



基于水滑石的超分子插层手性催化材料

安哲, 钟建宁, 何静*

化工资源有效利用国家重点实验室; 北京化工大学, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: hejing@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2016-12-30; 接受日期: 2017-03-03; 网络版发表日期: 2017-04-05

国家自然科学基金(编号: 21673016, 21521005)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2014CB932100)资助项目

摘要 不对称催化反应是高效合成单一对映体手性化合物的重要途径之一。近年来, 均相催化剂多相化因符合绿色化学发展趋势的要求, 成为近年来不对称催化领域的研究热点。但其发展也面临巨大挑战: 多相化往往会造成催化活性大幅度下降, 还伴随对映选择性的降低甚至完全丧失。基于水滑石层间阴离子种类和数量的可调控性, 将具有不对称催化活性的客体阴离子插入水滑石层间, 可利用层内空间的限域效应和主体层板的协同效应强化不对称选择性, 同时主体层板的可剥离性和功能协同提高反应活性。本文重点综述近几年来基于水滑石超分子插层手性催化材料的研究进展。

关键词 不对称催化, 水滑石, 超分子插层手性催化材料, 限域效应, 协同效应

1 引言

不对称催化反应是高效合成单一对映体手性化合物的重要途径之一。传统的均相催化剂在使用过程中经常会出现催化剂失活、反应后难于回收再利用以及反应体系分离过程耗费大量溶剂等问题^[1]。将均相催化剂以物理和化学方法固载在载体表面或孔道, 实现均相催化剂多相化, 符合绿色化学发展趋势的要求, 成为近年来不对称催化领域的研究热点^[2-8], 但同时也面临巨大挑战: 一方面, 多相化后, 体系不可避免地出现相界面, 如液-液、液-固、气-液-固界面等, 界面阻力限制了反应物分子向催化活性中心的扩散, 从而导致催化活性大幅度下降; 另一方面, 对于大多数的不对称催化过程, 得到R-产物与S-产物的对映异构体过渡态之间的能量差值非常小, 仅为15 kJ/mol^[9], 而

多相化后载体表面多种弱相互作用, 如范德华力、氢键以及物理吸附等与其在一个数量级, 很容易进一步缩小两种对映异构体过渡态之间的能量差值, 使得不对称选择性被削弱甚至完全丧失^[10]。此外, 多相催化体系也经常面临催化剂活性组分反应后流失严重的问题。这些成为制约多相不对称催化快速发展的不利因素。因此, 如何设计构筑具有高活性及高选择性的多相手性催化材料, 定向强化多相不对称催化过程, 是有机合成、多相催化、材料科学等领域密切关注的焦点。随着不对称催化研究中多相化技术的发展以及新型无机有机杂化材料的研究与开发, 研究工作从利用固定载体的表面深入到载体内部微观或介观空间, 以期在分子水平上控制反应进程。具有纳米空间的无机载体集中在具有刚性孔道结构的微孔分子筛、介孔材料、纳米碳管等^[11-21], 以及具有弹性孔道结构的

引用格式: 安哲, 钟建宁, 何静. 基于水滑石的超分子插层手性催化材料. 中国科学: 化学, 2017, 47: 385-395

An Z, Zhong J, He J. Supramolecular chiral intercalation catalysts from layered double hydroxides. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 383-395, doi: 10.1360/N032016-00242

层状阳离子型黏土(包括蒙脱土、高岭土等)、阴离子型黏土(包括类水滑石化合物等)、过渡金属硫化物等^[22-29], 利用纳米空间的限域效应提高多相不对称反应的不对称选择性取得了一定的效果。

水滑石(layered double hydroxides, LDHs)是一类结构可调的阴离子型层状及插层结构功能材料^[30-33]。LDHs由带有正电荷的主体层板与作为客体的层间阴离子组成^[31-33]。主体层板的结构类似于水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 表面具有丰富的碱中心^[34-37]; 客体阴离子可以通过适当组装方式引入LDHs层间^[38-51], LDHs层内空间可调, 当接近无限大时即实现层板剥离, 得到单个或几个片层形式存在的LDHs片^[52-57]。近年来, 以LDHs材料作为前驱体, 经插层组装制备超分子插层结构催化材料, 是目前相关领域的研究热点之一^[58-64]。本文重点综述近几年基于LDHs构筑超分子插层手性催化材料的研究进展。基于LDHs层间阴离子种类和数量的可调控性, 在LDHs层间引入具有不对称催化活性中心阴离子, 利用层内空间的限域效应和主体层板的协同效应强化手性活性中心的不对称诱导性, 利用多相反应体系类均相化和LDHs层板功能协同提高反应活性。

2 超分子插层实现手性活性中心多相化

超分子插层的方法是实现均相手性催化活性中心固载化的有效途径之一。均相手性氨基酸及其衍生物是一类高效的小分子手性催化剂, 可高效催化不对称胺化、不对称醇醛缩合及不对称环氧化等不对称反应^[65]。前期, 研究者通过经典组装方法直接将手性小分子氨基酸及金属配合物引入LDHs层间制备多相手性催化材料, 应用于不对称催化反应实现了催化剂的重复使用, 获得了稍低于或与均相相当的不对称选择性。大量工作致力于制备手性氨基酸插层LDHs, 工作集中在研究氨基酸在LDHs层间的排布方式^[66-72]。Wei等^[73-75]将L-酪氨酸、L-天冬氨酸及L-半胱氨酸插入LDHs层间, 研究发现, 主体LDHs层板有效抑制了层间客体氨基酸在光及紫外线等条件下的消旋。因此, LDHs可作为“分子容器”来储存和运输不稳定的生物分子及药物。He等^[76]采用焙烧复原法制备得到了L-脯氨酸插层LDHs, 应用于苯甲醛与丙酮的不对称aldol反应, 获得了与均相体系相当的反应转化率及对象体过量值(enantiomeric excess, ee), 催化剂循环使用3次后, 催化活性及不对称选择性保持不变。研究表明, LDHs

层内空间氨基酸的旋光稳定性的提高是活性及选择性保持的主要原因, 文章同时对层板参与的多相不对称反应机理进行了预测。

研究者进一步提出将手性金属配合物催化剂通过静电作用直接引入阴离子层状材料的层间, 应用于多相不对称催化反应。Anderson等^[77-79]将Mn(salen)配合物引入锌铝LDHs层间, 在常温常压下催化烯烃的不对称环氧化反应, 得到了与均相相当的活性与ee值。当反应底物为1-甲基-1-环己烯时, 得到了94%的转化率、90%的选择性和64%的ee值; 底物为4-甲基-苯乙烯时, 也得到了70%的选择性及62%的ee值。与通过“bottle in ship”技术固载在具有刚性孔道的X和Y型分子筛制备得到的多相催化材料相比, 活性与ee值均具有明显优势。多相催化剂循环使用3次后, 催化活性保持不变, 且液相中未检测到Mn的流失。

