

不同价态 Mn(II, III, V)催化的烯烃环氧化反应研究进展

邹晓川^{a,b} 石开云^{*,a} 李俊^a 王跃^a 王存^a
 邓朝芳^a 任彦荣^a 谭君^a 傅相锴^{*,b}

(^a 重庆第二师范学院生物与化学工程系 南岸 400067)

(^b 西南大学化学化工学院应用化学研究所 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 北碚 400715)

摘要 在过去的十多年中, 由过渡金属(Cr, Ni, Co, Ru, Mn)参与催化的烯烃环氧化反应受到人们的大量关注, 制备的环氧化物中间体被广泛应用于医药、农药以及精细化学品的合成。相比其它过渡金属, Mn及其配合物催化剂具有廉价、环境友好、化学稳定性高、催化效率高等优点。综述了不同氧化价态的 Mn(II, III, V)与不同 N_xO_y 配体形成的催化剂, 在不同的氧化剂/助催化剂参与下高效催化烯烃环氧化反应的研究现状, 同时, 对不同价态的 Mn 催化剂参与烯烃环氧化过程以及活性氧中间体如何将氧转移给烯烃的机理进行讨论。

关键词 金属锰(II, III, V)催化剂; 配体; 环氧化; 有机聚合物/无机磷酸盐(Zr, Zn, Al, Ca); 催化机理

Research Progress on Epoxidation of Olefins Catalyzed by Mn(II, III, V) in Different Valence States

Zou, Xiaochuan^{a,b} Shi, Kaiyun^{*,a} Li, Jun^a Wang, Yue^a Wang, Cun^a
 Deng, Chaofang^a Ren, Yanrong^a Tan, Jun^a Fu, Xiangkai^{*,b}

(^a Department of Biological and Chemical Engineering, Chongqing University of Education, Nan'an 400067)

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

Abstract The epoxidation catalyzed by transition metals (Cr, Ni, Co, Ru, Mn) has been received widespread attention over the past decades, and the corresponding epoxides are widely used in the synthesis of pharmaceuticals, fine chemicals and pesticides. Compared to other transition metals, metal Mn catalyst has been widely used in organic synthesis due to its inexpensive, environment-friendly, chemical stability and high catalytic activity. This paper reviews the recent progress on epoxidation of olefins catalyzed by the catalysts which were formed by the reaction of different valence metal Mn(II, III, and V) and different N_xO_y ligands in different oxidants/co-catalyst systems. At the same time, the Mn catalysts with different valence states are involved in the process of the epoxidation of olefins and the mechanism of how to transfer the oxygen of reactive intermediates to the olefins was discussed.

Keywords metal manganese(II, III, V) catalysts; ligands; epoxidation; organic polymer/inorganic phosphate melt (Zr, Zn, Al, Ca); catalytic mechanism

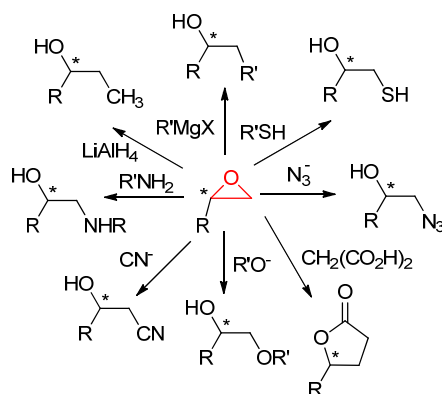
* E-mail: shiky@cque.edu.cn, fxx@swu.edu.cn; Tel.: +86-23-86307018, Fax: +86-23-61638000

Received April 5, 2016; revised May 3, 2016; published online June 1, 2016.

Projects supported by the Basic and Frontier Research Project of Chongqing (Nos. cstc2015jcyjA0317, cstc2013jcyjA50033), the Scientific and Technological Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (Nos. KJ1501411, KJ131513, KJ131512), the Innovation Team Building at Institutions of Higher Education in Chongqing (No. KJTD201325), the Key Laboratory of Green Synthesis and Analysis of Chongqing University of Education (No. 16xjpt08) and the Innovative Research Team in Chongqing University of Education (No. KYC-extd03-20141002).

重庆市基础与前沿研究(Nos. cstc2015jcyjA0317, cstc2013jcyjA50033)、重庆市教育委员会科学技术研究(Nos. KJ1501411, KJ131513, KJ131512)、重庆市高校创新团队研究(No. KJTD201325)、重庆第二师范学院绿色合成与分析检测重点实验室(No. 16xjpt08)、重庆第二师范学院创新团队(No. KYC-extd03-20141002)资助项目。

由过渡金属(Cr, Ni, Co, Ru, Mn)参与催化的烯烃环氧化反应生成的环氧化物中间体被广泛应用于抗高血压药物、抗丙型肝炎药物以及抗癌等药物的合成^[1,2], 一直是药物化学领域研究的热点, 相比其它过渡金属, 金属 Mn 由于其环境友好、氧化价态(II, III, V)稳定, 能够与不同配体形成配合物, 从而作为催化剂^[3]被广泛应用于烯烃的环氧化反应. 这些配体主要包括: 卟啉^[4]、Salen^[5]、非血红素^[6]、三唑^[7]、噁唑^[8]和噁嗪^[9]等. 其中, 以 Salen 为代表的配体制备的 Mn^{III}Salen 金属配合物, 被证明是烯烃不对称环氧化反应优秀的催化剂之一^[10], 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二醇、硫醇及氰基、烷氧基取代的手性醇类等化合物^[11] (Scheme 1).



图式 1 中间体的应用

Scheme 1 Application of intermediates

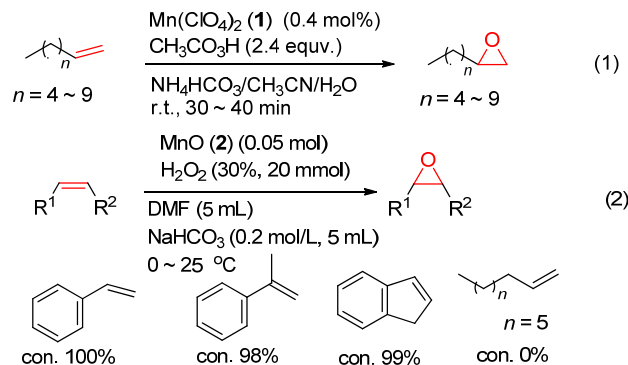
总结这些配体的结构特征不难发现, 均含有容易与金属 Mn(II, III, V)配位的 N 原子或者 O 原子, 后简称为 N_xO_y 配体. 过去的十多年中, 国内外许多研究小组对于金属 Mn 催化剂参与的烯烃环氧化反应进行了深入的探索和综述^[12,13], 但主要涉及 Mn(III)催化剂, 对于 Mn(II, V)参与催化的烯烃环氧化反应的总结较少; 除此之外, 系统总结不同氧化价态的 Mn 与不同 N_xO_y 配体形成的催化剂应用于烯烃的环氧化反应鲜见报道. 鉴于此, 总结近年来的相关文献, 本文系统地综述了不同氧化价态的 Mn 与不同 N_xO_y 配体形成的均相催化剂, 在不同的氧化剂/轴向助剂参与下高效催化烯烃环氧化反应的研究现状. 其中, Mn 的氧化价态主要包括二价、三价以及五价; N_xO_y 配体包括 $X=Y=0$; $X=Y=1$; $X=Y=2$; $X=2, Y=0$; $X=3, Y=0$ 以及 $X=4, Y=0$ 等系列配体. 结果表明: 无论是在过渡金属的筛选, 新配体的开发, 还是在底物的普适性以及作用机理等方面均取得了令人鼓舞的成绩^[14,15]. 然而, 尽管过去十多年中由 Mn(II, III, V)/ N_xO_y 配体形成的催化剂参与的烯烃环氧

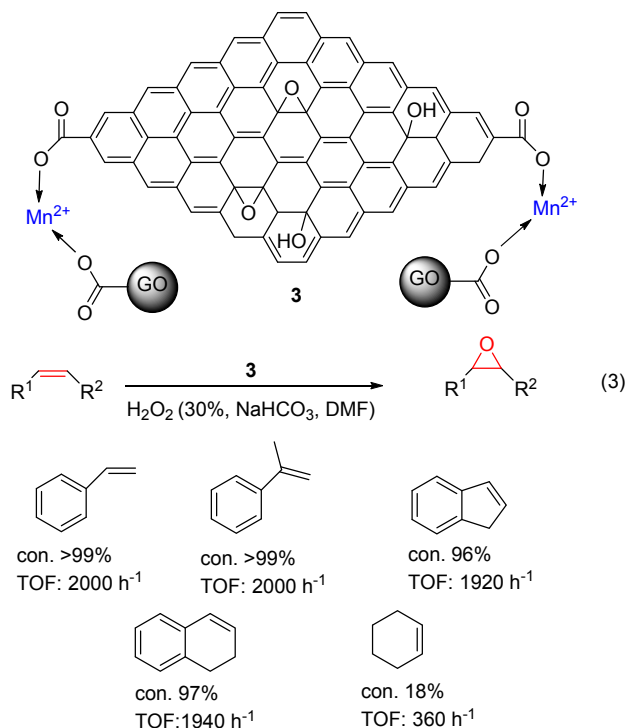
化反应取得了令人瞩目的成绩, 但现有的综述表明, 在实际应用方面远远不能令人满意, 在诸多的催化体系中, 对于不对称环氧化反应的对映选择性、化学选择性以及区域选择性均还具有很大的改善空间; 除此之外, 传统的单核均相 Mn 催化剂虽然在催化烯烃的不对称环氧化反应中表现出令人满意的催化活性以及对映选择性, 但却存在着易于分解, 难于分离, 容易形成二聚体 μ -oxo-Mn(IV)失活等系列问题^[16], 严重影响了催化剂的实际应用. 为解决上述问题, 科学家们通过采用无机^[17,18]或者有机聚合物^[19,20]固体材料, 通过物理或者化学方法将均相 Mn 催化剂进行固载, 能够有效避免上述弊端, 此外, 由于载体材料所具有特殊性质(如纳米效应)使环氧化产物的对映选择性、化学选择性与产率均得到提高. 结合近年来我们课题组在非均相不对称环氧化反应积累的工作基础^[21~43], 本文还简略综述了有机聚合物/无机磷酸盐(Zr, Zn, Al, Ca)复合材料固载手性 Mn^{III}/Salen 催化剂在烯烃不对称环氧化反应取得的研究进展.

