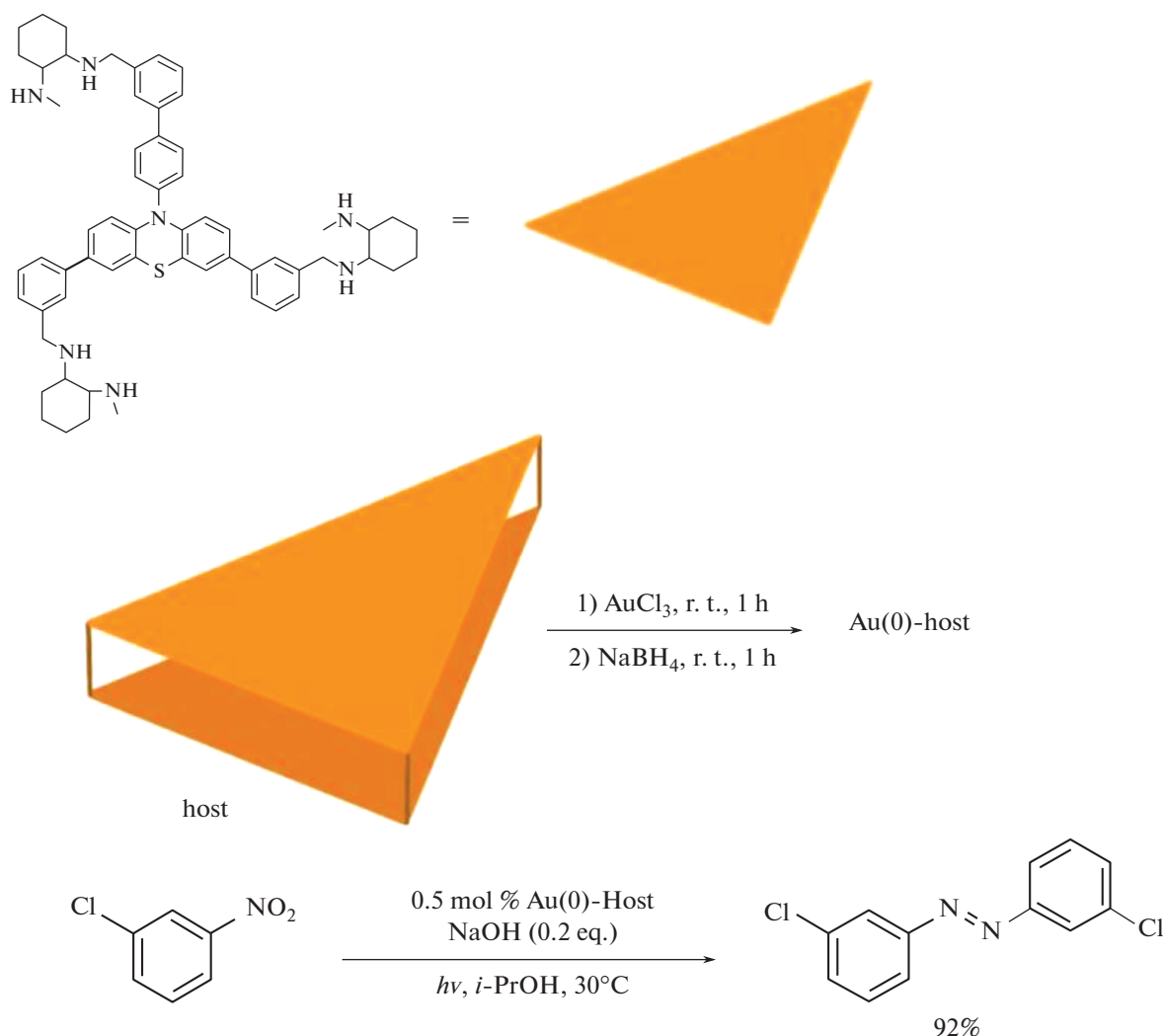
- создание систем, способных обеспечивать специфические свойства супрамолекулярных катализаторов за счет их самоорганизации: самоорганизация амфифильных дипептидов [196]; самовосстанавливающиеся материалы [197]; искусственные аллостерические рецепторы [198]; гомохиральные (супра)молекулярные спирали

- [199–201]; самосборка каталитически активных фрагментов внутри МОК [202];

- специальные методы управления активностью, направленные на рациональный дизайн супрамолекулярных катализаторов под конкретный субстрат [203, 204], в частности использование механически связанных молекул – катенаны, ротаксаны, узлы [205]; использование нековалентных  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий [206] и др.;

- разработка катализаторов для проведения реакций с высокой энантиоселективностью: переключаемые хироптические свойства хиральных макроциклов [207]; энантиоселективный катализ с участием радикальных интермедиатов [208]; хиральные МОК для инкапсулирования органокализаторов [209]; изучение и применение необычных конформеров внутри нанокапсул [157, 210]; хиральные ковалентные органические каркасы [211]; гомохиральные наноконтейнеры на основе радикальных компонентов [212]; гомохиральные ковалентные капсулы [213].

Отдельным направлением исследований станет сочетание подходов к созданию супрамолекулярных катализаторов и технологий возобновляемой энергетики для химии, в частности супрамолеку-



**Схема 21.** Инкапсулированные кластеры золота, эффективные как фотокатализаторы восстановления нитроаренов в азосоединения [177].

лярная фотохимия (изучение фотофизических и фотохимических реакций в *нанореакторах* [214], включая гели [215]) и супрамолекулярная электрохимия [216].

Современные возможности подходов теоретической химии, позволяющие предсказывать оптимальные структуры объектов, безусловно, тоже представляют интерес для развития супрамолекулярного катализа. Учитывая сложность представленных в обзоре объектов, теоретические методы могли бы значительно оптимизировать поиск “идеальных” катализаторов и способствовать осуществлению направленных синтезов, в том числе стереоселективных.