生物酶分子是重要的手性催化剂之一, 其可以高效催化不对称C-C键的形成, 如不对称的aldol反应^[80-86]、不对称Michael加成反应^[87,88]、不对称Mannich反应^[89]、不对称Henry反应^[90,91]、不对称Morita-Baylis-Hillman反应^[92,93]等, 以及不对称C-Si键的形成^[94]等。然而, 游离酶存在对环境敏感和难以回收的缺点, 需要对其进行固定化, 利用LDHs与酶的界面静电识别作用可实现酶分子的固定化。由于酶分子体积较大, 通过“软化学”方法难以插入LDHs层间, 因此只有一些报道实现了酶分子的插层。前期, Ren等^[50]通过预撑法制备了青霉素酰化酶插层LDHs, 所得固定化酶热稳定性得到提高。Mousty等^[95]利用共沉淀法制备了具有海绵状形貌的碱性磷酸酶插层镁铝LDH, 用于电辅助催化二磷酸根对苯二酚的水解反应, 得到了与自由酶相当的活性。Mousty等^[96]进一步将体系扩展到血红蛋白(Hb)插层的LDHs, 在 H_2O_2 的还原反应中也观察到了较好的电催化活性。He等^[97,98]通过调控剥离乳酸插层镁铝LDHs得到的纳米片与酶分子的界面静电组装, 控制了猪胰脂肪酶(PPL)在层间的取向, 首先提高了PPL在三乙酸甘油酯水解反应中的催化活性, 最高为游离酶的445%。尤其是在 α -苯乙胺动力学拆分反应中, PPL以活性中心面向层板水平取向时, 其动力学拆分对象体选择性最高为54.5%, 高于均相的40.9%的不对称选择性。进一步将酶扩展至血红蛋白(Hb)和牛血清蛋白(BSA), 研究了3种不同形状和表面性质的酶分子与LDH的界面组装规律, 如图1所示。

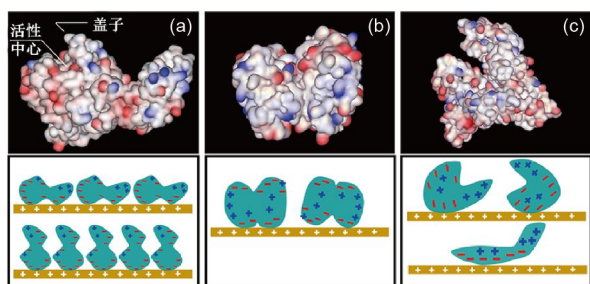


图1 猪胰脂肪酶(a)、血红蛋白(b)及牛血清白蛋白(c)与LDHs界面静电组装及取向示意图^[98] (网络版彩图)

3 LDHs层内空间的限域效应强化不对称选择性

近年来,利用载体的“限域效应”提高多相催化反应的不对称选择性成为研究热点之一^[9].在微孔分子筛、介孔材料、纳米碳管等的刚性孔空间内,利用限域效应提高多相不对称反应的不对称选择性取得了良好的效果^[11-21].研究表明,限域环境中的界面作用、对称性消除、曲率以及限域导致的熵减少在分子组织行为中都起到重要的作用^[99,100].与具有确定的孔径及孔结构的刚性孔材料相比,层状材料具有以下优势:(1)弹性的可调控的层内空间,一方面可以适应不同大小的手性分子进行静电组装,另一方面对同一手性分子可提供不同的限域环境;(2)除了静电作用,层间的多种弱相互作用如氢键、范德华作用力等的能量差与对映异构体过渡态之间的能量差相近,进而影响到对映体选择性.

Vijaikumar等^[101]同样采用焙烧复原法制备了L-脯氨酸插层LDHs,并应用于催化 β -硝基苯乙烯与丙酮的不对称Michael加成反应,发现LDHs层内空间的限域效应使反应产物的对映体选择性发生了反转.Pitchumani等^[102]利用焙烧复原法将16种L-氨基酸阴离子插入LDHs层间制备多相催化剂催化苯酚及苯硫酚的选择性甲基化反应,均获得了远高于游离氨基酸催化的反应转化率和选择性,尤其是亮氨酸插层LDHs催化反应主产物产率高达98%,远高于均相亮氨酸3%的反应产率.结果显示,氨基酸阴离子疏水链越长反应产率越高,层内限域空间的氨基酸活性中心疏水环境增强可提高反应活性和选择性.Choudary等^[103-105]以1,4-二(9-氧-双羟基奎宁定)、氯胺-T、1,4-双(9-氧-二羟基奎宁定)等手性配体,以 OsO_4^{2-} 为活性中心构筑插

层结构LDHs手性催化材料,在烯烃的不对称双羟基化反应中得到了优于均相的活性和对映选择性.当以1,4-二(9-氧-双羟基奎宁定)提供手性邻近N-保护的氨基醇应用于反式而苯乙烯的不对称双羟基化反应得到高达90%的ee值.近期,Singh等^[106]提出了在离子液体里利用金鸡纳碱类手性配体与 OsO_4^{2-} 插层的LDHs构筑均相-多相催化新体系,在烯烃的不对称双羟基化反应中底物二苯乙烯转化1R,2R-二苯乙二醇的产率和ee值高达96%和94%.

He等^[107]将手性酒石酸钛配合物通过静电作用引入LDHs层间,酒石酸钛阴离子在层间保持了其原有的配位结构,且在水滑石层间实现双层交错的有序排列,其中配位的羧酸根指向层板,与层板作用,而其一侧的烷基链通过疏水作用相互交错在一起.应用到苯基甲基硫醚的选择性氧化反应的不对称选择性中,反应的不对称选择性从均相的几乎没有增大到50%.研究表明,LDHs层内空间的限域效应是反应不对称选择性从无到有显著突破的关键因素.进一步调控层内受限环境强化不对称选择性^[108].LDHs层间通道高度可以被适宜溶剂溶胀,溶胀实验证实反应能够在层内空间发生.通过调控溶剂极性可调控层间通道高度,进而调控层内空间的限域效应.关联溶胀后的层内通道高度和ee值发现,ee值随溶胀后通道高度的减小而增大,进一步说明LDH层内空间起到了明显的空间限域效应.

