

钒席夫碱官能化 PMOs 的制备及在 环己烷氧化中的点击催化作用

史秀锋¹, 胡晓虹¹, 范彬彬², 李瑞丰^{1*}

(1. 太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学 精细化工研究所, 山西 太原 030024)

摘要: 以周期性介孔有机硅 (periodic mesoporous organosilicas, PMOs) 中的有机桥联基团亚苯基为反应位对其进行氯甲基化反应, 得到氯甲基官能化的 PMOs-CH₂Cl, 然后再通过-CH₂Cl 和 V-Saldien 配合物中的-NH-进行反应得到钒席夫碱配合物官能化的杂化材料 V-PMOs 催化剂. 采用 XRD、N₂ 吸附、FTIR、UV-vis、ICP 和催化反应等手段对所制杂化材料的物化和催化性能进行了较为详细的研究, 结果表明采用该法可将钒席夫碱配合物成功键联到 PMOs 上, 且所制杂化材料同采用类似方法制备的 V-SBA-15 催化材料相对比, 在无溶剂以叔丁基过氧化氢为引发剂, 氧气为氧化剂的环己烷氧化反应中表现出定向转化为环己酮和环己醇的总选择性, 具有点击反应的特性.

关键词: PMOs; 氯甲基化; 钒席夫碱; 环己烷氧化

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

PMOs 是以有机基团桥联的硅氧烷为硅源 (或部分硅源) 所制备的一类新型的有机-无机杂化材料^[1]. 该材料不仅具有传统硅基介孔材料所具有的高比表面和高度有序的孔结构, 而且有序纳米孔结构孔壁上有有机桥联基团的引入还可调变所制介孔材料的物理和化学性能^[2]. PMOs 材料的问世为新型光学、电子、陶瓷等功能材料的研制开辟了广阔的前景. 迄今为止, 多种有机基团, 例如: 亚甲基^[3]、乙烯^[4]、亚苯基^[5]、噻吩^[6]等基团桥联进 PMOs 的孔道中. 然而大部分均为化学惰性有机基团, 本身不提供活性位. 为此, 在 PMOs 中常常通过合成时原位共聚或嫁接方法将具有催化活性的杂原子或有机官能团引入 PMOs 的孔壁或孔道中. 除此之外, PMOs 骨架中的有机基团的存在也为了 PMOs 中引入官能团提供了新的契机. Kapoor 等^[7] 利用 Ph-PMOs 中亚苯基, 通过硝化和还原等步骤制备了含-NH₂ 的催化材料. Nakajima 等^[8] 以 Viny-PMOs 中的亚乙烯基桥联基团为反应位, 通过 Diels-Alder 反应, 制备了苯磺酸官能化的催化材料. 我们在前期的研究工作中, 以 Ph-PMOs 中的亚苯基为反应位对其进行氯甲基化反应, 得到氯甲基官能化的

CH₂Cl-Ph-PMOs, 经哌嗪胺化并与 RuSalen 之间通过轴向配位的形式制备了 RuSalen 官能化 PMOs. 所制备的材料在环己烯氧化中表现出良好的活性、选择性和稳定性. 在原有工作基础上, 我们选用 V-Saldien 为客体, 通过 Saldien 配体中所具有-NH-可与-CH₂Cl 进行化学反应这一特性, 将钒席夫碱配合物通过共价键键联于 PMOs 上. 为进一步揭示所制材料的催化特点, 将 (EtO)₃Si(CH₂)₃Cl 嫁接在硅基 SBA-15 上, 再通过嫁接硅烷与 Saldien 配体间的化学反应制备负载 V-Saldien 的 V-SBA-15 催化材料. 采用 XRD、N₂ 吸附、FTIR、UV-vis、ICP 和催化反应等手段对所制杂化材料的物理化学性能进行了详细的表征. 环己烷氧化反应^[9-11] 是一个重要的商业反应, 其产物环己醇和环己酮是生产尼龙-6 和尼龙-66 聚合物的重要原材料. 我们以环己烷氧化这一重要反应为探针反应, 对所合成的 V-PMOs 和 V-SBA-15 催化性能进行了考察, 旨在通过以上的研究为基于 PMOs 材料的应用和性能改进方面提供有价值的信息, 为新型功能化复合材料和优良催化剂的制备提供理论依据和实验基础.

收稿日期: 2015-03-05; **修回日期:** 2015-03-30.

基金项目: 国家自然科学基金 (NO. 20971095) 和山西省回国留学人员科研资助项目 (NO. 2013-047).

作者简介: 史秀锋 (1979-), 女, 博士, 讲师.

* 通讯联系人, E-mail: fanbinbin@tyut.edu.cn, rfli@tyut.edu.cn.