Следует отметить, что в России есть большое число групп, которые проводят исследования в области создания новых материалов и супрамолекулярных систем [54], которые могут быть использованы в катализе. Поэтому развитие этого

направления в нашей стране представляется чрезвычайно актуальным с учетом имеющихся заделов в области супрамолекулярной химии.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

При подготовке данного обзора опыты, в которых участвовали животные или люди, не проводились.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, Сиб. предприятие РАН, 1998. 334 с. (Пер. с англ.: *Lehn J.-M.* Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives. Weinheim, 1995).
2. *Hosseini M.W., Lehn J.M., Maggiora L., Mertes K.B., Mertes M.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109 P. 537–

544.  
<https://doi.org/10.1021/ja00236a036>
- Hosseini M.W.* // *Bioorganic Chemistry Frontiers*. 1993. V. 3. P. 67–112.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-642-78110-0\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-642-78110-0_3)
  - Di Stefano S., Capocasa G., Mandolini L.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2020. V. 2020. P. 3340–3350.  
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201901914>
  - Sadjadi S.* *Organic Nanoreactors. From Molecular to Supramolecular Organic Compounds.* Elsevier, 2016. 584 p. ISBN 978-0-12801-713-5.
  - Renggli K., Baumann P., Langowska K., Onaca O., Bruns N., Meier W.* // *Adv. Funct. Mater.* 2011. V. 21. P. 1241–1259.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201001563>
  - Sataloff R.T., Johns M.M., Kost K.M.* *Nanoreactor Engineering for Life Science and Medicine.* ARTECH HOUSE, 2009. 294 p. ISBN: 978-1-59693-158-9.
  - Albrecht M., Hahn F.E.* *Chemistry of Nanocontainers.* Springer, 2012. 184 p. ISBN: 978-3-64228-058-0.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-28059-7>
  - Koblentz T.S., Wassenaar J., Reek J.N.H.* // *Chem. Soc. Rev.* 2008. V. 37. P. 247–262.  
<https://doi.org/10.1039/b614961h>
  - Sinha I., Mukherjee P.S.* // 2018. V. 57. P. 4205–4221.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03067>
  - Yu Y., Yang J.-M., Rebek J.* // *Chem.* 2020. V. 6. P. 1265–1274.  
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.04.014>
  - Wang K., Jordan J.H., Hu X., Wang L.* // *Angew. Chem.* 2020. V. 132. P. 13816–13825.  
<https://doi.org/10.1002/ange.202000045>
  - Poli R.* *Effects of Nanoconfinement on Catalysis.* Springer International Publishing AG, Switzerland, 2017. 266 p.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-50207-6>
  - Tabacchi G.* // *ChemPhysChem.* 2018. V. 19. P. 1249–1297.  
<https://doi.org/10.1002/cphc.201701090>
  - Galleo E.M., Paris C., Cantín Á., Moliner M., Corma A.* // *Chem. Sci.* 2019. V. 10. P. 8009–8015.  
<https://doi.org/10.1039/c9sc02477h>
  - Viciano-Chumillas M., Mon M., Ferrando-Soria J., Corma A., Leyva-Pérez A., Armentano D., Pardo E.* // *Acc. Chem. Res.* 2020. V. 53. P. 520–531.  
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00609>
  - Liu J., Chen L., Cui H., Zhang J., Zhang L., Su C.-Y.Y.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 6011–6061.  
<https://doi.org/10.1039/c4cs00094c>
  - Zhang L., Baslyman W., Yang P., Khashab N.M.* // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 620–623.  
<https://doi.org/10.1039/C8CC08790C>
  - Liang C., Lin H., Wang Q., Shi E., Zhou S., Zhang F., Qu F., Zhu G.* // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 381. Article no. 120983.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120983>
  - Rao P.C., Mandal S.* // *Chem. Asian J.* 2019. V. 14. P. 4087–4102.  
<https://doi.org/10.1002/asia.201900823>
  - Zhu L., Liu X.Q., Jiang H.L., Sun L.B.* // *Chem. Rev.* 2017 V. 117. P. 8129–8176.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00091>
  - Li Z., He T., Gong Y., Jiang D.* // *Acc. Chem. Res.* 2020. V. 53. P. 1672–1685.  
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00386>
  - Li J., Zhou X., Wang J., Li X.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 15394–15406.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02708>
  - Jiang D.* // *Chem.* 2020. V. 6. P. 2461–2483.  
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.08.024>
  - Zhao C., Lyu H., Ji Z., Zhu C., Yaghi O.M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 14450–14454.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c07015>
  - Mercuri G., Giambastiani G., Di Nicola C., Pettinari C., Galli S., Vismara R., Vivani R., Costantino F., Taddei M., Atzori C., Bonino F., Bordiga S., Civalleri B., Rossin A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 437. Article no. 213861.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213861>
  - Huang Z., Yu H., Wang L., Liu X., Lin T., Haq F., Vatsadze S.Z., Lemenovskiy D.A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 430. Article no. 213737.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213737>
  - Gui B., Lin G., Ding H., Gao C., Mal A., Wang C.* // *Acc. Chem. Res.* 2020. V. 53. P. 2225–2234.  
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00357>
  - Wang L., Su C.-Y.* *Supramolecular Catalysts: Design, Fabrication And Applications.* V. 7. Singapore, World Scientific, 2020. 608 p.  
<https://doi.org/10.1142/11759>
  - Van Leeuwen P.W.N.M.* *Supramolecular Catalysis.* Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 318 p.
  - Baruah J.B.* *Principles and Advances in Supramolecular Catalysis.* Boca Raton, CRC Press, 2019. 238 p.  
<https://doi.org/10.1201/9780429059063>
  - Kataev E.A., Müller C.* // *Tetrahedron.* 2014. V. 70. P. 137–167.  
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2013.11.010>
  - Mahmudov K.T., Kopylovich M.N., da Silva M.F.C.G., Pombeiro A.J.L.* *Noncovalent Interactions in Catalysis.* Croydon, RSC, 2019. 653 p. ISBN: 978-1-78801-468-7.
  - Iwasawa T.* // *Tetrahedron Lett.* 2017 V. 58. P. 4217–4226.  
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.10.003>
  - Tang B., Zhao J., Xu J.-F.F., Zhang X.* // *Chem. Eur. J.* 2020. V. 26. P. 15446–15460.  
<https://doi.org/10.1002/chem.202003897>
  - Hong C.M., Bergman R.G., Raymond K.N., Toste F.D.* // *Acc. Chem. Res.* 2018 V. 51. P. 2447–2455.  
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00328>
  - Zhang D., Martinez A., Dutasta J.-P.* // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 4900–4942.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00847>
  - Vardhan H., Verpoort F.* // *Adv. Synth. Cat.* 2015. V. 357. P. 1351–1368.  
<https://doi.org/10.1002/adsc.201400778>
  - Tang Y., He Y., Feng Y., Fan Q.* // *Prog. Chem.* 2018. V. 30. P. 476–490.  
<https://doi.org/10.7536/PC180137>
  - Raynal M., Ballester P., Vidal-Ferran A., van Leeuwen P.W.N.M.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43.

