

УДК 547 + 544.473-039.63-386 + 544.437.2 + 544.478-03

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ В АСИММЕТРИЧЕСКОМ КАТАЛИЗЕ: ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ

© 2019 г. А. В. Артемьев^{a, b}, В. П. Федин^{a, b, *}

^a «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН»,
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева 3

^b «Новосибирский государственный университет», 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 1
*e-mail: cluster@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 6 февраля 2019 г.
После доработки 4 марта 2019 г.
Принята к публикации 15 марта 2019 г.

В обзоре рассмотрены последние достижения в использовании гомохиральных (ГХ) металл-органических координационных полимеров (МОКП) для асимметрического катализа органических реакций.

Ключевые слова: металл-органические координационные полимеры, асимметрический гетерогенный катализ, энантиоселективность, гомохиральность, лиганды, органический синтез.

DOI: 10.1134/S0514749219060107

СОДЕРЖАНИЕ

- I. Введение
- II. Реакции присоединения по C=C связи
 - 1.1. Гидрирование
 - 1.2. Реакция Михаэля
 - 1.3. Эпоксидирование и гидроксילирование
- III. Реакции присоединения по C=O связи
 - 3.1. Цианосилилирование
 - 3.2. Альдольная конденсация
 - 3.3. Реакция Анри
 - 3.4. Реакция Морита-Бейлиса-Хиллмана
 - 3.5. Гидрирование и карбоалюминирование
- IV. Реакции циклизации
- V. Окисление сульфидов в сульфоксиды
- VI. Прочие трансформации
- Заключение

I. ВВЕДЕНИЕ

Асимметрический катализ – один из наиболее эффективных инструментов, позволяющих синтезировать энантиомерно-чистые вещества из прохиральных прекурсоров, используя небольшое количество хирального катализатора [1–6]. Этот интенсивно развивающийся последнее десятилетие подход, помимо своей фундаментальной важности, имеет огромное практическое значение. Например, ключевые стадии промышленного синтеза многих биологически активных соединений (прежде всего, фармпрепаратов) и материалов основаны на использовании асимметрического катализа [7, 8]. Особая роль последнего отмечена также присуждением в 2001 г. Нобелевской премии за работы по энантиоселективному гомогенному гидрированию и эпоксидированию на хиральных комплексах Rh(I), Ru(II) и Ti(IV).

Однако, несмотря на колоссальные успехи, достигнутые в области гомогенного асимметрического катализа, остается и ряд нерешенных проблем. Среди них, например, высокая стоимость хиральных лигандов, а также проблема очистки продуктов реакций от микропримесей металлов и лигандов из отработанного катализатора. Поэтому создание более эффективных, экономичных и, в идеале, гетерогенных, катализаторов для асимметрического катализа остается актуальной задачей.

В этом отношении большие надежды сейчас возлагаются на гомохиральные (ГХ) пористые металл-органические координационные полимеры (МОКП) – трехмерные структуры, состоящие из ионов металлов или кластеров, связанных энантиомерно-чистыми мостиковыми лигандами [9]. Высокая каталитическая активность, гетерогенная природа (нерастворимые кристаллические вещества, легко отделяемые от реакционной массы), практически безграничная возможность «настройки» каталитических свойств путем изменения природы металла, размера и хиральности органических лигандов, выгодно отличает ГХ МОКП от традиционных хиральных катализаторов [10–12]. Важнейшим преимуществом, характерным исключительно для пористых МОКП, является селективность к размеру и форме реагирующих молекул («size- and shape selectivity»), регулируемая размером и топологией полостей катализатора [10–12]. Благодаря этим достоинствам, интерес к использованию ГХ МОКП

для асимметрического катализа последние годы постоянно растет.

К настоящему времени в этой области накоплен довольно обширный материал, в той или иной степени отраженный в ряде обзоров [9, 13–19]. В этих обобщающих работах, однако, рассмотрены статьи, опубликованные, в основном, до 2015 г. Кроме того, большое внимание в них традиционно уделяется обсуждению строения ГХ МОКП и природы катализа. Цель настоящего обзора – продемонстрировать последние наиболее важные с нашей точки зрения достижения в этой молодой (первая работа опубликована в 2000 г [20]) области химической науки, которая активно развивается на стыке ее важнейших разделов – катализа, органической и координационной химии, а также химии твердого тела. Учитывая, что основная аудитория предлагаемого обзора состоит, главным образом, из специалистов в области органической химии, главный акцент в нем сделан на препаративной части, представляющей наибольший интерес для органического синтеза. По этой же причине нам представлялось целесообразным отойти от рассмотрения структуры ГХ МОКП и механистических аспектов катализа, ограничившись лишь кратким описанием способа их получения. Для удобства читателя все представленные работы систематизированы по типу катализируемых реакций.

II. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО C=C СВЯЗИ

1.1. ГИДРИРОВАНИЕ

Два гетерогенных катализатора **MOF1·Ru** и **MOF1·Rh**, эффективных для целого ряда асимметрических превращений, были получены W. Lin с сотр. [21] реакцией $ZrCl_4$ с 4,4'-бис(4-карбоксивинил)BINAP (H_2L) с последующей модификацией образующегося ГХ МОКП [$Zr_6(OH)_4O_4L_6$] (**MOF1**) комплексами $[Ru(cod)(2-Me-allyl)_2]$ и $[Rh(nbd)_2]BF_4$, соответственно. **MOF1·Ru** в количестве 0.5 мол. % проявил довольно высокую стереоизбирательность при гидрировании метил-акрилатов и диметилфумарата водородом низкого давления (схема 1). Выходы алканов количественные (табл. 1), а значения *ee* (70–91% в пользу *S*-изомера) сопоставимы с величинами, полученными при использовании гомогенного катализатора – $Ru(Me_2L)(DMF)_2Cl_2$ (*ee* 81–99%).

1.2. РЕАКЦИЯ МИХАЭЛЯ

Упомянутый ГХ МОКП **MOF1·Ru** [21] проявил также впечатляющую энантиоселективность в реакции 1,4-присоединения арилборных кислот к 2-циклогексенону (разновидность реакции Михаэля) с образованием (*S*)-3-арил-2-циклогексанонов. Выходы последних при 1 мол. % загрузке **MOF1·Ru** составляют 80–99% при практически 100% энантиоселективности (схема 2).

Еще один эффективный и стереоселективный катализатор этой реакции – **MOF2·RhCl** – синтезирован в группе W.Lin [22] взаимодействием $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$ с ГХ МОКП $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(L)_6]$ (**MOF2**) на основе хиральной дикарбоновой кислоты H_2L (схема 3, справа). Всего 0.025–0.25 мол. % **MOF2·RhCl** позволило осуществить стереоселективное присоединение фенилборных кислот к сопряженным енонам с образованием аддуктов Михаэля *S*-конфигурации с высоким выходом и отличным энантиомерным избытком (схема 3, табл. 2). Число оборотов для **MOF2·RhCl** сопоставимо с соответствующей величиной для гомогенного катализатора.

S. Kaskel и др. [23] осуществили энантиоселективное михаэлевское присоединение циклогексана к β-нитростиролу, используя ГХ МОКП **MOF3**, синтезированный замещением формиат-анионов (fa) в МОКП $[Zr_6O_6(OH)_2(tdc)_4(fa)_2]$ (**DUT-67**, tdc =

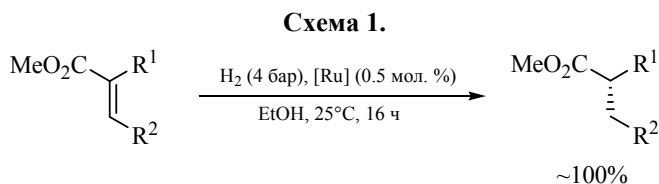


Таблица 1. Влияние природы катализатора и строения заместителей в алкенах на энантиоселективность их гидрирования (схема 1).

R ¹	R ²	[Ru]	ee, %
NHAc	H	MOF1·Ru	85
NHAc	Ph	MOF1·Ru	70
CH ₂ CO ₂ Me	H	MOF1·Ru	91
NHAc	H	Ru(Me ₂ L)(DMF) ₂ Cl ₂	88

тиофен-2,5-дикарбоксилат) на L-пролин. В оптимизированных условиях (15 молн.% **MOF3**, *i*-PrOH/EtOH, 50°C, 168 ч) выход продукта присоединения близок к количественному, а его энантиомерный избыток составляет 38% (схема 4). Сопоставимые результаты получены при гомогенном катализе L-пролином (*ee* 42%).

1.3. ЭПОКСИДИРОВАНИЕ И ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ

C. Duan с сотр. [24] сообщали об энантиоселективном 1,2-дигидроксилировании стирола,

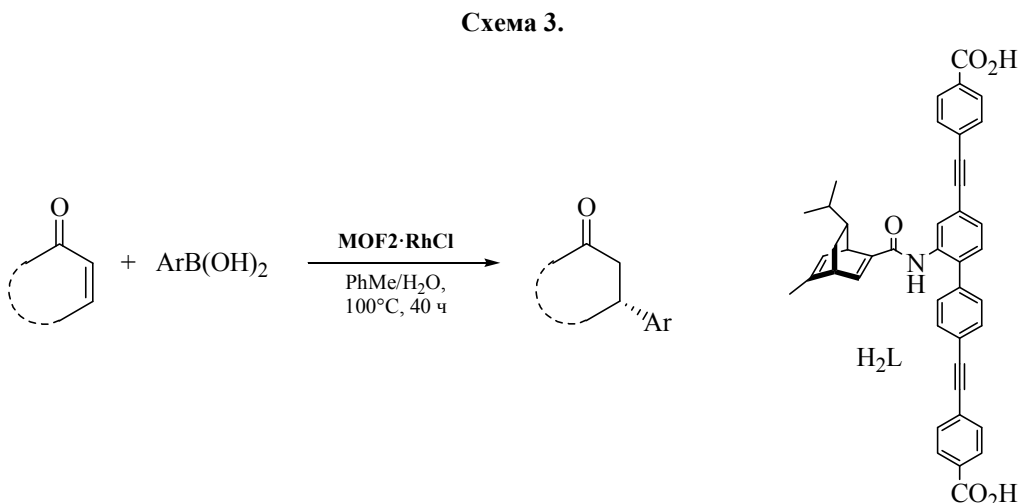
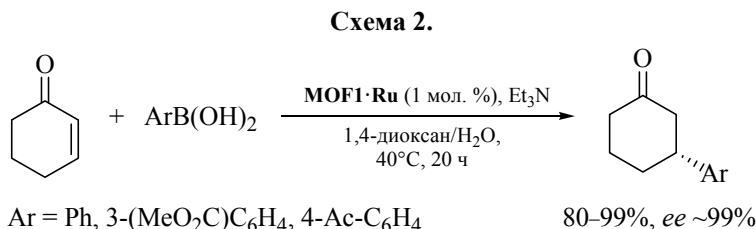
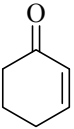
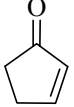
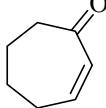
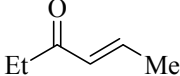
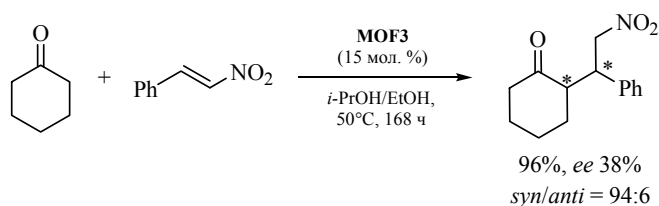
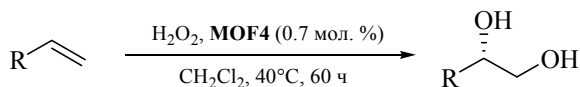


Таблица 2. Влияние строения реагентов и загрузки катализатора на выход и энантиоселективность реакции, представленной на схеме 3.