1 实验部分

1.1 PMOs 的合成

参照文献[12-16]，采用水热合成方法，将正硅酸乙酯 (TEOS) 和双三乙氧基硅基苯 (BTEB) 按照不同的摩尔比混合 (见表 1)，制备亚苯基桥联基

团含量不同的 PMOs，具体步骤见文献[2]。

1.2 Saldien 的合成

根据文献报道方法^[17] 制备 Saldien. 将 2 mmol 水杨醛溶于 5 mL 乙醇中搅拌，然后加入 1 mmol DETA 的乙醇溶液 5 mL，氩气下回流 2 h，冷却后旋转蒸发，制得黄色晶体，记为 Saldien.

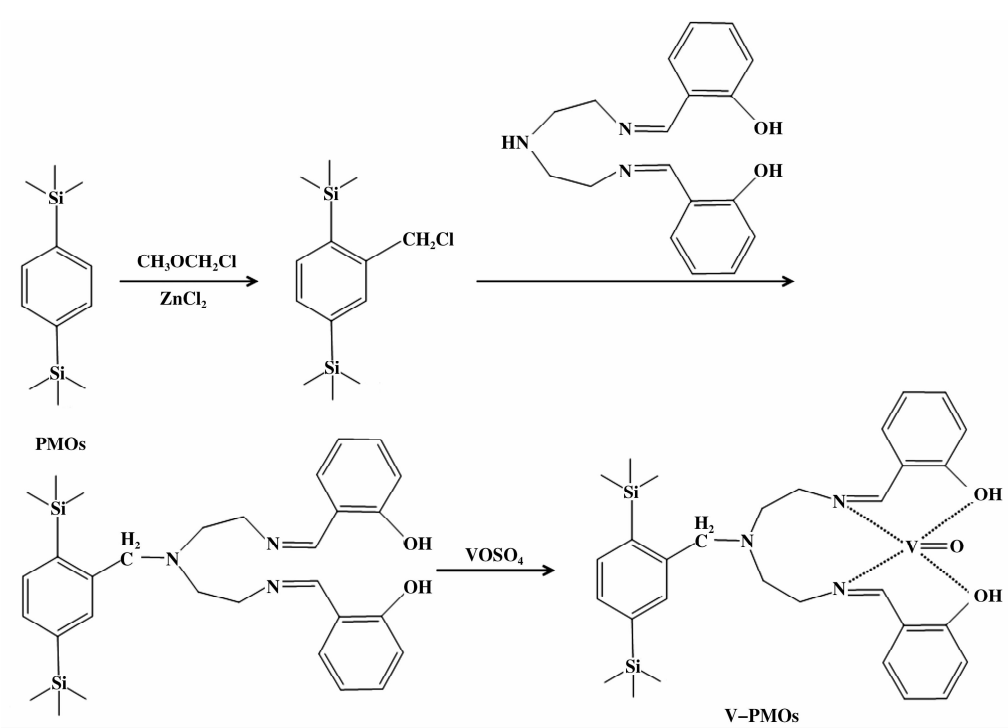
表 1 合成不同 PMOs 样品的原料摩尔配比
Table 1 Raw materials molar compositions of PMOs samples

Sample	TEOS	BTEB	P123	HCl	H ₂ O
PMOs(4 : 1)	0.80	0.2	0.017	12	600
PMOs(3 : 2)	0.30	0.2	0.017	12	600
PMOs(2 : 3)	0.13	0.2	0.017	12	600
PMOs(1 : 4)	0.05	0.2	0.017	12	600
PMOs(BTEB)	0	0.2	0.017	12	600

1.3 V-PMOs 的合成

参照文献[18]方法制备 PMOs-CH₂Cl. 将 1 g PMOs-CH₂Cl(120 ℃活化)与 1.2 mmol Saldien 溶于 30 mL 乙醇中，氩气保护下回流 24 h；所得浑浊液用乙醇溶液进行索氏抽提 12 h，然后进行真空干燥

得黄色固体，记为：PMOs-CH₂-Saldien. 将 2.4 mmol VOSO₄ 溶于去离子水中，加入 1 g PMOs-CH₂-Saldien 后回流 12 h；溶液由黄色变为淡绿色，所得固体用乙醇溶液进行抽提 12 h，真空干燥后所得样品记为：V-PMOs. 合成路线如图示 1 所示.