He等^[109]进一步采用层间原位络合的方法制备酒石酸钛配合物插层LDHs,利用层内限域空间限制金属配合物的配位结构,从而提高反应的不对称选择性.通过控制层板电荷密度将层内酒石酸配体控制为垂直于层板和平行于层板取向,然后与 Ti^{4+} 中心原位配位构筑酒石酸钛配合物插层水滑石,如图2所示.在硫醚不对称氧化反应中,两种配位结构的酒石酸钛配合物插层水滑石均表现出远高于2%的均相不对称选择性,尤其是当L-酒石酸在LDHs层间垂直于层板方向取向时,L-酒石酸配体通过羧基氧及羟基氧与钛中心发生配位,形成更具刚性的[2.2.1]的二环配位结构,在硫醚不对称氧化反应中,显示出较高的不对称诱导性能(58%).

4 LDHs主体层板的空间/电子协同效应强化不对称选择性

在均相不对称催化反应中,催化剂的手性配体结

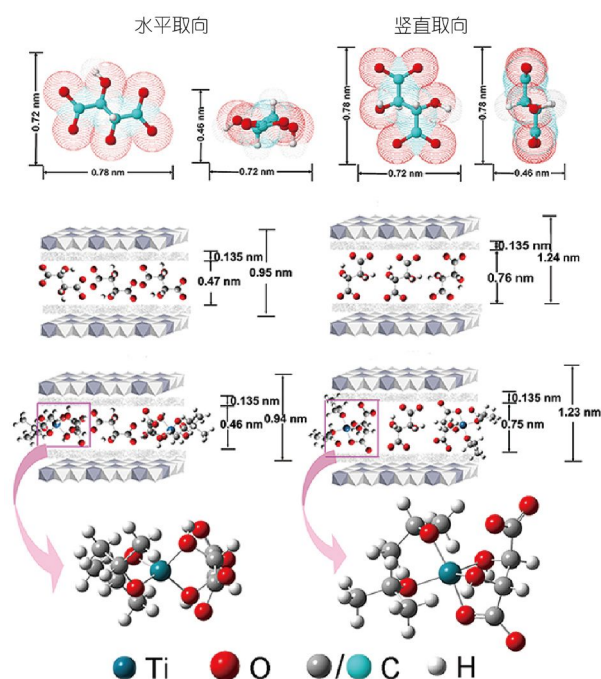


图2 不同层间排列的L-酒石酸插层水滑石及其原位组装产物的结构示意图^[109] (网络版彩图)

构设计是提高反应不对称选择性的的重要途径之一^[110-112]。一般来说,配体的两种结构会影响反应不对称选择性:配体的相关功能基团构型上需具有一定的刚性与活性中心相匹配;配体的取代基团与反应底物分子之间的次级相互作用的控制,即电子效应和空间位阻效应,要求配体取代基与底物有合适的电子效应,且配体取代基的几何形状及大小应与底物匹配^[113,114]。Noyori等^[115]对一系列具有较大体积且存在对称结构的手性配体进行了研究,结果显示,具有 C_2 对称轴的配体其手性识别能力强,在提高反应不对称选择性方面具有很大潜力。受到均相催化剂配体设计的启发,He等^[116]提出以具有二维有序刚性层板的LDHs作为配体大取代基,利用LDHs二维层板的空间/电子协同效应促进不对称选择性的新思路,如图3所示。LDHs结构优势在于:(1) LDHs具有二维有序的刚性层板,可使活性中心周围空间环境存在稳定的差异;(2) 层间客体与主体层板之间弱相互作用的能量差与两种对映异构体过渡态之间的能量差相近,进而影响到对映体选择性。

小分子氨基酸除了作为手性活性中心催化不对称反应^[65],还可以作为手性金属配合物中的手性配体

协同金属阳离子高效催化不对称反应。例如, β -氨基酸与 Cu^I 配合催化不对称Mannich反应^[117]、脯氨酸作为配体与钛配位催化苯乙炔加成生成芳基醛^[118]、 β -氨基酸与Rh配位催化不对称氢化反应^[118]等。He等^[116]提出以LDHs作为金属配合物中L-氨基酸配体的大取代基,首先将L-氨基酸(L-谷氨酸、L-丙氨酸及L-丝氨酸)以一定的排布方式引入层状材料LDHs层内空间,作为金属钒中心的配体与钒原位配位,提高钒催化的不对称烯丙醇环氧化反应的不对称选择性。结果显示,在L-谷氨酸插层LDHs原位配位钒体系催化的2-甲基-3-苯基-烯丙醇不对称烯丙醇环氧化反应中,顺式产物的ee值由均相的16%提高到68%,反式产物的ee值由53%提高到90%以上。对于L-丙氨酸及L-丝氨酸,也得到了明显提高的不对称选择性,反式产物的ee值分别由56%和58%提高到了94%和95%,顺式产物由8%和17%提高到了15%和64%。进一步将反应底物扩展到单取代3-苯基-烯丙醇和高级烯丙醇3-甲基-丁-3-烯-1-醇,同样观察到了ee值的明显提高,如图3所示。LDHs插层结构氨基酸配体可直接以固-液分离方式通过简单过滤实现回收,3次重复使用产率和主产物ee值保持不变。在此基础上,研究了LDHs作为大取代基的不同L-氨基酸体系的多重主客体相互作用与催化剂重复使用性及活性中心稳定性的关联^[119]。

进一步将体系进行扩展,以LDHs为L-氨基酸大配体作为Zn中心配体催化不对称Aldol加成反应^[120]。LDHs修饰L-谷氨酸作为手性配体,硝基苯甲醛和环己酮的不对称aldol反应反式产物的ee值由均相的0上升至70%,实现了从无到有的突破。对于其他L-氨基酸,ee值也实现了显著的提高。扩展体系至LDHs修饰L-氨基酸直接作为催化中心催化不对称Aldol加成反应^[120]。LDHs修饰L-谷氨酸直接催化苯甲醛与环己酮的aldol反应反式产物的ee值由均相的34%提高到71%。对于其他L-氨基酸催化中心,在转化率相近的情况下,ee值明显提高。

He等^[121-123]早期结合大量的实验并辅以理论计算,同时考虑载体的电子和空间因素,研究了一维刚性限域空间内多重氢键作用对多相催化体系不对称选择性的作用。在基于LDHs构筑的超分子插层手性催化材料中,除了主客体远程静电作用,也存在广泛的氢键作用,包括层板通过-OH与客体阴离子形成氢键,层板与层间水分子、层间水分子之间,及其与客体阴