Енон	Ar	[Rh] в MOF2·RhCl , мол. %	Выход, %	ee, %	TON
	Ph	0.01	97	95	9700
--/--	Ph	0.005	67	94	13400
--/--	4-F-C ₆ H ₄	0.025	90	94	3600
--/--	4-Ac-C ₆ H ₄	0.05	80	91	1600
--/--	4-MeO-C ₆ H ₄	0.01	84	96	8400
	Ph	0.1	82	90	820
	Ph	0.1	93	70	930
	Ph	0.25	84	90	336

катализируемом ГХ МОКП на основе полиоксометалатных анионов [BW₁₂O₄₀]⁵⁻ со структурой Кеггина. Искомый катализатор **MOF4** был получен сольвоотермальной реакцией Ni₂H[BW₁₂O₄₀] с 4,4'-

Схема 4.**Схема 5.****Таблица 3.** Влияние заместителей R на эффективность и энантиоселективность реакции 1,2-дигидроксилирования стиролов (схема 5).

R	Конверсия, %	ee, %
Ph	75	>95
2-Cl-C ₆ H ₄	76	67
3-Cl-C ₆ H ₄	79	>95
4-Cl-C ₆ H ₄	75	>95

дипиридином и (L)-N-Вос-2-(имидазол)-1-пирролидином (L) с последующим выдерживанием образующегося МОКП в растворе диэтиламина (для удаления ионов HL⁺ из каналов). В гетерогенной системе **MOF4** (0.7 мол. %)/H₂O₂/H₂O/CH₂Cl₂ стирол и его хлорзамещенные аналоги подвергаются 1,2-дигидроксилированию, давая (R)-арил-1,2-этандиолы с хорошей и отличной энантиоселективностью (схема 5, табл. 3). Отметим, что катализатор может быть использован повторно, однако, его эффективность и селективность при этом снижается.

В более поздней работе [25] С. Duan с коллегами разработали еще один каталитически-активный ГХ МОКП, построенный из анионов Кеггина [ZnW₁₂O₄₀]⁶⁻. D- и L-формы этого катализатора (D- и L-**MOF5**) синтезированы сольвоотермальной реакцией [TBA]₄W₁₀O₃₂ с Zn(NO₃)₂, 2-амино-4,4'-дипиридином и (L)-N-Вос-2-(имидазол)-1-пирролидином. В присутствии этого МОКП (1 мол. %) происходит энантиоселективное окисление стиролов *трет*-бутилгидропероксидом: L-**MOF5** индуцирует образование (R)-оксиранов (ee 75–93%), а D-**MOF5** – их (S)-формы (ee 70–76%) (схема 6).

Схема 6.

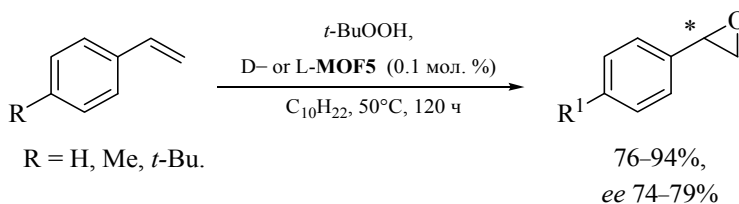
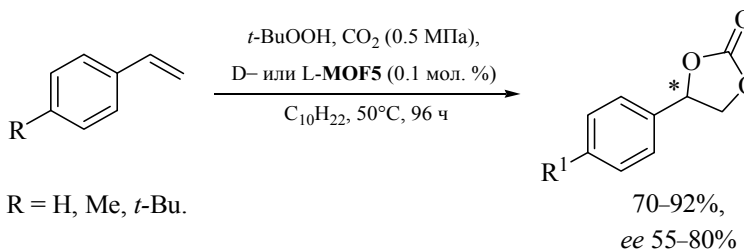


Схема 7.



В присутствии Bu_4NBr , D- и L-MOF5 катализируют энантиоселективное присоединение CO_2 к оксиранам с сохранением исходной конфигурации хирального центра [25]. Например, (R)-оксид стирола количественно превращается в (R)-фенилэтиленкарбонат с *ee* 90–96%. Авторы показали, что обе реакции – эпоксирирование стиролов и образование этиленкарбонатов – могут быть выполнены в режиме «one-pot». Так, в системе $\text{CO}_2/\text{MOF5}$ (0.1 мол. %)/*t*-BuOOH/ $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ превращение стиролов в арил-замещенные этиленкарбонаты происходит с высоким выходом и энантиомерным избытком от 55 до 80% (схема 7).

У. Сui и др. [26] синтезировали представительный ряд ГХ МОКП для гетерогенного катализа однореакторного асимметрического эпоксирирования алкенов с последующим раскрытием гене-

рируемых *in situ* оксиранов под действием различных нуклеофилов. Взаимодействием $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с сален-содержащими кислотами (одной или несколькими) могут быть выделены ГХ МОКП, содержащие один, два или три различных каталитически-активных металла (Cu^{II} , V^{IV} , Cr^{III} , Mn^{III} , Fe^{III} , Co^{III}) в хиральном окружении (схема 8).

MOF6^{CuMn} и MOF6^{CuFe} проявили высокую энантиоселективность в реакции эпоксирирования 2*H*-хроменов под действием иодозоаренов [26]. Высокая конверсия исходных алкенов достигается в достаточно мягких условия, а значения *ee* образующихся оксиранов достигают 93% (схема 9).

Используя MOF6^{CuMnCr}, объединяющий в своей структуре ионы Mn^{3+} (катализирующие эпоксирирование C=C связи) и ионы Cr^{3+} или Co^{3+} (промотирующие раскрытие оксиранового цикла),

Схема 8.

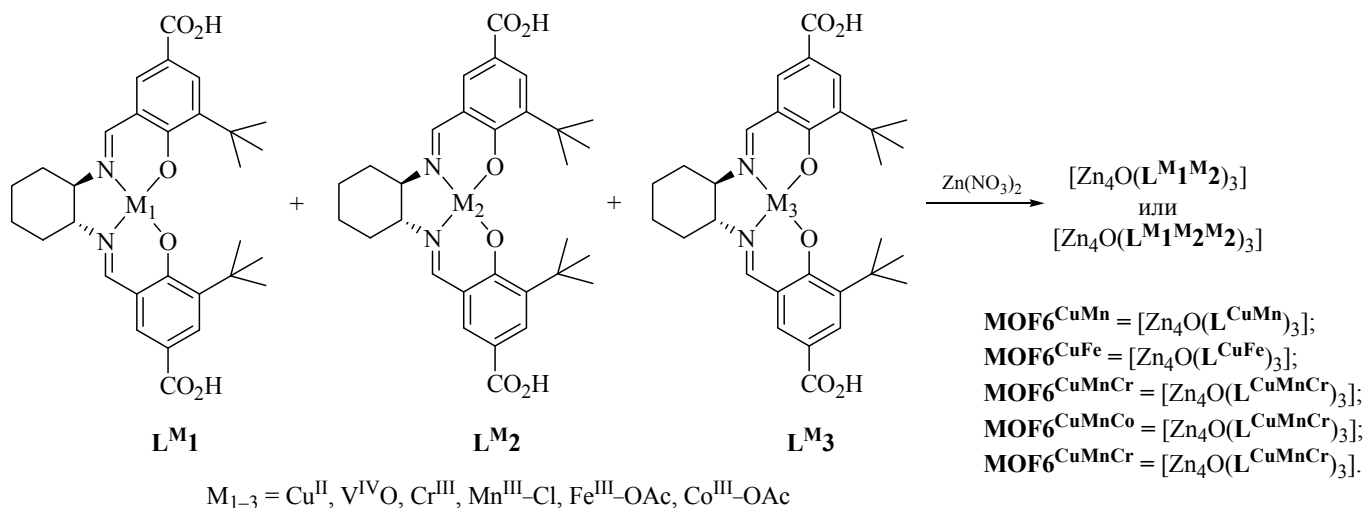


Схема 9.

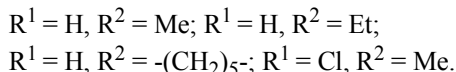
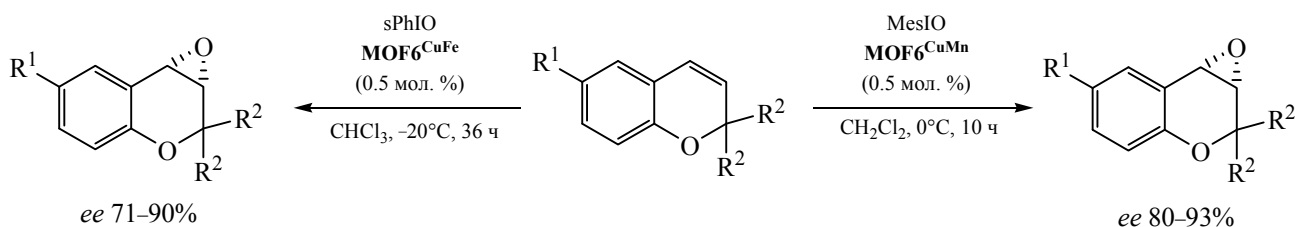
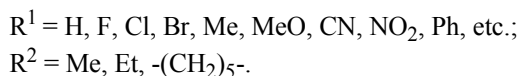
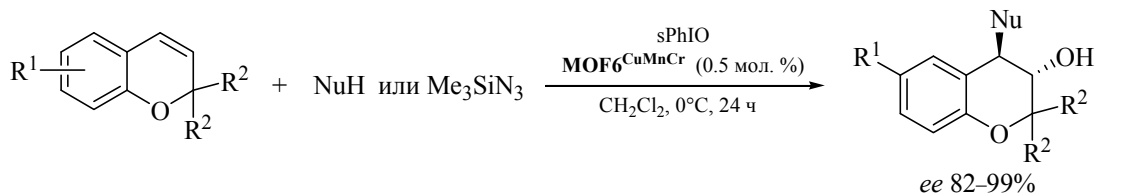


Схема 10.



авторам [26] удалось осуществить «one-pot» превращение 2*H*-хроменов в продукты их 3,4-гидроксиаминирования, -гидроксиазидирования и т.д. В качестве примера можно привести **MOF6**^{CuMnCr}-катализируемое асимметрическое 3,4-гидроксиаминирование, -тилирование и -азидирование EDG- и EWG-замещенных 2*H*-хроменов под действием анилина, бензилмеркаптанов и Me₃SiN₃, соответственно, в присутствии окислителя (схема 10). **MOF6**^{CuMnCr} в этих условиях проявил высокую каталитическую активность и отличную энантиоселективность: для большинства субстратов значения *ee* были близки к 90% [26].

ГХ МОКП **MOF6**^{CuMnCo} [26] также характеризуется достаточно высокими показателями энан-

тиоселективности в реакциях 3,4-дигидроксилирования, -алкоксилирования и -карбоксилирования 2*H*-хроменов (схема 11).

Отличная энантиоселективность в подобной реакции была достигнута с использованием пористого ГХ МОКП **MOF7**, сочетающего в своей структуре V^V-селеновые дикарбоксилаты и (FeL)₂(μ₂-O)-селеносодержащие тетрапиридины, связанные Cd²⁺-центрами [27]. В присутствии 5 мол. % **MOF7** и иодозобензола, 2*H*-хромены легко реагируют с различными анилинами, образуя продукты гидроксиаминирования с высоким выходом и очень высокой энантиоселективностью (схема 12, табл. 4), сопоставимой по показателями *ee* с гомогенным катализатором. Исключение

Схема 11.

