

Пористые гомохиральные металл-органические координационные полимеры: синтез, строение и функциональные свойства[†]

М.П.Юткин, Д.Н.Дыбцев, В.П.Федин

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В.Николаева
Сибирского отделения РАН

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3, факс (383)330–9489

Университет науки и технологии г. Пхохан (POSTECH)

790-784 Пхохан, Сан 31, Республика Корея, факс +82(54)279–2099

Новосибирский государственный университет, Факультет естественных наук

630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2, факс (383)363–4183

Проанализировано современное состояние и перспективы развития химии нового класса пористых соединений — гомохиральных металл-органических координационных полимеров. Рассмотрены основные подходы к их получению, определение строения методом рентгеноструктурного анализа, стабильность металл-органических каркасов и супрамолекулярная химия соединений включения типа «гость-хозяин». Обсуждены возможности практического применения таких соединений, прежде всего для энантиоселективного разделения и катализа.
Библиография — 175 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1061
II. Методы синтеза и строение	1062
III. Перспективы применения	1081
IV. Заключение	1083

I. Введение

Металл-органические координационные полимеры (МОКП; в англоязычной литературе часто используется термин Metal-Organic Frameworks (MOFs)) — это кристаллические соединения, состоящие из ионов металлов (либо кластерных/полиядерных фрагментов), которые координированы мостиковыми органическими лигандами (электронейтральными либо имеющими отрицательный заряд) с образованием одно- (1D), двух- (2D) или трехмерных (3D) структур, иногда

пористых. В некоторых случаях пористые МОКП остаются достаточно стабильными после удаления молекул «гостей» (чаще всего растворителя, используемого для синтеза) и могут образовывать соединения включения с другими «гостями».

Изучение МОКП — относительно новая область междисциплинарных исследований ведущих лабораторий мира, поскольку основные результаты получены за последние годы.^{1–9} Пористые металл-органические координационные полимеры обладают практически важными свойствами. Большой интерес к таким соединениям обусловлен перспективами их широкого применения, прежде всего в качестве материалов для хранения газов (водорода, метана, ацетилена, диоксида углерода и др.),^{8, 10–21} для разделения и тонкой очистки веществ,^{11, 22–25} а также в катализе.^{5, 6, 13, 19, 24, 26} Возможен почти неограниченный функциональный дизайн данных структур на основе закономерностей координационной химии. Например, изменяя длину мостиковых органических лигандов, можно направленно изменять размеры полостей в каркасах, увеличивая их до нескольких нанометров; при этом гибридный координационный каркас способен сохранять свою пористую структуру неограниченно долго.

М.П.Юткин. Кандидат химических наук, младший научный сотрудник ИНХ СО РАН. Телефон: (383)316–5845, e-mail: yutkin@niic.nsc.ru

Д.Н.Дыбцев. Кандидат химических наук, профессор лаборатории функциональных пористых координационных полимеров Университета науки и технологии г. Пхохан, докторант ИНХ СО РАН. Телефон: (383)316–5845.

В.П.Федин. Доктор химических наук, профессор, директор ИНХ СО РАН, заведующий кафедрой неорганической химии НГУ. Телефон: (383)330–9490, e-mail: cluster@niic.nsc.ru
Область научных интересов авторов: координационные полимеры, супрамолекулярная химия, химия кластерных соединений.

Дата поступления 10 ноября 2010 г.

[†] Посвящается академику О.М.Нефедову в связи с 80-летием.

В последние годы достигнуты значительные успехи в получении пористых МОКП с высокими значениями удельной поверхности — микропористых (с диаметром пор < 2 нм) и мезопористых (с диаметром пор > 2 нм), — заметно превосходящими удельную поверхность нанокристаллических материалов или цеолитов.^{20, 27–29}

В настоящее время резко возрос интерес к материалам, которые одновременно имеют высокую пористость и являются хиральными. Это связано, прежде всего, с потребностью в разработке новых высокоэффективных энантиоселективных катализаторов и методов разделения рацематов с целью получения оптически активных соединений. Известно, что при синтезе лекарственных препаратов, агрохимикатов, душистых веществ и других биологически активных соединений очень важно соблюдать оптическую чистоту продукта, поскольку биологические системы во многих случаях воспринимают энантиомеры как разные соединения.

Если при синтезе МОКП использовать оптически чистые органические лиганды, то образуются гомохиральные пористые металл-органические координационные полимеры (ГХ МОКП). Термин «гомохиральные» в данном случае подчеркивает, что в процессе синтеза не происходит рацемизации, а значит, не только отдельные кристаллы, но и вся кристаллическая фаза содержит одинаковые хиральные центры. Такие материалы наиболее перспективны для решения задач по разделению оптических изомеров в рацемических смесях или для гетерогенного энантиоселективного катализа, поскольку имеют стабильную пористую структуру и развитую внутреннюю поверхность с регулярно расположенными как органическими хиральными лигандами, так и центрами функциональности неорганической природы (например, центрами льюисовской кислотности и координационной ненасыщенности).

Опубликован ряд обзоров,^{30–34} посвященных различным аспектам синтеза, строения и функциональных свойств ГХ МОКП. Однако эта область исследований стремительно развивается, и появляются новые важные сведения. В настоящей работе рассмотрены гомохиральные пористые МОКП, представленные в литературе до сентября 2010 г. Впервые систематизированы основные подходы к получению материалов, которые одновременно являются пористыми и гомохиральными. При обсуждении методов синтеза особое внимание уделено природе лигандов, а также важности создания рядов изоретикулярных[‡] пористых МОКП. Подробно представлены строение и функциональные свойства таких соединений, а также приведены примеры их практического применения, прежде всего в стереоселективной сорбции и катализе. Цель настоящего обзора — показать последние достижения этой области химии и определить наиболее перспективные, с точки зрения авторов, пути ее дальнейшего развития, чтобы привлечь внимание российских исследователей к данному классу соединений.

II. Методы синтеза и строение

Синтез металл-органических координационных полимеров проводят в растворах солей соответствующих металлов и

органических лигандов при комнатной температуре или при нагревании. Если температура процесса превышает температуру кипения растворителя, то такие реакции проводят в запаянных ампулах (автоклавах). Кроме воды, наиболее популярными растворителями являются спирты, диалкиламины карбоновых кислот (*N,N*-диметилформамид, *N,N*-диэтилформамид (DEF), *N,N*-диметилацетамид (DMA)) и пиридин (Py). Обычно используют соли двух- или трехвалентных металлов первого переходного ряда Периодической таблицы, поскольку координационная химия этих металлов хорошо изучена.

Известно, что варьирование условий реакции позволяет из одних и тех же исходных соединений получать разные продукты. Влияние различных параметров (природы растворителя, температуры, соотношения реагентов, времени) на синтез МОКП в большинстве случаев остается до конца не выясненным и индивидуально для каждой конкретной системы. Таким образом, условия синтеза МОКП могут широко варьироваться, и получение чистой кристаллической фазы является весьма непростой задачей.

Для характеристики полученных полимеров широко используют сочетание физико-химических методов, прежде всего РСА и РФА для определения кристаллической структуры и фазовой чистоты образцов. Из-за сильно разупорядоченных молекул «гостей» для определения состава часто бывает недостаточно прямого рентгеноструктурного эксперимента, поэтому используют химический и термогравиметрический анализ (ТГА), ИК-спектроскопию и спектроскопию ЯМР.

Важной характеристикой пористых соединений является устойчивость структуры в отсутствие «гостей». Если пористое соединение с пустыми полостями демонстрирует обратимую физическую сорбцию газов, а значения удельной поверхности и объема пор, полученные на основании сорбционных данных, совпадают с расчетными или близки к ним, то его называют перманентно пористым. Для таких соединений исследуют сорбционные характеристики, оценивают площадь внутренней поверхности, размеры и объем полостей, а также объем, доступный для включения «гостей». Если же каркас соединения неустойчив в отсутствие молекул «гостей», то последние можно заменить другими соединениями с сохранением каркаса, то размеры пор и доступный объем рассчитывают из структурных данных.

В соответствии с наличием или отсутствием ковалентных связей между структурными единицами кристалла соединения принято делить на островные, цепочечные, слоистые и каркасные.³⁵ Структуры пористых МОКП обычно относят к каркасным. Однако известно довольно много примеров, когда пористая структура образована за счет различных супрамолекулярных взаимодействий между координационными мотивами более низкой размерности. В дальнейшем при обсуждении кристаллических структур координационных полимеров мы не будем проводить четких разграничений между соединениями, в которых каркас образован супрамолекулярными или только координационными взаимодействиями.

1. Металл-органические координационные полимеры, содержащие стерически жесткие хиральные мостиковые лиганды

Одним из подходов к синтезу ГХ МОКП, наиболее широко представленным в литературе на сегодняшний день, является использование органических лигандов, которые одновременно являются хиральными и играют роль стерически

[‡] Пористые МОКП с мостиковыми органическими лигандами различной длины, которые имеют одинаковый способ связывания металлических центров и одинаковую топологию, но различные геометрические характеристики металл-органического каркаса, называются изоретикулярными.⁴

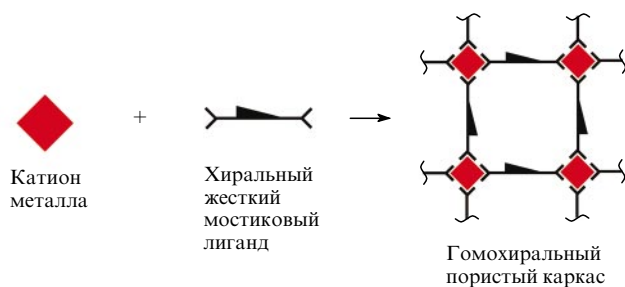


Рис. 1. Схема синтеза с использованием хирального стерически жесткого мостикового лиганда.

жестких мостиков (линкеров) для придания пористости каркасной структуре (рис. 1).

Основным недостатком такого подхода является то, что органические лиганды, сочетающие подходящую длину, стерическую жесткость и одновременно оптическую чистоту, как правило, труднодоступны. Среди ГХ МОКП можно выделить большую группу соединений, полученных с использованием оптически активных производных 1,1'-бинафтила.

а. Координационные полимеры на основе производных 1,1'-бинафтила

Соединения **1** с общей формулой $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L1})(\text{H}_3\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$; $x = 9-14$) получены медленным упариванием раствора нитрата или перхлората соответствующего лантанида и 2,2'-диэтокси-1,1'-бинафтил-6,6'-дифосфоновой кислоты ($\text{H}_4\text{L1}$) в метаноле.³⁶

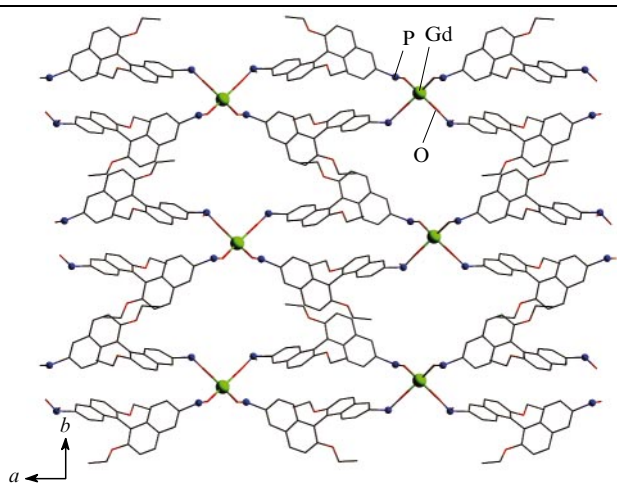
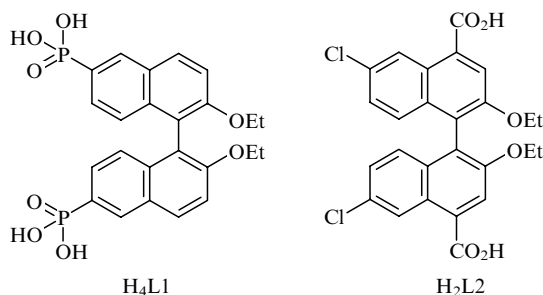


Рис. 2. Структура слоя в соединениях **1**.³⁶ Молекулы кристаллизационной воды не показаны.

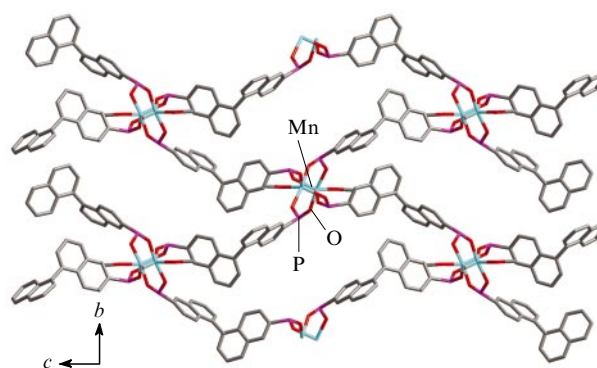


Рис. 3. Каркас $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L1})(\text{MeOH})]$ в соединении **2**.³⁷

Авторы приводят результаты РСА только для одной структуры **1** ($\text{Ln} = \text{Gd}$), а методом РФА доказывают, что все соединения изоструктурны. По данным РСА, соединение гадолиния образует гофрированные слои (рис. 2) с расстоянием между соседними слоями $\sim 12 \text{ \AA}$. Анализируя данные РФА, авторы пришли к выводу, что соединения **1** теряют дальний порядок при удалении «гостей», однако он может быть восстановлен при обработке кристаллов парами воды. Авторы исследовали сорбционные и каталитические свойства соединений **1** (см. раздел III).

При взаимодействии лиганда $\text{H}_4\text{L1}$ с солями переходных металлов в спиртовом или водно-спиртовом растворе образуются соответствующие ГХ МОКП.³⁷ В структуре соединения $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L1})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ (**2**) можно выделить координационные цепочки, связанные мостиковыми лигандами в каркас (рис. 3) с сечением каналов $5 \times 3 \text{ \AA}$. Соединение $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**) построено из цепочек, которые, как и в предыдущем случае, связаны в каркас посредством бинафтильных лигандов (рис. 4). В структуре соединения **3** имеются каналы размером $3 \times 4 \text{ \AA}$. Исходя из данных РСА, авторы работы³⁷ утверждают, что соединения **2** и **3** пористые, однако устойчивость их каркаса экспериментально не исследовалась.

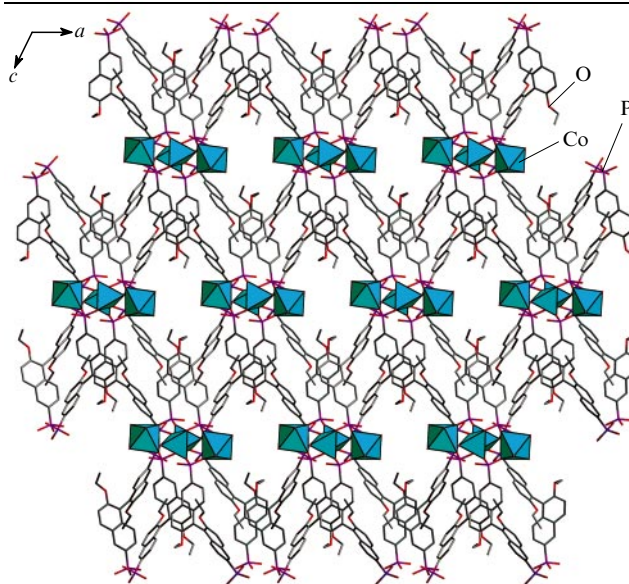


Рис. 4. Каркас $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ в соединении **3**.³⁷

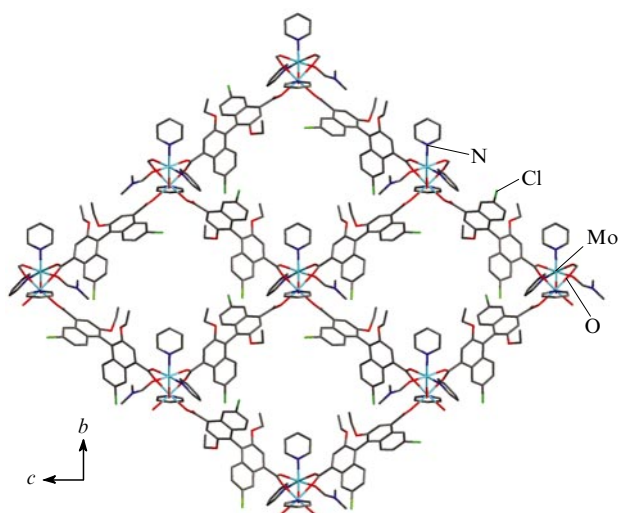


Рис. 5. Фрагмент слоя в структурах соединений **5**.³⁹ «Гостевые» молекулы ДМФА и воды не показаны.

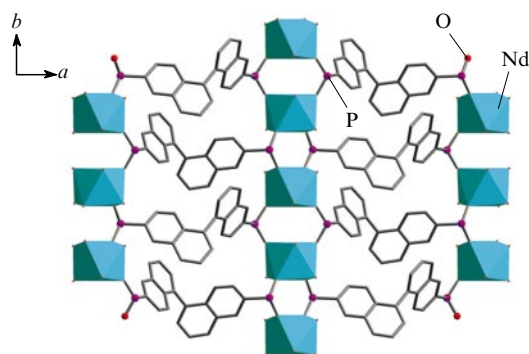


Рис. 6. Строение слоя $[\text{Nd}_2(\text{HL}_3)_2(\text{MeOH})_8]$ в соединении **6** ($\text{Ln} = \text{Nd}$).⁴⁰ Показаны только донорные атомы кислорода метилового спирта, фрагменты краун-эфира для простоты опущены.

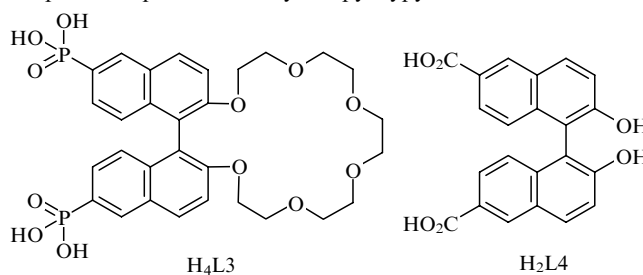
Сообщается³⁸ о получении трех пористых ГХ МОКП на основе лантанидов (Gd, Er, Sm) и оптически чистой 6,6'-дихлор-2,2'-диэтокси-1,1'-бинафтил-4,4'-дикарбоновой кислоты (H_2L_2) общей формулы $[\text{Ln}_2(\text{L}_2)_3(\text{def})_2(\text{py})_2] \cdot 2 \text{DEF} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**4**).⁸

По данным РСА, бинафтильные лиганды связывают катионы металлов с образованием двумерных сеток топологии 6^3 (гексагональные соты). Взаимопроникающие сетки формируют каркас топологии $\{4^9; 6^3\}$, который имеет каналы сечением $3 \times 6 \text{ \AA}$.

При взаимодействии нитратов или перхлоратов переходных металлов с H_2L_2 образуются координационные полимеры **5** с общей формулой $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{L}_2)_2(\text{py})_3(\text{dmf})] \cdot \text{DMF} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x = 2$, $\text{M} = \text{Mn}$; $x = 3$: $\text{M} = \text{Co}$, Ni).³⁹ Анализ данных РСА и РФА показал, что эти соединения изоструктурны и построены из тетрагональных слоев (рис. 5). Слои расположены друг над другом со сдвигом на половину трансляции. Расстояние между ближайшими слоями равно $7.5 \text{ \AA}$. Подобная упаковка приводит к тому, что соединения имеют небольшой объем свободного пространства, который занят

молекулами диметилформаида и воды. Стабильность соединений по отношению к удалению «гостей» авторы не изучали.

В работе⁴⁰ получены слоистые фосфонаты лантанидов $[\text{Ln}_2(\text{HL}_3)_2(\text{MeOH})_8] \cdot \text{H}_4\text{L}_3 \cdot 3 \text{HCl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$, Nd ; **6**) на основе краунсодержащего производного бинафтила. Полимеры **6** изоструктурны и имеют слоистое строение (рис. 6). В межслоевом пространстве расположены «гостевые» молекулы воды и H_4L_3 , а также хлорид-анионы и сольватированные протоны. При удалении «гостей» соединения сохраняют кристаллическую структуру.



Металл-органические координационные полимеры $[\text{Mn}(\text{L}_4)(\text{def})_2(\text{MeOH})] \cdot \text{Lut}$ (**7**), $[\text{Co}(\text{L}_4)(\text{def})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{Lut} \cdot \text{DEF}$ (**8**), $[\text{Cd}(\text{L}_4)(\text{py})_3] \cdot \text{Py} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**9**) и $(\text{Me}_3\text{HN})_2[\text{Cd}_2\text{Cl}_2(\text{L}_4)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**10**) (Lut — лутидин) получены при нагревании ($25-60^\circ\text{C}$) солей соответствующих металлов и 2,2'-дигидрокси-1,1'-бинафтил-6,6'-дикарбоновой кислоты в N,N -диэтилформамиде.⁴¹

Зигзагообразные цепочки в кристаллах соединений **7** и **8** образуют гофрированные слои за счет водородных связей. Слои расположены друг под другом со сдвигом на половину трансляции, расстояние между ними равно $13 \text{ \AA}$. Свободное пространство между слоями занято молекулами «гостей». Каркас $[\text{Cd}(\text{L}_4)(\text{py})_3] \cdot \text{Py} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**9**) образован спиральными цепочками, связанными за счет водородных связей. Соединение **10** построено из цепочек с общей формулой $[\text{Cd}_2\text{Cl}_2(\text{L}_4)_2]$, между которыми образуются водородные связи, связывающие их в каркас (рис. 7). Важной особенностью такой структуры является наличие полостей размером $11 \times 12 \text{ \AA}$. Объем свободного пространства составляет 59%. В каналах находятся катионы Me_3HN^+ и молекулы воды. Соединения **7** и **8** при выдерживании в вакууме при повышенной температуре теряют молекулы «гостей», при этом их каркас разрушается, что подтверждено методом РФА. Напротив, каркасы соединений кадмия **9**, **10** при удалении «гостей» сохраняют кристаллическую структуру.

