



手性 salen(Mn)催化烯烃不对称环氧化反应的研究进展

罗云飞^{①†}, 邹晓川^{①②*†}, 傅相锴^{①*}, 贾紫永^①, 黄雪梅^①

① 重庆市应用化学重点实验室; 三峡库区生态环境教育部重点实验室; 西南大学化学化工学院 应用化学研究所; 重庆 400715

② 重庆教育学院 生物与化学工程系, 重庆 400067

*通讯作者, E-mail: zxcvip2003@163.com, fxk@swu.edu.cn

†同等贡献作者

谨以本文祝贺西南大学药学院成立五周年

收稿日期: 2010-10-20; 接受日期: 2010-12-02

doi: 10.1360/032010-746

摘要 烯烃的不对称环氧化物通过选择性开环或者官能团的转化, 可以生成一系列有价值的手性化合物, 被广泛用作医药、农药、香料等精细化学品的合成中间体. 手性 Mn(salen)金属配合物被证明是烯烃不对称环氧化最有效的催化剂之一. 本文综述了近年来均相手性 Mn(salen)催化剂、有机聚合物固载的手性 Mn(salen)、无机载体固载手性 Mn(salen)以及有机聚合物-无机杂化载体固载手性 Mn(salen)催化剂催化烯烃的不对称环氧化反应研究进展.

关键词

手性 Mn(salen) 催化剂
有机聚合物载体
无机载体
有机聚苯乙烯-无机磷酸
杂化载体

1 引言

手性是一切生命的基本特征. 构成生命体系的大多数生物分子的重要构成仅以单一的对映体形态存在. 除了光学活性存在差异外, 手性对映体几乎具有完全相同的化学和物理性质. 但是, 在手性环境中, 对映体在性质上往往表现出差异, 有时候甚至表现出截然不同的性质. 例如, 人们熟悉的一个例子便是 20 世纪 60 年代发生在欧洲的一个悲剧: 外消旋的沙利度胺曾是有效的镇静剂和止吐药, 尤其适合在怀孕的早期. 然而不幸的是有些曾服用过这种药的孕妇产下了畸形的婴儿, 导致畸形是由该药的(S)-异构体引起, 而(R)-异构体即使在高剂量时也不会引起畸变. 正由于这些原因, 获得光学对映纯的化合物对于化学、生物学以及药学的应用是迫在眉睫. 美国食品和药物管理局(FDA)早在 1992 年就公布了手性药物开发的指导原则, 规定所有在美国上市的消旋体类

新药, 生产者均需要提供报告, 说明药物中所含对映体各自的药理和临床效果. 随着人们对手性识别过程和对映体在手性环境中的性质认识的深入, 对参与生命活动过程的手性化合物, 例如医药、农药、香料等精细化学品的商品化提出了越来越严格的要求. 许多药物不允许再以消旋体形式上市. 正是由于这个原因, 加上手性药物显著的高附加值, 手性药物(包括农药)已经成为制药与精细化工关注的焦点. 最新统计结果表明, 1999 年世界药品销售总额为 3600 亿美元, 其中手性药物大约为 1178 亿美元, 占据药品总额的 32.7%; 2000 年世界药品销售总额为 3900 亿美元, 其中手性药物大约为 1325 亿美元, 比 1999 年约增加 13%, 2005 年手性药物大约为 1719 亿美元. 在 2009 年手性工业的税收总额甚至达到 150 亿美元^[1, 2]. 北美、日本和欧洲都将在今后的几年上市一大批单一对映体的手性药物. 所以, 获得光学纯物质, 已经成为当代化学家所面临的最具挑

战性的任务之一. 而不对称合成开辟了从非手性物质人工合成手性产物的新途径, 而在众多的不对称合成反应中, 烯烃的不对称环氧化反应一直受到广泛的关注. 它可以使潜手性的烯烃转化为带有手性碳的环氧化合物, 然后通过选择性开环或者官能团的转化, 生成一系列有价值的手性化合物如手性二醇、硫醇及氰基、烷氧基取代的手性醇类化合物(图 1), 在医药、农药、香料等精细化学品的合成上具有非常重要的意义. 譬如 Jacobsen 小组制备的手性 Mn(salen)配合物催化剂已经被成功应用于制备抗癌药物紫杉醇侧链的合成上(图 2)以及抗高血压药物中间体的合成(图 3).

本文综述了近年来均相手性 Mn(salen)催化剂、有机聚合物固载的手性 Mn(salen)、无机载体固载手性 Mn(salen)^[3-7]以及有机聚合物-无机杂化载体固载手性 Mn(salen)催化剂催化烯烃的不对称环氧化反应的研究进展.

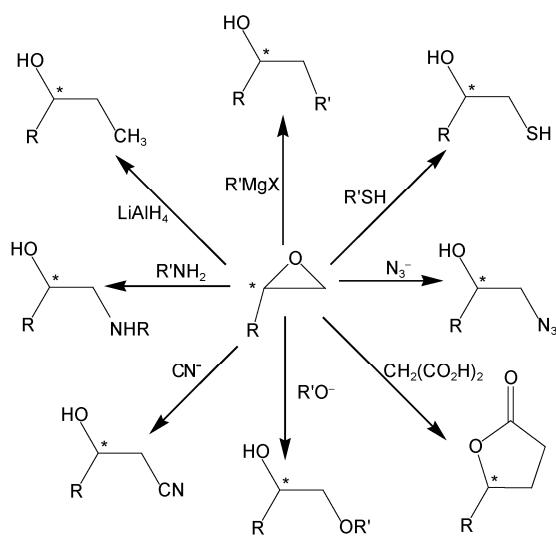


图 1 由环氧化合物合成其他手性中间体

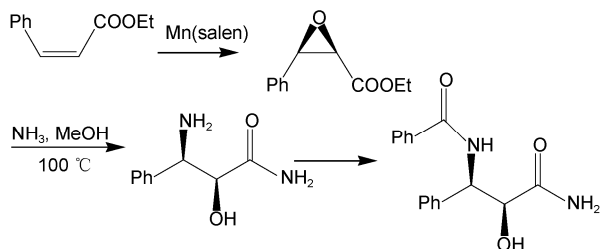


图 2 紫杉醇侧链的合成

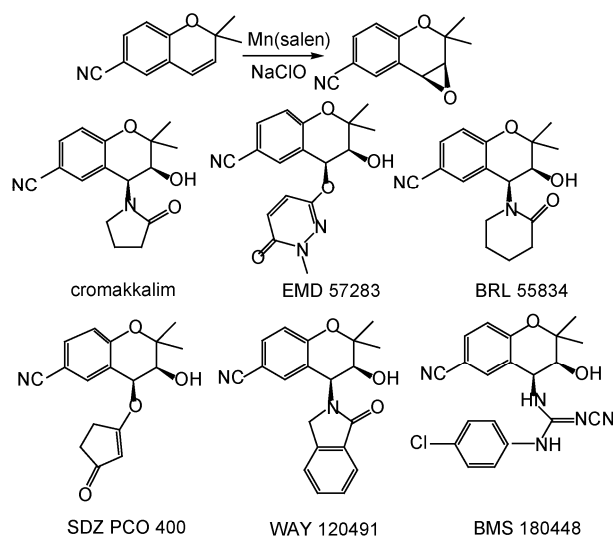


图 3 高血压药物的中间体的合成

2 均相 salen Mn(III) 催化剂及其催化烯烃不对称环氧化

1990 年, Jacobsen 和 Katsuki^[8, 9]两个研究小组几乎同时报道了含手性碳的 salen 配体的 Mn(III) 络合物的合成, 并将其成功地用于非官能烯烃的不对称环氧化反应, 成为开创烯烃环氧化划时代的标志, 其中 Jacobsen 小组制备的手性 Mn(salen) 因制备简单且催化效果优异而更加备受青睐^[10]. 尤其是在 3,3' 和 5,5' 位上引入叔丁基的催化剂(图 4)(Jacobsen 催化剂)取得的催化效果更加突出^[11].

当 C₅ 及 C_{5'} 用 OSi(Pri)₃ 取代, 合成的催化剂催化某些反式-色烯等烯烃时, 可以取得很好的催化效果及对映选择性, Katsuki 催化剂(图 5)用于催化这一类烯烃, 也能取得相媲美的 ee 值^[12-14]. 1993 年, Katsuki 小组报道了他的第二代手性催化剂(图 6), 并且在催化顺式烯烃时, 取得了 86%~91% 的 ee 值^[15, 16].

20 世纪 90 年代中后期, Kureshy 等^[17, 18]与 Kim 等^[19]相继报道了一系列的非对称手性 Mn(salen) 化合

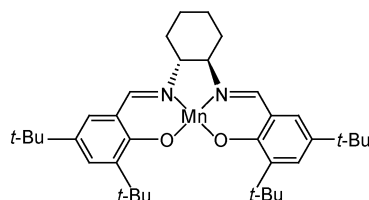


图 4 Jacobsen 催化剂 1

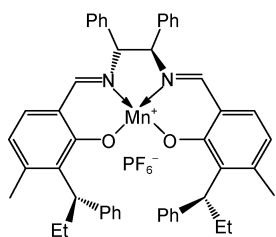


图 5 Katsuki 催化剂 2

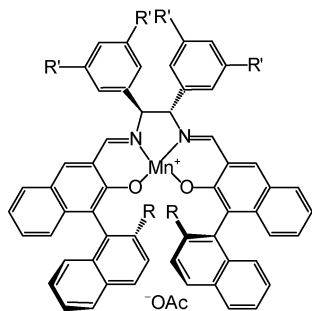


图 6 Katsuki 第二代手性催化剂 3

物的催化剂(图 7、图 8), 并用于烯烃的环氧化反应. 虽然这些合成的非对称 Schiff 碱类化合物的催化活性较相应的对称结构的化合物的活性稍低, 但是这一种方法却已经打开了不对称 Schiff 碱化合物合成的新局面. 这种方法很容易获得不同的立体效应与

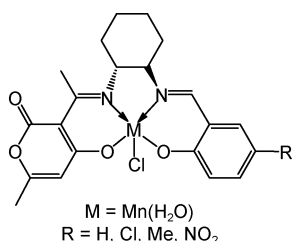
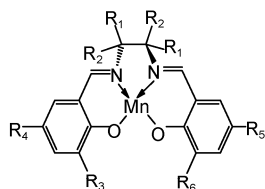


图 7 非对称手性 Mn(salen)化合物的催化剂 4



- a: R₁ = -(CH₂)₄, R₂ = R₃ = R₄ = H, R₅ = R₆ = *t*-Bu
 b: R₁ = Ph, R₂ = R₃ = R₄ = H, R₅ = R₆ = *t*-Bu
 c: R₁ = -(CH₂)₄, R₂ = R₄ = H, R₃ = OMe, R₅ = R₆ = *t*-Bu
 d: R₁ = Ph, R₂ = R₄ = H, R₃ = OMe, R₅ = R₆ = *t*-Bu
 e: R₁ = -(CH₂)₄, R₂ = R₃ = R₄ = H, R₅ = R₆ = OMe
 f: R₁ = Ph, R₂ = R₃ = R₄ = H, R₅ = R₆ = OMe

图 8 非对称手性 Mn(salen)化合物的催化剂 5

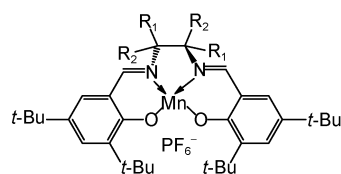


图 9 非手性的 salen Mn(III)催化剂 6

电子效应, 而这两点是 salen 配合物之所以拥有很好催化性能的重要因素.

