

Efecto de la quiralidad del sustrato y del catalizador en la epoxidación diastereoselectiva de R-(+)-limoneno con complejos de salen de manganeso(III)

Effect of substrate and catalyst chirality on the diastereoselective epoxidation of R-(+)-limonene with manganese(III) salen complexes

Juliana Reyes, Jairo Antonio Cubillos, Aída Luz Villa, Consuelo Montes de Correa*

Grupo Catálisis Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Apartado Aéreo 1226, Medellín, Colombia

(Recibido el 30 de abril de 2008. Aceptado el 12 de marzo de 2009)

Resumen

Se estudió la epoxidación asimétrica de R-(+)-limoneno en presencia del catalizador de Jacobsen y su contraparte aquiral tanto en fase homogénea como heterogénea (inmovilizado en Al-MCM-41) y utilizando dimetildioxirano preparado *in situ* como agente oxidante. Se encontró que la actividad catalítica del catalizador quiral y aquiral fue muy similar, bien sea en fase homogénea o heterogénea. Este resultado sugiere que la formación preferencial del producto mayoritario (*cis*-(+)-1,2-óxido de limoneno), no depende únicamente del centro quiral del catalizador, sino que también participa el centro quiral del R-(+)-limoneno. Esto representa una clara ventaja desde el punto de vista económico, ya que un catalizador aquiral es mucho más barato que su contraparte quiral.

----- **Palabras clave:** R-(+)-limoneno, epóxidos enantiómericamente puros, síntesis asimétrica, complejos de salen de manganeso(III), catalizadores ópticamente activos, catalizador aquiral

Abstract

The asymmetric epoxidation of R-(+)-limonene in the presence of the Jacobsen's catalyst in its chiral and achiral either homogeneous or heterogeneous (immobilized on Al-MCM-41) forms was studied using *in situ* generated dimethyldioxirane as oxidizing agent. It was found that the catalytic

* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 4 + 219 66 07, fax: + 57 + 4 + 219 66 09, correo electrónico: jacubil@gmail.com (J. Cubillos).

activity of the chiral and achiral forms of the Jacobsen's catalyst was very similar either homogeneous or heterogeneous. This result suggests that the preferential formation of *cis*-(+)-1,2-limonene oxide depends not only on the catalyst chiral center, but also on the substrate chiral center. This represents a clear advantage from the economical point of view since the achiral catalyst is much less expensive than its chiral counterpart.

----- **Keywords:** R-(+)-limonene, enantiomerically pure epoxides, asymmetric synthesis, manganese (III) salen complexes, optically active catalysts, achiral catalyst

Introducción

Los epóxidos enantiómicamente puros derivados del R-(+)-limoneno, son intermedios claves para la preparación de fármacos, perfumes y saborizantes [1]. El método más común para la obtención de epóxidos enantiómicamente puros es la síntesis asimétrica asistida con catalizadores basados en complejos de salen de manganeso (III) ópticamente activos [2]. Sin embargo, estos materiales son muy costosos siendo deseable inmovilizarlos en un soporte heterogéneo con el fin de facilitar la separación y reutilización, además de la implementación de procesos continuos que sean económicamente viables [3]. Por otro lado, los complejos de salen de manganeso(III) quirales son catalizadores mucho más baratos que sus correspondientes catalizadores ópticamente activos (quirales), ya que en su preparación no involucran el uso de agentes enantiómicamente puros [4].

En una reacción asimétrica se requiere que al menos uno de los componentes del medio de reacción sea enantiómicamente puro. Aunque el R-(+)-limoneno es un compuesto enantiómicamente puro, su epoxidación asimétrica se ha estudiado solamente con catalizadores ópticamente activos, bien sea en fase homogénea o heterogénea [5, 6]. Los catalizadores más utilizados son los catalizadores tipo Jacobsen. Últimamente se han dedicado muchos esfuerzos al desarrollo de procesos de heterogeneización efectivos que faciliten la separación de los productos de reacción y la reutilización del catalizador [7]. En este sentido, Al-MCM-41 es muy utilizado como soporte