- P. 1660–1733.  
<https://doi.org/10.1039/c3cs60027k>
41. Raynal M., Ballester P., Vidal-Ferran A., van Leeuwen P.W.N.M. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 1734–1787.  
<https://doi.org/10.1039/c3cs60037h>
  42. Vallavoju N., Sivaguru J. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 4084–4101.  
<https://doi.org/10.1039/c3cs60471c>
  43. Davis H.J., Phipps R.J. // Chem. Sci. 2017. V. 8. P. 864–877.  
<https://doi.org/10.1039/C6SC04157D>
  44. Feng Z., Zhang T., Wang H., Xu B. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 6470–6479.  
<https://doi.org/10.1039/C7CS00472A>
  45. Elemans J.A.A.W., Nolte R.J.M. // Chem. Commun. 2019. V. 55. P. 9590–9605.  
<https://doi.org/10.1039/C9CC04372A>
  46. Elemans J.A.A.W., Cornelissen J.J.L.M., Feiters M.C., Rowan A.E., Nolte R.J.M. Bio-inspired supramolecular catalysis. In: van Leeuwen P.W.N.M. (ed.) Supramolecular Catalysis Weinheim: Wiley-VCH., 2008. P. 143–164.  
<https://doi.org/10.1002/9783527621781.ch6>
  47. Fang Y., Powell J.A., Li E., Wang Q., Perry Z., Kirchon A., Yang X., Xiao Z., Zhu C., Zhang L., Huang F., Zhou H.-C. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. P. 4707–4730.  
<https://doi.org/10.1039/C9CS00091G>
  48. Gaeta C., La Manna P., De Rosa M., Soriente A., Talotta C., Neri P. // ChemCatChem. 2021. V. 13. P. 1638–1658.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.202001570>
  49. Catti L., Zhang Q., Tiefenbacher K. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 9060–9066.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201600726>
  50. Brown C.J., Toste F.D., Bergman R.G., Raymond K.N. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 3012–3035.  
<https://doi.org/10.1021/cr4001226>
  51. Morimoto M., Bierschenk S.M., Xia K.T., Bergman R.G., Raymond K.N., Toste F.D. // Nat. Catal. 2020. V. 3. P. 969–984.  
<https://doi.org/10.1038/s41929-020-00528-3>
  52. Tan C., Chu D., Tang X., Liu Y., Xuan W., Cui Y. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 662–672.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201802817>
  53. Percástegui E.G., Ronson T.K., Nitschke J.R. // Chem. Rev. 2020. V. 120. P. 13480–13544.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00672>
  54. Antipin I.S., Alfimov M.V., Arslanov V.V., Buriyov V.A., Vatsadze S.Z., Voloshin Ya.Z., Volcho K.P., Gorbachuk V.V., Gorbunova Yu.G., Gromov S.P., Dudkin S.V., Zaitsev S.Yu., Zakharova L.Ya., Ziganshin M.A., Zolotukhina A.V., Kalinina M.A., Karakhanov E.A., Kashapov R.R., Kojfman O.I., Kononov A.I., Korenev V.S., Maksimov A.L., Mamardashvili N.Zh., Mamardashvili G.M., Martynov A.G., Mustafina A.R., Nugmanov R.I., Ovsyannikov A.S., Padnya P.L., Potapov A.S., Selektor S.L., Sokolov M.N., Solovieva S.E., Stoikov I.I., Stuzhin P.A., Suslov E.V., Ushakov E.N., Fedin V.P., Fedorenko S.V., Fedorova O.A., Fedorov Yu.V., Chvalun S.N., Tsvadze A.Yu., Shtykov S.N., Shurpik D.N., Shcherbina M.A., Yakimova L.S. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 8. 895–1107.  
<https://doi.org/10.1070/RCR5011>
  55. Fujita M., Tominaga M., Hori A., Therrien B., Coordination Assemblies from a Pd(II)-Cornered Square Complex // Acc. Chem. Res. 2005 V. 38. P. 369–378.  
<https://doi.org/10.1021/ar040153h>
  56. Cullen W., Misuraca M.C., Hunter C.A., Williams N.H., Ward M.D. // Nat. Chem. 2016. V. 8. P. 231–236.  
<https://doi.org/10.1038/nchem.2452>
  57. Hong C.M., Morimoto M., Kapustin E.A., Alzakhem N., Bergman R.G., Raymond K.N., Toste F.D. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 6591–6595.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b01701>
  58. MacGillivray L.R., Atwood J.L. // Nature. 1997. V. 389. P. 469–472.  
<https://doi.org/10.1038/38985>
  59. Shivanyuk A., Rebek J. // Proc. Natl. Acad. Sci. 2001. V. 98. P. 7662–7665.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.141226898>
  60. Taura D., Hioki S., Tanabe J., Ousaka N., Yashima E. // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 4685–4689.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01627>
  61. Mozhaitsev E.S., Ponomarev K.Y., Patrusheva O.S., Medvedko A.V., Dalinger A.I., Rogachev A.D., Komarova N.I., Korchagina D.V., Suslov E.V., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Vatsadze S.Z. // Russ. J. Org. Chem. 2020. V. 56. P. 1969–1981.  
<https://doi.org/10.1134/S1070428020110123>
  62. Scharnagel D., Müller A., Prause F., Eck M., Goller J., Milius W., Breuning M. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 12488–12500.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201502090>
  63. Maheswaran H., Prasanth K.L., Krishna G.G., Ravikumar K., Sridhar B., Kantam M.L. // Chem. Commun. 2006. V. 39. P. 4066–4068.  
<https://doi.org/10.1039/B610203D>
  64. Xu L., Fang G., Li S. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 14046–14052.  
<https://doi.org/10.1039/C7RA00710H>
  65. Valero G., Moyano A. // Chirality. 2016. V. 28. P. 599–605.  
<https://doi.org/10.1002/chir.22618>
  66. Bérubé C., Voyer N. // Supramol. Chem. 2018. V. 30. P. 184–195.  
<https://doi.org/10.1080/10610278.2017.1392521>
  67. Olivo G., Capocasa G., Ticconi B., Lanzalunga O., Di Stefano S., Costas M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 12703–12708.  
<https://doi.org/10.1002/anie.202003078>
  68. Vatsadze S.Z., Gromov S.P. // Macroheterocycles. 2017. V. 10. P. 432–445.  
<https://doi.org/10.6060/mhc171142v>
  69. Bérubé C., Barbeau X., Cardinal S., Boudreault P.L., Bouchard C., Delcey N., Lagüe P., Voyer N. // Supramol. Chem. 2017. V. 29. P. 330–349.  
<https://doi.org/10.1080/10610278.2016.1236197>
  70. Bérubé C., Barbeau X., Lagüe P., Voyer N. // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 5099–5102.  
<https://doi.org/10.1039/C7CC01168G>