Соединение состава $[\text{Cu}_2(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{MeOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**11**) получено медленной диффузией N,N -диметиланилина в

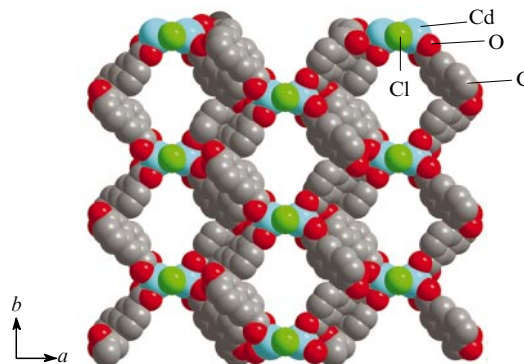


Рис. 7. Строение каркаса $[\text{Cd}_2\text{Cl}_2(\text{L}_4)_2]^{2+}$ в соединении **10**.⁴¹

§Здесь и далее аббревиатура растворителя, молекулы которого координированы металлом, дана соответствующими строчными буквами.

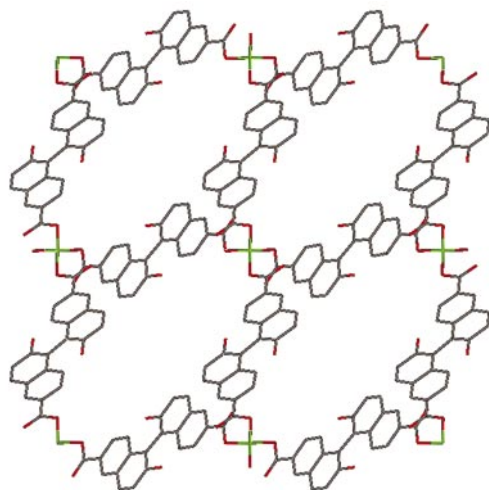
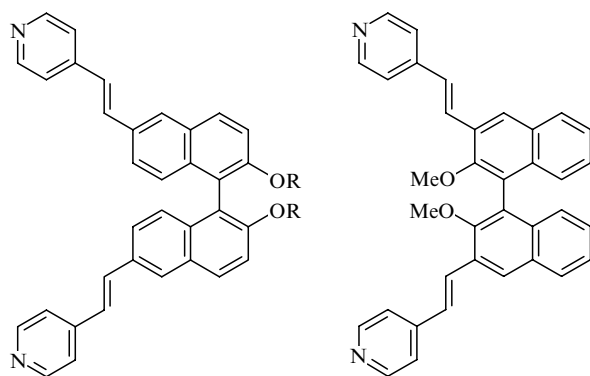


Рис. 8. Фрагмент каркаса $[\text{Zn}(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ в соединении **12**, проекция на плоскость ab .⁴²

раствор нитрата меди и $\text{H}_2\text{L4}$ в смеси воды и метилового спирта при комнатной температуре.⁴² Катионы меди(II) образуют димеры со структурой «китайского фонарика». В кристаллической структуре бинадерные фрагменты $\text{Cu}_2(\text{L4})_4$ связаны через мостиковые бинафтильные лиганды в цепочки, между которыми возникают водородные связи. Между цепочками располагаются «гостевые» молекулы воды и метанола. Объем, доступный для включения «гостей», составляет 49%. Авторы синтезировали также МОКП **12** с формулой $(\text{Et}_2\text{MeHN})_2[\text{Zn}(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{ MeOH} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ нагреванием нитрата цинка, $\text{H}_2\text{L4}$ и N,N -диметиланилина в смеси диэтилформамида и метилового спирта при 50°C. Соединение **12** имеет слоистую структуру. Слои сдвинуты на половину трансляции в плоскости ab (рис. 8). Помимо «гостевых» молекул воды и метанола в межслоевом пространстве находятся катионы Et_2MeHN^+ . Образцы полимеров **11** и **12** при выдерживании в вакууме теряют «гостевые» молекулы растворителя, однако сохраняют свою кристаллическую структуру, что подтверждено методом РФА. При последующей обработке таких образцов парами воды и спирта они сорбируют две молекулы спирта и четыре молекулы воды на 1 формульную единицу.

Авторы работы⁴³ для синтеза ГХ МОКП использовали S -энантиомер 2,2'-диметокси-6,6'-бис[2-(4-пиридил)этинил]-1,1'-бинафтила (**L5**).



$\text{R} = \text{Me}$ (**L5**), Et (**L6**);
 $\text{R}-\text{R} = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4(\text{CH}_2)_2$ (**L7**).

L8

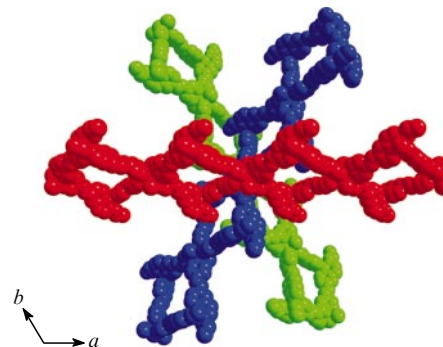


Рис. 9. Фрагмент структуры $[\text{Ni}(\text{L5})_2\text{Cl}_2]$ соединения **13**.⁴³ Цепочки, показанные разным цветом, образуют слои, которые упакованы в соответствии с мотивом ABCABC.

Они описали структуру шести координационных полимеров, в том числе пористых, на основе катионов переходных металлов первого и второго рядов. Монокристаллы всех соединений получены медленной диффузией диэтилового эфира в раствор соли металла и лиганда **L5**. Соединение $[\text{Ni}(\text{L5})_2\text{Cl}_2] \cdot 3 \text{ EtOH} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (**13**) построено из цепочек $[\text{Ni}(\text{L5})_2\text{Cl}_2]$, которые благодаря супрамолекулярным взаимодействиям образуют сначала слои, а затем пористый каркас, стабильный до 250°C (рис. 9). Размер каналов в этом соединении составляет $6 \times 17.5 \text{ \AA}$.

В структуре $[\text{Cu}_2(\text{L5})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{DMF} \cdot 8 \text{ EtOH} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**14**) можно выделить два кристаллографически независимых катиона меди, имеющих различные координационные полиэдры (тетраэдр и октаэдр), и два типа цепочек, которые упакованы в трехмерную структуру благодаря супрамолекулярным взаимодействиям (рис. 10). Поперечное сечение каналов для этого МОКП составляет $16 \times 37 \text{ \AA}$. Пустоты заняты «гостевыми» молекулами растворителя, а также перхлорат-анионами. Свободный объем составляет 52%, а каркас устойчив до 180°C.

Каркасная структура $[\text{Cu}(\text{L5})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{ DMF} \cdot 2 \text{ MeOH} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**15**) образована координационными цепочками. Каркас этого соединения имеет каналы размером $11 \times 15 \text{ \AA}$ и устойчив до 165°C. Свободный объем каркаса после удаления «гостей» составляет 45%. Соединения

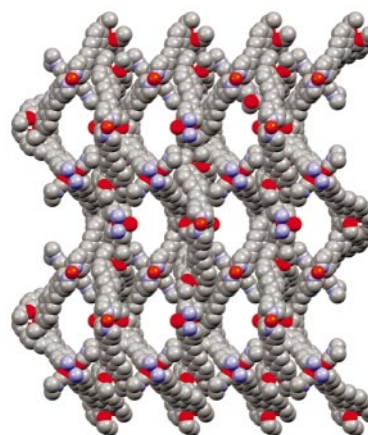


Рис. 10. Каркас $[\text{Cu}_2(\text{L5})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})_2]$ в соединении **14**.⁴³ Показаны только донорные атомы ДМФА и воды.

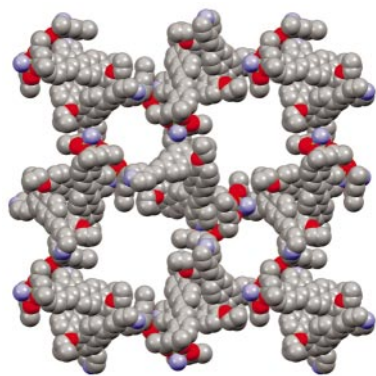


Рис. 11. Каркас $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{L6})]$ в соединении **19**.⁴⁴

$[\text{Cd}(\text{L5})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DMF} \cdot 1.5 \text{ EtOH} \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**16**), $[\text{Co}(\text{L5})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DMF} \cdot 2 \text{ MeCN} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**17**) и $[\text{Mn}(\text{L5})_2(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN} \cdot 2.5 \text{ MeOH} \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**18**) изоструктурны. Они построены из тетрагональных слоев, связанных посредством супрамолекулярных взаимодействий. Каркасы соединений **16–18** имеют каналы диаметром 8 Å и устойчивы примерно до 200°C.

При нагревании раствора $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (асас — ацетилацетонат) с 6,6'-бис[2-(4-пиридил)этилен]-2,2'-диэтокси-1,1'-бинафтилом (L6) и с его краунсодержащим аналогом L7 в смеси $\text{MeCN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ образуются соединения $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{L6})] \cdot 3 \text{ MeCN} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**19**) и $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{L7})] \cdot 2 \text{ MeCN} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**20**) соответственно.⁴⁴ Каркасы соединений **19, 20** стабилизированы благодаря $\pi-\pi$ -взаимодействиям бинафтильных и пиридиновых циклов (рис. 11) и содержат каналы двух типов. Каналы первого типа имеют сечение 17×17 Å и заполнены молекулами воды и ацетонитрила, а второго, размером 7×11 Å, заняты только молекулами воды. Свободный объем в структурах составляет 46 и 40% для соединений **19** и **20** соответственно. Результаты ТГА и РФА показали, что эти соединения сохраняют кристалличность при полном удалении «гостевых» молекул воды и ацетонитрила.

Полимер $[\text{Cd}(\text{L8})(\text{dmf})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{EtOH} \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**21**) получен медленной диффузией диэтилового эфира в раствор нитрата кадмия и S-энантиомера лиганда L8 в смеси ДМФА–*o*- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ –EtOH.⁴⁵ Структура соединения **21** представляет собой зигзагообразные цепочки, упакованные за счет $\pi-\pi$ -взаимодействия бинафтильных колец (рис. 12). В каркасе обнаружены каналы сечением 8×9 Å, а объем свободного пространства составляет 32%. По данным РФА,

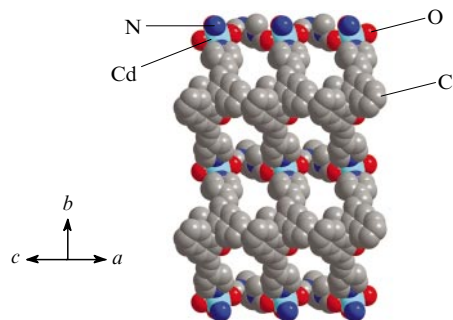


Рис. 12. Каркас $[\text{Cd}(\text{L8})(\text{dmf})_4]^{2+}$ в соединении **21**.⁴⁵ Показаны только донорные атомы кислорода молекул ДМФА.

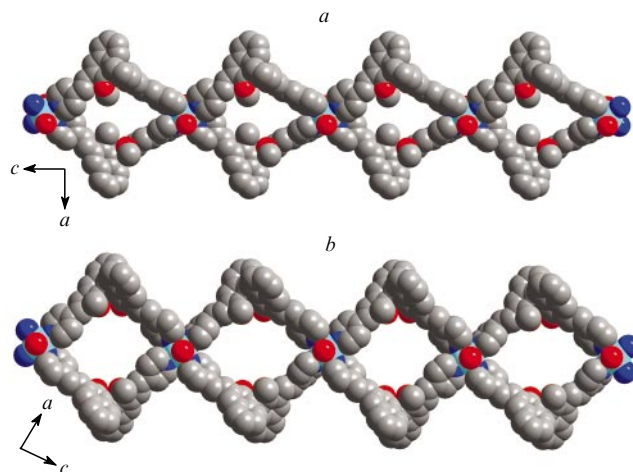


Рис. 13. Цепочки $[\text{Cd}(\text{L8})_2(\text{ClO}_4)_2]$ в соединении **22** (a) и $[\text{Cd}(\text{L8})_2(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ в соединении **23** (b).⁴⁵ Показаны только донорные атомы кислорода перхлорат-анионов.

удаление «гостей» из соединения **21** при нагревании в вакууме приводит к потере им кристаллической структуры.

При нагревании (70°C) раствора перхлората кадмия и лиганда L8 в системе ДМФА–*o*- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ –EtOH образуется координационный полимер $[\text{Cd}(\text{L8})_2(\text{ClO}_4)_2] \cdot 3 \text{ EtOH} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**22**). В аналогичных условиях при добавлении небольшого количества воды в реакционную смесь выделено соединение $[\text{Cd}(\text{L8})_2(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4) \cdot 1.5 (o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4) \cdot 3 \text{ EtOH} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**23**). Оба МОКП имеют пористый каркас, построенный из цепочек (рис. 13). В каркасе соединения **22** можно выделить каналы размером 10×12 Å, а в соединении **23** присутствуют два типа каналов: размерами 8×16 Å (вдоль оси *a*) и 6.5×16.5 Å (в направлении $[110]$). Свободный объем в структурах **22** и **23** составляет 45 и 48% соответственно. Анализ данных РФА показал, что при удалении «гостей» оба соединения теряют кристалличность, что говорит о неустойчивости структуры. Однако при последующей обработке парами этанола кристаллическая структура восстанавливается.

В соединении состава $[\text{Cd}(\text{L8})_2(\text{ClO}_4)_2] \cdot 11 \text{ EtOH} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**24**)⁴⁶ бинафтильные лиганды L7 соединяют ионы кадмия в ленты, которые упакованы благодаря $\pi-\pi$ -взаимодействию с образованием структуры гексагональной топологии (рис. 14). Псевдогексагональные каналы имеют диаметр

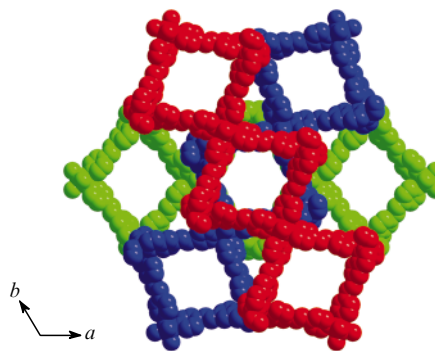
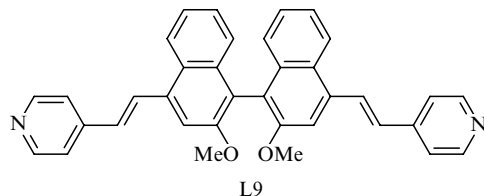


Рис. 14. Каркас $[\text{Cd}(\text{L8})_2(\text{ClO}_4)_2]$ в соединении **24**.⁴⁶ Координационные цепочки, образующие каркас, показаны разным цветом.

17 Å, а свободный объем составляет 54%. Металл-органический каркас соединения **24** сохраняется при удалении «гостей» в вакууме, что подтверждено с помощью сорбции газов.

В статье⁴⁷ описано строение и свойства шести координационных полимеров, полученных на основе *S*-энантиомера лиганда L9.



Их каркасы немного отличаются строением и природой лигандов, дополняющих координационный полиэдр иона металла. Так, в $[\text{Cd}_2(\text{L9})_4(\text{dmf})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{DMF} \cdot 3 \text{ MeCN} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**25**) координационные цепочки образуют слои. Слои упакованы в соответствии с мотивом ABAB и удерживаются прочным π - π -взаимодействием бинафтильных колец, что приводит к образованию каналов сечением 10×10 и 7×8 Å. Объем, доступный для включения «гостей», составляет 40%. В структуре $[\text{Cd}(\text{L9})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{DMF} \cdot 2 \text{ EtOH} \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**26**) можно выделить слоистые фрагменты (рис. 15). Слои упакованы по закону ABAB и заметно

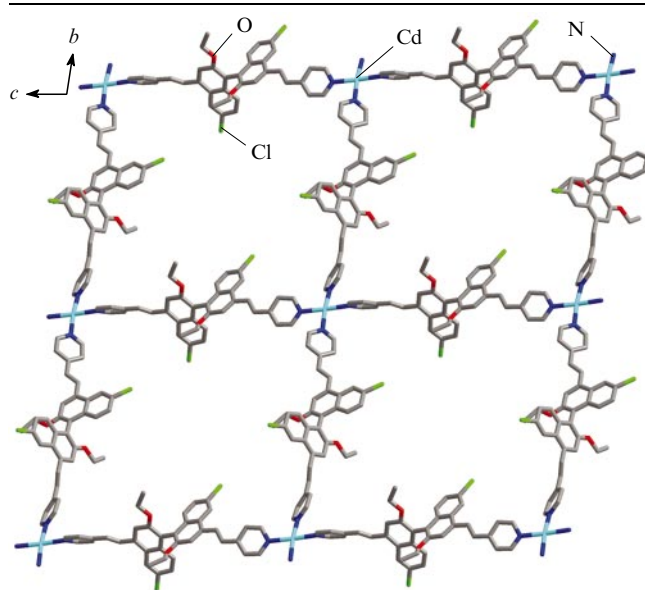


Рис. 15. Фрагмент структуры $[\text{Cd}(\text{L9})_2(\text{NO}_3)_2]$ соединения **26**.⁴⁷

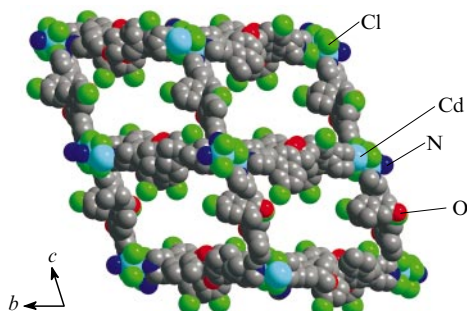
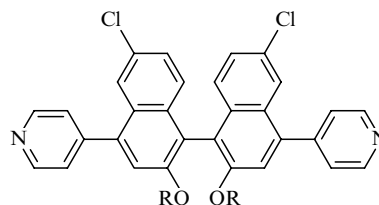


Рис. 16. Каркас $[\text{Cd}_3\text{Cl}_6(\text{L10})_3]$ в соединении **28**.⁴⁸

сдвинуты относительно друг друга в плоскости *ab*, что приводит к образованию каналов сечением 11×16.5 Å. Объем, доступный для включения «гостей», составляет 30%. Соединение $[\text{Ni}(\text{L9})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{DMF} \cdot 4 \text{ EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**27**) структурно рассмотренному выше производному кадмия **26**, имеет каналы сечением 12×16.5 Å и 35% свободного объема.

Координационный полимер $[\text{Cd}_3\text{Cl}_6(\text{L10})_3] \cdot 4 \text{ DMF} \cdot 6 \text{ MeOH} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**28**) получен медленной диффузией диэтилового эфира в раствор (*R*)-2,2'-дигидрокси-4,4'-бис(4-пиридил)-6,6'-дихлор-1,1'-бинафтила (L10) и CdCl_2 в смеси $\text{MeOH} - \text{DMF}$.⁴⁸



$\text{R} = \text{H}$ (L10), Et (L11).

По данным PCA, в структуре этого полимера можно выделить цепочечные фрагменты $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Cl})_2]$, которые через мостиковый лиганд L10 соединены в каркас (рис. 16). Каналы каркаса сечением 16×18 Å содержат «гостевые» молекулы растворителя. Свободный объем составляет ~54%. Исходя из данных РФА и сорбции газов, авторами сделан вывод о том, что каркас МОКП устойчив к удалению «гостей».

Соединение $[\text{Cd}(\text{L11})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ DMF} \cdot 3 \text{ EtOH} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (L11 — (*R*)-4,4'-бис(4-пиридил)-6,6'-дихлор-2,2'-диэтокси-1,1'-бинафтил) (**29**) имеет сложную трехмерную структуру, образованную тремя взаимопроникающими сетками.⁴⁹ Несмотря на значительную степень взаимопроникновения, в его структуре содержатся два типа объемных полостей — сечением 20×39 и 20×20 Å. При нагревании до 160°C соединение **29** сохраняет свою структуру. Для подтверждения этого факта были изучены его порошковые дифрактограммы и сорбция на нем CO_2 .

