

# 负载金属 Salen 配合物催化剂在催化反应中的应用研究进展

陈丽娟<sup>1</sup>, 梅付名<sup>2</sup>, 李光兴<sup>2</sup>

(1. 湖南科技大学化学化工学院材料系, 湖南湘潭 411201; 2. 华中科技大学化学与化工系物理化学与工业催化研究所湖北省材料化学与服役失效重点实验室, 湖北武汉 430074)

**摘要:** 对负载金属 salen 配合物从负载方法、适用反应等方面的研究成果进行了总结, 对不同负载方法的优缺点进行了阐述, 并对这类催化剂工业化应用前景和拟解决问题进行了探讨。

**关键词:** 金属 salen 配合物; 催化剂; 负载

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)07-0015-04

## Progress in immobilization of metal salen complexes and their application in catalytic reactions

CHEN Li-juan<sup>1</sup>, MEI Fu-ming<sup>2</sup>, LI Guang-xing<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Hunan University of Science & Technology, Xiangtan 411201, China; 2. Hubei Key Laboratory of Material Chemistry and Service Failure, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 410074, China)

**Abstract:** The research achievements of the immobilized metal salen complexes are summarized including the immobilization technologies and their application in suitable catalytic reactions. The drawbacks and advantages of various immobilization approaches are commented, and the prospect as well as the unsolved problems associated with the industrial application of the supported metal salen catalysts are also discussed.

**Key words:** metal salen complexes; catalyst; immobilization

Salen 是指一类具有 4 个配位原子的双亚胺化合物, 最早合成的 Salen 是由水杨醛和乙二胺按 2:1 摩尔比非催化缩合反应形成的, 并以其英文名称缩写 [*N,N'*-bis(salicylidene) ethylenediamine] 来代替以后合成的类似化合物。20 世纪 90 年代, 由 Jacobsen 和 Katsuki 报道了手性 Mn-Salen 的合成<sup>[1]</sup>。在此基础上, 不同研究者对各种金属 Salen 催化剂展开广泛研究, 发现金属 Salen 催化剂为一类功能强大的催化剂。

在笔者的研究中, 发现非手性金属 Salen 催化剂对于芳香胺的羰化反应也是一类高活性催化剂<sup>[2-5]</sup>。虽然均相金属 Salen 催化剂具有催化活性高、合成简便等优点, 但也存在催化剂特别是手性催化剂相对昂贵、不能重复使用造成浪费、分离困难、消耗大量溶剂并产生环境污染、稳定性不高、在氧化环境下易聚合或形成过氧化物导致失活等缺点, 限制了其在工业上的大规模使用。因此, 采用不同方法将金属 Salen 催化剂进行负载组成多相催化剂, 能克服上述缺点, 是目前一个重要的研究方向。本文主要介绍了近年来金属 Salen 催化剂负载的相关研究成果, 并对不同负载方法进行比较。

## 1 高分子载体

Annis 和 Jacobsen 以不对称金属席夫碱配合物 (1) 为前驱体, 以 90 μm 粒径的羟甲基聚苯乙烯球为载体, 形成通过酯基连接在载体上的负载催化剂, 反应途径如图 1 所示<sup>[6]</sup>。

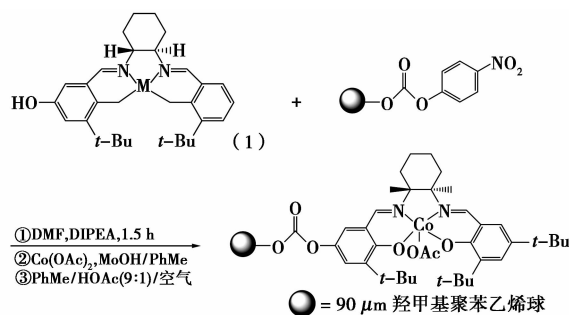


图 1 碳酸酯键合聚苯乙烯球负载 Co(Salen) 催化剂的制备

将负载催化剂用于催化外消旋表氯醇动力学水解拆分反应, 分离产率为 41%, 对映体过量值 (ee 值) >99%, 经 5 次循环后, 没有发现明显活性和选择性损失。Gupta 等<sup>[7]</sup>先将 Salen 配体用烯丙基修

