

新型聚合物固载的手性 Salen Mn(Ⅲ) 配合物催化的 苯乙烯不对称环氧化反应特性研究

丁浩, 高保娇*, 程伟

(中北大学 化工系, 山西 太原 030051)

摘要: 以交联聚苯乙烯(CPS)微球为载体, 通过高分子反应和配位反应, 简捷高效地制得一种新型的聚合物固载的手性 Salen 金属配合物催化剂 Mn(Ⅲ) Salen-CPS. 以间氯过氧苯甲酸(m-CPBA)为氧化剂、以 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMO)为轴向配体, 将该非均相手性 Salen Mn(Ⅲ) 催化剂用于苯乙烯的不对称环氧化反应, 深入系统地研究了催化剂结构与反应条件对苯乙烯的不对称环氧化反应的影响. 实验结果表明, 在苯乙烯的不对称环氧化反应中, 微球 Mn(Ⅲ) Salen-CPS 具有高的催化活性与良好的对映体选择性, 20 ℃ 下反应 8 h, 苯乙烯的转化率可达 85%; 0 ℃ 下反应 2 h, 产物的 *ee* 值可达 58%. Salen 配基中手性二胺的不对称环境与轴向配体 NMO 的加入均可明显地提高产物的对映体选择性; 而反应温度、时间、溶剂的极性 & 催化剂用量等反应条件对苯乙烯的不对称环氧化反应也都有很大的影响. 低温有利于产物的 *ee* 值的提高, 苯乙烯的不对称环氧化反应适宜的反应温度为 0 ℃; 使用极性弱的溶剂, 有利于催化剂的对映体选择性; 当反应进行到一定程度, 产物的 *ee* 值会出现最高值, 其后 *ee* 值会随时间延长呈现下降趋势, 在不同的反应条件下, *ee* 值出现最大值的时间不同.

关键词: 手性 Salen Mn(Ⅲ) 配合物; 固载化; 苯乙烯; 不对称环氧化

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

手性环氧化合物是一类重要的化合物, 通过选择性开环或者官能团的转化, 可得到大量具有生物或药理活性的手性化合物, 因此, 手性环氧化合物在药物合成中具有十分重要的意义^[1-2]. 烯烃的不对称环氧化反应是合成手性环氧化合物的重要途径^[3-5], 近年来, 由手性金属配合物为催化剂诱导的烯烃不对称环氧化反应备受关注, 可有效地使潜手性的烯烃转化为带有手性碳的环氧化合物. 研究发现, 手性 Salen Mn(Ⅲ) 配合物是非官能化烯烃不对称环氧化反应最有效的催化剂^[6-7]. 手性 Salen Mn(Ⅲ) 配合物的手性中心处于二亚胺骨架部分, 与苯环中取代基的立体和电子效应共同作用, 可诱导具有高对映体选择性的烯烃环氧化反应顺利进行^[8-9].

均相的手性 Salen Mn(Ⅲ) 配合物催化剂具有催化活性高、对映体选择性好等优点. 但是, 均相催化剂存在难以与产物分离及回收利用困难等缺点^[10-11], 而且还容易生成以氧桥相连的二聚体 μ -oxo-Mn(Ⅵ), 导致催化剂失活^[12-13], 极大地限制

了其应用. 目前, 将手性 Salen Mn(Ⅲ) 配合物催化剂固载化, 变均相催化为多相催化, 已成为手性 Salen Mn(Ⅲ) 配合物催化剂的发展趋势^[14-15].

在前期的研究中, 以氯甲基化交联聚苯乙烯微球(CMCPS 微球)为出发物质, 通过两步大分子反应及配合反应, 实现了手性 Salen Mn(Ⅲ) 配合物在 CPS 微球表面的同步合成与固载, 制得了结构独特的固载化手性配合物催化剂 Mn(Ⅲ) Salen-CPS^[16], 该方法即简捷又高效, 是制备非均相手性金属 Salen 配合物催化剂的新途径. 我们则将该催化剂应用于苯乙烯的不对称环氧化反应, 考察研究其催化活性与对映体选择性, 更重要的是较为深入地探索了催化剂结构因素和外部主要因素对催化剂性能及苯乙烯不对称环氧化反应的影响. 结果表明, 该聚合物固载的手性配合物催化剂, 对苯乙烯不对称环氧化反应具有高的催化活性和对映体选择性; 更重要的是在深入研究主要因素对苯乙烯不对称环氧化反应影响的过程中, 发现了若干具有重

收稿日期: 2013-01-11; **修回日期:** 2013-03-18.

基金项目: 山西省自然科学基金资助项目(2010021008-4).

作者简介: 丁浩(1989-), 男, 硕士生.

* 通讯联系人, 高保娇, E-mail: gaobaojiao@126.com

要价值的规律, 并从微观机理上给出了分析解释.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

固载化手性配合物催化剂 Mn(III) Salen-CPS 基本按文献[16]所述步骤制备, 但所用试剂略有改变, 如在催化剂制备过程中, 除使用 2-羟基-3-甲氧基苯甲醛(邻香兰素, HMBA, 北京百顺化学科技有限公司, 分析纯)外, 还使用了 3,5-二叔丁基水杨醛(DTBS, 上海瀚香生物科技有限公司, 分析纯); 间氯过氧苯甲酸(*m*-CPBA, 天津市科密欧化学试剂公司), 分析纯; N-甲基吗啉-N-氧化物(NMO, 天津市科密欧化学试剂公司), 分析纯; 其他物质均为市售分析纯试剂.

SOLAAR 原子吸收光谱仪(美国 Thermo 公司); SP26800A 型气相色谱仪(山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司), FID 检测器, 手性色谱柱为 Cyclodex2B 型色谱柱.