para la inmovilización de catalizadores tipo Jacobsen, ya que debido a su carácter iónico permite la fácil inmovilización de estos complejos por interacciones electrostáticas [8]. Por otro lado, la estabilidad del catalizador en el medio de reacción es otra cualidad importante que debe reunir un catalizador heterogéneo. Generalmente la estabilidad del catalizador depende de las condiciones de reacción, las cuales a su vez dependen de la naturaleza del agente oxidante [9]. El hipoclorito de sodio (NaOCl) y el ácido *meta*-cloroperbenzoico (*m*-CPBA) son los agentes de oxidación más utilizados, pero estos no permiten la reutilización del catalizador debido principalmente a la degradación oxidativa [8]. Recientemente, se reportó que el uso de dimetildioxirano (DMD) preparado *in situ* como agente oxidante aumentó la estabilidad del catalizador de Jacobsen en la epoxidación de olefinas proquirales [10]. En este trabajo se reporta la epoxidación diastereoselectiva de R-(+)-limoneno usando el catalizador de Jacobsen en su forma quiral y aquiral e inmovilizado en Al-MCM-41 por enlace iónico en presencia de dimetildioxirano (DMD) preparado *in situ* como agente oxidante. Se encontró que el centro quiral del sustrato juega un papel importante en la formación del diastereoisómero mayoritario.

Experimental

Síntesis del catalizador de Jacobsen quiral y aquiral

Los catalizadores de Jacobsen quiral y aquiral se prepararon en dos etapas siguiendo el procedimiento reportado por Jacobsen y col. [11]. En

la primera etapa, se obtuvo el ligando de salen quirral o aquiral por reacción entre 3,5-di-tert-butil-2-hidroxibenzaldehído y la correspondiente diamina. Para el caso del catalizador quirral, la amina utilizada fue (1R, 2R)-(+)-1,2-diaminociclohexano L-tartrato, mientras que para la preparación del catalizador aquiral se usó 1,2-diaminoetano. La segunda etapa consistió en la incorporación del metal utilizando acetato de manganeso ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) como fuente de manganeso y la neutralización posterior del complejo catiónico con cloruro de litio (LiCl). La estructura química de los catalizadores obtenidos se confirmó por FT-IR y TGA.

Procedimiento de inmovilización

Síntesis de Al-MCM-41

El material mesoporoso Al-MCM-41 se preparó siguiendo el método reportado por van Hooff [12]. En un recipiente de teflón provisto de agitación magnética se agregaron 12,24 g de agua y 42 g de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, 40% p/p). Luego se adicionaron lentamente 0,84 g de aluminato de sodio. La mezcla obtenida se agitó por una hora a temperatura ambiente. Posteriormente, se adicionó lentamente 30 g de bromuro de tetradeciltrimetilamonio (TDTMABr). Esta mezcla se agitó por 4 horas y luego se adicionaron 60,92 g de Ludox-HS gota a gota por una hora. La mezcla obtenida se agitó vigorosamente por 4 horas más. Posteriormente, el gel obtenido se introdujo en un autoclave revestido de teflón y se calentó a 110°C a presión autógena por 7 días manteniendo el pH en 10,5 por medio de una solución acuosa de ácido acético al 10% p/p. Finalmente el sólido se filtró, se lavó y se calcinó a 540 °C en flujo de argón por 6 h.

Síntesis de Mn-Al-MCM-41

Mn-Al-MCM-41 se preparó de acuerdo al procedimiento reportado por Piaggio *et al* [13]. En un recipiente se mezclaron 3 g de Al-MCM-41 calcinada con 100 mL de una solución acuosa de acetato de manganeso 0,2 M. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente por un día y el

sólido obtenido se recuperó por filtración. Este procedimiento se repitió 3 veces, después de lo cual el sólido obtenido se calcinó a 540°C en flujo de argón por 6 horas.