2 Mn^{II}催化的烯烃环氧化

2.1 无配体参与的 Mn^{II}催化的烯烃环氧化

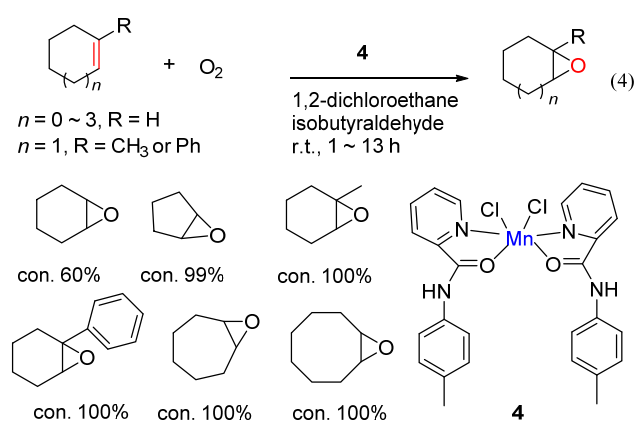
2008 年, Kam 课题组^[44]以市售的 $Mn(ClO_4)_2$ 作为催化剂 **1** (Eq. 1), 以过氧乙酸作为氧源, 室温条件下, 在催化脂肪长链末端烯烃的环氧化中, 获得了 83%~90% 的产率. 2011 年, 刘双喜教授^[45]直接使用 MnO **2** (Eq. 2) 作为催化剂, 以 30% H_2O_2 作为氧源, 几乎定量地获得苯乙烯, α -甲基苯乙烯环氧化物, 催化剂显示了极高的催化效率, 遗憾的是在催化 1-壬烯的时候, 没有检测到环氧化物. 最近, 银董红课题组^[46]通过氧化石墨烯(GO)与 Mn^{II} 反应制备的 GO/Mn^{2+} 催化剂 **3** (Eq. 3), 在催化一系列的烯烃环氧化反应中, 获得了较高的催化转化频率(TOF). 除此之外, 获得的催化剂能够很容易地从反应体系中循环回收, 经重复使用多次, 仍然能够保持较好的催化效率, 有效地解决了 Mn^{II} 催化剂存在难于回收, 无法循环使用等问题.



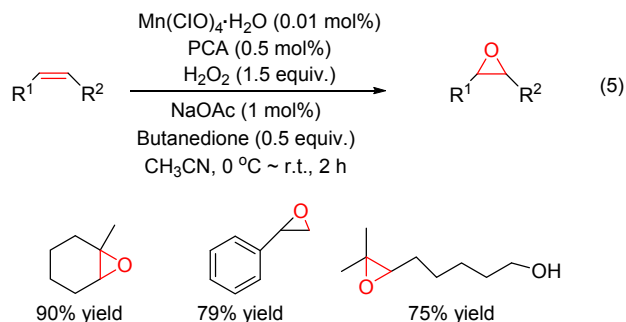


2.2 N,O 配体/Mn^{II} 催化体系催化烯烃环氧化

2-羧酸-哌啶或 2-酰胺-哌啶作为丰富的 N, O 配体, 被广泛应用于与金属的配位。Qi 小组^[47]以 2-酰胺-哌啶作为 N, O 配体, 与 Mn^{II} 组成催化剂 **4** (Eq. 4), 详细考察了催化剂对环己烯及其系列衍生物的催化活性, 该小组通过使用廉价、环境友好的分子氧作为氧化剂, 在对 1-甲基-环己烯、1-苯基-环己烯、环庚烯以及环辛烯等烯烃的环氧化反应中, 均获得了 100% 的转化率, 但是在催化环己烯的环氧化反应中, 仅获得 60% 的转化率。

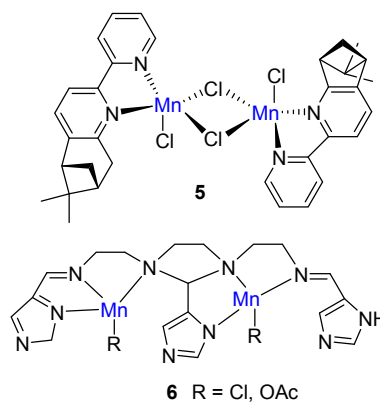


相似的, Dong 小组^[48]采用哌啶-2-羧酸(PCA)作为 N,O 配体, 与 Mn(ClO₄)₂ 组成催化剂 (Eq. 5), 对一系列邻位为供电子基团的烯烃进行了环氧化研究, 结果表明: 催化剂在环境友好的 H₂O₂ 作为氧源的条件下, 也能获得较好的催化结果, 获得 75%~90% 的产率。

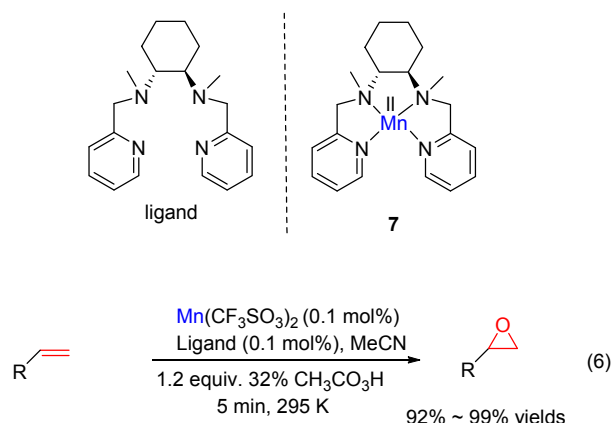


2.3 N,N 配体/Mn^{II} 催化体系催化烯烃环氧化

N,N 配体主要包括 2 N 配体, 3 N 配体以及 4 N 配体。Rich 小组^[49]发展了一类基于双哌啶的 2 N 配体, 通过与 Mn^{II} 配位形成催化剂 **5**, 以过氧酸为氧化剂, 分别考察了咪唑或者碳酸氢钠作为添加剂对芳香类烯烃环氧化反应的影响。与此同时, 该小组还对反应溶剂进行了详细的研究, 结果表明: 与纯 CH₃CN 作为反应介质相比, 以离子液体 PF₆/CH₃CN (V:V=1:1) 作为反应介质能够明显加快催化反应进程, 获得更高的催化效率, 但环氧化物选择性相应有所降低。最近, Stamatis 小组^[50]合成了基于咪唑为单元的 3 N 配体, 随后分别与 MnCl₂ 或 Mn(OAc)₂ 配位, 形成催化剂 **6**。以 H₂O₂ 作为氧化剂, CH₃COONH₄ 作为添加剂, 对催化脂肪环状烯烃, 脂肪长链烯烃, 芳香类烯烃的环氧化进行了研究, 结果表明: 3 N 配体有利于提高催化效率, 抗衡阴离子对催化反应影响有限。

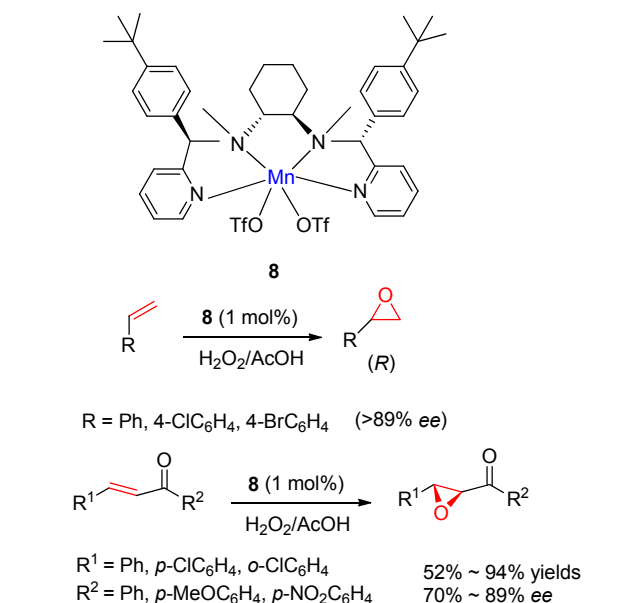


采用 4 N 配体/Mn^{II} 组成的催化剂在催化烯烃的不对称环氧化反应中占据着重要的地位。Stack 小组^[51,52]首次报道合成了一类基于双吡啶的乙二胺以及手性环己二胺的 4 N 配体, 通过与三氟甲磺酸锰配位形成的催化剂 **7** 能够有效催化末端烯烃以及缺电子烯烃 (Eq. 6)。值得高兴的是, 合成的催化剂反应时间短, 反应条件温和, 且催化剂用量仅为 0.1%, 在 5 min 内就能够获得 92%~99% 的环氧化物产率。

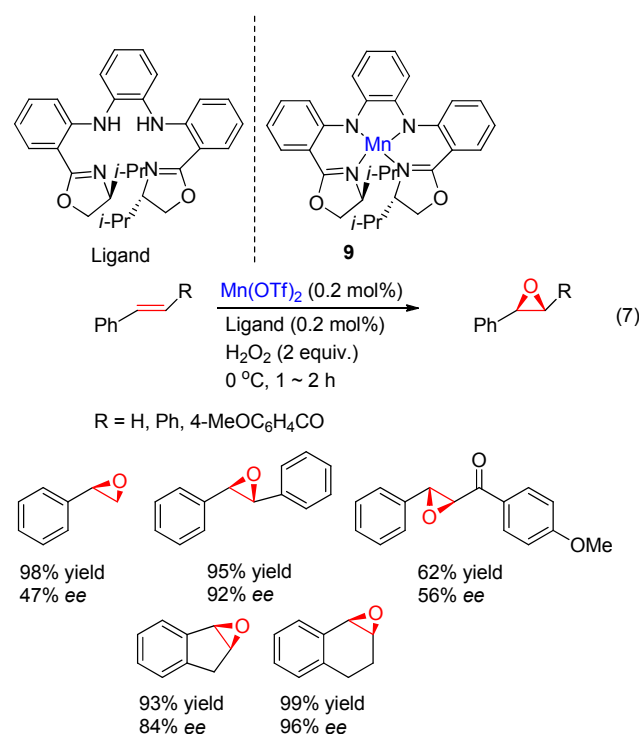


Dai 小组^[57,58]原位合成了一类廉价、结构多样、空间立体效应可调且容易制备的新型 4 N 配体, 通过与三氟甲磺酸锰配位形成了一类新型催化剂 **9** (Eq. 7). 该催化剂通过在噁唑环上引入手性中心, 通过调控噁唑环上的取代基性质, 从而达到调节手性催化剂催化效率的目的. 在 H_2O_2 的氧化体系中, 催化剂对于一系列的底物展示了卓越的催化性能, 在催化苯乙烯及其衍生物的不对称环氧化反应中, *ee* 值达到 96% . 随后, 该小组扩大底物应用范围, 详细比较了不同质子酸作为添加剂对于环氧化反应的影响规律, 通过与文献^[59, 60]的 HPLC 保留时间以及旋光性比较, 他们认为色素烯及其衍生物的环氧化产物的绝对构型为 *S,S*.