1997 年, Hashihayata 课题组^[20]报道了使用非手性的 salen Mn(III)催化剂(图 9), 加入助催化剂 4-PPNO 时催化烯烃环氧化反应, 得到了较好的产率, 更为可贵的是获得了很好的对映选择性. 他们的研究为通过不对称的催化反应获得手性化合物提供了一条新的途径.

2000 年, Kim 等^[21]通过混合二胺与水杨醛的衍生物, 合成了大环的手性 salen Schiff 碱化合物(图 10). 这一类的手性 Mn(salen)催化剂拥有中等的催化活性和对映选择性.

2001 年, Ahn 等人^[22]合成了一种新的空间位阻较大的 salen Mn(III)络合物(图 11), 比起 Katsuki 等人^[9]合成的催化剂(图 5), 此催化剂更容易制备, 并且能获得更好的催化效果. 一方面, 络合物(图 11)中极性基团 R₂ 的存在可能要求在两相的催化反应体系中, 添加更多的相转移催化剂; 另一方面, 空间的立体翻转将会更加频繁.

2004 年, Ruffo 课题组^[23]报道了一类以葡萄糖与甘露糖为骨架的 salen Mn 催化剂(图 12), 在 -78 °C 用 *m*-CPBA 做氧化剂, 加入 NMO 的情况下, 催化顺式 β-甲基苯乙烯取得了 99% 的转化率和 86% 的 ee 值. 而催化苯乙烯时, 只取得了 99% 的转化率 and 54% 的 ee 值. 随后, Zhao 课题组^[24]报道了一类呋喃型葡萄糖类 salen Mn 催化剂(图 13), 在催化苯乙烯环氧化反应中, 得到了 95% 产率和 38% 的 ee 值.

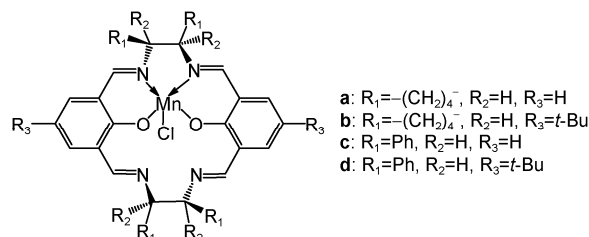


图 10 大环的手性 salen Schiff 碱化合物催化剂 7

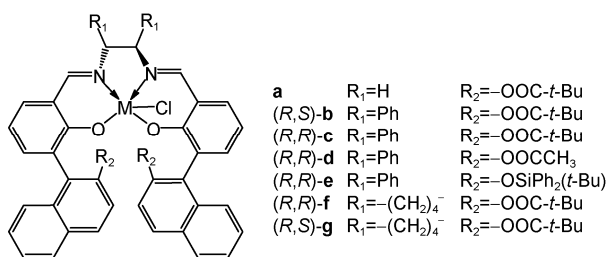


图 11 较大空间位阻的 salen Mn(III)络合物 8

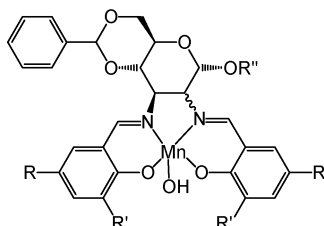


图 12 葡萄糖与甘露糖为骨架的 salen Mn 催化剂 9

最近,许多课题组都报道了一类含季铵盐修饰的 Mn(salen)催化剂,并且在不对称环氧化反应中取得了较好的效果.其中以离子液体修饰的 Mn(salen)催化剂最为引人关注.离子液体是一种全部由离子组成的液体,具有不挥发、不可燃、导电性较好和黏度比较低等特点,被广泛用于催化及其他领域.

2006 年,刘双喜课题组^[25]报道了离子液体修饰的手性 Mn(salen)催化剂(图 14),并在催化 α -甲基苯乙烯时取得了 99% 的转化率和 99% 的 ee 值.

Tan 课题组^[26]在 2008 年报道了一种新型的离子液体手性 Mn(salen)催化剂(图 15),在用 *m*-CPBA 做氧化剂催化苯乙烯不对称催化反应中取得了 99% 的产率和 40% 的 ee 值,2009 年报道的聚合离子液体催化剂(图 16),也取得了 99% 的产率和 39% 的 ee 值并且在重复使用 10 次后,产率和 ee 都基本没有降低^[27].

随着不对称环氧化反应的不不断发展,新的 salen

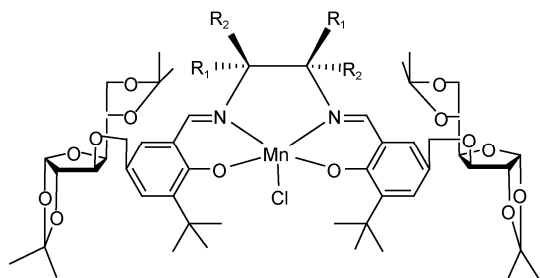


图 13 呋喃型葡萄糖类 salen Mn 催化剂 10

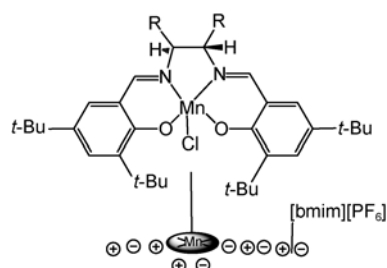


图 14 离子液体修饰的手性 salen Mn 催化剂 11

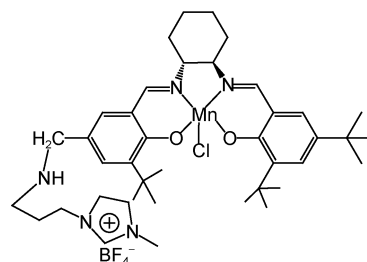


图 15 离子液体手性 salen Mn 催化剂 12

配体及 salen Mn 催化剂不断涌现.最近 Song 等人^[28]报道的含羧酸类的 salen Mn 催化剂(图 17)在 *J AmChem Soc* 发表. Kumar 等人^[29]报道吡啶类的 salen Mn 催化剂也取得了一定的研究进展(图 18).

Barbaro 课题组^[30]报道了一类以离子对连接的手

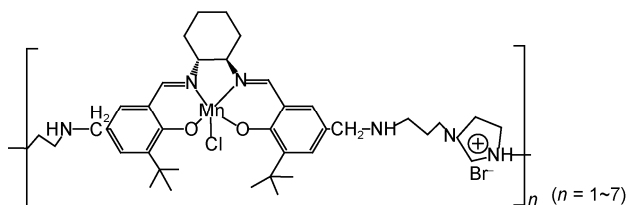


图 16 聚合离子液体手性 salen Mn 催化剂 13

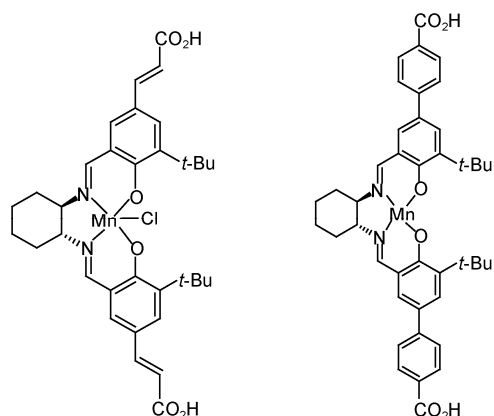


图 17 羧酸修饰的 salen Mn 催化剂 14

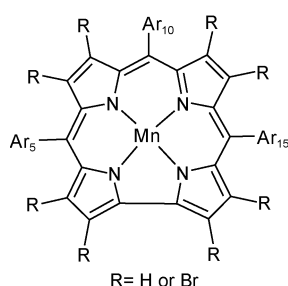


图 18 卟啉类的 salen Mn 催化剂 15

性 salen Mn 催化剂(图 19). 并取得了一定的催化效果. Benjamin 等小组^[31]报道了一类在非手性 salen 配体上引入一种大位阻的含手性联二萘酚的刚性抗衡离子, 合成出了一类手性离子对催化剂(图 20). 并在色素烯及其衍生物的环氧化反应中, 取得了 99% 的转化率和 90% 的 ee 值.

同时, 夏春谷教授课题组^[32]报道了一类 4N 配位的手性 salen 配体(图 21), 并在催化苯乙烯环氧化反应中取得了 85% 的产率和 43% 的 ee 值.

二十世纪初, Janssen^[33]、Kureshy^[34-36]和刘等人^[37]合成了二聚 salen Mn(III) 化合物(图 22), 并使用不同

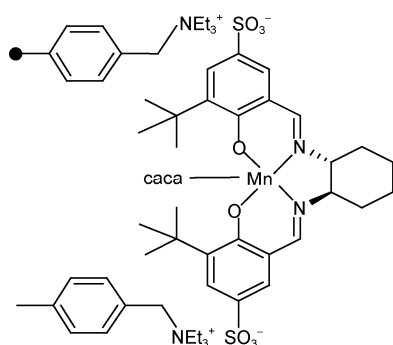


图 19 离子对连接的手性 salen 催化剂 16

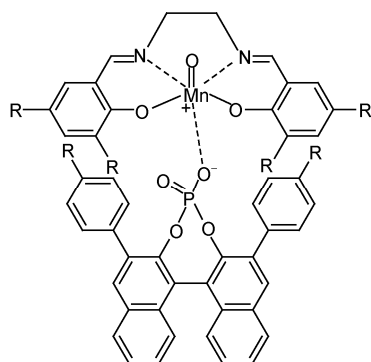


图 20 离子对催化剂 17

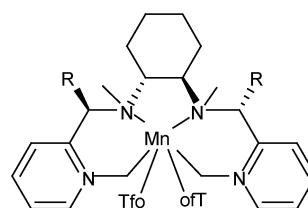


图 21 4N 配位的手性 salen 配体 18

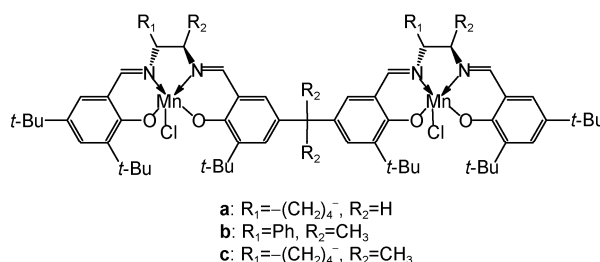


图 22 二聚 salen Mn(III) 化合物 19

的氧源, 对非功能化烯烃进行不对称环氧化反应, 其转化率及对映选择性均超过 99%. 虽然 Jacobsen 的单体 salen Mn(III) 催化剂在添加 4-PPNO, 催化烯烃反应 9 h, 转化率能达到 96%, 以及 97% 的 ee 值, 但是同时发现, 在减少该类催化剂的用量, 并且加入更为简单的助催化剂, 反应 2.5 h 之后, 转化率及 ee 值均大于 99%.