收稿日期: 2010-04-02

基金项目: 湖南省教育厅项目 (B30846); 中南民族大学催化材料湖北省重点实验室开放基金项目 (CHCL06006)

作者简介: 陈丽娟 (1975-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为有机催化, ljchen11@163.com。

饰,再和苯乙烯单体、DVB 共聚,制备相应的负载催化剂。将此催化剂用过氧化氢分解反应进行活性评价。和均相催化剂比较,在负载催化剂上获得了更高的转化数 $[3.18 \times 10^{23} \text{ mol}/(\text{s} \cdot \text{mol})]$ ,均相: $3.27 \times 10^{22} \text{ mol}/(\text{s} \cdot \text{mol})$ ]和分解速率(速率常数  $k$ ,负载催化剂: $1.59 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,均相: $1.66 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ )。

总之,虽然选用高分子载体负载催化剂可在一定程度上提高均相催化剂的稳定性,并且采用共价键连接能更有效减少活性组分流失,但同时高分子载体机械强度、热稳定性较差,反应过程中易溶胀、碎裂;合成手段繁琐,效率不高,对于手性催化剂来说,经负载后易引起 ee 值明显下降。

## 2 无机载体

无机载体具有很好的化学和热力学稳定性,对大部分溶剂具有耐受性,而且能适用各种反应条件。从负载方法来看,可分为浸渍、离子交换、封装、共价键键合等,分别加以阐述。

### 2.1 浸渍法

在各种负载方法中,浸渍法是最简单的。通常选用的是比表面积较大的无机载体,如活性炭、硅胶、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等。近年自从 M41S 系列介孔分子筛制备成功后,为浸渍法提供了更多的选择。如 Frunza 等<sup>[8]</sup>将 Jacobsen 催化剂用浸渍法负载在有 Al、Ga 和 Fe 修饰的 MCM-41 介孔分子筛上,并运用 TG-DTA、UV-VIS、FT-IR 等方法研究主客体的相互作用。结果表明,部分负载的 Jacobsen 催化剂进入了分子筛的介孔内。由于浸渍法没有涉及到对配合物本身进行修饰,对催化剂的催化活性没有造成影响。但总的来说,由于浸渍法主要是靠吸附,相比化学键来说,这种作用力弱得多,催化剂反复使用几次后,活性组分流失较为严重。

### 2.2 离子交换法

Kureshy 等<sup>[9]</sup>以蒙脱土为载体,采用离子交换法将修饰后的配合物负载在层状结构的载体层间,即首先对 3-叔丁基-2-羟基苯甲醛氯甲基化,再和叔胺反应生成季铵盐,再和二胺缩合、金属离子配位生成阳离子型金属配合物。此配合物和蒙脱土表面阳离子发生离子交换。将负载催化剂用于催化苯乙烯的环氧化反应,重复 4 次,没有流失,转化率和 ee 值几乎未变。

### 2.3 封装

即所谓“瓶中装船”方法,利用沸石分子筛的三维孔结构,将配合物封装在有沸石分子筛刚性骨架

形成的笼腔内。通常的制备方法是首先通过金属离子和沸石分子筛表面平衡电性的  $\text{Na}^+$  的离子交换将金属离子交换至分子筛表面,然后将按常规方法合成的配体用一定溶剂溶解,配体分子在溶液中扩散至沸石分子筛孔道内,与金属离子络合。笔者所在课题组也采用了相同方法,将不同取代基 Co(II) Salen 配合物封装于 Y 型分子筛内,由于分子筛的物理限阈作用,配合物被彼此隔离,避免二聚和失活。实验表明,对于苯胺氧化羰化反应,负载催化剂具有比均相催化剂更好的活性,重复 5 次,无失活和流失现象<sup>[5]</sup>。