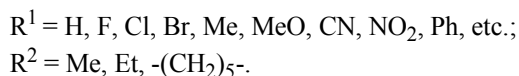
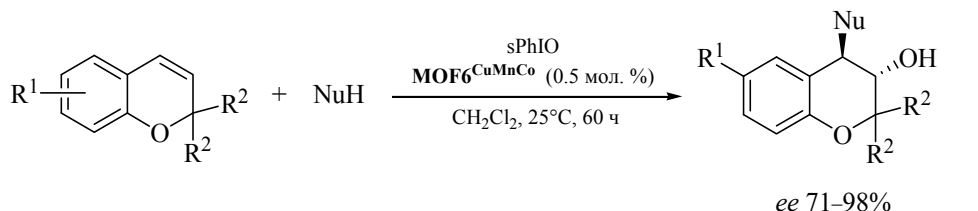


Схема 12.

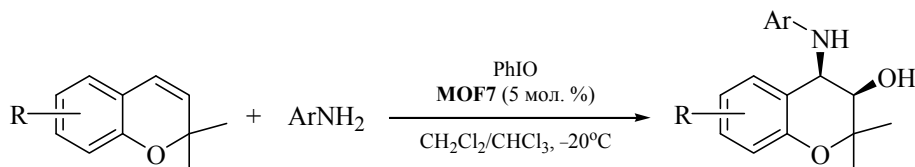
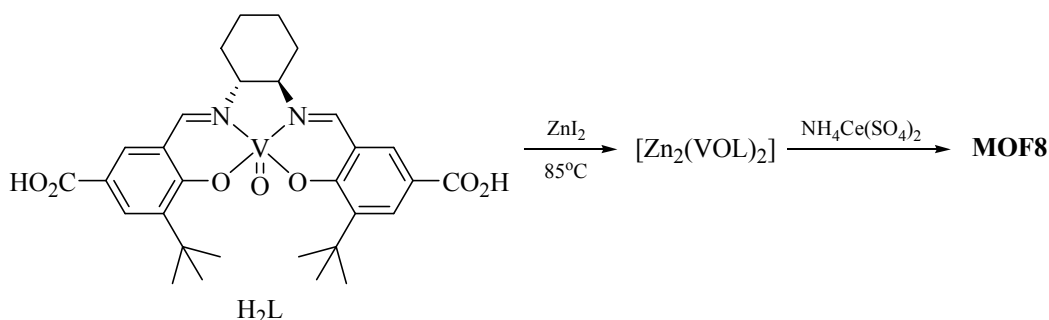


Схема 13.



составляет стерически затрудненный 4-триметиланилин, практически не реагирующий в данных условиях.

III. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО С=О СВЯЗИ

3.1. ЦИАНОСИЛИЛИРОВАНИЕ

Цианосилилирование альдегидов – одна из наиболее популярных реакций для тестирования асимметрической индукции в ГХ МОКП. Причина этого, по-видимому, заключается в легкости проведения этой реакции и востребованности хиральных циангидринов как прекурсоров для синтеза биологически важных молекул. К настоящему времени наиболее распространенными и эффективными ГХ МОКП, катализирующими энантиоселективное цианосилилирование альдегидов является каркасные соединения с металлсаленовыми фрагментами.

Примером такого катализатора может служить V^V -содержащий пористый МОКП **MOF8**, полученный Y. Cui с коллегами из дикарбоновой кислоты (H_2L) по следующей схеме (схема 13) [28].

Таблица 4. Влияние заместителей в 2*H*-хроменах и анилинах на эффективность и энантиоселективность реакции гидроксиминирования (схема 12).

R	Ar	Конверсия, %	ee, %
H	Ph	93	94
6-Me	Ph	77	96
6-F	Ph	77	95
6-Br	Ph	87	93
H	3-Me-C ₆ H ₄	85	94
H	2-MeO-C ₆ H ₄	79	91
H	4-MeO-C ₆ H ₄	76	93
H	4-I-C ₆ H ₄	91	99
H	4-Trityl-C ₆ H ₄	< 5	–

MOF8 проявил высокую энантиоселективность в реакции присоединения Me_3SiCN к арил- и гетарилальдегидам (схема 14, табл. 5) [28]. При использовании 1 мол. % *R*-формы этого ГХ МОКП образуются *S*-аддукты с высоким ee при практически полной конверсии исходного альдегида. Напротив, МОКП (*S*)-**MOF8** катализирует формирование *R*-аддуктов (показано на примере анисового альдегида). Невысокое значение ee для аддукта с антрацен-9-карбальдегидом, вероятно, обусловлено стерическими факторами, что также подтверждается нулевой конверсией более объемного короненкарбальдегида. Важно отметить, что хиральный гомогенный катализатор, приготовленный из диметилового эфира VO(сален)-содержащей дикарбоновой кислоты, характеризуется значительно меньшей асимметрической индукцией [28].

Схема 14.

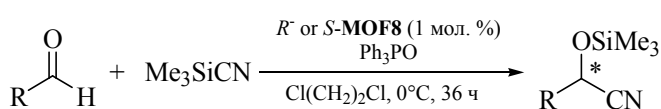
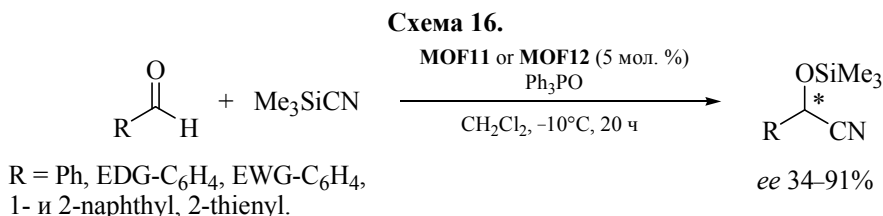
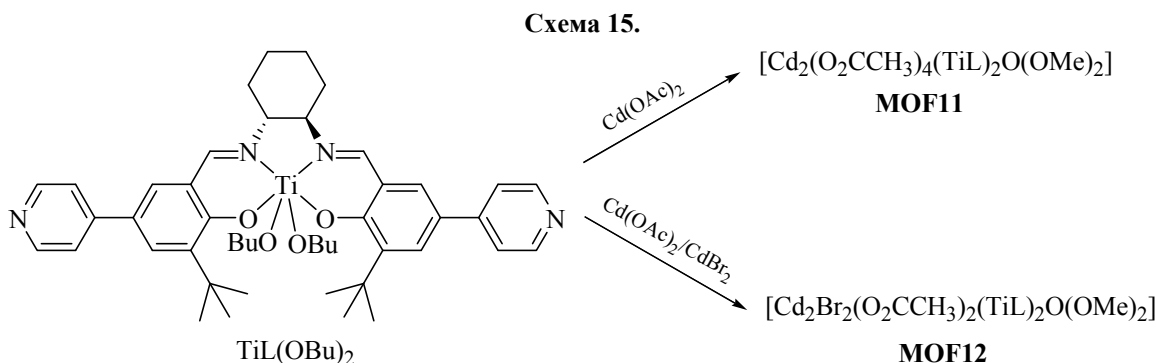


Таблица 5. Влияние заместителей в альдегидах и природы катализатора на эффективность и энантиоселективность реакции цианосилилирования (схема 14).

R	Катализатор	Конверсия, %	ee, %
Ph	(<i>R</i>)- MOF8	93	92 (<i>S</i>)
4-Br-C ₆ H ₄	(<i>R</i>)- MOF8	94	92 (<i>S</i>)
4-Me-C ₆ H ₄	(<i>R</i>)- MOF8	90	92 (<i>S</i>)
3-MeO-C ₆ H ₄	(<i>R</i>)- MOF8	92	95 (<i>S</i>)
4-MeO-C ₆ H ₄	(<i>R</i>)- MOF8	90	94 (<i>S</i>)
4-MeO-C ₆ H ₄	(<i>S</i>)- MOF8	88	92 (<i>R</i>)
1-Naphthyl	(<i>R</i>)- MOF8	91	92 (<i>S</i>)
2-Naphthyl	(<i>R</i>)- MOF8	90	95 (<i>S</i>)
2-Thienyl	(<i>R</i>)- MOF8	92	92 (<i>S</i>)
9-Anthral	(<i>R</i>)- MOF8	62	35 (<i>S</i>)



В 2016 г этими же авторами [29] были получены еще два подобных ГХ МОКП: **MOF9** – взаимодействием VO(сален)-содержащей дикарбоновой кислоты (сален H₂L на схеме 13) и Cd(NO₃)₂, а второй, смешаннолигандный **MOF10** – взаимодействием этих же реагентов в присутствии 1 экв. аналогичной Cu^{II}(сален)-содержащей кислоты. Каталитически-активные формы этих МОКП, приготовленные окислением их V^{IV} центров до V^V, при загрузке 0.5–1 мол. % показали очень высокую асимметрическую индукцию (ee 67–99%) в образовании оптически активных аддуктов из Me₃SiCN и различных арил(гетарил)альдегидов. Конверсия последних в большинстве примеров была практически полной. Отдельного внимания заслуживает факт сохранения каталитической активности **MOF9** и **MOF10** после 10 циклов их повторного использования.

Другим примером сален-содержащих гетерогенных катализаторов цианосилилирования являются разработанные Y. Cui с сотр. [30] пористые ГХ МОКП **MOF11** и **MOF12**, включающие Ti-саленовые линкеры TiL(OBu)₂ (схема 15).

МОКП **MOF11** и **MOF12** в количестве 5 мол. % проявили умеренную и высокую энантио-

селективность в реакции присоединения Me₃SiCN к арил- и гетарилальдегидам в присутствии трифенилфосфиноксида (схема 16) [30]. (*R*)-**MOF11** и (*R*)-**MOF12** способствуют образованию *R*-энантиомеров силиловых эфиров циангидринов. Напротив, (*S*)-**MOF11** индуцирует преимущественное формирование энантиомеров с такой же конфигурацией, как это было продемонстрировано на примере синтеза (*S*)-2-(4-метоксифенил)-2-(триметилсилилокси)ацетонитрила с ee 91%. В остальном наблюдались те же зависимости энантиоселективности и реакционной способности, характерные для МОКП-катализируемых реакций. Важно, что указанные МОКП по показателям энантиоселективности значительно превосходят гомогенный катализатор – саленовый комплекс TiL(OBu)₂ (ee 3–5%).