虽然手性 salen Mn(III) 配合物在催化非官能化烯烃环氧化中有着优异的表现, 但是催化剂与产物难以分离, 催化剂难以回收重复使用等均相催化剂固有的缺点大大限制了它的应用, 而固载化是解决这一系列问题的主要方法. 相对于均相催化体系, 非均相催化体系有着其独有的优势, 例如: 催化剂易分离, 可重复使用, 能够更好的控制其催化性能等等.

3 有机聚合物固载手性 salen Mn(III) 催化剂及其催化烯烃不对称环氧化

用于固载催化剂的聚合物中不溶性高分子占绝大多数, 包括聚苯乙烯、低分子量的 Merrified 树脂和交联的高分子大孔树脂. 这种不溶性高分子固载的催化剂具有如下优点: (1) 所制得催化剂具有较好的催化效果, 能接近甚至超过均相催化剂; (2) 聚合物载体表面官能团容易修饰控制, 便于对催化剂进行改性; (3) 催化剂柔韧性好, 可以做成膜、线等结构. 其缺点是: 催化剂的热稳定性及刚性较差.

1997 年, De 等人^[38]报道合成了两种高分子负载的 salen Mn(III)化合物(图 23、图 24), 这两种结构的差别在于在催化剂 **21** 的 salen 单体的附近有很大的取代基团, 在催化不对称环氧化反应时, 与催化剂 **20** 相比, 拥有较大的刚性. 但是在用于催化非功能化烯烃的不对称环氧化反应时, 取得的对映选择性却不尽如人意, 还不到 30%. 在添加了氮氧化物作为助催化剂之后, 虽然化学选择性与其均相部分接近, 但是催化活性及对映选择性却很差^[39]. 这个结果说明具有刚性的高分子聚合物固载 salen Mn(III)催化剂不能很好的满足催化反应的需要.

2000 年, Yao 等人^[40]报道合成了两种新型的手性聚合 salen Mn(III)多相催化剂 **22** 和 **23**(图 25、图 26),

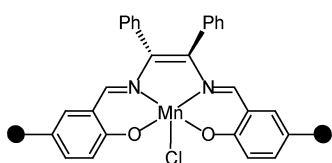


图 23 高分子负载的 salen Mn(III)催化剂 **20**

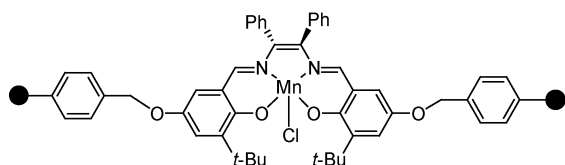


图 24 高分子负载的 salen Mn(III)催化剂 **21**

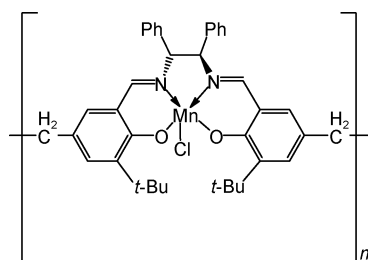


图 25 新型的手性聚合 salen Mn(III)多相催化剂 **22**

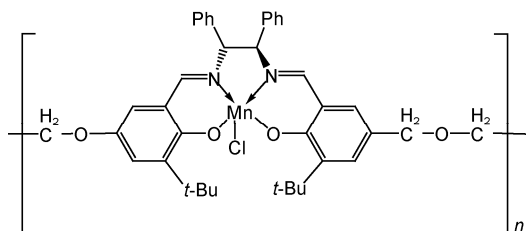


图 26 新型的手性聚合 salen Mn(III)多相催化剂 **23**

并用于烯烃的不对称环氧化反应中. 以苯乙烯或其衍生物为催化底物, 在 NaClO/4-PPNO 和 *m*-CPBA/NMO 的氧化体系下进行不对称催化, 能获得 75%~97%的产率, ee 值也能达到 30%~90%. 有趣的是, 此类手性聚合 salen Mn(III)配合物几乎可以在二氯甲烷中溶解, 但是在正己烷、环己烷或乙酸乙酯中几乎不溶, 所以催化剂很容易分离回收提纯, 并且催化剂的活性几乎不会降低, 在经过回收使用五次, 转化率和 ee 值依旧有 78%及 83%.

2002 年, Smith 等人报道了 Katsuki 型 salen Mn(III)通过化学单键固载到修饰的 Merrifield 树脂上^[41]. 在合成中, 类似于 Katsuki 催化剂的化合物 **28**(图 27), 被选作为负载到聚合物上的目标化合物. 该催化剂在重复使用六次之后, 仍旧能获得稳定的 ee 值(94%)^[42].

同年, Song 等人^[43]通过在 salen 配体的 5,5'位置上引入了两组对称的甲基基团, 合成了一种可以回收的新型聚合 salen Mn(III)配合物 **29**(图 28), 引入的基团可能是在不对称环氧化反应中获得很好的对映选择性(97%)的重要因素. 该催化剂在二氯甲烷中可以很好地溶解, 少量地溶于乙醚中, 不溶于正己烷, 所以可以很容易地回收, 并且在重复使用过程当中催化性能几乎保持不变.

早期用于固载手性 salen Mn(III)催化剂的聚合物

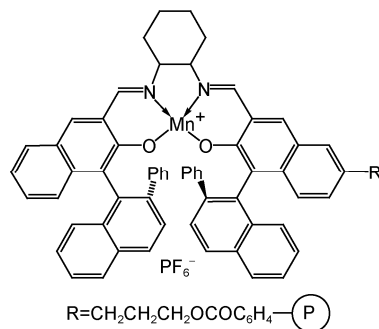


图 27 Merrifield 树脂固载催化剂 **24**

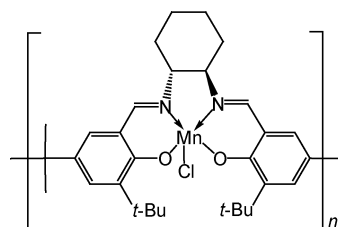


图 28 聚合 salen Mn(III)配合物 **25**

主要集中在将带有两个乙烯基团的 salen Mn(III)与苯乙烯和二乙烯基共聚形成交联的多相手性催化剂^[44, 45](图 29). 这类交联的手性催化剂不溶于反应体系, 可以通过简单的过滤回收, 但得到的对映选择性偏低. 如在苯乙烯的不对称环氧化反应中, 收率可达 99%, 而 ee 值却只有 14%. Salvadori 等^[46]在 salen Mn(III)催化剂周围加入一定的间隔基团用来增加活性位周围的空间, 此时 ee 值虽然有所提高 (26%), 但仍然与均相催化剂的反应效果相差很远. 这可能是由于在共聚时手性 salen Mn(III)催化剂的空间结构扭曲, 从而导致了较差的手性诱导能力^[47].

随后, Serrington 等人^[48]合成了一系列高聚物担载手性 salen Mn(III)配合物(图 30), 仅使一端连接到高聚物上, 灵活性更高, 在催化苯基环己烯不对称环氧化中得到了很高的对映选择性(61%~91% ee 值).

与一般的将苯环通过一定的隔离基团与载体相连的固载方式不同, Song 等人^[49]采用了另外一种固载化的方法(图 31). 他们利用 3,4-吡咯烷二胺制备手性配体, 将吡咯烷 1-位的氮原子通过隔离基团与载

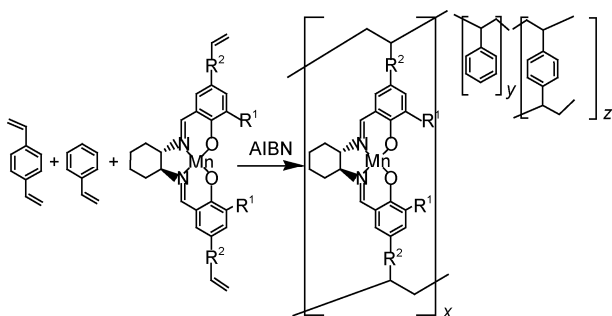


图 29 salen Mn(III)配合物与苯乙烯、二乙烯基苯的共聚体催化剂 26

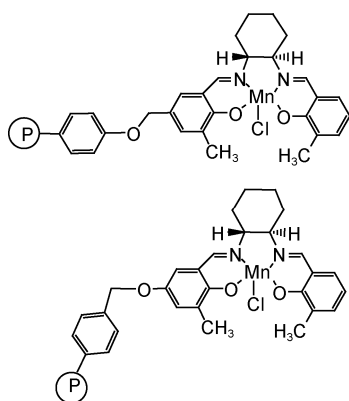


图 30 接枝到一系列高聚物上的手性 salen Mn(III)配合物 27

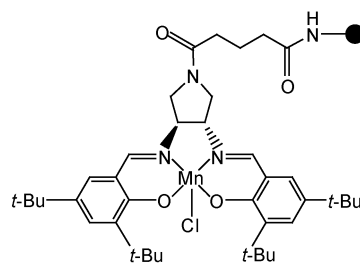


图 31 通过胺基将 salen Mn(III)配合物固载到载体催化剂 28

体相连. 这类固载催化剂在结构上更接近均相催化剂, 用这种催化剂在二氯甲烷溶剂中催化顺式二取代烯烃不对称环氧化反应中得到了非常好的结果. 以 NaClO/PPNO 或者 *m*-CPBA/NMO 为氧源催化顺- β -甲基苯乙烯的不对称环氧化的 ee 值达 90%, 产率为 79%, 此结果与均相催化剂相当, 但此类催化剂在环氧化反应中存在部分分解的缺点.

也有报道将手性 salen Mn(III)催化剂接枝在可溶性的聚合物上. 例如将手性 salen Mn(III)与 PEG-OMe 相连接^[50](图 32), 反应为均相反应, 反应结束后可以加入某种合适的溶剂将连接有 PEG 的 salen Mn(III)催化剂沉淀出来, 洗涤之后可以循环再用. 反应可以得到与均相催化剂相当的对映选择性.

之前所合成的催化剂催化效果往往低于均相催化剂, 主要是因为固载阻碍了底物与载体上的活性中心的扩散与接触^[51]. 枝状载体拥有巨大的分支, 常常被用作功能化基团载体^[52]. 2001 年, Sellner 等人^[53]使用经过树枝状修饰的 salen 交联剂制备可重复使用的催化剂 30a~30d(图 33), 用于不对称环氧化反应. 但是无论是转化率, 还是立体选择性都有明显的下降.

