

Ti 掺杂苯基与乙基桥连的有序介孔有机硅的制备及其催化环己烯氧化反应

袁佩, 黄依斌, 袁霞*, 罗和安

(湘潭大学 化工学院, 湖南湘潭 411105)

摘要: 分别采用 1,4-(双乙氧基硅烷)苯(1,4-BTEB)和 1,2-三乙氧基硅基乙烷(1,2-BTESE)作为有机硅源, 正硅酸乙酯(TEOS)为无机硅源, 钛酸四丁酯(TBOT)为钛源, 以 Pluronic EO₂₀PO₇₀EO₂₀(P123)为模板剂在酸性环境下水热合成制备了 Ti 掺杂的有机-无机有序介孔有机硅材料 Ti-SBA-15-ben 和 Ti-SBA-15-et. 同时, 在合成过程中加入 H₂O₂ 作为配合剂调节钛源水解速度, 制备得到 Ti-SBA-15-ben-H 和 Ti-SBA-15-et-H. 采用 FT-IR、DR UV-Vis、N₂ 物理吸附、XRD、TG-DSC、TEM 等方法对制备的样品进行了表征. 结果表明: 合成过程中加入 H₂O₂ 制备的苯基桥连有机硅杂化材料具有较好的疏水性能, 其骨架中活性 4 价位钛含量高, 结构有序性最好. 在以叔丁基过氧化氢(TBHP)为氧源的环己烯氧化反应中对制备的催化材料进行了对比评价, 结果表明: Ti-SBA-15-ben-H 表现出最高的催化活性, 其催化的反应以环氧化产物为主, 环己烯的转化率为 26.9%, 环氧选择性为 32.8%, Ti-SBA-15-et 催化的反应以烯丙位氧化产物 2-环己烯-1-酮为主, 环己烯的转化率为 8.5%, 2-环己烯-1-酮选择性为 41.2%.

关键词: 钛; 有序介孔有机硅; 骨架修饰; H₂O₂; 环己烯氧化

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

1999 年, 3 个独立的研究小组分别发现, 在制备桥联聚倍半硅氧烷的过程中, 借鉴合成介孔二氧化硅的方法, 即加入表面活性剂, 可制备出具有长程周期有序性的桥联聚倍半硅氧烷材料, 并将该材料称之为有序介孔有机硅(PMOs)材料. 自问世以来, PMOs 材料引起了人们极大的兴趣, 是近年来有机-无机杂化材料以及有序介孔材料领域的研究热点之一. 目前, 人们已经利用具有不同有机桥联基团的硅烷前驱体合成了具有不同结构和性能的 PMOs, 这些有机桥联基团包括饱和烷烃^[1]、乙炔^[2]、苯及其衍生物^[3]等. Tasumi 等^[4]报道了使用 BTEB 作为有机硅源, CTAB 作模板剂, 合成了具有手性特性的 PMOs 材料, Ozin 等^[5]还运用乙烷桥联的 BTESE 作为有机硅源前驱体, 采用酸醇法去除表面活性剂, 合成了乙烷桥联的 PMOs 材料, 具有类晶型的结构, 这些杂化材料在催化领域的应用也受到了众多研究者的重视.

环氧环己烷是有机合成的重要中间体, 由于其

活泼环氧基的存在, 能与多种物质反应生成具有高附加值的化合物, 同时也是一种溶解能力很强的有机溶剂, 目前广泛的应用于农药杀螨剂、增塑剂、冠醚、环氧树脂固化剂等合成中. 烯烃氧化反应是制备含氧化合物的重要方法, 众多研究表明: 4 价钛是催化烯烃环氧化反应的有效活性组分, 含 Ti 介孔分子筛能有效催化大分子烯烃的氧化反应^[6-7], 而且催化剂的疏水性有利于环氧化合物选择性的提高^[8], 硅烷化修饰是催化剂外表面疏水性提高的有效方法, 而 PMOs 材料的出现为含钛介孔分子筛骨架内疏水性的提高提供了新的途径^[9]. 金属掺杂 PMOs 材料的制备和在催化方面的研究相对较少, 苯基和乙基是疏水性不同的有机基团, 桥连于分子筛的骨架中对催化剂的性能产生的影响值得关注. 另一方面, 如何避免骨架外钛的形成也是含钛催化剂制备面临的首要问题, 含 Ti 介孔材料水热合成中常用的有机 Ti 源为钛酸四丁酯(TBOT), 它的水解速度较常用的硅源(如硅酸四乙酯)快很

收稿日期: 2015-03-16; **修回日期:** 2015-04-10.