Н. Jiang и др. в 2017 г [31] путем взаимодействия Cd(NO₃)₂ с тетра(4-карбоксифенил)порфирином (H₆L') и Ni-саленовым комплексом NiL (лиганд L аналогичен по структуре салену на схеме 15) получили пористый ГХ МОКП [Cd₂(NiL)(CdL')]•[Cd₂(NiL)(H₂L')] (**MOF13**). (*R*)-форма последнего катализирует образование (*R*)-аддуктов из различных альдегидов и Me₃SiCN с ee от 55 до 98% (схема 17). Практически для всех альдегидов

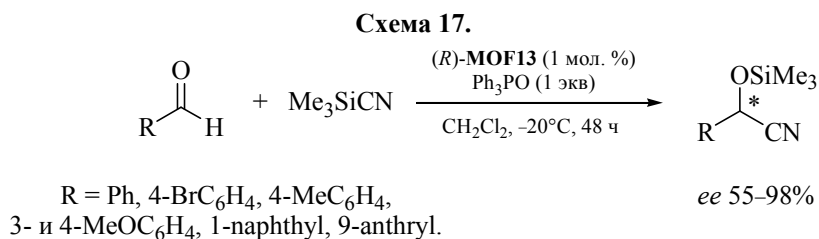
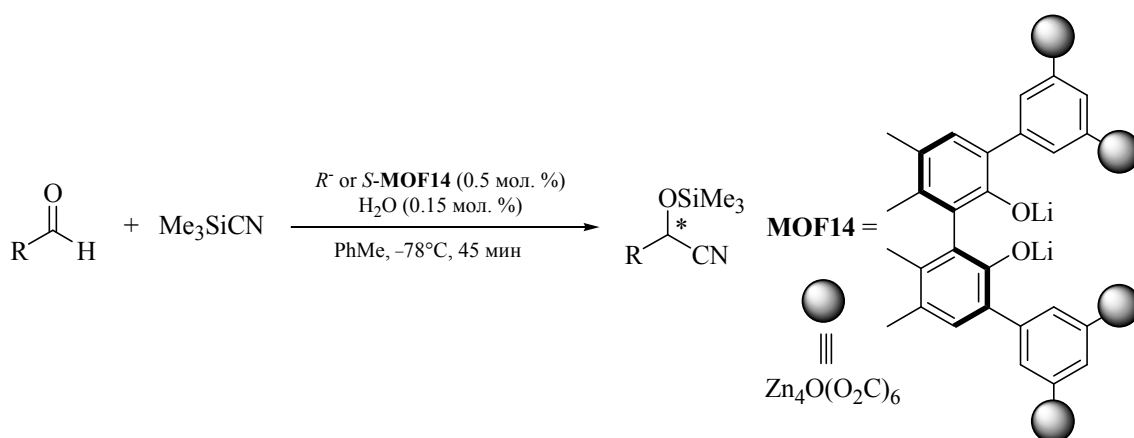


Схема 18.



наблюдается высокая конверсия (81–96%). Стерически объемный антрацен-9-карбальдегид реагирует менее охотно (конверсия 42%), что, в целом, характерно для реакций, катализируемых пористыми МОКП.

Для катализа цианосилилирования $C=O$ группы, наряду с металл-саленовыми ГХ МОКП, могут быть также использованы МОКП с каталитическими сайтами другого типа. Например, в 2014 г Y. Cui [32] сообщал об асимметрическом катализе цианосилилирования альдегидов на нанопористом ГХ МОКП [$Zn_4O(L)_{3/2}$] (**MOF14**), структура которого представлена на схеме 18. В присутствии 0.5 мол. % (R)-**MOF14**, Me_3SiCN практически количественно присоединяется по карбонильной группе альдегидов, давая S -аддукты с очень высоким ee (табл. 6). Общий характер

реакции показан на ряде альдегидов с ароматическими, гетероароматическими и непредельными заместителями, в том числе, с объемными. На примере синтеза (R)-2-фенил-2-(триметилсилилокси)ацетонитрила продемонстрирована принципиальная возможность получения R -изомеров в присутствии S -**MOF14** [32]. Разработанный катализатор был также успешно использован авторами в полном синтезе (S)-буфуралола (антагонист бета-адреноблокаторов), ключевая стадия которого включает энантиоселективное цианосилилирование 7-этилбензофуран-2-карбальдегида.

Оптически активные O -силиловые эфиры циангидринов можно получать и непосредственно из гидроксиметиларенов или -гетаренов, используя тандемную последовательность «окисление–асимметрическое цианосилилирование». Специаль-

Таблица 6. Влияние заместителей в альдегидах и природы катализатора на эффективность и энантиоселективность реакции цианосилилирования (схема 18).

R	Катализатор	Конверсия, %	ee , %
Ph	(R)- MOF14	97	98 (S)
Ph	(S)- MOF14	97	96 (R)
4-Cl- C_6H_4	(R)- MOF14	99	99 (S)
4- NO_2 - C_6H_4	(R)- MOF14	99	>99 (S)
3-MeO- C_6H_4	(R)- MOF14	99	81 (S)
3-Py	(R)- MOF14	97	>99 (S)
2-Furyl	(R)- MOF14	95	99 (S)
<i>trans</i> -PhCH=CH	(R)- MOF14	98	98 (S)
1-Naphthyl	(R)- MOF14	99	94 (S)
2-Naphthyl	(R)- MOF14	99	>99 (S)
9-Anthranyl	(R)- MOF14	67	67 (S)

Схема 19.

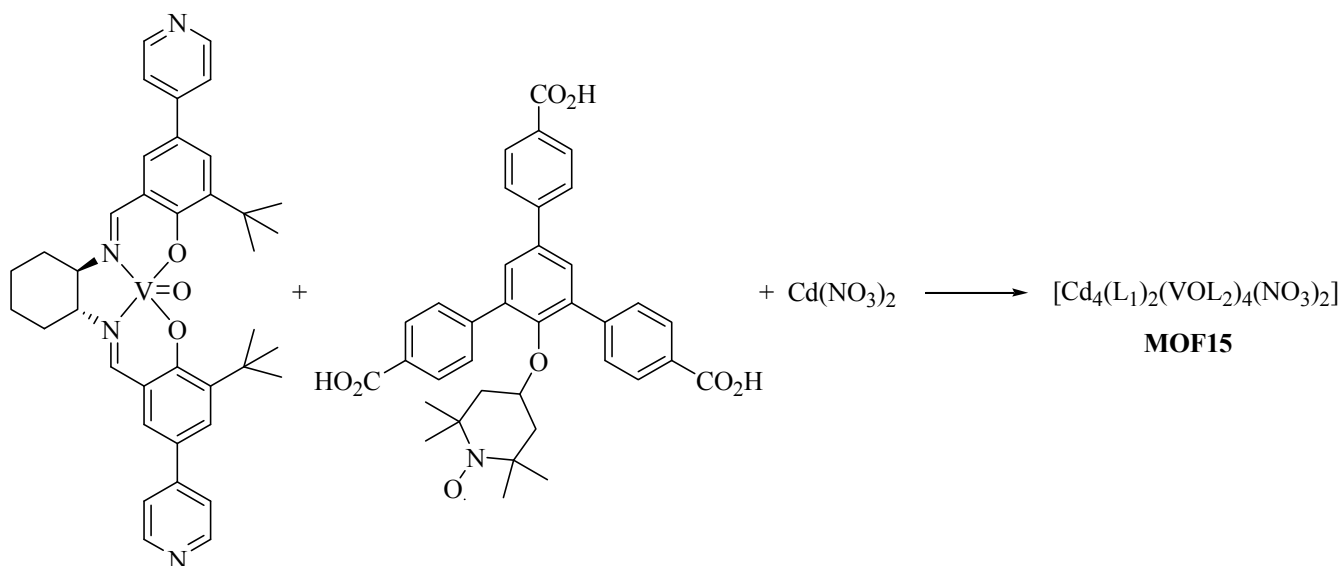
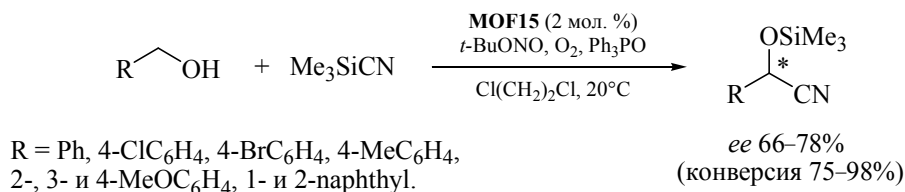


Схема 20.



ный гетерогенный катализатор для этой цели, ГХ МОКП **MOF15**, был синтезирован в группе Y. Cui из $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, хирального VO-саленового комплекса и ТЕМПО-содержащей трикарбоновой кислоты (схема 19) [33].

MOF15 в количестве 2 мол. % эффективно катализирует «one-pot» тандемное окисление–цианосилилирование EDG- и EWG-замещенных спиртов бензильного типа в системе *t*-BuONO/ O_2 / $\text{Me}_3\text{SiCN}/\text{Ph}_3\text{PO}$ (схема 20) [33]. Для большинства взятых субстратов циангидрины образуются с хорошей энантиоселективностью (*ee* 66–87%).

3.2. АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

J. Canivet и др. [34] описали ряд модифицированных пептидами МОКП, проявивших низкую активность и скромную стереоизбирательность в альдольной реакции между 4-нитробензальдегидом и ацетоном. Сами катализаторы приготовлены пост-синтетической модификацией 2-аминотерфталат-аниона (по NH_2 группе) в известном пористом МОКП **AI-MIL-101-NH₂** [35] путем его обработки Вос-защищенными олигопептидами. В качестве иллюстративного примера можно привести **AI-MIL-101-NH-Gly-Pro**, при использовании

которого (15 мол. %) соответствующий альдоль образуется за 7 дней (25°C) с выходом 36% и *ee* 25% [34]. При повышении температуры до 45°C выход значительно возрастает (>95%), однако *ee* продукта снижается до 17%. Схожие показатели энантиоселективности для этой же реакции были получены с модифицированным (*S*)-пролиновыми группами МОКП **MUF-77** в качестве гетерогенного катализатора [36].

В целом, стоит отметить, что пролин-модифицированные ГХ МОКП являются перспективными гетерогенными катализаторами асимметрической альдольной конденсации. Некоторые из них обеспечивают существенную энантиоселективность и высокие выходы хиральных альделей [37–39].

Интересным и очень продуктивным подходом к дизайну хиральных гетерогенных катализаторов является недавно описанная [40] функционализация известного МОКП **Cr-MIL-101** путем

Схема 21.

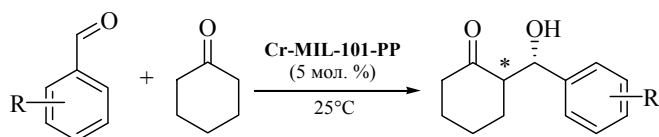
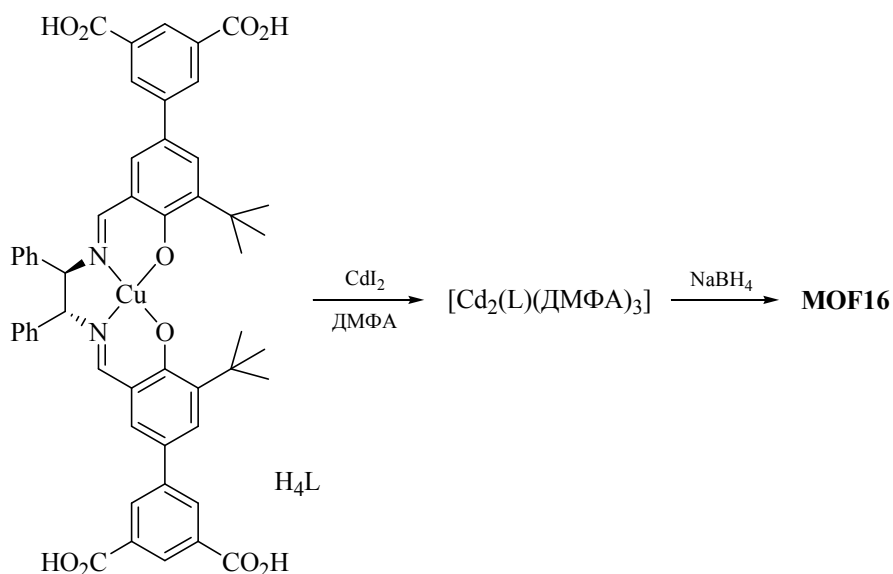


Схема 22.



сополимеризации в его полостях метилакрилата с хиральным виниловым мономером (продукт *O*-алкилирования *транс*-Вос-4-гидрокси-*L*-пролина 4-хлорметилстиролом). После снятия Вос-групп с хирального сополимера (внутри пор **Cr-MIL-101**) полученный пористый композит **Cr-MIL-101-PP**, содержащий кислотные центры (Cr^{3+}) и основные группы (*L*-пролин), способен катализировать энантиоселективное присоединение циклогексанона к замещенным бензальдегидам (схема 21) [40]. Как видно из данных таблицы 7, использование **Cr-MIL-101-PP** практически для всех субстратов обеспечивает впечатляющие показатели энантиоселективности и выходов хиральных альдеблей при значениях диастереоселективности (соотношение *анти/син*-изомеров) от хороших (8:1) до высоких (>20:1).