由于螺旋状化合物广泛地存在于自然界中, 并且处于一个很重要的地位, 因此, 人造螺旋状化合物在不对称催化中的应用也逐渐增多^[54, 55]. 尽管如此, 螺旋状化合物的结构很难通过光谱分析完整的建立起来, 并且单体之间的关系也是不确定的,

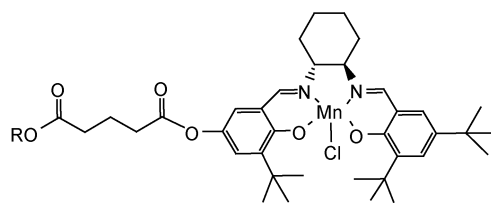


图 32 可溶性聚合物载体固载的手性 salen Mn(III)催化剂 29

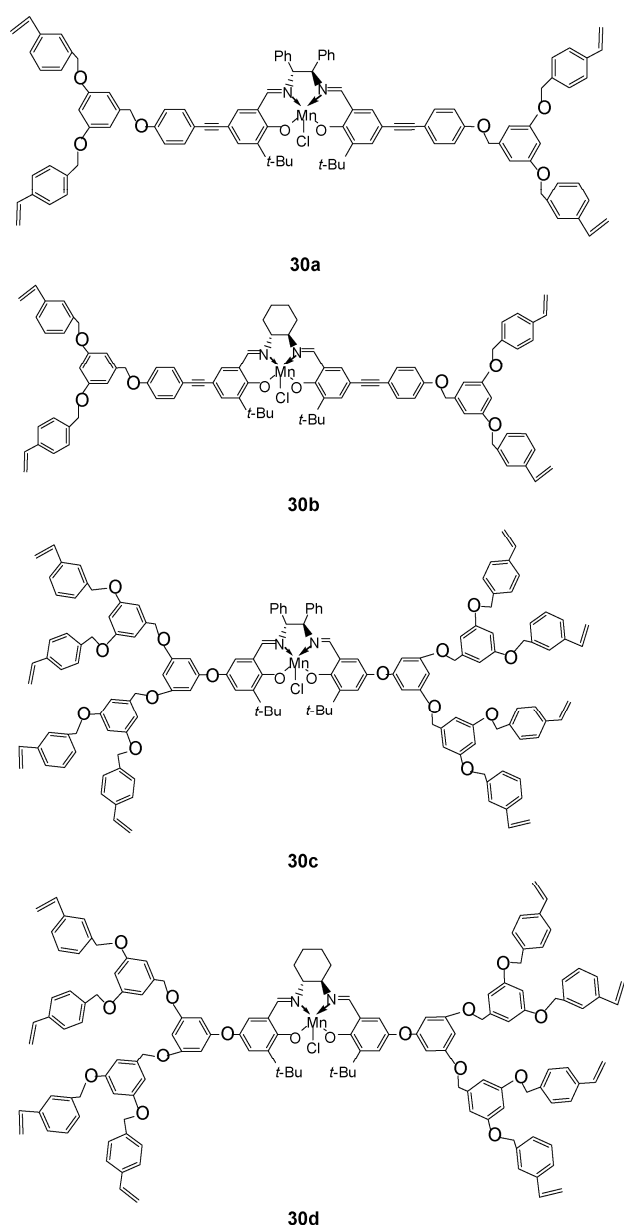


图 33 树枝状修饰的 salen 催化剂 30

没有方向性. 2002 年, Meade 等人^[56]通过联萘酚的衍生物、二胺及醋酸锰合成了螺旋状聚联萘 salen Mn 化合物(图 34). 虽然用于烯烃不对称催化时的 ee 值仅为 17%, 但比其他聚合物固载催化剂的活性有所提高.

4 无机载体固载手性 salen Mn(III) 催化剂及其催化烯烃不对称环氧化

虽然无机载体固载的催化剂具有催化效果较差、

载体表面官能团不容易修饰控制; 催化剂柔韧性差, 手性配体容易因脱落而丧失催化活性等缺点, 但是该类固载催化剂具有较好的热稳定性和较强的刚性; 无机载体当中, 例如微孔、介孔材料等具有较大的比表面, 有利于催化剂和底物接触, 更重要的是将 salen Mn(III) 催化剂固载到无机载体的固体表面上和纳米孔道内, 表面上和纳米孔道的空间限阈效应有可能增加底物与手性 salen 配体之间的手性识别, 从而提高不对称环氧化反应的对映选择性. 因此, 该类材料仍广泛的被应用于催化剂担载体.

4.1 SiO₂ 作为载体固载 salen Mn(III)

SiO₂ 作为载体比聚合物载体具有更高的热稳定性及动力学稳定性, salen Mn(III) 通过共价键固载到 SiO₂ 被证明是均相催化剂多相化固载的最好方法之一. 2001 年, Choudary 等人^[57]成功地将 salen Mn(III) 以共价键的形式固载到 SiO₂ 上, 成功合成了多相催化剂 32a~32c(图 35), 并以 *m*-CPBA 作为氧源, NMO 作为助催化剂, 虽然所获得的 ee 值较低, 但却有很好的产率.

4.2 MCM-41 作为载体固载 salen Mn(III)

通过蒸发溶剂方法, 合成了被修饰的有机硅烷微孔材料. 这种材料拥有完全无序的微孔环境, 但是这种水热的条件足以将其变成有序的空隙, 因为 MCM-41 拥有很大的比表面积(约为 1000 m² g⁻¹), 并且微孔直径可以统一调节到需要的范围(2~10 nm), 是一种很好的催化剂固载材料. 但是硅酸类微孔材料并不能像催化剂那样拥有足够的内在活性, 所以研究重点都放在向硅烷微孔中引入催化活性场所. 例如金属、金属离子和离子化合物等等. 许多研究小组采用其他有效的方法, 例如嫁接法^[58~60].

1999 年, Kim 等人合成了新型四配位螯合的 bis-Schiff 碱, 并通过 TIE 方法, 将其固载至微孔结构的 MCM-41 上(图 36)^[61]. 该固载催化剂在用于苯乙烯以 α -甲基苯乙烯的催化反应时, 能取得较好的催化效果.

虽然固载催化剂有时能够获得比其相应的均相催化剂还要好的催化活性, 但多数时候, 在多相条件下, 催化剂催化非功能化烯烃时的对映选择性一般低于或接近均相催化剂的水平. 但是, 在 1999 年, Zhou 等人^[62,63]合成的多相催化剂(图 37)在用于非功

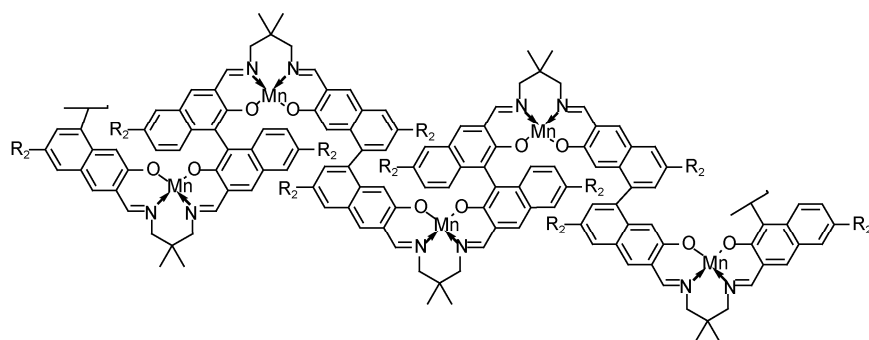
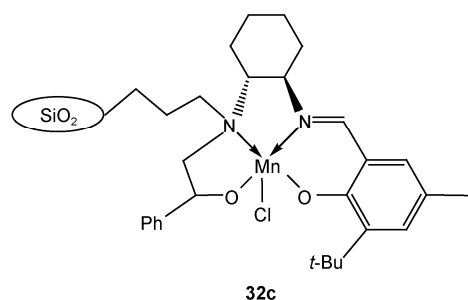
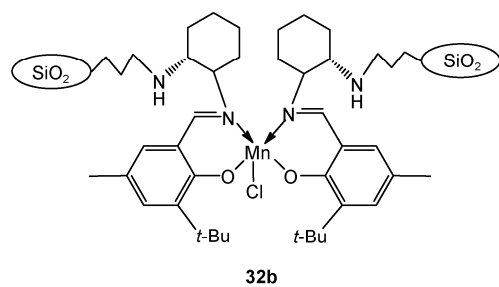
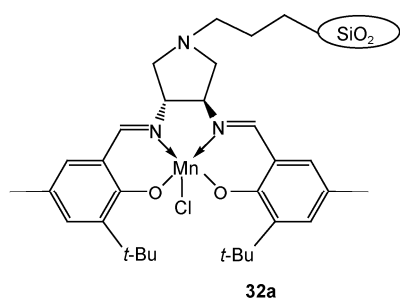


图 34 螺旋状聚联萘 salen Mn 化合物 31

图 35 SiO₂ 固载 salen Mn(III) 化合物 32

能化烯烃的催化环氧化反应时, 取得了比均相催化剂更好的对映选择性, 更为重要的是, 该催化剂在重复使用多次后催化活性几乎不变。同年, Kim 小组^[64]经过多步嫁接方法将均相 salen Mn(III) 固载到 MCM-41 上, 得到的催化剂(图 38), 在催化没有取代的烯烃化合物中的不对称催化反应中, 得到了很好的 ee 值。

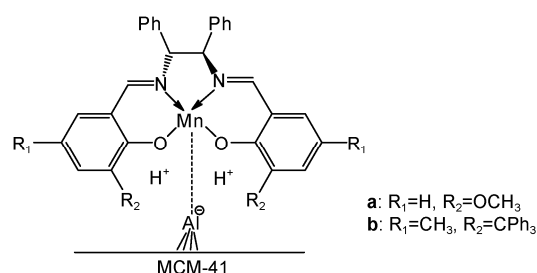


图 36 MCM-41 固载整合的 bis-Schiff 碱化合物 33

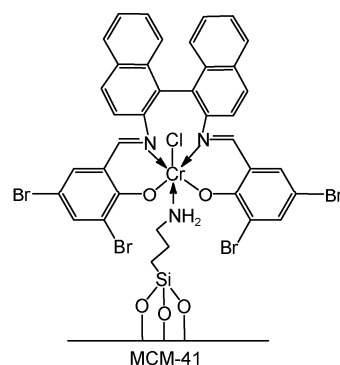


图 37 Zhou 催化剂 34

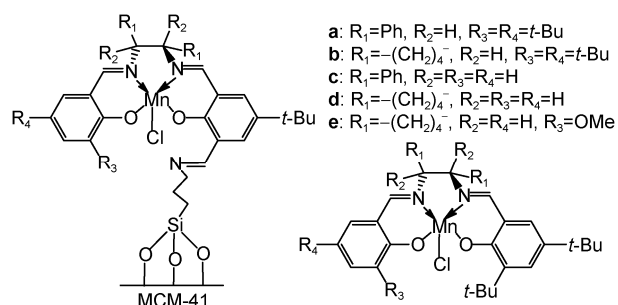


图 38 Kim 催化剂 35

2002 年, Park 等人^[65]将手性 salen Mn(III) 嫁接到有机功能化 MCM-41 的表面, 并将得到的固载催化

剂(图 39)用于催化苯乙烯及 α -甲基苯乙烯的环氧化催化反应, 获得了 43%-51% 的 ee 值, 高于同种条件下相应均相催化剂的催化性能(35%~46%)。同一年, Xiang 等人^[66]通过金属 Mn 连接苯氧原子, 再嫁接到 MCM-41 表面, 合成出的催化剂(图 40), 在二氯甲烷中, 以 NaClO 为氧源, 催化 α -甲基苯乙烯取得了很好的催化活性及对映选择性。

Bigi 课题组报道了一个新型非均相 salen Mn(III) 催化剂(图 41), 该催化剂的 salen 配体的一边通过共价键, 三嗪形式的单链链接到无定形硅烷或