最近, 孙伟课题组^[61~64]在前期研究基础上合成了一种新型非血红素 4 N 配体/ Mn^{II} 催化剂 **10**^[65], 催化结果表明: 使用催化量硫酸替代常用的化学计量有机羧酸添加剂的新体系, 更大位阻的手性四氮锰配合物可高效、高选择性地不对称催化烯烃环氧化反应; 与传统有机羧酸体系相比硫酸体系的反应活性和立体选择性均有大幅度提高, 环氧产物的 *ee* 可高达 98% . 通过对该反应机理的研究, 硫酸的存在促进了锰过氧化氢($\text{Mn}-$

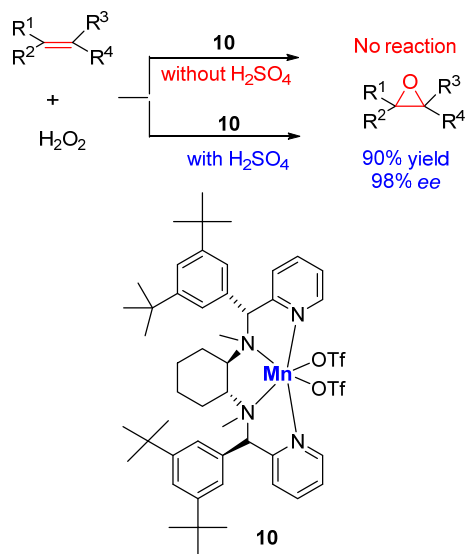


Scheme 2 Application of catalyst **8** in asymmetric catalytic olefins



最近, 孙伟课题组^[61~64]在前期研究基础上合成了一种新型非血红素 4 N 配体/ Mn^{II} 催化剂 **10**^[65], 催化结果表明: 使用催化量硫酸替代常用的化学计量有机羧酸添加剂的新体系, 更大位阻的手性四氮锰配合物可高效、高选择性地不对称催化烯烃环氧化反应; 与传统有机羧酸体系相比硫酸体系的反应活性和立体选择性均有大幅度提高, 环氧产物的 *ee* 可高达 98% . 通过对该反应机理的研究, 硫酸的存在促进了锰过氧化氢($\text{Mn}-$

OOH)物种异裂生成高价金属氧中间体, 而硫酸根阴离子作为配阴离子联接到金属锰中心进一步提高了反应的对映选择性(Scheme 3). 密度泛函理论(DFT)计算也进一步证明了所提出的中间体的合理性. 此外, 该小组^[66]还通过在多手性四氮配体所含吡啶环上引入二甲胺基基团后获得了一类新配体, 其锰配合物在简单烯烃不对称环氧化反应中的对映选择性得到了进一步的改善, 对于苯乙烯衍生物最高可获得 93% *ee*, 而对于反式二苯乙烯类底物也可达到 90% *ee*.



图式 3 催化剂 10 在不对称催化烯烃中的应用

Scheme 3 Application of catalyst **10** in asymmetric catalytic olefins

值得一提的是, 二甲胺基的引入也可大大降低反应中有机羧酸的使用。

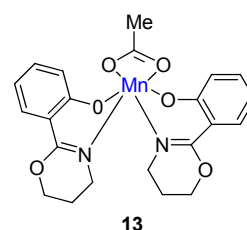
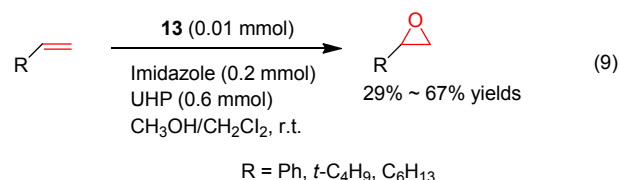
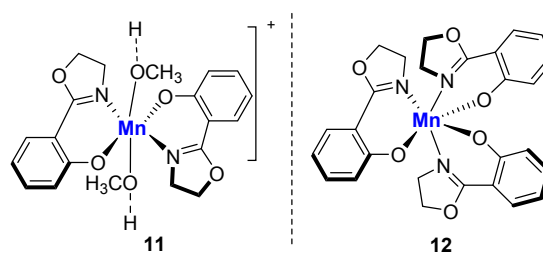
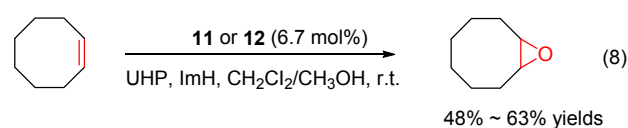
3 Mn^{III} 催化的烯烃环氧化

在不同氧化价态 Mn(II, III, V)催化烯烃的环氧化反应中, Mn^{III} 作为催化剂催化烯烃环氧化最为常见, 但往往需要与不同的配体配位, 如以 Jacobsen 催化剂^[10]为代表的 N, O 配体/Mn^{III} 催化剂, 在轴向助剂 *N*-甲基-吗啉-*N*-氧化物(NMO)或者 4-苯基-吡啶-*N*-氧化物(4-PPNO)参与下, 在底物的普适性、氧化剂的选择、溶剂的选择等方面, 进行了深入的研究。

3.1 NO 双螯合配体/Mn^{III} 催化体系

噁唑啉、噁嗪、8-羟基喹啉、苯丙氨酸等化合物含有丰富的 N, O 原子, 作为 N, O 配体受到广泛的关注, 极易与不同的金属离子螯合形成金属配合物. Bagherzadeh 小组^[67]较早以噁唑啉为配体, 与 Mn^{III} 合成了两个具有代表性的催化剂 **11**, **12** (Eq. 8), 在常温、以 *V*(甲醇): *V*(二氯甲烷)=1:1 为反应溶剂, 尿素过氧化氢

(UHP)为氧化剂, 咪唑为共催化剂的条件下, 催化剂能够高效催化不同种类的烯烃, 催化剂催化效率取决于其本身的空间位阻与共催化剂. 令人感兴趣的是: 当使用 UHP 代替过氧化氢水溶液作为氧化剂, 目标环氧化物的选择性能得到提高, 除此之外, UHP 氧化剂还具有性质稳定、价格低廉、在溶液中能够可控释放无水过氧化氢等特点, 值得推广. 2013 年, Amini 等^[9]首次报道了采用噁嗪为 N, O 双螯合配体与 Mn^{III} 形成催化剂 **13** (Eq. 9), 应用于烯烃环氧化反应, 该催化剂具有制备简单、反应条件温和、反应时间短以及选择性高等优点. 以 8-羟基喹啉, 苯丙氨酸等为 N, O 配体^[68], 分别与 Mn^{III} 制备的催化剂在催化烯烃环氧化反应中, 也能获得优异的催化效果。

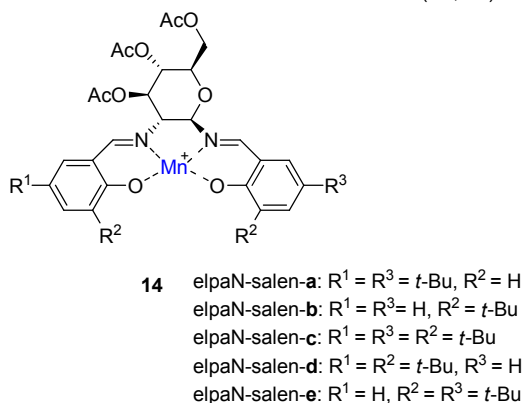
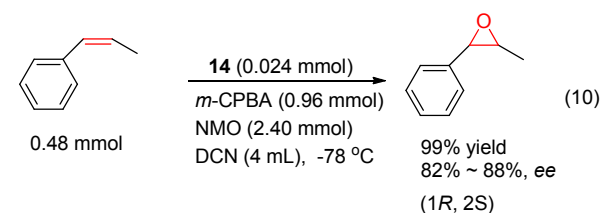


3.2 N₂O₂ 四螯合配体/Mn^{III} 催化体系

3.2.1 Elpa-N-salen/Mn^{III} 催化体系

Ruffo 小组^[69]设计合成了一系列 Elpa-N-salen/Mn^{III} 催化剂 **14** (Eq. 10), 应用于顺式-β-甲基苯乙烯的不对称环氧化反应. 以氯过氧苯甲酸(*m*-CPBA)为氧化剂, *N*-甲基-吗啉-*N*-氧化物(NMO)为轴向添加剂, 二氯甲烷为溶剂, 在 -78 °C 条件下能够高效催化烯烃环氧化, 获得 >99% 的产率以及 >82% 的 *ee* 值. 他们认为 *m*-CPBA/NMO 在低温条件下的协同作用是获得高产率、高对映

选择性主要的原因.

