

Создание супрамолекулярных металлокомплексных каталитических систем для органического и нефтехимического синтеза

Э.А.Караханов, А.Л.Максимов, Е.А.Рунова

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 932–8846

Рассмотрено современное состояние исследований в области супрамолекулярного металлокомплексного катализа с участием макроциклических молекул-рецепторов. Особое внимание уделено проблемам создания новых металлокомплексных каталитических систем, обладающих способностью к молекулярному распознаванию, их использованию в органическом синтезе в реакциях гидрирования, гидроформилирования, карбонилирования, гидроксигерирования, Вакер-окисления, биомиметического окисления и др. Обсуждены факторы, влияющие на активность, стабильность и селективность таких каталитических систем.

Библиография — 159 ссылок.

Оглавление

I. Введение	104
II. Металлокомплексные каталитические системы, включающие некоординированные макроциклические рецепторы	105
III. Катализ металлокомплексами с лигандами на основе молекул-рецепторов	111

I. Введение

В настоящее время подавляющее большинство промышленных процессов являются каталитическими. При этом диапазон использования катализаторов весьма широк — от крупнотоннажных процессов нефтепереработки, гидроочистки, получения аммиака и др. до синтеза лекарственных препаратов, реактивов, очистки сточных вод и выхлопных газов. В этой связи катализ является одним из определяющих элементов научно-технического прогресса, поскольку разработка и применение высокоэффективных и селективных катализаторов позволит интенсифицировать производства, решить проблемы рационального использования природного сырья и охраны окружающей среды.

К настоящему времени известно большое число гомогенных и гетерогенных катализаторов процессов окисления, гидрирования, гидроформилирования, карбонилирования и

др., но эти катализаторы не всегда обладают высокой селективностью, если в реакции участвуют субстраты, содержащие несколько реакционных центров. Кроме того, при наличии в молекулах субстратов гетероатомов, систем сопряженных связей и функциональных групп для проведения реакций необходимы как можно более мягкие условия, чтобы исключить побочные процессы изомеризации или деструкции. Обычные катализаторы в мягких условиях могут быть неактивными или неселективными. Альтернативой могут служить металлокомплексные катализаторы.

Перспективным направлением создания новых высоко-селективных катализаторов является применение в катализе принципов супрамолекулярной химии, изучающей организованные ансамбли молекул, удерживаемых межмолекулярными силами.^{1–5} Одним из основных достижений химии молекулярных ансамблей и межмолекулярных связей стал дизайн соединений, способных к молекулярному распознаванию катионов, анионов, нейтральных молекул. При использовании таких соединений в качестве катализаторов образование «супрамолекулы» за счет селективного связывания молекулы субстрата молекулой рецептора предшествует превращению реагирующих частиц в продукты реакции.^{1,6,7} Применение этого подхода позволяет разрабатывать катализаторы, для которых активность и селективность определяется межмолекулярными взаимодействиями субстрат–катализатор.

В качестве молекул, обладающих способностью к молекулярному распознаванию, наибольший интерес представляют макроциклические рецепторы (например, циклодекстрины и каликсарены), которые могут образовывать комплексы катализатора с субстратом типа «гость–хозяин» за счет невалентных межмолекулярных взаимодействий, таких как ван-дер-ваальсовы взаимодействия, водородные связи.^{1–7} Наличие в этих соединениях гидрофобных полостей различной формы позволяет связывать субстраты, соот-

Э.А.Караханов. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ. Телефон: (095) 939–1951, e-mail: kar@petrol.chem.msu.ru

А.Л.Максимов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же кафедры. Телефон: (095) 939–5569, e-mail: max@petrol.chem.msu.ru

Е.А.Рунова. Кандидат химических наук, доцент той же кафедры. Телефон: (095) 939–1543, e-mail: runova@petrol.chem.msu.ru
Область интересов авторов: нефтехимия, гомогенный, гетерогенный и металлокомплексный катализ, супрамолекулярный катализ, макромолекулярные катализаторы на основе растворимых полимеров и дендримеров, химия комплексов «гость–хозяин», реакции окисления, гидроформилирования, гидрирования, карбонилирования, реакции с участием CO₂.

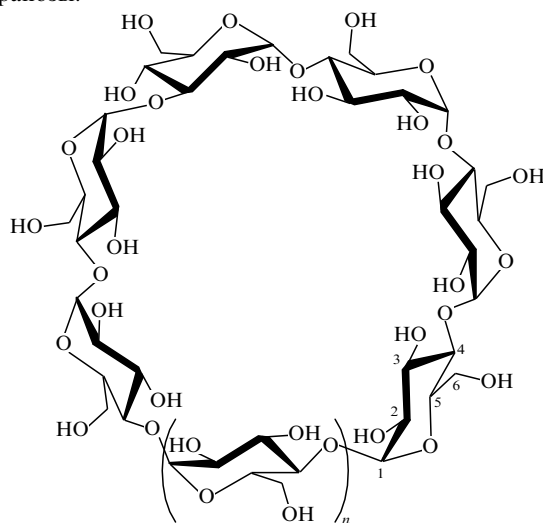
Дата поступления 30 января 2003 г.

ветствующие размеру и форме полости рецептора, а значит, можно говорить об их молекулярном узнавании.^{1, 8, 9}

Данный обзор посвящен проблемам создания новых металлокомплексных каталитических систем, содержащих макроциклы, главным образом циклодекстрины и каликсарены.

Следует отметить, что несмотря на интенсивно развивающиеся исследования области супрамолекулярного катализа,⁸ использование в металлокомплексном катализе макроциклических молекул-рецепторов со способностью к молекулярному распознаванию началось сравнительно недавно, прежде всего в области моделирования ферментов.^{7, 10–13} Число работ по этой теме невелико по сравнению с хорошо представленной в обзорной литературе областью супрамолекулярного катализа с использованием дендримеров.^{14–20}

Циклодекстрины представляют собой циклические олигомеры, построенные из 1,4-связанных остатков D-глюкопиранозы.^{21–27}



$n = 0-2$.

Наиболее распространенными циклодекстринами являются α -, β -, γ -циклодекстрины, содержащие 6, 7 и 8 глюкозидных фрагментов, причем размер полости макроцикла изменяется при переходе от α - к γ -циклодекстрину от 5.7 до 9.5 Å (рис. 1). Атомы водорода Н(3) и Н(5) всегда ориентированы внутрь полости молекулы, а гидроксильные группы — наружу. В результате этого в молекуле возникает гидрофобная полость, которая способна связывать в комплексы типа «гость–хозяин» фрагменты молекул с подходящими размерами и полярностью. Для каликсаренов, циклических олигомеров фенола с формальдегидом с различным числом ароматических фрагментов, неполярная полость формируется несколькими звеньями, образующими своеобразную чашу.^{28–32} Увеличение числа таких звеньев от каликс[4]арена до каликс[8]арена приводит к существенному увеличению размера цикла и полости (рис. 2,а). Как циклодекстрины, так и каликсарены могут легко модифицироваться различными комплексообразующими группами, что позволяет синтезировать на их основе металлокомплексные катализаторы, обладающие способностью к молекулярному узнаванию.

В обзоре будут также приведены немногочисленные примеры металлокомплексных катализаторов, при создании которых использовались иные макроциклы, например модифицированные «молекулярные клипсы» (соединения, синтезированные на основе дифенилгликольурилы (рис. 2,б)) и циклофаны.

Представленный материал разделен на две части. В первой — рассматриваются каталитические системы, включающие некоординированные макроциклические рецепторы. Вторая часть обзора посвящена металлокомплексным



Рис. 1. Расположение гидроксильных групп в циклодекстринах (а), размеры молекулы циклодекстрина и внутренней полости (б).

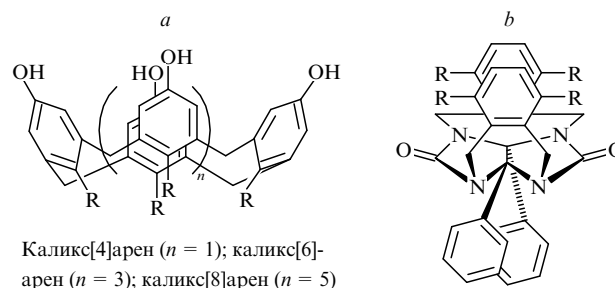


Рис. 2. Каликсарены (а) и «молекулярные клипсы» (б).

катализаторам, в которых молекула-рецептор выступает в качестве лиганда.

II. Металлокомплексные каталитические системы, включающие некоординированные макроциклические рецепторы

Соединения, способные к образованию комплексов типа «гость–хозяин», могут быть компонентами каталитической системы с участием металлокомплексного катализатора. На первой стадии образуется комплекс включения макроциклического рецептора либо с металлокомплексом, либо с субстратом. Возможные варианты влияния макроциклического рецептора на механизм каталитического процесса представлены на рис. 3, 4.

В первом случае, который постулируется в большинстве исследований, в каталитическом цикле участвует не сам субстрат, а его комплекс включения. Размер и строение молекулы «хозяина» определяет устойчивость комплекса включения «гость–хозяин» и влияет на селективность реакции по отношению к субстрату (см. рис. 3).

Выступая в качестве своеобразного «микрореактора», молекула «хозяина» может стабилизировать переходное состояние реакции и увеличивать ее скорость.^{1, 6, 7} Кроме того, образование комплекса включения может существенно влиять на регио- и стереоселективность процесса за счет специфической ориентации субстрата (комплексы **B**¹ или **B**²). При этом отдельные фрагменты молекулы субстрата могут быть экранированы и не вступать в реакцию. Наряду с этим возможно связывание продукта в комплекс включения **C**, что уменьшает концентрацию молекул-рецепторов и ведет к уменьшению скорости реакции (эффект ингибирования продуктом (см. рис. 3)).

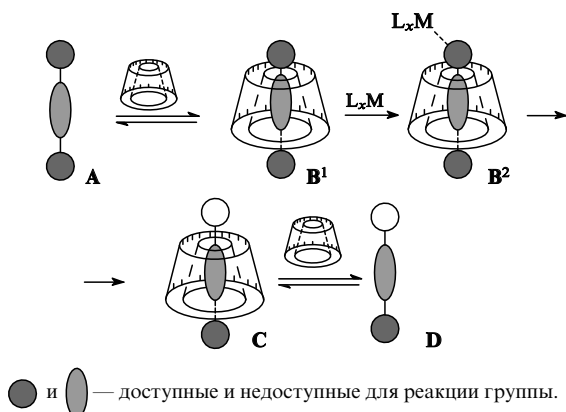


Рис. 3. Образование комплекса «гость – хозяин» с субстратом. А — субстрат; В¹, В² — комплексы включения с субстратом; L_xM — металлокомплекс; С — комплекс включения с продуктом; D — продукт реакции.

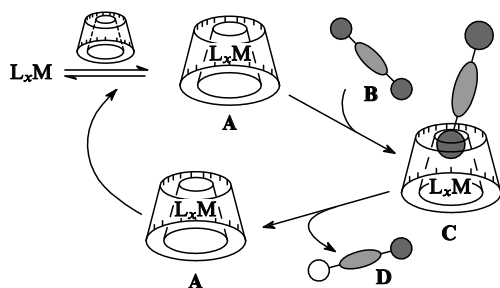


Рис. 4. Образование комплекса «гость – хозяин» с металлокомплексом L_xM. А — комплекс включения, В — субстрат, С — соединение включения металлокомплекса – субстрат, D — продукт реакции.

Во втором случае, когда в качестве «гостя» выступает лиганд или сам металлокомплекс (см. рис. 4), роль макролиганда-«хозяина» может сводиться к стабилизации каталитически активного комплекса и соответствующего активированного комплекса, а также к изменению характера лигандного окружения. Ориентация субстрата в металлокомплексе определяет регио- и стереоселективность реакции.

Существенное влияние на устойчивость комплекса «гость – хозяин» оказывает природа растворителя, в котором проходит реакция. В водной среде одним из основных вкладов в энергию образования комплекса являются гидрофобные взаимодействия, которые существенно увеличивают устойчивость комплексов. В связи с этим особый интерес представляет использование каликсаренов и циклодекстринов в качестве компонентов каталитических систем в межфазном катализе водорастворимыми металлокомплексами.^{13, 33–35} Катализатор, растворимый в водной фазе, легко отделяется от нерастворимых в воде продуктов реакции и может быть использован повторно.

Следует подчеркнуть, что в реакциях с субстратами, плохо растворимыми в воде, активность традиционных катализаторов оказывается небольшой. Макроциклические рецепторы за счет образования комплексов включения «гость – хозяин» способны не только влиять на активность и селективность реакции, но и выполнять функцию межфазного переносчика субстрата в водную фазу.

1. Окисление

Каталитические системы, содержащие в качестве компонентов циклодекстрины и каликсарены, были использованы в

Вакер-окислении, гидроксирования, окислительном сочетании, окислении углеводородов (табл. 1).

Изучено двухфазное Вакер-окисление непредельных соединений до кетонов, катализируемое системами на основе солей палладия и меди и различных циклодекстринов.^{36–42} В этом случае образующийся комплекс циклодекстрина с олефином переносится в водную фазу, где и проходит реакция окисления (рис. 5).