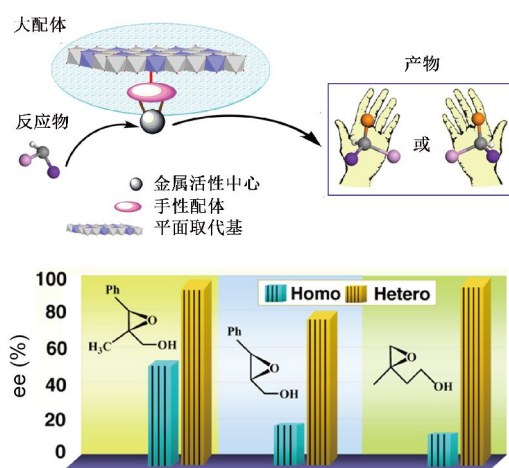


图3 二维纳米片作为刚性取代基显著提高钒催化的不对称烯丙醇环氧化反应的不对称选择性(网络版彩图)

离子也广泛存在氢键作用等. 针对LDHs作为配体大取代基提高多相体系不对称选择性的本质原因, He等^[120,124]围绕空间效应和电子效应两方面对催化体系做了大量的理论计算, 探讨了主体层板和多客体之间氢键作用提高不对称选择性的机理. 针对LDHs修饰L-氨基酸为配体协同钒催化不对称烯丙醇环氧化反应体系^[124], 研究发现, LDHs修饰的L-氨基酸与钒配位后, 除了氨基酸羧基氧与层板形成的两个氢键外, V=O也与层板形成了氢键, 如图4所示. 该氢键的形成增强了层板改性氨基酸结构的刚性, 使得反式产物(2R,3R)的过渡态更难以形成, 从空间效应上解释了实验上观察到的ee值提高的现象. 同时, 当底物以concave构型进攻时, 层板与过渡态中氨基酸羧基氧的氢键作用增强, 而当底物以convex方式进攻时, 层板与氨基酸羧基氧的氢键作用并无明显变化. 过渡态中底物氧与层板形成了一个新的氢键, 在以concave构型进攻形成的过渡态中, 由于进攻位阻较小, 导致该氢键作用明显强于底物以convex构型进攻形成的过渡态. 即(2R,3R)过渡态的形成更有利, (2R,3R)和(2S,3S)过渡态之间的能量增大, 从电子效应角度很好地解释了实验上观察到的ee值的提高. 在锌催化和氨基酸直接催化^[120]的不对称aldol反应, 也同样从空间和电子角度深入研究了主客体多重氢键作用在LDHs层板作为配体的大取代基或直接作为大配体的多相催化体系中对不对称选择性提高的重要作用.

此外, He等^[116,120]前期发现, 金属活性中心的分布

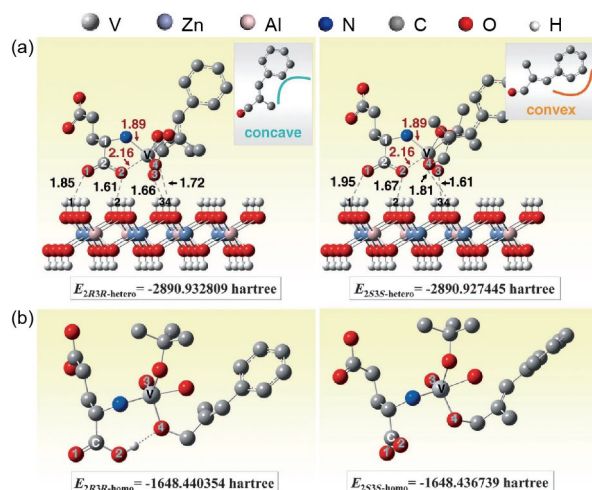


图4 分别以LDHs修饰L-谷氨酸(a)及L-谷氨酸(b)为配体钒催化的不对称烯丙醇环氧化反应(2R,3R)和(2S,3S)过渡态的能量和主要键长^[120] (网络版彩图)

与LDHs层板作为氨基酸刚性取代基提高不对称选择性的程度密切相关. 以L-谷氨酸作为LDHs大配体协同提高钒催化的不对称烯丙醇环氧化反应为例, 当钒中心在LDHs层板中心位置与氨基酸进行配位时, 顺式产物ee值由均相的16%提高到了68%, 反式产物的ee值由均相的53%提高到了90%以上, 而当钒中心在LDHs层板边缘位置与氨基酸进行配位时, 反式产物的ee值仅提高到了80%, 而顺式产物ee值由均相的降低到了9%. 理论计算表明, 与位于层板中心的金属活性中心相比, 位于层板边缘的金属活性中心与氨基酸配位时, 层板与氨基酸羧基氧形成的两个氢键作用被明显削弱, 层板对底物进攻方向的限制减小, 不论底物以凸面或凹面构型进攻对氨基酸及V=O与层板形成的氢键作用均无明显破坏, 导致多相化后反应产物ee值变化不大^[125]. 因此, 为了更好地体现LDHs层板作为氨基酸刚性取代基提高不对称选择性的优势, 应尽量避免活性中心在LDHs边缘与氨基酸进行配位.

5 多相反应类均相化提高反应活性

当LDHs层内空间无限增大的时候, 层状材料可实现剥离, 得到单个或几个片层形式存在的LDH片. 2000年, Adachi-Pagano等^[52]率先报道了以丁醇为溶剂对十二烷基硫酸根插层的Zn/Al-LDH进行剥离, 得到了稳定的LDH纳米片胶体溶液. 之后的10年中, 研究

者相继报道了氨基酸^[53]及硝酸根插层LDHs^[54-56]在极性溶剂甲酰胺中的剥离, 以及乳酸根插层LDH在水中的剥离^[57]. 层板剥离可使位于层板及层间的催化活性位得以充分暴露, 更易被反应物接近, 从而大幅提高反应的活性, 甚至可实现多相反应的类均相化. 前期, 在非手性多相催化中, Jiang等^[126]将Pd(II)掺杂LDHs剥离, 得到的胶体溶液直接催化溴苯及苯乙烯Heck反应, 获得了高达100%的1,2-苯乙烯产率, 且反应初始单位时间内单位活性中心转化的反应物分子数(turn over frequency, TOF)高达10000, 远高于插层结构Pd掺杂LDHs的催化效率(产率为42%, TOF值为420).

针对LDHs作为氨基酸大取代基提高多相不对称反应不对称选择性的体系, He等^[116]进一步通过将L-氨基酸插层LDHs进行了剥离, 再将剥离的L-氨基酸插层水滑石纳米片层作为选择性氧化活性中心钒的配体, 将所得的胶体化催化剂用于催化不对称烯丙醇环氧化反应, 如图5所示. 研究发现, 在甲酰胺溶剂中剥离L-谷氨酸插层LDHs直接与钒配位, 得到的胶体化催化剂对2-甲基-3-苯基-烯丙醇的不对称环氧化反应速率比插层体系大大提高, 接近均相催化体系水平, 成功实现了多相催化反应的类均相化过程, 如图5所示. 进一步以水为介质对氨基酸插层LDHs进行剥离, 以水溶

性的VOSO₄为钒源, 催化反应结束后, 胶体催化剂位于上层水相, 产物则分散在下层有机相, 通过简单的液-液分离直接实现了胶体催化剂的回收. 3次重复使用, 反应的催化活性和选择性保持不变.