图示 1 V-PMOs 的合成路线
Scheme 1 Synthetic route to V-PMOs

1.4 V-SBA-15 催化剂的合成

将 1.2 mmol Saldien 配体溶于 20 mL 无水乙醇中, 氩气下回流, 加入 1.2 mmol 3-氯丙基三乙氧基硅烷(CPTE)回流 2 h, 冷却后蒸出乙醇, 得到 CPTE 官能化的 Saldien, 记为 CP-Saldien. 将所制备的 CP-Saldien 溶解于 30 mL 的无水甲苯中, 氩气保护下加入 1 g SBA-15^[18-19] (120 °C 活化), 搅拌回流 24 h. 冷却, 过滤, 用乙醇溶液抽提 12 h, 真空干燥所得样品记为: SBA-15-Saldien. 将 2.4 mmol VOSO₄ 溶于蒸馏水中, 加入 1 g SBA-15-Saldien 回流 12 h; 溶液由黄色变为淡绿色, 用乙醇溶液抽提 12 h, 真空干燥得固体催化剂, 记为: V-SBA-15.

1.5 样品表征

X 射线衍射 (XRD) 测试采用日本 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪, Cu-K α 靶, Ni 滤波, 管电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描范围 0.6 °~7 °, 扫描速度 2 °·min⁻¹. 傅立叶红外光谱 (FT-IR) 测试在 SHIMADZU FT-IR-Affinity-1 红外光谱仪上进行, KBr 压片, 以空气为背景进行测试, 扫描范围 400 ~ 5 000 cm⁻¹. 低温 N₂ 吸附/脱附测试采用美国 NOVA1200 型比表面积和孔径测试仪, 测试前样品经 100 °C 真空活化 3 h. 孔径计算采用脱附曲线 BJH 方法. UV-vis 测试在 Varian Australia Pty Ltd 公

司 Cary-300 型紫外-可见光谱仪上进行. 样品元素分析 (ICP) 采用美国热电公司 IRIS intrepid II 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪进行测试.

1.6 催化剂评价

环己烷催化氧化反应在带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中进行, 考察反应温度、反应时间等因素对催化剂活性的影响. 以氯苯为内标, 反应后的混合物经离心后, 上清液体用 GC-7890 F 气相色谱仪进行分析. 检测条件为: 检测室和汽化室温度均为 250 °C, 柱温 130 °C.

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 表征

图 1 (a) 为 PMOs, PMOs-CH₂-Saldien 和 V-PMOs 的 XRD 衍射图. PMOs 在 2 θ =0.6°附近显示出非常强的 PMOs (100) 特征衍射峰, 表明所合成样品具有典型的六方排列孔道结构. 虽然经氯甲基化和键联席夫碱 V-Saldien 后, 衍射峰强度有所下降, 但是介孔结构仍保持完好. 图 1 (b) 为 SBA-15, SBA-15-Saldien 和 V-SBA-15 的 XRD 衍射图. 从图中可以看出, 嫁接席夫碱配体后, 尽管所有的峰强度都明显下降, 但仍保持完整的介孔结构^[20-21].

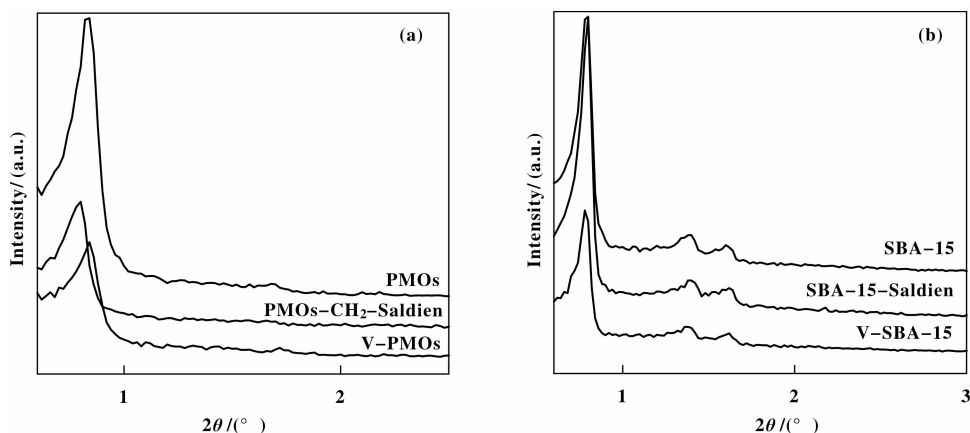


图 1 不同样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the different samples

2.2 样品的 FT-IR 表征

图 2 是 PMOs 和 PMOs-CH₂Cl 的红外光谱图, 其中 PMOs 在 660 cm⁻¹ 和 1 380 cm⁻¹ 附近较弱的吸收峰分别归属于苯环的 C—H 弯曲振动和 C—C 振动, 1 154 cm⁻¹ 处为 Si—C 的振动峰, 1 082 cm⁻¹ 处为

Si—O 的振动峰, 810 cm⁻¹ 和 780 cm⁻¹ 处的峰归属为 Si—O—Si 的伸缩振动峰^[22-23]. 经氯甲基化处理后 PMOs 在 600 ~ 750 cm⁻¹ 出现的小包峰归属为 PMOs-CH₂Cl 的 C—Cl 振动^[18], 但是其与苯环的 C—H 振动重合, 不很明显. PMOs-CH₂Cl 的成功制

备可由下列实验现象得到进一步佐证. Saldien 可与 PMOs-CH₂Cl 上的 CH₂Cl 进行反应, 从而锚定于 PMOs 上, 经乙醇充分抽提后所得样品为黄色固体, 而将 Saldien 与未经氯甲基化的 PMOs 在相同的条件下处理, 所得黄色固体经抽提变为白色, 表明 Saldien 配体不能有效固载于 PMOs 上.