В работе⁵⁰ получено два пористых ГХ МОКП на основе производного бинафтила L11. В структуре $[\text{Cd}_3(\text{L11})_4(\text{NO}_3)_6] \cdot 7 \text{ MeOH} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**30**) отчетливо выделяются две структурообразующие единицы — слоистый фрагмент, образованный катионами кадмия и бинафтильным лигандом, и цепочечный фрагмент. Слои и цепочки связаны через мостиковые нитрат-анионы в каркас с открытой архитектурой. Каналы сечением 13.5×13.5 Å заполнены молекулами «гостей». Свободный

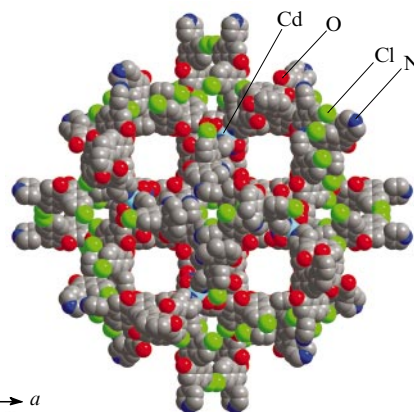
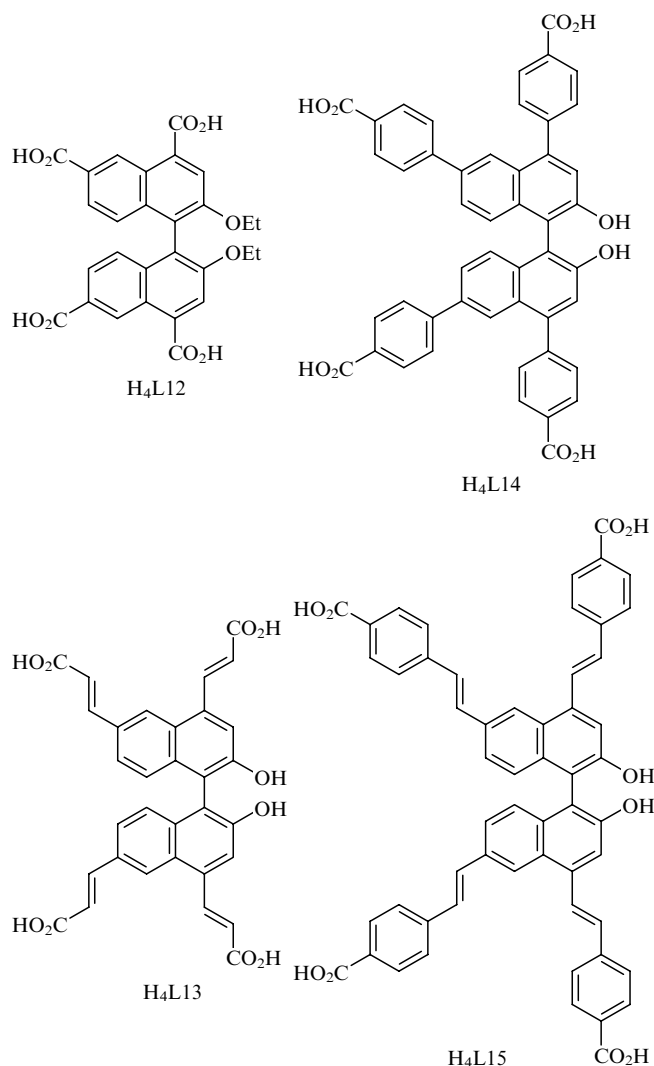


Рис. 17. Каркас $[\text{Cd}(\text{L11})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ в соединении **31**.⁵⁰



объем, доступный для их включения, составляет 53%. Каркас $[\text{Cd}(\text{L11})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{DMF} \cdot 4 \text{ MeOH} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**31**) образован двумя взаимопроникающими двумерными сетками, что приводит к формированию довольно больших полостей (рис. 17). Сечение каналов в этом каркасе составляет $12 \times 15 \text{ \AA}$, свободный объем равен 59%. Такие соединения сохраняют кристаллическую структуру в отсутствие «гостевых» молекул и проявляют заметную газовую сорбцию.

Получен ряд гомохиральных пористых металл-органических координационных полимеров меди на основе 2,2'-диэтокси-1,1'-бинафтил-4,4',6,6'-тетракарбоновой кислоты ($\text{H}_4\text{L12}$).^{51, 52}

Соединения $[\text{Cu}_2((R)\text{-L12})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 12 \text{ DEF} \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ (**32**) и *rac*- $[\text{Cu}_2(\text{L12})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8 \text{ DMF} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (**33**) имеют сложную трехмерную структуру и уникальную топологию $\{4^3; 6^2; 8\}$ (рис. 18). Следует отметить, что эти каркасы относятся друг другу не только как *R*-энантиомер и рацемат, но также являются катенационными изомерами, т.е. каркас соединения **33** состоит из двух взаимопроникающих сеток — $[\text{Cu}_2((R)\text{-L12})(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{Cu}_2((S)\text{-L12})(\text{H}_2\text{O})_2]$. Методом компьютерного моделирования показано, что взаимопроникновение каркасов одной хиральности невозможно геометрически. Это первый пример контроля взаимопроникновения каркаса за счет пространственной конфигурации лиганда. Соединение **32** имеет чрезвычайно большой объем, потенциально доступный для включения «гостей», — 85%. Поперечное сечение каналов в этом соединении составляет

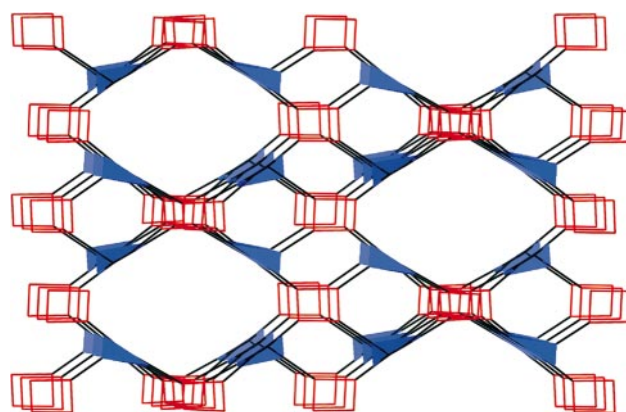


Рис. 18. Упрощенное представление каркаса $[\text{Cu}_2((R)\text{-L12})(\text{H}_2\text{O})_2]$ в соединениях **32**, **33**.^{51, 52}

$32 \times 15 \text{ \AA}$. В рацемате **33** каналы несколько меньше вследствие взаимопроникновения — $14 \times 14 \text{ \AA}$. Изучена стабильность каркасов **32**, **33** к удалению молекул «гостей». Высушенные образцы, однако, имеют гораздо меньшую удельную поверхность, чем рассчитано из структурных данных, что свидетельствует о частичном разрушении металл-органического каркаса.

Реакция нитрата меди(II) и оптически чистого лиганда $\text{H}_4\text{L12}$ в смеси ДМФА и воды с добавлением избытка аммиака приводит к образованию МОКП с необычной структурой — $[\text{Cu}_2((R)\text{-L12})(\text{dmf})_2][\text{Cu}((R)\text{-H}_2\text{L12})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 13 \text{ DMF} \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (**34**).⁵² Каркас этого соединения можно описать как трехмерную сетку $[\text{Cu}_2((R)\text{-L12})(\text{dmf})_2]$ топологии $\{4^3; 6^2; 8\}$ (как в $[\text{Cu}_2((R)\text{-L12})(\text{H}_2\text{O})_2]$), пронизанную слоями $[\text{Cu}((R)\text{-H}_2\text{L12})(\text{H}_2\text{O})]$. В структуре **34** имеется два типа пересекающихся каналов диаметром 11 и $6 \text{ \AA}$, а свободный объем составляет 59%. Аналогичная реакция с рацемическим лигандом $\text{H}_4\text{L12}$ приводит к соединению $[\text{Cu}_2((R)\text{-L12})(\text{dmf})_2][\text{Cu}_2((S)\text{-L12})(\text{dmf})(\mu\text{-H}_2\text{O})_{0.5}] \cdot 14 \text{ DMF} \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ (**35**),

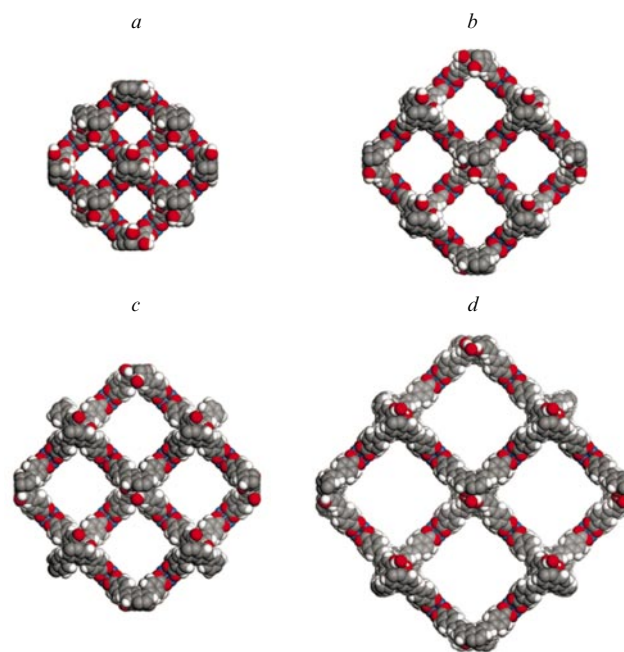


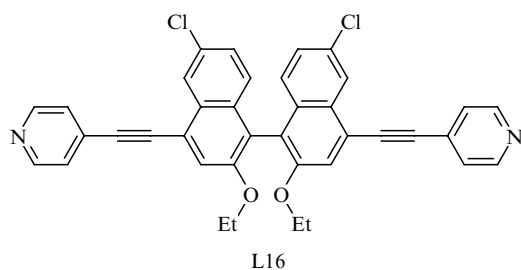
Рис. 19. Сравнение каркасов $[\text{Cu}_2((R)\text{-L})(\text{solv})_2]$ в соединениях **34** (a), **36** (b), **37** (c), **38** (d).^{52, 53}

которое также обладает трехмерной структурой. В ней имеются каналы диаметром 12 и 6 Å, а свободный объем равен 58%. Из данных по сорбции азота можно заключить, что структуры **34**, **35** сохраняются при удалении «гостевых» молекул растворителей, что может быть обусловлено взаимопроникиванием каркасов (рис. 19, *a*).

В работе⁵³ описано семейство мезопористых изоретикулярных ГХ МОКП **36–38** с общей формулой $[\text{Cu}_2((R)\text{-L}) \cdot (\text{solv})_2] \cdot x\text{G}$, где $\text{L} = (R)\text{-(L13)}^{4-}$ (**36**), $(R)\text{-(L14)}^{4-}$ (**37**) и $(R)\text{-(L15)}^{4-}$ (**38**); *solv* — растворитель; *G* — гостевые молекулы ДМФА и/или воды.

Каркасы соединений **36–38** изоретикулярны по отношению к каркасу $[\text{Cu}_2((R)\text{-L12})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (см. рис. 19, *b–d*). Величина свободного объема в этих соединениях достигает 92%, а максимальное значение поперечного сечения канала составляет 32 Å. Однако из-за большой величины свободного пространства пустые каркасы неустойчивы. Тем не менее такие размеры полостей позволяют легко обменивать «гостевые» молекулы ДМФА на другие субстраты.

Два пористых ГХ МОКП — $[\text{Cu}_3(\text{L16})_4(\text{dmf})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_5 \cdot 10 \text{DMF} \cdot 10 \text{EtOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (**39**) и $[\text{Cu}_3(\text{L16})_5 \cdot (\text{dmf})_8] \cdot (\text{ClO}_4)_6 \cdot 6 \text{DMF} \cdot 8 \text{EtOH} \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**40**) — получены на основе бинафтильного лиганда L16, содержащего пиридиновые циклы.⁵⁴



Каркас соединения **39** имеет сложную трехмерную структуру, построенную из взаимопроникающих слоев (рис. 20), тем не менее в ней 52% объема доступно для включения «гостей». Соединение **40** образуется из тех же реагентов при другой температуре и имеет слоистое строение. Слои расположены друг над другом; расстояние между слоями составляет ~8 Å, при этом образуются каналные пустоты сечением 14 × 21 Å. Каналы заняты «гостевыми» молекулами растворителя, перхлорат-анионами, а также цепочечным координационным полимером $[\text{CuL16}]$. Доля свободного пространства, доступного для включения, составляет 50%

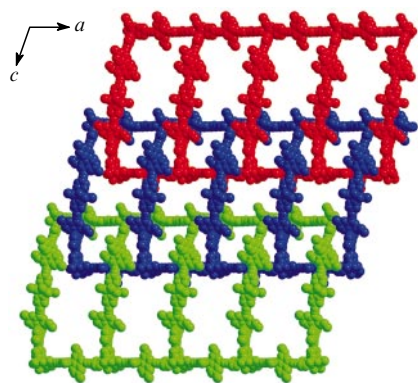
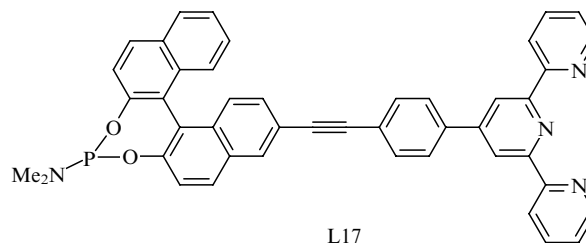


Рис. 20. Взаимоникновение сеток $[\text{Cu}_3(\text{L16})_4(\text{dmf})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_5^+$ в соединении **39**.⁵⁴

(с учетом цепочек $[\text{CuL16}]$). Исследование устойчивости данной структуры не проводилось.

Лиганд L17, полученный в результате сочетания 4'-(4-бромфенил)-2,2':6,2''-терпиридина и (*S*)-6-этил-1,1'-бинафтил-2,2'-диола с последующей обработкой гексаметилфосфотриамидом,



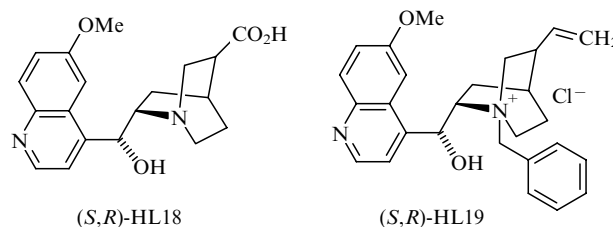
при добавлении солей железа(II) и родия(I) образует аморфный фиолетовый осадок, который нерастворим в органических растворителях.⁵⁵ Было предположено, что полученный гетерометаллический полимер имеет цепочечное строение за счет того, что катионы железа координированы атомами азота двух фрагментов терпиридина, а ион родия координирован двумя атомами фосфора. Несмотря на то что структура полученного МОКП неизвестна, обнаружено, что он обладает интересными каталитическими свойствами (см. раздел III).

Таким образом, в литературе имеется достаточно примеров использования производных 1,1'-бинафтила, содержащих функциональные заместители (карбоксильные, фосфоновые, пиридиновые и др.) для получения пористых ГХ МОКП. Большинство из этих соединений имеют стабильный каркас, т.е. при нагревании теряют «гостевые» молекулы растворителей, сохраняя кристаллическую структуру. Объем свободного пространства в таких соединениях достигает 92%! Однако рассмотренный выше подход не всегда приводит к пористым продуктам. Так, в работах^{37, 56–63} описан синтез непористых ГХ МОКП на основе производных 1,1'-бинафтила.

6. Координационные полимеры на основе производных хинина

В литературе имеется несколько работ, посвященных синтезу ГХ МОКП с участием производных хинина.^{64–69} Однако большинство полученных соединений являются солями или имеют непористую структуру, поэтому в основном исследуются нелинейные оптические и/или ферроэлектрические свойства таких соединений.

Следует отметить статью⁶⁴, в которой описан синтез соединения **41** на основе производного хинина HL18.

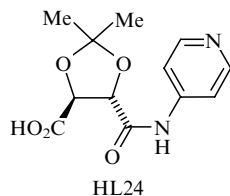


В гидротермальных условиях гидроксид кадмия и HL18 образуют ГХ МОКП состава $[\text{Cd}(\text{L18})_2]$ (**41**). Структура полимера **41** включает искаженный алмазоподобный каркас.

В работе⁶⁵ описан синтез слоистого МОКП **42** из соли хинина HL19 и меди(I). Соединение $[\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{L19})_2] \cdot \text{EtOH}$ (**42**)

г. Координационные полимеры с другими хиральными лигандами

Монокристаллы соединения $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{Zn}_3(\mu_3\text{-O})(\text{L24})_6] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (**46**) получены при взаимодействии нитрата цинка и производного винной кислоты HL24 в водно-спиртовом растворе.⁸⁰



В структуре МОКП **46** можно выделить фрагменты $[\text{Zn}_3(\mu_3\text{-O})(\text{L24})_6]$, состоящие из трех катионов цинка, соединенных карбоксильными группами лиганда, а так же μ_3 -атомом кислорода. Эти трехъядерные фрагменты образуют слои (рис. 22), расстояние между которыми 15.5 Å. Слои расположены так, что формируются гексагональные каналы диаметром 13.5 Å. Объем, доступный для включения «гостей», составляет 47%. При полном удалении «гостей» в вакууме соединение теряет кристалличность, но при обработке водой кристаллическая структура восстанавливается.

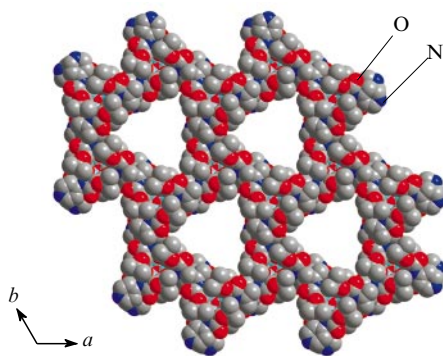


Рис. 22. Фрагмент слоя $[\text{Zn}_3(\mu_3\text{-O})(\text{L24})_6]^{2-}$ в соединении **46**.⁸⁰

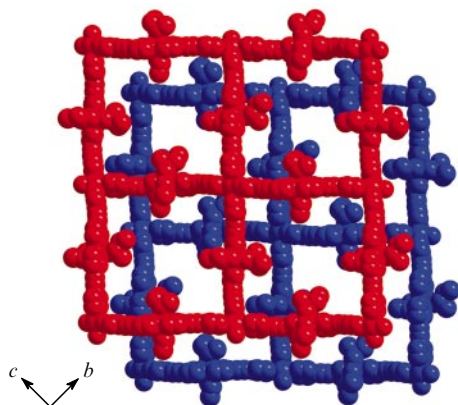
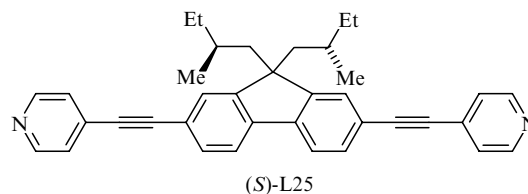


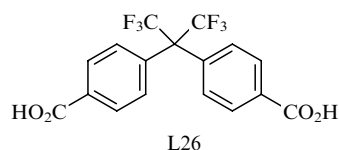
Рис. 23. Упаковка слоев в каркасе $[\text{Cu}(\text{L25})_2(\text{NO}_3)_2]$ соединения **47**.⁸¹

Раствор нитрата меди(II) в этаноле медленно насливали на раствор лиганда L25 (L25 — 9,9-бис[(*S*)-2-метилбутил]-2,7-бис(4-пиридилэтинил)флуорен)



в дихлорметане; через два дня на границе раздела фаз образовались кристаллы $[\text{Cu}(\text{L25})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2 \text{EtOH}$ (**47**).⁸¹ Этот МОКП имеет слоистую структуру с трехслойной упаковкой (рис. 23). В структуре имеются каналы сечением $8 \times 8 \text{ Å}$, а объем, доступный для включения «гостей», составляет около 12%.

Авторы работы⁸² использовали в качестве лиганда 4,4'-(гексафторпропан-2,2-диил)бис(бензойную кислоту) ($\text{H}_2\text{L26}$).



В структуре полимера $[\text{Zn}(\text{L26})]$ (**48**) можно выделить трехъядерный цинковый фрагмент. Соединение **48** имеет пористую структуру. В его каркасе обнаружено два типа каналов: квадратные каналы размером $8 \times 8 \text{ Å}$ и гексагональные диаметром 10 Å. Внутренняя поверхность каналов «декорирована» CF_3 -группами. Соединение **48** характеризуется необычайно высокой термической стабильностью и устойчиво до 430°C. Хотя сам лиганд L26 нехиральный, в процессе реакции происходит спонтанное разделение, и образуются кристаллы одинаковой хиральности.

Структура соединения $[\text{Ag}_4(\text{L27})_3(\text{NO}_3)_4] \cdot 10 \text{MeOH}$ (**49**) имеет уникальную топологию и состоит из трех взаимопроникающих сеток (рис. 24).⁸³

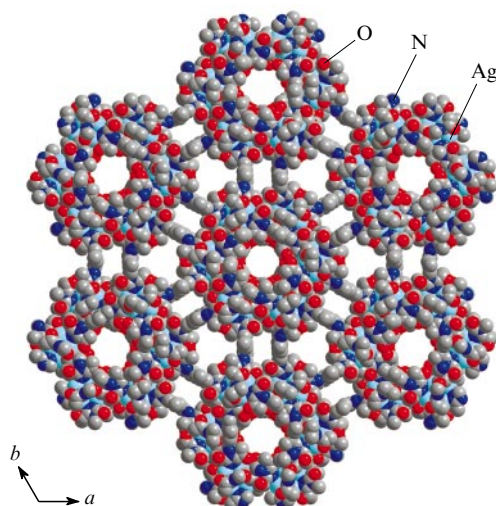
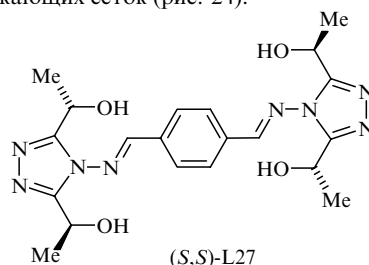
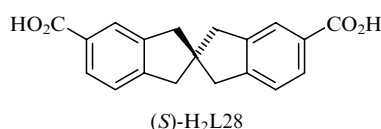


Рис. 24. Фрагмент слоя в $[\text{Ag}_4(\text{L27})_3(\text{NO}_3)_4]$ в соединении **49**.⁸³

Каркас пронизывают каналы диаметром 8 Å. Важно отметить, что внутри каналы «декорированы» ОН-группами и, значит, имеют гидрофильную поверхность. Каркас устойчив к удалению «гостевых» молекул растворителя (10 молекул метанола на одну формульную единицу), полимер сохраняет кристаллическую структуру до 125°C. Соединение **49** проявляет сорбционные свойства по отношению к ряду ароматических соединений.