Добавление β-циклодекстрина в оптимальной концентрации увеличивает скорость окисления дец-1-ена более чем в 20 раз.^{36, 37} Активность каталитической системы при окислении линейных алкенов и диенов зависит от природы циклодекстрина. В общем случае системы, содержащие β-циклодекстрина, немного активнее α-циклодекстриновых систем и в несколько раз активнее γ-циклодекстриновых. Так, начальная скорость реакции окисления дец-1-ена при использовании β-циклодекстрина более чем в три раза выше, чем в случае γ-циклодекстрина и почти такая же, как для α-циклодекстрина.³⁶ По-видимому, разница в активности связана с устойчивостью соответствующих комплексов включения «гость – хозяин», образующихся с субстратами. С α-циклодекстрином комплексообразование затруднено ввиду его сравнительно малого внутреннего объема; γ-циклодекстрин имеет слишком широкий вход в полость, так что комплекс оказывается нестабильным.⁴³

Следует подчеркнуть, что окисление в этих случаях проходит региоселективно: единственным образующимся карбонильным соединением был метилкетон, несмотря на наличие в реакционной смеси изомерных алкенов с внутренней двойной связью. Скорость окисления последних очень низка, что объясняется строением соответствующего комплекса включения: в этих субстратах двойная связь расположена внутри полости циклодекстрина и недоступна для реакции.^{36, 38–40} Лишь в гомогенном растворе (вода – изопропиловый спирт), когда комплексы включения практически не образуются, при окислении дец-1-ена с участием α- или γ-циклодекстринов были зафиксированы изомерные кетоны.³⁶

При окислении ряда линейных алкенов в присутствии каталитических систем, приведенных в табл. 1, наблюдалась селективность по отношению к субстрату.^{38, 39} При атмосферном давлении кислорода в системах с α-циклодекстрином активность максимальна для нон-1-ена; в системах с β-циклодекстрином — для дец-1-ена.⁴⁰ По-видимому, для этих субстратов существует оптимальное соответствие между размерами молекул субстрата и циклодекстрина. Этот факт подтверждается данными по устойчивости комплексов β-циклодекстрина с линейными спиртами: наиболее устойчивыми являются комплексы для декан-1-

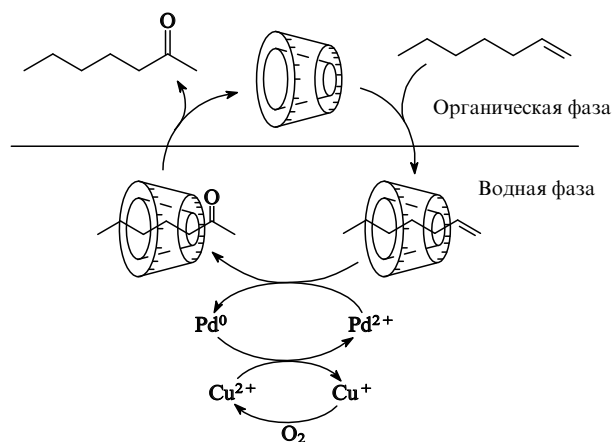


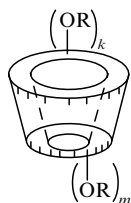
Рис. 5. Вакер-окисление алкенов с участием циклодекстринов.

Таблица 1. Реакции окисления и гидроксирования с использованием каталитических систем, содержащих молекулы-рецепторы.

Каталитическая система	Реакция	Ссылки
<i>Вакер-процесс</i>		
$\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ или $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{H}_3+\text{n}[\text{PV}_n\text{Mo}_{12-n}\text{O}_{40}]$, $n = 1-3$, немодифицированные и модифицированные циклодекстрины	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2} \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	36–44
$\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, водорастворимые каликсарены	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2} \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	34, 45–47
<i>Гидроксирование</i>		
Fe^{3+} , оксипропилированный β -циклодекстрин	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ $\text{R} = \text{H, OH}$	34, 48–50
Хлорид железо(III)тетраakis(<i>n</i> -гексадецилокси-фенил)порфина, β -циклодекстрин и 2,6-диметил- β -циклодекстрин	$\text{Cyclohexane} \xrightarrow{\text{PhIO}} \text{Cyclohexanol}$	51
Хлорид железо(III)тетраakis(<i>n</i> -гексадецилокси-фенил)порфина, β -циклодекстрин и 2,6-диметил- β -циклодекстрин	$\text{C}_6\text{H}_{14} \xrightarrow{\text{PhIO}} \text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH} + \text{HO-C}_6\text{H}_{13} + \text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	51
<i>Окисление</i>		
Fe^{3+} , β -циклодекстрин	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_4$	52
Fe^{3+} , β -циклодекстрин	$\text{Cyclohexane-1-yl-O(CH}_2)_3\text{NMe}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{Cyclohexanone-1-yl-O(CH}_2)_3\text{NMe}_2 + \text{Cyclohexanol-1-yl-O(CH}_2)_3\text{NMe}_2$ $\text{Y} = \text{O; H, OH}$	52
<i>Окислительное сочетание</i>		
Fe^{3+} , α - или γ -циклодекстрин	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-R}$ $n = 1, 2$	53

ола.⁴⁴ Следует отметить, что при высоком давлении кислорода гепт-1-ен окисляется быстрее, чем другие алкены.⁴² С ростом концентрации циклодекстрина скорость реакции резко возрастает, а затем остается практически на неизменном уровне, что может быть связано с диффузионными ограничениями при образовании комплекса.³⁵

Скорость переноса субстрата может быть существенно изменена при использовании модифицированных β -циклодекстринов, в которых часть атомов водорода гидроксильных групп замещена на метильные (2,6-диметил- β -циклодекстрин (**1**)) или гидроксипропильные группы (соединения **3**, **4**).^{35, 39}

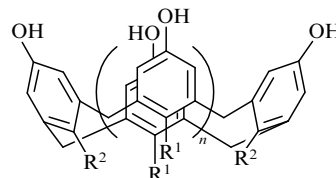


$\text{R} = \text{Me}, k + m = 14$ (**1**), $k + m = 21$ (**2**);
 $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{Me}, k + m = 4$ (**3**), **6** (**4**);
 $\text{R} = \text{SO}_3^-\text{Na}^+, k + m = 6$ (**5**);
 $\text{R} = \text{Ac}, k + m = 6$ (**6**), **14** (**7**), **21** (**8**);
 $\text{R} = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}, k + m = 8, n = 2-5$ (**9**);
 $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, k + m = 5$ (**10**).

Это приводит к увеличению активности при сохранении субстратной селективности. Максимальную активность в окислении олефинов имела система, содержащая β -циклодекстрин **1**, который хорошо растворим в воде и частично растворим в органической фазе, что увеличивает скорость переноса субстрата. Замена β -циклодекстрина на соответствующий сульфат **5**, практически нерастворимый в органической фазе, приводит к уменьшению активности. Аналогичный результат был получен при использовании практически нерастворимых в воде циклодекстринов — полностью мети-

лированного β -циклодекстрина **2** или частично и полностью ацилированных β -циклодекстринов **6–8**. Еще одним фактором, ведущим к увеличению активности каталитических систем с замещенными циклодекстринами, является уменьшение константы связывания продукта реакции — метилкетона, поскольку для замещенных циклодекстринов отсутствует возможность дополнительной стабилизации комплекса с продуктом реакции (для незамещенных циклодекстринов она реализована за счет водородных связей с гидроксильными группами).^{35, 41}

В Вакер-окислении алк-1-енов исследованы также системы, содержащие водорастворимые сульфированные и глицидиллированные каликсарены **11–15**.^{34, 45, 46}



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SO}_3^-\text{Na}^+; n = 1$ (**11**), **3** (**12**), **5** (**13**);
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = (\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})_m, n = 1, m = 2-4$ (**14**),
 $n = 3, m = 2-4$ (**15**); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{NMe}_2, n = 1$ (**16**);
 $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{NMe}_2, \text{R}^2 = \text{Bu}^t, n = 3$ (**17**), **1** (**18**).

Наряду с высокой хемоселективностью образования соответствующих метилкетонов, эти системы обладают высокой субстратной селективностью, которая, как и в случае циклодекстринов, определяется соотношением размеров полости молекулы «хозяина» и субстрата. В случае гекс-1-ена

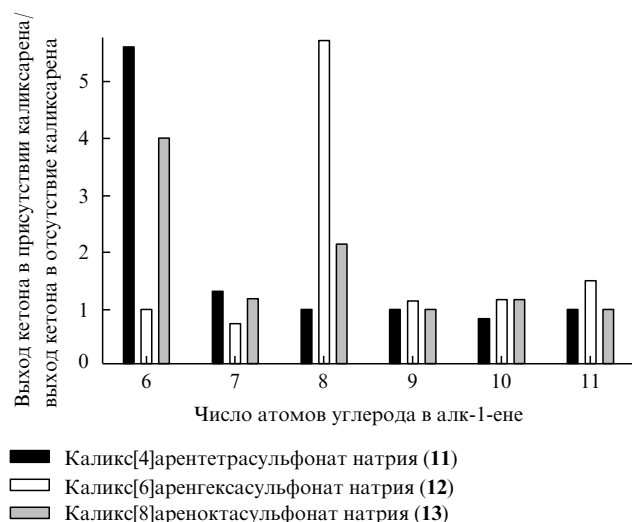


Рис. 6. Зависимость субстратной селективности в Вакер-окислении, катализируемом системой $\text{PdSO}_4\text{--CuCl}_2$ –водорастворимый каликсарен, от природы каликсарена и числа атомов углерода в алк-1-ене.⁴⁴

скорость реакции максимальна при использовании водорастворимых каликс[4]аренов **11** и **14** и каликс[8]арена **13**, а в случае окт-1-ена — при использовании каликс[6]аренов **12** и **15** (рис. 6).⁴⁷ Наблюдается корреляция между величинами констант устойчивости комплексов «гость–хозяин» и каталитической активностью.⁴⁴

Каликсарен	Константы устойчивости (k_s), моль ⁻¹	
	гекс-1-ен	окт-1-ен
Каликс[4]арентетрасульфат натрия (11)	280	50
Каликс[6]аренгексасульфат натрия (12)	20	85

При окислении различных стиролов максимальный выход продуктов имел место тогда, когда размер субстрата соответствовал размеру полости каликсарена: для каликс[6]арена **12** таким субстратом являлся *n*-метилстирол, для каликс[4]арена **11** — стирол.⁴⁷

Модифицированные β-циклодекстрины использовались в качестве компонентов каталитических систем при окислении ароматических углеводородов. Гидроксилирование бензола пероксидом водорода, катализируемое ионами железа, в межфазной системе с использованием β-циклодекстрина приводило к фенолу с выходом 29%. При переходе к этилированному β-циклодекстрину **9**, хорошо растворимому в воде и бензоле, выход фенола увеличивался до 69%.^{34, 48–50}

При аналогичном гидроксилировании фенола в системе дихлорэтан–вода преимущественно образуются продукты окисления в *para*-положение к гидроксильной группе — гидрохинон и бензохинон. Селективность при образовании гидрохинона с использованием этилированного циклодекстрина >95%. Реакция протекает через комплексы типа «гость–хозяин»,^{50, 54–57} в которых все положения бензольного кольца, кроме *para*-положения, оказываются заблокированными, что и приводит к высокой селективности (рис. 7). При окислении алкилароматических соединений в присутствии этилированных циклодекстринов реакция протекает по алкильной группе, и основными продуктами являются соответствующие кетоны. В этом случае ароматический фрагмент в комплексе «гость–хозяин» закрыт для атаки, что,

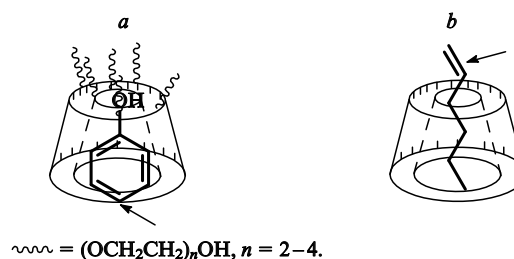


Рис. 7. Ориентация фенола в полости циклодекстрина **9** при гидроксифенировании (а) и гекс-1-ена в полости β-циклодекстрина при окислении действием PhIO (b). Стрелками указаны положения, доступные для атаки активной частицы.

например, использовано при получении (гидроксифенил)-уксусных кислот.⁵⁸

Показано,⁵¹ что образование комплексов «гость–хозяин» с циклодекстрином может также влиять на направление реакции окислительной олигомеризации производных алкилфенолов.⁵¹ Так, при окислении *n*-крезола ионом железа добавление α-циклодекстрина существенно увеличивает количество тримера, а добавление γ-циклодекстрина — димера. В последнем случае образующийся комплекс димера с γ-циклодекстрином нерастворим в реакционной среде, что препятствует дальнейшей олигомеризации.

При окислении циклогексана каталитической системой PhIO –хлорид железа(III)тетраakis(*n*-гексадецилоксифенил)-порфирина выход циклогексанола (в пересчете на прореагировавший окислитель) при добавлении β-циклодекстрина увеличивался с 0.8 до 9%, а при добавлении метилированного циклодекстрина **1** — до 14%.