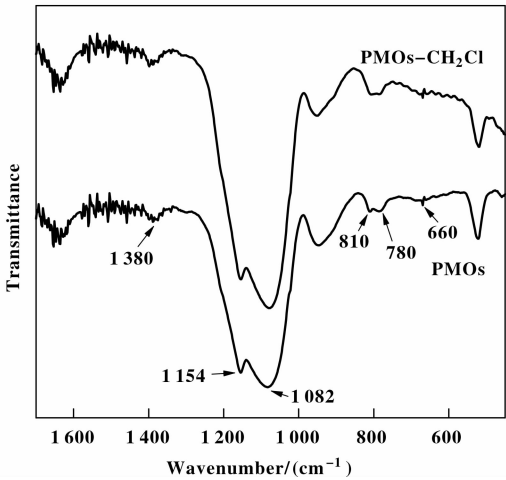


图2 PMO 与 PMO-CH₂Cl 催化剂的 FT-IR 图
Fig.2 FT-IR spectra of PMO and PMO-CH₂Cl

2.3 样品的 UV-vis 表征

图3为 PMOs 和 V-PMOs 及 SBA-15 和 V-SBA-15 的 UV-vis 谱图. 因 PMOs 中 BTEB 是带有苯环的硅烷, 所以在 225 和 270 nm 左右的特征吸收峰应归属为桥联苯环的电子跃迁; 又因 V-PMOs 中席夫碱配合物含有芳香环, 其电子 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的峰与桥联苯环的吸收峰重叠. 330 nm 左右的吸收峰由配体席夫碱的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁及 V 与配体间电子跃迁引起. 420 nm 左右特征吸收峰归属于 V-Saldien 活性中心的 d-d 电子跃迁, 由此证明了 V 与配体的络合^[17]. 在 V-SBA-15 的 UV-vis 图中, 215 和 260 nm 附近宽而弱的吸收带归属为席夫碱配合物中芳香环电子的 $\pi-\pi^*$ 跃迁; 而 330 nm 附近的特征吸收峰为配体间电子的 $\pi-\pi^*$ 跃迁及 V 与配体间的电子跃迁, 但金属与配体间的 d-d 跃迁不很明显. 从元素分析可知金属配合物已成功嫁接到载体上(见表2), 并由其含量可知, 制备时 TEOS 和 BTEB 不同的摩尔比对 PMOs 负载钒的量影响较大. 我们原有的工作中, ¹³C CP/MAS NMR 光谱也充分证明了金属配合物已成功嫁接到载体上^[18].

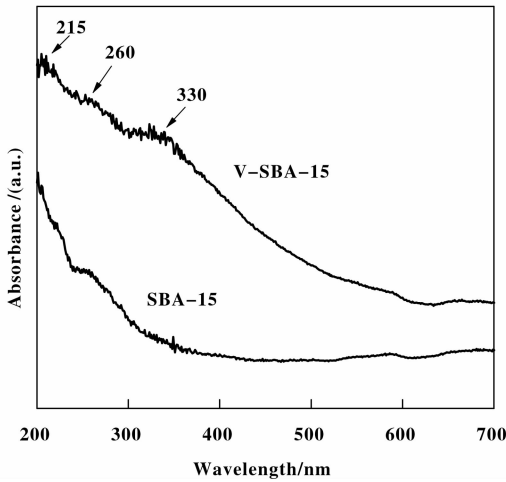
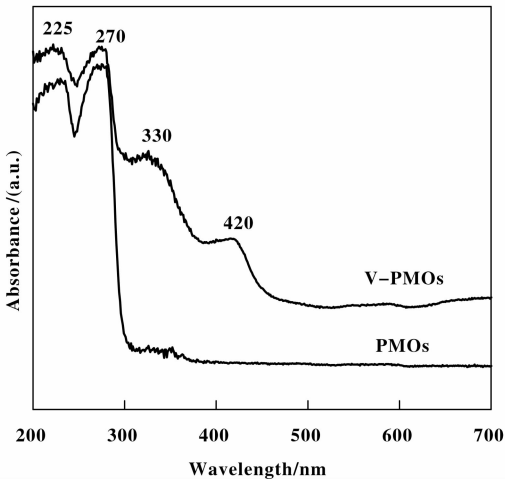