但对于手性催化剂,经沸石分子筛封装后用于不对称催化反应,则发现 ee 值和均相催化剂比较有明显的下降。在以负载手性 Cr-Salen 催化环氧化物手性开环的文献中<sup>[10]</sup>,在使用中未发现明显催化剂流失。Gigante 等详细探讨了使用负载催化剂时 ee 值下降的原因,认为原因有 4 个方面:①载体本身存在的酸中心或载体表面未配位的  $\text{Cr}^{3+}$  参与催化过程,使反应按其他途径进行生成二醇副产物,降低了催化剂的立体选择性。②采用“瓶中装船”方法形成的负载催化剂,封装入的配合物没有办法像制备均相配合物一样用重结晶的方法提纯,从而影响催化效果。③手性配合物中配体上的取代基体积较大,而封装时考虑到分子大小和分子筛孔相匹配,配体上不能带有体积大的取代基,从而引起催化剂立体选择性下降。④负载催化剂和均相催化剂作用的机理不同,均相催化剂是双金属机理,而负载催化剂是单金属机理,见图 2。

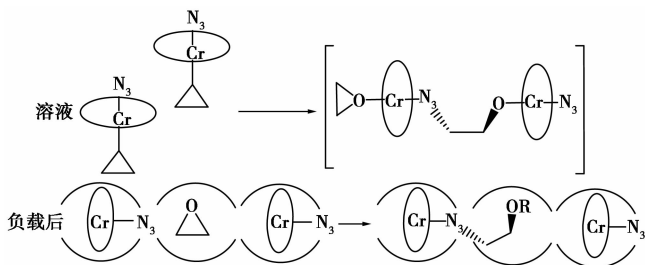


图 2 环氧化物开环反应均相 Cr-Salen 催化剂的双金属机理和多相时的单金属机理

总之,由于“瓶中装船”法并没有改变催化剂的化学结构,而且能通过对主体材料进行脱铝改性扩孔使之和体积较大的金属 Salen 更加匹配,并克服负载后 ee 值下降的缺点,这将是一个具有工业应用前景的负载方法。

### 2.4 通过配位键合进行负载

由于金属 Salen 配合物通常具有轴向配位

空位,将无机载体表面用具有配位能力的反应性基团进行修饰,再通过表面配体和金属 Salen 配合物的金属离子发生轴向配位进行负载(图3)。

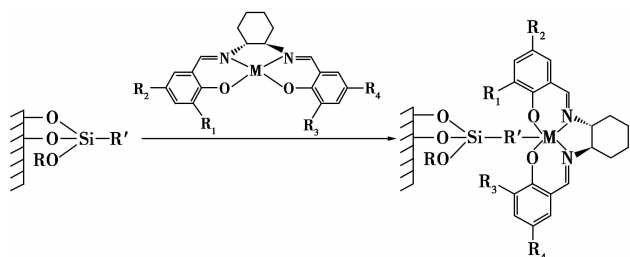


图3 配位键合负载金属 Salen 于无机载体的一般方法

中国科学院大连化学物理研究所 Zhang 等<sup>[11]</sup>将无机介孔材料 AS(活化硅胶)、SBA、MCM 以苯磺酸基修饰,再和手性 Mn-Salen 配位形成负载催化剂,将之用于催化烯烃环氧化反应时,其转化率、化学选择性和手性选择性均和均相催化剂相当。

Dioos 等<sup>[12]</sup>以无定形硅胶为主体,采用同样的方法制备手性 Cr-Salen 负载催化剂。在考察催化剂的流失实验中,考察了在不同溶剂如辛烷、正己烷、甲苯、四氢呋喃、乙醚、环己烷、二氯甲烷下进行的环氧化物手性开环反应,发现在弱极性或非极性溶剂如甲苯、辛烷、环己烷、正己烷中催化剂流失要显著减小。在正己烷中循环使用 10 次以后,催化剂流失约为 0.8%,活性没有改变。

总之,采用配位键合的方法制备的负载催化剂,和浸渍法比较,流失要小。但配位键仍属弱化学键,活性配合物和载体间结合不够稳定,需选用合适的溶剂和表面修饰载体与之匹配,减少流失,且不适用于较苛刻的反应条件。