1.2 Mn(III) Salen-CPS 的制备与表征

依照文献[16]所述的步骤, 通过 3 步化学反应制备与表征固载化手性配合物催化剂 Mn(III) Salen-CPS : 第 1 步: 使氯甲基交联聚苯乙烯微球(CMCPS)与 HMBA 发生傅克烷基化反应, 我们将 HMBA 引入 CPS 微球表面, 形成改性交联聚苯乙烯微球 HMBA-CPS; 第 2 步: 使微球 HMBA-CPS 表面的醛基与环己二胺的伯氨基发生第一次席夫碱反应, 再以 DTBS 为试剂, 使环己二胺剩余的另一伯氨基(剩余约 85%)发生第二次席夫碱反应, 使键联在微球表面的环己二胺全部转变为 Salen 配基; 第 3 步: 使用醋酸锰, 与固载于 CPS 微球表面的 Salen 配基发生配位反应, 并通过氧气氧化作用, 将中心离子转变为 Mn(III) , 从而制得固载化手性配合物催化剂 Mn(III) Salen-CPS .

1.3 苯乙烯的环氧化反应

先将 1 mmol 底物苯乙烯溶解于 10 mL 溶剂四氢呋喃(THF)中, 再加入 0.2 g 非均相化催化剂 Mn(III) Salen-CPS 微球, 其表面所含的 Salen 配合物为 0.05 mmol, 再加入 0.68 g 轴向配体 NMO, 0.28 g 氧化剂 *m*-CPBA. 将体系温度降至 0 °C, 在搅拌条件下进行苯乙烯的环氧化反应. 采用文献[17]的方法对产物进行分析: 在反应中, 间隔 1 h 取溶液试样 0.1 mL, 分别注入普通气相色谱柱和手性色谱柱, 分别分析测定苯乙烯转化率和产物的 *ee* 值.

2 结果与讨论

2.1 制备 Mn(III) Salen-CPS 的过程及结构

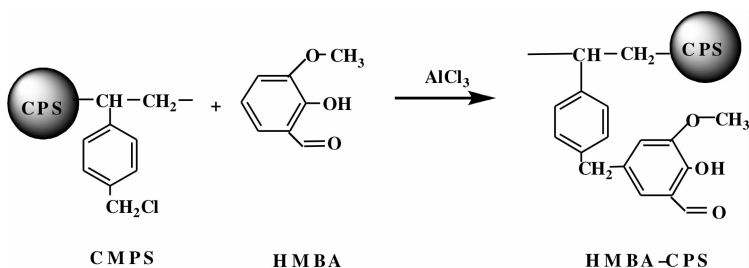
如 1.2 所述, 我们的研究以氯球为出发物质, 先通过傅克烷基化反应, 将 2-羟基-3-甲氧基苯甲醛(HMBA)键合在 CPS 微球表面, 形成改性微球 HMBA-CPS; 然后通过第一次席夫碱反应, 将手性二胺-环己二胺引入 CPS 微球表面, 再以 3,5-二叔丁基水杨醛为试剂, 发生第二次席夫碱反应, 使键合的环己二胺全部转变为 Salen 配基, 形成键合有 Salen 配基的微球 Salen-CPS; 最后通过与锰盐的配合反应, 制得固载化手性 Salen 配合物催化剂 Mn(III) Salen-CPS . 制备该固体催化剂(指定为 A)的化学过程及其化学结构示于图式 1.

我们也使用非手性二胺-邻苯二胺为试剂, 采用上述步骤制备了另一种固载化的 Salen 配合物催化剂(指定为 B), 其化学接够也示于图式 1.

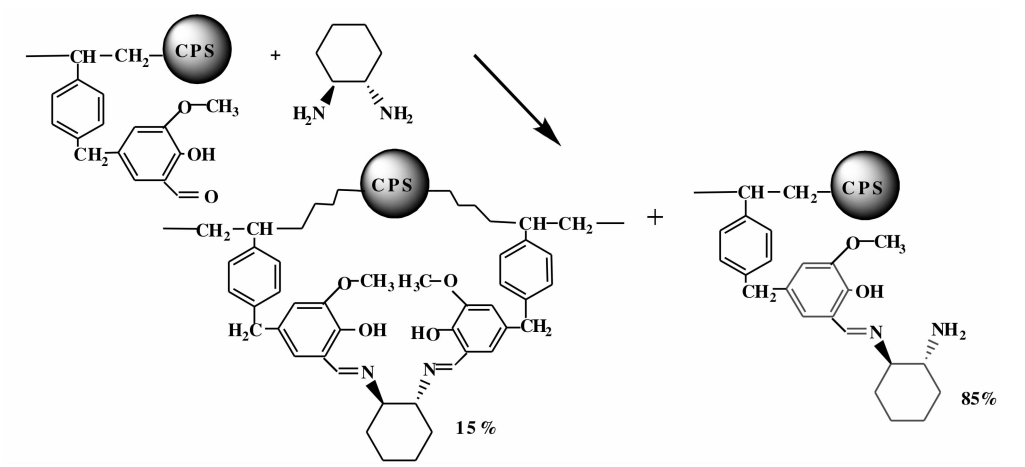
2.2 两种 Mn(III) Salen-CPS 微球的催化性能

以间氯过氧苯甲酸(*m*-CPBA)为氧化剂, 以 THF 为溶剂, 分别使用 A、B 两种固载化的 Salen 配合物催化剂, 进行苯乙烯的环氧化反应, 图 1(A)和图 2(B)图 1 给出两种体系中苯乙烯转化率和产物对映体过量值(即 *ee* 值)值随时间的变化曲线.