图3 V-PMOs 和 V-SBA-15 催化剂的 UV-vis 图
Fig.3 UV-vis spectra of V-PMOs and V-SBA-15

2.4 样品的氮气吸附-脱附表征

图4是 PMOs、V-PMOs、SBA-15 和 V-SBA-15 的氮气吸附-脱附等温线图. 从图中可以看出, PMOs 和 SBA-15 都具有典型的介孔结构特性, 呈现 IV 型吸附等温线, 并出现了 H1 型滞后环; 在相对压力 0.4 ~ 0.8 之间, N₂ 吸附曲线迅速上升, 表明孔分布较窄. 但是由于苯环桥联基团的加入, PMOs

介孔结构的长程有序度有所下降, 故滞后环有所变宽^[24]. 与纯载体相比, 经氯甲基化并键联金属配合物后载体仍保持着介孔分子筛典型 IV 型吸附等温线和介孔的孔径分布, 这说明介孔分子筛在键联席夫碱 Saldien 和金属后结构基本没有遭到破坏, 数据详见表2.

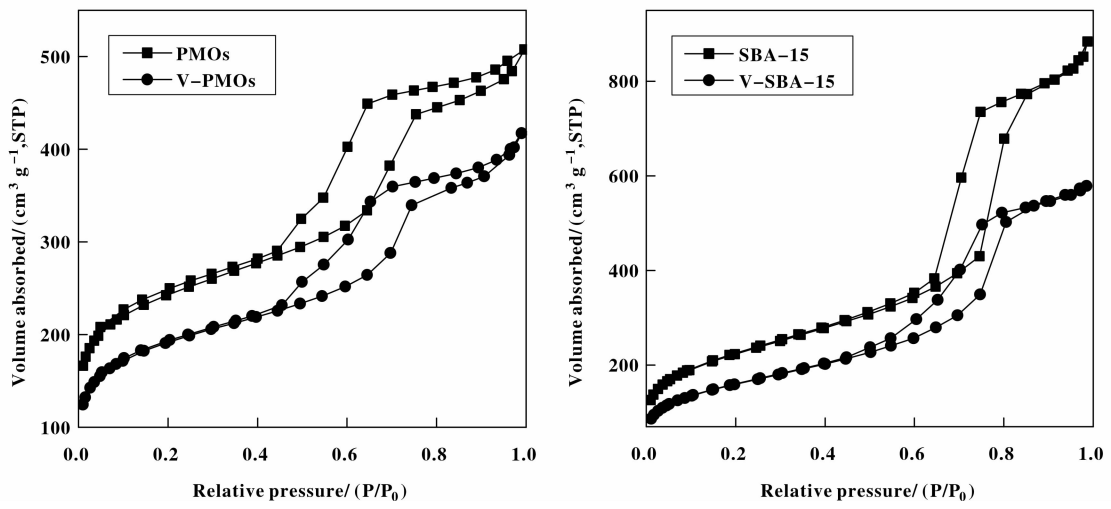


图 4 V-PMOs 催化剂及 V-SBA-15 催化剂的氮吸附-脱附等温线图
Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms profiles of all catalysts

表 2 介孔材料和催化剂的结构参数
Table 2 Textural properties of all catalysts

Samples	BET/(m ² · g ⁻¹)	Pore volume/(mL · g ⁻¹)	Pore diameter/nm	V ^a /%
PMOs(4 : 1)	826	0.53	3.84	—
V-PMOs(4 : 1)	556	0.38	3.81	1.03
PMOs(3 : 2)	827	0.55	4.89	—
V-PMOs(3 : 2)	692	0.46	3.84	1.43
PMOs(2 : 3)	826	0.77	4.32	—
V-PMOs(2 : 3)	605	0.53	3.86	1.21
PMOs(1 : 4)	666	0.50	3.42	—
V-PMOs(1 : 4)	536	0.24	3.40	1.10
PMOs(BTEB)	672	0.49	3.44	—
V-PMOs(BTEB)	671	0.37	3.42	0.95
SBA-15	775	1.27	6.57	—
V-SBA-15	568	0.83	6.21	0.75

a. the mass of V in 1g samples.