При взаимодействии (*S*)-2,2'-спиродиндан-5,5'-дикарбоновой кислоты ($\text{H}_2\text{L28}$) с нитратом цинка получен $[\text{Zn}_4\text{O}((\text{S})\text{-L28})_3] \cdot 10 \text{ DMF} \cdot 3.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**50**).⁸⁴



Это соединение состоит из фрагментов Zn_4O , координированных карбоксилатными группами хирального лиганда. Два взаимопроникающих каркаса образуют каналы размером 8 × 14 Å, при этом объем, доступный для включения молекул «гостей», составляет 63%.

Как видно, гомохиральные координационные полимеры на основе оптически активных органических лигандов различной природы (производных бинафтила, хинина, сальных комплексов и др.) могут обладать стабильной пористой структурой и проявлять сорбционные свойства по отношению к различным субстратам. Основной проблемой их синтеза является малая доступность оптически чистых стерически жестких политопных мостиковых лигандов.

2. Использование хирального темплата

Для синтеза пористых ГХ МОКП используют также нехиральные реагенты, а хиральность возникает за счет добавления оптически активного темплата. При этом энантиомерно чистый темплат не участвует напрямую в образовании металл-органического каркаса, но выступает в роли индуктора хиральности, предотвращая образование оптического антипода (рис. 25). На наш взгляд, синтез с хиральным темплатом является перспективным способом получения пористых ГХ МОКП. Однако к настоящему времени в литературе имеется лишь несколько примеров использования данного подхода.

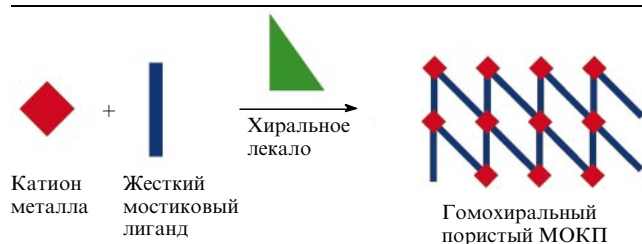


Рис. 25. Схема синтеза с использованием хирального темплата.

В работах^{85,86} описан синтез пористых ГХ МОКП на основе пропан-1,2-диола (1,2-Prd), а также исследована энантиоселективная сорбция веществ на полученных соединениях. Координационные полимеры $[\text{M}_3(\text{btc})_2(3\text{-pic})_6 \cdot (1,2\text{-prd})_3] \cdot 9 (1,2\text{-Prd}) \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ (**51**), $[\text{M}_3(\text{btc})_2(\text{py})_6(1,2\text{-prd})_3] \cdot 9 (1,2\text{-Prd}) \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ (**52**) ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) образуются при диффузии паров 3-пиколина (Pic) или пиридина в раствор нитрата соответствующего металла и тримезиновой (H_3btc) кислоты

в пропан-1,2-диоле. При использовании в синтезе различных оптических изомеров (*R* или *S*) пропан-1,2-диола можно выделить *R*- или *S*-форму координационных полимеров **51**, **52**. Для проверки оптической чистоты всей фазы авторы провели пять рентгеноструктурных экспериментов на случайно отобранных монокристаллах, которые оказались одинаковой хиральности. В структуре каркасов этих соединений присутствуют каналы сечением $8.5 \times 10.5 \text{ Å}$, что подтверждено сорбционными экспериментами. При удалении «гостей» каркасы полимеров **52** на основе пиридина неустойчивы и разрушаются, в то время как каркасы соединений **51** на основе пиколина сохраняют свою структуру, свободный объем в них составляет ~47%.

3. Использование хиральных полифункциональных лигандов

При взаимодействии катионов металлов с хиральными полифункциональными лигандами последние могут координироваться одновременно к нескольким катионам, формируя полиядерные металлокомплексы. Подобные сложные полиядерные образования могут выступать в роли вторичных «строительных блоков» и формировать металл-органический каркас (рис. 26). Основным достоинством этого

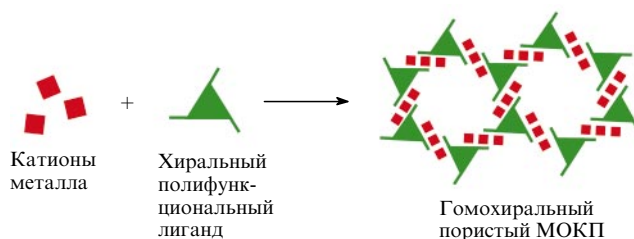
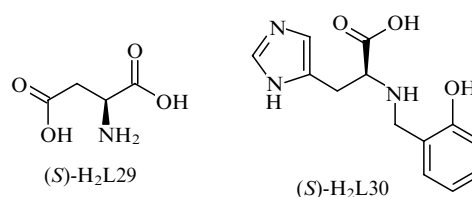


Рис. 26. Схема синтеза с использованием хирального полифункционального мостикового лиганда.

подхода является то, что в качестве лигандов можно использовать природные, как правило легкодоступные, оптически чистые реагенты, такие как аминокислоты, гидроксикислоты, поликарбоновые кислоты и т.п. Однако отсутствие стерической жесткости и большие возможности координирования этих лигандов делают практически невозможным предсказание структуры образующегося полимера. В частности, данный метод совершенно не гарантирует того, что конечный координационный полимер будет пористым.

а. Гомохиральные пористые координационные полимеры на основе аминокислот и их производных

В работах^{87,88} описан синтез ГХ МОКП с использованием (*S*)-аспарагиновой кислоты. В гидротермальных условиях реакция хлорида никеля, (*S*)-аспарагиновой кислоты ((*S*)-H₂L29) и различного количества триэтиламина приводит к образованию соединения $[\text{Ni}_2\text{O}((\text{S})\text{-L29})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**53**) или $[\text{Ni}_{2.5}(\text{OH})((\text{S})\text{-L29})_2] \cdot 6.55 \text{ H}_2\text{O}$ (**54**).



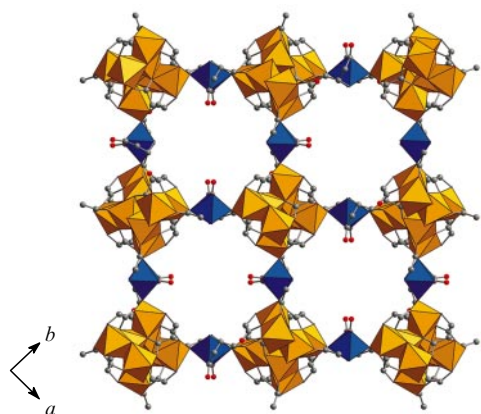
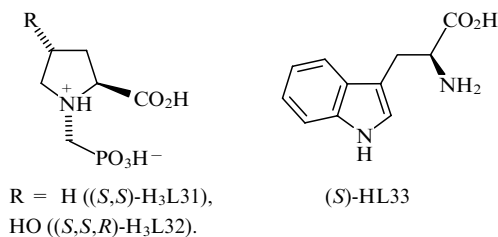


Рис. 27. Строение каркаса $[\text{Ni}_{2.5}(\text{OH})((S)\text{-L29})_2]$ в соединении **54**.⁸⁸

В структуре соединений **53** и **54** можно выделить трехъядерные никелевые фрагменты $[\text{Ni}_3\text{O}_{10}\text{N}(\text{H}_2\text{O})_3]$, которые формируют цепочки. В соединении **54** эти цепочки связаны в каркас при помощи октаэдрического комплекса $[\text{Ni}((S)\text{-L29})_2]^{2-}$ (рис. 27). Вакуумированные образцы проявляют сорбционные свойства, однако сорбированный объем несколько меньше рассчитанного, что указывает на частичное разрушение каркаса при удалении молекул «гостей». Аналогичные комплексы получены и при использовании лиганда $(S)\text{-H}_2\text{L30}$.

Описан⁸⁹ ряд пористых ГХ МОКП на основе лантанидов и $(S)\text{-N}$ -фосфометилпролина ($\text{H}_2\text{L31}$) с общей формулой $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L31})_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**), где $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Eu}, \text{Gd}$.



Соединения **55** изоструктурны и имеют каркасное строение (рис. 28). В их каркасах имеется немного пространства, доступного для включения «гостей». При полном удалении «гостевых» молекулы воды каркас сохраняется, что подтверждено данными по сорбции азота.

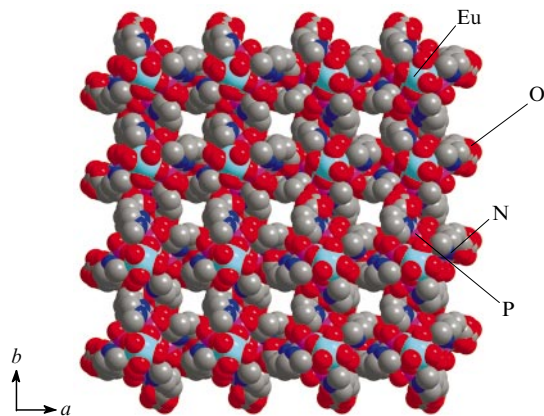


Рис. 28. Строение каркаса $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L31})_3]$ в соединениях **55**.⁸⁹

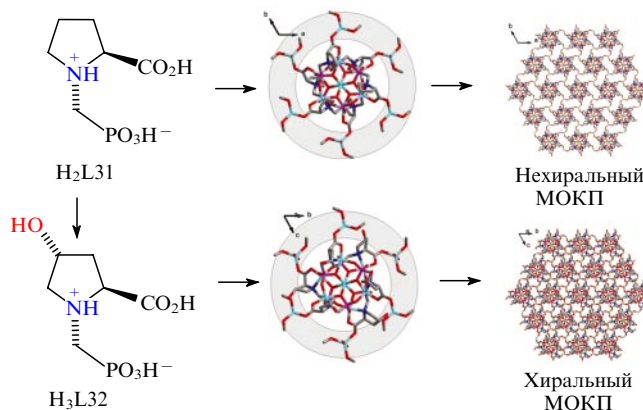
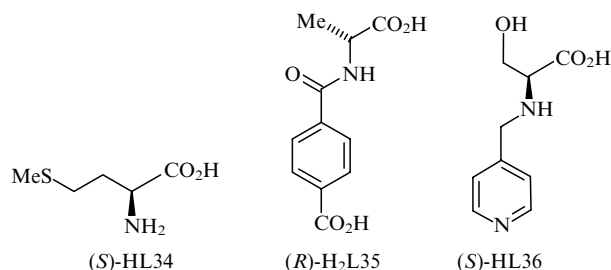


Рис. 29. Схема синтеза $[\text{Zn}_9(\text{L31})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 13.5 \text{H}_2\text{O}$ (**56**) и $[\text{Zn}_9(\text{L32})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{EtOH} \cdot 8.5 \text{H}_2\text{O}$ (**57**).⁹⁰

В работе⁹⁰ авторы использовали $\text{H}_2\text{L31}$ и 4-гидрокси- N -фосфометилпролин ($\text{H}_3\text{L32}$) для получения МОКП $[\text{Zn}_9(\text{L31})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 13.5 \text{H}_2\text{O}$ (**56**) и $[\text{Zn}_9(\text{L32})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{EtOH} \cdot 8.5 \text{H}_2\text{O}$ (**57**) (рис. 29). Лиганд L31 в структуре **56** координирует катионы цинка при помощи атомов азота и кислорода. Структура этого МОКП состоит из «строительных блоков» состава $[\text{Zn}_7(\text{L31})_6][\text{Zn}_6(\text{H}_2\text{O})_6]$, в которых можно выделить три типа катионов цинка с разными координационными числами (КЧ) — 6, 5 и 4. Соединение **56** нехиральное, очевидно, вследствие рацемизации лиганда в условиях синтеза. При получении МОКП **57** использовали модифицированный N -фосфометилпролин ($\text{H}_3\text{L32}$), чтобы ввести в каркас дополнительные хиральные центры. Соединение **57** кристаллизуется в хиральной пространственной группе и в целом имеет похожее строение. В обеих структурах можно выделить каналы сечением $4 \times 5 \text{ \AA}$.

На основе (S) -триптофана (HL33) получены ГХ МОКП состава $[\text{Co}_2((S)\text{-L33})_2(\text{py})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{Py}$ (**58**) и $[\text{Ni}((S)\text{-L33})_3](\text{py})_3\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**59**).⁹¹ Координационное окружение металлов в этих соединениях идентично, структуры «строительных блоков» и цепочечных спиралей похожи, однако каркасы различаются упаковкой спиралей. Соединение **58** содержит каналы с поперечными сечениями 5×8 и $2 \times 3 \text{ \AA}$, а соединение **59** — каналы с сечениями 6×8 и $3 \times 3 \text{ \AA}$, которые заняты молекулами пиридина и воды, а также перхлорат-анионами.

Описаны⁹² метод синтеза, структура и стабильность гетерометаллического пористого ГХ МОКП на основе метионина (HL34) — $[\text{Ag}_3\text{Cu}^{\text{II}}((S)\text{-L34})_6(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (**60**).



В этом соединении метионин координирован карбоксильными группами к атому меди, а атомами серы — к атому серебра. В структуре **60** можно выделить три кристаллографически независимых атома меди, два из которых имеют тригонально-бипирамидальное окружение, а один — октаэдрическое. Катионы серебра имеют тетраэдрическое координационное окружение и связаны в тримеры μ_2 -ато-

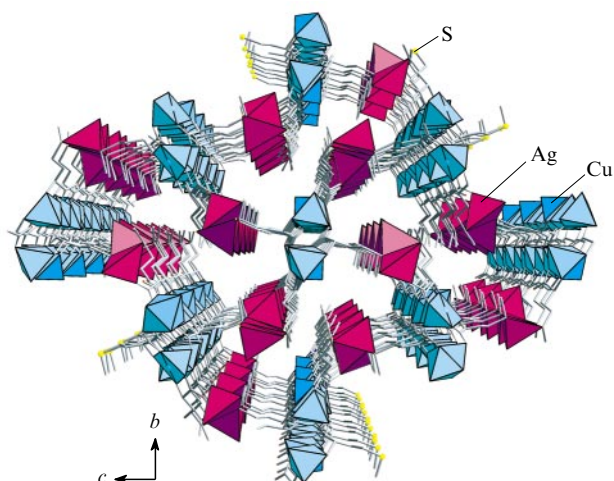


Рис. 30. Каркас $[Ag_3Cu_3((S)\text{-}L34)_6(NO_3)_3(H_2O)_3]$ в соединении **60**.⁹²

мами серы. Координационную сферу иона серебра дополняют молекулы воды. Атом меди образует с метионином цепочные спирали, которые связаны через серебросодержащие «строительные блоки» в каркас с канальной пористой структурой (рис. 30). Размер поперечного сечения каналов составляет $12 \times 22 \text{ \AA}$. В пустотах находятся нитрат-анионы и молекулы воды, которые образуют систему прочных водородных связей. Теоретически возможно мягко удалить координированные к атому серебра молекулы воды для получения каталитически активных центров внутри каркаса. Однако исследования термической стабильности показали, что соединение **60** теряет кристаллическую структуру уже при 50°C , тогда как полное удаление молекул воды происходит при 200°C . Следует отметить, что при обработке аморфного образца водой кристаллическая структура восстанавливается, причем такая процедура может быть повторена несколько раз.

При использовании производного аланина H_2L35 получены координационные полимеры на основе цинка $[Zn_2(L35)_2(H_2O)_6]$, **61** и кадмия $[Cd_8(L35)_8(H_2O)_{20}] \cdot 15 H_2O$, **62**.⁹³ Соединение цинка **61** непористое и состоит из координационных цепочек, связанных в спирали за счет водородных связей и π - π -взаимодействий (рис. 31). Соединение кадмия **62** представляет собой четыре взаимопроникающих каркаса,

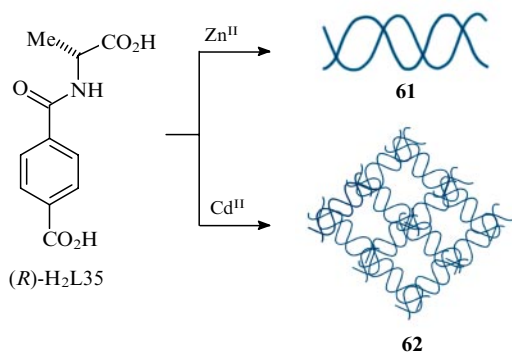


Рис. 31. Синтез и схематическое изображение структуры $[Zn_2(L35)_2(H_2O)_6]$ (**61**) и $[Cd_8(L35)_8(H_2O)_{20}] \cdot 15 H_2O$ (**62**).⁹³

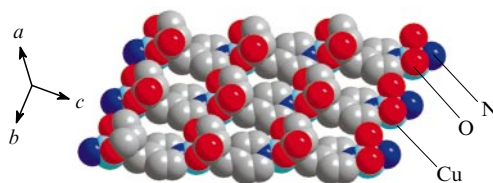


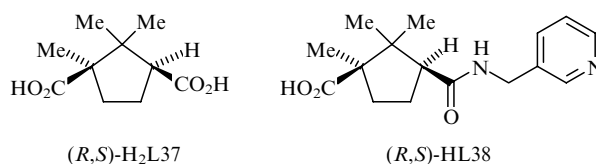
Рис. 32. Каркас $[Cu_2(L36)Cl_2]$ в соединении **63**.⁹⁴ Атомы хлора не показаны.

построенных из двойных спиралей, которые соединены таким образом, что конечная структура пористая и имеет топологию алмаза.

Металл-органический полимер $[Cu_2(L36)Cl_2] \cdot H_2O$ (**63**) на основе производного (*S*)-серина HL36 обладает трехмерной пористой структурой, построенной из цепочек (рис. 32) с поперечным сечением каналов $5 \times 3 \text{ \AA}$. Каркас устойчив до 190°C , что подтверждено данными метода рентгеновской дифракции на порошке.⁹⁴ Важной особенностью соединения **63** является то, что оно проявляет каталитические свойства в реакции 1,2-присоединения с участием α,β -ненасыщенных кетонов (см. раздел III).

6. Гомохиральные пористые координационные полимеры на основе камфорной кислоты и ее производных

Пористый ГХ МОКП на основе магния и (*R,S*)-камфорной кислоты (H_2L37) — соединение $[Mg_2(HL37)_3(H_2O)_3](NO_3) \cdot MeCN$ (**64**) — имеет сложное строение.⁹⁵



В структуре можно выделить «строительный блок» $[Mg_2(HL37)_3]$, по форме похожий на трехлопастное гребное колесо. Оставшиеся координационные места у одного катиона магния заняты атомами кислорода карбоксильных групп камфорной кислоты, а у другого — молекулами воды. Данный комплекс в каркасе $[Mg_{12}(HL37)_{12}(H_2O)_{12}]$ (рис. 33) образует искаженный куб с вписанным тетраэдром. Восемь

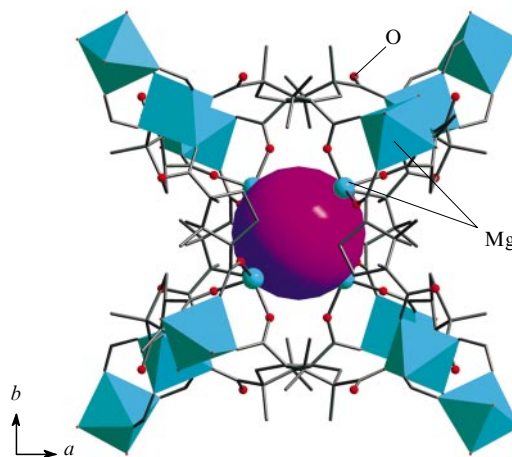


Рис. 33. Фрагмент структуры соединения **64**.⁹⁵

катионов магния находятся в вершинах искаженного куба со стороной 10 Å, а внутри каждого куба имеется тетраэдр из гидратированных катионов магния. Соединение **64** теряет кристаллическую структуру при нагревании в вакууме.

В работе⁹⁶ представлены синтез и структура двух МОКП на основе уранил-катиона и (*R,S*)-камфорной кислоты — $[\text{UO}_2(\text{L37})_2(\text{py})_2] \cdot \text{Py}$ (**65**) и $[\text{UO}_2(\text{L37})_2\text{MeOH}] \cdot \text{MeOH}$ (**66**). В соединении **65** камфорат-анион образует с уранил-катионом хиральные цепочки. Координационное окружение атома урана дополнено до квадратной антипризмы двумя атомами кислорода и азота. Цепочки связаны в слои посредством ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Между слоями находятся «гостевые» молекулы пиридина. В структуре **66** уранил-катионы через карбоксильные группы камфорной кислоты связаны в биядерный фрагмент. Координационное окружение атома урана дополняют атомы кислорода, принадлежащие карбоксильной группе камфорат-аниона, координированного по мостиковому типу, а также атом кислорода метанола. Таким образом, КЧ урана во второй структуре равно 7. Исследования стабильности и сорбционных свойств этих соединений не проводили.

Описаны⁹⁷ структура, синтез и нелинейные оптические свойства МОКП $[\text{Cd}(\text{L38})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ (**67**) и $[\text{Cu}(\text{L38})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**68**) на основе лиганда L38 ((1*R*,3*S*)-1,2,2-триметил-3-(3-пиридилметилкарбамоил)циклопентанкарбоксилата). Оба соединения имеют трехмерную структуру, одинаковую топологию и состоят из цепочек, объединенных сетью водородных связей (рис. 34). Каналы в этих соединениях заполнены молекулами воды. Несмотря на то что каркасы образованы посредством водородных связей, они сохраняют кристалличность при дегидратации (удаляются как «гостевые», так и координированные молекулы воды).