Tratamiento de los ligandos de salen con Mn-Al-MCM-41

Mn-Al-MCM-41 se secó al vacío a 60°C y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente en presencia de argón. Por otro lado, se preparó un solución de ligando de salen quirral en diclorometano (0,82 g de ligando de salen/20 mL de diclorometano). Esta solución se mezcló con Mn-Al-MCM-41 en presencia de argón. La mezcla obtenida se agitó magnéticamente y se calentó bajo reflujo (aproximadamente 78°C) por un día. Luego la atmósfera inerte se reemplazó por flujo de aire y se continuó la agitación por 6 horas más. La solución obtenida se dejó enfriar y el sólido se recuperó por filtración. Finalmente, se lavó el sólido repetidamente con acetona para luego realizar extracciones Soxhlet con diclorometano a 60°C y tolueno a 140°C hasta que el solvente no presentara coloración alguna. Esto con el fin de remover todo el material débilmente adsorbido al sólido. Por último el sólido obtenido se secó a 35°C. El catalizador quirral heterogéneo se denominó Jacobsen quirral-Al-MCM-41, mientras que el catalizador aquiral heterogéneo se denominó Jacobsen aquiral-Al-MCM-41. La figura 1 ilustra el proceso de inmovilización por enlace iónico [13].

Ensayos catalíticos

Para los ensayos catalíticos se usó 0,702 g de R-(+)-limoneno, 1 g de bicarbonato de sodio y 0,03 g catalizador homogéneo (0,047 mmol de catalizador quirral o 0,052 mmol de catalizador aquiral) o 0,1 g catalizador heterogéneo (0,008 mmol de catalizador quirral o 0,009 mmol de catalizador aquiral) se disolvieron en 30 mL de acetona (mezcla A). El pH de la mezcla obtenida se ajustó a un valor entre 8,0-8,5 usando NaHCO_3 (5 %p/p acuoso). Por otro lado, 1,23 g de Oxone[®] ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) se disolvieron en 25 mL de agua (mezcla B). Mientras que la mezcla A se agitaba, la mezcla B se adicionó lentamente man-

teniendo el pH en un rango de 8,0-8,5 usando una solución de NaHCO_3 (5 %p/p acuoso). Luego de la adición total de la mezcla B, la agitación se detuvo y en el caso del catalizador homogéneo, el sólido obtenido (sales inorgánicas) se separó de la fase líquida por centrifugación. La fase líquida se extrajo con diclorometano (30 mL), formándose una fase orgánica y otra acuosa. La fase acuosa se descartó y la fase orgánica se destiló al vacío (160 °C y 0,08 MPa) con el fin de separar el catalizador de los productos de reacción. En la reacción heterogénea, el catalizador se separó fácilmente por filtración. Tanto el catalizador como la fase líquida se conservaron para un uso posterior. El sólido se lavó con agua con el fin

de remover sales inorgánicas originadas a partir de Oxone® y la solución buffer. En ambos casos (reacción homogénea y heterogénea), la mezcla líquida libre de catalizador se concentró a presión reducida. Finalmente, se tomó una alícuota de esta solución y se analizó por cromatografía de gases (GC-FID) usando primero una columna capilar DB-1 para determinar conversión de R-(+)-limoneno y selectividad hacia el 1,2-(+)-óxido de limoneno y luego una columna capilar Lipodex-G para determinar el exceso diastereomérico (% ed) de *cis*-(+)-1,2-óxido de limoneno (diastereómero mayoritario) con respecto a *trans*-(+)-1,2-óxido de limoneno (diastereómero minoritario). La figura 2 muestra la reacción descrita previamente.