2.5 样品在环己烷氧化反应中催化性能

2.5.1 不同催化剂的催化性能 分别以各种 V-PMOs、V-SBA-15 和 V-Saldien 为催化剂，叔丁基过氧化氢(TBHP)为引发剂，氧气为氧化剂，在 80 ℃ 条件下反应 4 h，考察了各催化剂在环己烷氧化反应中的催化性能. 从表 3 可以看出，V-PMOs 为催化剂，环己烷的转化率随着 PMOs 中 TEOS 与 BTEB 摩尔比的增大而增大，当摩尔比为 3 : 2 时，所制备

的催化剂催化环己烷的转化率最高，达到 10.3%；继续增大 TEOS 与 BTEB 的摩尔比，催化剂催化环己烷的转化率下降到 7.3%. 由此可见，PMOs 中 BTEB 的量对反应起到一定影响. 这是因为各 PMOs 中不同的苯环数量，对载体有序度和金属负载量有影响. 在 V-SBA-15 催化剂作用下，环己烷的转化率为 8.9%. V-Saldien 为催化剂时，环己烷的转化率均为 10.9%，说明 V 为环己烷氧化反应的催化

表 3 不同催化剂的催化性能
Table 3 Catalytic performance of different catalysts

Entry	Catalyst	Conv. /%	Selectivity/%		TON ^a
			cyclohexanone	cyclohexanol	
1	V-PMOs(BTEB)	7.5	44.0	56.0	74.7
2	V-PMOs(1 : 4)	7.3	46.6	53.4	62.8
3	V-PMOs(2 : 3)	9.9	48.8	51.2	77.4
4	V-PMOs(3 : 2)	10.3	42.2	57.8	68.2
5	V-PMOs(4 : 1)	7.3	44.2	55.8	67.1
6	V-SBA-15	8.9	45.9	54.1	112.3
7	V-Saldien	10.9	56.7	43.3	62.8

Reaction conditions: 0.1 g catalyst, 2 mL cyclohexane, 0.8 mmol TBHP, O₂, 80 ℃, 4 h. a: turnover number (mmol/mmol).

活性中心. 对比表中各值, 各催化剂的转化率和 TON 值没有明显差别.

2.5.2 反应温度对环己烷氧化反应的影响 从表 4 中看出, 随着反应温度的升高, 环己烷的转化率逐渐增大. 140 ℃时, V-PMOs(3 : 2) 和 V-SBA-15 催化环己烷的转化率分别为 10.1% 和 9.5%. 反应

温度继续升高, 环己烷的转化率增加不明显, 可能是温度升高, 环己烷气化, 与催化剂接触不充分. 当反应温度升至 160 ℃时, 环己烷的转化率均为 9.9%, 但是环己酮的选择性开始下降, 因此 140 ℃为最佳反应温度.

表 4 反应温度对催化性能的影响
Table 4 Effect of temperature on catalytic performance

Entry	Catalyst	Temperature/℃	Conv. /%	Selectivity/%		TON ^a
				cyclohexanone	cyclohexanol	
1	V-PMOs(3 : 2)	100	4.5	43.0	57.0	297.7
2	—	120	9.0	56.5	43.5	595.5
3	—	140	10.1	59.4	40.6	668.2
4	—	160	9.9	51.2	48.8	655.0
5	V-SBA-15	100	3.8	40.7	59.3	479.4
6	—	120	8.6	54.5	45.5	1 085.0
7	—	140	9.5	52.8	47.2	1 198.6
8	—	160	9.9	51.4	48.6	1 249.0

Reaction conditions: 0.1 g catalyst, 20 mL cyclohexane, 0.8 mmol TBHP, O₂, 5 h. a: turnover number (mmol/mmol).

2.5.3 反应时间对环己烷氧化反应的影响 表 5 列出了 140 ℃下反应时间对催化性能的影响. 由表 5 可知, 随着反应时间的增加, 环己烷氧化产物的产率逐渐增大. 当反应时间达到 7 h 后, 产率的增长趋势变缓, 基本稳定在 10% 左右, 而产物的选择

性也基本保持不变, 所以反应时间以 7 h 为宜.

2.5.4 催化剂的稳定性 表 6 列出了 V-PMOs(3 : 2) 和 V-SBA-15 在环己烷氧化反应中重复使用的催化性能. 由表 6 知, 以 V-PMOs(3 : 2) 为催化剂, 环己烷第一次的转化率为 9.0%, 重复使用 4

次后, 转化率为 7.7%. 而 V-SBA-15 为催化剂, 重
复使用 4 次后, 环己烷的转化率由 8.6% 下降到

4.7%. 这一结果表明, 催化剂 V-PMOs 比 V-SBA-15
具有较高的催化稳定性.