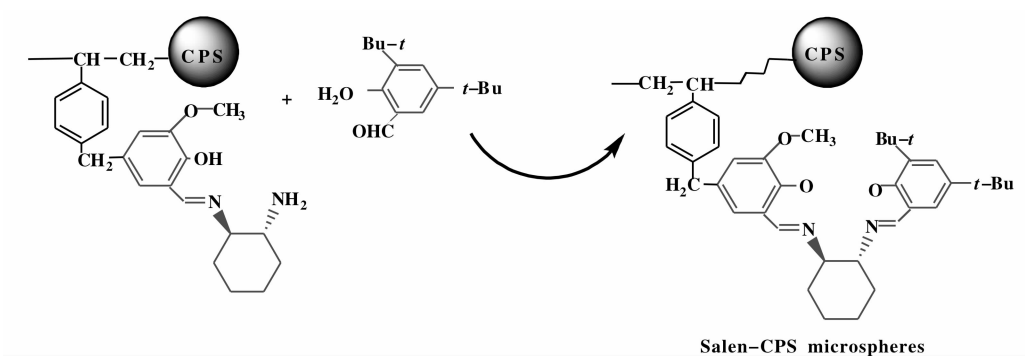
(1) Friedel-Crafts alkylation between chloromethyl group of CMPS microspheres and HMBA



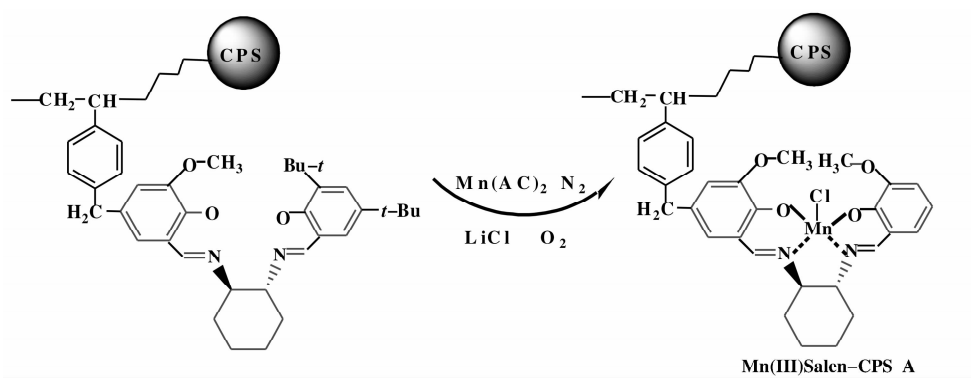
(2) The first Schiff base reaction between HMBA-CPS microspheres and DTBS



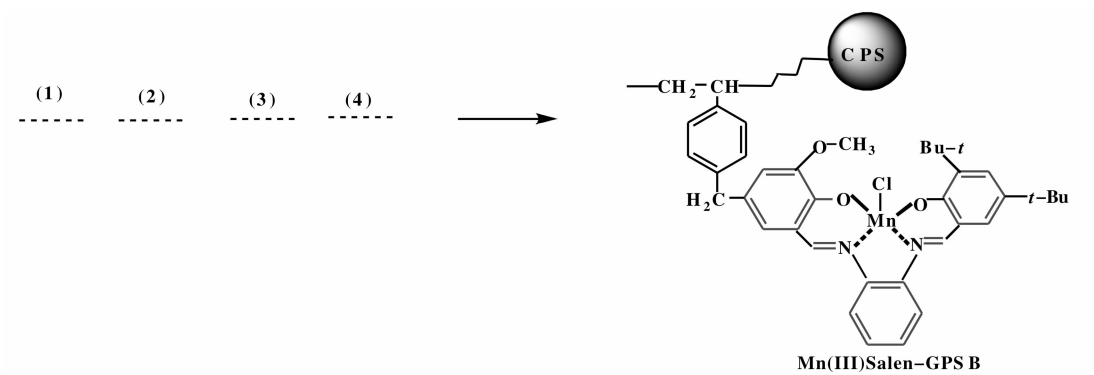
(3) The second Schiff base reaction with DTBS as reagent



(4) Coordination reaction between Salen-CPS microsphere and M(AC)₂



(5) Immobilized chiral Salen complex catalyst prepared with achiral o-phenylenediamine



图式 1 两种固载化手性 Salen 配合物催化剂的制备及化学结构

Scheme 1 Preparation process and chemical structures of two kinds of immobilized chiral Salen complex catalysts

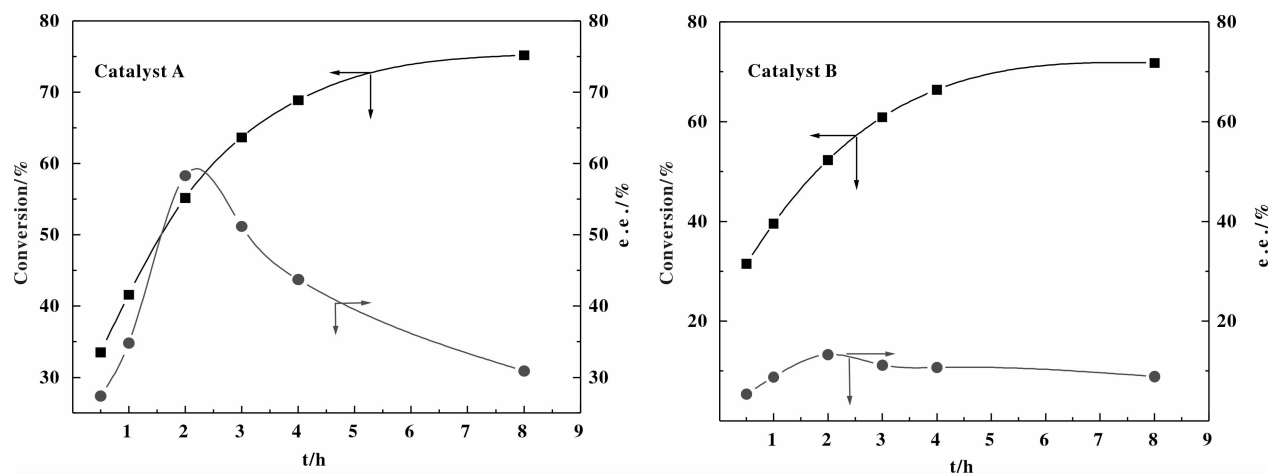


图 1 两种 Mn(III) Salen-CPS 微球对苯乙烯环氧化反应的催化性能

Fig. 1 Catalytic properties of two kinds of Mn(III) Salen-CPS microspheres in epoxidation of styrene