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 21376200), 湖南省自然科学基金项目(No. 14JJ2065), 湖南省高校创新平台开放基金项目(No. 13K044).

作者简介: 袁佩(1989-), 女, 硕士生. E-mail: yuanpei0210@163.com.

* 通讯联系人, ax: +86-0731-58298267; E-mail: yuanxia@xtu.edu.cn

多, 水解生成的 TiO_2 容易导致非骨架钛的生成, 加入大量异丙醇或在低温下操作来抑制钛酯的水解, 可以避免非骨架钛的生成, 但反应后还需进行除醇操作, 过程繁琐且代价昂贵. 郭新闻等^[10]提出合成母液中加入过量 H_2O_2 作为配合剂, 以抑制钛酯的水解速度, 从而可获得 4 价的活性钛.

环己烯氧化反应产物众多, 双键和烯丙位都有氧化活性, 催化剂的性能对产物的分布影响很大. 我们以 P123 为模板剂, 正硅酸乙酯 (TEOS) 为无机硅

源, TBOT 为钛源, 首先在酸性环境下合成含钛介孔材料 Ti-SBA-15, 其次分别采用 1,4-(双乙氧基硅烷)苯 (1,4-BTEB) 和 1,2-三乙氧基硅基乙烷 (1,2-BTESE) 作为有机硅源, 制备 Ti 掺杂的苯基与乙基桥连的 Ti-PMOs 催化材料, 并通过在制备过程中加入 H_2O_2 调节钛源的水解速度. 对制备的样品采用 FT-IR、DR UV-Vis、 N_2 物理吸附、XRD、ICP、TEM 等手段进行结构表征, 并对比样品在环己烯氧化反应中的催化性能, 获得催化剂结构和性能的关系.