71. Anand M., Nidhi J. // *Int. J. Life Sci. Pharma Res.* 2020. V. 10. P. 88–93.  
<https://doi.org/10.22376/ijpbs/lpr.2020.10.2.188-93>
72. Shivhare K.N., Siddiqui I.R. // *Supramol. Chem.* 2019. V. 31. P. 52–61.  
<https://doi.org/10.1080/10610278.2018.1529315>
73. Neva T., Mellet C.O., Fernández J.M.G., Benito J.M. // *J. Carbohydr. Chem.* 2019. V. 38. P. 1–23.  
<https://doi.org/10.1080/07328303.2019.1609020>
74. Chen W., Tang Z., Chang C.-E.A., Sun L., Ali Z.A., Wong B.M., Chang C.A. // *Catalysts*. 2018. V. 8. Article no. 51.  
<https://doi.org/10.3390/catal8020051>
75. Chate A.V., Dongre R.M., Khaire M.K., Bondle G.M., Sangshetti J.N., Damale M. // *Res. Chem. Intermed.* 2018. V. 44. P. 6119–6136.  
<https://doi.org/10.1007/s11164-018-3479-9>
76. Patil R.N., Kumar A.V. // *ChemistrySelect*. 2018. V. 3. P. 9812–9818.  
<https://doi.org/10.1002/slct.201801559>
77. Ghorad A., Mahalle S., Khillare L.D., Sangshetti J.N., Bhosle M.R. // *Catal. Lett.* 2017. V. 147. P. 640–648.  
<https://doi.org/10.1007/s10562-017-1983-y>
78. Chate A.V., Gill C.H. // *Lett. Org. Chem.* 2017. V. 14. P. 93–102.
79. Chate A.V., Rathod U.B., Kshirsagar J.S., Gaikwad P.A., Mane K.D., Mahajan P.S., Nikam M.D., Gill C.H. // *Chin. J. Catal.* 2016. V. 37. P. 146–152.  
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61005-1s](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61005-1s)
80. Londhe B.S., Padwal S.L., Bhosale M.R., Mane R.A. // *J. Iran. Chem. Soc.* 2016. V. 13. P. 443–447.  
<https://doi.org/10.1007/s13738-015-0752-3>
81. Garcia M.A.A., Hu Y., Willner I. // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. P. 2153–2156.  
<https://doi.org/10.1039/C5CC08873A>
82. Kataev E.A., Reddy M.R., Reddy G.N., Reddy V.H., Reddy C.S., Reddy B.V.S. // *New J. Chem.* 2016. V. 40. P. 1693–1697.  
<https://doi.org/10.1039/C5NJ01902H>
83. Ren Y., Yang B., Liao X. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 22034–22042.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA01002D>
84. Ren Y., Yang B., Liao X. // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 4283–4293.  
<https://doi.org/10.1039/c5cy01888a>
85. Srivastava M., Rai P., Singh J., Yadav S., Tripathi B.P., Singh J. // *Curr. Organocatal.* 2016. V. 3. P. 32–38.  
<https://doi.org/10.2174/2213337202666150709164207>
86. Srivastava M., Rai P., Yadav S., Tripathi B.P., Mishra A., Singh J., Singh J. // *J. Indian Chem. Soc.* 2016. V. 93. P. 843–850.
87. Wagner A., Ly K.H., Heidary N., Szabó I., Földes T., Asraf K.I., Barrow S.J., Sokołowski K., Al-Hada M., Kornienko N., Kuehnle M.F., Rosta E., Zebger I., Nau W.M., Scherman O.A., Reisner E. // *ACS Catal.* 2020. V. 10. P. 751–761.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04221>
88. Li H., Yu J., Ge Q., Liu M., Tao Z., Cong H. // *ChemCatChem*. 2020. V. 12. P. 5727–5732.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.202000956>
89. Berta D., Szabo I., Scherman O.A., Rosta E. // *Fron. Chem.* 2020. V. 8. Article no. 587084.  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2020.587084>
90. Lambert H., Zhang Y.-W., Lee T.-C. // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. P. 11469–11479.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02012>
91. Tang X., Yang Y., Kang Y., Wu H., Xu J.-F., Wang Z. // *Langmuir*. 2020. V. 36. P. 5954–5959.  
<https://doi.org/https://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00806>
92. Jiao Y., Tang B., Zhang Y., Xu J.-F., Wang Z., Zhang X. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. P. 6077–6081.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201713351>
93. Tang B., Li W.-L., Jiao Y., Lu J.-B., Xu J.-F., Wang Z., Li J., Zhang X. // *Chem. Sci.* 2018. V. 9. P. 5015–5020.  
<https://doi.org/10.1039/C8SC01434E>
94. Yang X., Chen M., Wang F., Jin X.-Y., Cong H., Tao Z. // *Mini-Rev. Org. Chem.* 2017. V. 15. P. 274–282.  
<https://doi.org/10.2174/1570193x15666171228150315>
95. Tang X., Huang Z., Chen H., Kang Y., Xu J.-F., Zhang X. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. P. 8545–8549.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201803749>
96. Scorsin L., Roehrs J.A., Campedelli R.R., Caramori G.F., Ortolan A.O., Parreira R.L.T., Fiedler H.D., Acuña A., García-Río L., Nome F. // *ACS Catal.* 2018. V. 8. P. 12067–12079.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03605>
97. Yang J., Zhang X. // *Acta Chim. Sinica.* 2018. V. 76. P. 659–665.  
<https://doi.org/10.6023/A18070273>
98. Jiao Y., Li W.-L., Xu J.-F., Wang G., Li J., Wang Z., Zhang X. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 8933–8937.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201603182>
99. Xu L., Fang G., Yu Y., Ma Y., Ye Z., Li Z. // *Mol. Catal.* 2019. V. 467. P. 1–8.  
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.01.021>
100. Basílio N., Pessêgo M., Acuña A., García-Río L. // *ChemCatChem*. 2019. V. 11. P. 5397–5404.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.201901254>
101. Pliego J.R. // *Int. J. Quantum Chem.* 2018. V. 118. P. 1–9.  
<https://doi.org/10.1002/qua.25648>
102. Ho T.D., Schramm M.P. // *Eur. J. Org. Chem.* 2019. P. 5678–5684.  
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201900829>
103. Shu Z., Chen Y., Yu H., Liao X., Liu C., Tang H., Li S., Yang P. // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 5491–5494.  
<https://doi.org/10.1039/C9CC01436E>
104. Zhu X., Xu G., Chamoreau L.M., Zhang Y., Mouriès-Mansuy V., Fensterbank L., Bistri-Aslanoff O., Roland S., Sollogoub M. // *Chem. Eur. J.* 2020. V. 26. P. 15901–15909.  
<https://doi.org/10.1002/chem.202001990>
105. Wang K., Jordan J.H., Velmurugan K., Tian X., Zuo M., Hu X.-Y., Wang L. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. P. 9205–9214.  
<https://doi.org/10.1002/anie.202010150>
106. Kosiorek S., Rad N., Sashuk V. // *ChemCatChem*. 2020. V. 12. P. 2776–2782.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.202000082>