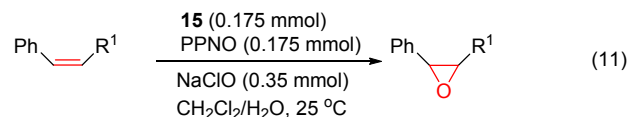


3.2.2 Calix[4]arene/ Mn^{III} 催化体系

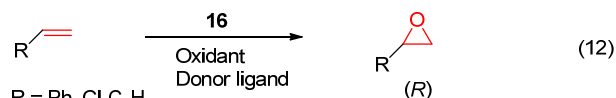
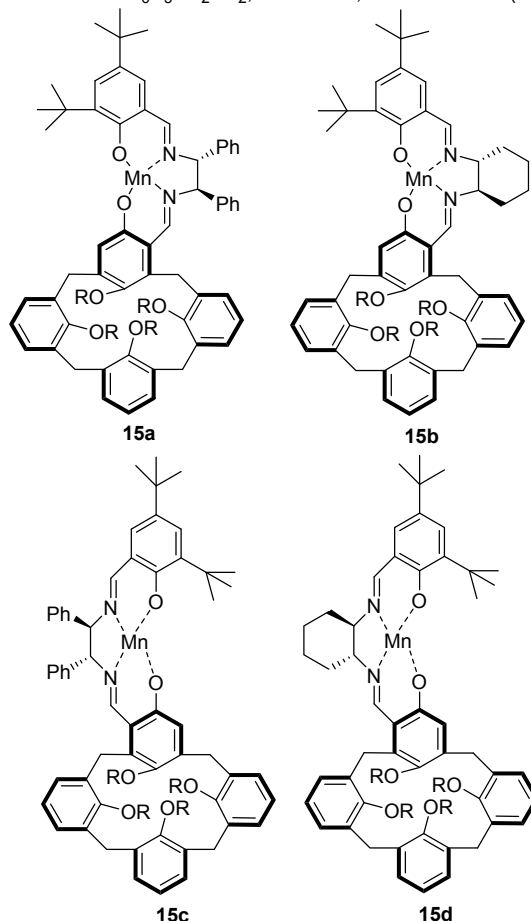
Amato 小组^[70]首次报道了含有杯[4]芳烃结构单元的 salen 衍生物配体, 通过与 Mn^{III} 形成的催化剂 **15** (Eq. 11), 应用于一系列的烯烃不对称环氧化. 以次氯酸钠 (NaClO) 为氧化剂, 4-PPNO 为助催化剂, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 为溶剂, 能够顺利地催化烯烃的不对称环氧化, 其中苯乙烯的转化率达到 100%, 但对映选择性较差 (20%~22%). 令人感兴趣的是, 随着底物位阻增加, 环氧化物转化率逐渐下降, 对映选择性相应增加. 他们认为 4-PPNO 的参与是获得较高对映选择性主要的原因, 催化剂中含有的杯[4]芳烃结构有利于选择性氧化烯烃.

3.1.2.3 Schiff bases/ Mn^{III} 催化体系

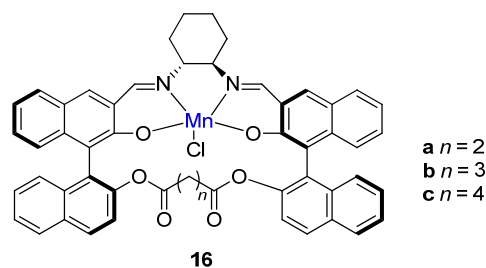
席夫碱 (Schiff bases) 主要是指含有亚胺或甲亚胺特性基团 ($\text{RC}=\text{N}$) 的一类有机化合物, 通常席夫碱是由胺和活性羰基缩合而成. 2013 年, Suresh 小组^[71]采用了一种温和的方法合成了一类基于联二萘酚基 [1+1] 大环手性 Schiff bases/ Mn^{III} 催化剂 **16** (Eq. 12), 将其应用于一系列潜手性的烯烃不对称环氧化. 结果表明: $\text{NaClO}/4\text{-PPNO}$ 氧化体系比 $m\text{-CPBA}/\text{NMO}$ 氧化体系能够获得更高的对映选择性, 且该类催化剂更有利于催化环状烯烃. 近年来, 含有联二萘酚配体的手性金属配合物获得广泛的关注, 正是源于其优异的手性诱导能力. 最近, Erdem 小组^[72]合成了一类含新型手性联二萘酚骨架的 Schiff bases/ Mn^{III} 催化剂 **17** (Eq. 13), 并详细比较了该催化剂在不同氧化剂条件下对苯乙烯的不对称环氧化影响规律, 结果表明: 与双氧水相比, 叔丁基过氧化氢 (TBHP) 能够更加高效催化烯烃底物, 获得更高的产率与对映选择性.

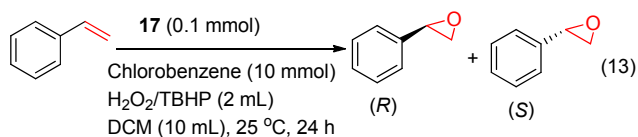


$R^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, or $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$
 $R^1 = \text{H}$, Conv: 100%, ee: 20% ~ 22% (*R*)
 $R^1 = \text{CH}_3$, Conv: 90%, ee: 45% ~ 62% (1*R*, 2*S*)
 $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, Conv: 30%, ee: 50% ~ 72% (n.d.)
 $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$, Conv: 32%, ee: 57% ~ 68% (n.d.)

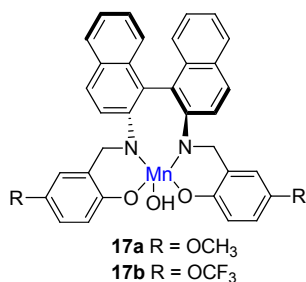


$R = \text{Ph}, \text{Cl-C}_6\text{H}_4$
 Oxidant = NaClO , $m\text{-CPBA}$
 Donor Ligand = 4-PPNO, NMO
 With $\text{NaClO}/4\text{-PPNO}$ and **16a**: 80% ~ 95% yields, 12% ~ 92% ee
 With $\text{NaClO}/4\text{-PPNO}$ and **16b**: 76% ~ 96% yields, 20% ~ 90% ee
 With $\text{NaClO}/4\text{-PPNO}$ and **16c**: 70% ~ 90% yields, 27% ~ 94% ee
 With $m\text{-CPBA}/\text{NMO}$ and **16a**: 65% ~ 82% yields, 22% ~ 87% ee
 With $m\text{-CPBA}/\text{NMO}$ and **16b**: 67% ~ 80% yields, 18% ~ 86% ee
 With $m\text{-CPBA}/\text{NMO}$ and **16c**: 70% ~ 87% yield, 25% ~ 92% ee





17a (with H₂O₂): 45% yield, 45% ee
17b (with H₂O₂): 53% yield, 52% ee
17a (with DtBP): 53% yield, 54% ee
17b (with DtBP): 73% yield, 61% ee



3.2.4 Salen/Mn^{III} 催化体系

1990年, Jacobsen^[10]和 Katsuki^[73]研究小组几乎同时报道了含手性碳的 Salen/Mn^{III} 络合物的合成(图1), 并

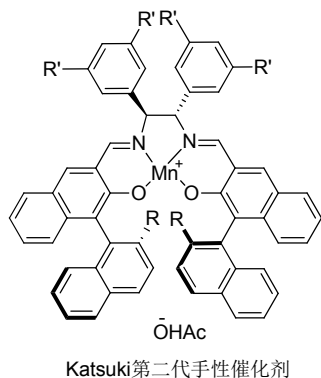
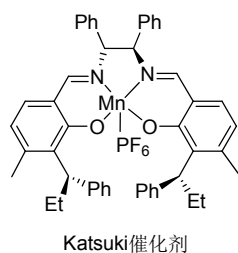
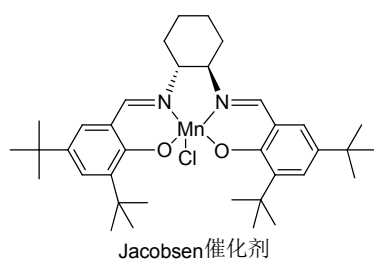


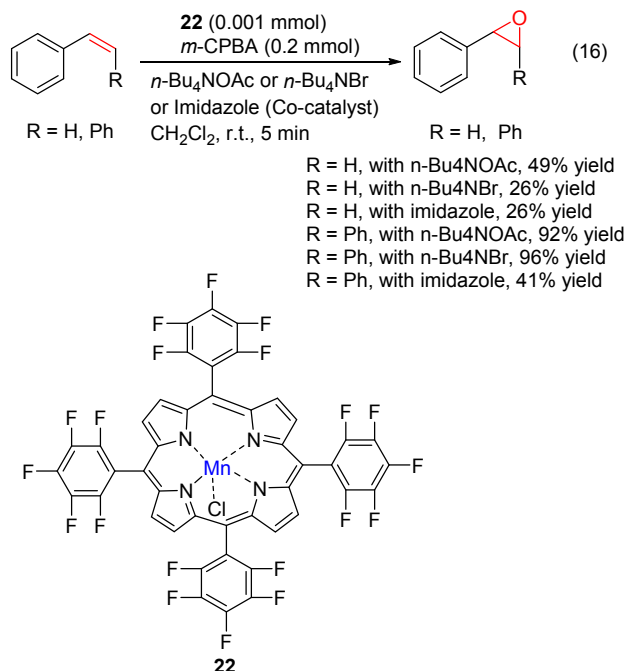
图1 代表性 Salen/Mn^{III} 络合物

Figure 1 Representative Salen/Mn^{III} complex

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)催化剂因制备简单且催化效果优异而倍受青睐, 尤其是在 3,3'-和 5,5'-位上引入叔丁基后 (Jacobsen 催化剂), 催化剂能够明显提高催化效率. 1993年, Katsuki 小组^[74]报道了他们的第二代手性催化剂, 并且在催化顺式烯烃时, 取得了 86%~91%的 ee 值.