Solvent: THF; Temperature: 0 °C; In presence of NMO

由图 1 可以清楚地看出, 我们所制备的两种 Mn(III) Salen-CPS 微球, 对苯乙烯的环氧化反应都有很高的催化活性, 即使在 0 °C 的较低温度条件下, 反应 8 h, 苯乙烯的转化率均可高达 75%. 对烯烃环氧化具有高的催化活性, 这是过渡金属 Salen 配合物的共性^[18-19]. 但两种固体催化剂相比较, 对映体选择性方面则出现很大的差异. 以环己二胺(手性二胺)为试剂制备的固载化 Salen 配合物催化剂 Mn(III) Salen-CPS(A) 具有高的对映体选择性, 反应 2 h, ee 值达 58%; 而以邻苯二胺(非手性二胺)为试剂制备的固载化 Salen 配合物催化剂 Mn(III) Salen-CPS(B), 对映体选择性很差, 反应 2 h, ee 值仅为 13%. 显然, 以手性二胺制备的 SalenMn(III) 配合物, 二胺的不对称环境使该配合物能更有效地催化苯乙烯的不对称环氧化反应, 与其他文献报道结果相似^[1]. 因此, SalenMn(III) 配合物化学结构中, 二胺的不对称性对烯烃不对称环氧化反应具有至关重要的影响.

对于苯乙烯的不对称环氧化反应, 微球 Mn(III) Salen-CPS(A) 之所以显现出高的对映体选择性, 除上述二胺的结构因素外, 配基结构中的立体效应与电子效应也都有重要作用. Salen-Mn(III) 配合物催化的烯烃不对称环氧化反应, 是通过形成活性氧合中间体即配合物 Salen-Mn(V)-O 而得以进行的. 微球 Mn(III) Salen-CPS(A) 表面键合的配合物, 其化学结构基本属于具有对称结构的 Jacobsen 型手性 Mn(III) Salen 配合物. 在苯乙烯的不对

称环氧化反应中, 配基结构中的电子效应(在两个 C₅ 位点, 分别连接有强供电子性基团苄基和叔丁基)与立体效应(在两个 C₃ 位点, 分别连接有具有较大空间位阻的甲氧基和叔丁基), 都会对配合物 Salen-Mn(V)-O 产生影响, 从而对苯乙烯的不对称环氧化产生强的诱导作用: (1) 后者使活性中间体 Salen-Mn(V)-O 更为稳定, 使其活性减低, 较晚形成过渡态(其能量和几何构型两方面都有利于形成对映体异构体), 从而使环氧化反应出现较高的对映体选择性; (2) 后者则可有效控制底物苯乙烯以平行于 Salen 平面的途径进攻活性中间体, 从而得到高对映体选择性的产物.

从图 1 还可以看出, 随着反应时间的延长, 苯乙烯转化率随着不断提高, 这与一般的化学反应类似. 而产物的 ee 值, 在反应前期呈现增加的趋势, 当反应进行到一定程度时, ee 值出现最大值, 其后 ee 值随反应时间的延长出现下降的趋势. 对于烯烃不对称环氧化反应中 ee 值随时间的变化, 未见有文献系统地研究过, 但我们所发现的规律与有关文献所列出的离散数据情况倒是很一致的^[20-21]. ee 值随反应时间变化的规律及其微观原因有待于进一步分析研究.

2.3 轴向配体对 Mn(III) Salen-CPS 的影响

我们在添加与不添加轴向配体 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMO)的条件下, 使用固体催化剂 Mn(III) Salen-CPS(A), 分别进行了苯乙烯的环氧化反应, 图2(C)和图2(D)分别给出两种体系中苯乙烯转

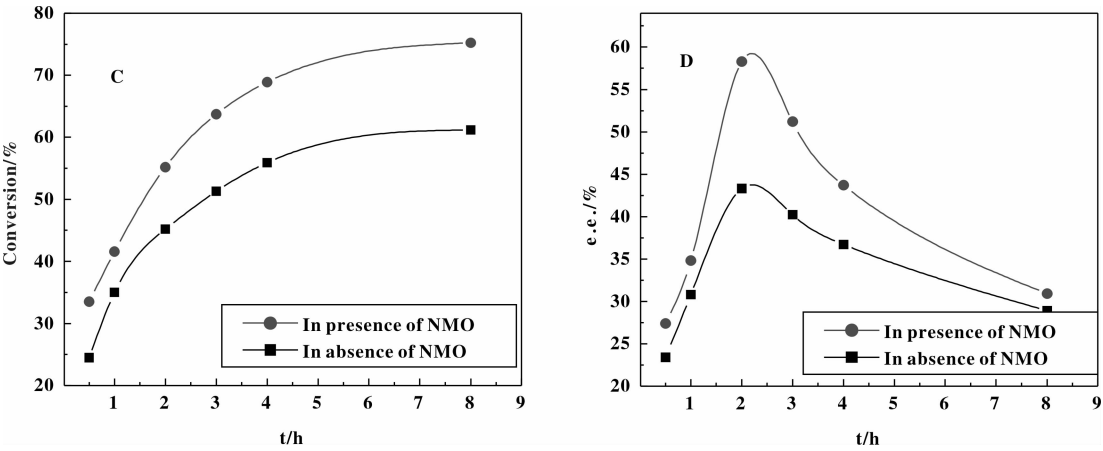


图2 轴向配体对 Mn(Ⅲ)Salen-CPS(A)催化苯乙烯环氧化反应的影响

Fig.2 Effects of axial base on the catalytic epoxidation of styrene by Mn(Ⅲ)Salen-CPS(A)