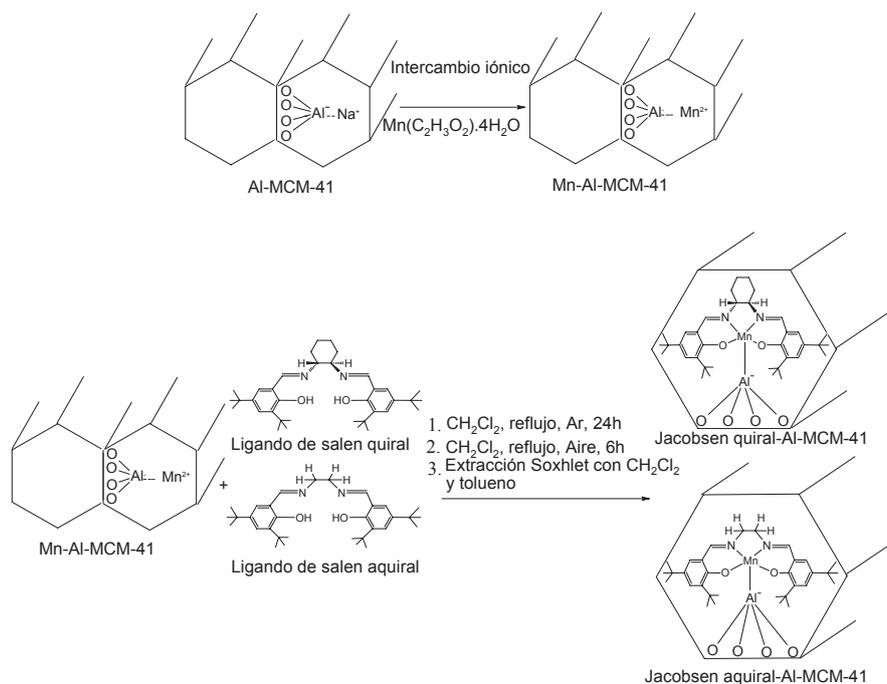


Figura 1 Inmovilización del catalizador homogéneo por enlace iónico en Al-MCM-41

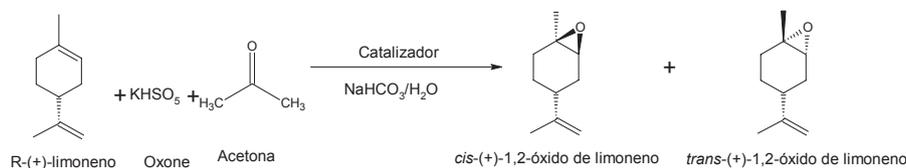


Figura 2 Epoxidación diastereoselectiva de R-(+)-limoneno con complejos de salen de manganeso quirales y aquirales con DMD generado *in situ* como agente oxidante

Resultados y discusión

Propiedades estructurales y texturales

Los patrones de difracción de rayos X para Al-MCM-41 mostraron un pico de mayor intensidad a $2\theta = 2,45$ y dos picos adicionales de menor intensidad a $2\theta = 4,27$ y $2\theta = 4,93$ (figura 3A), los cuales se atribuyen a la presencia de arreglos mesoporosos hexagonales [14]. Se observa que luego del intercambio iónico y la inmovilización del catalizador (figura 3B y 3C), las intensidades disminuyen significativamente, confirmando la incorporación del complejo de salen de Mn(III) dentro de los mesoporos de Al-MCM-41 [14].

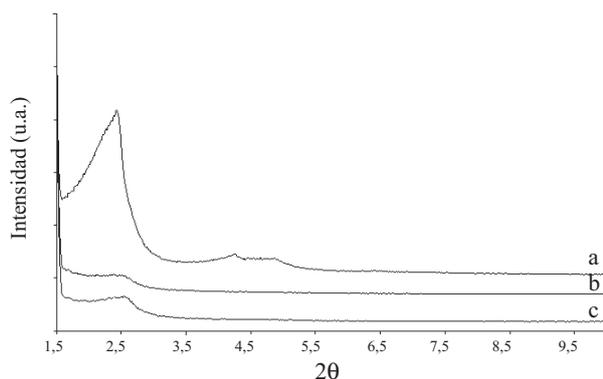


Figura 3 Espectros de difracción de rayos X (DRX) a) Al-MCM-41, b) Mn-Al-MCM-41, b) Jacobsen quiral-Al-MCM-41

La figura 4 y la tabla 1 presentan una comparación de las isothermas de adsorción y las propiedades texturales de Al-MCM-41, Mn-Al-MCM-41 y Jacobsen quiral-Al-MCM-41. En todos los casos, las isothermas presentaron la forma característica de materiales mesoporosos (isoterma tipo IV). Además, se puede ver que a lo largo del proceso de heterogeneización el área superficial BET y el volumen de poro total disminuyen (tabla 1). Estos resultados sugieren que el complejo de salen de Mn(III) se depositó principalmente dentro de los mesoporos del soporte [15].