107. Wang M.-X. // *Sci. China Chem.* 2018. V. 61. P. 993–1003.  
<https://doi.org/10.1007/s11426-018-9328-8>
108. Guo Q.-H., Zhao L., Wang M.-X. // *Angew. Chem.* 2015. V. 127. P. 8506–8509.  
<https://doi.org/10.1002/ange.201503179>
109. Wang D.X., Wang M.X. // *Acc. Chem. Res.* 2020. V. 53. P. 1364–1380.  
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00243>
110. Huang G., Chen Z., Wei X., Chen Y., Li X., Zhong H., Tan M. // *Chinese J. Org. Chem.* 2020. V. 40. P. 614–624.  
<https://doi.org/10.6023/cjoc201909029>
111. Guo H., Zhang L.-W., Zhou H., Meng W., Ao Y.-F., Wang D.-X., Wang Q.-Q. // *Angew. Chem.* 2020. V. 59. P. 2623–2627.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201910399>
112. Ning R., Zhou H., Nie S.-X., Ao Y.-F., Wang D.-X., Wang Q.-Q. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. P. 10894–10898.  
<https://doi.org/10.1002/anie.202003673>
113. Ning R., Ao Y.-F., Wang D.-X., Wang Q.-Q. // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. P. 4268–4272.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201800326>
114. Feng H.-T., Yuan Y.-X., Xiong J.-B., Zheng Y.-S., Tang B.Z. // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. P. 7452–7476.  
<https://doi.org/10.1039/C8CS00444G>
115. Xu L., Fang G., Tao J., Ye Z., Xu S., Li Z. // *ACS Catal.* 2018. V. 8. P. 11910–11925.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03256>
116. Mondal P., Sarkar S., Rath S.P. // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. P. 7093–7103.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201700577>
117. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Kondratuk D.V., Sazonov S.K., Strelenko Y.A., Alfimov M.V., Howard J.A.K. // *Eur. J. Org. Chem.* 2010. P. 2587–2599.  
<https://doi.org/10.1002/ejoc.200901324>
118. Kang Y., Tang X., Yu H., Cai Z., Huang Z., Wang D., Xu J.-F., Zhang X. // *Chem. Sci.* 2017. V. 8. P. 8357–8361.  
<https://doi.org/10.1039/C7SC04125J>
119. Pattabiraman M., Kaanumalle L.S., Natarajan A. // *Langmuir.* 2006. V. 22. P. 7605–7609.  
<https://doi.org/10.1021/la061215a>
120. Guo J., Fan Y., Lu Y., Zheng S., Su C. // *Angew. Chem.* 2020. V. 132. P. 8739–8747.  
<https://doi.org/10.1002/ange.201916722>
121. Wang J.S., Wu K., Yin C., Li K., Huang Y., Ruan J., Feng X., Hu P., Su C.Y. // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. P. 1–9.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-18487-5>
122. Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Громов С.П., Алфимов М.В. // *Кристаллография.* 2019. Т. 64. P. 677–700.  
<https://doi.org/10.1134/S0023476119050126>
123. Gordeev E.G., Ananikov V.P. // *PLoS ONE.* 2015. V. 10. e0119984.  
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0119984>
124. Young T.A., Martí-Centelles V., Wang J., Lusby P.J., Duarte F. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 1300–1310.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b10302>
125. Ono K., Niibe M., Iwasawa N. // *Chem. Sci.* 2019. V. 10. P. 7627–7632.  
<https://doi.org/10.1039/c9sc01597c>
126. Sato M., Kishimoto S., Yokoyama M., Jamieson C.S., Narita K., Maeda N., Hara K., Hashimoto H., Tsunematsu Y., Houk K.N., Tang Y., Watanabe K. // *Nat. Catal.* 2021. V. 4. P. 223–232.  
<https://doi.org/10.1038/s41929-021-00577-2>
127. Jeon B.S., Wang S.A., Ruszczycky M.W., Liu H.W. // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 5367–5388.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00578>
128. Martí-Centelles V., Lawrence A.L., Lusby P.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 2862–2868.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b12146>
129. Steed J.W., Atwood J.L. *Supramolecular chemistry*, 2nd ed. John Wiley & Sons, 2009. 998 p. ISBN: 978-0-470-51233-3.
130. Lefevre S., Zhang D., Godart E., Jean M., Vanthuyne N., Mulatier J.-C., Dutasta J.-P., Guy L., Martinez A. // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. P. 2068–2074.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201504108>
131. Syntrivanis L.-D., Nemethova I., Schmid D., Levi S., Prescimone A., Bissegger F., Major D.T., Tiefenbacher K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 5894–5900.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c01464>
132. La Sorella G., Sporni L., Strukul G., Scarso A. // *Adv. Synth. Catal.* 2016. V. 358. P. 3443–3449.  
<https://doi.org/10.1002/adsc.201600430>
133. Noto N., Hyodo Y., Yoshizawa M., Koike T., Akita M. // *ACS Catal.* 2020. V. 10. P. 14283–14289.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04221>
134. Gambaro S., La Manna P., De Rosa M., Soriente A., Talotta C., Gaeta C., Neri P. // *Front. Chem.* 2019. V. 7. P. 1–9.  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00687>
135. Köster J.M., Häussinger D., Tiefenbacher K. // *Front. Chem.* 2018. V. 6. Article no. 639.  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00639>
136. Zhang Q., Tiefenbacher K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 12688–12695.  
<https://doi.org/10.1002/ange.201906753>
137. Catti L., Tiefenbacher K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. P. 14589–14592.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201712141>
138. La Manna P., Talotta C., Floresta G., De Rosa M., Soriente A., Rescifina A., Gaeta C., Neri P. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. P. 5423–5428.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201801642>
139. Endo N., Kanaura M., Schramm M.P., Iwasawa T. // *Tetrahedron Lett.* 2016. V. 57. P. 4754–4757.  
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.09.039>
140. Schramm M.P., Kanaura M., Ito K., Ide M., Iwasawa T. // *Eur. J. Org. Chem.* 2016. P. 813–820.  
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201501426>