表 5 反应时间对催化性能的影响
Table 5 Effect of the reaction time on catalytic performance

Entry	Catalyst	reaction time/h	Conv. /%	Selectivity/%		TON ^a
				cyclohexanone	cyclohexanol	
1	V-PMOs(3 : 2)	4	6.6	52.3	47.7	436.7
2	—	5	9.0	56.5	43.5	595.5
3	—	7	10.3	59.4	40.6	681.5
4	—	9	10.4	58.6	41.4	688.1
5	V-SBA-15	4	5.9	50.6	49.4	744.4
6	—	5	8.6	54.5	45.5	1 085.0
7	—	7	9.9	56.6	43.4	1 249.0
8	—	9	10.3	56.2	43.8	1 299.5

Reaction conditions: 0.1 g catalyst, 20 mL cyclohexane, 0.8 mmol TBHP, O₂, 140 °C. a: turnover number (mmol/mmol).

表 6 V-PMOs(3 : 2) 和 V-SBA-15 催化剂的稳定性
Table 6 Stability of V-PMOs(3 : 2) and V-SBA-15 catalysts

Entry	Catalyst	Run	Conv. /%	Selectivity/%	
				cyclohexanone	cyclohexanol
1	V-PMOs(3 : 2)	1	9.0	56.5	43.5
2	—	2	8.7	58.9	41.2
3	—	3	8.6	61.5	38.5
4	—	4	7.7	63.7	36.3
5	V-SBA-15	1	8.6	54.5	45.5
6	—	2	8.0	58.7	41.3
7	—	3	6.3	62.6	37.4
8	—	4	4.7	61.0	39.0

Reaction conditions: 0.1 g catalyst, 20 mL cyclohexane, 0.8 mmol TBHP, O₂, 140 °C, 7 h

3 结论

以 PMOs 中的有机桥联基团亚苯基为反应位对其
进行氯甲基化反应, 得到氯甲基官能化的 PMOs-
CH₂Cl, 然后再通过-CH₂Cl 和 V-Saldien 配合物中的
-NH-进行反应, 成功制备得到钒席夫碱配合物官
能化的 V-PMOs 催化剂. 同采用类似方法制备的 V-
SBA-15 催化材料相对比, V-PMOs 在无溶剂以氧气

为氧化剂的环己烷氧化反应中表现出较高的催化稳
定性.

参考文献:

[1] Hoffmann F, Cornelius M, Morell J, *et al.* Silica-based
mesoporous organic-inorganic hybrid materials [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, **45**(20): 3216-3251.
[2] Hu Xiao-hong (胡晓虹). Thesis for the master of