В литературе имеются также примеры непористых ГХ МОКП на основе камфорной кислоты.^{98–103}

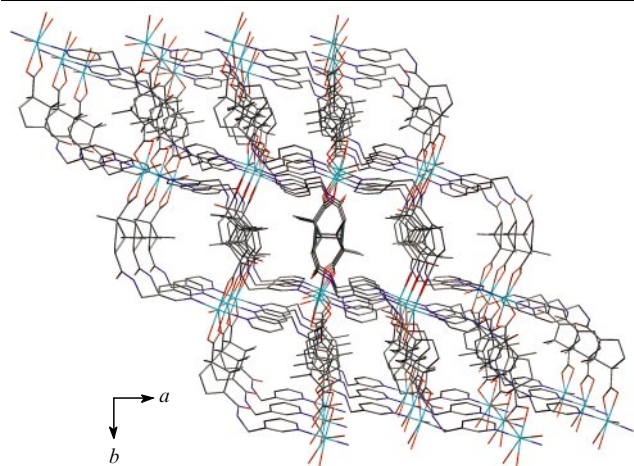
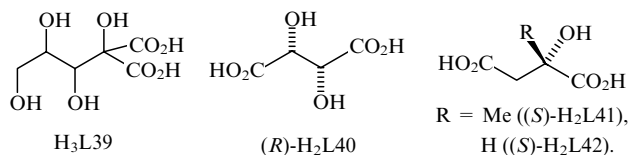


Рис. 34. Каркас $[\text{Cd}(\text{L38})_2(\text{H}_2\text{O})]$ в соединении **67**.⁹⁷

в. Гомохиральные пористые координационные полимеры на основе других полифункциональных лигандов

В работе¹⁰⁴ описаны синтез и структура пористого соединения меди(II) $\text{Na}_2[\text{Cu}_9\text{Cl}_2(\text{L39})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (**69**), где $\text{H}_2\text{L39}$ — 1,2,3,4-тетрагидроксипутан-1,1-дикарбоновая кислота, которая получается *in situ* при окислении аскорбиновой кислоты.



Соединение **69** обладает слоистой структурой. Слои удерживаются посредством водородных связей. В структуре МОКП **69** имеются каналы диаметром ~20 Å, заполненные молекулами воды и катионами натрия. Работа¹⁰⁴ была опубликована еще в 1987 г., однако до сих пор не привлекла внимание исследователей.

Описана¹⁰⁵ структура пористых тартратов лантанидов $[\text{Ln}_2((R)\text{-L40})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**70**), где Ln — лантаниды от La до Yb и Y. Все соединения **70** изоструктурны. Согласно данным РСА, в их структурах можно выделить три кристаллографически независимых аниона винной кислоты. Два из

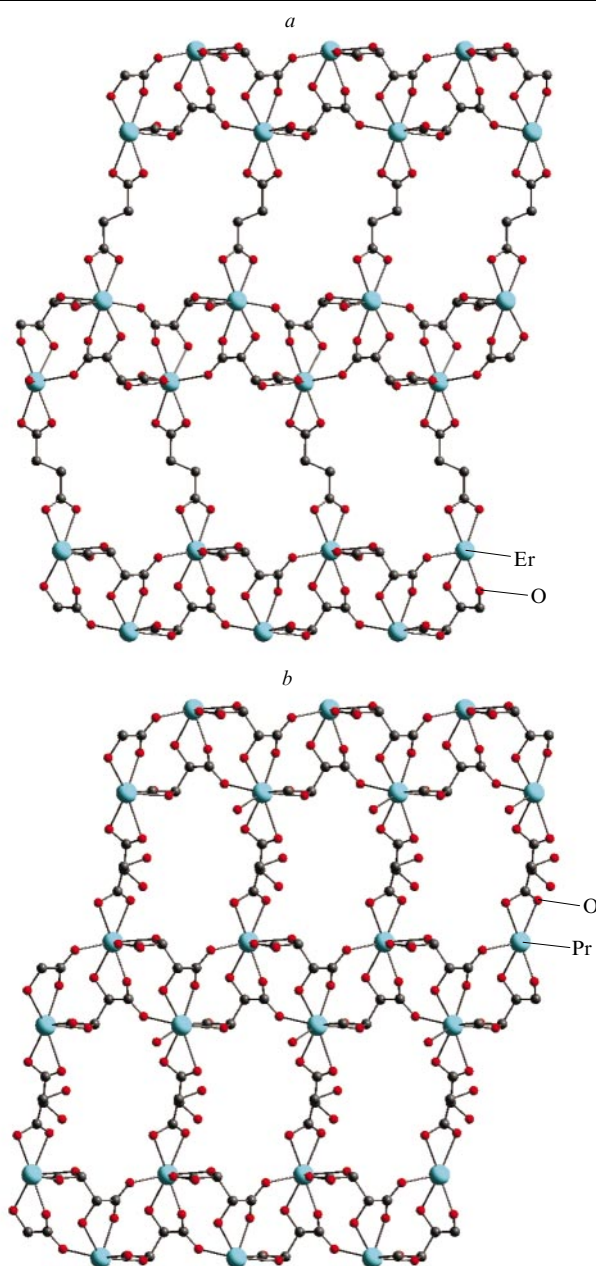


Рис. 35. Сравнение каркасов $[\text{Er}_2((R)\text{-L40})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ в соединении **70** (a) и $[\text{Pr}_2((R)\text{-L40})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ в соединении **71** (b).¹⁰⁵

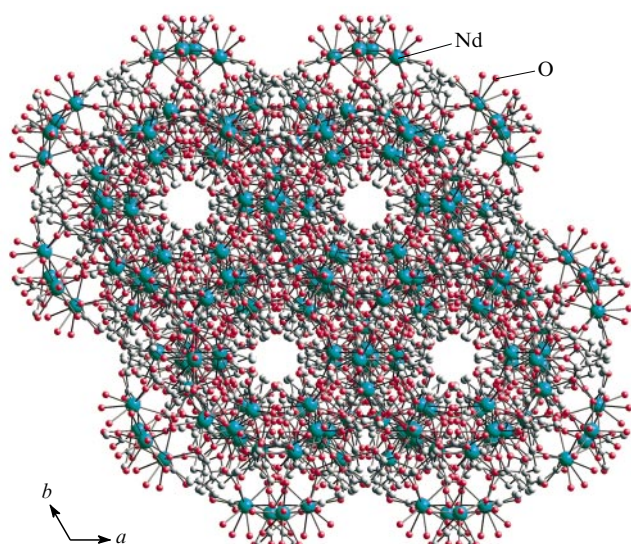


Рис. 36. Фрагмент слоя в $[\text{Nd}_7((S)\text{-HL41})_8(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_8]$ в соединении 77.¹¹⁰

них химически идентичны и координированы с металлом всеми шестью атомами кислорода. Тартрат-анион третьего типа координирован необычно — в координации участвуют только карбоксильные группы. Тартрат-анионы связывают катионы лантанидов в трехмерную сетку с открытой архитектурой. В каркасах имеются гидрофильные каналы сечением $5 \times 7 \text{ \AA}$. Все полученные тартраты лантанидов 70 сохраняют структуру до 250°C , однако претерпевают ряд фазовых переходов.

Заменив тартрат-анионы третьего типа на подобный по структуре сукцинат (suc), авторы получили еще один пористый ГХ МОКП $[\text{Ln}_2(\text{R-L40})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ (71).¹⁰⁵ Последний имеет аналогичную топологию и является изоретикулярным по отношению к описанным выше тартратам лантанидов (рис. 35). Сечение каналов в новом каркасе несколько больше и составляет $6 \times 9 \text{ \AA}$. Соединение 71 также проявляет высокую термическую стабильность.

Взаимодействием солей Zn^{2+} и Cu^{2+} с калиевой солью винной кислоты и азотсодержащими лигандами — 4,4'-бипиридином (bipy) и *транс*-1,2-бис(4-пиридил)этиленом (bpe) — получены ГХ МОКП $[\text{Zn}_2((R)\text{-L40})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5.25 \text{ H}_2\text{O}$ (72), $[\text{Cu}((R)\text{-L40})(\text{bipy})] \cdot 2.33 \text{ H}_2\text{O}$ (73) и $[\text{Cu}((R)\text{-L40})(\text{bpe})] \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ (74).¹⁰⁶ Объем, занимаемый «гостевыми» молекулами воды, составляет 31, 18 и 20% для соединений 72, 73 и 74 соответственно. Удалить «гостевые» молекулы без разрушения каркаса удалось только для МОКП 72, 73.

Гомохиральный координационный полимер на основе лимонно-яблочной кислоты ($\text{H}_2\text{L41}$) $[\text{Nd}_7((S)\text{-HL41})_8(\text{NO}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_8](\text{CO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (75) имеет сложную трехмерную структуру (рис. 36).¹⁰⁷ Цилиндрические каналы диаметром $3.5 \text{ \AA}$ пересекаются в трех направлениях, образуя сложную систему полостей, а свободный объем составляет 22%.

В работах^{108, 109} описаны изоструктурные пористые тартраты никеля и меди с общей формулой $[\text{M}_2((R)\text{-H}_2\text{L40})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (76). В структуре 76 можно выделить биядерный фрагмент $[\text{M}_2((R)\text{-H}_2\text{L40})_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$). Каркас представляет собой трехмерную сетку, построенную из хиральных слоев тартрата никеля или меди, связанных водородными связями между межслоевыми молекулами воды и некоординированными атомами кислорода карбоксильных групп. Соединения 76 теряют «гостевые» молекулы воды при

нагревании до 150°C . Для тартрата никеля были проведены исследования зависимости кристаллической структуры от температуры. Оказалось, что в диапазоне температур от 85 до 100°C происходит фазовый переход. Методом РСА удалось установить строение новой фазы, которая имеет другую каркасную структуру за счет образования четырех дополнительных связей $\text{Ni} - \text{O}$ и является непористой.

Описан ГХ МОКП на основе яблочной кислоты ($\text{H}_2\text{L42}$) и магния — $[\text{Mg}((S)\text{-L42})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (77).¹¹⁰ Соединение 77 имеет трехмерную структуру, содержащую спиральные мотивы. В небольших каналах располагаются молекулы воды. Об исследовании стабильности каркаса и его сорбционных свойств авторы работы не сообщают.

Таким образом, в литературе представлены примеры синтеза пористых ГХ МОКП с использованием хиральных полифункциональных лигандов, таких как аминокислоты и их производные, камфорная и другие поликарбоновые кислоты. Однако число пористых МОКП заметно уступает числу непористых соединений, полученных на основе таких лигандов.^{111–119}

4. Постсинтетическое модифицирование

Постсинтетическое модифицирование нехиральных пористых металл-органических каркасов хиральными лигандами является альтернативным способом получения гомохиральных пористых координационных полимеров (рис. 37). Для успешного модифицирования с последующей возможностью применения для катализа или сорбции исходный металл-органический каркас должен обладать рядом свойств. Во-первых, он должен быть термически и химически устойчивым. Во-вторых, иметь на внутренней поверхности места для последующего модифицирования, такие как координационно ненасыщенные металлические центры или функциональные группы. На основе устойчивого металл-органического каркаса можно даже варьировать хиральные лиганды-заместители, «настраивая параметры» конечного гомохирального координационного полимера для его применения в различных каталитических системах.

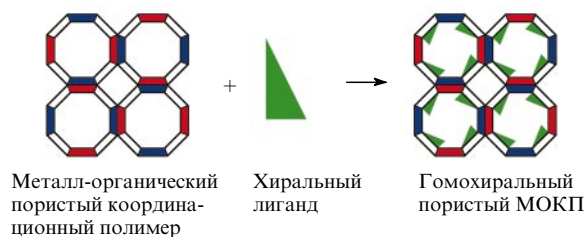
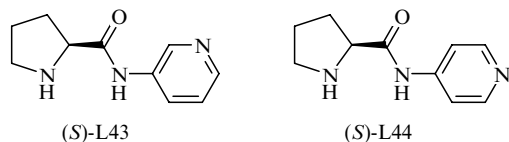


Рис. 37. Схема синтеза посредством иммобилизации оптически чистого лиганда на внутренней поверхности каркаса.

К моменту написания данного обзора был известен только один пример использования данного подхода. Тем не менее, на наш взгляд, постсинтетическое модифицирование стабильных пористых МОКП является очень перспективным методом направленного синтеза гомохиральных соединений.

Группа исследователей под руководством Кима¹²⁰ использовала в качестве металл-органического каркаса широко известный, термически и химически стабильный мезопористый карбоксилат хрома $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}(\text{bdc})_3] \cdot 25 \text{ H}_2\text{O}$ (H_2bdc — бензол-1,4-дикарбоновая (терефталевая) кислота; $\text{X} = \text{F}^-, \text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-$).²⁷ Этот координационный

полимер известен под коммерческим названием MIL-101. Он имеет огромную площадь внутренней поверхности и мезопоры различных размеров (12–14 и 29–34 Å). При нагревании MIL-101 можно генерировать в каркасе координационно ненасыщенные металлические центры. Модифицирующими агентами служили производные пролина — (*S*)-*N*-(3-пиридил)пирролидин-2-карбоксамид (L43) и его 4-изомер L44, — так как известно, что пролин и его производные являются эффективными катализаторами энантиоспецифичных органических реакций.^{121, 122}



Модифицированные пористые гомохиральные металл-органические каркасы MIL-101 с лигандами L43 и L44 охарактеризованы рядом физико-химических методов, которые подтверждают включение производных пролина в количестве 1.8 молекулы на 1 формульную единицу, а также целостность исходного каркаса, хотя сам факт непосредственного химического связывания хиральных молекул с решеткой MIL-101 строго доказан не был. Полученные соединения были исследованы в качестве катализаторов асимметрической альдольной конденсации (см. раздел III).

5. Использование комбинации хирального лиганда и нехирального мостикового лиганда

Данный подход, предложенный в нашей работе¹²³, заключается в том, что для синтеза ГХ МОКП используют комбинацию двух лигандов — хирального лиганда и жесткого нехирального мостикового лиганда. Последний выступает в роли спейсера, т.е. соединяет хиральные «строительные блоки» в пористый каркас (рис. 38). Этот подход имеет ряд преимуществ: во-первых, он открывает большие возможности для дизайна пористых ГХ МОКП (в частности, позволяет получать серии изоретикулятных пористых ГХ МОКП, варьируя длину мостиковых лигандов); во-вторых, позволяет использовать доступные природные хиральные соединения — аминокислоты и гидроксикислоты, поликарбоновые кислоты; в-третьих, наличие жестких политопных мостиковых лигандов повышает вероятность образования пористых структур.

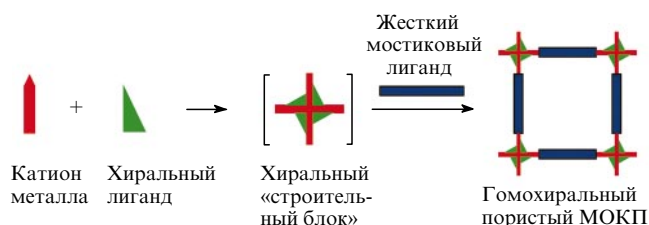


Рис. 38. Схема синтеза с использованием комбинации хирального и жесткого мостикового лигандов.

а. Координационные полимеры, полученные с использованием аминокислот или их производных в комбинации с различными мостиковыми лигандами

В серии работ^{124–128} описано семейство пористых аспаргатов никеля(II), кобальта(II) и меди(II): $[\text{Ni}_2((S)\text{-L29})_2(\text{bipy})]$.

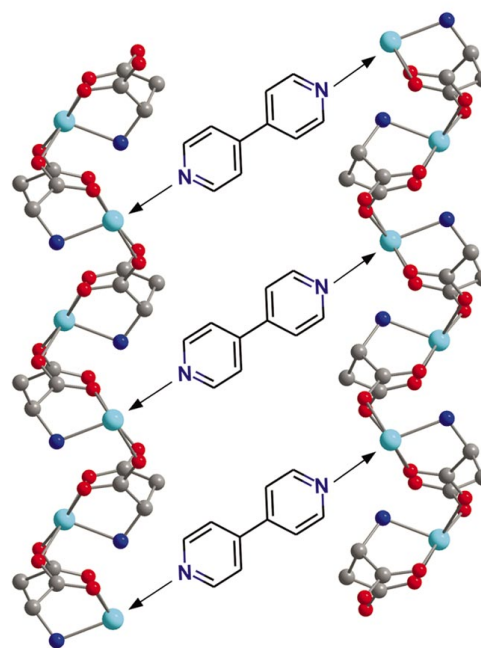


Рис. 39. Расположение бипиридинового мостикового лиганда и аспартата никеля в соединении 78.

· MeOH · H₂O (78), $[\text{Cu}_2((S)\text{-L29})_2(\text{bpe})] \cdot x\text{G}$ (79), $[\text{Ni}_2((S)\text{-L29})_2(\text{azpy})] \cdot (\text{Azpy})_{0.6} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.4}$ (80), $[\text{Ni}_2((S)\text{-L29})_2(\text{bpe})] \cdot x\text{G}$ (81), $[\text{Ni}_2((S)\text{-L29})_2(\text{bpp})] \cdot 35(\text{Bpp})_{0.33} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.333}$ (82), $[\text{Ni}_2((S)\text{-L29})_2(\text{py}_3\text{T})] \cdot x\text{G}$ (83) (azpy — 4,4'-азобипиридил; bpp — 1,3-бис(4-пиридил)пропан; py₃T — 2,4,6-трис(4-пиридил)триазин; G — гостевые молекулы растворителей). Соединения 78–83 имеют схожее строение и состоят из хиральных слоев аспартата металла (рис. 39), которые выступают в роли вторичных «строительных блоков» и соединяются с помощью различных N-донорных мостиковых лигандов с образованием трехмерных сеток. Стоит отметить высокую термическую стабильность каркасов на основе никеля и кобальта. Исследована стереоселективная сорбция и катализ на никелевых МОКП 78, 81–83 (см. раздел III).

В работе¹²⁹ авторы, используя оптически чистую (*R*)-2-амино-3-сульфопропановую кислоту (H₂L45)

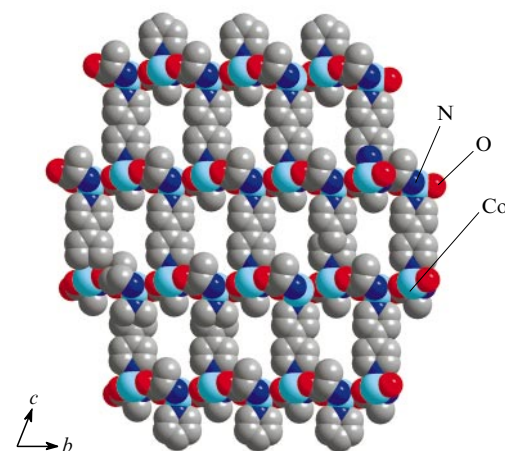


Рис. 40. Строение каркаса $[\text{Co}_2((R)\text{-L45})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_4]$ в соединении 85.¹²⁹

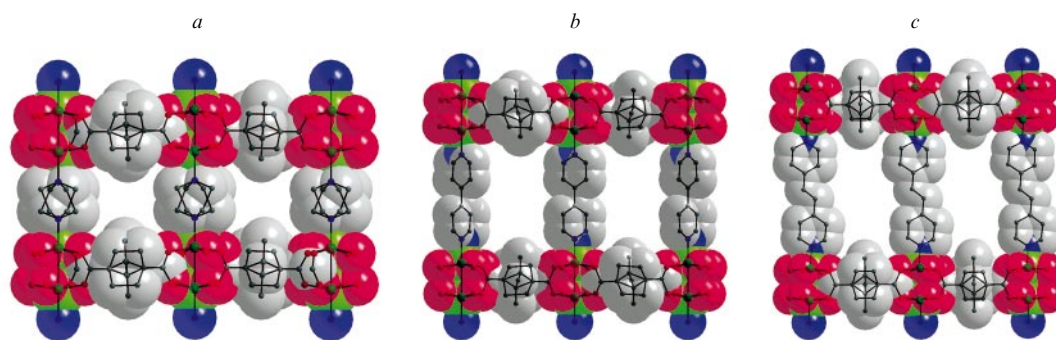


Рис. 41. Сравнение изоретикулярных каркасов на основе камфоратов цинка $[\text{Zn}_2(\text{L37})_2\text{L}]$ (86) для $\text{L} = \text{dabco}$ (a), bipy (b) и bpm (c).^{135–137}

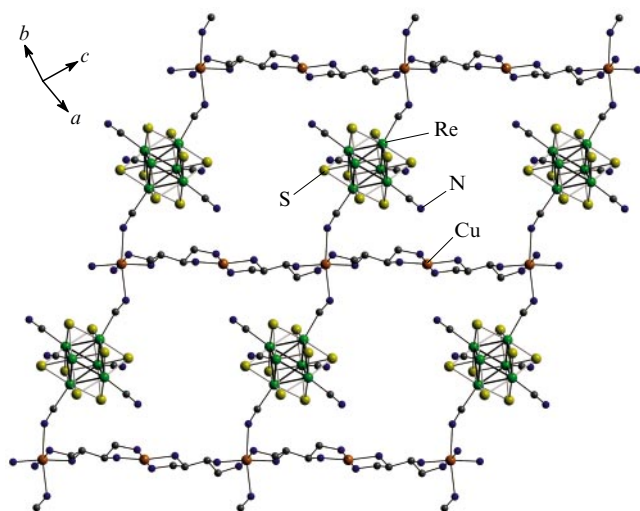


Рис. 42. Строение каркаса $[\text{Cu}_2((\text{S},\text{S})\text{-L48})_3(\text{NH}_3)][\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ в соединении 95.¹⁴⁹