При окислении *n*-гексана этой же системой наблюдается резкое увеличение относительной реакционной способности метильных групп. Авторы объясняют это частичным экранированием вторичных связей C–H субстрата в комплексе «гость–хозяин», образующемся в двухфазной системе. Если реакционная способность на одну концевую связь C–H в бензоле составляет 0.01 (за единицу принята реакционная способность связи C(3)–H гексана), то использование систем, содержащих β-циклодекстрин или 2,6-диметил-β-циклодекстрин, увеличивает ее до 0.59 и 0.77 соответственно.⁵²

Еще одним примером влияния β-циклодекстрина на селективность является окисление бенциклана (фумарата 1-бензил-1-(3-диметиламинопропокси)циклопентана).⁵³ В присутствии β-циклодекстрина окисляются только связи C–H в циклопентановом кольце молекулы, а ароматический фрагмент, связанный в комплекс «гость–хозяин», экранирован и поэтому не вступает в реакцию. В двухфазной системе вода–субстрат соотношение *cis*-, *trans*-изомеров γ-гидроксибенциклана составляет 7:1; в отсутствие молекулы-рецептора — ~1:1. По-видимому, такое увеличение стереоселективности определяется специфической ориентацией субстрата в комплексе включения.

2. Реакции с участием водорода и монооксида углерода

Молекулы-рецепторы в качестве компонентов металлокомплексных каталитических систем применялись также в реакциях гидрирования, гидроформилирования и гидрокарбонилирования (табл. 2).

Использование супрамолекулярных каталитических систем в селективном гидрировании и восстановлении субстратов, содержащих функциональные группы, — спиртов, ароматических карбонильных соединений, линейных альдегидов, диенов — позволило существенно повысить актив-

Таблица 2. Каталитические системы, содержащие молекулы-рецепторы, в реакциях с участием водорода и монооксида углерода.

Каталитическая система	Исходное соединение	Реагент	Продукты реакции	Ссылки
<i>Гидрирование</i>				
((1,3-HD)RhCl ₂) ₂ – β-циклодекстрин		H ₂	ArCH ₂ R	59–61
RuCl ₃ – TPPTS – NaI	RC(O)H	H ₂	RCH ₂ OH	60, 61
RhCl ₃ – TPPTS – β-циклодекстрин		H ₂	R-CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ H	62
CoCl ₂ – KCN – KCl – KOH – β-циклодекстрин		H ₂	R ¹ -CH ₂ -CH ₂ -R ²	63
		H ₂		64
		H ₂	CH ₃ -CH ₂ -CO ₂ H	64
		H ₂	CH ₃ -CH ₂ -CN	65
(Rh(COD)Cl) ₂ – хиральный амин – β-циклодекстрин		H ₂		66
<i>Гидроформилирование</i>				
H(CO)Rh(TPPTS) ₃ , модифицированные β-циклодекстрины		CO + H ₂	R-CH ₂ -CH ₂ -CHO +	35, 67–70
Rh ₂ (μ-S-Bu ^t) ₂ (CO) ₂ (TPPTS) ₂ , β-циклодекстрин		CO – H ₂ O	R-CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ H +	35, 71–74
H(CO)Rh(TPPMS) ₃ , α-циклодекстрин		CO – H ₂ O	R-CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ H +	72–74
PdCl ₂ – TPPTS, модифицированные циклодекстрины		CO – H ₂ O	R-CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ H +	72–74

Примечание. Приняты следующие обозначения: 1,3-HD — циклогекса-1,3-диен, COD — циклоокта-1,5-диен, TPPTS — трифенилфосфинтрисульфат, TPPMS — трифенилфосфинмоносульфонат.

ность металлокомплексных каталитических систем и увеличить селективность реакций.^{59–72}

При гидрировании ароматических альдегидов и кетонов в ТГФ водородом в присутствии хлорида (гекса-1,3-диен)родия происходит исчерпывающее восстановление, приводящее к потере кислородной функции и образованию алкилбензолов. Добавление β-циклодекстрина ускоряет процесс более чем в четыре раза и увеличивает селективность образования углеводорода.⁵⁹ Показано,⁷⁵ что алкиларилкетоны образуют комплексы включения с β-циклодекстринами в соотношении 1:1. В таких комплексах бензольное кольцо располагается внутри полости и тем самым защищено от атаки реагента. Это приводит к увеличению селективности реакции по карбонильной группе. При переходе к α-циклодекстрину скорость реакции резко уменьшается, что связано с низкой стабильностью комплексов этой молекулы-рецептора с ароматическими кетонами в ТГФ.

Аналогичный эффект наблюдается при гидрировании ароматических кетонов с использованием Ir/Al₂O₃ и Pt/C.^{76,77} В этом случае добавление циклодекстрина в каталитическую систему резко уменьшает выход продукта гидрирования ароматического фрагмента. Влияние циклодекстрина на гидрирование замещенных пиридинов в присутствии Pd/C проявляется в уменьшении скорости гидрирования.⁷⁸

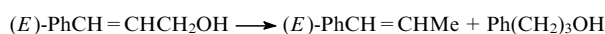
При восстановлении альдегидов нормального строения формиат-анионом в присутствии комплексов рутения(II), родия(I) или иридия(I) с сульфированным трифенилфосфином с использованием β-циклодекстрина скорость реакции резко уменьшается, что объясняется стерическими затруднениями при образовании комплекса включения альдегида с циклодекстринами.⁶⁰ Однако при гидрировании таких альдегидов водородом в двухфазных системах вода – альдегид в присутствии комплекса рутения с трифенилфосфинтрисульфатом натрия (TPPTS), как и в случае Вакер-окисления,

добавление циклодекстринов существенно увеличивает выход конечного продукта — спирта нормального строения. Замещенные β-циклодекстрины — гидроксипропил- (3, 4), гидроксизтил- (10) и 2,6-диметилциклодекстрины (1) — более активны. При использовании последнего скорость реакции максимальна, что авторы объясняют меньшей стабильностью комплекса включения с продуктом реакции и большей скоростью образования комплексов «гость – хозяин».^{61,62}

Система RhCl₃ – TPPTS, содержащая β-циклодекстрин, обладает высокой активностью в реакции гидрирования непредельных кислот в водной среде, причем использование β-циклодекстрина не только увеличивает скорость реакции, но и существенно влияет на селективность благодаря особенностям строения образующихся комплексов включения. Так, в отсутствие β-циклодекстрина гидрирование малеиновой кислоты завершалось за 83 ч, фумаровой — за 104 ч. В присутствии циклодекстрина конверсия малеиновой кислоты достигала 100% за 17 ч, а в случае фумаровой кислоты она составляла всего 45% за 96 ч. Гидрирование акриловой кислоты в отсутствие циклодекстрина протекало медленнее, чем гидрирование коричной кислоты, тогда как при использовании молекулы-рецептора в качестве компонента каталитической системы наблюдалась обратная ситуация. По мнению авторов, такие различия связаны с тем, что реакция протекает через образование комплекса включения, в котором двойная связь находится внутри полости циклодекстрина, а активные родиевые центры взаимодействуют с гидроксильными группами молекулы-хозяина. Именно поэтому при замене β-циклодекстрина на метилированное производное 1 разница в скоростях гидрирования указанных субстратов существенно уменьшается. Кроме того, при гидрировании коричной кислоты для системы на основе β-циклодек-

стрина конверсия составляет всего 2% за 50 ч, а для системы, содержащей циклодекстрин **1**, достигает 80% за 24 ч.⁶³

Ли и Алпером⁶⁴ показано, что при восстановлении аллильных спиртов водородом до алкенов использование циклодекстринов в каталитической системе, состоящей из водного раствора гидроксида калия и генерируемого *in situ* комплекса $\text{HCo}(\text{CN})_5^{3-}$, позволило не только существенно увеличить активность катализатора, но и изменить селективность реакции. В отсутствие циклодекстрина образуется смесь *цис*- и *транс*-алкенов, а в его присутствии получаются исключительно *транс*-изомеры. Однако в тех случаях, когда из аллильных спиртов должны образоваться терминальные алкены, реакция практически не идет. По мнению авторов, *транс*-селективность реакции определяется образованием комплекса «гость – хозяин» между циклодекстрином и каталитически активным анионом $\text{HCo}(\text{CN})_5^{3-}$ и последующей реакцией в полости циклодекстрина. Таким образом, это один из немногих примеров протекания реакции по схеме, представленной на рис. 4. Как и в других случаях, активность системы зависит от размера цикла циклодекстрина. Выходы (в %) продуктов восстановления коричневого спирта в присутствии и в отсутствие циклодекстринов приведены ниже.



Без циклодекстрина	62	12
α -Циклодекстрин	70	26
β -Циклодекстрин	80	11
γ -Циклодекстрин	3	15

При гидрировании диенов в системе вода – бензол, как и при восстановлении аллильных спиртов, получаются только *транс*-олефины, причем реакция протекает преимущественно как 1,2-присоединение, что объясняется экранированием одной из двойных связей в комплексе включения.⁶⁵ Гидрирование α,β -непредельных карбоновых кислот и их производных приводит к продуктам восстановления связи $\text{C}=\text{C}$.⁶⁶ Особо следует отметить высокие выходы продуктов восстановления акриловой кислоты (81%) и метакрилонитрила (80%) при использовании системы, содержащей β -циклодекстрин. Кроме того, в этом случае благодаря образованию комплексов включения не происходит полимеризации.

Описано также асимметрическое гидрирование α -кетоэфиров до (*R*)-изомеров α -гидроксиэфиров, катализируемое комплексом N,N' -диметил-(1*R*,2*R*)-дифенилэтилендиамина с циклооктадиенродийхлоридом в присутствии β -циклодекстрина.⁷¹ Применение такой системы увеличивает как скорость реакции, так и селективность. По мнению авторов,^{71,79} в реакцию вступает комплекс циклодекстрина и субстрата, что приводит к изменению полярности микросреды и увеличению выхода (*R*)-продукта.

Добавление циклодекстринов в каталитические системы, содержащие TPPTS и дихлорид палладия, заметно увеличивает скорость гидрокарбоксилирования алкенов монооксидом углерода в водной среде.^{35,72} При сравнении активности различных модифицированных циклодекстринов при гидрокарбоксилировании дец-1-ена было показано, что активность гидроксипропил- (**3**, **4**) и оксиэтилциклодекстрина (**9**) сравнима с активностью β -циклодекстрина. Активность и селективность метилированного циклодекстрина **1**, как и в других исследованных реакциях, была существенно выше. При этом во всех случаях наблюдался эффект ингибирования продуктом реакции из-за образования водородных связей между карбоксильной группой субстрата и атомами кислорода циклодекстрина.³⁵

На примере реакции гидроформилирования, катализируемой комплексами родия в двухфазных системах, было показано, что влияние циклодекстрина на скорость и селективность реакции может существенно различаться в зависимости от строения комплекса «гость – хозяин». Для комплекса родия с моносульфированным трифенилфосфином

$((4\text{-NaO}_3\text{SC}_6\text{H}_4)_2\text{Ph}_2\text{P})\text{-HRh}(\text{CO})(\text{TPPMS})_3$ использование α -циклодекстрина в гидроформилировании гекс-1-ена приводит к уменьшению выхода альдегидов с 55 до 11%.⁷² Аналогичный эффект наблюдается при добавлении α -циклодекстрина при катализе комплексом $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3\text{-}n\text{-(TPPMS)}_n$. Полагают,⁶⁷ что в данном случае образуется комплекс циклодекстрина с TPPMS, что препятствует реакции.

Напротив, в реакции гидроформилирования, катализируемой комплексом родия с трисульфированным фосфином (TPPTS), при добавлении β -циклодекстрина выход альдегидов увеличивается с 6 до 19%;^{35,68–70} при использовании ацилированного циклодекстрина **7** — до 45%, а в присутствии 2,6-диметилциклодекстрина **1** — до 80%. Существенно увеличивается и селективность образования альдегидов: с 60% в отсутствие циклодекстринов до 95% в присутствии циклодекстрина **1**. Показано, что система обладает субстратной селективностью, связанной с различием в устойчивости соответствующих комплексов включения: скорость реакции для дец-1-ена существенно выше, чем для ундец-1-ена или додец-1-ена. Винилциклогексан, стирол, пропенил- и бутенилбензолы реагируют быстрее, чем *n*-алкены. Наконец, практически не вступают в реакцию алкены с внутренней двойной связью, так как она экранирована в комплексе включения.

Увеличение активности каталитической системы Rh – TPPTS в реакции гидроформилирования при использовании циклодекстринов объясняется образованием не только комплексов «гость – хозяин» между субстратом и молекулой-рецептором, но и аналогичного комплекса между β -циклодекстрином и молекулой TPPTS.^{35,80} Существование последнего было подтверждено целым рядом методов.^{73,81–84} Константа устойчивости такого комплекса при 298 К составляет 7110 моль^{-1} и уменьшается до 610 моль^{-1} с повышением температуры до 348 К. Для циклодекстрина **1** константа устойчивости комплекса с TPPTS состава 1:1 составляет 2800 моль^{-1} (см.^{82,84}). Изучение строения указанных комплексов показало, что атом фосфора в них расположен таким образом, что для него координация с ионом металла оказывается затруднена. Добавление циклодекстринов изменяет равновесие между родиевыми комплексами в растворе и облегчает образование комплекса с олефином, что и ведет к увеличению скорости реакции. Отметим, что этот эффект нивелируется с увеличением концентрации TPPTS. С ростом концентрации циклодекстрина вплоть до соотношения циклодекстрин:родий = 30:1 активность каталитической системы, напротив, существенно возрастает. Показано, что с повышением температуры скорость реакции начинает определяться скоростью диффузии комплекса включения в водную фазу. Так, энергия активации реакции при температуре выше 60°C составляет немного более $5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (см.⁸⁰).