此外, He等^[125]在LDHs作为氨基酸大取代基提高Zn催化的不对称Aldol反应的体系中, 荧光共聚焦及扫描透射电镜中能谱线扫描征说明, 以L-氨基酸插层体系为手性配体时, 由于金属锌离子中心与层板的静电斥力, 使得催化中心较难进入层间与氨基酸手性配体发生配位, 从而不能利用层板的取代基效应而表现出较低的不对称诱导性能, 而剥离后高分散的水滑石层板有利于其取代的L-氨基酸与金属锌中心的配位, 从而进一步发挥层板的取代基效应, 层板羟基与层间氨基酸的作用有利于反应中间体的稳定, 在不对称Aldol反应中形成优势构型(2*S*,1'*R*).

6 LDHs主体层板功能协同提高反应活性

LDHs材料以及其焙烧产物中均存在较强的碱性活性位^[34-37], 因此可作为固体碱催化剂催化如羟醛缩反应^[127-129]、烯烃环氧化反应^[130]等, 且其碱催化活性与主体层板金属离子及插层阴离子(如OH⁻)种类和分布有密切关联^[131,132]. 前期报道了一些LDHs层板作为固体碱协同固定化的活性中心高效催化多相反应. Choudary等^[133]将钼离子引入LDHs层间, 作为氯苯Heck-、Suzuki-、Sonogashira-和Stille-型耦合反应的催化剂, 研究发现, LDHs层板作为固体碱表现出一定的协同作用. Kaneda等^[134]研究了Ru⁴⁺掺杂的LDHs催化伯醇与腈类化合物的 α -烷基化反应的多相催化反应体系, 获得了高达98%的 α -乙基苯乙腈产率. 反应无需外加液体碱, LDHs层板作为固体碱可提供反应所需碱性. 文章给出了LDHs作为固体碱协同催化反应的多相催化机理, 如图6所示. He等^[76]也发现, LDHs层板碱性可以协助层间脯氨酸离子活性中心催化不对称Aldol反应, 并提出了相应的LDHs协同的不对称催化机理.

在LDHs层板的类取代基作用提高反应不对称选择性工作基础上, He等^[135]提出利用LDHs的空间/碱性协同同时提高活性和区域选择性, 在LDHs层板改性氨基酸作为Rh中心配体催化C-H键活化反应体系中, LDHs层板除了提供大的位阻提高不对称选择性(>20:1), 同时提供碱性提高反应活性(>99%), 如图7所

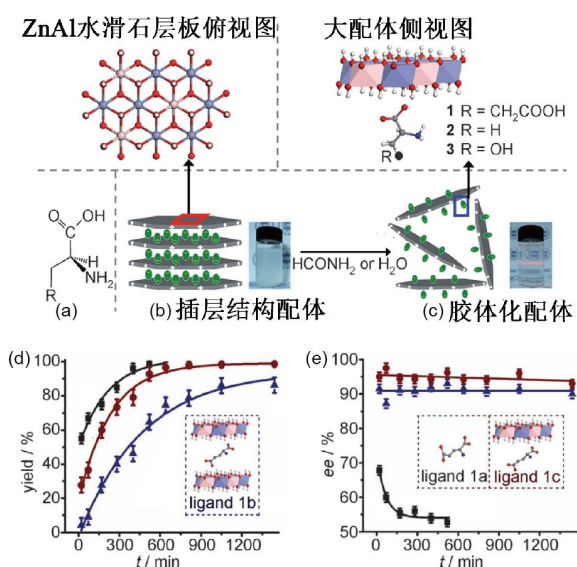


图5 分别以L-氨基酸(a)、插层结构L-氨基酸(b)以及剥离体系L-氨基酸(c)作为金属钒中心配体催化2-甲基-3-苯基-烯丙醇不对称环氧化反应的产率(d)与ee值(e)对时间的曲线^[116] (网络版彩图)

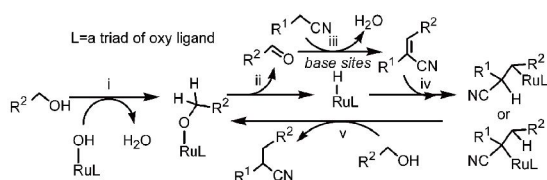


图6 LDHs层板协同Ru催化伯醇与腈类化合物的 α -烷基化反应多相催化机理^[134] (网络版彩图)

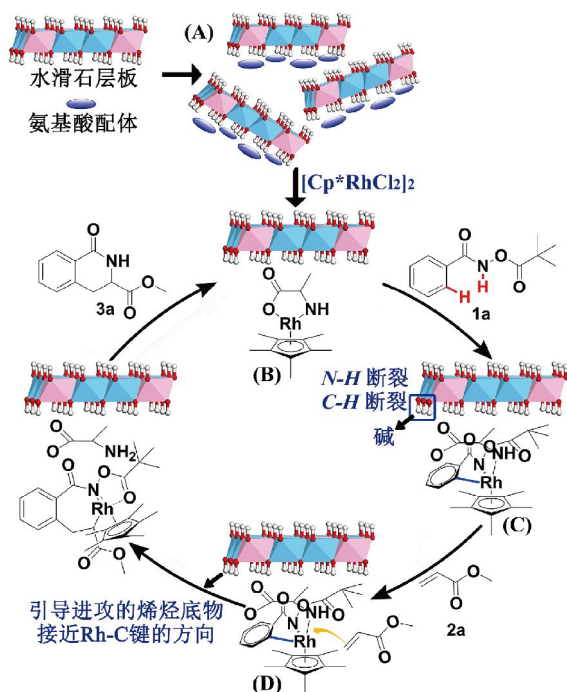


图7 LDHs层板改性氨基酸作为Rh中心配体催化C-H键活化反应的多相催化机理^[135] (网络版彩图)

示. 研究发现, 不外加碱的条件下, 水滑石作为固体碱, 能够提供反应所需的碱, 且获得了比液体碱更高的活性. 进一步, 通过调变水滑石层板2价金属种类

($M^{2+} = Zn^{2+}$ 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+})可有效调控层板碱性, 反应的转化率随着水滑石碱性的增加而增加. 进一步提出了LDHs层板空间/碱性协同同时提高活性和区域选择性的多相催化机理. 此研究工作通过简单的途径达到了生物复杂体系的催化效果^[136], 得到了同时提高的活性(>99%)和区域选择性(>20:1). 令人遗憾的是没有得到预想的不对称选择性, 但是, 利用LDHs的空间/共功能协同强化不对称选择性的新思路仍具有重大的科学意义, 值得进一步的深入研究.