## 2.5 共价键合

共价键合即金属 Salen 配合物通过共价键接枝在固体载体上形成有机/无机杂化材料。配合物通过连接体或间隔体(spacer)键合在载体基质上。由于共价键比配位键更稳定,和封装法比较,负载上去的配合物更不易流失,可分为嫁接法和溶胶-凝胶法进行制备。

Yu 等<sup>[13]</sup>利用前驱体 2,6-二甲酰基-4-叔丁基苯酚和氨丙基修饰 MCM-48 反应,再和另一分子水杨醛和二胺 1:1 缩合的半席夫碱反应,得到以亚胺基连接负载的不对称手性 Mn-Salen 催化剂。将制备的负载催化剂用于不同烯烃底物的环氧化反应研究。以  $\alpha$ -甲基苯乙烯的环氧化反应为例,和均相催化剂比较,虽然转化率从 100% 降到了 30%,但 ee

值从 50% 提高到了 99% 以上,经 3 次重复使用,ee 值没有改变。

除了采用无机材料自由嫁接法获得负载催化剂外,还可用溶胶-凝胶方法制备以共价键连接的负载催化剂。Murphy 等<sup>[14]</sup>先将水杨醛和  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷缩合并和醋酸钴在乙醇中反应生成硅基修饰的 Co-Salen 配合物,再在酸性条件下和 TEOS 发生共聚,形成凝胶。并分别用传统干燥方法和超临界流体  $\text{CO}_2$  干燥的方法处理湿凝胶,分别得到干凝胶和气凝胶(图4)。

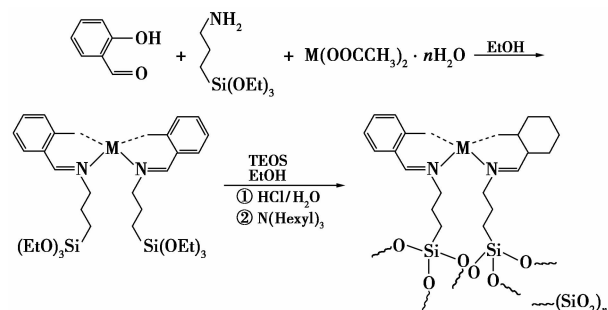


图4 溶胶-凝胶法负载金属 Salen 于  $\text{SiO}_2$  载体上

气凝胶具有介孔结构,配合物在气凝胶中具有相当于均相体系的分散,在液相氧化环境下的流失实验和空气中的热重分析结果均表明,经溶胶-凝胶法制备的负载催化剂稳定性提高,没有流失。

在制备相应负载催化剂上,溶胶-凝胶法具有一定优势:大部分反应在溶液中完成,反应条件温和,一般为低温反应。这样,配合物可以通过连接体(spacer)均匀分散在聚硅烷网络中,而且随连接体长度的不同具有一定的柔性,使杂化材料兼具了多相和均相的优点。

## 2.6 制备聚合金属 Salen 配合物实现多相化

这种方法的特点是在 Salen 配体或配合物上修饰一定基团使之成为可聚合的单体,从而和其他交联剂缩聚变成不溶性的大分子。这种方法的优越性在于:①配合物的纯度得到保证;②通过调节单体的量可以控制聚合物中活性中心的浓度;③对聚合参数进行精心控制可以获得一定物理机械强度的大分子,使之在长期使用中更好地保持催化活性。

De 等<sup>[15]</sup>先合成 2 种可聚合 Salen 单体及相应的 Mn(Salen)配合物,采用以下 2 种方式再和乙二醇丙烯酸二甲酯进行缩聚获得大孔性杂化材料,即:由 Salen 单体出发,先缩聚再和金属盐反应配位或先制备成 Mn(Salen)配合物,再进行缩聚。和均相催化剂比较,环氧化反应速率较低,但手性选择性提