3.3. РЕАКЦИЯ АНРИ

В качестве иллюстративного примера применения ГХ МОКП для катализа реакции Анри можно привести **MOF16**, характеризующийся выдающимися показателями активности и асимметрической индукции. **MOF16** был получен восстановлением иминогрупп (действием NaBH_4) в МОКП $[\text{Cd}_2(\text{L})(\text{DMF})_3]$, приготовленном сольво-термальным синтезом из Cu^{II} -сален-содержащей тетракарбоновой кислоты H_4L и CdI_2 в диметилформамиде (схема 22) [41].

В присутствии 1 мол. % *R*-**MOF16** и $(i\text{-Pr})_2\text{EtN}$ (сокатализатор) нитрометан энантиоселективно присоединяется к различным алкил-, арил- и гетарилкарбальдегидам, образуя (*R*)-аддукты (схема 23,

Таблица 7. Влияние заместителей в альдегидах и продолжительности реакции на ее эффективность и энантиоселективность (схема 21).

R	Время реакции	Выход, %	ee, %	<i>Анти/син</i>
3-NO ₂	36 ч	89	92	11:1
2-NO ₂	5 д	84	93	13:1
4-Cl	6 ч	63	87	8:1
4-CF ₃	24 ч	70	93	>20:1
4-CN	48 ч	99	91	8:1

табл. 8) [41]. Для большинства субстратов выходы продуктов реакции были высокие, а значения *ee* превышают 90%. Исключение составляют альдегиды с объемными заместителями (1-нафтил, 9-антранил), а также 4-нитробензальдегид. 1-Пиренкарбальдегид вообще не реагирует в этих условиях, что, по-видимому, обусловлено большой стерической загруженностью его молекул, препятствующей их доступу к каталитическим сайтам (Cu^{2+}) внутри пор **MOF16**.

В работе [42] описано еще несколько ГХ МОКП на основе (*R*)-4-(4-(1-карбоксиэтокси)фенокси)-3-хлорбензойной кислоты, проявляющих каталитическую активность в реакции Анри. Однако, все они характеризуются скромными показателями асимметрической индукции (*ee* до 21%).

Схема 23.

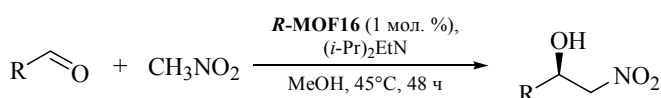


Таблица 8. Влияние заместителей в альдегидах на эффективность и энантиоселективность реакции Анри (схема 23).

R	Выход, %	ee, %	TON
Bu	98	91	198
Cy	84	92	155
Ph	71	95	135
2-MeO-C ₆ H ₄	88	98	172
3-MeO-C ₆ H ₄	84	92	155
4-MeO-C ₆ H ₄	78	91	142
2-NO ₂ -C ₆ H ₄	73	91	133
4-NO ₂ -C ₆ H ₄	61	67	82
2-Furyl	86	93	160
2-Py	98	93	182
1-Naphthyl	31	81	50
9-Anthtanyl	11	45	10
1-Pyrenyl	следы	–	–

3.4. РЕАКЦИЯ МОРИТА–БЕЙЛИСА–ХИЛЛМАНА

Y.-B.Dong с коллегами [43] разработали композитный гетерогенный катализатор **TiO₂@MOF17**, проявивший высокую каталитическую активность и асимметрическую индукцию в реакции Морита–Бейлиса–Хиллмана. Композит **TiO₂@MOF17** получен по схеме 24, включающей сольвотер-

мальную реакцию хиральной кислоты H₂L-CIL с ZrCl₄, выдерживание образующегося ГХ МОКП типа UiO-68 (**MOF17**) в растворе Ti(Oi-Pr)₄ и последующий гидролиз последнего в порах **MOF17**. В результате этих операций был выделен перманентно-пористый композит **TiO₂@MOF17**, содержащий одновременно хиральные основные центры (2-замещенный L-пирролидин), фотокаталитически-активные частицы TiO₂, а также фрагменты ионной жидкости (катион имидазолия).

Как **MOF17**, так композит на его основе (**TiO₂@MOF17**), за счет наличия хиральных основных центров в их структуре, являются эффективными гетерогенными катализаторами для асимметрической реакции Морита–Бейлиса–Хиллмана (схема 25) [43]. Например, присоединение метилакрилата к различным бензальдегидам на **TiO₂@MOF17** (2 мол. %) приводит с хорошим выходом к (*R*)-аддуктам высокой оптической чистоты (некоторые примеры см. табл. 9).

Фотоактивность частиц TiO₂, иммобилизованных в **TiO₂@MOF17**, открывает возможность получения аддуктов Морита–Бейлиса–Хиллмана непосредственно из бензиловых спиртов [43]. С помощью тандемной последовательности реакций фотоокисления этих спиртов (O₂, 1 атм, облучение светом с λ > 400 нм) и присоединения метилакрилата к образующимся бензальдегидам можно получать соответствующие аддукты с высокой оптической чистотой (ee 81–98%) и выходами от 12% (из 4-нитробензилового спирта) до 99% (из анизилового спирта).

Схема 24.

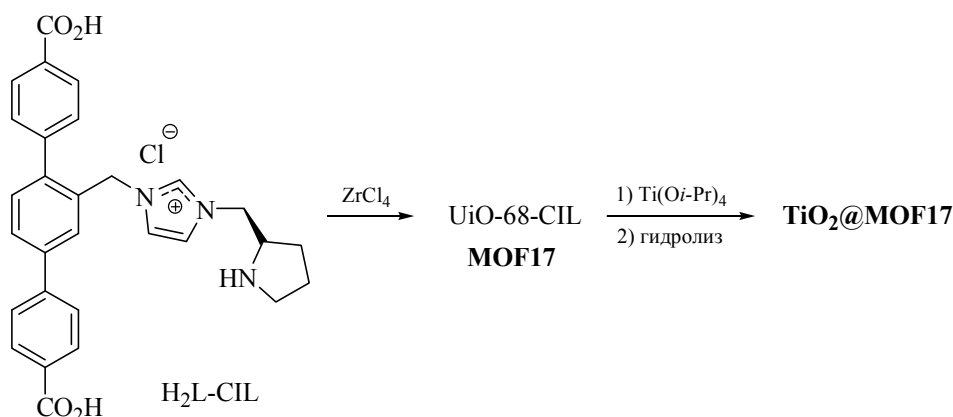
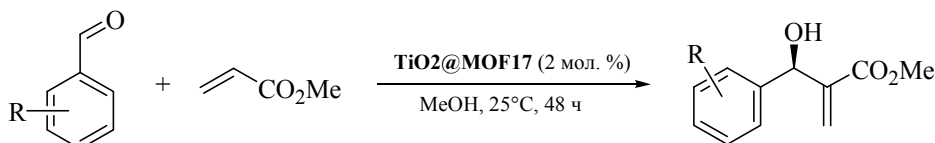


Схема 25.



3.5. ГИДРИРОВАНИЕ И КАРБОАЛЮМИНИРОВАНИЕ

Вышеупомянутый **MOF1·Ru** оказался эффективным гетерогенным катализатором и для гидрирования кетогруппы β-кетозэфиров (схема 26) [21]. При давлении водорода 40 Бар **MOF1·Ru** (0.5 мол. %) вызывает превращение различных β-кетозэфиров в эфиры β-гидроксикислот с количественным выходом и очень высоким значением *ee* (94–97%).

Структурно-подобный МОКП **MOF1·Rh** проявил отличную энантиоселективность в асимметрическом карбоалюминировании циклических α,β-енонов триметилалюминием (схема 27) [21]. Уже при 0.4 мол. % загрузке катализатора происходит образование оптически-чистых (*ee* 98–99%) спиртов аллильного типа с высоким выходом. Сопоставимые результаты получены с гомогенным катализатором на основе Rh(I) и 4,4'-бис(4-метоксикарбонилфенилэтинил)BINAP.

IV. РЕАКЦИИ ЦИКЛИЗАЦИИ

N. Jeong с коллегами, используя хиральные МОКПы, осуществили энантиоселективный вариант циклизации 3,3,7-триметил-октен-6-оля и его 7-алкилзамещенных аналогов в 5,5-диметил-2-алкенилциклогексанолах [44–46]. Новые ГХ гетерогенные катализаторы были синтезированы путем пост-синте-

Таблица 9. Влияние заместителей в альдегидах на эффективность и энантиоселективность реакции Морита–Бейлиса–Хиллмана (схема 25).

R	Выход, %	<i>ee</i> , %
2-Me	68	85
3-Me	85	93
4-Me	97	96
2-MeO	88	90
4-MeO	99	99
2-NO ₂	44	87
4-NO ₂	64	98

тической модификации МОКП [Cu₂(S-L)₂(H₂O)₂] (**MOF18**), легко получаемого из Cu(NO₃)₂ и (*S*)-или (*R*)-2,2'-дигидрокси-6,6'-диметил-(1,1'-дифенил)-4,4'-дикарбоновой кислоты. Например, обработка **S-MOF18** избытком Me₂Zn приводит к Zn-модифицированному МОКП **Zn/S-MOF18**, который эффективно катализирует циклизацию 3-метилгераниола в соответствующий циклогексанол (схема 28). При использовании 1.5 экв. **Zn/S-MOF18** выход продукта составляет 89%, а величина *ee* – 23%. Двукратное увеличение количества катализатора позволяет значительно повысить оптическую чистоту продукта циклизации до *ee* 50%, а выход при этом увеличивается до 92%. Мажорный

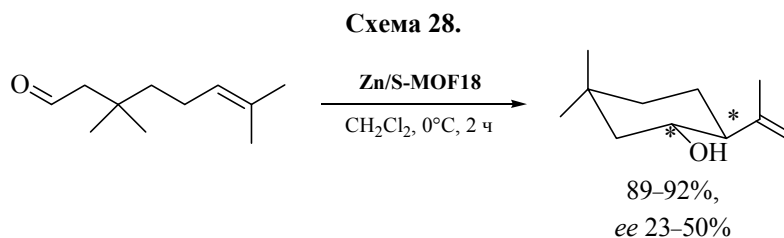
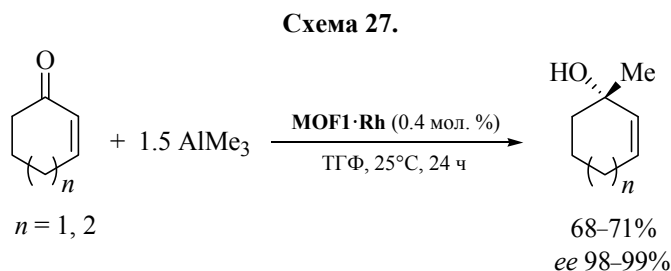
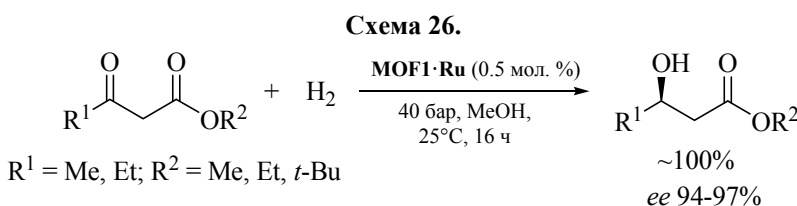
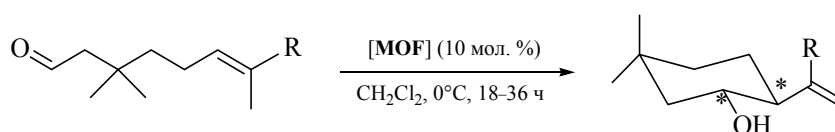


Схема 29.