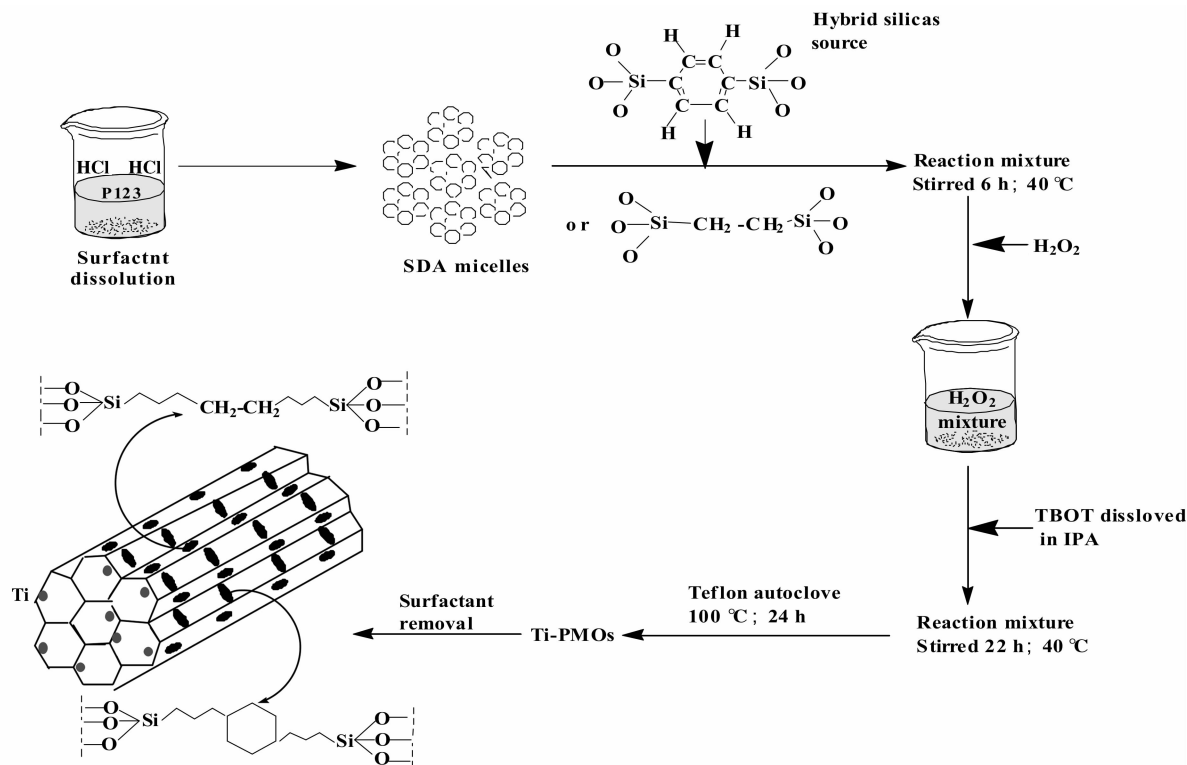


图 1 Ti-PMOs 的合成步骤图

Fig. 1 Scheme of synthesis routes for Ti-PMOs

1 实验部分

1.1 主要实验材料

三嵌段共聚物 Pluronic $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (P123), 分析纯, Aldrich; 正硅酸乙酯 (TEOS), 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 1,4-(双乙氧基硅烷)苯 (1,4-BTEB), 分析纯, 北京百灵威科技有限公司; 1,2-三乙氧基硅基乙烷 (1,2-BTESE), 分析纯, 上海笛柏化学品技术有限公司; 钛酸四丁酯, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 环己烯, 分析纯, 淄博沃美化工有限公司; 叔丁基过氧化氢, 70% 的水溶液, Aladdin.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 Ti-SBA-15-H 制备过程 将 2.0 g P123 加入 30 mL (2 mol/L) 盐酸溶液和 15 mL H_2O , 40 °C 剧烈搅拌, 至 P123 完全溶解; 加入 4.12 g (20 mmol) TEOS, 在 40 °C 剧烈搅拌 6 h; 加入 40.1 g H_2O_2 水溶液 (30%) 于母液中; 滴加 0.27 g (0.8 mmol) 钛酸四丁酯、12 mL 异丙醇; 混合物继续搅拌 22 h, 得到胶状物质; 将混合物转入聚四氟乙烯水热釜中, 在 100 °C 下老化 24 h; 过滤出白色沉淀, 用去离子水洗涤, 然后在 80 °C 下真空干燥 12 h; 模板剂的去除采用 1 g 样品加入 200 mL 乙醇和 1.00 g 37% 的盐酸, 在 80 °C 下搅拌 24 h, 所得产物过滤, 在 100

℃下干燥 24 h 记为 Ti-SBA-15-H.

1.2.2 Ti-SBA-15-ben 制备过程 将 2.0 g P123 加入 30 mL (2 mol/L) 盐酸溶液和 15 mL H_2O , 40 ℃ 剧烈搅拌, 至 P123 完全溶解; 加入 3.12 g (15 mmol) TEOS 和 2.01 g BTEB (5 mmol) 的有机无机混合硅源, 在 40 ℃ 剧烈搅拌 6 h; 加入 40.1 g H_2O_2 水溶液 (30%) 于母液中; 滴加 0.27 g (0.8 mmol) 钛酸四丁酯、12 mL 异丙醇; 混合物继续搅拌 22 h, 得到胶状物质; 将混合物转入聚四氟乙烯水热釜中, 在 100 ℃ 下老化 24 h; 过滤出白色沉淀, 用去离子水洗涤, 然后在 80 ℃ 下真空干燥 12 h; 模板剂的去除采用醇酸溶液萃取, 1 g 样品加入 200 mL 乙醇和 1.00 g 37% 的盐酸, 在 80 ℃ 下搅拌 24 h, 所得产物过滤, 在 100 ℃ 下干燥 24 h 记为 Ti-SBA-15-ben-H. 参照 Ti-SBA-15-ben-H 的合成方法, 只是在合成过程中不加入 H_2O_2 , 所得样品记为 Ti-SBA-15-ben.