高。作者从机理上解释了这种选择性提高的原因,即 Mn(III)-Salen 催化剂首先从 PhIO 提取一个氧转变成 Mn(V) 氧配合物,然后 Mn(V) 氧配合物将氧传递给烯烃的双键形成环氧化物产物。除了这一主要的催化循环,还存在一个竞争性的 Mn(V)=O 和 Mn(III) 的二聚反应形成桥式  $\mu$ -氧络 Mn(IV) 物种,后者是一个非活性物种,而对于聚合的多相 Mn(Salen) 催化体系, Mn(III)-Salen 配合物交联在多孔性聚合物骨架中,局部浓度低,排除了二聚的可能性,使选择性得以提高。

Holbach 等<sup>[16]</sup> 合成由降冰片烯单官能团修饰的 M(Salen) 配合物单体 (M = Mn 或 Co), 再自身开环聚合或和另一降冰片烯衍生物共聚形成负载催化剂。共聚体负载的配合物的催化活性要比均聚负载的配合物要高,说明催化剂在聚合物中的密度以及催化中心的分散程度 (Catalytic site isolation) 是影响负载催化剂活性的重要因素。不足的是,负载催化剂经过 1 次催化循环后易失活,作者将失活的原因归结于在反应条件下负载催化剂的酯键的部分断裂,从而使负载的配合物脱离载体。

总之,采用共聚或均聚的方法使金属 Salen 配合物负载在多孔性有机高分子载体上,为均相催化剂多相化提供了一个新的方法。从目前报道的不同聚合物负载金属 Salen 配合物催化剂来看,部分负载催化剂在不对称催化领域具有和均相催化剂相当或更好的催化活性或手性选择性,但大部分和均相催化剂相比,活性和手性选择性都有所下降,并且催化剂重复使用时迅速失活,此外,有机聚合物载体在机械强度和热稳定性方面还有待改进。

## 2.7 其他实现多相反应的方法

除了传统的负载方法以外,随着纳米技术和分离技术的发展,也出现了不少新的方法。如,由高聚物膜(聚二甲基硅烷)和微孔无机分子筛组装的有机/无机杂化材料,直接封装手性金属 Salen 配合物于孔内,由于高分子膜和溶剂的不相容性,配合物转移到溶剂的趋势大大降低。以负载的 Co(II) (Salen) 催化剂催化环氧化物 HKR 反应为例,大约有 98% 的配合物能在反应中保持在载体内,但是发现每次循环都有约 2% 的活性损失,这种损失是由于有部分 Co(III) 转变成无催化活性的 Co(II)<sup>[17]</sup>。近来,离子液体由于具有蒸气压为零和可控溶解能力、不产生气相污染物的特点,可作为有毒挥发性有机溶剂的绿色替代溶剂,受到了广泛的关注。由于离子液体价格昂贵,以液相离子液体或离子液体

修饰无机载体负载催化剂是其在催化领域中研究的一个重要方向。如 Tan 等<sup>[18]</sup> 以伯氨基离子液体 1-丙氨基-甲基咪唑四氟硼酸盐和带氯甲基手性 Salen 配体反应,再和 Mn(OAc)<sub>2</sub> 配位,得到液相离子液体负载手性 Mn(Salen) 催化剂,以苯乙烯环氧化为模型反应,环氧产率 > 99%, ee 值为 50% 左右。催化剂不经处理可以重复使用 10 次,不会引起活性和 ee 值的损失。此外,采用“软着陆”离子沉积技术 (soft-landing) 将高温金属 Salen 配合物离子 M(Salen)<sup>+</sup> 沉积于自组装单层膜表面,也是制备负载配合物催化剂的一种新型方法<sup>[19]</sup>。该法制备的负载催化剂能实现负载配合物在分子水平上的高度控制,有助于在分子水平上研究催化过程中的活性物种。