В реакции гидроформилирования олефинов, катализируемой комплексом $\text{Rh}_2(\mu\text{-S-Bu}^t)_2(\text{CO})_2(\text{TPPTS})_2$, добавление β -циклодекстрина существенно увеличивает конверсию непредельного соединения в альдегиды, но приводит к снижению доли линейных изомеров.⁷⁴ Так, если в отсутствие циклодекстринов селективность по *n*-нонаналу составляет 98%, то при использовании β -циклодекстрина она уменьшается до 76%. Для циклодекстрина **1** селективность по *n*-нонаналу в аналогичных условиях составляет 92%.

Уменьшение селективности авторы объясняют ориентацией субстрата в полости циклодекстрина, когда наиболее доступной для атаки родий-гидридной частицы оказывается концевая группа CH_2 алкена.^{74,85} При использовании циклодекстрина **1** скорость реакции гидроформилирования была одинаково высокой для алкенов $\text{C}_8\text{—C}_{12}$.^{84,85}

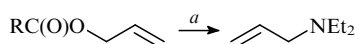
Следует отметить, что скорость реакции гидроформилирования в присутствии β -циклодекстрина уменьшалась с увеличением числа атомов углерода в алкене (в случае

додец-1-ена она составляла лишь 2% от скорости реакции для окт-1-ена).

В случае циклодекстрина **1** при повторном использовании каталитической системы, находящейся в водной фазе, ее активность возрастала. Авторы работы⁸⁵ данный факт объясняют образованием в растворе супрамолекулярных ассоциатов двух молекул циклодекстрина и активного комплекса родия.

3. Прочие реакции

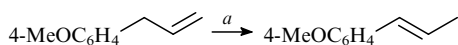
Изучено^{86,87} разложение аллилкарбонатов, катализируемое комплексом палладия с сульфированным трифенилфосфином в присутствии различных модифицированных циклодекстринов.



a — Pd(OAc)_2 — TPPTS, модифицированные циклодекстрины, NEt_3 , Δ .

Активность таких каталитических систем во много раз выше, чем активность незамещенного β -циклодекстрина. Максимальную активность проявила система, содержащая метилированный циклодекстрин **1**, несколько меньшую — перметилированный β -циклодекстрин **2**, затем следовали гидроксипропил- (**3**, **4**) и гидроксипропил- β -циклодекстрин **10**. Для этой реакции была подробно изучена зависимость изменения скорости от строения субстрата. Оказалось, что среди линейных заместителей в (аллил)карбонатах активность максимальна при числе атомов углерода в заместителе, равном 12. На примере децил- и додецил(аллил)карбонатов было показано, что введение метильных групп в алкильный радикал практически не меняет скорость реакции, тогда как более объемистые заместители уменьшают ее. Для (β -нафтилбензил)(аллил)карбоната активность была выше, чем для (α -нафтилбензил)(аллил)карбоната; аналогичная ситуация наблюдалась для (n -фенилбензил)(аллил)карбоната при сравнении с (o -фенилбензил)(аллил)карбонатом. Эти результаты могут быть объяснены с позиции соответствия размеров полости циклодекстрина и субстрата.⁸⁷

Исследована⁸⁸ изомеризация n -аллилизолы в анетол, катализируемая трихлоридом иридия в системе вода — субстрат. Показано, что добавление как α -, так и β -циклодекстрина ускоряет изомеризацию в несколько раз и понижает энергию активации процесса. По мнению авторов, в этом случае образуется комплекс трихлорида иридия с субстратом и циклодекстрином.



a — IrCl_3 — β -циклодекстрин.

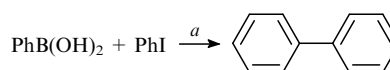
Еще одним примером увеличения выхода продуктов при использовании β -циклодекстрина является гидросилилирование алкенов в присутствии платина- или палладийсодержащих катализаторов. Так, для первых скорость гидросилилирования стирола триэтоксисиланом и триметилвинилсиланом в присутствии β -циклодекстрина возрастает в два и более чем в три раза. Для палладийсодержащего катализатора в отсутствие циклодекстрина скорость последней реакции близка к нулю. Увеличение скорости реакции, по-видимому, связано со стабилизацией переходного состояния за счет образования комплекса «гость — хозяин». Эти реакции практически полностью ингибируются деканом, который сам образует устойчивые комплексы с β -циклодекстрином.⁸⁹

Водорастворимые каликсарены (**11**, **12**, **16**–**18**) и β -циклодекстрин использовались в качестве компонентов каталитической системы в реакции кросс-сочетания иодбензола с фенилбороновой кислотой (реакция Судзуки); катализатором служил комплекс палладия с сульфированным трифенилфосфином.⁹⁰

Таблица 3. Константы устойчивости (k_s) комплексов каликсаренов с иодбензолом и выходы продуктов в реакции Судзуки.⁹⁰

Каликсарен	k_s комплекса «гость — хозяин», моль ^{–1}	Относительный выход
Каликс[4]арентетра-сульфонат натрия (11)	60	2.4
Каликс[6]аренгексасульфонат натрия (12)	56	2.9
Тетра(n -диметиламино-метил)каликс[4]арен (16)	402	5.8

Примечание. Выход в отсутствие молекулы-рецептора принят за единицу.



a — PdCl_2 — TPPTS, β -циклодекстрин или модифицированные каликсарены.

Добавление рецепторов увеличивало выход бифенила более чем в два раза. Максимальной активностью обладали аминоксодержащие каликсарены. Для них константы устойчивости соответствующих комплексов включения и скорости образования таких комплексов были существенно выше, чем для незамещенных каликсаренов (табл. 3).

III. Катализ металлокомплексами с лигандами на основе молекул-рецепторов

Особое внимание исследователей привлекают катализаторы, объединяющие в одной молекуле свойства металлокомплекса и межфазного переносчика со способностью к молекулярному узнаванию.^{12, 13, 23, 26} Такие катализаторы включают в себя металлический центр и лиганд, содержащий один или несколько макроциклических рецепторов (циклодекстрин, каликсарен и др.) (рис. 8).^{91–93}

Объединение «хозяина» и металлического центра в одну молекулу не только сохраняет особенности, характерные для каталитических систем, обсуждаемых в предыдущем разделе, но и приводит к появлению ряда новых свойств катализаторов. Прежде всего, связывание субстрата полостью лиганда-рецептора определяет его ориентацию по отношению к металлическому центру, что может существенно влиять на распределение продуктов и субстратную селективность реакции. Наиболее интересными примерами в данном случае являются модели ферментов, содержащие в лиганде несколько фрагментов «молекул-хозяев» (рис. 8, a).

Особо следует указать, что если в ходе реакции субстрат координируется в комплексе «гость — хозяин» с металлическим центром (рис. 8, b), то устойчивость такого комплекса

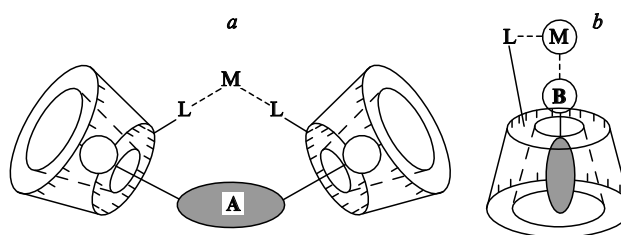


Рис. 8. Различные виды связывания субстрата металлокомплексом, содержащим фрагмент молекулы-рецептора.

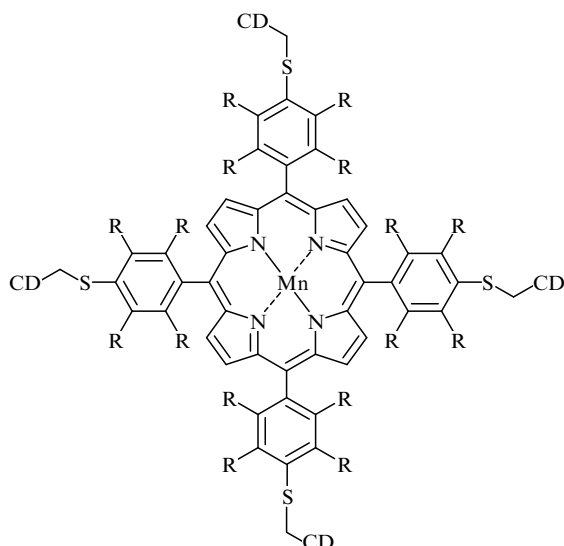
L — лиганд, связанный с молекулой-рецептором; M — ион металла; A — группа, доступная для реакции; B — группа молекулы «гостя». a — связывание двух фрагментов молекулы «гостя», b — дополнительное связывание с ионом металла группы B молекулы «гостя».

включения, как и устойчивость переходного состояния реакции, могут повышаться на несколько порядков. Этот эффект получил название «двойного узнавания». ^{92, 93} Вследствие согласованного процесса связывания субстрата отсутствует дополнительная стадия взаимодействия его комплекса включения с ионом металла, которая была характерна для каталитических систем, описанных в разделе I. Поэтому для таких катализаторов снижается энергия и энтропия активации реакции и существенно увеличивается ее скорость. ^{13, 94}

Комплексы с молекулами-рецепторами первоначально использовали как модели гидролитических ферментов. ^{12, 92, 93, 95 – 101} В настоящее время особенности создания и каталитическая активность таких комплексов были изучены на примере биомиметического окисления, эпексидирования, гидроксирования, Вакер-окисления, окисления сульфидов, спиртов, гидроформилирования, гидрирования и др.

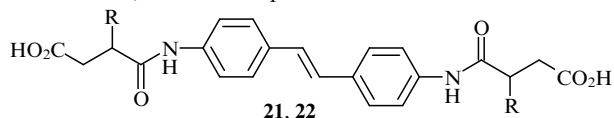
1. Окисление

В работах Бреслоу с соавт. ^{102 – 107} была продемонстрирована возможность селективного окисления различных соединений на порфириновых комплексах марганца, способных к избирательному связыванию субстратов за счет наличия двух или более циклодекстриновых фрагментов.

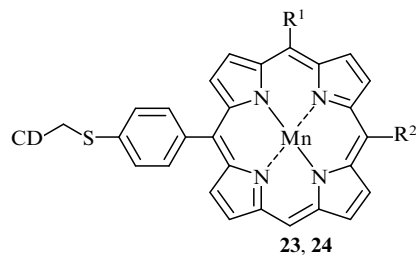


CD — циклодекстрин; R = H (**19**), F (**20**).

Комплексы марганца **19**, **20** позволяют проводить эпексидирование непредельных соединений иодозилбензолом в водной среде. Выход продукта существенно зависит от соответствия структуры субстрата и используемого металлокомплекса. ¹⁰² Так, в присутствии комплекса **19** субстрат **22** эпексидируется в 50 раз быстрее, чем субстрат **21**, благодаря наличию нитрофенильных групп, которые прочно связываются циклодекстриновыми фрагментами. Активность комплекса **23**, в котором возможно кооперативное связывание субстрата одновременно двумя циклодекстриновыми фрагментами, сравнима с активностью комплекса **19**. При переходе к катализатору **24**, в котором расположение фрагментов молекул-рецепторов не соответствует форме субстрата и одна из циклодекстриновых групп не участвует в его связывании, активность резко падает.

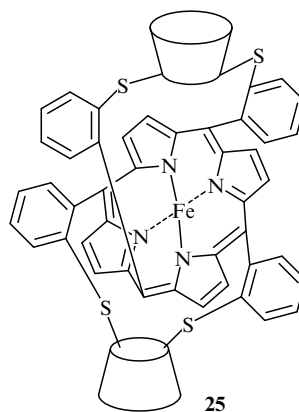


R = H (**21**), 4-NO₂C₆H₄ (**22**).

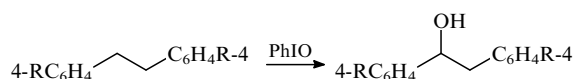


23: R¹ = H, R² = C₆H₄SC₂H₄CD; **24**: R¹ = C₆H₄SC₂H₄CD, R² = H.

При эпексидировании непредельных соединений железосодержащим порфирином **25**, в котором над и под плоскостью порфирина закреплены циклодекстриновые фрагменты, была обнаружена селективность по отношению к циклогексену: скорость реакции в случае циклогексена была в несколько раз выше, чем в случае стирола. При использовании порфиринового комплекса, не содержащего циклодекстрина, скорость реакции циклогексена была во много раз ниже, чем в присутствии комплекса **25**. ¹⁰⁸

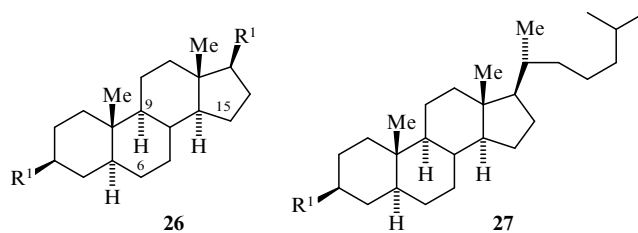


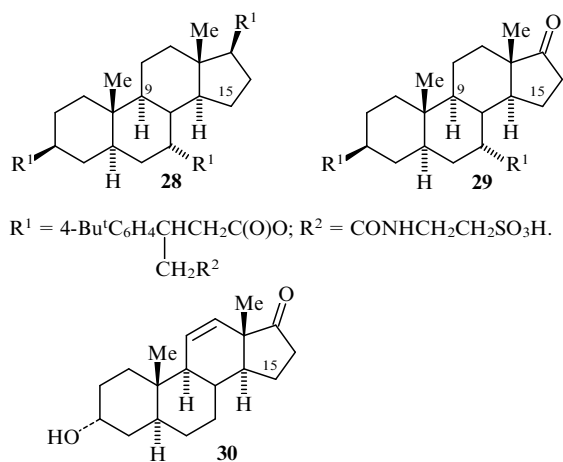
При окислении связей C—H с использованием PhIO в качестве окислителя и катализе циклодекстринсодержащим марганцевым порфирином **19** селективность также зависит от соответствия расположения связывающих центров в лиганде строению субстрата. ^{103 – 107} При окислении замещенного 1,2-дифенилэтана не затрагиваются ароматические фрагменты, окисляются лишь бензильные положения.