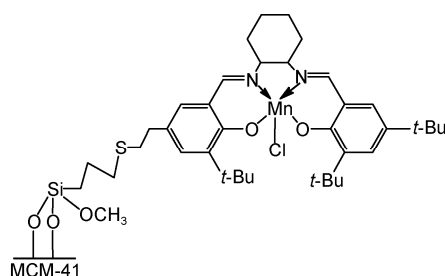


图 39 Park 催化剂 36

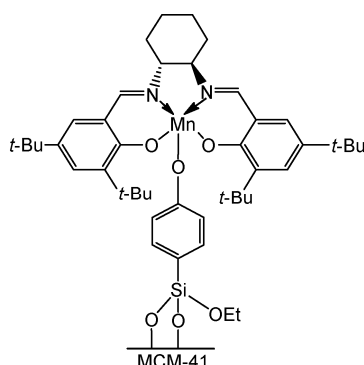


图 40 Xiang 催化剂 37

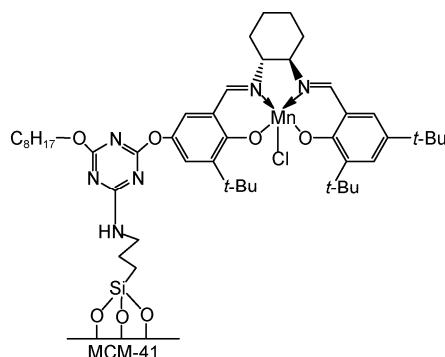


图 41 Bigi 催化剂 38

MCM-41 上, 更大程度上提高了化合物的构象流动性。比起刚性很强的催化剂, 更能使催化剂的活性中心与底物相接触, 并且远离载体表面。这一类催化剂获得了一个很高水平的对映选择性。更为重要的是, 在回收使用 3 次之后, 催化反应的产率及 ee 值只有很少的降低, 和其他固载催化剂相似^[67~70]。这个合成方案可以给微孔材料的负载 salen Mn(III) 提供很好的一种方法。

4.3 分子筛作为载体固载 salen Mn(III)

Ogunwumi 等人^[71]报道了在 EMT 分子筛内组装 salen Mn(III) 运用于催化非官能团烯烃不对称环氧化反应。Sabater 等人^[72, 73]则在 Y 型分子筛内组装 salen Mn(III)(图 42)。

Y 型分子筛具有八面体沸石结构, 外孔道口径约为 7.4 Å, 而在分子筛笼内却有 12~13 Å 的大笼。一般 salen Mn(III) 分子尺寸大约为 10~11 Å, 如果直接固载的话, 络合物很难进入分子筛的内部。采用“瓶中造船”技术很容易就把 salen Mn(III) 固载在了分子筛内部。Ogunwumi 等人合成的多相 salen Mn(III) 在催化顺式- β -甲基苯乙烯的不对称环氧化反应可得到高达 88% 的 ee 值。并且证明了环氧化反应是在分子筛笼内进行的。

Ratnasrri 等人^[74]将手性 salen Mn(III) 嵌入 X 分子筛笼内, 并用多种手段对其进行了表征。在自然或人工合成的 X 型与 Y 型分子筛中, 内径和孔径都在 0.7~1.3 nm 的范围内, 这就限制了在这些分子筛中固载大的络合物, 而且也会对大的络合物、反应物、产物进出分子筛造成很大的困难。现如今, 出现了大量

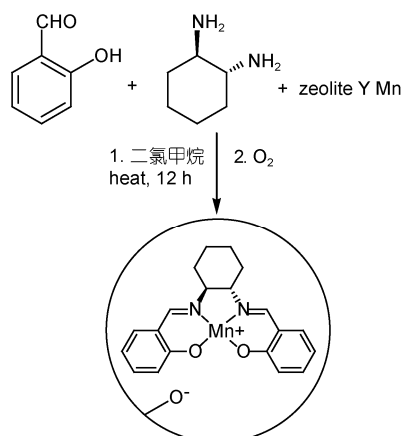


图 42 瓶中“造船法”固载 salen Mn(III) 催化剂 39

的中孔分子筛, 孔道直径分布在 1.8~2.0 nm 范围内, 这就大大拓展了“瓶中造船”法的应用范围.

4.4 水滑石作为载体固载 salen Mn(III)

James A. Anderson 等人^[75]运用离子交换技术将 salen Mn(III) 固载在 LDH 上, 也取得了比较好的催化结果. Kureshy 等人^[76]将带有双正电荷的手性 salen Mn(III) 催化剂离子交换到带有负电荷的蒙脱土层中间(图 43). 对于 2,2-二甲基-6-氰基色素烯的不对称环氧化反应, 可得到与均相催化剂相当的活性和 ee 值. 对于苯乙烯的不对称环氧化反应可得到高于均相催化剂的 ee 值. 目前为止离子交换法并不太多, 原因是其离子交换活性物种与载体的结合较弱, 催化剂易流失.

4.5 碳黑作为载体固载 salen Mn(III)

Silva 课题组以活性炭为载体固载了 salen Mn(III) 催化剂^[77, 78](图 44), 在 *m*-CPBA/NMO 体系中环氧化苯乙烯, 结果表明对映选择性较 Jacobsen's 催化剂明显降低, ee 值仅有 31%; 在 NaClO 体系中环氧化 α -甲基苯乙烯时对映选择性较好, 但循环使用时活性

较低.

5 有机-无机混合磷(磷)酸锆作为载体材料固载 salen Mn(III)

不对称反应研究的不断深入发展也给有机磷化学研究带来了空前发展机遇^[79], 为结构上丰富多样的有机磷化合物在不对称反应、不对称催化合成、生化医药及新材料研究中的应用开辟了广阔的前景^[80]. 自从 1964 年 Clearfield 小组^[81, 82]首次报道合成出了磷酸氢锆(α -ZrP)晶体以来, 有关其制备、结构与性质的研究逐渐引起人们的重视. α -ZrP 是一种典型的阳离子型层状化合物, 属于单斜晶系, P21/n 点群, $Z = 4$, 晶胞参数 $a = 0.9060$ nm, $b = 0.5297$ nm, $c = 1.5414$ nm, $\beta = 101.71^\circ$. α -ZrP 的结构如图 45 所示. 近年来, 由于磷酸氢锆及其衍生物在离子交换、插层化学、催化、色谱分离、光化学、燃料电池等领域的广泛应用, 已引起了人们的极大关注^[83]. 但由于其层间距较小, 层间残留羟基仍然有进一步利用的价值, 可以利用有机合成的多样性, 调节层间的空间密度. 为此, 我们课题组在国内较早开始有机-无机复合磷酸氢锆的研究, 利用有机基团部分或者完全取代羟基部分, 得到有机-无机复合磷酸氢锆. 该类复合材料是一类具有层状结构的多功能材料, 具有无机磷酸氢锆较高的热稳定性和较好的耐酸碱性能, 可用作离子交换剂、催化剂、催化剂载体、吸附剂和色谱填充剂等^[51]. 另一方面可以对引进的有机基团比如苯环进行化学修饰, 从而衍生出各种需要的官能团, 因此能够在层间或者表面引进需要的活性配体^[52, 53]. 因其在材料

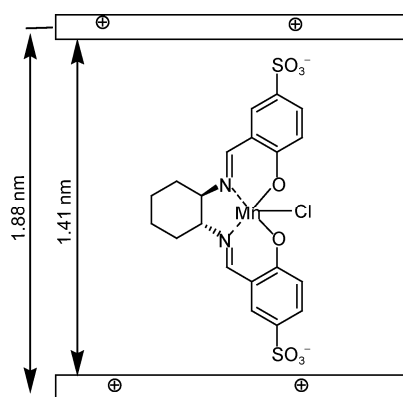


图 43 固载到 Zn-Al 蒙脱土的夹层中的催化剂 40

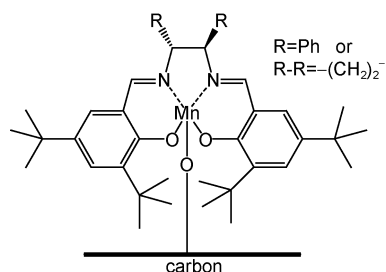


图 44 炭黑基体固载 salen Mn(III) 催化剂 41

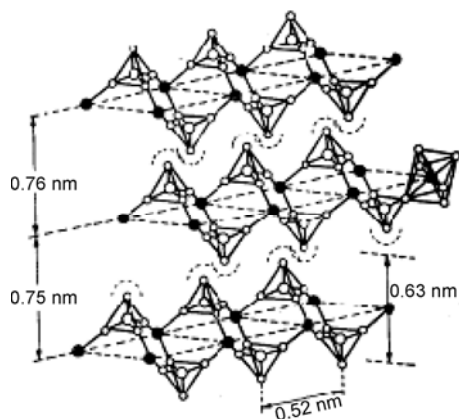


图 45 α -层状磷酸锆的理想结构

领域显示出的巨大优势和诱人的应用前景, 被誉为分子工程的层状结构材料(简称 MELs).

傅相锴课题组^[84-101]最早在国内开展功能化的有机-无机复合磷酸氢锆催化剂的探索, 研究中我们发现这些有机-无机混合磷酸盐作为新型催化剂或催化剂载体虽然具有很多的优点, 但也存在着无机物的性能过于突出, 缺乏有机分子的韧性等局限性. 最好是用有机功能材料前体进行复合、改性或进行化学修饰. 根据复合材料的理论和技术, 尤其是有机、无机材料通过复合可以在保留各组分原有特性的同时, 产生出单独有机或无机材料所不具备的新性能. 如果能将磷酸盐与有机高分子材料复合, 相互修饰、相互改性、化为一体, 相互取长补短, 实现“强强联合”、优势互补, 就能形成一类新型的有机-无机复合载体材料. 因此本课题组探索了磷酸氢锆与聚苯乙烯这类典型的有机功能高分子的复合, 希望能得到一种兼顾磷酸氢锆和聚苯乙烯优点的新型材料. 我们成功实现了手性 salen Mn 在低聚(苯乙烯-磷酸)磷酸氢锆(ZSPP)苯环上的化学接枝键连的单点固载. 此外, 胺化和磺酸化修饰的 ZSPP 用于对手性 salen 中心 Mn 原子进行轴向固载也取得了成功, 固载的手性 salen Mn 显示了优良的催化活性、化学选择性和光学选择性, 也达到了 10 次以上的重复使用性^[84-90].