近年来, 基于 Salen/Mn^{III} 催化剂的设计合成及应用发展迅速. 一类本身具有相转移能力的配合物 Salen/Mn^{III} 催化剂引起了大家的兴趣, 这种催化剂不仅具有相当于均相催化剂的活性和对映选择性, 而且还具有相转移催化剂易于分离的优点. 2011年, Tang 等^[75]首次合成了两种本身具有相转移能力的新型双核 Salen/Mn^{III} 配合物, 该配合物具有两个催化活性中心, 在离子液体中可以很好地催化环氧化一系列非官能化烯烃, ee 值高达 94%; 并且该催化剂可以多次回收后重复利用, 其活性和对映选择性不受影响, 2012年, 谭蓉课题组^[76]合成了另一种新型的本身具有相转移能力的手性 Salen/Mn^{III} 配合物, 该配合物由含聚乙二醇(PEG)链的咪唑离子液体与 Salen 配体两边的取代基共价键合而形成的. 在 NaClO 氧化下, 将这种配合物作为催化剂用于非官能化烯烃的不对称环氧化反应中, 能够显著加快水/二氯甲烷两相系统中反应进行的速率. 其中配合物 PICC-5 表现出最好的催化活性, 在它催化硝基和氰基苯并吡喃的不对称环氧化反应时, 60 min 内能得到 >99%的转化率和 93%的 ee 值. Ruffo 课题组^[77]报道了一类以葡萄糖与甘露糖为骨架的 Salen/Mn^{III} 催化剂 18, 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; Zhao 课题组^[78]报道的一类基于呋喃型葡萄糖类 Salen/Mn^{III} 催化剂 19, 在催化苯乙烯环氧化反应中, 得到了 95%产率和 38%的 ee 值; 此外, Benjamin 等^[60]设计合成了一类新型 Salen/Mn^{III} 离子对催化剂 20 (Eq. 14). 在催化色素烯及其衍生物的环氧化反应中, 取得了 99%的产率和 97%的 ee 值. 更加令人意外的是, 该离子对催化剂在没

的环氧化反应中, 四(丁基)-醋酸铵助催化效果比四(丁基)-溴化铵与咪唑好; 由于四(丁基)-醋酸铵与四(丁基)-溴化铵的助催化作用, 顺式-1,2-二苯基乙烯环氧化产率分别为 92% 和 96%, 而使用咪唑为助催化剂, 底物环氧化产率仅为 41%。



4 Mn^{V} 催化的烯烃环氧化

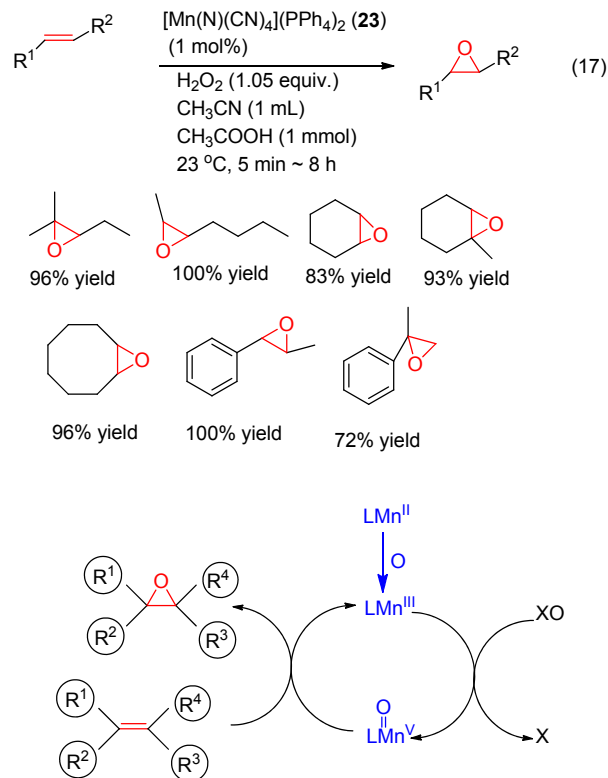
4.1 N^{3-} 单螯合配体/ Mn^{V} 催化体系

Wieghardt 等^[81]首次报道了 N^{3-} 单螯合配体/ Mn^{V} 催化剂 $[\text{Mn}(\text{N}(\text{CN})_4)(\text{PPh}_4)_2$ (**23**) (Eq. 17). 以 H_2O_2 为氧化剂, CH_3CN 为溶剂, 考察了该催化剂在有或无醋酸参与下, 对一系列烯烃的环氧化反应. 结果表明: 该催化剂催化效率高、选择性好, 尤其对于富电子的烯烃, 几乎定量转化. 然而, 对于终端烯烃, 在相同条件下, 反应速率与产率均不同程度的降低, 反应时间更长. 唯一的缺点是催化剂在醋酸条件下, 稳定性较差.

5 Mn^{n+} 催化反应机理初探

近年来, 由 Mn^{n+} 催化烯烃环氧化反应的研究机理取得了重要进展^[56,82-85], 目前普遍接受的反应机理为催化循环机理 (Scheme 4): 氧化剂首先将配体/ Mn^{II} 或者配体/ Mn^{III} 配合物氧化成配体/ Mn^{V} , $\text{O}=\text{Mn}^{\text{V}}$ 作为活性中间体将氧转移给烯烃, 自身又被还原成 Mn^{II} 或者 Mn^{III} , 自制新一轮催化循环直到反应结束. 此外, 在氧化过程中, 还会生成 Mn^{IV} , 进一步发生二聚生成非活性物种的二聚体 $\mu\text{-oxo-Mn(IV)}$, 使催化剂失活.

然而, 对于活性氧中间体是如何将氧转移给烯烃的

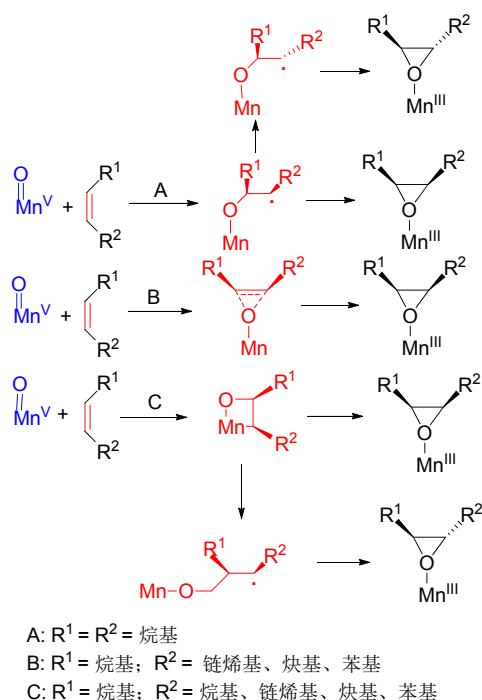


图式 4 催化循环机理

Scheme 4 Mechanism of catalytic cycle

机理至今仍然有较大的争议. 目前具有代表性的催化氧转移机理也有以下三种 (Scheme 5): (A) 自由基机理. Linker 等^[86]以 1,4-环己烯为模板反应, 通过对产物的分析, 认为反应是通过自由基机理完成, 并且设计实验予以支持. (B) 协同机理. Jacobsen 等^[87]以 2-苯基-1-乙烯基环丙烷为底物, 以次氯酸钠为氧化剂, 进行不对称环氧化反应时未发现重拍产物, 证实了在孤立烯烃的不对称环氧化过程中没有自由基中间体的生成, 因此, 认为是按照协同机理进行. (C) 金属啮啞烷机理. Norrby^[88], Backval^[89]等根据计算结果提出了烯烃的不对称环氧化是通过 $\text{Mn}-\text{O}$ 四元环的过渡态进行. 上述三种氧转移机理都能对各自的实验现象作出正确的解释, 但对某些实验结果又相互矛盾对于不同的催化剂不同的底物或不同的反应体系, 其反应的机理是不同的. 芳基共轭的顺式二取代烯烃是不对称环氧化的最佳底物, 自由基机理往往能给出合理的解释, 因此常常将自由基机理看作是配体/ Mn^{III} 配合物催化环氧化的氧转移机理. 越来越多的证据表明环氧化可能有多个氧活性中间体存在^[90,91], 可能经过多个步骤完成, 究竟是按照何种途径需结合具体反应条件和实验结果来确定.

在过去的 10 年中, 不同氧化价态的金属 $\text{Mn}(\text{II}, \text{III}, \text{V})$ 与不同配体形成的催化剂在烯烃的均相环氧化反应中取得了重大的进步, 无论是对于催化剂结构



图式 5 氧转移催化机理

Scheme 5 Mechanism of catalysis of oxygen transfer

的优化、不同底物反应条件的探索到催化反应的机理研究/探索都取得了令人满意的成绩^[92,93]。然而,已报道的绝大部分固载催化剂的催化活性或手性诱导不及相应均相催化剂;其二,固载催化剂的稳定性欠佳,催化剂重复使用次数有限,尽管 Seebach 等^[94]报道的催化剂可循环使用 10 次,然而,催化剂存在合成困难,催化用量大(是均相催化剂用量的 5~10 倍)等缺陷,也难以达到工业应用;其三,催化剂普适性差,仅对特定的烯烃底物有效,而对于像苯乙烯类底物催化剂的催化活性较差;更为严重的是,固载型 Salen/Mn^{III} 催化剂需要在昂贵的助催化剂参与下才能获得较高的催化活性与 *ee* 值^[95,96]。因此,发展易合成的高效多相手性 Salen/Mn^{III} 催化剂无论理论还是实际应用都有着重要的意义。当前无论采用纯粹有机(存在热稳定性和抗氧化性差)还是无机载体(存在键合能力弱、且受到底物与催化剂之间的传质等问题影响),其缺点均非常明显。因此,亟待开发一类新型的复合催化载体材料固载 Salen/Mn^{III} 催化剂,在没有昂贵助催化剂参与下也能使环氧化反应顺利进行的具有更加重要的实际意义。

5 有机聚合物/无机磷酸(磷酸)盐复合材料简介

有机/无机杂化磷酸(磷酸)盐材料以其独特的物理和化学性质在吸附、离子/分子分离、多相催化、生物传感器以及药物释控等领域都有诱人的应用前景,引起了物理、化学和药学家的极大兴趣^[97]。我们小组在国内较

早开展功能化的有机聚合物/无机复合磷酸(磷酸)盐复合材料的研究,试图通过将有机聚合物的可修饰性、可设计性、无机磷酸盐的热稳定性、较好耐酸碱性能以及层状结构等结合起来,目前,已成功研究开发出多类有机聚合物/无机复合磷酸盐,如有机聚合物/无机磷酸锆^[21~35]、有机聚合物/无机磷酸锌^[36~38]、有机聚合物/无机磷酸铝^[40,41]以及有机聚合物/无机磷酸钙^[42,43]。通过对这些载体进行功能化改性,已成功应用于固载均相手性 Salen/Mn^{III} 催化剂,在催化非官能化烯烃的不对称环氧化反应中,取得了优异的催化效果。