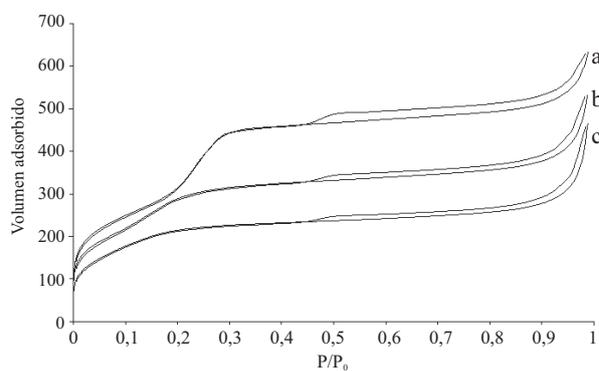


Figura 4 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 : a) Al-MCM-41, b) Mn-Al-MCM-41, c) Jacobsen quiral-Al-MCM-41

Tabla 1 Área superficial y volumen de poro por adsorción-desorción de nitrógeno

Material	Área superficial BET (m^2/g)	Volumen de poro BJH (cm^3/g)
Al-MCM-41	1.113	0,915
Mn-Al-MCM-41	999	0,336
Jacobsen quiral-Al-MCM-41	712	0,163

FTIR

El espectro FTIR del catalizador de Jacobsen quiral-Al-MCM-41 (figura 5D) reveló la presencia de bandas atribuidas a las estructuras orgánicas características de los complejos de salen

de manganeso (III) (figura 5A) [3]. Sin embargo, estas bandas son débiles y no son suficientes para dilucidar la estructura química del complejo inmovilizado, pero se puede distinguir la banda típica de los complejos de salen de manganeso a 1.540 cm^{-1} . Esta señal está ausente en

el espectro FTIR de Al-MCM-41 (figura 5B) y Mn-Al-MCM-41 (figura 5C).

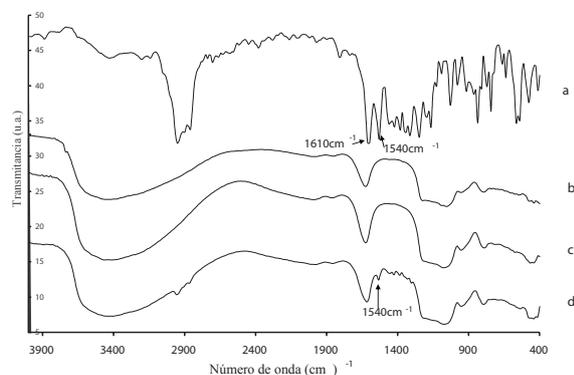


Figura 5 Espectros FTIR. a) Jacobsen quiral, b) Al-MCM-41, c) Mn-Al-MCM-41, d) Jacobsen quiral-Al-MCM-41

Concentración de los catalizadores en Al-MCM-41

La concentración del catalizador de Jacobsen quiral en Al-MCM-41 se determinó usando análisis

químico de manganeso por absorción atómica y análisis termogravimétrico (TGA). No se detectó manganeso ni ligando de salen en la estructura de Al-MCM-41. Luego del intercambio iónico el contenido de manganeso en Mn-Al-MCM-41 fue 0,548% p/p. Luego de la incorporación del ligando de salen se redujo un poco la cantidad de manganeso a 0,446% p/p en el catalizador Jacobsen quiral-Al-MCM-41. Mediante TGA se encontró que la carga de ligando de salen en Jacobsen quiral-Al-MCM-41 fue de 9,105% p/p. Como se puede observar, el catalizador de Jacobsen quiral-Al-MCM-41 se obtuvo con un exceso de ligando de salen (Mn/salen = 0,488 mmol/mmol), el cual es casi similar al utilizado en el procedimiento de inmovilización (Mn/salen = 0,5 mmol/mmol). Por tanto, la concentración del catalizador de Jacobsen se estima a partir del reactivo límite, el cual es Mn. Como la relación molar entre el ligando de salen y Mn es 1:1 en el catalizador de Jacobsen, la concentración de este en el catalizador heterogéneo es aproximadamente 5% p/p. De igual manera se estimó la concentración del catalizador aquiral.