ZSPP 固载的手性 salen Mn 具有如此卓越的催化活性、化学选择性、光学选择性和重复使用性, 是与 ZSPP 载体的无机-有机磷酸盐复合材料和纳米自组装层状结构的特性密切相关的. 图 46(a), (b) 分别是 ZSPP 固载 salen Mn 的扫描电子显微镜和透射电子显微镜图. 图 47 是 ZSPP 的结构(1)和形貌示意图(2). 研究发现: ZSPP 在无交联剂存在的情况下不溶于水也不溶于有机溶剂, 其磷酸氢锆盐的聚集部分和聚苯乙烯链段部分具有不同的亲、疏水性, 各复合锆盐微晶具有显著的自组装纳米层状结构性能, 低聚苯乙烯基磷酸既可以位于复合锆盐微晶基平面的表面, 也可以位于复合锆盐微晶基平面的层间面上, 这些因素使 ZSPP 有可能形成不同孔径大小的空腔和孔洞, 从而有较大的比表面. 其聚苯乙烯基链段可以采用化学反应修饰出各种各样的功能基团, 也可以通过聚苯乙烯链段的化学修饰调节链段的亲水-疏水性, 通过苯乙烯与共聚磷酸的配比改变调节聚苯乙烯链段的长短和空腔、孔洞的大小. 此外, ZSPP 的聚苯乙烯链段在不同的有机溶剂中有不同的溶胀性能,

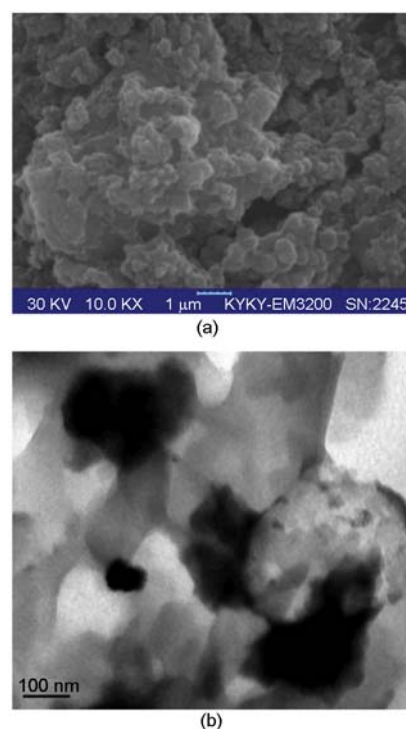


图 46 ZSPP 固载 salen Mn 的扫描电子显微镜(a)和透射电子显微镜图(b)

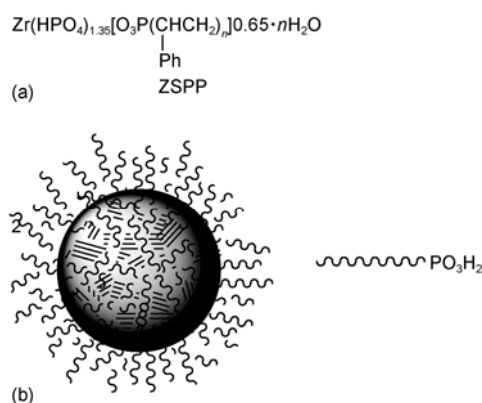


图 47 ZSPP 的结构(a)和形貌示意图(b)

而层状结构的磷酸锆盐部分能够在水溶液中发生层板扩张、层间距拉大, 类似于有机高分子在溶剂中的溶胀现象. 这双重作用导致在不同的水-有机溶剂条件下 ZSPP 的空腔、孔洞和通道显示不同程度的扩张变化, 并与 salen 上的不同取代基和化学接枝修饰的轴向配体协同作用, 构筑不对称反应的诱导微环境.

纯粹有机高分子聚合物载体仅在部分有机溶剂中有溶胀现象, 而纯粹无机材料载体只有少数能在水中发生层板扩张、层间距拉大或孔径增大的类似现

象, 均不具备这种双重作用. 因此 ZSP 是集有机、无机载体的优点为一体的新型载体.

在 ZSP 上成功实现 *salen* Mn 固载的基础上, 我们进一步探索合成了线型聚苯乙烯-异丙烯磷酸 (PS-IPPA) 和线型苯乙烯-苯乙基磷酸 (PS-PVPA) 大分子共聚物, 共聚物每个分子链上平均有数个到数十个磷酸基团, 远比低聚苯乙基磷酸只有 1 个磷酸基团位于链端大大增多. 被磷酸基团间隔开的有数个到十数个苯乙基均聚链段; 每个苯乙基均聚链段有数个到十数个的苯乙烯单体, 基本不存在 2 个或 2 个以上异丙烯磷酸或苯乙基磷酸直接连接的情况. 由于苯乙基均聚链段是疏水性的, 磷酸基团是亲水性, 其空间取向可能使亲水的磷酸基团尽可能聚集一起. 图 48 中(a)和(b)分别是 PS-IPPA 共聚物的结构和空间示意图, PS-PVPA 的结构和空间示意图与之相似只需将甲基换为苯基即可.

以共聚物 PS-IPPA 和 PS-PVPA 为原料分别合成了相应的聚(苯乙烯-异丙烯磷酸)—磷酸氢锆(ZPS-IPPA 图 49)和聚(苯乙烯-苯乙基磷酸)—磷酸氢锆(ZPS-PVPA 图 50)复合杂化载体. 分别成功实现了两类载体苯环上的手性 *salen* Mn 的各种固载方式, 并取得了较令人满意的结果^[91-95]. 尤其是 ZPS-PVPA 经胺化接枝后轴向配位固载的手性 *salen* Mn 催化剂 (图 51), 其催化反应的转化率和映选择性(80%~99% ee 值)明显高于手性 *salen* 均相催化剂, 且具有卓越的重复使用性, 6 次循环使用光学选择性均在 99%

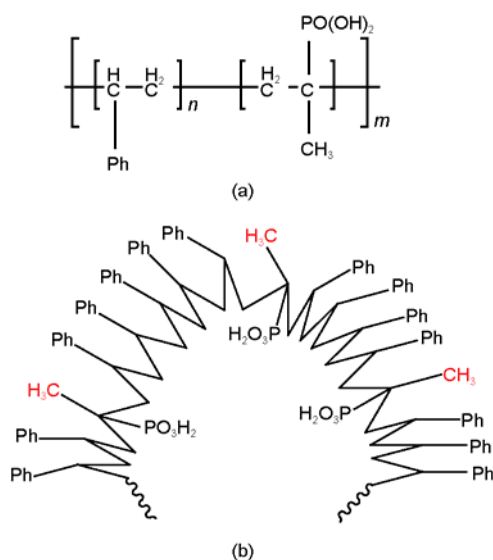


图 48 PS-IPPA 共聚物的结构(a)和空间示意图(b)

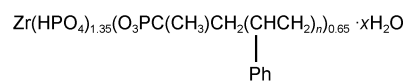


图 49 ZPS-IPPA 结构图

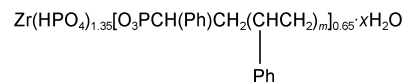


图 50 ZPS-PVPA 结构图

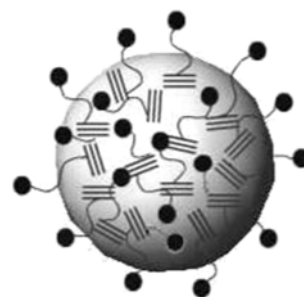


图 51 固载催化剂可能的结构

ee 值, 10 次循环使用仍能达到 91% ee, 是迄今报道的手性 *salen* Mn 固载催化剂中性能最优良的催化剂之一^[93]. 最近我们课题组发表在 *Adv Synth Catal*^[94] 上的文章是二酚类连接基团修饰的 ZPS-PVPA 轴向配位固载手性 *salen*Mn 催化剂催化非功能化烯烃的不对称环氧化反应, 除了优良的催化性能、不对称诱导作用和 5 次以上卓越的重复使用性以外, 令人感到意外的是, 在没有轴向添加剂的参与下, 产率与映选择性不但没有降低, 反而大大的提高. 与已知固载型手性 *salen* Mn(III) 体系先前大多数文献报道相矛盾. 尤其对于 α -甲基苯乙烯, 产率从 14.3% 增加到 60.9%; 而对映选择性从 29.4% 增加到 73.7%, ee 值比相应的均相手性 *salen* Mn(III) 增加了 21.7%. 催化苯乙烯和茚的不对称环氧化反应也同时发现有相似的规律. 烯烃的不对称环氧化反应中不用添加轴向配位碱的实际意义在于有望为固载型手性 *salen* Mn(III) 工业应用扫除最后的障碍.

对于这一异常的实验现象, 我们认为载体中疏水性的聚苯乙烯片段和具有亲水性的以及具有纳米层状自组装结构的无机磷酸锆部分和刚性的苯氧基轴向手臂两者共同作用下导致了这一异常现象, 且两者缺一不可. 即采用相同的载体 ZPS-PVPA 但是以柔性的二胺、甚至多胺为链接手臂; 或者采用诸如 MCM 系列的载体即使采用刚性的苯氧基为链接手臂

都需要昂贵的轴向添加剂来促进环氧化反应取得更高的催化活性以及对映选择性. 对于具体的原因以及底物的拓宽的实验正在进一步的研究中. 几乎在同一时期, Benjamin 小组^[31]也报道了相近的现象, 他们用一种大位阻的含手性联二萘酚的刚性抗衡配体, 而以非手性的乙二胺为 salen 骨架的锰配合物组成的离子对催化剂, 用来催化大位阻色素烯及其衍生物, 发现在轴向配体 NMO 的参与下, 产率和对映选择性均大大的下降. 同样遗憾的是该小组只报道了这一实验现象, 却没有给出具体的实验数据. 他们设计这一类催化剂的初衷就是想通过抗衡离子来代替昂贵的轴向配体, 以及通过较大体积的抗衡离子对配合物 3,3' 位的空间位阻力的影响进而影响环氧化的手性锰氧中心. 这一发现更加坚定了我们继续探索不对称环氧化反应以及均相和非均相之间在催化剂机理上的异同的决心.

6 结束语与展望

高对映选择性、高产率的获得手性环氧化物中间体对于医药、农药、香料等精细化学品领域有着重要

的意义, 尤其对于医药行业. 由于手性 salen Mn(III) 配合物是非官能团化烯烃不对称环氧化反应的优秀催化剂, 它可以使潜手性的烯烃转化为带有手性碳的环氧化合物, 然后通过选择性开环或者官能团的转化, 生成一系列有价值的手性化合物如手性二醇、硫醇及氰基、烷氧基取代的手性醇类化合物, 因此, 手性环氧化物在天然产物合成、药物合成和有机合成化学中占有重要地位.

尽管过去的十多年中不对称催化烯烃的环氧化反应取得了令人瞩目的成绩, 但现有的综述中表明在实际应用方面远远不能令人满意, 在诸多的体系中, 对于不对称环氧化反应的对映选择性、化学选择性以及区域选择性均还具有很大的改善空间; 除此之外, 传统的单核均相催化剂虽然在催化烯烃的不对称环氧化反应中表现出令人满意的催化活性以及对映选择性, 但却存在着易于分解, 难于分离, 容易形成 μ -oxo-Mn(VI) 二聚体而失活的问题. 因此寻找合适的载体固载均相催化剂成为了当今研究的重点. 日后, 对于不对称环氧化反应机理的更深入的了解可以指导我们设计更加合理、高效的催化剂指明道路.