近些年, LDHs主体层板的缺陷结构对催化过程的强化作用已得到证实. Zhang等^[137]将LDHs剥离为单层纳米片作为光催化剂高效还原 CO_2 制备CO, 研究表明, LDHs单层纳米片边缘具有丰富的空位团(氧空位等), 提供了大量不饱和配位金属原子, 其空余轨道电子更多离域在层板边缘, 可以明显提高对反应物分子的吸附能力^[138], 进而提高反应光诱导电荷分离的能力, 从而强化了 CO_2 的催化还原. 借鉴此思路, 对于多相不对称催化过程, 能否利用LDHs的缺陷结构提高碱性等功能性, 协同强化反应活性甚至不对称选择性是目前值得深入研究的新思路.

7 结论

LDHs作为新型的无机功能材料在催化领域特别是超分子多相手性催化剂方向, 已经展现出了广阔的应用前景, 正受到越来越广泛的关注. 深入理解LDHs插层结构导致的二维空间的限域效应、主体层板的协同效应(空间协同、功能协同、界面协同)等科学本质, 针对单一手性药物或农药等高附加值精细化学品的合成过程, 精准设计并可控制备高活性、高不对称选择性以及高稳定性的多相手性催化材料, 实现催化剂创新带动催化技术的变革, 是多相不对称催化领域今后的研究重点.

参考文献

- Blaser HU, Pugin B, Spindler F, Thommen M. *Acc Chem Res*, 2007, 40: 1240–1250
- McMorn P, Hutchings GJ. *Chem Soc Rev*, 2004, 33: 108–122
- Heitbaum M, Glorius F, Escher I. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 4732–4762
- Margelofsky EL, Zeidan RK, Davis ME. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 1118–1126
- Schaetz A, Zeltner M, Stark WJ. *ACS Catal*, 2012, 2: 1267–1284
- Zaera F. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 2746–2762
- Zhao D, Ding K. *ACS Catal*, 2013, 3: 928–944

- 8 Hübner S, de Vries JG, Farina V. *Adv Synth Catal*, 2016, 358: 3–25
- 9 Thomas J. *J Mol Catal A: Chem*, 1999, 141: 139–144
- 10 Li C. *Catal Rev*, 2004, 46: 419–492
- 11 Raja R, Thomas JM, Jones MD, Johnson BFG, Vaughan DEW. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 14982–14983
- 12 Corma A, Fornes V, García H, Miranda MA, Primo J, Sabater MJ. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 2276–2280
- 13 Ogunwumi SB, Bein T. *Chem Commun*, 1997, 901–902
- 14 Sabater MJ, Corma A, Doménech A, Fornés V, García H. *Chem Commun*, 1997, 1285–1286
- 15 Doménech A, Formentín P, García H, Sabater MJ. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 574–582
- 16 Yang H, Zhang L, Su W, Yang Q, Li C. *J Catal*, 2007, 248: 204–212
- 17 Yang Q, Liu J, Yang J, Kapoor MP, Inagaki S, Li C. *J Catal*, 2004, 228: 265–272
- 18 Zhou Y, Wang R, Xu Z, Yan W, Liu L, Gao Y, Da C. *Tetrahedron-Asymmetry*, 2004, 15: 589–591
- 19 Zhang H, Xiang S, Li C. *Chem Commun*, 2005, 112: 1209–1211
- 20 Zhang H, Li C. *Tetrahedron*, 2006, 62: 6640–6649
- 21 Kureshy R, Ahmad I, Khan N, Abdi S, Pathak K, Jasra R. *J Catal*, 2006, 238: 134–141
- 22 Sento T, Shimazu S, Ichikuni N, Uematsu T. *J Mol Catal A: Chem*, 1999, 137: 263–267
- 23 Shimazu S, Ro K, Sento T, Ichikuni N, Uematsu T. *J Mol Catal A: Chem*, 1996, 107: 297–303
- 24 Fraile JM, García JL, Massam J, Mayoral JA. *J Mol Catal A: Chem*, 1998, 136: 47–57
- 25 Fraile JM, García JL, Harmer MA, Herréras CI, Mayoral JA. *J Mol Catal A: Chem*, 2001, 165: 211–218
- 26 Fraile JM, García JL, Harmer MA, Herréras CI, Mayoral JA, Reiser O, Werner H. *J Mater Chem*, 2002, 12: 3290–3295
- 27 Kureshy R, Khan NH, Abdi SHR, Ahmad I, Singh S, Jasra RV. *J Catal*, 2004, 221: 234–240
- 28 Margalef-Català R, Claver C, Salagre P, Fernández E. *Tetrahedron-Asymmetry*, 2000, 11: 1469–1476
- 29 Segarra AM, Guirado F, Claver C, Fernandez E. *Tetrahedron-Asymmetry*, 2003, 14: 1611–1615
- 30 Reichle WT. *Chemtech*, 1986, 16: 58–63
- 31 Allmann R. *Acta Cryst*, 1968, 24: 972–977
- 32 Taylor HFM. *Miner Mag*, 1968, 37: 338–342
- 33 Evans DG, Slade RCT. *Struct Bond*, 2006, 119: 1–87
- 34 Manivannan R, Pandurangan A. *Appl Clay Sci*, 2009, 44: 137–143
- 35 Khan FA, Dash J, Satapathy R, Upadhyay SK. *Tetrahedron Lett*, 2004, 45: 3055–3058
- 36 Costantino U, Curini M, Montanari F, Nocchetti M, Rosati O. *J Mol Catal A: Chem*, 2003, 195: 245–252
- 37 Honma T, Nakajo M, Mizugaki T, Ebitani K, Kaneda K. *Tetrahedron Lett*, 2002, 43: 6229–6232
- 38 Adachi-Pagano M, Forano C, Besse JP. *J Mater Chem*, 2003, 13: 1988–1993
- 39 Oh J. *Solid State Ion*, 2002, 151: 285–291
- 40 Sileo EE, Jobbagy M, Paiva-Santos CO, Regazzoni AE. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 10137–10141
- 41 Rao MM, Reddy BR, Jayalakshmi M, Jaya VS, Sridhar B. *Mater Res Bull*, 2005, 40: 347–359
- 42 Shu X, Zhang W, He J, Gao F, Zhu Y. *Solid State Sci*, 2006, 8: 634–639
- 43 Han Y, Liu ZH, Yang Z, Wang Z, Tang X, Wang T, Fan L, Ooi K. *Chem Mater*, 2008, 20: 360–363
- 44 Lei X, Yang L, Zhang F, Duan X. *Chem Eng Sci*, 2006, 61: 2730–2735
- 45 Yun SK, Pinnavaia TJ. *Chem Mater*, 1995, 7: 348–354
- 46 Corma A, Fornes V, Martín-Aranda RM, Rey F. *J Catal*, 1992, 134: 58–65
- 47 Zhao Y, Li F, Zhang R, Evans DG, Duan X. *Chem Mater*, 2002, 14: 4286–4291
- 48 Xu ZP, Stevenson GS, Lu CQ, Lu GQM, Bartlett PF, Gray PP. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 36–37
- 49 Bish DL. *Bull Miner*, 1980, 103: 170–175
- 50 Ren L, He J, Zhang S, Evans DG, Duan X. *J Mol Catal B-Enzym*, 2002, 18: 3–11
- 51 Bubniak GA, Schreiner WH, Mattoso N, Wypych F. *Langmuir*, 2002, 18: 5967–5970
- 52 Adachi-Pagano M, Forano C, Besse JP. *Chem Commun*, 2000, 91–92
- 53 Hibino T, Jones W. *J Mater Chem*, 2001, 11: 1321–1323
- 54 Li L, Ma R, Ebina Y, Iyi N, Sasaki T. *Chem Mater*, 2005, 17: 4386–4391
- 55 Liu Z, Ma R, Osada M, Iyi N, Ebina Y, Takada K, Sasaki T. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4872–4880
- 56 Ma R, Liu Z, Takada K, Iyi N, Bando Y, Sasaki T. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 5257–5263
- 57 Hibino T, Kobayashi M. *J Mater Chem*, 2005, 15: 653–656