Tabla 2 Concentración de catalizador

Material	Carga Mn (%p/p) ^a	Carga ligando de salen (%p/p) ^b	Mn/salen (mmol/mmol)	Carga catalizador (%p/p)
Al-MCM-41	0	0	---	0
Mn-Al-MCM-41	0,548	0	---	0
Jacobsen quiral-Al-MCM-41	0,446	9,105	0,448	5

^a Determinado por absorción atómica

^b Determinado por análisis termogravimétrico

Epoxidación diastereoselectiva de R-(+)-limoneno

La oxidación de R-(+)-limoneno puede conducir a una variedad de productos tales como (*cis/trans*) 1,2-óxido de limoneno, (*cis/trans*) 8,9-óxido de limoneno, carveol y carvona [16]. Sin embargo, bajo las condiciones de reacción usadas en este trabajo, se encontró que los principales productos de reacción fueron el (*cis/trans*)

1,2-óxido de limoneno y el correspondiente glicol. Se usó una muestra comercial de (*cis/trans*) 1,2-óxido de limoneno para identificar los diastereoisómeros *cis* y *trans*. Se encontró que la muestra tenía un 10% de exceso diastereomérico hacia el *trans*-(+)-1,2 óxido de limoneno usando una columna cromatográfica Lipodex G. En contraste con las muestras de reacción, se encontró que el producto mayoritario fue *cis*-(+)-1,2 óxido de limoneno.

La tabla 3 muestra los resultados obtenidos en tres experimentos de control. Como se observa en la tabla 3, en ausencia de catalizador se obtuvo una conversión moderada (53%), una selectividad baja hacia el (*cis/trans*) 1,2-óxido de limoneno (34%) y un bajo exceso diastereomérico (23%). Con Al-MCM-41 se observa un marcado aumento en la selectividad (61%), igualmente con Mn-Al-MCM-41 (70%). Estos resultados indican que el soporte y los átomos de manganeso soportados en el soporte tienen un efecto positivo en la estabilidad del

(*cis/trans*) 1,2-óxido de limoneno. Lo anterior se puede explicar por el hecho de que el pH inicial de la reacción se incrementa con la presencia de estos sólidos desde 7,0 hasta 8,0. Por tanto, la velocidad de reacción de la apertura del anillo epoxídico se pudo reducir en comparación con la reacción de transferencia de oxígeno. Sólo se obtuvo un pequeño incremento en la conversión en presencia de Mn-Al-MCM-41. Por otro lado, ni Al-MCM-41 ni Mn-Al-MCM-41 producen un efecto considerable en el exceso diastereomérico.

Tabla 3 Reacciones de control

<i>Material</i>	<i>Conversión (%)</i>	<i>Selectividad a 1,2-óxido de limoneno (%)</i>	<i>Exceso diastereomérico (%ed)</i>
Ninguno	53	34	23
Al-MCM-41	55	61	24
Mn-Al-MCM-41	74	70	29

^a Condiciones de reacción: R-(+)-limoneno = 5 mmol; KHSO₅ = 4 mmol; material = 0,1 g; NaHCO₃ = 1 g; acetona = 30mL; tiempo de reacción = 35 min; temperatura = 25°C

La tabla 4 muestra los resultados obtenidos con los catalizadores homogéneos (quiral y aquiral), sus correspondientes catalizadores heterogéneos, así como dos reutilizaciones del catalizador heterogéneo. Se puede observar que en presencia de los catalizadores homogéneos, se obtiene un notable aumento en la selectividad y en el exceso diastereomérico si se compara con la reacción no catalizada. Adicionalmente, se obtuvieron productividades catalíticas similares (TON) con ambos catalizadores homogéneos. Particularmente, la similitud de los valores de exceso diastereomérico puede estar asociada con la participación conjunta tanto del centro quiral del sustrato como del centro quiral del catalizador. En otras palabras, no sólo el centro quiral del catalizador, sino el centro quiral del sustrato participa en la formación preferencial del *cis*-(+)-1,2 óxido de limoneno. En el caso de los catalizadores heterogéneos, se alcanzó la mayor conversión. Sin embargo, estos materiales condujeron a una disminución en la selectividad y el exceso diastereomérico con

respecto a la reacción en fase homogénea. A pesar de esto, los catalizadores heterogéneos mostraron un TON mayor puesto que se utilizó una cantidad menor del complejo de salen de manganeso en los catalizadores heterogéneos (en 0,1 g de catalizador heterogéneo hay 0,005 g de catalizador homogéneo). El incremento del TON podría estar asociado con la dispersión del catalizador en la superficie del soporte, previniendo de este modo las rutas de desactivación del catalizador por oligomerización [17].