5.1 有机聚合物/无机磷酸锆固载手性 Salen/Mn^{III} 催化剂催化烯烃不对称环氧化反应

近年来,由于磷酸氢锆及其衍生物所具有的特殊结构与性质被广泛应用于离子交换、插层化学、催化、色谱分离、光化学、燃料电池等领域,已引起了人们的极大关注^[98]。尤其层间残留羟基仍然有进一步利用的价值,通过对残留羟基的衍生能够达到调节层间的空间密度、层间距等目的,继而改善其物理、化学性质。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层间残留羟基,成功制备了以低聚苯乙烯基磷酸-磷酸氢锆(ZSPP)^[21~26]、聚(苯乙烯-异丙烯磷酸)-磷酸氢锆(ZPS-IPPA)^[27~30]以及聚(苯乙烯-苯乙炔磷酸)-磷酸氢锆(ZPS-PVPA)^[31~35]为代表的新型有机/无机复合杂化材料(图 2),并被广泛应用于固载手性 Salen/Mn^{III} 的不对称环氧化反应研究中。我们课题组曾以 ZSPP/Salen/Mn^{III} 为催化剂,详细讨论了载体 ZSPP 中有机/无机比例、轴向固载方式与侧链固载方式以及不同链接基团对不对称环氧化反应的影响。然而 ZSPP 载体存在有机部分链段较短,分子量较小使得其功能化的优势难以得到充分体现。为了克服此缺点,我们又成功开发了 ZPS-IPPA 作为催化剂载体,通过不同链接手臂轴向固载 Salen/Mn^{III} 催化剂,并在催化非功能化烯烃的环氧化反应中取得了一定的效果。但是,这种催化剂载体材料仍然存在有机部分异丙烯磷酸单体在与苯乙烯共聚时的竞聚率太低,使得共聚物中的单体含量太少,继而难以修饰,此外,异丙烯磷酸的沸点较高,不易提纯等缺点,限制了 ZPS-IPPA 作为催化剂载体的广发使用。因此,我们课题组又制备了 ZPS-PVPA 催化剂载体,并成功地应用于固载手性 Salen/Mn^{III} 催化剂催化烯烃不对称环氧化反应。

特别是载体经苯氧基修饰后,通过轴向固载手性 Salen/Mn^{III} 催化剂,在 *m*-CPBA/NMO 氧化体系中,非均相催化剂在轴向助剂 NMO 的参与下,产率与对映选择性都相当低,但令我们感到意外的是,在没有轴向助剂 NMO 的参与下,产率与对映选择性不但没有降低,反

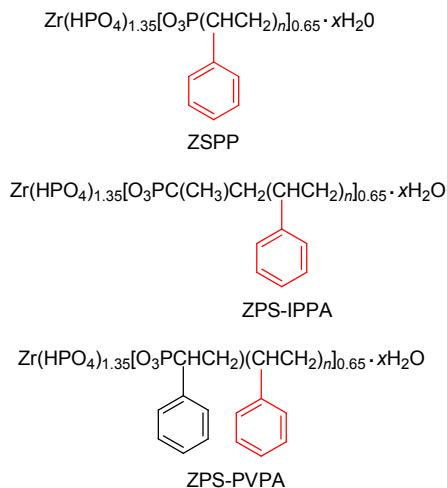
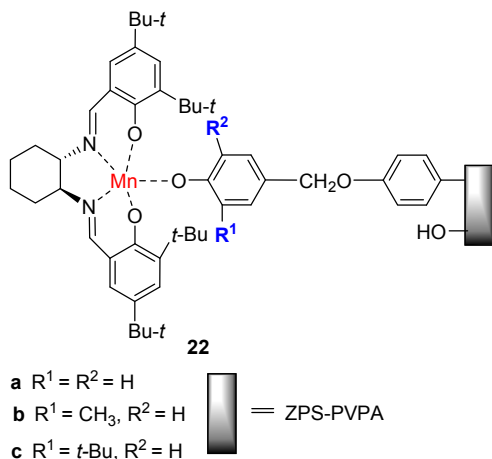
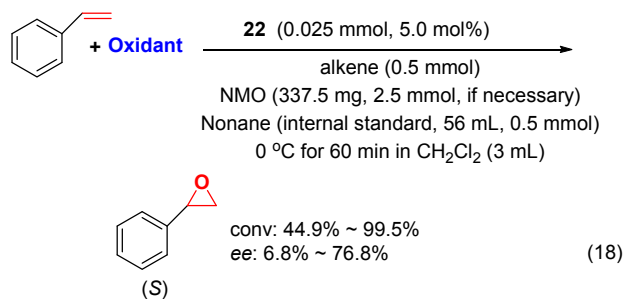


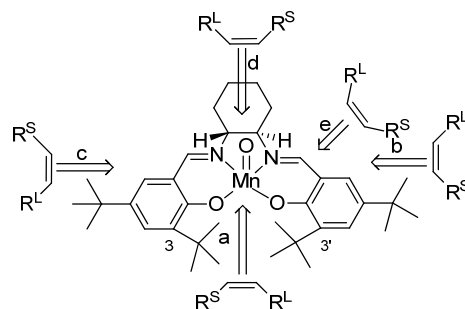
图2 有聚合物/无机磷酸氢锆载体材料

Figure 2 Organic polymer/inorganic zirconium phosphate carrier material

而却大大地提高,与已报道的固载型手性 Salen Mn(III) 体系相矛盾^[30]. 尤其对于 α -甲基苯乙烯, 产率从 14.3% 升到 60.9%, ee 值从 29.4% 增加到 73.7%, 同时, ee 值比相应的均相手性 Salen/Mn^{III} 催化剂增加了 21.7%. 在催化苯乙烯和茚的不对称环氧化中也发现类似规律. 同时, 我们课题组还详细研究了二胺、二醇链接手臂、柔性脂肪链与刚性的芳香链等因素对不对称环氧化反应的影响. 最近, 我们使用不同空间位阻苯氧链接手臂修饰的 ZPS-PVPA 轴向固载手性 Salen/Mn^{III} 催化剂 **22** (Eq. 18).



随后在 m -CPBA 为氧化剂的体系中考察了固载催化剂的催化性能. 同时在相同氧化体系下测试了一系列均相催化剂类似物. 催化结果表明: 苯氧链接手臂邻位取代基对于环氧化结果有重要影响, 相比邻位取代基为 H 和 CH_3 , 取代基为 t -Bu 基团时, 催化剂能够提供更高水平的 ee 值, 但产物转化率有一定程度下降^[35]. 此外, 非均相催化剂即使在没有轴向助剂的参与下仍然表现出非常高的催化活性, 尤其对 α -甲基苯乙烯反应, 其对映选择性从 6.8% 增加到 76.8%, 转化率从 19.8% 上升到 90.7%. 并对烯烃底物靠近催化反应活性中间体路径机理进行了初步的讨论. 关于手性 Salen-Mn(III) 催化剂催化烯烃的不对称环氧化反应机理中底物分子靠近活性中间体 $Mn^V=O$ 夺取其氧原子生成环氧化物的进攻取向问题, 至今仍然有较大争议 (Scheme 6). Jacobsen 等^[99] 认为烯烃一般通过方向 a、b、c 或者 d 来靠近 $Mn^V=O$ 的. 而 Katsuki 小组^[100] 在后来的研究中认为, 在反应过程中氧合 Salen Mn^V 配合物的配体不是平面的, 而是折叠的, 其中一个苯环向上折, 另一个苯环向下折, 于是他们提出了一种新的进攻路径 e, 认为也可由此路线靠近活性中间体. 固载催化剂所表现出来的异常催化行为也许对于进攻路径的选择可以提供一定的线索: 我们认为途径 a 是底物靠近 $Mn^V=O$ 活性中间体主要的方向^[33], 首先大量的文献报道 3,3' 位的空间立体效应对环氧化的对映选择性影响颇大, 因此通过对 3,3' 位电子和立体效应的调节成为获得高对映选择性最佳的途径, 这充分的证明底物分子在靠近 $Mn^V=O$ 活性中间体的过程中与 3,3' 位的基团存在很强的空间相互作用, 有利于诱导更高的 ee 值; 其次由于 ZPS-PVPA 中含大量的聚苯乙烯片段加之刚性的苯氧基作为链接手臂, 当轴向配体配位到锰原子以后, 使得 $Mn^V=O$ 周围显得相当的拥挤, 当底物分子靠近 $Mn^V=O$ 中间体的时候通过路径 a 困难重重, 使得环氧化物的收率急剧下降. 而对于获得少量的收率以及对映选择性我们归因于环氧化反应在路径 a 被封闭的情况下, 通过其它路径进攻中间体.



图式6 烯烃靠近 $Mn^V=O$ 中间体的路径
Scheme 6 Pathway of olefin close to $Mn^V=O$ intermediate

催化剂的重复使用性能是衡量催化活性中心是否有效、稳定地固载于载体上的一个重要依据,以 ZSPP、ZPS-IPPA 以及 ZPS-PVPA 为载体固载的手性 Salen/Mn^{III} 催化剂均能重复使用超过 5 次,催化剂催化效率几乎保持一致,尤其经二胺修饰的 ZPS-PVPA 固载的手性 Salen/Mn^{III} 催化剂经循环使用 12 次以后,催化剂的催化活性仍保持较好。

5.2 有机聚合物/无机磷酸锌固载手性 Salen/Mn^{III} 催化剂催化烯烃不对称环氧化反应

由于磷酸锌具有链状、层状或者三维框架等特殊结构^[101],被广泛应用于催化材料。最近,我们课题组通过室温固相反应,在不使用任何模板剂条件下制备了层状晶态的机聚合物/无机磷酸锌复合载体材料聚(苯乙烯-苯乙烯膦酸)-磷酸锌(ZnPS-PVPA),并将其用作催化剂载体,通过不同链接手臂修饰,轴向链接手性 Salen/Mn^{III} 催化剂,将其应用于烯烃的不对称环氧化反应^[36-39]。所合成的芳香二胺修饰、脂肪二胺修饰、鎓盐修饰以及 1,2,3-三唑修饰的 ZnPS-PVPA/Salen/Mn^{III} 催化剂在苯乙烯、 α -甲基苯乙烯以及茚的不对称环氧化反应中显示出与均相 Salen/Mn^{III} 催化剂相当或者更优的催化性能以及 TOF 值。在 *m*-CPBA/NMO、NaIO₄/imidazole、NaClO/PPNO 等氧化体系,多相催化剂的催化 α -甲基苯乙烯和茚的不对称环氧化反应中的转化率和 *ee* 值均可以超过 99%,明显优于对应的均相催化剂。此外,作者以氧化 α -甲基苯乙烯为模板反应,详细考察了不同比例的有机/无机磷(磷)酸对不对称环氧化反应的影响,结果表明:当有机膦酸分别为 0.20 和 0.25 时,无机磷酸部分为 0.80 和 0.75,转化率分别为 81.5%和 87.2%,*ee* 值分别为 13.3%和 14.6%。与之相反的是,当有机膦酸逐步从 0.4 变化到 1 时,转化率相应的从 35.5%增加到 84.1%,*ee* 值从 19.3%增加到 37.0%。研究发现:当有机膦酸/无机磷酸=0.5,环氧化反应转化率与 *ee* 值均超过 99%,他们将其归因于纳米孔催化剂形成的纳米限域效应。