- 58 安哲, 何静, 段雪. 中国科学: 化学, 2012, 42: 390–405
- 59 安哲, 何静, 段雪. 催化学报, 2013, 34: 225–234
- 60 He S, An Z, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Commun*, 2013, 49: 5912–5920
- 61 Fan G, Li F, Evans DG, Duan X. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7040–7066
- 62 Li C, Wei M, Evans DG, Duan X. *Small*, 2014, 10: 4469–4486
- 63 Feng J, He Y, Liu Y, Du Y, Li D. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 5291–5319
- 64 Zhao Y, Jia X, Waterhouse GIN, Wu LZ, Tung CH, O'Hare D, Zhang T. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1501974–1501994
- 65 Mori A, Abet H, Inoue S. *Appl Organomet Chem*, 1995, 9: 189–197
- 66 Whilton NT, Vickers PJ, Mann S. *J Mater Chem*, 1997, 7: 1623–1629
- 67 Aisawa S, Takahashi S, Ogasawara W, Umetsu Y, Narita E. *J Solid State Chem*, 2001, 162: 52–62
- 68 Aisawa S, Kudo H, Hoshi T, Takahashi S, Hirahara H, Umetsu Y, Narita E. *J Solid State Chem*, 2004, 177: 3987–3994
- 69 Nakayama H, Wada N, Tsuhako M. *Int J Pharm*, 2004, 269: 469–478
- 70 Aisawa S, Sasaki S, Takahashi S, Hirahara H, Nakayama H, Narita E. *J Phys Chem Solid*, 2006, 67: 920–925
- 71 Reinholdt MX, Kirkpatrick RJ. *Chem Mater*, 2006, 18: 2567–2576
- 72 Li SP. *Colloids Surf A*, 2006, 290: 56–61
- 73 Yuan Q, Wei M, Evans DG, Duan X. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 12381–12387
- 74 Wei M, Yuan Q, Evans DG, Wang Z, Duan X. *J Mater Chem*, 2005, 15: 1197–1203
- 75 Wei M, Xu X, He J, Yuan Q, Rao G, Evans DG, Pu M, Yang L. *J Phys Chem Solid*, 2006, 67: 1469–1476
- 76 An Z, Zhang W, Shi H, He J. *J Catal*, 2006, 241: 319–327
- 77 Bhattacharjee S, Anderson JA. *Chem Commun*, 2004, 112: 554–555
- 78 Bhattacharjee S, Anderson JA. *Catal Lett*, 2004, 95: 119–125
- 79 Bhattacharjee S, Anderson JA. *Adv Synth Catal*, 2006, 348: 151–158
- 80 Gijzen HJM, Wong CH. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 8422–8423
- 81 Wong CH, Garcia-Junceda E, Chen L, Blanco O, Gijzen HJM, Steensma DH. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 3333–3339
- 82 Li C, Feng XW, Wang N, Zhou YJ, Yu XQ. *Green Chem*, 2008, 10: 616–618
- 83 Feng XW, Li C, Wang N, Li K, Zhang WW, Wang Z, Yu XQ. *Green Chem*, 2009, 11: 1933–1936
- 84 Li C, Zhou YJ, Wang N, Feng XW, Li K, Yu XQ. *J Biotech*, 2010, 150: 539–545
- 85 Li HH, He YH, Yuan Y, Guan Z. *Green Chem*, 2011, 13: 185–189
- 86 He YH, Li HH, Chen YL, Xue Y, Yuan Y, Guan Z. *Adv Synth Catal*, 2012, 354: 712–719
- 87 Svedendahl M, Hult K, Berglund P. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 17988–17989
- 88 Xu JM, Zhang F, Liu BK, Wu Q, Lin XF. *Chem Commun*, 2007, 82: 2078–2080
- 89 Branneby C, Carlqvist P, Hult K, Brinck T, Berglund P. *J Mol Catal B*, 2004, 31: 123–128
- 90 Purkarthofer T, Gruber K, Gruber-Khadjawi M, Waich K, Skranc W, Mink D, Griengl H. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 3454–3456
- 91 Fuhshuku KI, Asano Y. *J Biotech*, 2011, 153: 153–159
- 92 Aggarwal VK, Fulford SY, Lloyd-Jones GC. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 1706–1708
- 93 Reetz MT, Mondière R, Carballeira JD. *Tetrahedron Lett*, 2007, 48: 1679–1681
- 94 Kan SBJ, Lewis RD, Chen K, Arnold FH. *Science*, 2016, 354: 1048–1051
- 95 Geraud E, Prevot V, Forano C, Mousty C. *Chem Commun*, 2008, 568: 1554–1556
- 96 Charradi K, Forano C, Prevot V, Madern D, Ben Haj Amara A, Mousty C. *Langmuir*, 2010, 26: 9997–10004
- 97 An Z, He J, Lu S, Yang L. *AIChE J*, 2010, 56: 2677–2686
- 98 An Z, Lu S, He J, Wang Y. *Langmuir*, 2009, 25: 10704–10710
- 99 Goettmann F, Sanchez C. *J Mater Chem*, 2007, 17: 24–30
- 100 Mikami K, Yamanaka M. *Chem Rev*, 2003, 103: 3369–3400
- 101 Vijaikumar S, Dhakshinamoorthy A, Pitchumani K. *Appl Catal A*, 2008, 340: 25–32
- 102 Subramanian T, Dhakshinamoorthy A, Pitchumani K. *Tetrahedron Lett*, 2013, 54: 7167–7170
- 103 Choudary BM, Chowdari NS, Kantam ML, Raghavan KV. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 9220–9221
- 104 Choudary BM, Chowdari NS, Jyothi K, Kantam ML. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 5341–5349
- 105 Choudary BM, Chowdari NS, Jyothi K, Kantam ML. *J Mol Catal A: Chem*, 2003, 196: 151–156
- 106 Kaur A, Singh V. *Synlett*, 2015, 26: 1191–1194
- 107 Shi H, Yu C, He J. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 17819–17828