Finalmente, se revisó el aspecto de la estabilidad del catalizador. La figura 6 muestra el espectro FT-IR del catalizador quiral antes de reacción y el utilizado dos veces en fase homogénea (el catalizador se separó por destilación al vacío a 160 °C). En el espectro del catalizador usado dos veces, claramente se observa una leve disminución de las principales bandas asociadas con el catalizador de Jacobsen, lo cual indica que el catalizador es resistente a las condiciones de reacción. Por

tanto, parece ser que la reducción de actividad catalítica obtenida con los catalizadores heterogéneos no se debe a la degradación oxidativa del

catalizador sino a su lixiviación ya que la mezcla de reacción quedó coloreada después de separar el catalizador heterogéneo.

Tabla 4 Resultados de los ensayos catalíticos

<i>Material</i>	<i>Conversión (%)</i>	<i>Selectividad a 1,2-óxido de limoneno (%)</i>	<i>Exceso diastereomérico (%ed)</i>	<i>TON</i>
Jacobsen quiral	55	100	56	46
Jacobsen aquiral	53	100	50	38
Jacobsen quiral-Al-MCM-41	100	68	35	288
Jacobsen aquiral-Al-MCM-41	81	81	36	260
Jacobsen quiral-Al-MCM-41 ^c	60	49	25	117
Jacobsen aquiral-Al-MCM-41 ^c	70	62	24	151
Jacobsen quiral-Al-MCM-41 ^d	60	58	22	134
Jacobsen aquiral-Al-MCM-41 ^d	71	64	22	160

^aCondiciones de reacción: R-(+)-limoneno = 5 mmol; KHSO₅ = 4 mmol; Catalizador homogéneo = 0,03 g; Catalizador heterogéneo = 0,1 g (5% p/p); NaHCO₃ = 1 g; solvente-acetona = 30 mL; tiempo de reacción = 35 minutos; temperatura de reacción = 25°C. ^bproductividad catalítica = mmol *cis*(+)-1,2-epóxido de limoneno / mmol catalizador. ^cprimera reutilización. ^dSegunda reutilización.

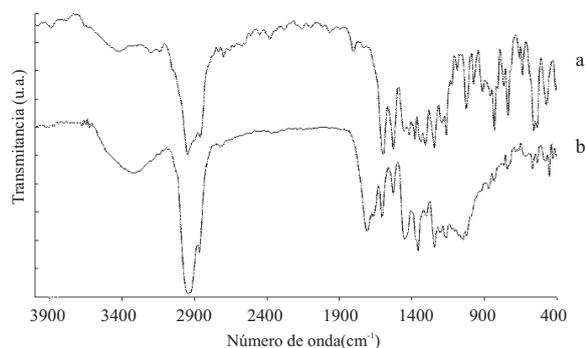


Figura 6 Espectro FT-IR. a) Catalizador fresco, b) Catalizador reutilizado dos veces

Conclusiones

Los catalizadores de Jacobsen quiral o aquiral en su forma homogénea o inmovilizados en Al-MCM-41 mostraron un actividad catalítica similar en la epoxidación diastereoselectiva de R-(+)-limoneno usando DMD preparado *in situ* como agente oxidante. En particular, la similitud entre los valores

de los excesos diastereoméricos obtenidos en cada fase, sugieren que el centro quiral del R-(+)-limoneno toma parte en la formación preferencial del *cis*-(+)-1,2-óxido de limoneno. La inmovilización del catalizador en la superficie del soporte favorece la estabilidad de las especies activas oxo(V)-manganeso hacia la oligomerización, lo que conduce a una mejor productividad catalítica (TON) con el catalizador heterogéneo. No obstante se presentó lixiviación del catalizador.

Agradecimientos

Los autores expresamos nuestros más sinceros agradecimientos a la unión temporal CENIVAM por la financiación de este trabajo.

Referencias

1. D. Wang, M. Wang, R. Zhang, X. Wang, A. Gao, J. Ma, L. Sun. "Asymmetric epoxidation of styrene and chromenes catalysed by dimeric chiral (pyrrolidine salen)Mn(III) complexes". *Appl. Catal. A. General*. Vol. 315. 2006. pp. 120-127.