5.3 有机聚合物/无机磷酸铝固载手性 Salen/Mn^{III} 催化剂催化烯烃不对称环氧化反应

随着有机磷(磷)酸盐领域的研究工作迅速发展,国内外有关磷酸铝类化合物的研究热点都集中在其插层、分子筛、离子交换性能等的研究上,用于作为催化剂载体的研究报道却并不多。有机磷(磷)酸铝由于同时具有无机层板的热稳定性、规整性、可设计性,在新型材料的研究和开发中表现出很大的潜力^[102,103]。我们课题组^[40,41]最近合成了晶态层状低聚苯乙烯基膦酸-磷酸氢铝(AISPP),通过氯甲基化功能化,再经过二胺、多胺对载体进行修饰,随后通过轴向固载的方式合成了一系列固载催化剂,并将其应用于 α -甲基苯乙烯、苯乙烯以及

茚的不对称环氧化反应中,讨论了氧化剂体系、轴向助剂、氧化剂用量等因素对环氧化反应的影响。以 *m*-CPBA/NMO 为氧化体系,在不同反应条件下系统的研究了均相催化剂和非均相固载催化剂对不同底物的不对称环氧化反应的催化性能,苯乙烯的 *ee* 值从 35.6%提高到了 72.3%, α -甲基苯乙烯的 *ee* 值从 47.6%提高到了 92%,尤其对于茚来说,*ee* 值从 64.7%增加到 99.9%。此外,课题组还详细研究了反应温度、助催化剂、反应时间、催化剂用量及轴向连接基团链长对烯烃环氧化反应的影响。结果表明,合成的 AISPP/Salen/Mn^{III} 催化剂的催化性能与均相催化剂相当,尤其是在 α -甲基苯乙烯的催化过程中表现最为突出。此外,固载催化剂可回收循环使用,至少能循环使用 9 次以上,其催化活性和 *ee* 值没有明显降低。通过平行放大量实验表明,底物放大到 100 倍,催化活性和 *ee* 值也没有明显降低。

5.4 有机聚合物/无机磷酸钙固载手性 Salen/Mn^{III} 催化剂催化烯烃不对称环氧化反应

为了拓宽有机聚合物/无机磷酸盐的应用范围,最近,我们课题组黄静等^[42,43]在前期研究基础上,设计合成了一类新型有机/无机杂化材料聚(苯乙烯-苯乙烯膦酸)-磷酸钙(CaPS-PVPA)。通过设计调整有机聚(苯乙烯-苯乙烯膦酸)与无机硝酸钙的比例,达到调整杂化材料空间电荷密度以及层间距离等目的。通过对杂化材料二胺功能化以后,轴向固载手性 Salen/Mn^{III} 催化剂,将其应用于 α -甲基苯乙烯与茚的不对称环氧化反应。结果表明: α -甲基苯乙烯与茚环氧化物转化率与 *ee* 值均超过 99%。他们将这一卓越的催化结果归因于杂化材料产生的纳米孔道效应以及刚性链接手臂共同导致。同时,固载催化剂不对称催化 α -甲基苯乙烯,经循环使用 4 次后,其催化活性和 *ee* 值均没有降低,超过 99%。

5 总结

本文系统性的归纳了不同氧化价态的 Mn(II, III, V) 与不同 N_xO_y 配体形成的催化剂应用于烯烃的环氧化反应中的应用,讨论了不同价态的 Mn 催化剂参与烯烃环氧化过程以及活性氧中间体如何将氧转移给烯烃的反应机理,为将来开发新型 Mn^{m+}/N_xO 配体催化剂提供思路。结合已有基础,首次系统性地梳理了有机聚合物/无机磷酸盐(Zr, Zn, Al, Ca)复合材料固载手性 Salen/Mn^{III} 催化剂,详细考察了苯氧链接手臂邻位取代基效应对环氧化反应的影响规律。结果表明:邻位取代基为 H 和 CH₃,取代基为 *t*-Bu 基团时,催化剂能够提供更高水平的 *ee* 值,但产物转化率有一定程度下降,并对烯烃底物靠近催化反应活性中间体路径机理进行了初步的讨论。此外,催化剂经多次循环使用,仍然能保持在较

高的催化活性水平, 为将来设计合成有机聚合物/无机磷酸盐(Zr, Zn, Al, Ca)复合材料固载其它昂贵手性配体提供理论基础和重要参考。最让人欣喜的是, 我们课题组设计的均相、非均相催化剂在没有昂贵轴向配体参与下, 也能高产率、高对映选择性获得环氧化物, 但是对于异常的原因还没有获得合理的解释, 接下来将通过理论计算以及设计合成新型催化剂进一步探索。

References

- [1] Liu, X.; Wang, F. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 256, 1115.
- [2] Limburg, B.; Bouwman, E.; Bonnet, S. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 1451.
- [3] Talsi, E. P.; Bryliakov, K. P. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 1418.
- [4] Monfared, H. H.; Ghorbanloo, M.; Aghapoor, V.; Mayer, P. *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, 372, 209.
- [5] Ballistreri, F. P.; Brinchi, L.; Germani, R.; Savelli, G.; Tomaselli, G. A.; Toscano, R. M. *Tetrahedron* **2008**, 64, 10239.
- [6] Wegermann, C. A.; Ribeiro, R. R.; Ucoski, G. M.; Nakagaki, S.; Nunes, F. S.; Drechsel, S. M. *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, 471, 56.
- [7] Stamatis, A.; Vartzouma, C.; Louludi, M. *Catal. Commun.* **2011**, 12, 475.
- [8] Bagherzadeh, M.; Latifi, R.; Tahsini, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 260, 163.
- [9] Amini, M.; Bagherzadeh, M. M.; Oradi, S. Z.; Boghaei, D. M.; El-lern, A.; Woo, L. K. *J. Coord. Chem.* **2013**, 66, 464.
- [10] Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2801.
- [11] Visser, S. P. D.; Sason, S. J. *Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7413.
- [12] Xia, Q. H.; Ge, H. Q.; Ye, C. P.; Liu, Z. M.; Su, K. X. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1603.
- [13] Keerthi, K. K.; Thomas, A. M.; Sindhu, K. S.; Anilkumar, G. *Tetrahedron* **2016**, 72, 1.
- [14] Neu, H. M.; Baglia, R. A.; Goldberg, D. P. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2754.
- [15] Chen, Z. Q.; Yin, G. C. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 1083.
- [16] Chang, S.; Galvin, J. M.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6937.
- [17] Choudary, B. M.; Chowdari, N. S.; Kantam, M. L.; Santhi, P. L. *Catal. Lett.* **2001**, 76, 213.
- [18] Sutra, P.; Brunel, D. *Chem Commun.* **1996**, 2485.
- [19] Angelino, M. D.; Laibinis, P. E. *Macromolecules* **1998**, 31, 7581.
- [20] Leadbeater, N. E.; Marco, M. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3217.
- [21] Sui, Y.; Fu, X. K.; Zeng, R. Q.; Ma, X. B. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 217, 133.
- [22] Bao, H. B.; Fu, X. K.; Bai, R. F.; Ren, W. S.; Tu, X. B. *Chem. J. Chin. Univ.* **2008**, 25, 927 (in Chinese).
(包河彬, 傅相锴, 白若飞, 任文山, 涂小波, 高等学校化学学报, **2008**, 25, 927.)
- [23] Bai, R. F.; Fu, X. K.; Bao, H. B.; Ren, W. S. *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1588.
- [24] Ren, W. S.; Fu, X. K.; Bao, H. B.; Bai, R. F.; Ding, P. P.; Sui, B. L. *Catal. Commun.* **2009**, 10, 788.
- [25] Ren, W. S.; Fu, X. K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 312, 4.
- [26] Fu, D.; Fu, X. K.; Bao, H. B.; Ren, W. S. *J. Mol. Catal.* **2007**, 4, 368 (in Chinese).
(富丹, 傅相锴, 包河彬, 任文山, 分子催化, **2007**, 4, 368.)
- [27] Shen, H. S.; Fu, X. K.; Bao, H. B.; Chen, J. X.; Gong, B. W. *Polym. Adv. Technol.* **2009**, 20, 77.
- [28] Zou, X. C.; Chen, S. C.; Ren, Y. R.; Shi, K. Y.; Li, J.; Fu, X. K. *Sci. China. Chem.* **2012**, 55, 2396.
- [29] Tu, X. B.; Fu, X. K.; Hu, X. Y.; Li, Y. D. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, 13, 404.
- [30] Zou, X. C.; Shi, K. Y.; Chen, S. C.; Fu, X. K. *Chem. J. Chin. Univ.* **2013**, 34, 2319 (in Chinese).
(邹晓川, 石开云, 陈绍成, 傅相锴, 高等学校化学学报, **2013**, 34, 2319.)
- [31] Gong, B. W.; Fu, X. K.; Chen, J. X.; Li, Y. D.; Zou, X. C.; Tu, X. B.; Ding, P. P.; Ma, L. P. *J. Catal.* **2009**, 262, 9.
- [32] Zou, X. C.; Fu, X. K.; Li, Y. D.; Tu, X. B.; Fu, S. D.; Luo, Y. F.; Wu, X. J. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 163.
- [33] Zou, X. C.; Fu, X. K.; Luo, Y. F. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 431 (in Chinese).
(邹晓川, 傅相锴, 罗云飞, 化学学报, **2011**, 69, 431.)
- [34] Zou, X. C.; Li, J.; Shi, K. Y.; Li, G. J.; Fu, X. K. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2012**, 28, 1031 (in Chinese).
(邹晓川, 李俊, 石开云, 李贵节, 傅相锴, 无机化学学报, **2012**, 28, 1031.)
- [35] Zou, X. C.; Shi, K. Y.; Wang, C. *Chin. J. Catal.* **2014**, 35, 1446.
- [36] Huang, J.; Fu, X. K.; Wang, G.; Li, C.; Hu, X. Y. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 3631.
- [37] Huang, J.; Fu, X. K.; Miao, Q. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, 1, 1472.
- [38] Huang, J.; Fu, X. K.; Wang, G.; Miao, Q.; Wang, G. M. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 10661.
- [39] Cai, J. L.; Huang, J.; Li, C. M.; Feng, H.; Liu, Z. G. *RSC Adv.* **2013**, 3, 18661.
- [40] Jia, Z. Y.; Fu, X. K.; Luo, Y. F.; Zhang, H. Z.; Huang, X. M.; Wu, H. J. *Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2012**, 22, 415.
- [41] Huang, X. M.; Fu, X. K.; Jia, Z. Y.; Miao, Q.; Wang, G. M. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 415.
- [42] Huang, J.; Tang, M.; Li, X.; Zhong, G. Z.; Li, C. M. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 17500.
- [43] Huang, J.; Tang, M.; Li, C. M. *RSC Adv.* **2014**, 4, 46498.
- [44] Kam, P. H.; Wing, L. W.; Kin, M. L.; Cheuk, P. L.; Tak, H. C.; Kwok, Y. W. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7988.
- [45] Qi, B.; Lou, L. L.; Yu, K.; Bian, W.; Liu, S. X. *Catal. Commun.* **2011**, 15, 52.
- [46] Zheng, W. G.; Tan, R.; Zhao, L. L.; Chen, Y. J.; Xiong, C. W.; Yin, D. H. *RSC Adv.* **2014**, 4, 11732.
- [47] Qi, J. Y.; Li, Y. M.; Zhou, Z. Y.; Che, C. M.; Yeung, C. H.; Chan, A. S. C. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 45.
- [48] Dong, J. J.; Saisaha, P.; Meinds, T. G.; Alsters, P. L.; Ijpeij, E. G.; Van Summeren, R. P.; Mao, B.; Fananas, M. M.; de Boer, J. W.; Hage, R.; Feringa, B. L.; Browne, W. R. *ACS Catal.* **2012**, 2, 1087.
- [49] Rich, J.; Manrique, E.; Molton, F.; Duboc, C.; Marie, N. C.; Rodriguez, M.; Romero, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2663.
- [50] Stamatis, A.; Vartzouma, C.; Louludi, M. *Catal. Commun.* **2011**, 12, 475.
- [51] Murphy, A.; Dubois, G.; Stack, T. D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5250.
- [52] Murphy, A.; Pace, A.; Stack, T. D. P. *Org. Lett.* **2004**, 6, 3119.
- [53] Wu, M.; Wang, B.; Wang, S.; Xia, C.; Sun, W. *Org. Lett.* **2009**, 11, 3622.
- [54] Maity, N. C.; Bera, P. K.; Ghosh, D.; Abdi, S. H. R.; Kureshy, R. I.; Khan, N. U. H.; Bajaj, H. C.; Suresh, E. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 208.
- [55] Wang, X.; Miao, C.; Wang, S.; Xia, C.; Sun, W. *ChemCatChem* **2013**, 5, 2489.
- [56] Ottenbacher, R. V.; Bryliakov, K. P.; Talsi, E. P. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 885.
- [57] Dai, W.; Li, J.; Li, G. S.; Yang, H.; Wang, L. Y.; Gao, S. *Org. Lett.* **2013**, 15, 4138.