141. Inoue M., Ugawa K., Maruyama T., Iwasawa T. // *Eur. J. Org. Chem.* 2018. P. 5304–5311. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201800948>
142. Levin M.D., Kaphan D.M., Hong C.M., Bergman R.G., Raymond K.N., Toste F.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 9682–9693. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05442>
143. Norjmaa G., Marechal J.-D., Ujaque G. // *Chem. Eur. J.* 2020. V. 26. P. 6988–6992. <https://doi.org/10.1002/chem.201905608>
144. Ngai C., Sanchez-Marsetti C.M., Harman W.H., Hooley R.J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. P. 23505–23509. <https://doi.org/10.1002/anie.202009553>
145. Miyamura H., Bergman R.G., Raymond K.N., Toste F.D., Miyamura H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 19327–19338. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c09556>
146. Li S.C., Cai L.X., Zhou L.P., Guo F., Sun Q.F. // *Sci. China Chem.* 2019. V. 62. P. 713–718. <https://doi.org/10.1007/s11426-018-9427-4>
147. Vidal A., Battistin F., Balducci G., Iengo E., Alessio E., Demitri N. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 7357–7367. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00487>
148. Lu Z., Lavendomme R., Nitschke J.R., Burghaus O. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 9073–9077. <https://doi.org/10.1002/anie.201903286>
149. Bogie P.M., Holloway L.R., Ngai C., Miller T.F., Grewal D.K., Hooley R.J. // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. P. 10232–10238. <https://doi.org/10.1002/chem.201902049>
150. Norjmaa G., Marechal J.-D., Ujaque G. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 13114–13123. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b04909>
151. Jing X., Yang Y., He C., Chang Z., Duan C., Jing X., Duan C., Reek J.N.H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 11759–11763. <https://doi.org/10.1002/anie.201704327>
152. Zhang D., Dutasta J.P., Dufaud V., Guy L., Martinez A. // *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 7340–7345. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01886>
153. Brown C.J., Kokai A., Miller G.M., Bergman R.G., Raymond K.N. // *Supramol. Chem.* 2016. V. 28. P. 188–191. <https://doi.org/10.1080/10610278.2015.1122196>
154. Leenders S.H.A.M., Dürr M., Ivanovic-Burmazovic I., Reek J.N.H. // *Adv. Synth. Catal.* 2016. V. 358. P. 1509–1518. <https://doi.org/10.1002/adsc.201600071>
155. Qiao Y., Li J., Wang Z., Zhang L., Lin W., Li J., Lin W., Wang Z. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 12778–12782. <https://doi.org/10.1002/anie.201606847>
156. Kaphan D.M., Toste F.D., Bergman R.G., Raymond K.N. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 9202–9205. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01261>
157. Takezawa H., Shitozawa K., Fujita M. // *Nat. Chem.* 2020. V. 12. P. 574–578. <https://doi.org/10.1038/s41557-020-0455-y>
158. Vatsadze S.Z., Loginova Y.D., dos Passos Gomes G., Alabugin I.V. // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. P. 3225–3245. <https://doi.org/10.1002/chem.201603491>
159. Brunsveld L., Folmer B.J.B., Meijer E.W., Sijbesma R.P. // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 4071–4098. <https://doi.org/10.1021/cr990125q>
160. Вацадзе С.З. Полидентатные органические и комплексы лиганды в дизайне и синтезе супрамолекулярных архитектур. Автореферат дисс. на соискание ученой степени докт. хим. наук. Москва, 2008. 52 с. [https://static.freereferats.ru/\\_avtoreferats/01004040470.pdf](https://static.freereferats.ru/_avtoreferats/01004040470.pdf) (ссылка доступна на 21.01.2022).
161. Batten S.R., Champness N.R., Chen X.-M., Garcia-Martinez J., Kitagawa S., Öhrström L., O’Keeffe M., Paik Suh M., Reedijk J. // *Pure Appl. Chem.* 2013. V. 85. P. 1715–1724. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>
162. Wang Q., Astruc D. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. P. 1438–1511. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00223>
163. Gheorghie A., Tepaske M.A., Tanase S. // *Inorg. Chem. Front.* 2018. V. 5. P. 1512–1523. <https://doi.org/10.1039/c8qi00063h>
164. Bhattacharjee S., Khan M.I., Li X., Zhu Q.L., Wu X.T. // *Catalysts.* 2018. V. 8. Article no. 120. <https://doi.org/10.3390/catal8030120>
165. Escuder B., Rodríguez-Llansola F., Miravet J.F. // *New J. Chem.* 2010. V. 34. P. 1044–1054. <https://doi.org/10.1039/b9nj00764d>
166. Ananikov V.P., Khemchyan L.L., Ivanova Y.V., Bukhtiyarov V.I., Sorokin A.M., Prosvirin I.P., Vatsadze S.Z., Medved’ko A.V., Nuriev V.N., Dilman A.D., Terent’ev A.O., Krylov I.B. // *Russ. Chem. Rev.* 2014. V. 83. P. 885–985. <https://doi.org/10.1070/RC2014v83n10ABEH004471>
167. Yaghi O.M., Kalmutzki M.J., Diercks C.S. Introduction to Reticular Chemistry: Metal–Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks. Weinheim, Wiley-VCH, 2019. 552 p. <https://doi.org/10.1002/9783527821099>
168. Atsushi N. Covalent Organic Frameworks. Boca Raton, Jenny Stanford Publishing, 2019. 226 p.
169. Tian Y., Zhu G. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. P. 8934–8986. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00687>
170. Kulikov L.A., Akopyan A.V., Polikarpova P.D., Zolotukhina A.V., Maximov A.L., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 20562–20572. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04076>
171. Batryshin R.A., Makeeva D.A., Kulikov L.A., Kardasheva Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. // *Pet. Chem.* 2019. V. 59. P. 575–580. <https://doi.org/10.1134/S0965544119060069>
172. Sun Q., Dai Z., Meng X., Xiao F.-S. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 6018–6034. <https://doi.org/10.1039/C5CS00198F>
173. Kulikov L.A., Boronoev M.P., Kardasheva Y.S., Terenina M.V. // *Pet. Chem.* 2020. V. 60. P. 307–309. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030123>