стереоизомер имеет $S(C1),R(C2)$ -конфигурацию. Стоит, однако, отметить, что гомогенный катализатор – $Zn(II)$ соль R -BINOL – в аналогичных условиях показывает значительно более высокую асимметрическую индукцию для данной реакции (ee от 37 до 90%) [44]. В последующей работе [45] авторы детально исследовали влияние времени контакта реагента с катализатором, а также размеры кристаллов последнего на стереохимический результат реакции.

Ti -модифицированный МОКП Ti/R -MOF18, получаемый обработкой R -MOF18 $Ti(Oi-Pr)_4$, катализирует циклизацию 3-метилгераниала и его 7-алкилзамещенных аналогов в циклогексанола с сопоставимой энантиоселективностью (ee 24%, схема 29, табл. 10) [46]. Значительно повысить асимметрическую индукцию удалось за счет дальнейшей модификации Ti/R -MOF18 обработкой (R) - или (S) -BINOL. Полученные таким путем МОКП R - и S -MOF19 (оба содержат около 5% BINOL) при загрузке в 10 мол. % обеспечивают значительно более высокую энантиоселективность в исследуемой реакции (табл. 10). Интересно отметить, что из двух гетерогенных систем, S -MOF19 и R -MOF19, первая позволяет добиться более высокой стереоселективности (ee 9–67%), которая сопоставима с таковой для гомогенных катализаторов (ee 5–70%).

К. Tanaka и др. [47] сообщали об асимметрическом катализе реакции Дильса-Альдера пористым ГХ МОКП R -MOF20, полученным из $Cu(NO_3)_2$ и (R) -2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтил-4,4'-дibenзойной кислоты. В присутствии 3.4 мол. % R -MOF20 изопрен реагирует с различными N -замещенными малеинимидами, образуя в мягких условиях советуемые аддукты (схема 30). Как видно из табл. 11, заместители R оказывают сильное влияние на стереоселективность данной реакции и выход продукта. Наибольшие значения ee и выход аддукта наблюдались лишь для N -этил- (75 и 81%, соответственно) и N -метилмалеин-имидов (37 и 37%, соответственно). Малеинимиды с более объемными заместителями (Pr, Ph, Cy) образуют продукты циклоприсоединения с низкими выходами и незначительной энантиоселективностью. Конфигурация стереоцентров в мажорных изомерах, к сожалению, не устанавливалась [47].

Реакция Дильса-Альдера также эффективно катализируется ГХ МОКП MOF21, синтезированным из Cr^{III} -сален-содержащей кислоты $Cr(H_2L)Cl$ (саленовый лиганд H_2L аналогичен представленному на схеме 13), CdI_2 и $NaOAc$ [48]. В присутствии 5 мол. % MOF21 и молекулярных сит (4 Å) диены Оппольцера-Овермана легко реагируют с акролеином и его 2-алкильными производными, давая циклоаддукты с очень высокой энантиоселективностью (схема 31, табл. 12).

Таблица 10. Влияние природы катализатора и заместителей в альдегидах на эффективность и энантиоселективность реакции циклизации (схема 29).

R	Катализатор	Выход, %	ee , %
Me	Ti/R-MOF18	85	24
Me	R-MOF19	88	47
Me	S-MOF19	79	67
$(CH_2)_3CHMe_2$	Ti/R-MOF18	88	7
$(CH_2)_3CHMe_2$	R-MOF19	80	13
$(CH_2)_3CHMe_2$	S-MOF19	75	37
$(CH_2)_2CH(Me)(CH_2)_2CHMe_2$	Ti/R-MOF18	83	0
$(CH_2)_2CH(Me)(CH_2)_2CHMe_2$	R-MOF19	68	9
$(CH_2)_2CH(Me)(CH_2)_2CHMe_2$	S-MOF19	70	30

Схема 30.

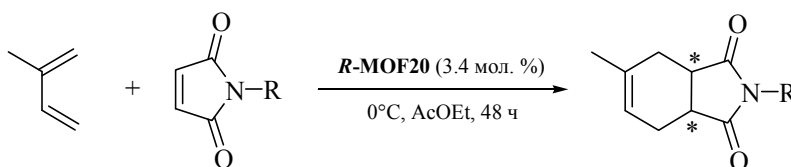


Таблица 11. Влияние природы заместителей в маленимидах на эффективность и энантиоселективность реакции Дильса-Альдера (схема 30).

R	Выход, %	ee, %
Me	37	37
Et	81	75
Pr	11	5
Ph	17	7
Cy	18	0

MOF21 оказался эффективным катализатором и для гетерореакции Дильса-Альдера между диеном Данишевского и ароматическими альдегидами (схема 32, табл. 13) [48]. Бензальдегид, его гало- и нитропроизводные образуют соответствующие 2,3-дигидропироны с высокой энантиоселективностью (*ee* 72–79%) при высокой конверсии реагентов. Отметим, что в обеих реакциях (схемы 31 и 32) **MOF21** превосходит по показателям энантиоселективности схожий по структуре гомогенный катализатор. Число оборотов (TON) для МОКП в 3.1–4 раза выше, чем для гомогенных систем.

W. Lin и др., используя Rh-модифицированные пористые ГХ МОКП на основе BINAP-содержащих лигандов, провели целый ряд энантиоселективных реакций циклизации [49]. Катализаторы **MOF22·RhCl** и **MOF22·Rh(BF₄)** были получены взаимодействием ZrCl₄ с 4,4'-бис(4-карбоксифенил-этинил)BINAP (H₂L) с последующей обработкой образующегося МОКП [Zr₆(OH)₄O₄(L)₆] (**MOF22**) комплексами [Rh(nbd)Cl]₂ и [Rh(nbd)₂]BF₄, соответственно [49]. **MOF22·Rh(BF₄)** проявил высокую стереоселективность в восстановительной циклизации 1,6-енинов в присутствии водорода H₂

Схема 31.

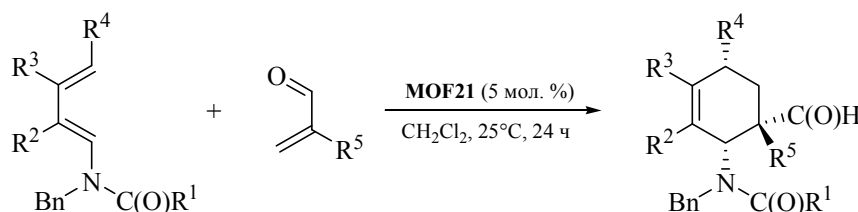


Таблица 12. Влияние природы заместителей в диенах и диенофилах на эффективность и энантиоселективность реакции Дильса-Альдера (схема 31).

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Конверсия, %	ee, %
MeO	H	H	H	Me	90	87
MeO	Me	H	H	Me	32	86
MeO	H	Me	H	Me	79	91
MeO	H	H	Me	Me	30	87
Me	H	H	H	Me	81	81
MeO	H	H	H	H	88	84
MeO	H	H	H	Et	81	83

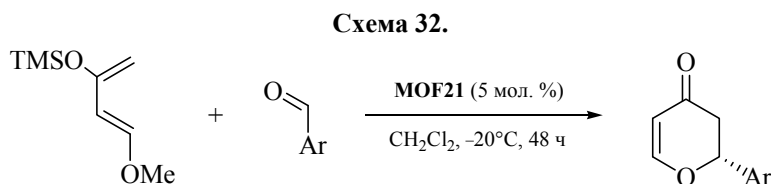


Таблица 13. Влияние природы заместителей в альдегидах на эффективность и энантиоселективность гетерореакции Дильса–Альдера (схема 32).

Ag	Конверсия, %	ee, %
Ph	87	78
2-F-C ₆ H ₄	89	78
4-F-C ₆ H ₄	84	79
4-Br-C ₆ H ₄	86	72
3-NO ₂ -C ₆ H ₄	83	75
4-NO ₂ -C ₆ H ₄	77	75

(схема 33). Использование **MOF22·Rh(BF₄)** в количестве 1–6 мол. % позволяет получать (*S*)-изомеры продуктов циклизации с отличной энантиоселективностью и высоким выходом (табл. 14).

В присутствии **MOF22·RhCl** (0.2–0.5 мол. % в пересчете на Rh) и AgSbF₆ (CH₂Cl₂, 25°C, 2–20 ч) различные 1,6-енины подвергаются Альдер-еновой циклизации, образуя продукты перегруппировки с практически 100% энантиоселективностью и высокими выходами [49]. Реакция имеет общий характер и позволяет синтезировать ряд заме-

щенных 3-этилидентетрагидрофуранов и 3-этилиден-2-пирролидонов (схема 34).

В этой же работе [49] был получен еще один гетерогенный катализатор, проявивший высокую стереоизбирательность в реакции Посона–Кханда. Искомый катализатор (**MOF23·RhCl**), по существу, представляет собой **MOF22·RhCl**, в котором небольшая часть 4,4'-бис(4-карбоксифенилэтинил)-BINAP лигандов замещена на 4,4'-бис(4-карбоксифенилэтинил)-2-нитро-1,1'-дифенил. В присутствии каталитических количеств **MOF23·RhCl** реакция

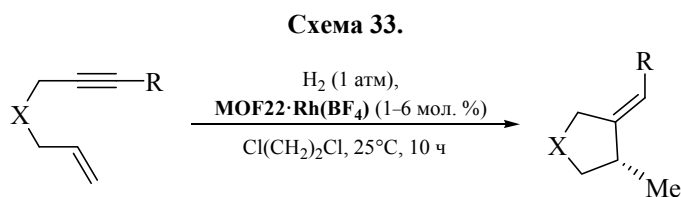
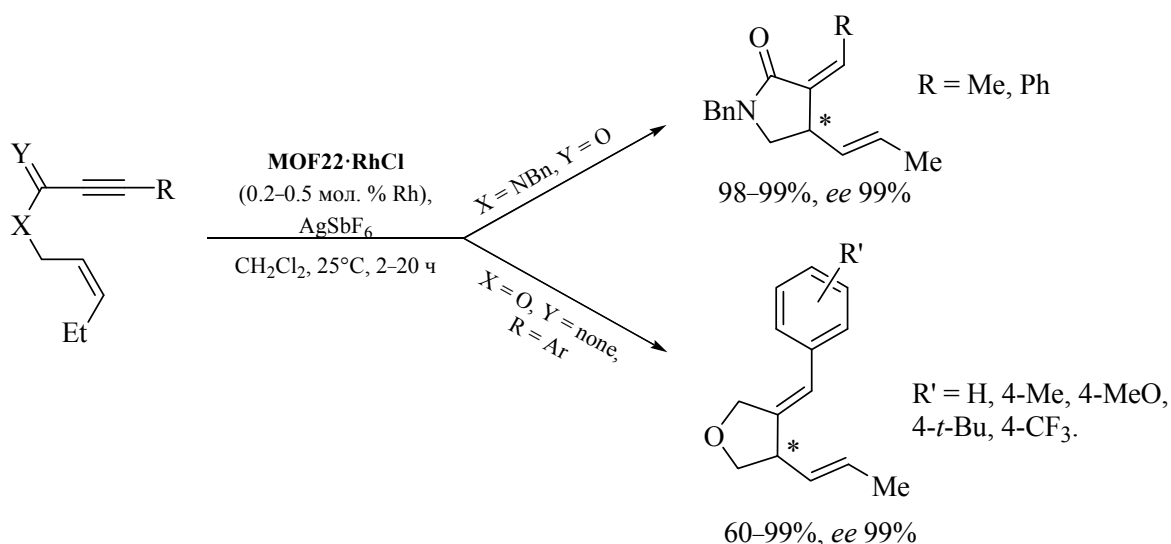


Таблица 14. Влияние структуры 1,6-енинов и загрузки катализатора на эффективность и энантиоселективность восстановительной циклизации (схема 33).