- 108 Shi H, Yu C, He J. *J Catal*, 2010, 271: 79–87
- 109 Shi H, He J. *J Catal*, 2011, 279: 155–162
- 110 Johnson JS, Evans DA. *Acc Chem Res*, 2000, 33: 325–335
- 111 Trost BM, Bunt RC. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, 35: 99–102
- 112 Trost BM, Van Vranken DL, Bingel C. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 9327–9343
- 113 Aggarwal VK, Mereu A, Tarver GJ, McCague R. *J Org Chem*, 1998, 63: 7183–7189
- 114 Chen MS, Prabakaran N, Labenz NA, White MC. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 6970–6971
- 115 Yamakawa M, Ito H, Noyori R. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 1466–1478
- 116 Wang J, Zhao L, Shi H, He J. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 9171–9176
- 117 Du Y, Xu LW, Shimizu Y, Oisaki K, Kanai M, Shibasaki M. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16146–16147
- 118 Deng J, Hu XP, Huang JD, Yu SB, Wang DY, Duan ZC, Zheng Z. *J Org Chem*, 2008, 73: 2015–2017
- 119 Liu H, Zhao L, Wang J, He J. *J Catal*, 2013, 298: 70–76
- 120 Zhao LW, Shi HM, Wang JZ, He J. *Chem Eur J*, 2012, 18: 15323–15329
- 121 Yu P, He J, Guo C. *Chem Commun*, 2008, 103: 2355–2357
- 122 Yu P, He J, Yang L, Pu M, Guo X. *J Catal*, 2008, 260: 81–85
- 123 Zhao L, Li Y, Yu P, Han X, He J. *ACS Catal*, 2012, 2: 1118–1126
- 124 Zhao LW, Shi HM, Wang JZ, He J. *Chem Eur J*, 2012, 18: 9911–9918
- 125 Zhao LW, Shi HM, An Z, Wang JZ, He J. *Chem Eur J*, 2013, 19: 12350–12355
- 126 Liu S, Jiang X, Zhuo G. *J Mol Catal A: Chem*, 2008, 290: 72–78
- 127 Tichit D, Naciri Bennani M, Figueras F, Tessier R, Kervennal J. *Appl Clay Sci*, 1998, 13: 401–415
- 128 Roelofs JCAA, Lensveld DJ, van Dillen AJ, de Jong KP. *J Catal*, 2001, 203: 184–191
- 129 Abelló S, Medina F, Tichit D, Pérez-Ramírez J, Groen JC, Sueiras JE, Salagre P, Cesteros Y. *Chem Eur J*, 2005, 11: 728–739
- 130 Fraile JM, García JI, Mayoral JA. *Catal Today*, 2000, 57: 3–16
- 131 Lei X, Zhang F, Yang L, Guo X, Tian Y, Fu S, Li F, Evans DG, Duan X. *AIChE J*, 2007, 53: 932–940
- 132 Lei X, Lu W, Peng Q, Li H, Chen T, Xu S, Zhang F. *Appl Catal A*, 2011, 399: 87–92
- 133 Choudary BM, Madhi S, Chowdari NS, Kantam ML, Sreedhar B. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 14127–14136
- 134 Motokura K, Nishimura D, Mori K, Mizugaki T, Ebitani K, Kaneda K. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 5662–5663
- 135 Liu H, An Z, He J. *ACS Catal*, 2014, 4: 3543–3550
- 136 Hyster TK, Knörr L, Ward TR, Rovis T. *Science*, 2012, 338: 500–503
- 137 Zhao Y, Wang Q, Bian T, Yu H, Fan H, Zhou C, Wu LZ, Tung CH, O'Hare D, Zhang T. *Nanoscale*, 2015, 7: 7168–7173
- 138 Zhao Y, Chen G, Bian T, Zhou C, Waterhouse GIN, Wu LZ, Tung CH, Smith LJ, O'Hare D, Zhang T. *Adv Mater*, 2015, 27: 7823

Supramolecular chiral intercalation catalysts from layered double hydroxides

Zhe An, Jianning Zhong, Jing He*

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Corresponding author (email: hejing@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Asymmetric catalysis is one of the important strategies to obtain single enantiotopic chiral compounds. Recently, heterogeneous catalysis is proved to be an environmentally benign chemical process to produce enantiopure products, meeting the development demands of green chemistry. However, the loss of the activity and/or the enantioselectivity after immobilization remains a great challenge in the heterogeneous catalysis. Layered double hydroxides (LDHs) a class of clays with diverse brucite-like layers and intercalated anions, have attracted increasing interest in the field of catalysis. Benefiting from the wide tunability of the nature of compensating anions and the host-guest interaction, diversified chiral catalytic anions could be intercalated into the interlayer space with tunable ordered arrangements, achieving the enhancement of the activity and the enantioselectivity as well as the good reusability. In this review, we summarize the most recent advances in the design of the supramolecular chiral intercalation catalysts, mainly focusing on the enhancement of the activity and the enantioselectivity by the confinement effect of the bi-dimensional interlayer space, and the synergistic effect of the LDH brucite-like layers including the spatial and electronic structures.

Keywords: asymmetric catalysis, layered double hydroxides, supramolecular chiral intercalation catalyst, confinement, synergistic effect

doi: [10.1360/N032016-00242](https://doi.org/10.1360/N032016-00242)