1.2.3 Ti-SBA-15-et 制备过程 将 2.0 g P123 加入 30 mL (2 mol/L) 盐酸溶液和 15 mL H_2O , 40 ℃ 剧烈搅拌, 至 P123 完全溶解; 加入 3.12 g (15 mmol) TEOS 和 1.73 g BTESE (5 mmol) 的有机无机混合硅源, 在 40 ℃ 剧烈搅拌 6 h; 加入 40.1 g H_2O_2 水溶液 (30%) 于母液中; 滴加 0.27 g (0.8 mmol) 钛酸四丁酯、12 mL 异丙醇; 混合物继续搅拌 22 h, 得到胶状物质; 将混合物转入聚四氟乙烯水热釜中, 在 100 ℃ 下老化 24 h; 过滤出白色沉淀, 用去离子水洗涤, 然后在 80 ℃ 下真空干燥 12 h; 模板剂的去除采用醇酸溶液萃取, 1 g 样品加入 200 mL 乙醇和 1.00 g 37% 的盐酸, 在 80 ℃ 下搅拌 24 h, 所得产物过滤, 在 100 ℃ 下干燥 24 h 记为 Ti-SBA-15-et-H. 参照 Ti-SBA-15-et-H 的合成方法, 只是在合成过程中不加入 H_2O_2 , 所得样品记为 Ti-SBA-15-et.

1.3 催化剂表征

采用 NOVA-2200e 型吸附仪测定催化剂的 N_2 吸附脱附等温线, 利用 BET 法计算比表面积, BJH 模型分析孔结构. 采用美国 nenno Jarrell Asch IRIS Advange 1000 型电感耦合等离子体发射光谱仪测定催化剂的含钛量. 采用日本岛津 UV-2550 紫外可见光分光光度计, 获取固体反射谱. 红外光谱的测定采用美国热电集团的 Nicolet-380 型傅立叶红外光谱仪. 热重分析采用上海梅特勒公司 TG/DSC-1600 同步热分析仪. 采用日本电子株式会社 (JEOL) JEM-2100 测定超高分辨率图像.

1.4 环己烯氧化反应评价

将 1.31 g 环己烯 (0.016 mol) 和 16 mL 乙腈加入 50 mL 圆底烧瓶, 磁力搅拌, 然后加入 0.24 g 催化剂, 加入 2.06 g TBHP (0.016 mol, 70% 水溶液), 将圆底烧瓶在油浴中加热到 70 ℃, 通冷凝水回流. 反应 5 h 后, 取少量的反应液进行气相色谱分析. 安捷伦 7890 气相色谱分析条件: 色谱柱 DB-1701, 检测器: FID; 气化室温度, 260 ℃; 检测室温度, 260 ℃; 采用程序升温, 40 ℃ 保持 4 min, 再以升温速率 30 ℃/min 升至 160 ℃, 保留 1 min, 采用甲苯作为内标定量.

2 结果与讨论

2.1 紫外表征

紫外可见漫反射 (UV-Vis DRS) 是研究金属在样品中存在状态的重要手段. 一般认为, 210 ~ 220 nm 区域的谱带归属于配位 O 向 4 配位 Ti 的电子转移, 封闭的骨架 4 配位的电子特征峰位于 210 nm 附近而开放型 4 配位 (如 Si-O-Ti-OH) 的峰则向 220 nm 左右偏移. 骨架外分散的 6 配位 Ti 物种在 240 nm 附近出峰, 270 ~ 290 nm 附近的峰归属于低聚态的 6 到 8 配位的 Ti 物种, 而在 330 nm 附近的峰, 则归属于粒径小于 5 nm 高度分散的 TiO_2 微粒^[1,11]. 由图 2 可知, 苯基桥连的样品, 双氧水加入与否, 均在 200 ~ 220 nm 处出现 4 配位 Ti^{4+} 的特

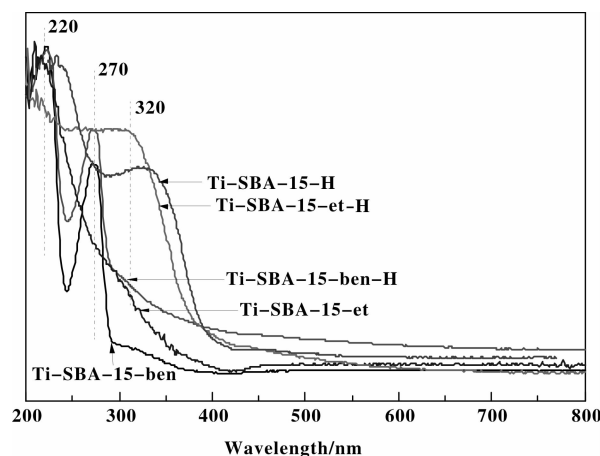


图 2 样品的紫外光谱图

Fig. 2 UV-Vis spectra of different samples

征吸收峰, 说明 Ti 掺杂到了分子筛的骨架中, 同时在 270 nm 处有强吸收峰, 这归属于结构中苯基的特征吸收^[12]. 乙基桥连的样品, 在 210 nm 处也出现了 4 价钛的吸收峰, 但合成过程加入 H_2O_2 后,