- [58] Dai, W.; Shang, S. S.; Chen, B.; Li, G. S.; Wang, L. Y.; Ren, L. H.; Gao, S. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6688.
- [59] Hashihayata, T.; Ito, Y.; Katsuki, T. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 9541.
- [60] Saihu, L.; Benjamin, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 628.
- [61] Wu, M.; Wang, B.; Wang, S. F.; Xia, C. G.; Sun, W. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3622.
- [62] Wang, B.; Miao, C. X.; Wang, S. F.; Xia, C. G.; Sun, W. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6750.
- [63] Wang, X.; Miao, C. X.; Wang, S. F.; Xia, C. G.; Sun, W. *Chem-Catchem* **2013**, *5*, 2489.
- [64] Shen, D. Y.; Miao, C. X.; Wang, S. F.; Xia, C. G.; Sun, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *33*, 5777.
- [65] Miao, C. X.; Wang, Bin.; Wang, Y.; Xia, C. G.; Lee, Y. M.; Nam, W.; Sun, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 936.
- [66] Shen, D. Y.; Qiu, B.; Xu, D. Q.; Miao, C. X.; Xia, C. G.; Sun, W. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 372.
- [67] Bagherzadeh, M.; Latifi, R.; Tahsini, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *260*, 163.
- [68] Zhong, S.; Tan, Y.; Fu, Z.; Xie, Q.; Xie, F.; Zhou, X.; Ye, Z.; Peng, G.; Yin, D. *J. Catal.* **2008**, *256*, 154.
- [69] Ruffo, F.; Bismuto, A.; Carpentieri, A.; Cucciolito, M. E.; Lega, M. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *405*, 288.
- [70] Amato, M. E.; Ballistreri, F. P.; Pappalardo, A.; Tomaselli, G. A.; Toscano, R. M.; Williams, D. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3562.
- [71] Suresh, P.; Srimurugan, S.; Dere, T. D.; Ragavan, R. V.; Gopinath, V. S. *Tetrahedron: Asymmetry* **2013**, *24*, 669.
- [72] Erdem, O.; Guzel, B. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *418*, 153.
- [73] Irie, R.; Noda, K.; Ito, Y.; Matsumoto, N.; Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7345.
- [74] Katsuki, T. *Synlett* **2003**, 281.
- [75] Chen, L. H.; Cheng, F. X.; Jia, L.; Zhang, A. J.; Wu, J. C.; Tang, N. *Chirality* **2011**, *23*, 69.
- [76] Luo, R. C.; Tan, R.; Peng, Z. G.; Zhang, W. G.; Kong, Y.; Yin, D. H. *J. Catal.* **2012**, *287*, 170.
- [77] Borriello, C.; Litto, R. D.; Panunzi, A.; Ruffo, F. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 681.
- [78] Zhao, S. S.; Zhao, J. Q.; Zhao, D. M. *Carbohydr. Res.* **2007**, *342*, 254.
- [79] Huang, X. M.; Fu, X. K.; Wu, X. J.; Jia, Z. Y. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4041.
- [80] Solati, Z.; Hashemi, M.; Ebrahimi, L. *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 163.
- [81] Bendix, J.; Meyer, K.; Weyhermuller, T.; Bill, E.; Metzler-Nolte, N.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1767.
- [82] Bosch, I. G.; Gómez, L.; Polo, A.; Ribas, X.; Costas, M. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 65.
- [83] Lyakin, O. Y.; Ottenbacher, R. V.; Bryliakov, K. P.; Talsi, E. P. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1196.
- [84] Ottenbacher, R. V.; Samsonenko, D. G.; Talsi, E. P.; Bryliakov, K. P. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1599.
- [85] McGarrigle, E. M.; Gilheany, D. G. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1563.
- [86] Engelhardt, U.; Linker, T. *Chem. Commun.* **2005**, 1152.
- [87] Fu, H.; Look, G. C.; Zhang, W.; Jacobsen, E. N.; Wang, C. H. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6497.
- [88] Norrby, P. O.; Linde, C.; Kermack, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11035.
- [89] Backvall, J. E.; Bokman, F.; Blomberg, M. R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 534.
- [90] Adam, W.; Mock, K. C.; Saha, M. C. R.; Herderich, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9685.
- [91] Adam, W.; Roschmann, K. J.; Saha, M. C. R.; Seebach, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5068.
- [92] Luo, Y. F.; Zou, X. C.; Fu, X. K.; Huang, X. M.; Jia, Z. Y. *Sci. China Chem.* **2011**, *41*, 433 (in Chinese).
(罗云飞, 邹晓川, 傅相锴, 贾紫永, 黄雪梅, 中国科学(化学), **2011**, *41*, 433.)
- [93] Fraile, J. M.; Garci, J. I.; Mayoral, J. A. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 360.
- [94] Sellner, H.; Kajalain, J. K.; Seebach, D. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2873.
- [95] Paucki, M.; Pospisil, P. J.; Zhang, W.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9333.
- [96] Kureshy, R. I.; Ahamd, I.; Khan, N. H.; Abdi, S. H. R.; Singh, S.; Pandia, P. H.; Jasram, R. V. *J. Catal.* **2005**, *235*, 28.
- [97] Liu, Y. L.; Zhu, Y. P.; Li, M.; Yuan, Z. Y. *Acta. Chim. Sinica* **2014**, *72*, 521 (in Chinese).
(刘亚录, 朱运培, 李敏, 袁忠勇, 化学学报, **2014**, *72*, 521.)
- [98] Zeng, R. Q.; Fu, X. K.; Sui, Y. *Chemistry* **2006**, *69*, 814 (in Chinese).
(曾仁权, 傅相锴, 隋岩, 化学通报, **2006**, *69*, 814.)
- [99] Jacobsen, E. N.; Zhang, W.; Muci, A. R.; Ecker, J. R.; Deng, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063.
- [100] Hosoya, N.; Hatayama, A.; Irie, R.; Sasaki, H.; Katsuki, T. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4311.
- [101] Rao, C. N. R.; Natarajan, S.; Neeraj, S. *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 302.
- [102] Thomas, J. M.; Raja, R.; Sankar, G. *Nature* **1999**, *398*, 227.
- [103] Wu, X. J.; Fu, X. K.; Huang, J.; Jia, Z. Y. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2012**, *28*, 2341 (in Chinese).
(吴小菊, 傅相锴, 黄静, 贾紫永, 无机化学学报, **2012**, *28*, 2341.)

(Qin, X.)