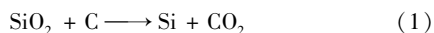
## 3 结语和展望

综上所述,金属 Salen 配合物催化剂在催化领域特别是不对称催化领域中是一类重要的催化剂。如何得到既能保持其在均相时的高活性和高选择性,又能反复使用的催化体系仍然是今后研究的重点和热点。为达到这一目的,可以采用合适载体对催化剂进行负载,制备多相催化剂,使催化剂能完全和方便地分离并能重复使用,而目前对所谓纳米孔“微观反应器”的深入研究,以及采用新型的气相沉积技术,能在微观层面上对催化过程进行了解,为揭示催化机理提供依据。目前这些方法都还主要在实验室研究阶段,改善负载催化剂的活性和选择性仍需大量的进一步研究。

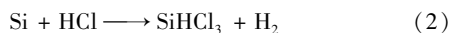
## 参考文献

- [1] Katsuki T. Catalytic asymmetric oxidations using optically active (Salen)manganese(III) complexes as catalysts[J]. *Coord Chem Rev*, 1995, 140: 189-214.
- [2] Sundermeyer J, Mei F M. Synthesis of carbamates: DE, 102005026500A1[P]. 2007-03-27.
- [3] 梅付名, 梅慧, 李光兴. Co(II) (Salen) 催化选择氧化还原羰基化合成 *N,N'*-二苯脲[J]. *现代化工*, 2006, 26(9): 35-39.
- [4] Chen L J, Bao J, Mei F M, et al. Oxidative carbonylation of aniline to *N,N'*-diphenyl urea catalyzed by Cobalt(II)-Schiff base complexes/pyridine catalytic system[J]. *Catal Commun*, 2008, 9: 658-663.
- [5] Li G X, Chen L J, Bao J, et al. A recoverable catalyst Co(Salen) in zeolite Y for the synthesis of methyl *N*-phenylcarbamate by oxidative carbonylation of aniline[J]. *Applied Catal A: Gen*, 2008, 346: 134-139.

工业硅,其化学反应:



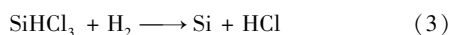
(2) 为了满足高纯度的需要,必须进一步提纯。把工业硅粉碎并用无水氯化氢(HCl)与之反应。在一个流化床反应器中,生成溶解的三氯氢硅( $\text{SiHCl}_3$ ),其化学反应:



反应温度为  $300^\circ\text{C}$ ,该反应是放热的。同时形成气态混合物( $\text{H}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{Si}$ )。

(3) 第二步中产生的气态混合物还需要进一步提纯,分解,过滤硅粉,冷凝  $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ ,而气态  $\text{H}_2$ 、 $\text{HCl}$  返回到反应中或排放到大气中。然后分解冷凝物  $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ ,净化三氯氢硅(多级精馏)。

(4) 净化后的三氯氢硅采用高温还原工艺以高纯的  $\text{SiHCl}_3$  在  $\text{H}_2$  气氛中还原沉积而生成多晶硅,其化学反应:



国外技术和产业发展情况调查分析结果表明,国外 Tokuyama、Wacker、Hemlock 等公司用的太阳能级多晶硅生产线技术目前仍以西门子法为主,采用此方法生产的多晶硅约占多晶硅全球总产量的 85%。

### 1.1.2 硅烷热分解法<sup>[7]</sup>

硅烷是以四氯化硅氢化法、硅合金分解法、氢化

物还原法、硅的直接氢化法等方法制取,然后将制得的硅烷气提纯后在热分解炉中生产纯度较高的棒状多晶硅。目前,用此技术批量生产多晶硅的只有 MEMC Pasadena 公司。

### 1.1.3 流化床法<sup>[8]</sup>

流化床法是美国联合碳化物(UCC)公司早年研发的多晶硅制备工艺技术。该方法是以  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2$  和工业硅为原料,在高温高压流化床内生成  $\text{SiHCl}_3$ ,将  $\text{SiHCl}_3$  再进一步加氢反应生成  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,继而生成硅烷气。制得的硅烷气通入加有小颗粒硅粉的流化床反应炉内进行连续热分解反应,生成粒状多晶硅产品。