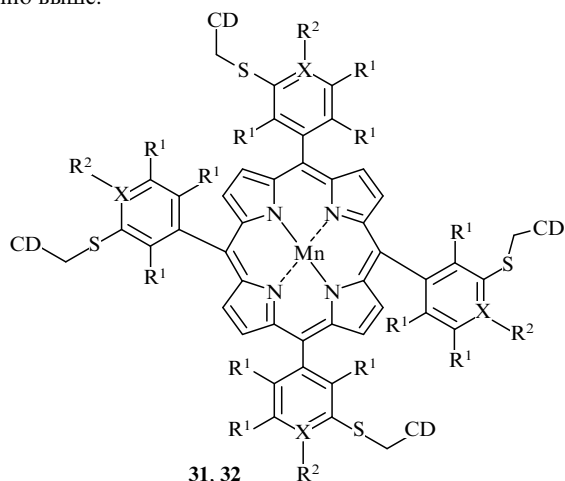
R = OCH(CO₂H)C₆H₄Bu^t-4.

Модифицированные циклодекстринами порфириновые комплексы марганца способны катализировать селективное окисление строго определенных связей C—H стероидов **26–30**. Показано, что селективность определяется ориентацией субстрата в комплексах «гость–хозяин», обусловленной специфическим связыванием ароматических фрагментов вспомогательных групп в молекуле стероида. ^{102 – 104}

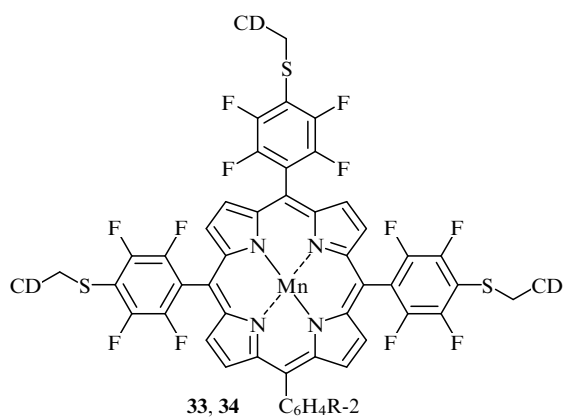




Так, при катализе комплексом **19** из стероида **26** образовалось только 6- α -гидроксипроизводное. Соединение **27**, лишенное одного заместителя R^1 , образует девятикомпонентную смесь.¹⁰² Активность марганцевых порфиринов **20**, **31**, **32**, содержащих тетрафторфенильные группы, существенно выше.^{105–107}



$R^1 = R^2 = \text{H}$, $X = \text{C}$ (**31**); $R^1 = \text{F}$, $X = \text{N}$, R^2 отсутствует (**32**).



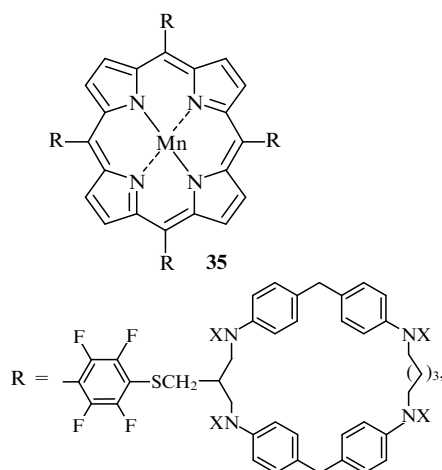
$R = \text{NO}_2$ (**33**), H (**34**).

Селективное окисление стероида **28** в присутствии комплексов **20**, **33**, **34** приводит к преимущественному образованию 9-гидроксипроизводного.¹⁰⁷ По мнению авторов, это определяется участием в связывании стероида всех трех циклодекстриновых фрагментов. Минорный продукт гидроксирования по C(15) образуется за счет участия в связыва-

нии только двух циклодекстриновых фрагментов. Поэтому при окислении стероида **29** порфирин **20** дает практически равное количество продуктов окисления по атомам углерода C(9) и C(15). Катализаторы **31** и **32** позволяют получать продукт гидроксирования исключительно по атому C(9).

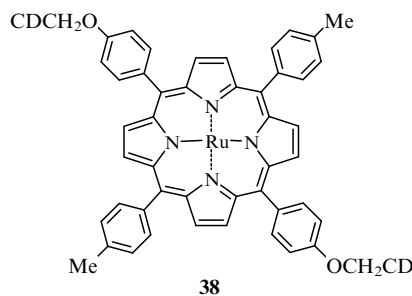
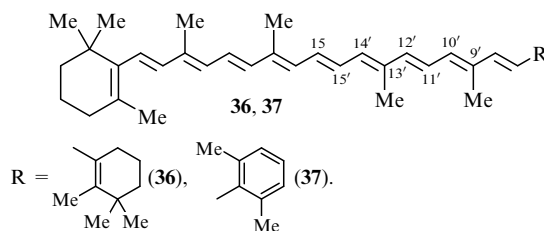
Следует подчеркнуть, что даже при связывании субстрата только одним циклодекстриновым фрагментом возможно селективное введение гидроксильной группы в молекулу стероида. Так, при окислении соединения **30**, катализируемом порфирином **20**, образуется преимущественно продукт гидроксирования по атому C(15) и не затрагиваются ни двойная связь, ни гидроксильная группа.

Марганцевый порфирин **35**, содержащий в качестве молекул-рецепторов циклофановые фрагменты,¹⁰⁹ катализирует окисление соединения **26**, но со значительно меньшей селективностью, чем аналогичный комплекс, содержащий циклодекстриновые фрагменты (соотношение продуктов гидроксирования по атомам C(6) и C(15) стероидного фрагмента равно 3 : 1). В случае стероида **28** селективность гидроксирования по положению C(9) составляет лишь 60%. По-видимому, в данном случае при связывании циклофановыми фрагментами сохраняется подвижность субстрата и окисление идет неселективно.



где $X = \text{C(O)(CH}_2)_2\text{NHMe}_2^+\text{Cl}^-$.

Отметим, что сходный пример влияния «жесткости» связывания субстрата наблюдается при окислении β , β -каротина **36** и его аналога **37** *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии рутениевого порфирина **38**, содержащего два циклодекстриновых фрагмента.^{110–113}



В этом случае за счет кооперативного связывания каротина циклодекстриновыми фрагментами константа устойчивости комплекса «гость–хозяин» очень высока и составляет $2.6 \cdot 10^6$ моль $^{-1}$. Однако окисление каротина протекает неселективно: образуются продукты расщепления связей C(15)–C(15'), C(11')–C(12'), C(9')–C(10'), хотя два первых преобладают. В то же время при замене одного из циклогексеновых фрагментов на ароматический (соединение **37**) образуется исключительно продукт разрыва связи C(15)–C(15'). Представляется, что в данном случае увеличивается как «жесткость» структуры, образующейся при связывании субстрата, так и константа связывания (она составляет $5.6 \cdot 10^6$ моль $^{-1}$).

Комплекс железа **39** с β -циклодекстринами, модифицированным пирокатехиновыми группами, оказался активен в гидроксировании фенола. Была достигнута необычно высокая региоселективность: выход пирокатехина превышал 90%. Использование металлокомплексов приводит к существенному росту константы связывания фенола, ориентация которого в комплексе «гость–хозяин» за счет дополнительной координации обеспечивает *орто*-гидроксирование (рис. 9).^{34, 49, 50, 114} Показано,^{115, 116} что максимальной активностью обладают комплексы железа, образующиеся при pH 2.5, в которых на один ион металла приходится два лиганда. При использовании комплексов меди с циклодекстрином, модифицированным этилендиамином и, что особенно интересно, с немодифицированным β -циклодекстрином в этой реакции была достигнута количественная селективность по пирокатехину. В последнем случае катализаторами, по-видимому, являются двухядерные комплексы меди с β -циклодекстрином, которые, в свою очередь, образуют устойчивые комплексы с фенолами.^{117–121}

В качестве основного продукта при гидроксировании бензола пероксидом водорода с использованием комплекса **39** также получается пирокатехин, причем в этом случае выход первоначального продукта гидроксирования — фенола — почти в четыре раза ниже.^{34, 50, 115} Это явление объясняется тем, что фенол, образующийся при гидроксировании бензола, благодаря кооперативному связыванию с ионом металла остается в полости циклодекстрина и окисляется далее до пирокатехина. При использовании комплекса железа с β -циклодекстрином, модифицированным пирокатехином по первичной гидроксильной группе, преимущественно получался гидрохинон.^{115, 116}

Комплексы меди с циклодекстринами использовали при окислении изоборнеола и борнеола перуксусной кислотой и

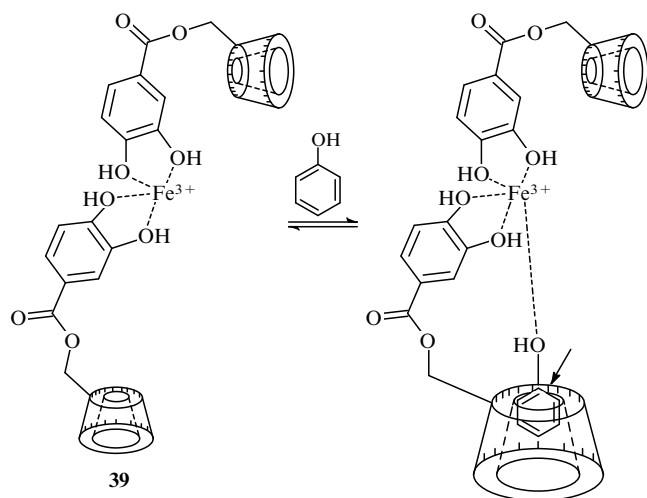
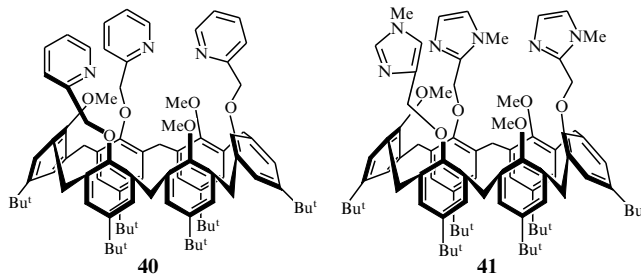


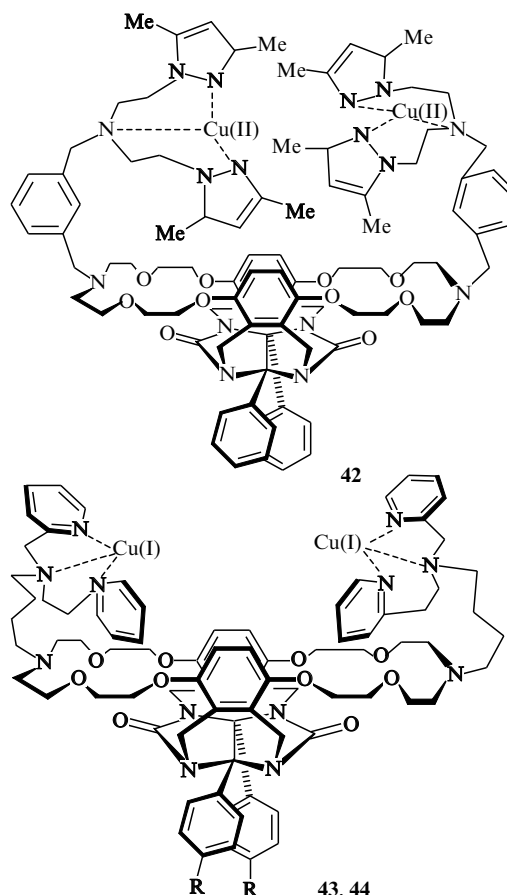
Рис. 9. Образование комплекса катализатора с фенолом при гидроксировании пероксидом водорода. Стрелкой показано положение, открытое для гидроксирования.

пероксидом водорода в смеси уксусная кислота–пиридин.^{122, 123} Выход основного продукта — камфоры — и селективность реакции существенно возрастали по сравнению с процессом, катализируемым сульфатом меди. Каталитический эффект объясняется специфической ориентацией молекулы субстрата при образовании комплекса включения за счет координации спиртовой группы ионом меди.