Solvent: THF; Temperature: 0 ℃

化率和产物 *ee* 值随时间的变化曲线。

由图2可以看出,在环氧化体系中加入轴向配体 NMO,使苯乙烯转化率与产物的 *ee* 值均会提高.多数文献报道轴向配体的加入可促进反应速率,提高底物转化率,且可提高体系的对映体选择性.对于本研究体系,轴向配体 NMO 的促进作用其可能的原因是:(1)供电子轴向配体 NMO 与活性中间体进行配位,会使配合物 Salen-Mn(V)-O 更加稳定^[22-23],从而使底物和活性中间体之间可充分相互作用,导致反应速率的加快,有利于底物转化率的提高;(2)轴向配体 NMO 的加入可能会改变活性

中间体的几何构型,使其以最优的构型参与反应,增强活性中心的手性诱导作用,导致产物对映体选择性的提高^[24].

2.4 反映条件对 Mn(Ⅲ)Salen-CPS 的影响

2.4.1 溶剂极性的影响

在苯乙烯的环氧化反应体系中,使用固体催化剂 Mn(Ⅲ)Salen-CPS(A),采用 THF、二氯乙烷(EDC)及乙醇3种极性不同的溶剂(介电常数分别为7.58、10.4、24.3),使用固体催化剂 Mn(Ⅲ)Salen-CPS(A),分别进行了催化环氧化反应,图3(A)和图3(B)分别给出3种体系中苯乙烯转化率和产物 *ee* 值随时间的变化曲线。

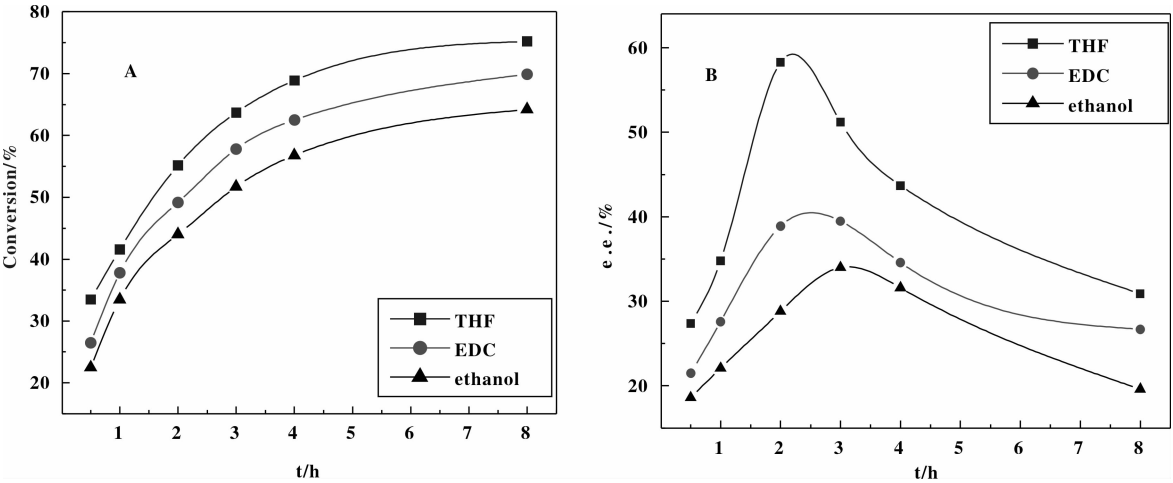


图3 溶剂极性对 Mn(Ⅲ)Salen-CPS(A)催化苯乙烯环氧化反应的影响

Fig.3 Effects of solvent polarity on the catalytic epoxidation of styrene by Mn(Ⅲ)Salen-CPS(A)

Temperature: 0 ℃; In presence of NMO

从图 3 可以发现,溶剂的极性对苯乙烯转化率和产物 *ee* 值均有较大的影响. 3 种溶剂相比,使用极性小的溶剂 THF,在相同反应时间内,反应速率快,苯乙烯的转化率高,产物的 *ee* 值也高;随着溶剂极性的增大,苯乙烯的转化率和产物的 *ee* 值不断降低. 显然,使用极性强的溶剂,不利于苯乙烯的环氧化转化与产物的对映体选择性. 其原因在于:采用极性较强的溶剂时,其偶极分子的负性端,具有电子给体(Donor)的能力,可与中心离子发生配位作用,其后果很可能阻碍底物分子与催化剂的接近,造成反应速率的减慢,苯乙烯的转化率的降

低;另一方面极性溶剂分子与中心离子的配位,会削弱 Salen 配体中基团空间位阻效应所导致的不对称诱导作用,导致 *ee* 值的降低^[25]. 也有研究者认为,极性溶剂分子与手性 Salen Mn(Ⅲ)中心离子的配位,会抑制活性中间体 Salen-Mn(V)-O 的形成,引起产物 *ee* 值的降低^[26].

2.4.2 温度的影响 使用固体催化剂 Mn(Ⅲ) Salen-CPS(A),固定其它反应条件,改变反应温度,进行了苯乙烯的环氧化反应,图 4(A)和图 4(B)分别给出了不同温度下苯乙烯转化率和产物 *ee* 值随时间的变化曲线.