致谢 本工作得到国家科技部科技中小型企业技术创新基金资助项目(09C26215112399), 国家人力资源和社会保障部留学人员回国创业启动支持计划项目(人社厅发 2009(143 号))基金资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Stinson SC. Chiral pharmaceuticals. *Chem Eng News*, 2001, 79: 79–97
- 2 Maureen RA. Chiral business. *Chem Eng News*, 2003, 81: 45–55
- 3 Cozzi PG. Metal-salen Schiff base complexes in catalysis: Practical aspects. *Chem Soc Rev*, 2004, 33: 410–421
- 4 Xia QH, Ge HQ, Ye CP, Liu ZM, Su KX. Advances in homogeneous and heterogeneous Catalytic asymmetric epoxidation. *Chem Rev*, 2005, 105: 1603–1662
- 5 Baleizo C, Garcia H. Chiral salen complexes: An overview to recoverable and reusable homogeneous and heterogeneous catalysts. *Chem Rev*, 2006, 106: 3987–4043
- 6 Murugavel R, Choudhury A, Walawalkar MG, Pothiraja R, Rao CNR. Metal complexes of organophosphate esters and open-framework metal phosphates: Synthesis, structure, transformations, and applications. *Chem Rev*, 2008, 108: 3549–3655
- 7 Fraile JM, Garci JI, Mayoral JA. Noncovalent immobilization of enantioselective catalysts. *Chem Rev*, 2009, 109: 360–417
- 8 Zhang W, Loebach JL, Wilson SR, Jacobsen EN. Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by (salen) manganese complexes. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 2801–2803
- 9 Irie R, Noda K, Ito Y, Matsumoto N, Katsuki T. Catalytic asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins. *Tetrahedron Lett*, 1990, 31: 7345–7348
- 10 Larrow JF, Jacobsen EN. Asymmetric processes catalyzed by chiral (salen) metal Complexes. *Topics Organomet Chem*, 2004, 6: 123–152
- 11 Lee NH, Muci AR, Jacobsen EN. Enantiomerically pure epoxychromans via asymmetric catalysis. *Tetrahedron Lett*, 1991, 32: 5055–5058
- 12 Paquette LA. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. New York: John Wiley & Sons, 1995. 4580–4585

- 13 Zhang W, Loebach JL, Wilson SR, Jacobsen EN. Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by (salen) manganese complexes. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 2801–2803
- 14 Katsuki T. Chiral metallosalen complexes: Structures and catalyst tuning for asymmetric epoxidation and cyclopropanation. *Adv Synth Catal*, 2002, 344: 131–147
- 15 McGarrigle EM, Gilheany DG. Chromium-and manganese-salen promoted epoxidation of alkenes. *Chem Rev*, 2005, 105: 1563–1602
- 16 Katsuki T. Some recent advances in metallosalen chemistry. *Synlett*, 2003: 281–297
- 17 Kureshy RI, Khan NH, Abdi SHR, Bhatt AK. Asymmetric catalytic epoxidation of styrene by dissymmetric Mn(III) and Ru(III) chiral Schiff base complexes synthesis and physicochemical studies. *J Mol Catal A: Chem*, 1996, 110: 33–40
- 18 Kureshy RI, Khan NH, Abdi SHR, Iyer P, Bhatt AK. Enantioselective catalytic epoxidation of nonfunctionalized prochiral olefins by dissymmetric chiral Schiff base complexes of Mn(III) and Ru(III) metal ions II. *J Mol Catal A: Chem*, 1997, 120: 101–108
- 19 Kim GJ, Shin JH. Application of new unsymmetrical chiral Mn(III), Co(II, III) and Ti(IV) salen complexes in enantioselective catalytic reactions. *Catal Lett*, 1999, 63: 83–90
- 20 Miura K, Katsuki T. Dynamic control of ligand conformation: asymmetric epoxidation using achiral (salen) manganese(III) complex. *Synlett*, 1999, 783–785
- 21 Kim GJ, Park DW, Tak YS. Synthesis and catalytic activity of new macrocyclic chiral salen complexes. *Catal Lett*, 2000, 65: 127–133
- 22 Ahn KH, Park SW, Choi S, Kim HJ, Moon CJ. Enantioselective epoxidation of olefins catalyzed by new sterically hindered salen–Mn(III) complexes. *Tetrahedron Lett*, 2001, 42: 2485–2488
- 23 Borriello C, Litto RD, Panunzi A, Ruffo F. Mn(III) complexes of chiral salen type ligands derived from carbohydrates in the asymmetric epoxidation of styrenes. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2004, 15: 681–686
- 24 Zhao SS, Zhao JQ, Zhao DM. Enantioselective epoxidation of non-functionalized alkenes using carbohydrate based salen–Mn(III) complexes. *Carbohydr Res*, 2007, 342: 254–258
- 25 Lou LL, Yu K, Ding F, Zhou W, Peng XJ, Liu SX. An effective approach for the immobilization of chiral Mn(III) salen complexes through a supported ionic liquid phase. *Tetrahedron Letters*, 2006, 47: 6513–6516
- 26 Tan R, Yin DH, Yu NY, Jin Y, Zhao HH, Yin DL. catalysts for enantioselective epoxidation of styrene. *J Catal*, 2008, 255: 287–295
- 27 Tan R, Yin DH, Yu NY, Jin Y, Zhao HH, Yin DL. Easily recyclable polymeric ionic liquid-functionalized chiral salen Mn(III) complex for enantioselective epoxidation of styrene. *J Catal*, 2009, 263: 284–291
- 28 Song FJ, Wang C, Falkowski JM, Ma LQ, Lin WB. Isoreticular chiral metal-organic frameworks for asymmetric alkene epoxidation: Tuning catalytic activity by controlling framework catenation and varying open channel sizes. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 15390–15398
- 29 Kumar A, Goldberg I, Botoshansky M, Buchman Y, Gross Z. Oxygen atom transfer reactions from isolated (oxo) manganese(V) corroles to sulfides. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 15233–15245
- 30 Barbaro P, Liguori F. Ion exchange resins: Catalyst recovery and recycle. *Chem Rev*, 2009, 109: 515–529
- 31 Saihu L, Benjamin L. Asymmetric counteranion-directed transition-metal catalysis: Enantioselective epoxidation of alkenes with manganese (III) salen phosphate complexes. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 628–631
- 32 Wu M, Wang B, Wang SF, Xia CG, Sun W. Asymmetric epoxidation of olefins with chiral bioinspired manganese complexes. *Org Lett*, 2009, 11: 3622–3625
- 33 Janssen KBM, Laquire I, Dehaen W, Parton RF, Vankelecom IFJ, Jacobs PA. A dimeric form of the Jacobsen catalyst for better retention in a polydimethylsiloxane membrane. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1997, 8: 3481–3487
- 34 Kureshy RI, Khan NH, Abdi SHR, Patel ST, Jasra RV. Enantioselective epoxidation of non-functionalised alkenes using a urea-hydrogen peroxide oxidant and a dimeric homochiral Mn(III)-Schiff base complex catalyst. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2001, 12: 433–438
- 35 Kureshy RI, Khan NH, Abdi SHR, Singh S, Ahmad I, Jasra RV, Vyas AP. Enantioselective epoxidation of nonfunctionalized alkenes catalyzed by recyclable new homochiral dimeric Mn(III) salen complexes. *J Catal*, 2004, 224: 229–235
- 36 Kureshy RI, Khan NH, Abdi SHR, Ahmed I, Singh S, Jasra RV. Enantioselective epoxidation of non-functionalised alkenes catalysed by dimeric homochiral Mn(III) salen complex using oxone as oxidant. *J Mol Catal A: Chem*, 2003, 203: 69–73
- 37 Liu XW, Tang N, Liu WS, Tan MY. Synthesis, catalytic activity and recycle of novel dimeric salen–Mn(III) complexes in asymmetric epoxidation. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, 212: 353–358
- 38 De BB, Lohray BB, Sivaram S, Dhal PK. Polymeric catalyst for chemo- and enantioselective epoxidation of olefins in new cross linked chiral transition metal complexing polymers. *J Polym Sci. Part A: Polym. Chem*, 1997, 35: 1809–1818
- 39 Konishi K, Oda KI, Nishida K, Aida T, Inoue S. Selective reduction of steroid 3-ketones and 17-ketones using LiAlH₄ activated template polymers. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 2081–2090

- 40 Yao XQ, Chen HL, Lv WR, Pan GZ, Hu XQ, Zheng Z. Enantioselective epoxidation of olefins catalyzed by two novel chiral poly-salen-Mn(III) complexes. *Tetrahedron Lett*, 2000, 41: 10267-10271
- 41 Smith K, Liu CH. Asymmetric epoxidation using a singly-bound supported Katsuki-type (salen) Mn complex. *Chem Commun*, 2002, 886-887
- 42 Beebe X, Schore NE, Kurth MJ. Polymer-supported synthesis of cyclic ethers: Electrophilic cyclization of isoxazolines. *J Org Chem*, 1995, 60: 4196-4203
- 43 Song YM, Yao XQ, Chen HL, Pan Z, Hu XQ, Zheng Z. Highly enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by a novel recyclable chiral poly-salen-Mn(III) complex. *J Chem Soc, Perkin Trans*, 2002, 1: 870-875
- 44 De BB, Lohray BB, Sivaram S, Dhal PK. Enantioselective epoxidation of olefins catalyzed by polymer-bound optically-active Mn(III)-salen complex. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1995, 6: 2105-2108
- 45 Breyse E, Pinel C, Lemaire M. Use of heterogenized dialdimine ligands in asymmetric transfer hydrogenation. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1998, 9: 897-900
- 46 Minutolo F, Pini D, Petri A, Salvadori P. Heterogeneous asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by polymer-bound (salen) manganese complexes. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1996, 7: 2293-2302
- 47 Bu J, Judeh ZMA, Ching CB, Kawi S. Epoxidation of olefins catalyzed by Mn(III) salen complex anchored on PAMAM-SiO₂ dendrimer. *Catal Lett*, 2003, 85: 183-187
- 48 Canali L, Cowan E, Sherrington DC. ChemInform abstract: remarkable matrix effect in polymer-supported Jacobsen's alkene epoxidation catalysts. *Chem Commun*, 1998, 2561-2562
- 49 Song CE, Roh EJ, Yu BM. Heterogeneous asymmetric epoxidation of alkenes catalyzed by a polymer-bound (pyrrolidine salen) manganese(III) complex. *Chem Commun*, 2000, 615-616
- 50 Anyanwu UK, Venkataraman D. Effect of spacers on the activity of soluble polymer supported catalysts for the asymmetric addition of diethylzinc to aldehydes. *Tetrahedron Lett*, 2003, 44: 6445-6448
- 51 傅相锴, 何佑秋, 马学兵, 刘昌华, 温淑英. 带络合基团的混合磷酸膦酸锆载体的研制. *催化学报*, 1996, 17: 260-262
- 52 傅相锴, 马学兵, 温淑英. 亚磷酸氢锆/聚乙烯吡咯烷酮/钨催化剂的催化加氢性能. *应用化学*, 1998, 1: 17-21
- 53 罗中杰, 马学兵, 龚成斌, 傅相锴. 胍乙基-双膦乙基胺乙基及胺乙基-膦酸锆-钨催化剂的催化加氢性能. *应用化学*, 1999, 16: 11-14
- 54 Nolte RJM. Helical poly(isocyanides). *Chem Soc Rev*, 1994, 23: 11-19
- 55 Pu L. 1,1'-Bimaphthyl dimers, oligomers, and polymers; molecular recognition, asymmetric catalysis, and new material. *Chem Rev*, 1998, 98: 2405-2494
- 56 Maeda T, Furusho Y, Takata T. Synthesis and structure of poly(binaphthyl salen manganese complex) and its application to asymmetric epoxidation. *Chirality*, 2002, 14: 587-590
- 57 Choudary BM, Chowdari NS, Kantam ML, Santhi PL. Silica gel anchored chiral Mn(III) salen complexes for enantioselective epoxidation of unfunctionalised olefins. *Catal Lett*, 2001, 76: 213-218
- 58 Sutra P, Brunel D. Preparation of MCM-41 type silica-bound manganese(III) Schiff-base complexes. *Chem Commun*, 1996, 2485-2486
- 59 Morey M, Davidson A, Eckert H, Stucky G. Pseudotetrahedral O₃/2V=O centers immobilized on the walls of a mesoporous, cubic MCM-48 support: preparation, characterization, and reactivity toward water as investigated by 51V NMR and UV-Vis spectroscopies. *Chem Mater*, 1996, 8: 486-492
- 60 Thomas JM, Maschmeyer T, Johnson BFG, Shephard DS. Constrained chiral catalysts. *J Mol Catal A: Chem*, 1999, 141: 139-144
- 61 Kim GJ, Kim SH. Immobilization of new Mn(salen) complex over MCM-41 and its activity in asymmetric epoxidation of styrene. *Catal Lett*, 1999, 57: 139-143
- 62 Zhou XG, Yu XQ, Huang JS, Li SG, Li LS, Che CM. Asymmetric epoxidation of alkenes catalysed by chromium binaphthyl Schiff base complex supported on MCM-41. *Chem Commun*, 1999, 1789-1790
- 63 Shephard DS, Zhou W, Maschmeyer T, Matters JM, Roper CL, Parsons S, Johnson BFG, Duer MJ. Site-directed surface derivatization of MCM-41: Use of high-resolution transmission electron microscopy and molecular recognition for determining the position of functionality within mesoporous materials. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1998, 37: 2719-2723
- 64 Kim GJ, Shin JH. The catalytic activity of new chiral salen complexes immobilized on MCM-41 by multi-step grafting in the asymmetric epoxidation. *Tetrahedron Lett*, 1999, 40: 6827-6830
- 65 Park DW, Choi SD, Choi SJ, Lee CY, Kim GJ. Asymmetric epoxidation of styrene on the heterogenized chiral salen complexes prepared from organo-functionalized mesoporous materials. *Catal Lett*, 2002, 78: 145-151
- 66 Xiang S, Zhang YL, Xin Q, Li C. Enantioselective epoxidation of olefins catalyzed by Mn(salen)/MCM-41 synthesized with a new