Комплекс меди **40** с каликс[6]ареном,^{124–128} модифицированным пиридином, активен при окислении бензола пероксидом водорода до бензохинона через промежуточное образование фенола и гидрохинона. Следует отметить, что пирокатехин в данном случае не образуется. Этот же комплекс активен при окислении этанола до ацетальдегида и уксусной кислоты.¹²⁹ Аналогичный комплекс меди **41** с каликс[4]ареном, модифицированным имидазольными группами, катализирует окисление пероксидом водорода 3,5-дипроп-бутилпирокатехина до соответствующего хинона, бензола — до бензохинона, а этанола — до ацетальдегида.^{129, 130}



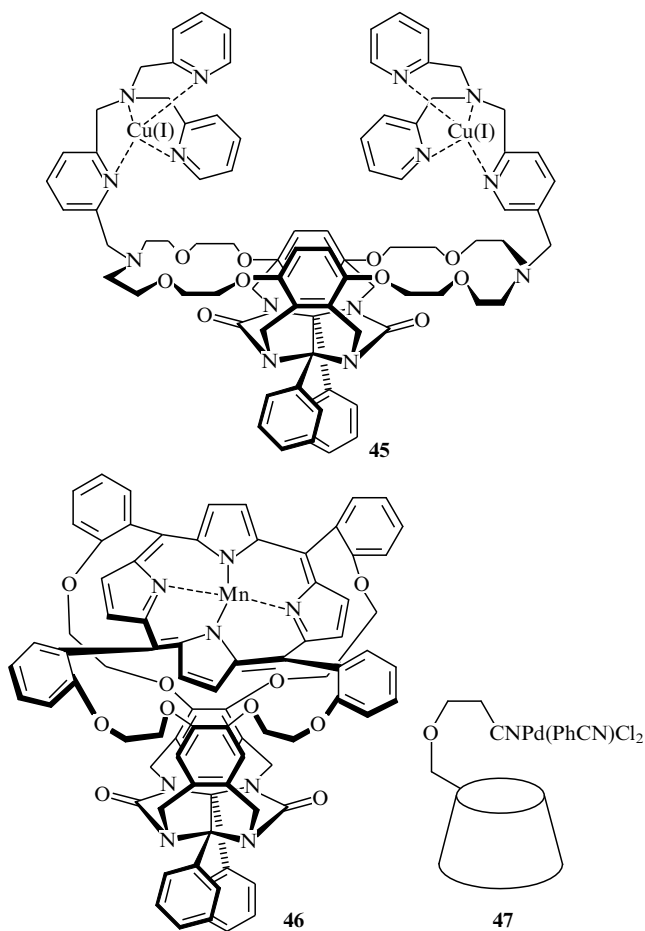
Интересным примером супрамолекулярных катализаторов окисления являются соединения на основе «молекулярных клипсов».^{131–136} Комплексы меди **42**, **43** с такими молекулами были селективны в биомиметическом окислении спирта до соответствующего альдегида,^{132–134} а порфири-



R = H (**43**), SiMe₂R_F (**44**) (R_F — перфторированный углеводородный фрагмент).

ны — в эпоксирировании стилибена и пинена гипохлоритом.¹³⁵

Скорость окисления 3-гидрокси- и 3,5-дигидроксибензильного спиртов при использовании комплекса **42** в качестве катализатора была существенно выше, чем бензильного спирта. По-видимому, помимо того, что бензильная группа связывается с ионами меди, образуются водородные связи между атомами кислорода оксо-групп фрагмента полости и гидроксильными группами в ароматическом кольце субстрата.¹³² При окислении фенолов кислородом в присутствии комплексов меди **43**, **45** с пиридинсодержащими лигандами получались только полимерные продукты окислительного сочетания.¹³³ Авторами работы¹³² предложены аналогичные катализаторы **44**, растворимые во фторсодержащих растворителях.¹³⁴ Марганцевые порфирины **46**, содержащие пиридин в качестве аксиального лиганда, нестабильны. Использование 4-(*трет*-бутил)пиридина позволило существенно увеличить стабильность катализатора за счет другого типа координации лиганда в активном комплексе: он, в отличие от пиридина, не помещается в полости рецептора, а координируется с внешней стороны.^{135, 136}



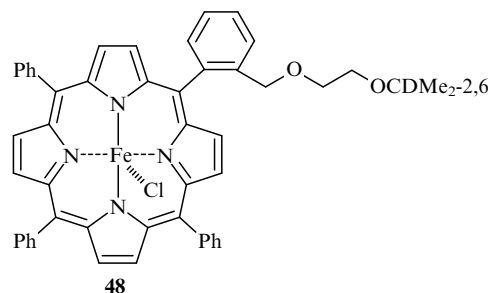
Комплекс палладия **47** с β -циклодекстрином, модифицированным цианоэтильной группой, был заметно более активен в Вакер-окислении высших алк-1-енов, чем система $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ – β -циклодекстрин. Его активность обусловлена кооперативным связыванием субстрата и увеличением константы устойчивости комплекса катализатора с субстратом. Показано, что константа устойчивости комплексов включения при переходе от немодифицированного циклодекстрина к металлокомплексу типа **47** существенно возрастает. Энергия активации реакции понижается в ~ 2 раза, что объясняют⁴² дополнительной координацией олефина с палладием при образовании комплекса включения. Активность

катализатора зависит от длины цепи алкена и максимальна для гепт-1-ена.⁴²

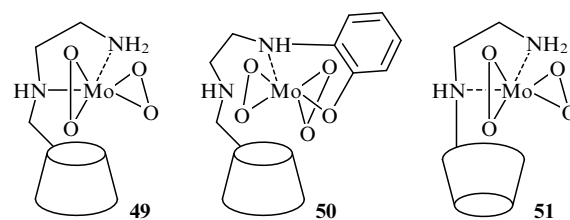
Катализатор **47** более активен в реакции с ароматическим субстратом — стиролом, чем при взаимодействии с линейными алкенами.^{34, 42, 50, 137} При катализе системой, содержащей комплекс палладия и немодифицированный циклодекстрин, основным продуктом окисления стирола являлся ацетофенон. В случае циклодекстрина, модифицированного нитрильными группами, наряду с ацетофеноном почти в таких же количествах образовался фенилацетальдегид, т.е. наблюдалось изменение регионарности окисления.

В двухфазном Вакер-окислении алк-1-енов комплексы палладия с сульфокаликсаренами, модифицированными нитрилсодержащими группами, проявляют более высокую активность по сравнению с системами, содержащими немодифицированные сульфокаликсарены. При этом каталитическая активность существенно зависит от размера полости каликсарена: в случае каликс[4]арена максимальная активность наблюдается в реакции с гекс-1-еном, а в случае каликс[6]арена — с окт-1-еном.⁴⁵

Использование катализаторов на основе циклодекстринов представляется весьма привлекательным для осуществления энантиоселективных каталитических реакций. Так, изучено^{138, 139} окисление смеси (*S*)- и (*R*)-пиненов кислородом при облучении видимым светом, катализируемое комплексом железа с порфирином, модифицированным 2,6-диметил- β -циклодекстрином (**48**). В реакцию вступал преимущественно (*S*)-изомер, а энантиоселективность превышала 60%.



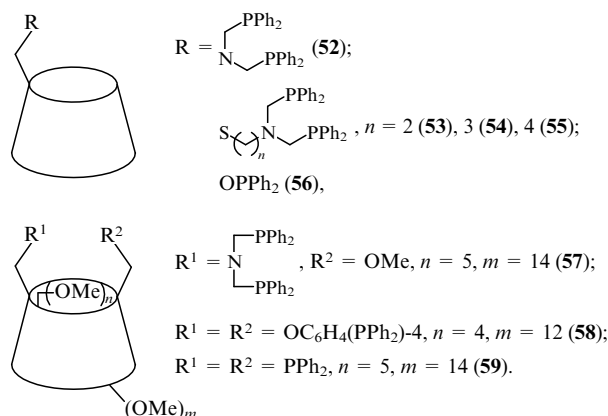
Лишь небольшое число исследований направлено на синтез макроциклических рецепторов — катализаторов, осуществляющих энантиоселективные реакции. Описано окисление ароматических сульфидов с преимущественным образованием (*R*)-изомеров сульфоксидов с применением металлокомплексов молибдена, содержащих в качестве лиганда модифицированные циклодекстрины **49**–**51**. В реакции окисления тиазола пероксидом водорода в двухфазной системе в присутствии комплекса молибдена **49** с циклодекстрином, в котором одна из первичных гидроксильных групп замещена на этилендиамин, выход сульфоксида составляет 91% (*ee* 59% (*R*)). При катализе комплексом **50** с β -циклодекстрином, а также комплексом **51** с β -циклодекстрином, в котором на этилендиамин замещена вторичная гидроксильная группа, энантиоселективность существенно ниже (от 17 до 24%).¹⁴⁰



2. Гидрирование и гидроформилирование

Для проведения реакций гидрирования и гидроформилирования синтезированы комплексы родия **52**–**59** с циклодек-

стринами, модифицированными различными фосфиновыми группами.



Ритцем^{94, 141, 142} было показано, что эти комплексы обладают специфичностью по отношению к субстрату в реакции гидрирования ароматических непредельных соединений. Кроме того, комплексы родия с циклодекстринами активны в реакции гидроформилирования алкенов,^{13, 34, 142} а комплексы платины, родия, иридия — при гидрировании ароматических хлорнитросоединений¹⁴³ (табл. 4).

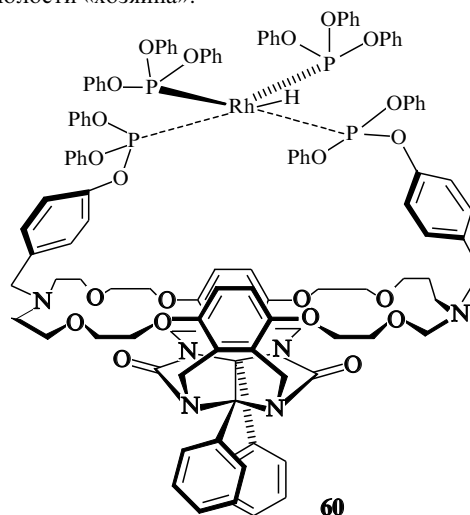
Использование комплексов родия с лигандами **52–55** в реакции гидроформилирования увеличивает скорость реакции по сравнению с каталитическими системами, включающими немодифицированный β -циклодекстрин и $\text{H}(\text{CO})\text{Rh}(\text{TPPTS})_3$. При этом возрастает селективность образования линейного альдегида, что объясняют ориентацией субстрата в супрамолекулярном комплексе с циклодекстриновым фрагментом. В отличие от каталитических систем на основе $\text{H}(\text{CO})\text{Rh}(\text{TPPTS})_3$, в реакцию в двухфазных условиях вступают даже алкены с внутренней двойной связью (например, (*E*)-окт-3-ен). Катализатор остается в водной фазе и может быть использован повторно. Гидрирование ароматических соединений на комплексах родия с лигандами **52–55**, **57** протекает значительно быстрее, чем линейных алкенов, что свидетельствует о молекулярном распознавании ароматических субстратов.

В реакции гидрирования хлорнитробензолов максимальная селективность достигнута при применении комплексов платины с лигандом **52**. Аминохлорбензолы получались с селективностью $>95\%$. Продукты дегидрохлорирования практически отсутствовали, что объясняется экранированием атомов хлора при образовании комплексов включения.¹⁴³ Комплексы родия с метилированным α -циклодекстрином (**58**), модифицированным фосфиновыми группами, и β -циклодекстрином (**56**), модифицированным фосфитными

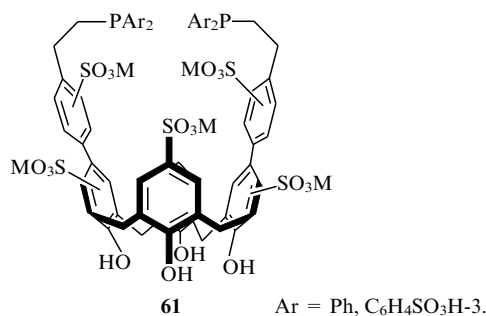
группами, использовали в гомогенном гидрировании.^{144, 145} В этом случае также наблюдалась субстратная селективность: ароматические соединения благодаря большей устойчивости комплексов «гость–хозяин» гидрировались быстрее по сравнению с алкенами.

Комплекс родия с перметилированным β -циклодекстрином **59**, модифицированным двумя трифенилфосфиновыми группами по соседним глюкозидным фрагментам, активен в энантиоселективном гидрировании различных замещенных α, β -непредельных кислот. Энантиоселективность составляет от 49 до 92% в зависимости от субстрата и растворителя. По-видимому, в этом случае ориентация субстрата в результате кооперативного связывания полостью лиганда и металлом ведет к предпочтительному образованию (*R*)-изомера.¹⁴⁶

Нолте с соавт.¹⁴⁷ при использовании молекулярных рецепторов на основе дифенилгликолурильных фрагментов получил фосфитный комплекс с родием **60**, содержащий неполярную полость. В присутствии этого комплекса селективно гидрируются ароматические аллильные соединения, причем скорость реакции благодаря связыванию субстрата в полости существенно выше, чем в случае системы, не содержащей фрагмента «хозяина». При гидрировании *n*-аллилпирокатехина активность катализатора возрастала при добавлении резорцина, по-видимому, за счет кооперативного связывания обеих молекул — субстрата и резорцина — в полости «хозяина».^{147, 148}



Макромолекулярный комплекс родия, содержащий в качестве лиганда модифицированный каликсарен **61**, был исследован как катализатор гидроформилирования в двухфазных системах.¹⁴⁹ Гидроформилирование окт-1-ена проводили в системе олефин–вода в отсутствие органического растворителя; в качестве каталитического предшественника использовали ацетилацетонатоидикарбонил родия(I).