X	R	MOF22·Rh(BF₄) , % (в пересчете на Rh)	Выход, %	ee, %
O	4-Me-C ₆ H ₄	3	95	95
O	Ph	3	89	96
O	4-MeO-C ₆ H ₄	3	87	95
O	4- <i>t</i> -Bu-C ₆ H ₄	3	82	99
O	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	3	70	94
O	3,5-Ph ₂ -C ₆ H ₃	1	16	88
NTs	Me	3	83	67
NTs	Ph	6	99	88

Схема 34.



1,6-енинов с коричным альдегидом приводит к 3а,4-дигидро-1*H*-циклопента[с]фуран-5(3*H*)-онам или -пиррол-5(3*H*)-онам (схема 35). Стереoeлектронные эффекты заместителей R в 1,6-енинах оказывают сильное влияние как на стереоселективность реакции, так и на выход продуктов (табл. 15). Для большинства субстратов были получены средние и высокие значения *ee*.

V. ОКИСЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ В СУЛЬФОКСИДЫ

Первым примером ГХ МОКП, который был использован для каталитического сульфоксидирования органических сульфидов, по-видимому, является пористый МОКП [Zn₂(bdc)(Lac)] (**MOF24**), синтезированный из Zn(NO₃)₂, молочной

Схема 35.

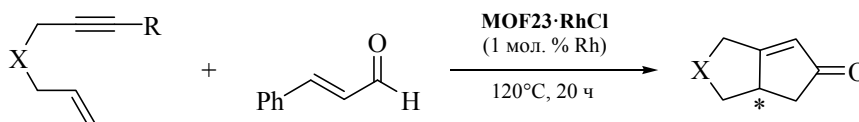


Таблица 15. Влияние структуры 1,6-енинов и загрузки катализатора на эффективность и энантиоселективность реакции Посона-Кханда (схема 35).

X	R	Выход, %	<i>ee</i> , %
O	4-Cl-C ₆ H ₄	80	82
O	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	80	55
O	4-MeO-C ₆ H ₄	62	67
O	4-Me-C ₆ H ₄	67	83
O	Ph	79	87
O	4- <i>t</i> -Bu-C ₆ H ₄	60	81
NTs	Me	91	58
NTs	Ph	88	10
C(CO ₂ Me)	Me	80	70
C(CO ₂ Me)	Ph	85	12

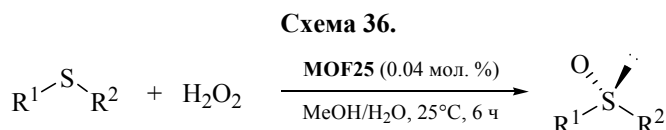


Таблица 16. Влияние заместителей в сульфидах на эффективность и энантиоселективность реакции сульфоксидирования (схема 36).

R ¹	R ²	Выход, %	ee, %
Me	Ph	44	56 (R)
Et	Ph	67	56(R)
Me	4-Me-C ₆ H ₄	35	39(R)
Me	4-MeO-C ₆ H ₄	69	40(R)
Me	4-Cl-C ₆ H ₄	53	41(R)
Me	2-Cl-C ₆ H ₄	6	13(R)
H ₂ C=CH	Ph	15	64(R)
Me	2-Naphth	27	65(R)
Me	PhCH ₂	79	80(R)

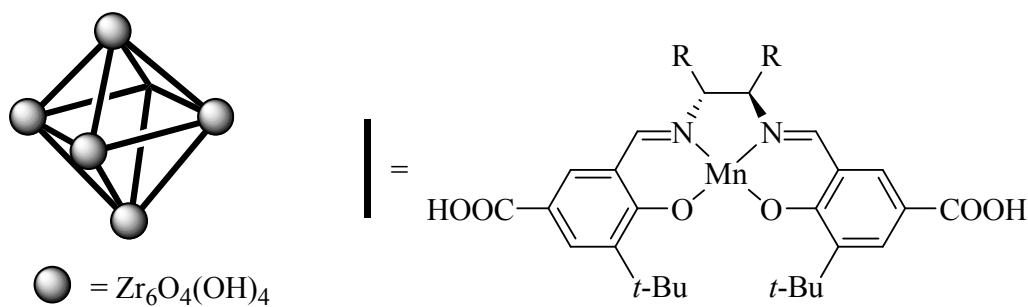
(*R*- или *S*-Lac) и терефталевой (bdc) кислот [50]. Данный МОКП показал высокую каталитическую активность и селективность (сульфоны при этом образуются в малых количествах) в окислении арил(алкил)сульфоксидов с небольшими алкильными заместителями. Асимметрическая индукция, однако, при этом практически не проявляется [50, 51]. Вместе с тем **MOF24** оказался эффективным хиральным сорбентом, позволяющим проводить энантиоселективную сорбцию сульфоксидов и добиваться ~20% *ee* в пользу *S*-изомеров [52]. Одновременное использование каталитической и сорбционной активностей **MOF24** позволило реализовать одностадийное превращение несимметричных сульфидов в энантиомерно обогащенные сульфоксиды.

В 2013 г Танака с сотр. [53] опубликовал данные о каркасном МОКП [Cu₂(5,5'-BDA)₂] (**MOF25**) на основе (*R*)-BINOL-5,5'-дикарбоновой кислоты (5,5'-BDA), который катализирует окисление несимметричных сульфидов. В присутствии **MOF25** (0.04 мол. %) различные сульфиды в мягких условиях окисляются перекисью водорода или ее комплексом с мочевиной (схема 36), образуя сульфоксиды с высоким выходом и энантиомерным избытком до 82% в пользу *R*-стереоизомеров (табл. 16). Важно отметить, что образования сульфонов в этих условиях не происходит, а отделенный от реакционной смеси **MOF25** может быть использован повторно [53].

VI. ПРОЧИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ

Исследовательской группой под руководством Н. Jiang недавно [53] были синтезированы два циркониевых ГХ МОКП **MOF26** и **MOF27**, содержащих в своей структуре каталитически-активные Mn³⁺-саленовые фрагменты – **Cy-salen** и **Ph-salen** (см. рисунок). Оба МОКП проявили высокую каталитическую активность в реакции асимметрического C–H азидирования арилалканов системой NaN₃/PhIO (табл. 17). Реакция протекает в присутствии 0.5 мол. % катализатора (ацетон, 25°C), приводя к 1-азидо-1-арилалканам с высокой регио- и энантиоселективностью (*ee* достигают 93%). Более того, **MOF26** и **MOF27** проявляют заметно более высокую стереоизбирательность по сравнению с гомогенными катализаторами **Cy-salen** и **Ph-salen** (особенно учитывая, что последние были использованы в количестве 5 мол. %).

В работе [54] описывается использование модифицированного хиральными лигандами МОКП MIL-101 для асимметрического восстановления имина силикохлороформом в мягких условиях (схема 37, табл. 18). ГХ катализатор – [MIL-101(L)₂] (**MOF28**) – приготовлен путем обработки предварительно активированного MIL-101 хиральным лигандом L на основе замещенного *N*-формилпролина. Реакция проходит с 10 мол. % **MOF28** или самого лиганда с довольно низкой энантиоселективностью (*ee* до 37%).



MOF26: R = Ph

MOF27: R-R = $-(CH_2)_4-$

Cy-salen: R = Ph

Ph-salen: R-R = $-(CH_2)_4-$

Строение ГХ МОКП MOF26 и MOF27.

Таблица 17. Влияние природы катализатора на эффективность и энантиоселективность реакций C_{sp^3} -N азидирования арилалканов в присутствии PhIO.

Реакция	Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %	ee, %
	MOF26	82	72	75
	MOF27	82	76	93
	Cy-salen	63	43	62
	Ph-salen	65	45	80
	MOF26	80	71	70
	MOF26	79	64	45
	MOF27	79	64	45
	Cy-salen	56	62	21
	Ph-salen	47	57	14
	MOF26	78	65	60
	MOF26	81	67	70
	MOF27	81	67	70
	Cy-salen	45	46	20
	Ph-salen	50	35	36
	MOF26	78	65	60

Реакция Фриделя-Крафтса между индолом и *N*-сульфанилальдимидами катализируется МОКП $[Cu_2(L)(H_2O)_2]$ (**MOF29**), полученным из $Cu(NO_3)_2$ и производного (*R*)-1,1'-бинафтил-2,2'-фосфорной кислоты (H_4L) (схема 38) [55]. Реакция приводит к преимущественному образованию *R*-изомеру образующегося аддукта с ee 42%. Интересно отметить, что метиловый эфир указанной кислоты (Me_4L) способствуют преимущественному образованию *S*-изомера (ee 40%).

Энантиоселективное присоединение фенилборных кислот к *N*-тозилальдимидам легко реализуется в присутствии 3 мол. % гетерогенного катализатора **MOF2**·**Rh(acac)**, приготовленного из ГХ МОКП $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(L)_6]$ (**MOF2**) и $[Rh(acac)(C_2H_4)]_2$ [22]. Реакция позволяет получать оптически активные замещенные (*S*)-*N*-тозилдифениламины с ~98% энантиоселективностью и высоким выходом (схема 39). Контрольный гомогенный катализатор проявил в этой реакции

Схема 37.

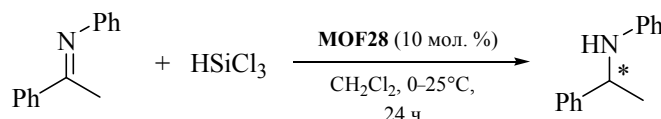


Таблица 18. Влияние природы катализатора на температуры на эффективность и энантиоселективность восстановления имина силикохлороформом (схема 37).

Катализатор	Температура, °C	Выход, %	ee, %
MOF28	0	68	34
MOF28	25	81	37
L	25	71	21
L	0	74	30

Схема 38.

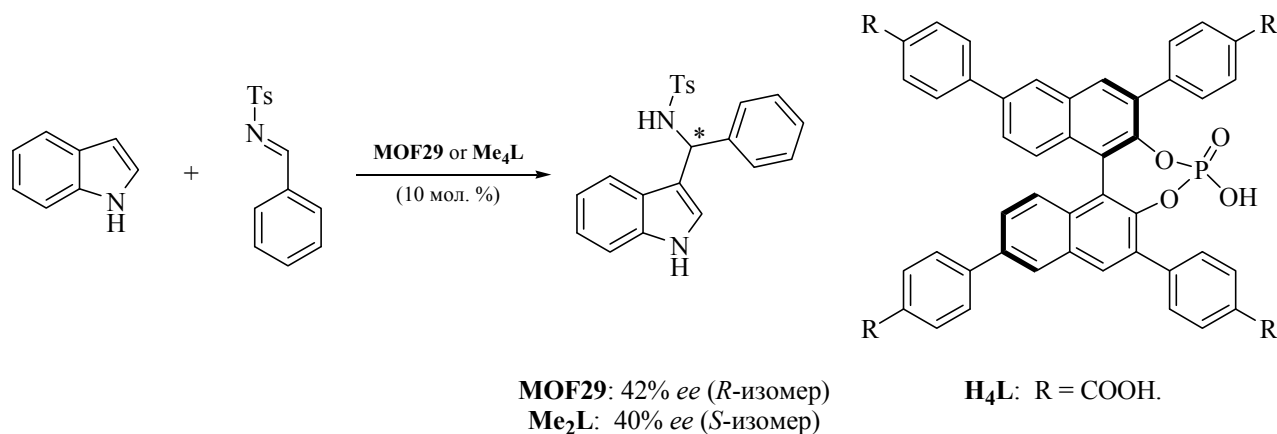
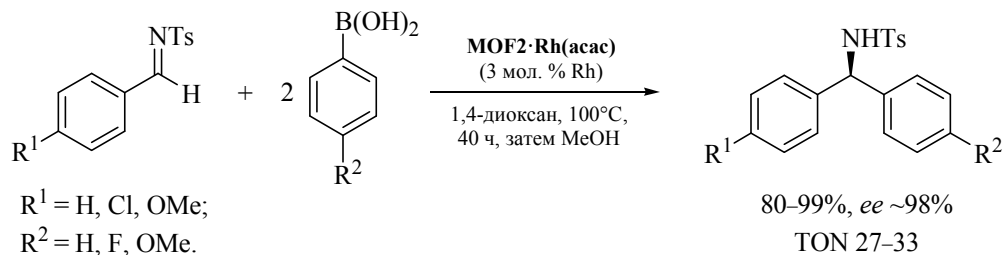


Схема 39.