2. J. F. Larrow, E. N. Jacobsen. "Asymmetric processes catalyzed by chiral (salen)metal complexes" *Topics Organomet. Chem.* Vol. 6. 2004. pp. 123-152.
3. R. I. Kureshy, I. Ahmad, N. H. Khan, S. H. R. Abdi, K. Pathak, R. V. Jasra. "Chiral Mn(III) salen complexes covalently bonded on modified MCM-41 and SBA-15 as efficient catalysts for enantioselective epoxidation of nonfunctionalized alkenes". *J. Catal.* Vol. 238. 2006. pp. 134-141.
4. H. Carner, E. Groner, L. Levy, I. Agrinat. "Trends in the development of chiral drugs". *Drug Discovery Today.* Vol. 9. 2004. pp. 105-110.
5. C. Schuster, W. F. Hölderich. "Modification of faujasites to generate novel host for *ship-in-a-bottle* complexes". *Catal. Today.* Vol. 60. 2000. pp. 193-207.
6. S. Bhattacharjee, J. Anderson. "Synthesis and characterization of novel chiral sulfonato-salen-manganese(III) complex in a zinc-aluminium LDH host". *Chem. Commun.* Vol. 5. 2004. pp. 554-555.
7. Q. H. Xia, H. Q. Ge, C. P. Ye, Z. M. Liu, K. X. Su. "Advances in homogeneous and heterogeneous catalytic asymmetric epoxidation". *Chem. Rev.* Vol. 105. 2005. pp. 1603-1662.
8. P. McMorn, G. J. Hutching. "Heterogeneous enantioselective catalysts: strategies for the immobilization of homogeneous catalysts". *Chem. Soc. Rev.* Vol. 33. 2004. pp. 108-122.
9. C. Baleizão, H. García. "Chiral salen complexes : An overview to Recoverable and Reusable homogeneous and heterogeneous catalysts". *Chem. Rev.* Vol. 106. 2006. pp. 3987-4043.
10. J. A. Cubillos, W. F. Hölderich. "Jacobsen's catalyst anchored on Al-MCM-41 and NH₂ group modified Si-MCM-41 as heterogeneous enantioselective epoxidation catalyst using in situ generated dimethyldioxirane as oxidant". *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia.* Vol. 41. 2007. pp. 31-47.
11. J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, Y. Gao, Y. Hong, X. Nie, C. M. Zeep. "A practical method for the large-scale preparation of [N,N'-Bis(3,5-di-tertbutylsalicydene)-1,2-cyclohexanediaminato(2-)]manganese(III)chloride, a highly enantioselective epoxidation catalyst". *J. Org. Chem.* Vol. 59. 1994. pp. 1939-1942.
12. M. Busio, J. Jänchen, J. H. C. van Hooff. "Aluminium incorporation in MCM-41 mesoporous molecular sieves". *Microporous Mater.* Vol. 5. 1995. pp. 211-218.
13. P. Piaggio, C. Langham, P. McMorn, D. Bethell, P. C. Bulman-Page, F. E. Hancock, C. Sly, G. J. Hutchings. "Catalytic asymmetric epoxidation of stilbene using a chiral salen complex immobilized in Mn-exchanged Al-MCM-41". *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 2000. pp. 143-148.
14. B. De Clercq, F. Lefebvre, F. Verpoort. "Immobilization of multifunctional Schiff base containing ruthenium complexes on MCM-41". *Appl. Catal. A. General.* Vol. 247. pp. 345-364.
15. V. D. Chaube, S. Shylesh, A. P. Singh. "Synthesis, characterization and catalytic activity of Mn(III)- and Co(II)-salen complexes immobilized mesoporous alumina". *J. Mol. Catal. A: Chem.* Vol. 241. 2005. pp. 79-87.
16. L. Saikia, D. Srinivas, P. Ratnasamy. "Chemo-, regio- and stereo-selective aerial oxidation of limonene to the endo-1,2-epoxide over Mn(salen)-sulfonated SBA-15". *Appl. Catal. A. General.* Vol. 309. 2006. pp. 144-154.
17. B. Pugin, "Immobilized catalysts for enantioselective hydrogenation: The effect of site-isolation". *J. Mol. Catal. A: Chem.* Vol. 107. 1996. pp. 273-279.