При 100°C и давлении синтез-газа 4.0 МПа субстрат за 12 ч на 70–95% превращался в альдегиды нормального и *изо*-строения в соотношении 2 : 1. Следует отметить, что катализатор активен не только в реакции гидроформилирования

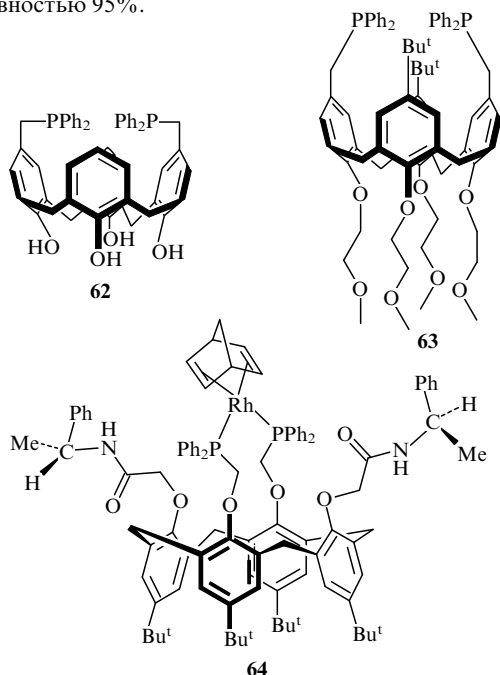
Таблица 4. Комплексы с циклодекстриносодержащими лигандами в гидроформилировании и гидрировании.

Лиганд	Реакция	Условия	Ссылки
52	Гидрирование нитробензолов	Толуол–вода, 20°C, 2 МПа H ₂	143
52–55 , 57	Гидрирование, гидроформилирование	25% ДМФА в воде, 0.1 МПа H ₂ или 10 МПа синтез-газа, 25 и 60°C	12, 13, 34, 94, 141, 142
56	Гидроформилирование	ДМФА, 2 МПа синтез-газа, 80°C	144
59	Гидроформилирование	Метанол: вода = 6:4, 4 МПа синтез-газа, 60°C	145
60	Асимметрическое гидрирование	Метанол, этанол, ТГФ, ацетон 0.1 МПа H ₂	146

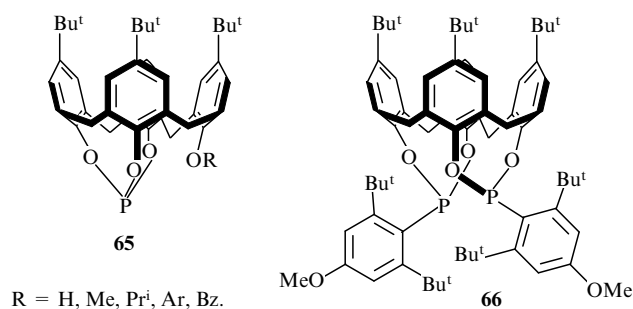
алк-1-енов (например, окт-1-ена), но и малоактивных субстратов, таких как окт-2-ен и окт-4-ен. В последнем случае получалась смесь альдегидов.¹⁵⁰

Комплексы с каликсаренами, модифицированными фосфиновыми и фосфитными группами, использовались в качестве катализаторов также в реакциях с синтез-газом в гомогенных условиях.^{151–159} Отметим, что в этом случае фрагмент молекулы-рецептора служил прежде всего платформой для создания стерически затрудненных фосфиновых или фосфитных лигандов. К сожалению, процесс образования комплексов включения авторами не обсуждается.

Описано^{153, 154} гидроформилирование стирола и окт-1-ена на комплексах родия с каликсаренами **62**, **63**. Лобер с соавт.¹⁵⁵ использовал в этой же реакции комплекс **64**. Количественное превращение стирола в 2-фенилпропаналь происходило за 48 ч при 40°C и давлении 4.0 МПа с селективностью 95%.

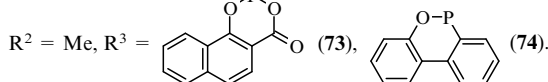
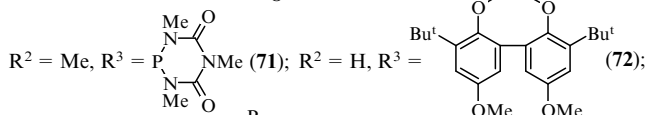
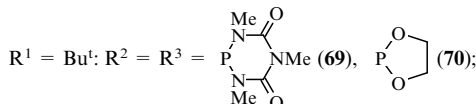
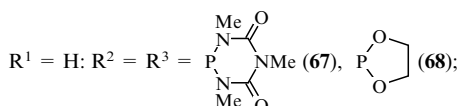
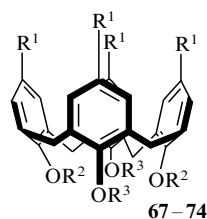


Каликсаренфосфит **65** ($R = H$) с незамещенной гидроксильной группой применяли в качестве лиганда в катализируемом родиевыми комплексами гидроформилировании гекс-1-ена.¹⁵⁶ За 3 ч происходило практически количественное превращение исходного алкена, при этом выход альдегидов составлял 80–85%. К сожалению, селективность была невелика: линейные и разветвленные альдегиды получались в равных количествах. Описан¹⁵⁷ ряд аналогичных фосфитов в качестве компонентов каталитических систем для гидроформилирования окт-1-ена. Показано, что природа и стерический объем заместителя R существенно не влияют на основные закономерности процесса. Так, глубина превращения во всех случаях составила 80–90% при селективности образования нонаналь $\sim 60\%$.



Значительно повысить региоселективность образования нонаналь до 90–92% позволило применение хелатного бисфосфонита **66**.¹⁵¹

Изучено^{158, 159} гидроформилирование окт-1-ена в присутствии комплексов Rh с фосфорсодержащими каликсаренами **67–74**. Активность комплексов с лигандом **73** была максимальной, однако наличие каликсаренового фрагмента в лиганде не приводило к увеличению каталитической активности. Так, при использовании лигандов **67**, **69**, **71** активность катализатора не изменяется по сравнению с аналогом, не содержащим каликсарен, в то время как для лигандов **68**, **70** она даже понижается.



* * *

Приведенные в настоящем обзоре данные свидетельствуют о все возрастающем интересе исследователей к созданию супрамолекулярных металлокомплексных каталитических систем на основе макроциклических рецепторов. Число публикаций в этой области непрерывно растет.

Поскольку достижение высокой селективности становится все более важным фактором в химических процессах, очевидно, что катализаторы, обладающие способностью к молекулярному распознаванию, найдут широкое применение для осуществления хемо-, регио- и стереоселективных реакций.

Литература

1. Ж.-М.Лен. *Супрамолекулярная химия. Концепция и перспективы*. Наука, Новосибирск, 1998
2. F.Vogtle. *Supramolecular Chemistry: an Introduction*. Wiley, New York, 1993
3. H.-J.Schneider, A.Yatsimirsky. *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*. Wiley, New York, 1996
4. I.Haiduc, F.T.Edelmann. *Supramolecular Organometallic Chemistry*. Wiley, Chichester, 1999
5. J.W.Steed, J.L.Atwood. *Supramolecular Chemistry*. Wiley, New York, 2000
6. *The Lock-and-Key Principle. Vol. 1. The State of the Art-100 Years On*. (Ed. J.-P.Behr). Wiley, New York, 1995
7. M.C.Feeters. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Vol. 10*. (Ed. D.N.Rein-Houdt). Elsevier, Oxford, 1996
8. *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Vol. 2*. (Ed. F.Vogtle). Elsevier, Oxford, 1996

9. *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Vol. 3.* (Eds J.Szejtli, T.Osa). Elsevier, Oxford, 1996
10. A.J.Kirby. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 707 (1996)
11. J.K.M.Sanders. *Chem.-Eur. J.*, **4**, 1378 (1998)
12. R.Breslow, S.D.Dong. *Chem. Rev.*, **98**, 1997 (1998)
13. M.T.Reetz. *Top. Catal.*, **4**, 187 (1997)
14. S.Hecht, J.M.J.Frechet. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 9174 (2001)
15. H.-F.Chow, T.K.-K.Mong, M.F.Nongrum, C.-W.Wan. *Tetrahedron*, **54**, 8543 (1998)
16. L.J.Twyman, A.S.H.King. *J. Chem. Res.*, **43** (2002)
17. И.П.Белецкая, А.В.Чучурюкин. *Успехи химии*, **69**, 699 (2000)
18. D.Astruc, F.Chardac. *Chem. Rev.*, **101**, 2991 (2001)
19. L.J.Twyman, A.S.H.King, I.K.Martin. *Chem. Soc. Rev.*, **31**, 69 (2002)
20. R.Kreiter, A.W.Kleij, R.J.M.K.Gebbink, G. van Koten. *Top. Curr. Chem.*, **217**, 163 (2001)
21. G.Wenz. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 803 (1994)
22. M.L.Bender, M.Komiyama. *Cyclodextrin Chemistry*. Springer-Verlag, New York, 1978
23. I.Tabushi. *Pure Appl. Chem.*, **58**, 1529 (1986)
24. C.J.Easton, S.F.Lincoln. *Chem. Soc. Rev.*, **25**, 163 (1996)
25. Ch.J.Easton, S.F.Lincoln. *Modified Cyclodextrins. Scaffolds and Templates for Supramolecular Chemistry*. Imperial College Press, London, 1999
26. E.Rizzarelli, G.Vecchio. *Coord. Chem. Rev.*, **188**, 343 (1999)
27. J.Szejtli. *Chem. Rev.*, **98**, 1743 (1998)
28. *Calixarenes in Action*. (Eds L.Mandolini, R.Ungaro). Imperial College Press, London, 2000
29. C.D.Gutsche. *Calixarenes*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989
30. S.Shinkai. *Tetrahedron*, **49**, 8933 (1993)
31. S.Shinkai, A.Ikeda. *Chem. Rev.*, **97**, 1713 (1997)
32. V.Bohmer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 713 (1995)
33. *Aqueous Phase Organometallic Catalysis — Concepts and Applications*. (Eds B.Cornils, H.Hermann). Wiley, Weinheim, 1998
34. E.A.Karakhanov, A.L.Maximov, T.Yu.Filippova, Y.S.Kardasheva, T.S.Buchneva, M.A.Gayevskiy, A.Yu.Zhuchkova. *Polym. Adv. Technol.*, **12**, 161 (2001)
35. S.Tilloy, F.Bertoux, A.Mortreux, E.Monflier. *Catal. Today*, **48**, 245 (1999)
36. H.A.Zahalka, K.Januszkiewicz, H.Alper. *J. Mol. Catal.*, **35**, 249 (1986)
37. H.Alper. *ACS Symp. Ser.*, **326**, 8 (1987)
38. A.Harada, Y.Hu, S.Takahashi. *Chem. Lett.*, 2083 (1986)
39. E.Monflier, E.Blouet, Y.Barboux, A.Mortreux. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 2100 (1994)
40. E.Monflier, S.Tilloy, G.Fremy, Y.Barboux, A.Mortreux. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 387 (1995)
41. E.Monflier, S.Tilloy, E.Blouet, Y.Barboux, A.Mortreux. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **109**, 27 (1996)
42. А.Я.Жучкова, А.Л.Максимов, Т.Ю.Филиппова, Л.М.Карапетян, Э.А.Караханов. *Нефтехимия*, **42**, 206 (2002)
43. M.V.Rekharsky, Y.Inoue. *Chem. Rev.*, **98**, 1875 (1998)
44. A.Ueno, H.Ikeda, K.Imamura. *Chem. Lett.*, 516 (2002)
45. E.Karakhanov, T.Buchneva, A.Maximov, M.Zavertyaeva. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **184**, 11 (2002)
46. Э.А.Караханов, Т.С.Бучнева, А.Л.Максимов, Е.А.Рунова. *Нефтехимия*, **43**, 42 (2003)
47. K.A.Udachin, G.D.Enright, E.B.Brouwer, J.A.Ripmeester. *J. Supramol. Chem.*, **1**, 97 (2001)
48. E.A.Karakhanov, A.L.Maximov, V.V.Predeina, T.Yu.Filippova, S.A.Martynova, I.N.Topchieva. *Catal. Today*, **44**, 189 (1998)
49. E.A.Karakhanov, A.L.Maximov, P.Poloznicova, K.Suslov. In *Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 121. Science and Technology in Catalysis*. (Eds H.Hattori, K.Otsuka). Elsevier, Amsterdam, 1998. P. 127
50. Э.А.Караханов, Ю.С.Кардашева, А.Л.Максимов, Е.А.Рунова. *Рос. хим. журн.*, 53 (2002)
51. K.Ono, J.Katsube. *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 1267 (1983)
52. А.Б.Сорокин, А.М.Хенкин, С.А.Маракушев, А.Е.Шилов, А.А.Штейнман. *Докл. АН СССР*, **93**, 279 (1984)
53. K.Asakura, T.Watanabe, E.Honda, Sh.Osani. *Chem. Lett.*, 307 (1996)
54. S.Divkar, M.M.Maheswaran. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Ability*, **27**, 113 (1997)
55. R.Ravichandran. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **130**, L205 (1998)
56. H.Hirai. *Polym. Adv. Technol.*, **8**, 666 (1998)
57. H.Hirai, Yu.Shiraishi, H.Mihori, K.Saito, T.Kawamura. *Polym. J.*, **28**, 91 (1996)
58. Ch.Zhou, D.-Q.Yuan, R.G.Xie. *Synth. Commun.*, **24**, 43 (1994)
59. H.A.Zahalka, H.Alper. *Organometallics*, **5**, 1909 (1986)
60. A.Benyei, F.Joo. *J. Mol. Catal.*, **58**, 151 (1990)
61. T.Lacroix, H.Bricout, S.Tilloy, E.Monflier. *Eur. J. Org. Chem.*, 3127 (1999)
62. E.Monflier, S.Tilloy, Y.Castanet, A.Mortreux. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 2959 (1998)
63. H.Arzuomanian, D.Nue. *C.R. Acad. Sci., Ser. IIC*, **2**, 289 (1999)
64. J.T.Lee, H.Alper. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 4101 (1990)
65. J.T.Lee, H.Alper. *J. Org. Chem.*, **55**, 1854 (1990)
66. J.T.Lee, H.Alper. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1941 (1990)
67. J.R.Anderson, E.M.Campi, W.R.Jackson. *Catal. Lett.*, **9**, 55 (1991)
68. E.Monflier, G.Fremy, Y.Castanet, A.Mortreux. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2269 (1995)
69. WO PCT 9622267; *Chem. Abstr.*, **125**, 220843 (1996)
70. E.Monflier, S.Tilloy, G.Fremy, Y.Castanet, A.Mortreux. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 9481 (1995)
71. K.Hattori, K.Takahashi, N.Sakai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2690 (1992)
72. E.Monflier, S.Tilloy, F.Bertoux, Y.Castanet, A.Mortreux. *New J. Chem.*, **21**, 857 (1997)
73. M.Canipelle, L.Caron, C.Christine, S.Tilloy, E.Monflier. *Carbohydr. Res.*, **337**, 281 (2002)
74. Ph.Kalck, M.Dessoudeix, L.Miquel. *Catal. Today*, **41**, 431 (1998)
75. S.Singh, G.Usha, C.H.Tung, N.J.Turro. *J. Org. Chem.*, **51**, 941 (1986)
76. E.Rochini, R.Spogliarich, M.Graziani. *J. Mol. Catal.*, **91**, 313 (1994)
77. R.Fornasier, M.Marcuzzi, D.Zorzi. *J. Mol. Catal.*, **43**, 21 (1987)
78. H.Sfihia, A.P.Legranda, J.Doussot, A.Guyb. *Colloids Surf. A*, **115**, 115 (1996)
79. C.Pinel, N.Gendreau-Diaz, A.Breheret, M.Lemaire. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **112**, 157 (1996)
80. Th.Mathivet, C.Meliet, Y.Castanet, A.Mortreux, L.Caron, S.Tilloy, E.Monflier. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **176**, 105 (2001)
81. E.Monflier, S.Tilloy, C.Meliet, A.Mortreux, S.Fourmentin, D.Landy, Gh.Surpateanu. *New J. Chem.*, **23**, 469 (1999)
82. L.Caron, S.Tilloy, E.Monflier, J.-M.Wieruszkeski, G.Lippens, D.Landy, S.Fourmentin, Gh.Surpateanu. *J. Inclusion Phenom. Macromol. Chem.*, **38**, 361 (2000)
83. A. Da Costa, E.Monflier, D.Landy, S.Fourmentin, Gh.Surpateanu. *Surf. Sci.*, **470**, 273 (2001)
84. L.Caron, C.Christine, S.Tilloy, E.Monflier, D.Landy, S.Fourmentin, G.Surpateanu. *Supramol. Chem.*, **14**, 11 (2002)
85. M.Dessoudeix, M.Urrutigoity, Ph.Kalck. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1797 (2001)
86. J.Cabou, H.Bricout, F.Hapiot, E.Monflier. *Catal. Commun.*, **5**, 265 (2004)
87. H.Bricout, C.Caron, D.Bormann, E.Monflier. *Catal. Today*, **66**, 355 (2001)
88. G.Barak, Y.Sasson. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 584 (1988)
89. L.N.Lewis, C.A.Sumpter. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **104**, 293 (1996)
90. M.Baur, M.Frank, J.Schatz, F.Schildbach. *Tetrahedron*, **57**, 6985 (2001)
91. A.Robertson, S.Shinkai. *Coord. Chem. Rev.*, **205**, 157 (2000)
92. I.Tabusi. *Acc. Chem. Res.*, **15**, 66 (1982)
93. I.Tabushi, N.Shimizu, T.Sugimoto, M.Shiozuka, K.Yamamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7100 (1997)
94. M.T.Reetz. *Catal. Today*, **42**, 399 (1998)
95. R.Breslow, L.E.Overman. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1075 (1970)
96. B.Zhang, R.Breslow. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1676 (1997)
97. S.Liu, Z.Luo, A.D.Hamilton. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **36**, 2678 (1997)
98. S.Bhattacharya, K.Snehalatha, S.K.Georg. *J. Org. Chem.*, **63**, 27 (1998)
99. J.Yan, R.Breslow. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 2059 (2000)
100. J.-M.Yan, M.Atsumi, D.-Q.Yuan, K.Fujita. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 1825 (2000)