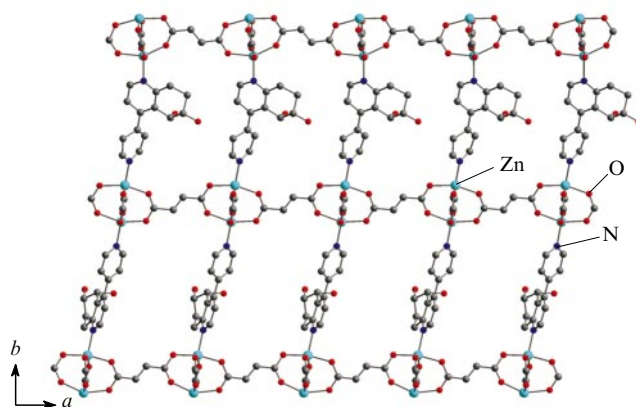


Рис. 44. Структура $[\text{Zn}_2(\text{fum})_2(\text{L51})]$.¹⁵³

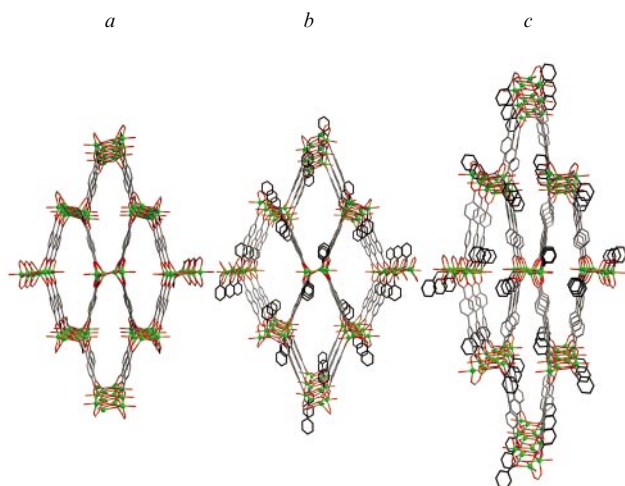


Рис. 43. Сравнение металл-органических каркасов $[\text{Zn}_2(\text{bdc}).((\text{S})\text{-L49})(\text{dmf})]$ (a), $[\text{Zn}_2(\text{ndc})((\text{R})\text{-L50})(\text{dmf})]$ (b) и $[\text{Zn}_2(\text{bpdc}).((\text{R})\text{-L50})(\text{dmf})]$ (c).^{123, 150, 151}

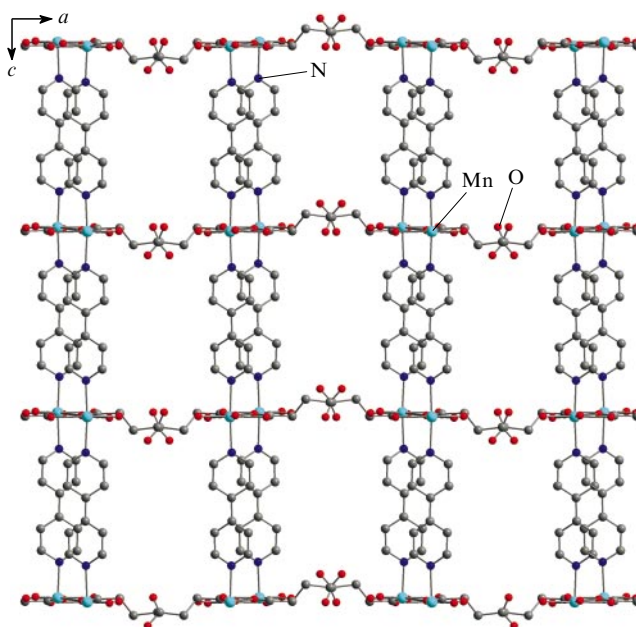
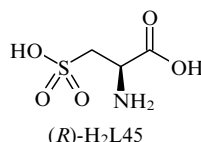


Рис. 45. Строение каркаса $[\text{Mn}((\text{S})\text{-HL42})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]$ в соединении 105.¹⁵⁴



и 4,4'-бипиридин, синтезировали два МОКП — [Co₂(L45)₂·(bipy)₂(H₂O)₂]·3 H₂O (**84**) и [Co₂((R)-L45)₂(bipy)(H₂O)₄]·Bipy·H₂O (**85**). Соединение **84** получено в сольвотермальной реакции в смеси воды и метанола при 100°C, тогда как полимер **85** — медленным упариванием водно-метанольного раствора. В условиях синтеза соединения **84** происходит рацемизация хирального лиганда, и МОКП имеет трехмерную структуру, состоящую из пяти взаимопроникающих спиралей; поперечное сечение каналов составляет 11 × 11 Å. Соединение **85**, напротив, кристаллизуется в хиральной пространственной группе P1 и в своей структуре содержит слои, соединенные мостиковыми лигандами бипиридина (рис. 40). Это соединение обладает высокой термической устойчивостью и сохраняет кристаллическую структуру при нагревании до 245°C.

Таким образом, координационные полимеры на основе производных аминокислот и различных линкеров представляют большой интерес в силу доступности лигандов. Некоторые из них характеризуются высокой термической стабильностью, а также проявляют сорбционные и каталитические свойства в асимметрических процессах (см. раздел III). Тем не менее с использованием этого подхода получен и большой ряд непористых соединений.^{92, 130–134} Другим существенным недостатком аминокислот как хиральных лигандов является их склонность к рацемизации в условиях высокотемпературного синтеза в присутствии некоторых металлов.^{124, 127}

б. Координационные полимеры на основе камфорной кислоты и различных мостиковых лигандов

Камфорная кислота (H₂L37) является стерически жестким хиральным лигандом, однако небольшая длина камфорного мостика приводит, как правило, к непористым структурам. Тем не менее цепи и слои хиральных металлокамфоратов можно рассматривать как перспективные вторичные «строительные блоки» для дизайна пористых каркасов.

Путем варьирования металлов и мостиковых лигандов впервые осуществлен синтез изоретикулярных гомохиральных пористых камфоратов, имеющих сходное строение, но различные размеры пор, с общей формулой [M₂(L37)₂L]·xG (**86**), где M = Zn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺; L = 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (dabco), bipy, bre; G = DMF, H₂O.^{135–137} Полученные соединения охарактеризованы широким набором физико-химических методов, в том числе методом РСА на монокристаллах. По данным РСА и РФА, в соединениях **86** присутствует биядерный тетракарбоксилатный фрагмент [M₂(CO₂R)₄] со структурой «китайского фонарика». Эти фрагменты соединяются в хиральные слои через камфоратные мостики. Такие слои являются общим структурным мотивом для всего семейства изоретикулярных камфоратов, они соединяются через N-донорные лиганды в каркас с кубической топологией. В каркасах имеются каналы сечением 3 × 4, 5 × 7 и 5 × 10 Å для L = dabco, bipy и bre соответственно (рис. 41).

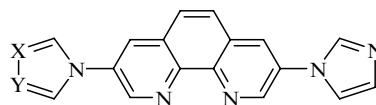
Изучена стабильность металл-органических каркасов при нагревании и при замене «гостей». Камфораты меди разрушаются при удалении «гостевых» молекул раствори-

теля при нагревании или при их замене на хлористый метилен. Камфораты цинка [Zn₂(L37)₂(dabco)] и [Zn₂(L37)₂(bipy)] обладают перманентно пористой структурой, что подтверждено экспериментами по сорбции азота (удельная площадь поверхности составляет 553 и 1014 м²·г^{−1} соответственно). Камфораты **86** (M = Co) устойчивы к удалению «гостей». Результаты исследований^{135–137} позволяют предположить, что камфораты металлов **86** с длинным N-донорным мостиковым лигандом bre наименее стабильны, скорее всего, из-за высокой доли свободного пространства в структуре, что приводит к потере кристаллическости при удалении или замене «гостевых» молекул растворителя. Обычно в подобных случаях пористые МОКП стабилизированы за счет взаимопроникновения каркасов, но плотная упаковка атомов в слоях камфората металла делает невозможным взаимопроникновение в случае лиганда bre. В работе¹³⁸ авторы использовали термокинетические методы для анализа устойчивости пористых камфоратов цинка(II) к удалению гостей.

Соединение [Zn₂(L37)₂(apug)]·2 DMF (**87**) получали нагреванием в ДМФА стехиометрических количеств нитрата цинка, рацемической камфорной кислоты и 2-аминопиперазина (apug).¹³⁹ Хиральный МОКП **87** имеет строение, аналогичное описанным камфоратам цинка **86**, и стабилен после удаления «гостевых» молекул ДМФА, однако сорбция рацемических спиртов не показала энантиомерного предпочтения.

Получены пористые камфораты кадмия ([Cd(L37)(bpp)]·2 H₂O, **88**) и кобальта ([Co(L37)(bpp)]·2 H₂O, **89**).^{140, 141} Соединение **88** построено из координационных цепочек камфората кадмия, соединенных через лиганд bpp в каркасную структуру. Вследствие гибкости мостикового лиганда при нагревании МОКП **88** претерпевает серию фазовых переходов с образованием непористых фаз α-[Cd(L37)(bpp)] (100°C) и β-[Cd(L37)(bpp)] (140°C), а при 160°C происходит разрушение кристаллической структуры. Соединение **89** имеет более сложное строение, его каркас состоит из трех взаимопроникающих сеток. Дополнительные исследования свойств соединений **88**, **89** не проводились.

Описан¹⁴² синтез МОКП с использованием камфорной кислоты и длинных мостиковых лигандов — 3,8-бис(имидазолил)-1,10-фенантролина, который может выступать в виде двух конформеров — L46 и L47.



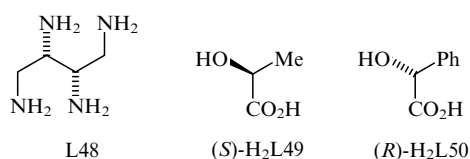
X = N, Y = CH (L46); X = CH, Y = N (L47).

Получено три соединения: [Cd₂(L37)₂(L46)₂]·6 H₂O (**90**), [Cd(L37)₂(L46)(H₂O)] (**91**) и [Zn₂(L37)₂(L47)₂]·5 H₂O (**92**). В структурах **90** и **91** мостиковый лиганд в конформации L46 координирован хелатно (атомами азота фенантролина) и по мостиковому типу (атомами азота имидазола). В структуре **92** лиганд L47 координирован только атомами азота имидазола по мостиковому типу. В соединении **90** присутствуют координационные цепочки, которые связаны мостиковыми камфоратами в двумерные сетки. В межслоевом пространстве находятся молекулы воды, которые посредством водородных связей прочно связывают слои друг с другом. Соединение **91** непористое и имеет сложную трехмерную структуру. Структура полимера **92** состоит из цепочек камфората цинка, соединенных в каркас через N-донорные мостиковые лиганды. Для всех соединений изучены люминесцентные свойства.

Кроме того, в литературе имеется ряд работ, посвященных использованию камфорной кислоты в комбинации с различными мостиковыми лигандами для синтеза ГХ МОКП, однако полученные соединения оказались непористыми.^{110, 140, 143–148}

в. Координационные полимеры, полученные с использованием комбинации других хиральных и мостиковых лигандов

В качестве жесткого мостикового лиганда в работе¹⁴⁹ впервые использованы октаэдрические $[\text{Re}_6\text{E}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, где E = Te, Se, S) и тетраэдрические $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ кластерные комплексы рения, а в качестве хирального лиганда — (S,S)-1,2,3,4-тетрааминобутан (L48).



Выделены кристаллизацией из водных растворов и охарактеризованы методом PCA следующие соединения: $[\text{Cu}((S,S)\text{-L48})_2][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 6.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**93**), $[\text{Cu}((S,S)\text{-L48})_2][\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 13.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**94**), $[\text{Cu}_2((S,S)\text{-L48})_3(\text{NH}_3)] \cdot [\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**95**), $[\text{Cu}_2((S,S)\text{-L48})_3][\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**96**), $[\text{Cu}_2((S,S)\text{-L48})_2(\text{NH}_3)][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (**97**), $[\text{Cu}((S,S)\text{-L48})(\text{NH}_3)]_2[\text{Re}_4\text{S}_3.4\text{Te}_{0.6}(\text{CN})_{12}] \cdot 1.25 \text{ H}_2\text{O}$ (**98**). В этих полимерах хиральные цепочки $[\text{Cu}((S,S)\text{-L48})]$ связаны между собой кластерными комплексами рения в двумерные сетки (рис. 42). Показано, что МОКП **93** и **94** способны к обратимому обмену молекул «гостей».

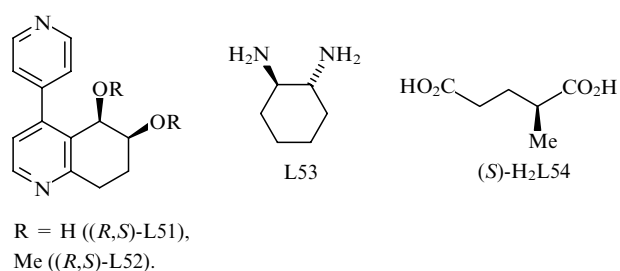
В цикле работ^{123, 150, 151} разработаны методы синтеза и получено уникальное семейство изоретикулярных пористых гомохиральных металл-органических координационных полимеров цинка на основе (S)-молочной (H₂L49) и (R)-миндальной кислот (H₂L50).

При использовании в качестве мостиковых лигандов различных по длине дикарбоксилатов получены следующие МОКП: $[\text{Zn}_2(\text{bdc})((S)\text{-L49})(\text{dmf})] \cdot \text{DMF}$ (**99**), $[\text{Zn}_2(\text{ndc})((R)\text{-L50})(\text{dmf})] \cdot 3 \text{ DMF} \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**100**) и $[\text{Zn}_2(\text{bpdc})((R)\text{-L50})(\text{dmf})] \cdot 2 \text{ DMF}$ (**101**) (H₂ndc — нафталин-2,6-дикарбоновая кислота, H₂bpdc — бифенил-4,4'-дикарбоновая кислота). Соединения **99–101** охарактеризованы широким набором физико-химических методов, в том числе PCA. Показано, что в ряду этих соединений происходит увеличение доли объема, доступного для включения «гостей», от 40 до 60%, и поперечного сечения пор, но сохраняется общая топология каркаса. По данным PCA, во всех трех соединениях катионы цинка имеют КЧ 5 и связаны остатками молочной или миндальной кислоты в хиральные цепочки. Эти цепочки являются вторичными «строительными блоками», которые связываются в каркас через мостиковые дикарбоксилатные лиганды различной длины таким образом, что образуются каналы ромбического сечения (рис. 43). Полученные соединения имеют одинаковую топологию, но различные поперечные сечения каналов, которые составляют 5 × 7, 6 × 10 и 4 × 14 Å для структур **99**, **100** и **101** соответственно. Эти полимеры различаются также окружением и конфигурацией хиральных центров. Исследованы стереоселективная сорбция с участием соединений **99–101**, а также катализ реакции окисления органических сульфидов (см. раздел III).

Авторами работы¹⁵² при использовании миндальной кислоты в качестве хирального лиганда и 1,3-бис(4-пиридил)-

пропана в качестве мостикового лиганда получены соединения $[\text{Ag}_2((S)\text{-L50})(\text{bpp})_2] \cdot ((S)\text{-H}_2\text{L50}) \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**102**) и $[\text{Ag}_2((R)\text{-L50})(\text{bpp})_2] \cdot ((R)\text{-H}_2\text{L50}) \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**103**). Соединения **102** и **103** являются энантиомерами, поэтому кристаллизуются в энантиоморфных группах и имеют слоистую структуру, состоящую из цепочек $[\text{Ag}(\text{bpp})]$, соединенных через карбоксильную группу миндальной кислоты. Между слоями находятся «гостевые» молекулы миндальной кислоты и воды, которые за счет водородных связей прочно связывают слои между собой. Следует отметить, что при использовании рацемической миндальной кислоты образуется другое соединение, структура которого очень чувствительна к природе растворителя и легко изменяется при воздействии на него паров метанола или воды.

Два пористых ГХ МОКП на основе фумаровой кислоты (H₂fum) и производных бипиридила L51 и L52 описаны в работе¹⁵³.



В структурах полученных МОКП присутствуют биядерные фрагменты фумарата цинка $[\text{Zn}_2(\text{fum})_4]$, которые формируют слои. Слои соединены через лиганды L51 или L52 с образованием каркасов $[\text{Zn}_2(\text{fum})_2(\text{L51})]$ или $[\text{Zn}_2(\text{fum})_2(\text{L52})]$ (рис. 44).

В работе¹⁵⁴ использовали яблочную кислоту или смесь яблочной и янтарной кислот в качестве хирального лиганда, а также 4,4'-бипиридин для придания структуре пористости. Каркасы в полученных пористых ГХ МОКП $[\text{Mn}_2((S)\text{-L42})_{0.4} \cdot (\text{suc})_{1.6}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{Bipy}$ (**104**) и $[\text{Mn}((S)\text{-L42})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**105**) имеют сходный состав, но разную топологию. В соединении **104** одно координационное место марганца занято анионом янтарной кислоты, а другое — на 40% занято анионом яблочной кислоты, а на 60% — янтарной. Анионы янтарной и молочной кислот, выступая в роли мостиковых лигандов, связывают катионы марганца в двумерные сетки, которые, в свою очередь, объединяются в каркас через 4,4'-бипиридиновые лиганды. В образовавшихся пустотах располагаются «гостевые» молекулы 4,4'-бипиридина. В полимере **105** анион яблочной кислоты выступает в роли μ₂-мостика и соединяет катионы марганца в цепочки, которые объединяются в слои с помощью 4,4'-бипиридинового мостика. Эти слои за счет водородных связей между некоординированными карбоксильными группами яблочной кислоты и «гостевыми» молекулами воды образуют каркас (рис. 45). В результате формируются каналы сечением 9 × 11.5 Å. Объем, доступный для включения молекул «гостей», составляет 35%.

В работе¹⁵⁵ описаны два ГХ МОКП на основе оптически чистого (R,R)-1,2-диаминоциклогексана ((R,R)-L53) и мостикового гексацианорутената — $[\text{Cu}((R,R)\text{-L53})_2][\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**106**) и $[\text{Cu}((R,R)\text{-L53})_2]_{12}[\text{Ru}(\text{CN})_6]_6 \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$ (**107**). Оба соединения имеют трехмерную алмазоподобную структуру с полостями, заполненными молекулами воды. В соединении **106** имеется 25% свободного объема, а в полимере **107** — 11.5%. Оба каркаса устойчивы до 140°C.

Ферей с соавт.¹⁵⁶ сообщил о получении соединения состава $[\text{Co}_{20}((S)\text{-L54})_{12}(\text{3-mg})_8(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ (**108**), имеющего спиральную каркасную структуру. Хиральный 2-метилглутарат ((*S*)-L54) использован в качестве носителя и индуктора хиральности, отвечая за направление закрученности спиралей. Нехиральный 3-метилглутарат (3-mg) выступает в роли мостикового лиганда, связывая хиральные фрагменты в каркас. Интересно отметить, что при введении в реакцию с участием солей никеля только хирального глутарата происходит рацемизация последнего, и образуется соединение состава $[\text{Ni}_{20}((R)\text{-L54})_{12}((S)\text{-L54})_8(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ (**109**), а в случае солей кобальта не получается твердого продукта. Авторы объясняют это тем, что никель способен катализировать рацемизацию аминокислот, а кобальт — нет. Гомохиральный каркас соединения **108** имеет 10% свободного объема и сохраняется при нагревании до 150°C.

Из описанных в данном разделе примеров видно, что при использовании дополнительного жесткого мостикового лиганда повышается вероятность образования пористого продукта. Большинство использованных в этой схеме хиральных лигандов являются веществами, легкодоступными в оптически чистом виде. Полученные таким методом координационные полимеры часто обладают стабильным, перманентно пористым каркасом, а некоторые из них демонстрируют сорбционные и каталитические свойства по отношению к различным субстратам и реакциям. Кроме того, важным и перспективным направлением является получение серий изоретикулярных пористых ГХ МОКП с варьируемой геометрией полостей. Такие МОКП также представляют интерес для энантиоселективного разделения и катализа.

III. Перспективы применения

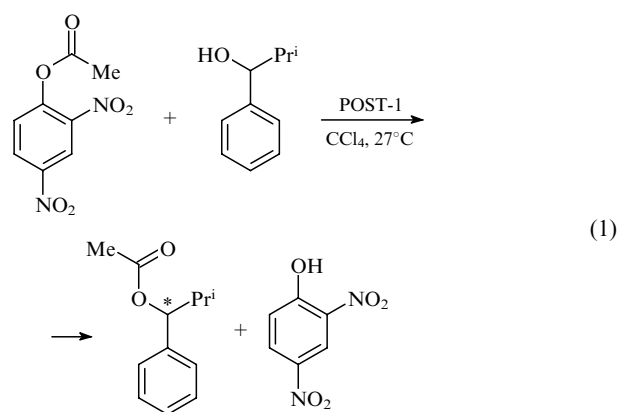
Гомохиральные пористые металл-органические координационные полимеры перспективны для широкого применения в энантиоселективных процессах, прежде всего в катализе и сорбции. Для непористых МОКП, имеющих хиральную структуру, в основном исследуют нелинейные оптические (см.^{5, 112, 148, 157, 158}) или ферроэлектрические свойства (см.^{66, 67, 102, 112, 118, 128, 129, 131, 147, 157, 159–164}), которые в данном обзоре не рассматриваются.

1. Энантиоселективный гетерогенный катализ

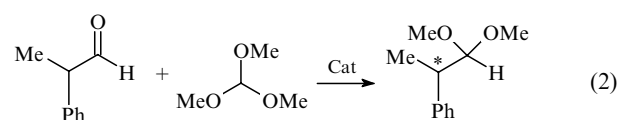
Несмотря на очевидную важность и перспективность развития данной области, на сегодняшний день в литературе описано только несколько примеров использования ГХ МОКП в энантиоселективных гетерогенных каталитических реакциях.

В пионерской работе⁸⁰ приведен пример использования пористого ГХ МОКП $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{Zn}_3(\mu_3\text{-O})(\text{L24})_6] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ (**46**, коммерческое название POST-1) в асимметрическом катализе. Для реакции перэтерификации (1) в присутствии этого катализатора наблюдался небольшой (~8%) избыток *S*-энантиомера ацетилированного продукта при использовании рацемической смеси исходного спирта.