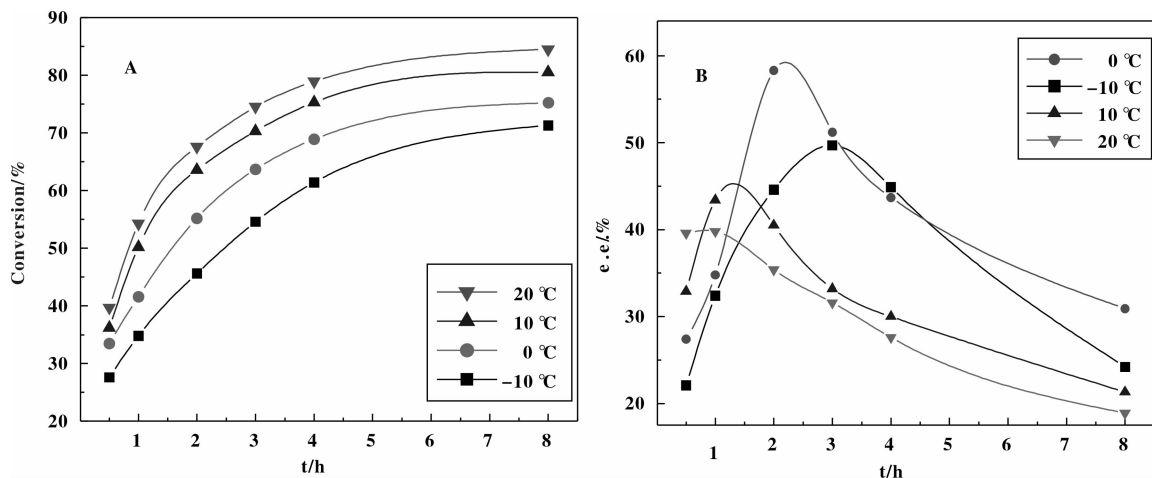


图 4 温度对 Mn(Ⅲ) Salen-CPS(A) 催化苯乙烯环氧化反应的影响

Fig. 4 Effects of temperature on the catalytic epoxidation of styrene by Mn(Ⅲ) Salen-CPS(A)

Solvent: THF; In presence of NMO

由图 4(A) 看到,随着温度的提高,反应速率加快,相同时间苯乙烯转化率增大,这符合一般的化学反应动力学规律. 当反应温度升至 20 °C 时,反应 8 h,苯乙烯转化率可达 85%. 由图 4(B) 则可以看到,从 -10 °C 到 20 °C,温度较低时(-10 °C、0 °C),对映体选择性好,产物的 *ee* 值高,我们的研究体系在 0 °C 时具有最好的对映体选择性,反应 2 h,产物的 *ee* 值达 58%;温度较高时,对映体选择性明显变差. 其可能的原因是烯烃进攻催化剂的途径受到温度的影响,低温有利于底物起初形成 C—O 键步骤时的对映体选择性,同时也有利于抑制其后过渡态的反转步骤,从而导致高的 *ee* 值^[27].

从图 4(B) 还可以发现,*ee* 值出现最大值的时间与反应温度密切相关,温度越低,*ee* 值出现最大值的反应时间越长;温度越高,*ee* 值出现最大值的反应时间越短. 作者推测,出现此规律的原因在

于:温度越高,过渡态越容易进行反转步骤,产生对映体产物,导致在很短的时间内 *ee* 值出现最大值,随后 *ee* 值下降.

2.4.3 催化剂用量的影响 在 1.3 所述的体系中,使用固体催化剂 Mn(Ⅲ) Salen-CPS(A),固定其它反应条件,改变催化剂用量,进行了苯乙烯的环氧化反应(2 h),图 5 给出了催化剂用量不同时苯乙烯转化率(2 h)和产物 *ee* 值随时间的变化曲线.

由图 5 可以看到,随着固体催化剂用量的增大,反应速率加快,相同时间苯乙烯转化率增大,这同样符合一般的化学反应动力学规律. 当催化剂用量继续增大,增至 0.4 g 后,催化剂用量对反应速率就不再发挥明显的影响,这与一般的催化反应体系相类似. 从图 5 中还可以发现,当催化剂用量增至 0.2 g(0.1 mmol)后时,产物的 *ee* 值开始有

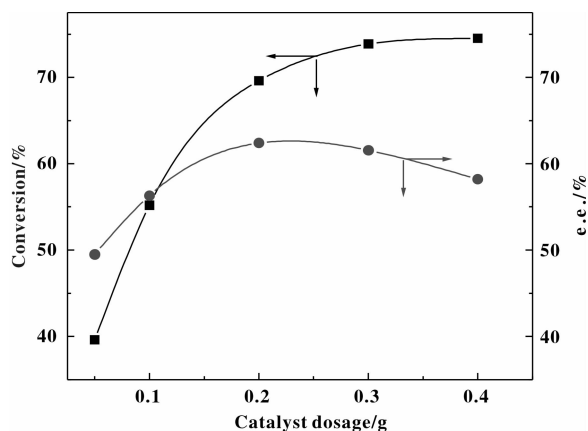


图5 催化剂用量对 Mn(III) Salen-CPS(A) 催化苯乙烯环氧化反应的影响

Fig.5 Effects of used amount of catalyst on the catalytic epoxidation of styrene by Mn(III) Salen-CPS(A)

Temperature: 0 °C; Reaction time: 2 h; Solvent: THF;
In presence of NMO

所降低。显然, 催化剂用量过多会导致产物对映体选择性降低, 作者推测其可能的微观原因是: 当催化剂用量增加而轴向配体用量不变时, 两者的摩尔比发生明显变化, 有部分活性中间体配合物 Salen-Mn(V)-O 不能得到与轴向配体 NMO 相配位, 减弱了活性中心的手性诱导作用, 导致产物对映体选择性的降低。