101. R.Breslow, X.Zhang, R.Xu, M.Maletic, R.Merger. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11678 (1996)
102. R.Breslow, X.Zhang, Y.Huang. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4535 (1997)
103. R.Breslow, B.Gabriele, J.Yang. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 2887 (1998)
104. J.Yang, R.Breslow. *Angew Chem., Int. Ed.*, **39**, 2692 (2000)
105. R.Breslow. *Chem. Record.*, **1**, 3 (2001)
106. R.Breslow, J.Yang, J.Yan. *Tetrahedron*, **58**, 653 (2002)
107. R.Breslow, J.Yang, S.Belvedere. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 363 (2002)
108. Y.Kuroda, T.Hiroshige, H.Ogoshi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1594 (1990)
109. R.Breslow, Zh.Fang. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 5197 (2002)
110. R.R.French, J.Wirz, W.D.Woggon. *Helv. Chim. Acta*, **81**, 1521 (1998)
111. D.Woggon. *Chimia*, **54**, 564 (2000)
112. R.R.French, Ph.Holzer, M.Leuenberger, W.D.Woggon. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 1267 (2000)
113. R.R.French, Ph.Holzer, M.Leuenberger, M.C.Nold, W.D.Woggon. *J. Inorg. Biochem.*, **88**, 295 (2002)
114. E.A.Karakhanov, Y.S.Kardasheva, A.V.Kirillov, A.L.Maximov, V.V.Predeina, E.A.Runova. *Macromol. Symp.*, **156**, 137 (2000)
115. H.Sakuraba, M.Horii, T.Takezutsumi. *Nippon Kagaki Kaishi*, 685 (2000)
116. H.Sakuraba, S.Iriuchijima, T.Takezutsumi, M.Horii. *Nippon Kagaki Kaishi*, 695 (2000)
117. Y.Matsui, T.Kurita, Y.Date. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 3229 (1972)
118. Y.Matsui, T.Kurita, M.Yagi, T.Okayama, K.Mochida, Y.Date. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 2187 (1975)
119. R.Fuchs, N.Habermann, P.Klufers. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 852 (1993)
120. Y.Liu, C.C.You, B.H.Han, Y.M.Li, B.Li, R.T.Chen. *Chem. J. Chin. Univ.*, **8**, 1316 (1997)
121. K.P.Bose, P.L.Polavarapu. *Carbohydr. Res.*, **323**, 63 (1999)
122. S.Divakar, M.M.Maheswaran, R.Ravichandran. *Indian J. Chem., Sect. B*, **33**, 177 (1994)
123. R.Ravichandran, S.Divakar. *Indian J. Chem., Sect. B*, **35**, 264 (1996)
124. S.Blanchard, L. Le Clainche, M.-N.Rager, B.Chansou, J.P.Tuchagues, A.Duprat, Y. Le Mest, O.Reinaud. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 2732 (1998)
125. L. Le Clainche, M.Giorgi, O.Reinaud. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1931 (2000)
126. L. Le Clainche, M.Giorgi, O.Reinaud. *Inorg. Chem.*, **39**, 3436 (2000)
127. Y.Rondelez, M.-N.Rager, A.Duprat, O.Reinaud. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1334 (2002)
128. Y.Rondelez, G.Bertho, O.Reinaud. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1044 (2002)
129. L. Le Clainche, Y.Rondelez, O.Seneque, S.Blanchard, M.Campion, M.Giorgi, A.F.Duprat, Y. Le Mest, O.Reinaud. *C.R. Acad. Sci., Ser. IIc*, **3**, 811 (2000)
130. O.Seneque, M.Campion, B.Douziech, M.Giorgi, E.Riviere, Y.Journaux, Y. Le Mest, O.Reinaud. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007 (2002)
131. A.E.Rowan, J.A.A.W.Elemans, R.J.M.Nolte. *Acc. Chem. Res.*, **32**, 995 (1999)
132. C.F.Martens, G.J.M.R Klein, M.C.Feeters, R.J.M.Nolte. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5667 (1994)
133. G.J.M.R.Klein, C.F.Martens, P.J.A.Kenis, R.J.Jansen, H.F.Nolting, V.A.Sole, M.C.Feeters, K.D.Karlin, R.J.M.Nolte. *Inorg. Chem.*, **38**, 5755 (1999)
134. V.S.I.Sparkel, M.C.Feeters, R.J.Nolte. In *Programme and Abstracts of 12th European Symposium on Organic Chemistry*. Groningen, 2001. P. 1, 2-31
135. J.A.A.W.Elemans, E.J.A.Bijsterveld, A.E.Rowan, R.J.M.Nolte. *Chem. Commun.*, 2443 (2000)
136. E.J.Bijsterveld, A.E.Rowan, R.J.M.Nolte. In *Programme and Abstracts of 12th European Symposium on Organic Chemistry*. Groningen, 2001. P. 1, 2-07
137. E.Karakhanov, A.Maximov, A.Kirillov. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **157**, 25 (2000)
138. L.Weber, I.Imiolczyk, G.Hauf, D.Rehorek, H.Henning. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 301 (1992)
139. L.Weber, R.Hommel, J.Behling, G.Haufe, H.Henning. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2400 (1994)
140. M.Bonchio, T.Carofiglio, F. Di Furia, R.Fornasier. *J. Org. Chem.*, **60**, 5986 (1995)
141. M.T.Reetz, S.R.Waldwogel. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 865 (1997)
142. M.T.Reetz. *J. Heterocycl. Chem.*, **35**, 1065 (1998)
143. M.T.Reetz, C.Frombgen. *Synthesis*, 1555 (1999)
144. R.M.Dishpande, A.Fukuoka, M.Ichikawa. *Chem. Lett.*, 13 (1999)
145. D.Armspach, D.Matt. *Chem. Commun.*, 1073 (1999)
146. T.Y.Wong, Ch.Yang, K.-Ch.Ying, G.Jia. *Organometallics*, **21**, 1782 (2002)
147. H.K.A.Coolen, P.W.N.M. van Leeuwen, R.J.M.Nolte. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 905 (1992)
148. H.K.A.C.Collen, J.A.M.Meeuwis, P.W.N.M. van Leeuwen, R.J.M.Nolte. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11906 (1995)
149. S.Shimizu, Y.Shirakawa, Y.Sasaki, C.Hira. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 1256 (2000)
150. Y.Shirakawa, S.Shimizu, Y.Sasaki. *New J. Chem.*, **25**, 777 (2001)
151. R.Paciello, L.Siggel, M.Roper. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 1922 (1999)
152. Z.Csok, G.Szalontai, G.Czira, L.Kollar. *J.Organomet. Chem.*, **570**, 23 (1998)
153. I.A.Bagatin, D.Matt, H.Thonnessen, P.G.Jones. *Inorg. Chem.*, **38**, 1585 (1999)
154. X.Fang, B.L.Scott, J.G.Watkin, C.A.G.Carter, G.J.Kubas. *Inorg. Chim. Acta*, **317**, 276 (2001)
155. C.Loeber, C.Wieser, D.Matt, A. de Cian, J.Fischer, L.Toupet. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **132**, 166 (1995)
156. C.J.Coble, D.D.Ellis, A.G.Orpen, P.G.Pringle. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1109 (2000)
157. F.J.Parlevliet, C.Kiener, J.Fraanje, K.Goubitz, A.L.Spek, P.C.J.Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1113 (2000)
158. C.Kunze, D.Selent, I.Neda, R.Schmutzer, A.Spannenberg, A.Borner. *Heteroat. Chem.*, **12**, 577 (2001)
159. C.Kunze, D.Selent, I.Neda, M.Freytag, P.G.Jones, R.Schmutzer, A.Spannenberg, W.Baumann, A.Borner. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 779 (2002)

DEVELOPMENT OF SUPRAMOLECULAR METAL COMPLEX CATALYTIC SYSTEMS FOR ORGANIC AND PETROCHEMICAL SYNTHESIS

E.A.Karakhanov, A.L.Maksimov, E.A.Runova

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)932-8846*

The current state of research in supramolecular catalysis by metal complexes using macrocyclic receptor molecules is considered. Primary attention is given to the design of new metal complex catalysts with molecular recognition abilities and to their use in organic synthesis, in particular, in hydrogenation, hydroformylation, carbonylation, hydroxylation, Wacker oxidation, biomimetic oxidation, and so on. The factors influencing the activity, stability, and selectivity of these catalytic systems are discussed. Bibliography — 159 references.

Received 30th January 2003