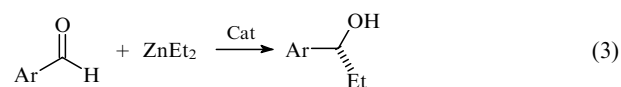
Металл-органический каркас на основе тербия $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L1})(\text{H}_3\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**1**) исследовали в качестве катализатора в реакции цианосилилирования альдегидов, а также раскрытия циклических ангидридов *мезо*-форм карбоновых кислот.³⁶ Были проведены реакции с субстратами различных размеров и природы, однако во всех случаях энантиомерный избыток (*ee*) продукта составил лишь несколько процентов.



Для каркаса $[\text{Zn}(\text{L26})]$ (**48**), полученного в работе⁸², изучена сорбция линейных и циклических алифатических углеводородов, а также исследованы его каталитические свойства в реакции ацетилирования ортоэфиром рацемического 2-фенилпропанола (реакция (2)). Наилучший результат в этой реакции: конверсия субстрата 60%, *ee* продукта 30%.



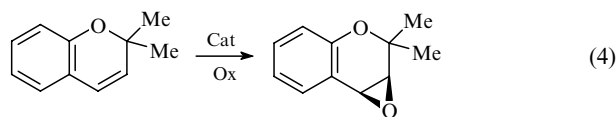
Соединения $[\text{Cd}_3(\text{L11})_4(\text{NO}_3)_6] \cdot 7 \text{ MeOH} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**30**) и $[\text{Cd}(\text{L11})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{DMF} \cdot 4 \text{ MeOH} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**31**) использовали в качестве катализаторов реакции асимметрического алкилирования ароматических альдегидов (реакция (3)).⁵⁰



Перед исследованием каталитических свойств для генерирования льонисовских центров в каркасе полимеры **30**, **31** выдерживали в вакууме, а затем обрабатывали изопропоксидом титана(IV). Гидроксигруппы бинафтильного лиганда, находящиеся в положениях 2, связывают титан с образованием бинолатных комплексов, которые и проявляют каталитическую активность. Для соединения **30** максимальное значение конверсии составляет 99%, а энантиомерного избытка — 90%. Соединение **31**, обработанное изопропоксидом титана в аналогичных условиях, не проявляет каталитических свойств, что авторы объясняют влиянием стericких факторов.

Полученный методом постсинтетического модифицирования из ГХ МОКП **28** комплекс $[\text{Cd}_3\text{Cl}_6(\text{L10})_3] \cdot \text{Ti} \cdot 4 \text{ DMF} \cdot 6 \text{ MeOH} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ исследовали в качестве катализатора реакции присоединения диэтилцинка к ароматическим альдегидам (реакция (3)).⁴⁸ Приведенные результаты (*ee* 93% при конверсии субстрата 99%) сравнимы с результатами для соответствующего гомогенного катализатора на основе производного бинафтола. Важно отметить, что эффективность гетерогенного катализатора (в отличие от гомогенного) резко понижается с увеличением размера заместителей в субстрате, что свидетельствует о протекании реакции внутри пор каркаса.

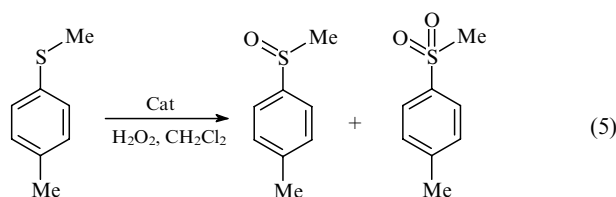
Координационный полимер $[\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2(\text{L20})] \cdot 10 \text{ DMF} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ (**43**) катализирует реакцию эпексидирования алкенов (реакция (4)).⁷³



Наблюдаемая величина энантиомерного избытка продукта при гетерогенном катализе (82%) сравнима со значением, полученным в аналогичной реакции для гомогенного катализатора (*ee* 88%). Авторы сообщают, что гетерогенный катализатор способен совершать до 1430 каталитических циклов окисления.

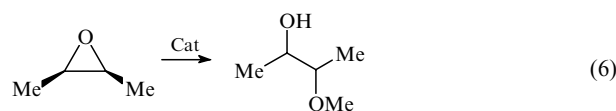
Координационные полимеры на основе бис(пирокатехинового) производного саленового комплекса марганца(III) (L21), предположительно имеющие цепочечное строение, также проявляют каталитические свойства в реакции асимметрического эпексидирования (см. реакцию (4)).⁷⁴ Из сделанных авторами наблюдений стоит отметить, что все координационные полимеры, изученные в работе, показывают значения энантиомерного избытка и конверсии чуть ниже, но сравнимые по величине с таковыми для гомогенного катализатора. Важно также отметить, что практически все исследованные ГХ МОКП довольно стабильны в условиях проведения экспериментов.

Эффективными катализаторами окисления тиоэфиров до сульфоксидов и сульфонов «зеленым» окислителем H_2O_2 (реакция (5)) являются МОКП на основе цинка — $[\text{Zn}_2(\text{bdc})((S)\text{-L49})(\text{dmf})]$ (**99**), $[\text{Zn}_2(\text{ndc})((R)\text{-L50})(\text{dmf})]$ (**100**) и $[\text{Zn}_2(\text{bpdc})((R)\text{-L50})(\text{dmf})]$ (**101**).

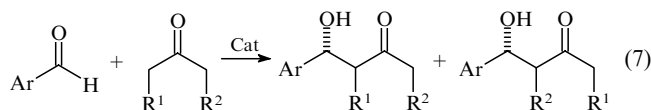


Они показали высокие значения конверсии и региоселективности, однако реакция образования сульфоксидов протекала не энантиоселективно. Экспериментально доказано, что эффективное окисление тиоэфиров наблюдается только тогда, когда размеры субстрата позволяют ему входить в каналы МОКП.^{123, 151} Изучение механизма гетерогенного катализа показало, что активность соединения **99** связана с активацией молекул H_2O_2 на координационно ненасыщенных центрах Zn^{2+} в каркасе и последующей атакой субстрата, сорбированного в полостях каркаса.¹⁶⁵

В качестве катализатора реакции метанолиза *цис*-2,3-диметилоксирана (реакция (6)) использован МОКП на основе меди, аспарагиновой кислоты и мостикового лиганда *bpe* — $[\text{Cu}_2((S)\text{-L29})_2\text{bpe}] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (**79**).¹²⁵ Авторы сообщают о небольших (~10%) значениях энантиомерного избытка продукта при средних значениях конверсии (~50%).



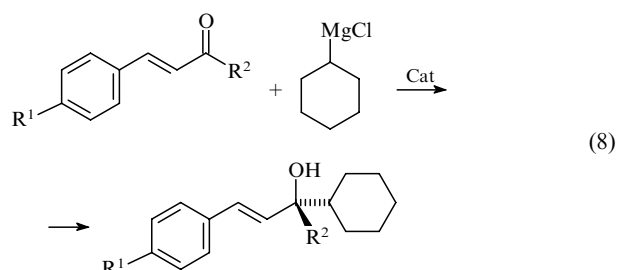
На модифицированных мезопористых катализаторах MIL-101 с лигандами L43 и L44 исследована реакция альдольной конденсации между различными ароматическими альдегидами и кетонами (реакция (7)).¹²⁰



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk}$.

Данные катализаторы проявляют лучшие каталитические свойства по сравнению с исходным каркасом MIL-101 или соответствующим производным пролина: конверсия достигает 90%, а *ee* — 80%. Авторы провели дополнительные исследования с субстратами, размеры которых заведомо превосходят размер пор координационного полимера MIL-101. Полученные результаты подтверждают протекание каталитической реакции асимметрического синтеза внутри каркаса.

В работе⁹⁴ координационный полимер $[\text{Cu}_2(\text{L36})\text{Cl}_2]$ (**63**) исследовали в качестве катализатора реакции 1,2-присоединения α, β -ненасыщенных кетонов (8).



Авторы сообщают о значениях конверсии 93% и энантиомерного избытка 99% для метильных производных ($\text{R}^2 = \text{Me}$). Однако катализ происходит на поверхности, а не в полостях каркаса.

Изоретикулярные мезопористые ГХ МОКП, полученные на основе Cu^{2+} и различных производных 1,1'-бинафтилтетракарбоновых кислот, с каналами диаметром от 8 до 32 Å были обработаны $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ для создания катализаторов присоединения диэтилцинка или этил(фенилалкенил)цинка к различным ароматическим альдегидам с целью синтеза хиральных вторичных спиртов.⁵³ Катализаторы стабильны в условиях реакции. Показано, что энантиомерный избыток продукта зависит от соотношения размеров пор в твердом МОКП и размера субстрата и может изменяться от 0 до 94%.

Цепочечные гетерометаллические ГХ МОКП $[\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Rh}^{\text{I}}(\text{L17})]\text{X}_3$ (X — различные анионы) исследовали в реакции восстановления метил- α -ацетидакрилата, энантиомерных производных итаконовой кислоты с образованием хиральных продуктов.⁵⁵ Оказалось, что гетерогенный катализатор не уступает по эффективности гомогенному и дает продукт с *ee* до 97% при низких нагрузках и высоком числе оборотов катализатора. Следует также отметить зависимость энантиомерного избытка продукта от типа аниона в исходных солях железа.

2. Энантиоселективная сорбция и разделение энантиомеров

В пионерской работе Кима с соавт.⁸⁰ описаны эксперименты по разделению рацемического комплекса $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipy})_3]^{2+}$ в метаноле. При введении в раствор такого комплекса ГХ МОКП $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{Zn}_3(\mu_3\text{-O})(\text{HL24})_6] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (**46**) наблюдалось изменение окраски кристаллов с бесцветной на красно-желтую, что свидетельствует о включении комплекса рутения в

пористый каркас. По данным методов кругового дихроизма, спектроскопии ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии, энантиомерный избыток комплекса составил 66%. Это первый пример разделения энантиомеров с помощью ГХ МОКП.

В работе³⁶ МОКП $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L1})(\text{H}_3\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (**1**) исследованы на наличие стереоселективной сорбции по отношению к *транс*-1,2-диаминоциклогексану. Авторы сообщают, что при использовании тербиевого производного значение энантиомерного избытка продукта составляло ~14%.

Координационный полимер $[\text{Cd}(\text{L18})_2]$ (**41**), описанный в работе⁶⁴, имеет каркас с адамантаноподобными пустотами, и в сольвотермальных условиях способен с селективностью 98% включать (*S*)-бутан-2-ол. В качестве субстрата был исследован также 2-метилбутан-1-ол, для которого энантиомерный избыток составил лишь 8.5%.

Металл-органический полимер $[\text{Cu}_5\text{Cl}_6(\text{L19})_2] \cdot \text{EtOH}$ (**42**) образуется при нагревании хлорида меди(I) и рацемического лиганда L19 в этаноле.⁶⁵ При проведении аналогичной реакции в рацемическом бутан-2-оле обнаружено, что в образующемся межслоевом пространстве координационного полимера предпочтительно располагаются молекулы (*R*)-бутан-2-ола.

В работе⁸⁶ исследовали сорбционные свойства полимера $[\text{Ni}_3(\text{btc})_2(3\text{-pic})_6(1,2\text{-prd})_3] \cdot 9(1,2\text{-Prd}) \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (**51**). В качестве разделяемых соединений выступали этил-3-гидроксипропанат, 1,1'-бинафтилдиол и терпены (ментон и фенхон). Для всех приведенных субстратов наблюдалась сорбция внутри пористого каркаса, однако лишь в случае «гостей» большого размера (1,1'-бинафтилдиола) отмечена незначительная стереоселективность (*ee* 8.3%). Во всех остальных случаях энантиоселективного разделения не наблюдалось.

Пористый ГХ МОКП $[\text{Cd}(\text{L11})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{DMF} \cdot 3 \text{EtOH} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**29**) использовали для стереоселективной сорбции различных ароматических субстратов.⁴⁹ Небольшой энантиомерный избыток (6%) найден только для 1-фенилэтанол.

Изоретикулярные лактаты и манделаты цинка **99**–**101** проявляют хорошие сорбционные свойства по отношению к хиральным спиртам и сульфоксидам.^{123, 137, 150, 151} Наилучшее значение энантиомерного избытка при сорбции алифатических спиртов на каркасе $[\text{Zn}_2(\text{bdc})((\text{S})\text{-L49})(\text{dmf})]$ (**99**) составляет 14% для бутан-1-ола. При сорбции сульфоксидов самые высокие значения энантиомерного избытка составляют: 60% для метилфенилсульфоксида на соединении **99**, 62% для изопропилфенилсульфоксида на каркасе $[\text{Zn}_2(\text{ndc})((\text{R})\text{-L50})(\text{dmf})]$ (**100**) и 27% для метил-2-нафтилсульфоксида на каркасе $[\text{Zn}_2(\text{bpdc})((\text{R})\text{-L50})(\text{dmf})]$ (**101**). При этом наблюдается выраженная селективность в отношении размера субстрата. Например, в каркас полимера **99** не сорбируется метил-2-нафтилсульфоксид, а для соединения **100** с большими размерами пор *ee* этого субстрата составляет уже 31%. Стоит отметить 20%-ный энантиомерный избыток при сорбции предшественника лекарственной формы сульфарофана ($\text{MeSO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$) на каркасе МОКП **99**. Проведены квантово-химические расчеты энергии взаимодействия хиральный «гость» (*R*- и *S*-энантиомеры фенилметилсульфоксида) – хиральный «хозяин» ($[\text{Zn}_2(\text{bdc})((\text{S})\text{-L49})(\text{dmf})]$ (**99**)). Рассчитана¹⁵¹ энергия взаимодействия фенилметилсульфоксида с хиральным каркасом, которая составляет для *R*-энантиомера +9.432 ккал·моль⁻¹, а для *S*-формы равна –1.568 ккал·моль⁻¹, что свидетельствует о наличии избирательности при сорбции последней. Действительно, из экспериментальных данных видно, что соединение **99** селективно сорбирует *S*-энантиомер. Аналогичные квантово-

химические расчеты проведены и для предшественника сульфарофана.

Высокая стабильность и сравнительная простота синтеза соединения **99** позволила впервые использовать ГХ МОКП для хроматографического разделения хиральных субстратов.¹⁵⁰ Была изготовлена хроматографическая колонка, которая показала высокоэффективное разделение алкиларилсульфоксидов на энантиомеры.

В работе¹²⁴ исследовали МОКП $[\text{Ni}_2((\text{S})\text{-L29})_2(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**78**) на наличие стереоселективной сорбции по отношению к различным алифатическим спиртам и диолам. Наилучший результат (*ee* 54%) получен для 2-метилпентан-2,4-диола.

Монокристаллы $[\text{Zn}_6(\text{L23})_6] \cdot 6 \text{THF}$ (**45**) после нагревания в вакууме обрабатывали рацемической смесью пентан-2-ола.⁷⁹ По данным PCA, образовавшиеся монокристаллы содержали только *R*-энантиомер. Исследование, проведенное для других спиртов, показало высокоселективное включение в соединение **45** (*R*)-бутан-2-ола и (*R*)-3-метилбутан-2-ола. Высокая кристалличность ГХ МОКП **45** и хорошая энантиоселективность разделения спиртов (*ee* до 98%) сохраняются после 5 каталитических циклов.

IV. Заключение

В настоящем обзоре систематизированы последние достижения в области химии гомохиральных пористых металл-органических координационных полимеров. Основные успехи достигнуты при получении и установлении структуры таких соединений. Для их синтеза разработано несколько разных подходов: использование оптически чистых и одновременно стерически жестких мостиковых лигандов, хирального темплата или хиральных полифункциональных лигандов, постсинтетическое модифицирование нехирального каркаса, а также комбинация хирального и жесткого мостикового лигандов.

Каждый из этих подходов обладает своими достоинствами и недостатками. Полученные перечисленными методами МОКП обычно характеризуются перманентно пористой структурой, развитой внутренней поверхностью, а некоторые из них проявляют стереоселективные сорбционные и каталитические свойства. Из приведенных результатов можно сделать вывод, что стереоселективность процессов при использовании этого класса соединений зависит от следующих факторов:

- 1) топологии каркаса и размера пор (чем лучше хиральный субстрат подходит по размеру и форме к поре, тем выше стереоселективность);

- 2) наличия доступных активных каталитических центров на внутренней поверхности полимера.

Например, наилучшие результаты в области катализа получены на модифицированных гомохиральных каркасах, в структуру которых иммобилизованы активные люисовские центры.^{48, 50} Показано также, что перманентная пористость не является обязательным требованием для использования МОКП в сорбционных или каталитических процессах.^{36, 64, 65, 80} Тем не менее в литературе практически отсутствуют работы, в которых бы обсуждались причины возникновения стереоизбирательности при сорбции и катализе, а первые теоретические расчеты супрамолекулярных взаимодействий хиральный пористый каркас – хиральный «гость» появились совсем недавно.^{151, 166}

По количеству рассмотренных примеров может показаться, что в обзоре представлено немало работ, в которых

исследовалась стереоселективная сорбция и стереоселективный катализ на пористых ГХ МОКП, однако на фоне общего числа исследований, посвященных синтезу данного класса соединений, таких работ очень мало. Во многом это связано с тем, что для синтеза пористых гомохиральных координационных полимеров преимущественно используются сложные оптически чистые органические лиганды, что значительно уменьшает возможности исследования каталитических и сорбционных свойств, и тем более их применения в промышленных процессах. В связи с этим разработка универсальных методов синтеза гомохиральных пористых МОКП на основе доступных оптически чистых реагентов является по-прежнему актуальной задачей. Для ее решения стоит отметить недавно предложенный нами метод синтеза ГХ МОКП на основе сочетания свойств хирального и жесткого мостикового лигандов (см. рис. 38), который позволяет легко варьировать такие свойства получаемых каркасов, как размер пор, природу оптических и каталитических центров, гидрофильность/гидрофобность внутренней поверхности. Данный подход может оказаться перспективным для синтеза новых семейств изоретикулярных пористых ГХ МОКП, предназначенных для энантиоселективного катализа и разделения.

За время подготовки рукописи к публикации в литературе появились статьи^{167–175}, посвященные теме обзора.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за постоянную финансовую поддержку наших работ в области химии металл-органических координационных полимеров (проекты № 07-03-00436, 07-03-91208, 08-03-12007, 09-03-12112, 09-03-90414 и 11-03-00112).