- anchoring method. *Chem Commun*, 2002, 2696–2697
- 67 Angelino MD, Laibinis PE. Synthesis and characterization of polymer-supported salen ligand for enantioselective epoxidation. *Macromolecules*, 1998, 31: 7581–7587
 - 68 Song CE, Roh EJ, Yu BM, Chi DY, Kim SC, Lee KJ. Heterogeneous asymmetric epoxidation of alkenes catalysed by a polymer-bound (pyrrolidine salen) manganese(III) complex. *Chem Commun*, 2000, 615
 - 69 Leadbeater NE, Marco M. Preparation of polymer-supported ligands and metal complexes for use in catalysis. *Chem Rev*, 2002, 102: 3217–3274
 - 70 Canali L, Cowan E, Deleuze HD, Gibson CL, Sherrington DC. Polystyrene and polymethacrylate resin-supported Jacobsen's alkene epoxidation catalyst. *J Chem Soc, Perkin Trans*, 2000, 2055–2066
 - 71 Ogunwumi SB, Bein T. Intrazeolite assembly of a chiral manganese salen epoxidation catalyst. *Chem Commun*, 1997, 901–902
 - 72 Bigi F, Moroni L, Maggi R, Sartori G. Heterogeneous enantioselective epoxidation of olefins catalyzed by unsymmetrical (salen) Mn(III) complexes supported on amorphous or MCM-41 silica through a new triazine-based linker. *Chem Commun*, 2002, 716–717
 - 73 Song CE, Lee SG. Supported Chiral Catalysts on Inorganic Materials. *Chem Rev*, 2002, 102: 3495–3524
 - 74 Saji PV, Chandra P, Paul R. Transformation of 1,3-aminoalcohols on copper-based catalysts. *J Mol Catal A: Chem*, 1998, 19: 25–29
 - 75 Samiran B, Trevor JD, James A. Synthesis and application of layered double hydroxide-hosted catalysts for stereoselective epoxidation using molecular oxygen or air. *J Catal*, 2004, 218: 114–118
 - 76 Kureshy RI, Khan NH, Abdi SHR, Ahmad I, Singh S, Jasra RV. Dicationic chiral Mn(III) salen complex exchanged in the interlayers of montmorillonite clay: a heterogeneous enantioselective catalyst for epoxidation of nonfunctionalized alkenes. *J Catal*, 2004, 221: 234–240
 - 77 Kureshy RI, Ahmad I, Khan NH, Abdi SHR, Singh S, Pandia PH, Jasra RV. New immobilized chiral Mn(III) salen complexes on pyridine N-oxide-modified MCM-41 as effective catalysts for epoxidation of nonfunctionalized alkenes. *J Catal*, 2005, 235: 28–34
 - 78 Clearfield A. Role of ion exchange in solid-state chemistry. *Chem Rev*, 1988, 88: 125–148
 - 79 周正洪, 王有名, 吴桂平, 唐除痴. 有机磷试剂在不对称反应中的应用. *中国科学: 化学*, 2010, 7: 837–846
 - 80 徐清, 韩立彪. 过渡金属催化高选择性膦氢化反应. *中国科学: 化学*, 2010, 7: 802–826
 - 81 Clearfield A, Robert BD. Pillaring and layered zirconium and titanium phosphate. *Inorg Chem*, 1988, 27: 3237–3240
 - 82 Albert G, Casciola M, Costantino U, Viani R. Layered and pillared metal(IV) phosphates and phosphonates. *Adv Mater*, 1996, 8: 291–303
 - 83 Brunet E, Mata MJ, Juanes O, Rodri JC. Sensitized luminescence of lanthanides within the walls of polyethylenoxa-pillared-zirconium phosphate. *Chem Mater*, 2004, 16: 1517–1522
 - 84 Sui Y, Fu XK, Zeng RQ, Ma XB. Preparation, characterization and application of a new type of ion exchanger and solid acid zirconium sulfonated oligo-polystyrenylphosphonate-phosphate supported on ZrO₂. *J Mol Catalysis A: Chem*, 2004, 217: 133–138
 - 85 包河彬, 傅相锴, 白若飞, 任文山, 涂小波. 新固载型手性 salen Mn(III) 催化剂的合成及催化苯乙烯不对称环氧化. *高等学校化学学报*, 2008, 25: 927–931
 - 86 Bai RF, Fu XK, Bao HB, Ren WS. Chiral salen Mn(III) complex axial coordination immobilized on diamine modified ZSPP and their catalytic epoxidation of styrene. *Catal Commun*, 2008, 9: 1588–1594
 - 87 Ren WS, Fu XK, Bao HB, Bai RF, Ding PP, Sui BL. Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by chiral salen Mn(III) catalyst immobilized on zirconium oligostyrenylphosphonate-phosphate. *Catal Commun*, 2009, 10: 788–793
 - 88 Ren WS, Fu XK. Chiral Mn(III) salen complexes covalently bonded on zirconium oligostyrenylphosphonate-phosphates as catalysts for enantioselective epoxidation of nonfunctionalized alkenes. *J Mol Catal A: Chem*, 2009, 312: 40–47
 - 89 Sui Y, Fu XK, Chen JR, Yin LY. Grafting polyethylene glycols molybdenum(VI) complexes on ZSPP and their catalytic epoxidation of cyclohexene. *Catal Commun*, 2008, 9: 2616–2619
 - 90 富丹, 傅相锴, 包河彬, 任文山. 低聚苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆固载 salen Mn(III) 的合成及其催化苯乙烯环氧化反应. *分子催化*, 2007, 4: 368–370
 - 91 邹旷东, 傅相锴, 龚永锋, 曾仁权, 富丹. 新型催化载体材料 ZPS-IPPA 的合成与表征. *功能材料*, 2007, 7: 1152–1155
 - 92 Tu XB, Fu XK, Hu XY, Li YD. Chiral salen Mn(III) immobilized on sulfomethylated ZSP-IPPA as an effective catalyst for asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins. *Inorg Chem Commun*, 2010, 13: 404–407
 - 93 Gong BW, Fu XK, Chen JX, Li YD, Zou XC, Tu XB, Ding PP, Ma LP. Synthesis of a new type of immobilized chiral salen Mn(III) complex as effective catalysts for asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins. *J Catal*, 2009, 262: 9–17
 - 94 Zou XC, Fu XK, Li YD, Tu XB, Fu SD, Luo YF, Wu XJ. Highly enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by chiral Jacobsen's catalyst immobilized on phenoxyl modified zirconium poly(styrene-phenylvinylphosphonate)-phosphate. *Adv Synth Catal*, 2010, 352: 163–170

- 95 Li YD, Fu XK, Gong BW, Zou XC, Tu XB, Chen JX. Synthesis of novel immobilized tridentate Schiff base dioxomolybdenum(VI) complexes as efficient and reusable catalysts for epoxidation of unfunctionalized olefins. *J Mol Catal A: Chem*, 2010, 322: 55–62
- 96 Zeng RQ, Fu XK, Sui Y, Yang XB, Sun MD, Chen JR. Synthesis, characterization and intercalation property of layered zirconium benzylamino-N,N-dimethylphosphonate phosphate materials. *J Organomet Chem*, 2008, 693: 2666–2672
- 97 Zeng RQ, Fu XK, Gong CB, Sui Y, Ma XB, Yang XB. Preparation and catalytic property of the solid base supported on the mixed zirconium phosphate phosphonate for Knoevenagel condensation. *J Mol Catal A: Chem*, 2005, 229: 1–5
- 98 牛丽明, 傅相锴, 杨新斌, 陈静蓉, 饶小平. 晶态层状 *N,N*-二乙酸亚氨基亚甲基膦酸-磷酸氢锆的制备及插层研究. 功能材料, 2005, 3: 448–450
- 99 马学兵, 傅相锴, 李龙芹, 陈静蓉. 一些晶态层状有机-无机混合磷酸锆的制备、表征和层间距分析. 无机化学学报, 2001, 1: 124–128
- 100 Ma XB, Fu XK. Synthesis of a new type of amphiphilic and water-soluble tertiary phosphine ligands substituted by an ethoxylated phosphonic acid chain and their palladium complexes. *J Mol Catal A: Chem*, 2003, 195: 47–53
- 101 Wu XJ, Ma XB, Ji YL, Wang Q, Jia X, Fu XK. Synthesis and characterization of a novel type of self-assembled chiral zirconium phosphonates and its application for heterogeneous asymmetric catalysis. *J Mol Catal A: Chem*, 2007, 265: 316–322

The advance in asymmetric epoxidation of olefins catalyzed by chiral Mn(salen)

LUO YunFei¹, ZOU XiaoChuan^{1,2}, FU XiangKai¹, JIA ZiYong¹ & HUANG XueMei¹

1 College of Chemistry and Chemical Engineering, Research Institute of Applied Chemistry, Southwest University; The Key Laboratory of Applied Chemistry of Chongqing Municipality; The Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region (Ministry of Education), Chongqing 400715, China

2 Department of Biological & Chemical Engineering, Chongqing Education College, Chongqing 400067, China

Abstract: The chiral Mn (III) salen complexes have proven to be the most effective catalyst for asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins, which are highly significant in the pharmaceutical, agrochemical and spice fields to synthesize chiral building blocks that could be transformed into other useful chiral compounds through regioselective ring-opening reactions or by the selective transformation of functional groups. This paper reviews the homogeneous chiral Mn (salen) catalyst and the heterogeneous chiral Mn (salen) catalysts which immobilized onto organic polymer, inorganic support and organic polymer-inorganic hybrid materials catalyzed enantioselectivity epoxidation reactions of unfunctional olefins

Keywords: chiral Mn (III) salen catalyst, organic polymer support, inorganic support, organic polystyrene-inorganic zirconium phosphate hybrid support