174. Wang S., Gao X., Hang X., Zhu X., Han H., Liao W., Chen W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 16236–16239.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b11218>
175. Fang Y., Xiao Z., Li J., Lollar C., Liu L., Lian X., Yuan S., Banerjee S., Zhang P., Zhou H.C. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. P. 5283–5287.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201712372>
176. Mondal B., Acharyya K., Howlader P., Mukherjee P.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 1709–1716.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.5b13307>
177. Mondal B., Mukherjee P.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 12592–12601.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b07767>
178. Kulikov L., Kalinina M., Makeeva D., Maximov A., Kardasheva Y., Terenina M., Karakhanov E. // *Catalysts*. 2010. V. 10. Article no. 1106.  
<https://doi.org/10.3390/catal10101106>
179. Karakhanov E., Maximov A., Terenina M., Vinokurov V., Kulikov L., Makeeva D., Glotov A. // *Catal. Today*. 2020. V. 357. P. 176–184.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.028>
180. Shakirov I.I., Boronoev M.P., Zolotukhina A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. // *Pet. Chem.* 2020. V. 60. P. 1136–1140.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544120100102>
181. Boronoev M.P., Shakirov I.I., Ignat'eva V.I., Maximov A.L., Karakhanov E.A. // *Pet. Chem.* 2019. V. 59. P. 1300–1306.  
<https://doi.org/10.1134/S096554411912003X>
182. Della Sala F., Chen J.L.-Y., Ranallo S., Badocco D., Pastore P., Ricci F., Prins L.J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 10737–10740.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201605309>
183. Kuznetsova D.A., Gabdrakhmanov D.R., Vasilieva E.A., Lukashenko S.S., Ahtamyanova L.R., Siraev I.S., Zakharova L.Y. // *Russ. J. Org. Chem.* 2019. V. 55. P. 11–16.  
<https://doi.org/10.1134/S1070428019010032>
184. Gabdrakhmanov D.R., Valeeva F.G., Semenov V.E., Samarkina D.A., Mikhailov A.S., Reznik V.S., Zakharova L.Y. // *Macromolecules*. 2016. V. 9. P. 29–33.  
<https://doi.org/10.6060/mhc151194g>
185. Chang F., Zhou Q., Pan H., Liu X., Zhang H., Yang S. // *Renewable Energy*. 2017. V. 111. P. 556–560.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.045>
186. Parvulescu V.I., García H. // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 4834–4857.  
<https://doi.org/10.1039/c8cy01295d>
187. Zhu J., Wang R., Geng R., Zhang X., Wang F., Jiao T., Yang J., Bai Z., Peng Q. // *RSC Adv.* 2019. V. 9. P. 22551–22558.  
<https://doi.org/10.1039/c9ra03827b>
188. Li T., Qiu H., Liu N., Li J., Bao Y., Tong W. // *Colloids Surf., B*. 2020. V. 191. Article no. 111001.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111001>
189. Bhattacharyya T., Saha P., Dash J. // *ACS Omega*. 2018. V. 3. P. 2230–2241.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.7b02039>
190. Wang G., Wang D., Bietsch J., Chen A., Sharma P. // *J. Org. Chem.* 2020. V. 85. P. 16136–16156.  
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c01978>
191. Zhao L., Cai J., Li Y., Wei J., Duan C., Duan C. // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. Article no. 2903.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-16714-7>
192. Burilov V.A., Gafiatullin M.B.K., Mironova D.A., Sultanova E.D., Evtugyn V.G., Osin Y.N., Islamov D.R., Usachev K.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. // *Eur. J. Org. Chem.* 2020. P. 2180–2189.  
<https://doi.org/10.1002/ejoc.202000059>
193. Kunkel M., Bitter S., Sailer F., Winter R.F., Polarz S. // *ChemCatChem*. 2020. V. 12. P. 2726–2731.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.202000412>
194. Sokolov M.R., Enakieva Y.Y., Yapryntsev A.D., Shiryaev A.A., Zvyagina A.I., Kalinina M.A. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. Article no. 2000681.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.202000681>
195. Zhu F.F., Chen L.J., Chen S., Wu G.Y., Jiang W.L., Shen J.C., Qin Y., Xu L., Yang H.B. // *Chem.* 2020. V. 6. P. 2395–2406.  
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.06.038>
196. Bhowmick S., Zhang L., Ouyang G., Liu M. // *ACS Omega*. 2018. V. 3. P. 8329–8336.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00852>
197. Sinawang G., Osaki M., Takashima Y., Yamaguchi H., Harada A. // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 4381–4395.  
<https://doi.org/10.1039/d0cc00672f>
198. Kremer C., Lützen A. // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. P. 6162–6196.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201203814>
199. Martínez-Aguirre M.A., Li Y., Vanthuyne N., Bouteiller L., Raynal M. // *Angew. Chem.* 2021. V. 133. P. 4229–4237.  
<https://doi.org/10.1002/ange.202012457>
200. Li Y., Bouteiller L., Raynal M. // *ChemCatChem*. 2019. V. 11. P. 5212–5226.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.201901246>
201. Zimbron J.M., Caumes X., Li Y., Thomas C.M., Raynal M., Bouteiller L. // *Angew. Chem.* 2017. V. 129. P. 14204–14207.  
<https://doi.org/10.1002/ange.201706757>
202. Adam R., Mon M., Greco R., Kalinke L.H.G., Vidal-Moya A., Fernandez A., Winpenny R.E.P., Doménech-Carbó A., Leyva-Pérez A., Armentano D., Pardo E., Ferrando-Soria J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 10350–10360.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b03914>
203. Bai S., Sinha V., Kluwer A.M., Linnebank P.R., Abiri Z., Bruin B., Reek J.N.H. // *ChemCatChem*. 2019. V. 11. P. 5322–5329.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.201900487>
204. Salvio R., D'Abramo M. // *Eur. J. Org. Chem.* 2020. P. 6004–6011.  
<https://doi.org/10.1002/ejoc.202001022>
205. Mitra R., Zhu H., Grimme S., Niemeyer J. // *Angew. Chem.* 2017. V. 129. P. 11614–11617.  
<https://doi.org/10.1002/ange.201704647>
206. Neel A.J., Hilton M.J., Sigman M.S., Toste F.D. // *Nature*. 2017. V. 543. P. 637–646.  
<https://doi.org/10.1038/nature21701>
207. Tong S., Li J.T., Liang D.D., Zhang Y.E., Feng Q.Y., Zhang X., Zhu J., Wang M.X. // *J. Am. Chem. Soc.*