- Taiyuan University of Technology(太原理工大学硕士论文)(D). 2012.
- [3] Mohanty P, Khine Linn N M, Landskron K. Ultrafast sonochemical synthesis of methane and ethane bridged periodic mesoporous organosilicas[J]. *Langmuir*, 2009, **26**(2): 1147–1151.
- [4] Bao X Y, Zhao X S, Li X, *et al.* A novel route toward the synthesis of high-quality large-pore periodic mesoporous organosilicas[J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(15): 4684–4689.
- [5] Kapoor M P, Yang Q H, Inagaki S. Organization of phenylene-bridged hybrid mesoporous silsesquioxane with a crystal-like pore wall from a precursor with nonlinear symmetry[J]. *Chem Mater*, 2004, **16**(7): 1209–1213.
- [6] Morell J, Wolter G, Fröba M. Synthesis and characterization of highly ordered thiophene-bridged periodic mesoporous organosilicas with large pores[J]. *Chem Mater*, 2005, **17**(4): 804–808.
- [7] Kapoor M P, Kasama Y, Yanagi M, *et al.* Cubic phenylene bridged mesoporous hybrids from allylorganosilane precursors and their applications in Friedel-Crafts acylation reaction[J]. *Micro Mes Mater*, 2007, **101**(1/2): 231–239.
- [8] Nakajima K, Tomita I, Hara M, *et al.* A stable and highly active hybrid mesoporous solid acid catalyst[J]. *Adv Mater*, 2005, **17**(15): 1839–1842.
- [9] Qin Yun(秦云), Yao Wen-hua(姚文华), Li Jun-jie 李俊杰, *et al.* Synthesis of cobalt doped mesoporous silica with high cyclohexanone selectivity for catalytic oxidation of cyclohexane by the wild sugarcane-grass stems bio-template route(以野生滇蔗茅为生物模板剂合成 Co 掺杂的介孔 SiO₂ 高选择性催化氧化环己烷制备环己酮)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2012, **26**(3): 216–224.
- [10] Wang Hai-na(王海娜), Guo Zhi-wu(郭志武), Yang Suo-he(杨索和), *et al.* Dehydrogenation of cyclohexane with alkaline-earth metal modified V/K- γ -Al₂O₃ catalyst(碱土金属改性 V/K- γ -Al₂O₃ 催化剂环己烷氧化脱氢性能的研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2013, **23**(3): 256–265.
- [11] Luo Xu(雒旭), Wang Zong-lai(王仲来), Zou Guo-jun(邹国军), *et al.* Selective oxidation of cyclohexane in air over mesoporous molecular sieves Ru-doped MCM-48(钌掺杂 MCM-48 介孔分子筛的表征及催化氧化环己烷性能的研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2012, **26**(6): 515–521.
- [12] Zhong H, Zhu G R, Yang J, *et al.* Periodic mesoporous hybrid monolith with hierarchical macro-mesopores[J]. *Micro Mes Mater*, 2007, **100**(1/3): 259–267.
- [13] Cho E-B, Kim D, Jaroniec M. Preparation of mesoporous benzene-silica nanoparticles[J]. *Micro Mes Mater*, 2009, **120**(3): 252–256.
- [14] Park S S, Park D H, Ha C S. Free-standing periodic mesoporous organosilica film with a crystal-like wall structure[J]. *Chem Mater*, 2007, **19**(11): 2709–2711.
- [15] Cho E-B, Mandal M, Jaroniec M. Periodic mesoporous benzene-silicas prepared using boric acid as catalyst[J]. *Chem Mater*, 2011, **23**(7): 1971–1976.
- [16] Bion N, Ferreira P, Valente A, *et al.* Ordered benzene-silica hybrids with molecular-scale periodicity in the walls and different mesopore sizes[J]. *J Mater Chem*, 2003, **13**(8): 1910–1913.
- [17] Parida K M, Singha S, Sahoo P C. A facile method for promoting activities of vanadium-schiffbase complex anchored on organically modified MCM-41 in epoxidation reaction[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2010, **325**(1/2): 40–47.
- [18] Shi X F, Fan B B, Li H Y, *et al.* Preparation and catalytic properties of RuSalen-functionalized periodic mesoporous silicas[J]. *Micro Mes Mater*, 2014, **196**: 277–283.
- [19] Fulvio P F, Pikus S, Jaroniec M. Tailoring properties of SBA-15 materials by controlling conditions of hydrothermal synthesis[J]. *J Mater Chem*, 2005, **15**(47): 5049–5053.
- [20] Yang Y, Chattopadhyay S, Shibata T, *et al.* Covalent heterogenization of discrete bis(8-quinolinolato)dioxomolybdenum(VI) and dioxotungsten(VI) complexes by a metal-template/metal-exchange method: Cyclooctene epoxidation catalysts with enhanced performances[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2014, **392**: 134–142.
- [21] Shao Yan-qiu(邵艳秋), Wang Hong-su(王虹苏), Guan Jing-qi(管景奇), *et al.* Synthesis and characterization of new organic-inorganic based catalyst effect of steric hindrance on catalytic performance(新型有机-无机杂化碱性介孔材料的合成-空间位阻对催化性能的影响)[J]. *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报), 2010, **31**(3): 592–596.
- [22] Yang X S, Zhu F X, Huang J L, *et al.* Phenyl@Rh(III)-bridged periodic mesoporous organometalsilica with high catalytic efficiency in water-medium organic reactions[J]. *Chem Mater*, 2009, **21**(20): 4925–4933.
- [23] Guo X M, Guo H D, Fu L S, *et al.* Synthesis, spectro-

scopic properties, and stabilities of ternary europium complex in SBA-15 and periodic mesoporous organosilica; a comparative study[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113** (6): 2603–2610.

[24] Kureshy R I, Ahmad I, Khan N-u H, *et al.* Chiral Mn

(III) salen complexes covalently bonded on modified MCM-41 and SBA-15 as efficient catalysts for enantioselective epoxidation of nonfunctionalized alkenes[J]. *J Catal*, 2006, **238**(1): 134–141.

Preparation and Cyclohexane Oxidation Click Catalysis of Periodic Mesoporous Organosilicas Functionalized with V-Schiff-base

SHI Xiu-feng¹, HU Xiao-hong¹, FAN Bin-bin^{2*}, LI Rui-feng^{1*}

(1. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;*

2. *Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

Abstract: PMOs-CH₂Cl was synthesized by chloromethylation of phenylene moieties in the framework of periodic mesoporous organosilicas (PMOs). Then V-PMOs catalysts were obtained by grafting vanadium-Saldien on PMOs-CH₂Cl. The physicochemical properties and catalytic performance of the samples were characterized by XRD, N₂ adsorption, FTIR, UV-vis, ICP and cyclohexane oxidation reaction. The results showed that vanadium-Saldien complexes can be successfully immobilized on the PMOs by that route. For comparison, vanadium-Saldien complexes functionalized SBA-15 (V-SBA-15) was prepared by the similar method. In the solvent-free aerobic cyclohexane oxidation reaction system, V-PMOs showed the total selectivity to cyclohexanone and cyclohexanol with the characteristic of click reaction.

Key words: PMOs; chloromethylation; vanadium-schiff-base; cyclohexane oxidation