Литература

1. B.F.Hoskins, R.Robson. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1546 (1990)
2. O.M.Yaghi, H.Li, C.Davis, D.Richardson, T.L.Groy. *Acc. Chem. Res.*, **31**, 474 (1998)
3. R.Robson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3735 (2000)
4. M.Eddaoudi, J.Kim, N.Rosi, D.Vodak, J.Wachter, M.O'Keeffe, O.M.Yaghi. *Science*, **295**, 469 (2002)
5. C.Janiak. *Dalton Trans.*, 2781 (2003)
6. S.Kitagawa, R.Kitaura, S.-I.Noro. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004)
7. H.Li, M.Eddaoudi, M.O'Keeffe, O.M.Yaghi. *Nature (London)*, **402**, 276 (1999)
8. S.Horike, S.Shimomura, S.Kitagawa. *Nature Chem.*, **1**, 695 (2009)
9. O.K.Farha, J.T.Hupp. *Acc. Chem. Res.*, **43**, 1166 (2010)
10. L.J.Murray, M.Dinca, J.R.Long. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1294 (2009)
11. J.R.Li, R.J.Kuppler, H.C.Zhou. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1477 (2009)
12. M.Dinca, A.F.Yu, J.R.Long. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 27 (2006)
13. A.K.Cheetham, C.N.R.Rao, R.K.Feller. *Chem. Commun.*, 4780 (2006)
14. K.M.Thomas. *Dalton Trans.*, 1487 (2009)
15. S.Keskin, J.Liu, R.B.Rankin, J.K.Johnson, D.S.Sholl. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 2355 (2009)
16. S.Kitagawa, R.Matsuda. *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 2490 (2007)
17. A.J.Fletcher, K.M.Thomas, M.J.Rosseinsky. *J. Solid State Chem.*, **178**, 2491 (2005)
18. B.Xiao, Q.C.Yuan. *Particuology*, **7**, 129 (2009)
19. C.Z.Mu, F.Xu, W.Lei. *Prog. Chem.*, **19**, 1345 (2007)
20. D.Y.Hong, Y.K.Hwang, C.Serre, G.Ferey, J.S.Chang. *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1537 (2009)
21. S.Bureekaew, S.Shimomura, S.Kitagawa. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **9**, 14108 (2008)
22. A.Phan, C.J.Doonan, F.J.Uribe-Romo, C.B.Knobler, M.O'Keeffe, O.M.Yaghi. *Acc. Chem. Res.*, **43**, 58 (2010)
23. R.Custelcean, B.A.Moyer. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1321 (2007)
24. D.Maspoch, D.Ruiz-Molina, J.Veciana. *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 770 (2007)
25. B.L.Chen, S.C.Xiang, G.D.Qian. *Acc. Chem. Res.*, **43**, 1115 (2010)
26. T.Uemura, S.Horike, S.Kitagawa. *Chem. – Asian J.*, **1**, 36 (2006)
27. G.Ferey, C.Mellot-Draznieks, C.Serre, F.Millange, J.Dutour, S.Surble, I.Margiolaki. *Science*, **309**, 2040 (2005)
28. H.Furukawa, N.Ko, Y.B.Go, N.Aratani, S.B.Choi, E.Choi, A.O.Yazaydin, R.Q.Snurr, M.O'Keeffe, J.Kim, O.M.Yaghi. *Science*, **329**, 424 (2010)
29. К.А.Коваленко. Дис. канд. хим. наук. ИХХ СО РАН, Новосибирск, 2010
30. B.Kesani, W.Lin. *Coord. Chem. Rev.*, **246**, 305 (2003)
31. W.Lin. *MRS Bull.*, **32**, 544 (2007)
32. K.P.Brilyakov, E.P.Talsi. *Chem. Phys. Res. J.*, **1**, 47 (2008)
33. L.Ma, C.Abney, W.Lin. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1248 (2009)
34. R.E.Morris, X.Bu. *Nature Chem.*, **2**, 353 (2010)
35. Г.Б.Бокий. *Кристаллохимия*. Наука, Москва, 1971
36. O.R.Evans, H.L.Ngo, W.Lin. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10395 (2001)
37. O.R.Evans, D.R.Manke, W.Lin. *Chem. Mater.*, **14**, 3866 (2002)
38. Y.Cui, H.L.Ngo, P.S.White, W.Lin. *Chem. Commun.*, 1666 (2002)
39. Y.Cui, O.R.Evans, H.L.Ngo, P.S.White, W.Lin. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1159 (2002)
40. H.L.Ngo, W.Lin. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14298 (2002)
41. Y.Cui, H.L.Ngo, P.S.White, W.Lin. *Inorg. Chem.*, **42**, 652 (2003)
42. Y.Cui, H.L.Ngo, P.S.White, W.Lin. *Chem. Commun.*, 994 (2003)
43. C.-D.Wu, W.Lin. *Dalton Trans.*, 4563 (2006)
44. Y.Cui, S.J.Lee, W.Lin. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6014 (2003)
45. C.-D.Wu, W.Lin. *Inorg. Chem.*, **44**, 1178 (2005)
46. C.-D.Wu, W.Lin. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 1958 (2005)
47. C.-D.Wu, L.Zhang, W.Lin. *Inorg. Chem.*, **45**, 7278 (2006)
48. C.-D.Wu, A.Hu, L.Zhang, W.Lin. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8940 (2005)
49. C.-D.Wu, W.Lin. *Chem. Commun.*, 3673 (2005)
50. C.-D.Wu, W.Lin. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 1075 (2007)
51. L.Ma, W.Lin. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 13834 (2008)
52. L.Ma, W.Lin. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 3637 (2009)
53. L.Ma, J.M.Falkowski, C.Abney, W.Lin. *Nature Chem.*, **2**, 838 (2010)
54. C.-D.Wu, L.Ma, W.Lin. *Inorg. Chem.*, **47**, 11446 (2008)
55. L.Yu, Z.Wang, J.Wu, S.Tu, K.Ding. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 3627 (2010)
56. Y.Cui, H.L.Ngo, W.Lin. *Chem. Commun.*, 1388 (2003)
57. C.-D.Wu, H.L.Ngo, W.Lin. *Chem. Commun.*, 1588 (2004)
58. R.Wang, L.Xu, X.Li, Y.Li, Q.Shi, Z.Zhou, M.Hong, A.S.C.Chan. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1595 (2004)
59. T.J.Burchell, R.J.Puddephatt. *Inorg. Chem.*, **45**, 650 (2006)
60. T.J.Burchell, R.J.Puddephatt. *Inorg. Chem.*, **44**, 3718 (2005)
61. C.A.Wheaton, M.C.Jennings, R.J.Puddephatt. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15370 (2006)
62. X.Ouyang, Z.Chen, X.Liu, Y.Yang, M.Deng, L.Weng, Y.Zhou, Y.Jia. *Inorg. Chem. Commun.*, **11**, 948 (2008)
63. Q.Gao, F.-L.Jiang, M.-Y.Wu, Y.-G.Huang, W.Wei, M.-C.Hong. *Cryst. Growth Des.*, **10**, 184 (2010)
64. R.-G.Xiong, X.-Z.You, B.F.Abrahams, Z.Xue, C.-M.Che. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **113**, 4554 (2001)
65. Y.-R.Xie, X.-S.Wang, H.Zhao, J.Zhang, L.-H.Weng, C.-Y.Duan, R.-G.Xiong, X.-Z.You, Z.-L.Xue. *Organometallics*, **22**, 4396 (2003)
66. H.Zhao, Z.-R.Qu, Q.Ye, B.F.Abrahams, Y.-P.Wang, Z.-G.Liu, Z.Xue, R.-G.Xiong, X.-Z.You. *Chem. Mater.*, **15**, 4166 (2003)

67. Z.-R.Qu, Z.-F.Chen, J.Zhang, R.-G.Xiong, B.F.Abrahams, Z.-L.Xue. *Organometallics*, **22**, 2814 (2003)
68. Y.-M.Song, Q.Ye, Y.-Z.Tang, Q.Wu, R.-G.Xiong. *Cryst. Growth Des.*, **5**, 1603 (2005)
69. Y.-Z.Tang, X.-F.Huang, Y.-M.Song, P.W.H.Chan, R.-G.Xiong. *Inorg. Chem.*, **45**, 4868 (2006)
70. E.M.McGarrigle, D.G.Gilheany. *Chem. Rev.*, **105**, 1563 (2005)
71. W.Zhang, J.L.Loebach, S.R.Wilson, E.N.Jacobsen. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2801 (1990)
72. K.P.Bryliakov, E.P.Talsi. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 5228 (2004)
73. S.-H.Cho, B.Ma, S.T.Nguyen, J.T.Hupp, T.E.Albrecht-Schmitt. *Chem. Commun.*, 2563 (2006)
74. S.-H.Cho, T.Gadzikwa, M.Afshari, S.T.Nguyen, J.T.Hupp. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4863 (2007)
75. Y.-M.Jeon, J.Heo, C.A.Mirkin. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7480 (2007)
76. G.Li, W.Yu, Y.Cui. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4582 (2008)
77. M.Oh, C.A.Mirkin. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 5492 (2006)
78. M.Oh, C.A.Mirkin. *Nature (London)*, **438**, 651 (2005)
79. A.Bhunia, P.W.Roesky, Y.Lan, G.E.Kostakis, A.K.Powell. *Inorg. Chem.*, **48**, 10483 (2009)
80. J.S.Seo, D.Whang, H.Lee, S.I.Jun, J.Oh, Y.J.Jeon, K.Kim. *Nature (London)*, **404**, 982 (2000)
81. N.G.Pschirer, D.M.Ciurtin, M.D.Smith, U.H.F.Bunz, H.-C.zur Loye. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 583 (2002)
82. A.Monge, N.Snejko, E.Gutierrez-Puebla, M.Medina, C.Cascales, C.Ruiz-Valero, M.Iglesias, B.Gomez-Lor. *Chem. Commun.*, 1291 (2005)
83. S.S.Iremonger, P.D.Southon, C.J.Kepert. *Dalton Trans.*, 6103 (2008)
84. K.Gedrich, I.Senkovska, I.A.Baburin, U.Mueller, O.Trapp, S.Kaskel. *Inorg. Chem.*, **49**, 4440 (2010)
85. C.J.Kepert, T.J.Prior, M.J.Rosseinsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5158 (2000)
86. D.Bradshaw, T.J.Prior, E.J.Cussen, J.B.Claridge, M.J.Rosseinsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6106 (2004)
87. E.V.Anokhina, A.J.Jacobson. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3044 (2004)
88. E.V.Anokhina, Y.B.Go, Y.Lee, T.Vogt, A.J.Jacobson. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9957 (2006)
89. Q.Yue, J.Yang, G.-H.Li, G.-D.Li, J.-S.Chen. *Inorg. Chem.*, **45**, 4431 (2006)
90. H.-Y.Liu, B.Zhao, W.Shi, Z.-J.Zhang, P.Cheng, D.-Z.Liao, S.-P.Yan. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2599 (2009)
91. Y.Xie, Y.Yan, H.-H.Wu, G.-P.Yong, Y.Cui, Z.-Y.Wang, L.Pan, J.Li, R.Fan, R.-P.Li, Y.-C.Tian, G.-Q.Pan, L.-S.Sheng, X.Li. *Inorg. Chim. Acta*, **360**, 1669 (2007)
92. T.-T.Luo, L.-Y.Hsu, C.-C.Su, C.-H.Ueng, T.-C.Tsai, K.-L.Lu. *Inorg. Chem.*, **46**, 1532 (2007)
93. H.Y.Lee, J.Park, M.S.Lah, J.-I.Hong. *Cryst. Growth Des.*, **8**, 587 (2008)
94. M.Wang, M.-H.Xie, C.-D.Wu, Y.-G.Wang. *Chem. Commun.*, 2396 (2009)
95. J.A.Rood, W.C.Boggess, B.C.Noll, K.W.Henderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 13675 (2007)
96. P.Thuery. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3646 (2006)
97. Y.-W.Sheng, Y.Wang, T.-A.Okamura, W.-Y.Sun, N.Ueyama. *Inorg. Chem. Commun.*, **10**, 432 (2007)
98. C.M.Fitchett, P.J.Steel. *Dalton Trans.*, 4886 (2006)
99. J.Zhang, S.Chen, X.Bu. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 5434 (2008)
100. J.Zhang, S.Chen, A.Zingiryan, X.Bu. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 17246 (2008)
101. J.Zhang, S.Chen, T.Wu, P.Feng, X.Bu. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12882 (2008)
102. W.Zhang, R.-G.Xiong, S.D.Huang. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10468 (2008)
103. S.Chen, J.Zhang, X.Bu. *Inorg. Chem.*, **48**, 6356 (2009)
104. R.E.Norman, N.J.Rose, R.E.Stenkamp. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2905 (1987)
105. S.Thushari, J.A.K.Cha, H.H.-Y.Sung, S.S.-Y.Chui, A.L.-F.Leung, Y.-F.Yen, I.D.Williams. *Chem. Commun.*, 5515 (2005)
106. J.A.Rood, B.C.Noll, K.W.Henderson. *J. Solid State Chem.*, **183**, 270 (2010)
107. P.Thuery. *CrystEngComm*, **9**, 460 (2007)
108. P.Zhu, W.Gu, L.-Z.Zhang, X.Liu, J.-L.Tian, S.-P.Yan. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2971 (2008)
109. L.J.Bostelaar, R.A.G.D.Graaff, F.B.Hulsbergen, J.Reedijk, W.M.H.Sachtler. *Inorg. Chem.*, **23**, 2294 (1984)
110. M.O.Keeffe, M.A.Peskov, S.J.Ramsden, O.M.Yaghi. *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1782 (2008)
111. Z.-R.Qu, H.Zhao, X.-S.Wang, Y.-H.Li, Y.-M.Song, Y.-j.Liu, Q.Ye, R.-G.Xiong, B.F.Abrahams, Z.-L.Xue, X.-Z.You. *Inorg. Chem.*, **42**, 7710 (2003)
112. Y.-R.Xie, H.Zhao, X.-S.Wang, Z.-R.Qu, R.-G.Xiong, X.Xue, Z.Xue, X.-Z.You. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3712 (2003)
113. Y.Zhang, M.K.Saha, I.Bernal. *CrystEngComm*, **5**, 34 (2003)
114. X.Shi, G.Zhu, S.Qiu, K.Huang, J.Yu, R.Xu. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 6482 (2004)
115. Q.Ye, Y.-H.Li, Q.Wu, Y.-M.Song, J.-X.Wang, H.Zhao, R.-G.Xiong, Z.Xue. *Chem. – Eur. J.*, **11**, 988 (2005)
116. H.-T.Zhang, Y.-Z.Li, T.-W.Wang, E.N.Nfor, H.-Q.Wang, X.-Z.You. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3532 (2006)
117. L.Zhang, B.-W.Sun. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **64**, 1 (2008)
118. D.Sarma, K.V.Ramanujachary, S.E.Lofand, T.Magdalenio, S.Natarajan. *Inorg. Chem.*, **48**, 11660 (2009)
119. S.Banerjee, N.N.Adarsh, P.Dastidar. *CrystEngComm*, **11**, 746 (2009)
120. M.Banerjee, S.Das, M.Yoon, H.J.Choi, M.H.Hyun, S.M.Park, G.Seo, K.Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7524 (2009)
121. J.W.Yang, C.Chandler, M.Stadler, D.Kampen, B.List. *Nature (London)*, **452**, 453 (2008)
122. B.List, R.A.Lerner, C.F.Barbas. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2395 (2000)
123. D.N.Dybtsev, A.L.Nuzhdin, H.Chun, K.P.Bryliakov, E.P.Talsi, V.P.Fedin, K.Kim. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 916 (2006)
124. R.Vaidhyanathan, D.Bradshaw, J.-N.Rebilly, J.P.Barrio, J.A.Gould, N.G.Berry, M.J.Rosseinsky. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 6495 (2006)
125. M.J.Ingleson, J.P.Barrio, J.Bacsa, C.Dickinson, H.Park, M.J.Rosseinsky. *Chem. Commun.*, 1287 (2008)
126. J.P.Barrio, J.-N.Rebilly, B.Carter, D.Bradshaw, J.Bacsa, A.Y.Ganin, H.Park, A.Trewin, R.Vaidhyanathan, A.I.Cooper, J.E.Warren, M.J. Rosseinsky. *Chem. – Eur. J.*, **14**, 4521 (2008)
127. М.П.Юткин, М.С.Завахина, Д.Г.Самсоненко, Д.Н.Дыбцев, В.П.Федин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 719 (2010)
128. P.Zhu, W.Gu, F.-Y.Cheng, X.Liu, J.Chen, S.-P.Yan, D.-Z.Liao. *CrystEngComm*, **10**, 963 (2008)
129. F.-P.Huang, H.-Y.Li, J.-L.Tian, W.Gu, Y.-M.Jiang, S.-P.Yan, D.-Z.Liao. *Cryst. Growth Des.*, **9**, 3191 (2009)
130. M.J.Ingleson, J.Bacsa, M.J.Rosseinsky. *Chem. Commun.*, 3036 (2007)
131. F.Luo, Y.-T.Yang, Y.-X.Che, J.-M.Zheng. *CrystEngComm*, **10**, 1613 (2008)
132. Z.Chen, Y.Su, W.Xiong, L.Wang, F.Liang, M.Shao. *CrystEngComm*, **11**, 318 (2009)
133. W.Xiong, Y.Su, Z.Chen, F.Liang. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **65**, m56 (2009)
134. D.L.Reger, J.Horger, M.D.Smith, G.J.Long. *Chem. Commun.*, 6219 (2009)
135. D.N.Dybtsev, M.P.Yutkin, E.V.Peresyphkina, A.V.Virovets, C.Serre, G.Ferey, V.P.Fedin. *Inorg. Chem.*, **46**, 6843 (2007)
136. Д.Н.Дыбцев, М.П.Юткин, В.П.Федин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2179 (2009)
137. М.П.Юткин. Дис. канд. хим. наук. ИХХ СО РАН, Новосибирск, 2010

138. V.A.Logvinenko, D.N.Dybtsev, V.P.Fedin, V.A.Drebushchak, M.P.Yutkin. *J. Therm. Anal. Cal.*, **100**, 183 (2010)
139. J.A.Rood, B.C.Noll, K.W.Henderson. *Main Group Chem.*, **8**, 237 (2009)
140. J.Zhang, E.Chew, S.Chen, J.T.H.Pham, X.Bu. *Inorg. Chem.*, **47**, 3495 (2008)
141. J.Zhang, X.Bu. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 6115 (2007)
142. L.Wang, W.You, W.Huang, C.Wang, X.-Z.You. *Inorg. Chem.*, **48**, 4295 (2009)
143. M.-H.Zeng, B.Wang, X.-Y.Wang, W.-X.Zhang, X.-M.Chen, S.Gao. *Inorg. Chem.*, **45**, 7069 (2006)
144. J.Zhang, S.Chen, H.Valle, M.Wong, C.Austria, M.Cruz, X.Bu. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14168 (2007)
145. J.Zhang, Y.-G.Yao, X.Bu. *Chem. Mater.*, **19**, 5083 (2007)
146. J.Zhang, T.Wu, P.Feng, X.Bu. *Chem. Mater.*, **20**, 5457 (2008)
147. X.-Q.Liang, D.-P.Li, X.-H.Zhou, Y.Sui, Y.-Z.Li, J.-L.Zuo, X.-Z.You. *Cryst. Growth Des.*, **9**, 4872 (2009)
148. L.-L.Liang, S.-B.Ren, J.Zhang, Y.-Z.Li, H.-B.Du, X.-Z.You. *Cryst. Growth Des.*, **10**, 1307 (2010)
149. Y.V.Mironov, N.G.Naumov, K.A.Brylev, O.A.Efremova, V.E.Fedorov, K.Hegetschweiler. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 1297 (2004)
150. A.L.Nuzhdin, D.N.Dybtsev, K.P.Bryliakov, E.P.Talsi, V.P.Fedin. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12958 (2007)
151. D.N.Dybtsev, M.P.Yutkin, D.G.Samsonenko, V.P.Fedin, A.L.Nuzhdin, A.A.Bezrukov, K.P.Bryliakov, E.P.Talsi, R.V.Belosludov, H.Mizuseki, Y.Kawazoe, O.S.Subbotin, V.R.Belosludov. *Chem. – Eur. J.*, **16**, 10348 (2010)
152. H.-Q.Hao, W.-T.Liu, W.Tan, Z.Lin, M.-L.Tong. *Cryst. Growth Des.*, **9**, 457 (2008)
153. L.Sbircea, N.D.Sharma, W.Clegg, R.W.Harrington, P.N.Horton, M.B. Hursthouse, D.C.Apperley, D.R.Boyd, S.L.James. *Chem. Commun.*, 5538 (2008)
154. A.Zingiryan, J.Zhang, X.Bu. *Inorg. Chem.*, **47**, 8607 (2008)
155. O.Sereda, H.Stoeckli-Evans, O.Dolomanov, Y.Filinchuk, P.Pattison. *Cryst. Growth Des.*, **9**, 7, 3168 (2009)
156. C.Livage, N.Guillou, P.Rabu, P.Pattison, J.Marrot, G.Ferey. *Chem. Commun.*, 4551 (2009)
157. S.Q.Zang, Y.Su, Y.Z.Li, Z.P.Ni, Q.J.Meng. *Inorg. Chem.*, **45**, 174 (2006)
158. R.Wang, L.Xu, J.Ji, Q.Shi, Y.Li, Z.Zhou, M.Hong, A.S.C.Chan. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 751 (2005)
159. L.-M.Duan, F.-T.Xie, X.-Y.Chen, Y.Chen, Y.-K.Lu, P.Cheng, J.-Q.Xu. *Cryst. Growth Des.*, **6**, 1101 (2006)
160. A.R.Geisheimer, M.J.Katz, R.J.Batchelor, D.B.Leznoff. *CrystEngComm*, **9**, 1078 (2007)
161. Z.-G.Gu, X.-H.Zhou, Y.-B.Jin, R.-G.Xiong, J.-L.Zuo, X.-Z.You. *Inorg. Chem.*, **46**, 5462 (2007)
162. T.Hang, D.-W.Fu, Q.Ye, H.-Y.Ye, R.-G.Xiong, S.D.Huang. *Cryst. Growth Des.*, **9**, 2054 (2009)
163. Z.-R.Qu, Q.Ye, H.Zhao, D.-W.Fu, H.-Y.Ye, R.-G.Xiong, T.Akutagawa, T.Nakamura. *Chem. – Eur. J.*, **14**, 3452 (2008)
164. Q.Ye, D.-W.Fu, H.Tian, R.-G.Xiong, P.W.H.Chan, S.D.Huang. *Inorg. Chem.*, **47**, 772 (2008)
165. A.L.Nuzhdin, D.N.Dybtsev, V.P.Fedin, G.A.Bukhtiyarova. *Dalton Trans.*, 10481 (2009)
166. X.Bao, L.J.Broadbelt, R.Q.Snurr. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 6466 (2010)
167. F.Song, C.Wang, J.M.Falkowski, L.Ma, W.Lin. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15390 (2010)
168. D.Dang, P.Wu, C.He, Z.Xie, C.Duan. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 14321 (2010)
169. L.Ma, C.-D.Wu, M.M.Wanderley, W.Lin. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 8244 (2010)
170. R.A.Smaldone, R.S.Forgan, H.Furukawa, J.J.Gassensmith, A.M.Z.Slawin, O.M.Yaghi, J.F.Stoddart. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 8630 (2010)
171. F.Song, C.Wang, W.Lin. *Chem. Commun.*, 8256 (2011)
172. Y.Huang, T.Liu, J.Lin, J.Lü, Z.Lin, R.Cao. *Inorg. Chem.*, **50**, 2191 (2011)
173. S.-C.Xiang, Z.Zhang, C.-G.Zhao, K.Hong, X.Zhao, D.-R.Ding, M.-H.Xie, C.-D.Wu, M.C.Das, R.Gill, K.M.Thomas, B.Chen. *Nature Commun.*, **2**, 204 (2011)
174. X.Xi, Y.Fang, T.Dong, Y.Cui. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 1154 (2011)
175. J.M.Falkowski, C.Wang, S.Liu, W.Lin. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 8674 (2011)

POROUS HOMOCHIRAL METAL-ORGANIC COORDINATION POLYMERS: SYNTHESIS, STRUCTURE AND FUNCTIONAL PROPERTIES

M.P.Yutkin, D.N.Dybtsev, V.P.Fedin

*A.V.Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Prosp. Akad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330–9489
Pohang University of Sciences and Technology (POSTECH)
31, San, 790-784 Hyoja-Dong, Nam-Gu, Pohang, Gyungbuk, Korea, Fax +82(54)279–2099
Department of Sciences, Novosibirsk State University
2, Ul. Pirogova, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)363–4183*

The state of the art and prospects of development of the chemistry of a new class of porous compounds, homochiral metal-organic coordination polymers, is analyzed. The key approaches to their preparation, X-ray diffraction structure determination, stability of metal-organic frameworks and supramolecular chemistry of host–guest inclusion compounds are considered. The possibilities of practical applications of these compounds, first of all, for enantioselective resolution and catalysis are discussed.

Bibliography — 175 references.

Received 10th November 2010