2.5 Mn(III) Salen-CPS(A) 的循环使用性能

对催化剂的循环使用性能也进行了考察。这与其他学者制备的非均相 Jacobsen 型手性配合物催化剂的情况基本类似^[28-29], 前3次使用过程中催化性能基本稳定, 第3次使用时, 转化率从55%下降至51%, 产物 ee 值从56%降至52%;再增加循环次数时, 催化性能的下降比较明显, 第6次使用时, 转化率下降至40%;产物 ee 值降至35%, 其原因有待于进一步地探索研究。但总体来看, 固体催化剂 Mn(III) Salen-CPS(A) 还是具有一定的稳定性。

3 结 论

我们在前期的研究中, 通过两步大分子反应及配合反应, 实现了手性 Salen Mn(III) 配合物在交联聚苯乙烯微球表面的同步合成与固载, 制得了结构独特的固载化手性配合物催化剂 Mn(III) Salen-CPS, 在此基础上, 我们的研究以 *m*-CPBA 为氧化剂、以 NMO 为轴向配体, 将该固体催化剂用于苯乙烯的不对称催化氧化反应, 考察了催化活性及对

映体选择性, 较深入地研究了主要因素对苯乙烯的不对称环氧化反应的影响。在苯乙烯的不对称环氧化反应中, Mn(III) Salen-CPS 具有高的催化活性和对映体选择性。Salen 配基中手性二胺的不对称环境、轴向配体 NMO 的添加, 都能使苯乙烯转化率提高并使产物 ee 值提高;温度越高, 苯乙烯的转化率越高, 但低温有利于提高产物的 ee 值;当反应进行到一定程度, 产物的 ee 值会出现最高值, 反应时间过长时, 产物的 ee 值会下降;使用极性小的溶剂有利于苯乙烯的不对称环氧化反应的进行。

参考文献:

- [1] Chen L H, Cheng F X, Jia L, *et al.* Manganese(III) complexes of novel chiral unsymmetrical BINOL-Salen ligands: Synthesis, characterization, and application in asymmetric epoxidation of olefins [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, **415**-**416**: 40-46.
- [2] Huang J, Fu X-K, Miao Q. Catalytic asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins using a series novel type of layered crystalline organic polymer-inorganic hybrid zinc phosphonate-phosphate immobilized aryldiamine modified chiral salen Mn(III) complex[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, **407**: 163-172.
- [3] Palucki M, Pospisil P J, Zhang W, Jacobsen E N. Highly enantioselective, low-temperature epoxidation of styrene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1994, **116**: 9333-9334.
- [4] Wang D P, Wang M, Wang X N, *et al.* Asymmetric epoxidation of styrene and chromenes catalysed by chiral (salen)Mn(III) complexes with a pyrrolidine backbone [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, **237**: 248-254.
- [5] Luo R C, Tan R, Peng Z G, *et al.* Stable chiral salen Mn(III) complexes with built-in phase-transfer capability for the asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins using NaOCl as an oxidant [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, **287**: 170-177.
- [6] Katsuki T. Mn-salen catalyst, competitor of enzymes, for asymmetric epoxidation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1996, **113**: 87-107.
- [7] Liu Z J, Fu X K, Hu X Y, *et al.* Asymmetric epoxidation of unfactionalized olefins catalyzed by chiral salen Mn(III) immobilized onto sulfoalkyl modified zirconium poly(styrene-isopropenyl phosphonate)-phosphate and zirconium poly(styrene-phenylvinyl phosphonate)-phosphate[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2012, **713**: 157-162.