### 1.1.4 冶金法

冶金法最早是由日本川崎制铁公司于 1996 年起在日本新能源和产业技术开发组织(NEDO)的支持下开发的由工业硅生产太阳能级硅的方法。冶金法主要采用冶炼的方法对工业硅进行提纯,主要包括吹气精炼<sup>[9]</sup>、电子束熔炼<sup>[10]</sup>、定向凝固<sup>[11]</sup>、造渣提纯<sup>[12]</sup>、湿法精炼<sup>[13]</sup>、等离子束熔炼<sup>[14]</sup>、真空电子束提纯<sup>[15]</sup>等方法。通常采用几道工序相结合,经过几道工序后将金属硅中的杂质去掉,从而达到太阳能级多晶硅的要求。冶金法的主要工艺是:选择纯度较好的工业硅进行水平区熔单向凝固成硅锭,除去硅锭中金属杂质聚集的部分和外表部分后,进行

(上接第 20 页)

- [6] Annis D A, Jacobsen E N. Polymer-supported chiral Co(Salen) complexes; Synthetic applications and mechanistic investigations in the hydrolytic kinetic resolution of terminal epoxides [J]. J Am Chem Soc, 1999, 121: 4147 - 4154.
- [7] Gupta K C, Abdulkadir H K, Chand S. Synthesis of polymer anchored *N,N'*-bis(3-allyl salicylidene) *o*-phenylenediamine cobalt(II) Schiff base complex and its catalytic activity for decomposition of hydrogen peroxide [J]. J Mol Catal A: Chem, 2003, 202: 253 - 268.
- [8] Frunza L, Kosslish H, Landmesser H, et al. Host/guest interactions in nanoporous materials: I. The embedding of chiral Salen manganese(III) complex into mesoporous silicates [J]. J Mol Catal A: Chem, 1997, 123: 179 - 187.
- [9] Kureshy R I, Khan N H, Abdi S H R, et al. Immobilization of dicationic Mn(III) Salen in the interlayers of montmorillonite clay for enantioselective epoxidation of nonfunctionalized alkenes [J]. Catal Lett, 2003, 91: 207 - 210.
- [10] Gigante B, Corma A, Garcia H, et al. Assessment of the negative factors responsible for the decrease in the enantioselectivity for the ring opening of epoxides catalyzed by chiral supported Cr(III)-Salen complexes [J]. Catal Lett, 2000, 68: 113 - 119.
- [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: 4640 - 4649.

- [12] Dicos B M L, Geurts W A, Jacobs P A. Coordination of Cr(III) (Salen) on functionalised silica for asymmetric ring opening reactions of epoxides [J]. Catal Lett, 2004, 97: 125 - 129.
- [13] Yu K, Lou L L, Lai C, et al. Asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by Mn(III) Salen complex immobilized on MCM-48 [J]. Catal Commun, 2006, 7: 1057 - 1060.
- [14] Murphy E F, Schmid L, Bürgi T, et al. Nondestructive sol-gel immobilization of metal(Salen) catalysts in silica aerogels and xerogels [J]. Chem Mater, 2001, 13: 1296 - 1304.
- [15] De B B, Lohray B B, Sivaram S, et al. Synthesis of catalytically active polymer-bound transition metal complexes for selective epoxidation of olefins [J]. Macromolecules, 1994, 27: 1291 - 1296.
- [16] Holbach M, Weck M. Modular approach for the development of supported, monofunctionalized Salen catalysts [J]. J Org Chem, 2006, 71: 1825 - 1836.
- [17] Aerts S, Weyten H, Buekenhoudt A, et al. Recycling of the homogeneous Co-Jacobsen catalyst through solvent-resistant nanofiltration (SRNF) [J]. Chem Commun, 2004, 6: 710 - 711.
- [18] Tan R, Yin D H, Yu N Y, et al. Ionic liquid-functionalized Salen Mn(III) complexes as tunable separation catalysts for enantioselective epoxidation of styrene [J]. J Catal, 2008, 255: 287 - 295.
- [19] Laskin J, Wang P, Hadjar O. Soft-landing of Co(III) (Salen)<sup>+</sup> and Mn(III) (Salen)<sup>+</sup> on self-assembled monolayer surfaces [J]. J Phys Chem C, 2010, 114(12): 5305 - 5311. ■