2020. V. 142. P. 14432–14436.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c05369>
208. Proctor R.S.J., Colgan A.C., Phipps R.J. // Nat. Chem. 2020. V. 12. P. 990–1004.  
<https://doi.org/10.1038/s41557-020-00561-6>
209. Liu Y., Xi X., Ye C., Gong T., Yang Z., Cui Y. // Angew. Chem. 2014. V. 126. P. 14041–14045.  
<https://doi.org/10.1002/ange.201408896>
210. Zou Y.Q., Jahović I., Nitschke J.R. // Chem. 2020. V. 6. P. 1217–1218.  
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.05.009>
211. Bin Dong Y., Wang J.C., Kan X., Shang J.Y., Qiao H. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 16915–16920.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c07461>
212. Jiao T., Qu H., Tong L., Cao X., Li H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 9852–9858.  
<https://doi.org/10.1002/anie.202100655>
213. Luo N., Ao Y., Wang D., Wang Q. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 20650–20655.  
<https://doi.org/10.1002/anie.202106509>
214. Jing X., He C., Zhao L., Duan C. // Acc. Chem. Res. 2019. V. 52. P. 100–109.  
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00463>
215. Maiti B., Abramov A., Pérez-Ruiz R., Díaz Díaz D. // Acc. Chem. Res. 2019. V. 52. P. 1865–1876.  
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00097>
216. Cui K., Dorner I., Mertens S.F.L. // Curr. Opin. Electrochem. 2018. V. 8. P. 156–163.  
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.06.002>

## SUPRAMOLECULAR EFFECTS AND SYSTEMS IN CATALYSIS

S. Z. Vatsadze<sup>a, #</sup>, Corresponding Member of the RAS A. L. Maximov<sup>b</sup>,  
and Academician of the RAS V. I. Bukhtiyarov<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup>A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>c</sup>Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: vatsadze@ioc.ac.ru

The main areas of development and applications of supramolecular catalysis over the past 5 years are presented. The data on the application of macrocyclic receptors, supramolecular and coordination nanocapsules are analyzed. The advantages and peculiarities of the systems under study are demonstrated. It is concluded that supramolecular catalysis is an extremely rapidly developing area of modern chemistry. The most promising directions of development of this field are shown. Bibliography – 216 references.

**Keywords:** supramolecular catalysis, reactions in constrained space, nanoreactors, cavitands, supramolecular polymers, covalent organic frameworks