- [8] Tan R, Yin D H, Yu N Y, *et al.* A novel polymeric chiral salen Mn(III) complex as solvent-regulated phase transfer catalyst in the asymmetric epoxidation of styrene [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, **259**: 125-132.
- [9] Zhao J Q, Zhang Y C, Han F R, *et al.* Asymmetric epoxidation of unfunctionalized alkenes catalyzed by sugar moiety-modified chiral salen-Mn(III) complexes [J]. *Carbohydrate Research*, 2009, **344**: 61-66.
- [10] Hu X Y, Fu X K, Xu J W, *et al.* A novel layered organic polymer-inorganic hybrid zinc poly(styrene-phenylvinylphosphonate)-phosphate immobilized chiral salen Mn(III) catalyst large-scale asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2011, **696**: 2797-2804.
- [11] Zhang H d, Li C. Asymmetric epoxidation of 6-cyano-2, 2-dimethylchromene on Mn(salen) catalyst immobilized in mesoporous materials [J]. *Tetrahedron*, 2006, **62**: 6640-6649.
- [12] Lou L L, Yu K, Ding F, *et al.* Covalently anchored chiral Mn(III) salen-containing ionic species on mesoporous materials as effective catalysts for asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, **249**: 102-110.
- [13] Kuzniarska-Biernacka I, Pereira C, Carvalho A P, *et al.* Epoxidation of olefins catalyzed by manganese(III) salen complexes grafted to porous heterostructured clays [J]. *Applied Clay Science*, 2011, **53**: 195-203.
- [14] Tu Xiao-bo(涂小波), Fu Xiang-kai(傅相锴), Hu Xiao-yan(胡小艳), *et al.* Chiral Salen Mn(III) immobilized on Sufomethy-I ZPS-IPPA and asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins(磺甲基化 ZPS-IPPA 轴向固载手性 Salen Mn(III) 催化剂及催化烯烃环氧化反应) [J]. *Journal of Molecular Catalysis(分子催化)*, 2010, **24**: 12-19.
- [15] Maia F, Mahata N, Jarrais B, *et al.* Jacobsen catalyst anchored onto modified carbon xerogel as enantioselective heterogeneous catalyst for alkene epoxidation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, **305**: 135-141.
- [16] Ding Hao(丁浩), Gao Bao-jiao(高保娇), Cheng Wei(程伟). Synthesis, immobilization and characterization of chiral metal-Salen complex on crosslinked polystyrene microspheres(在氯甲基化交联聚苯乙烯微球表面合成与固载手性金属-Salen 配合物及其表征. 应用化学) [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2013, **30**: 276-282.
- [17] Maia F, Mahata N, Jarrais B, *et al.* Jacobsen catalyst anchored onto modified carbon xerogel as enantioselective heterogeneous catalyst for alkene epoxidation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, **305**: 135-141.
- [18] Zhang Y R, Zhao J Q, He L Q, *et al.* Manganese(III) salen complex anchored onto MCM-41 as catalyst for the aerobic epoxidation of olefins [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, **94**: 159-165.
- [19] Silva A R, Figueiredo J L, Freire C, *et al.* Manganese(III) salen complexes anchored onto activated carbon as heterogeneous catalysts for the epoxidation of olefins [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **68**: 83-89.
- [20] Wang D, Wang M, Wang X N, *et al.* Asymmetric epoxidation of styrene and chromenes catalysed by chiral (salen)Mn(III) complexes with a pyrrolidine backbone [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, **237**: 248-254.
- [21] Bao He-bin(包河彬), Fu Xiang-kai(傅相锴), Bai Ro-fei(白若飞), *et al.* Synthesis of new immobilized chiral Salen Mn(III) complex as effective catalyst for asymmetric epoxidation of styrene chemical(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反应) [J]. *Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2008, **29**: 927-931.
- [22] Rukhsana I K, Khan N H, Abdi S H R, *et al.* A highly potential analogue of Jacobsen catalyst with in-built phase transfer capability in enantioselective epoxidation of non-functionalized alkenes [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, **209**: 99-104.
- [23] Srinivasan K, Michand P, Kochi J K. Epoxidation of olefins with cationic (salen) manganese(III) complexes. The modulation of catalytic activity by substituents [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1986, **108**: 2309-2320.
- [24] Huang J, Fu X K, Wang C W, *et al.* Synthesis of multi-layer zeolite LTA membranes with enhanced gas separation performance by using 3-aminopropyltriethoxysilane as interlayer [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **153**: 294-301.
- [25] Deng L, Jacobsen E N. A practical, highly enantioselective synthesis of the taxol side chain via asymmetric catalysis [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1992, **57**: 4320-4323.
- [26] Gong B, Fu X K, Chen J X, *et al.* Synthesis of a new type of immobilized chiral salen Mn(III) complex as effective catalysts for asymmetric epoxidation of unfunction-

- alized olefins [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, **262**: 9–17.
- [27] Palucki M, McCormick G J, Jacobsen E N. Low temperature asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by (salen) Mn(Ⅲ) complexes[J]. *Tetrahedron Letters*, 1995, **36**: 5457–5460.
- [28] Maia F, Mahata N, Jarrais B, *et al.* Jacobsen catalyst anchored onto modified carbon xerogel as enantioselective heterogeneous catalyst for alkene epoxidation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, **305**: 135–141.
- [29] Zhao Ji-quan (赵继全), Zhang Ya-ran (张雅然), Zhang Yue-cheng (张月成). Preparation of chiral Salen Mn(Ⅲ) complex supported on MCM241 and Its catalytic properties for enantioselective epoxidation (MCM241 负载手性 Salen2Mn(Ⅲ)配合物的制备及其对不对称环氧化的催化性能)[J]. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2007, **28**: 85–90.

Studies on Characters of Catalytic Asymmetric Epoxidation of Styrene by New Polymer-Immobilized Chiral Salen Mn(Ⅲ) Complex

DING Hao, GAO Bao-jiao, CHENG Wei

(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: By using crosslinked polystyrene (CPS) microspheres as support, a new immobilized chiral Salen Mn(Ⅲ) complex catalyst Mn(Ⅲ)-Salen-CPS was simply and efficiently prepared via two polymer reactions and a coordination-chelating reaction. This solid catalyst was used in the asymmetric epoxidation of styrene with *m*-chloroperoxybenzoic acid (*m*-CPBA) as oxidant and *N*-methyl morpholine-*N*-oxide (NMO) as axial base, and its catalytic properties were examined in depth. The effects of main factors on the asymmetric epoxidation reaction of styrene were researched detailedly, and the relevant rules were analysed and discussed from the view of micro-mechanism. The experimental results show that in the asymmetric epoxidation reaction of styrene, Mn(Ⅲ)-Salen-CPS microspheres have high catalytic activity and excellent enantioselectivity of the epoxide. At the temperature of 20 °C in 8 h, the conversion of styrene is closed to 85%, and at the temperature of 0 °C in 2 h, the *ee* value of the epoxide can reach 58%. Both the asymmetric environment of the diamine and the addition of the axial base are beneficial to the obvious enhancement of the enantioselectivity of the epoxide. The reaction time, temperature, the polarity of the solvent and the used amount effect the asymmetric epoxidation reaction of styrene greatly. The lower temperature is beneficial to the enhancement of enantioselectivity of the epoxide, and for this present system, the suitable temperature of the asymmetric epoxidation of styrene is zero centigrade. Using the solvent with weak polarity is advantageous to the enantioselectivity of the epoxide. The *ee* value of the epoxide will exhibit a maximum value as the reaction is carried out to a certain degree, and then the *ee* value will decrease with the increase of the reaction time. Furthermore, the time at which the *ee* value exhibits a maximum value is different under the different reaction conditions.

Key words: chiral Mn(Ⅲ)-Salen complex; immobilization; styrene; asymmetric epoxidation