более низкую активность и асимметрическую индукцию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты демонстрируют перспективность применения ГХ МОКП для асимметрического катализа важнейших органических реакций. Катализаторы на основе ГХ МОКП, как правило, обладают высокой каталитической активностью, а в ряде примеров, характеризуются и высокой асимметрической индукцией, которая сопоставима или даже превосходит таковую для гомогенных катализаторов. Во многих случаях возможно многократное использование ГХ МОКП при незначительном или заметном снижении их каталитической активности и стереоизбирательности. Среди наиболее

эффективных и распространенных типов ГХ МОКП, пригодных для асимметрического катализа, наибольшим потенциалом обладают полимеры, построенные из хиральных лигандов саленового типа и производных BINAP. Вместе с тем стоит отметить, что наилучшие показатели энантиоселективности показывают ГХ МОКП, в структуру которых входят довольно сложные энантиоочищенные органические лиганды, синтез которых может представлять отдельную задачу. Поэтому рациональный дизайн и разработка новых ГХ МОКП на основе доступных хиральных лигандов (например, природного происхождения) остается на сегодня актуальной задачей. Ее решение позволит, во многом, существенно продвинуться к более широкомасштабному введению ГХ МОКП в практику энантиоселективного органического синтеза.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Обзор подготовлен при поддержке базового бюджетного финансирования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mikami K., Lautens M. *New Frontiers in Asymmetric Catalysis*. Weinheim, J. Wiley & Sons Inc., **2007**.
2. Мальцев О.В., Белецкая И.П., Злотин С.Г. *Усп. хим.* **2011**, *80*, 1119. [Maltsev O.V., Beletskaya I.P., Zlotin S.G. *Russ. Chem. Rev.* **2011**, *80*, 1067.] doi 10.1070/RC2011v080n11ABEH004249
3. Павлов В.А., Павлова Т.Н. *Усп. хим.* **2012**, *81*, 823. [Pavlov V.A., Pavlova T.N. *Russ. Chem. Rev.* **2012**, *81*, 823.] doi 10.1070/RC2012v081n09ABEH004305
4. Beletskaya I.P., Averin A.D. *Curr. Organocatal.* **2016**, *3*, 60. doi 10.2174/2213337202666150505230013
5. Beletskaya I.P., Nájera C., Yus M. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5080. doi 10.1021/acs.chemrev.7b00561
6. Anokhin M.V., Feofanov M.N., Averin A.D., Beletskaya I.P. *ChemistrySelect.* **2018**, *3*, 1388. doi 10.1002/slct.201703028
7. Клабуновский Е.И. *Катализ в промышленности.* **2005**, *3*.
8. Blaser H.-U., Federsel H.-J. *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale: Challenges, Approaches and Solutions*, Second Edition. Weinheim: J. Wiley & Sons Inc., **2010**.
9. Юткин М.П., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. *Усп. хим.* **2011**, *80*, 1061. [Yutkin M.P., Dybtsev D.N., Fedin V.P. *Russ. Chem. Rev.* **2011**, *80*, 1009.] doi 10.1070/RC2011v080n11ABEH004193
10. Corma A., García H., Llabrés i Xamena F.X. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606. doi 10.1021/cr9003924
11. Xu W., Thapa K.B., Ju Q., Fang Z., Huang W. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 199. doi 10.1016/j.ccr.2017.10.014
12. Yang D., Gates B.C. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1779. doi 10.1021/acscatal.8b04515
13. Ma L., Abney C., Lin W. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248. doi 10.1039/B807083K
14. Wang C., Zheng M., Lin W. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1701. doi 10.1021/jz200492d
15. Leus K., Liu Y.-Y., Van Der Voort P. *Cat. Rev.-Sci. Eng.* **2014**, *56*, 1. doi 10.1080/01614940.2014.864145
16. Chughtai A.H., Ahmad N., Younus H.A., Laypkovc A., Verpoort F. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6804. doi 10.1039/C4CS00395K
17. Gheorghe A., Tepaske M.A., Tanase S. *Inorg. Chem. Front.* **2018**, *5*, 1512. doi 10.1039/C8QI00063H
18. Wen Y., Zhang J., Xu Q., Wu X.-T., Zhu Q.-L. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *376*, 248. doi 10.1016/j.ccr.2018.08.012
19. Bhattacharjee S., Khan M.I., Li X., Zhu Q.-L., Wu X.-T. *Catalysts.* **2018**, *8*, 120. doi 10.3390/catal8030120
20. Seo J.S., Whang D., Lee H., Jun S.I., Oh J., Jeon Y.J., Kim K. *Nature.* **2000**, *404*, 982. doi 10.1038/35010088
21. Falkowski J.M., Sawano T., Zhang T., Tsun G., Chen Y., Lockard J.V., Lin W. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5213. doi 10.1021/ja500090y
22. Sawano T., Ji P., McIsaac A.R., Lin Z., Abney C.W., Lin W. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 7163. doi 10.1039/C5SC02100F
23. Nguyen K.D., Kutzscher C., Drache F., Senkovska I., Kaskel S. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1483. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b02854
24. Han Q., He C., Zhao M., Qi B., Niu J., Duan C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10186. doi 10.1021/ja401758c
25. Han Q., Qi B., Ren W., He C., Niu J., Duan C. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 10007. doi 10.1038/ncomms10007
26. Xia Q., Li Z., Tan C., Liu Y., Gong W., Cui Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8259. doi 10.1021/jacs.7b03113
27. Li Z., Liu Y., Xia Q., Cui Y. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12313. doi 10.1039/C7CC06979K
28. Xi W., Liu Y., Xia Q., Li Z., Cui Y. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12581. doi 10.1002/chem.201501486
29. Zhu C., Xia Q., Chen X., Liu Y., Du X., Cui Y. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7590. doi 10.1021/acscatal.6b02359
30. Du X., Li Z., Liu Y., Yang S., Cui Y. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12999. doi 10.1039/C5DT01682G
31. Li J., Ren Y., Qia C., Jiang H. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8223. doi 10.1039/C7CC03499G
32. Mo K., Yang Y., Cui Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1746. doi 10.1021/ja411887c
33. Li Z., Liu Y., Kang X., Cui Y. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9786. doi 10.1021/acs.inorgchem.8b01630
34. Bonnefoy J., Legrand A., Quadrelli E.A., Canivet J., Farrusseng D. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9409. doi 10.1021/jacs.5b05327
35. Serra-Crespo P., Ramos-Fernandez E.V., Gascon J., Kapteijn F. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2565. doi 10.1021/cm103644b
36. Liu L., Zhou T.-Y., Telfer S.G. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13936. doi 10.1021/jacs.5b05327
37. Zhu W., He C., Wu P., Wu X., Duan C. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3072. doi 10.1039/C2DT12153K
38. Liu Y., Xi X., Ye C., Gong T., Yang Z., Cui Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13821. doi 10.1002/anie.201408896

39. Kutzscher C., Nickerl G., Senkovska I., Bon V., Kaskel S. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2573. doi 10.1021/acs.chemmater.5b04575
40. Dong X.-W., Yang Y., Che J.-X., Zuo J., Li X.-H., Gao L., Hua Y.-Z., Liu X.-Y. *Green Chem.* **2018**, *20*, 4085. doi 10.1039/C8GC01323C
41. Fan Y., Ren Y., Li J., Yue C., Jiang H. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 11986. doi 10.1021/acs.inorgchem.8b01551
42. Yu Y.-H., Ye H.-T., Hou G.-F., Ren C.-Y., Gao J.-S., Yan P.-F. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 5669. doi 10.1021/acs.cgd.6b00593
43. Hu Y.-H., Liu C.-X., Wang J.-C., Ren X.-H., Kan X., Dong Y.-B. *Inorg. Chem.* **2019**, *in press*. doi 10.1021/acs.inorgchem.8b02132
44. Jeong K.S., Go Y.B., Shin S.M., Lee S.J., Kim J., Yaghi O.M., Jeong N. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 877. doi 10.1039/C0SC00582G
45. Lee M., Shin S.M., Jeong N., Thallapally P.K. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 9349. doi 10.1039/C5DT01322D
46. Lee M.S., Shin S.M., H.J. Kim, Jeong N. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2015**, *36*, 1282. doi 10.1002/bkcs.10228
47. Tanaka K., Nagase S., Anami T., Wierzbicki M., Urbanczyk-Lipkowska Z. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 111436. doi 10.1039/C6RA23740A
48. Xia Q., Liu Y., Li Z., Gong W., Cui Y. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13167. doi 10.1039/C6CC06019F
49. Sawano T., Thacker N.C., Lin Z., McIsaac A.R., Lin W. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12241. doi 10.1021/jacs.5b09225
50. Dybtsev D.N., Nuzhdin A.L., Chun H., Bryliakov K.P., Talsi E.P., Fedin V.P., Kim K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 916. doi 10.1002/anie.200503023
51. Dybtsev D.N., Yutkin M.P., Samsonenko D.G., Fedin V.P., Nuzhdin A.L., Bezrukov A.A., Bryliakov K.P., Talsi E.P., Belosludov R.V., Mizuseki H., Kawazoe Y., Subbotin O.S., Belosludov V.R. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10348. doi 10.1002/chem.201000522
52. Nuzhdin A.L., Dybtsev D.N., Bryliakov K.P., Talsi E.P., Fedin V.P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12958. doi 10.1021/ja076276p.54
53. Li J., Ren Y., Yue C., Fan Y., Qi C., Jiang H. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2018**, *10*, 36047. doi 10.1021/acsami.8b14118
54. Chen J., Chen X., Zhang Z., Bao Z., Xing H., Yang Q., Ren Q. *Mol. Catal.* **2018**, *445*, 163. doi 10.1016/j.mcat.2017.11.012
55. Zheng M., Liu Y., Wang C., Liu S., Lin W. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2623. doi 10.1039/C2SC20379K

Metal-Organic Frameworks in Asymmetric Catalysis: Recent Advances

A. V. Artem'ev^{a, b} and V. P. Fedin^{a, b, *}

^a Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB, RAS, 630090, Russia, Novosibirsk, pr. Acad. Lavrentieva 3

^b Novosibirsk State University, (National Research University), Department of Natural Sciences, 630090, Russia, Novosibirsk, ul. Pirogova 2

*e-mail: cluster@niic.nsc.ru

Received February 06, 2019; revised March 04, 2019; accepted March 15, 2019

The recent advances in the application of homochiral metal-organic frameworks (MOF's) in asymmetric catalysis of the organic reactions are reviewed.

Keywords: metal-organic frameworks, asymmetric heterogeneous catalysis, enantioselectivity, homochirality, coordination compounds, ligands