样品在 210 nm 处的特征峰消失, 在 330 nm 处出现一个比较明显的吸收峰, 说明钛聚集晶化后产生锐钛矿 TiO_2 , 表明双氧水的加入不利于乙基桥连 PMOs 中 Ti 的掺杂. Ti-SBA-15-H 样品虽然在 220 nm 附近有 4 价钛的吸收峰, 但在 330 nm 附近的骨架外锐钛矿的吸收峰也很明显.

2.2 红外表征

图 3 是苯基和乙基桥连样品的红外谱图. 从图中可以看出苯基桥连的样品在 $1\,456\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰

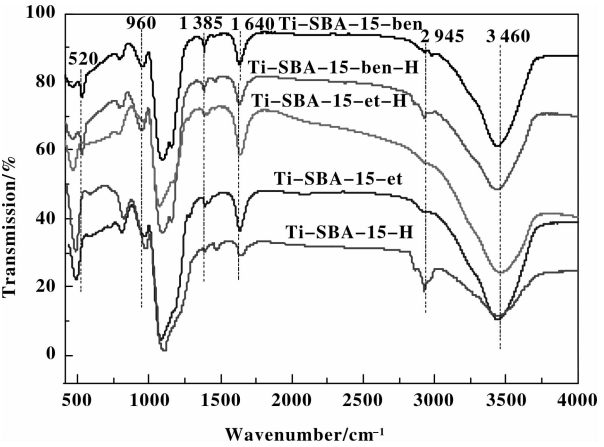


图 3 催化剂的 FT-IR 谱图
Fig. 3 FT-IR spectra of different samples

归属于苯基的吸收峰, 在 $1\,385\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,945\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是模板剂 P123 的特征吸收峰, 乙基桥连的样品在此处的强度明显弱于苯基桥连的样品, 说明采用同样的酸醇萃取法去除模板剂, 乙基桥联的样品去除效率更高. 在 $3\,460\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为孔道表面羟基的振动吸收峰, 表明分子筛的孔道表面存在大量的羟基基团, 由于羟基浓度较大以及

存在分子间氢键而导致吸收峰宽化, Ti-SBA-15-H 样品表现的更明显, $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为分子筛表面吸着水的变角振动吸收, 苯基桥连的样品在 $3\,460\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度弱于乙基桥连的样品, 说明其硅羟基基团数量相对较少, 分子筛疏水性相对较强. 一般认为 960 cm^{-1} 的出现证明 Ti 已经进入了分子筛骨架^[13], 从图中可以看出苯基桥连的样品在此处的强度强于乙基桥连的样品, 说明苯基桥连更有利于钛进入分子筛骨架.

2.3 氮气物理吸附表征

图 4(a)中可以看出: 所有材料均呈现 IV 型吸脱附等温线, 是典型的介孔结构. 在相对压力 $P/P_0 = 0.45 \sim 0.75$ 之间, Ti-SBA-15-H 样品有一个陡峭的吸附值飞跃, 有机基团桥连的样品则上升相对平缓, 说明样品均具有有序的孔道结构. 在相对压力 $P/P_0 = 0.75 \sim 0.99$ 之间, 掺杂有机基团的样品有一个小的 H3 型滞后环, 这通常归因于催化剂颗粒之间互相吸附, 形成了缝隙状的孔结构. 骨架中乙基桥连的样品比表面积和孔容大于苯基桥连的样品, 是因为乙基的疏水性较苯基弱, 模板剂和有机硅基材料之间的亲和力减弱, 从而使模板剂萃取阶段的效率增加. 相对 BTEB, TEOS 与 BTESE 的水解缩合速率更加匹配^[14], 加入双氧水后, 钛源的水解速率得到抑制, 有利于钛物种的掺杂, 样品的比表面积相对于没有加入双氧水的样品有所减小, 乙基体系水解速率与钛源水解速率不一致, 骨架外 TiO_2 的生成使 H_2O_2 加入后的样品孔径减小. 由表 1 可以看出, 掺杂有机基团所制备的样品相对于 Ti-SBA-15-H, 比表面积和孔容并没有减小, 说明有机基团是桥联在孔壁上的.

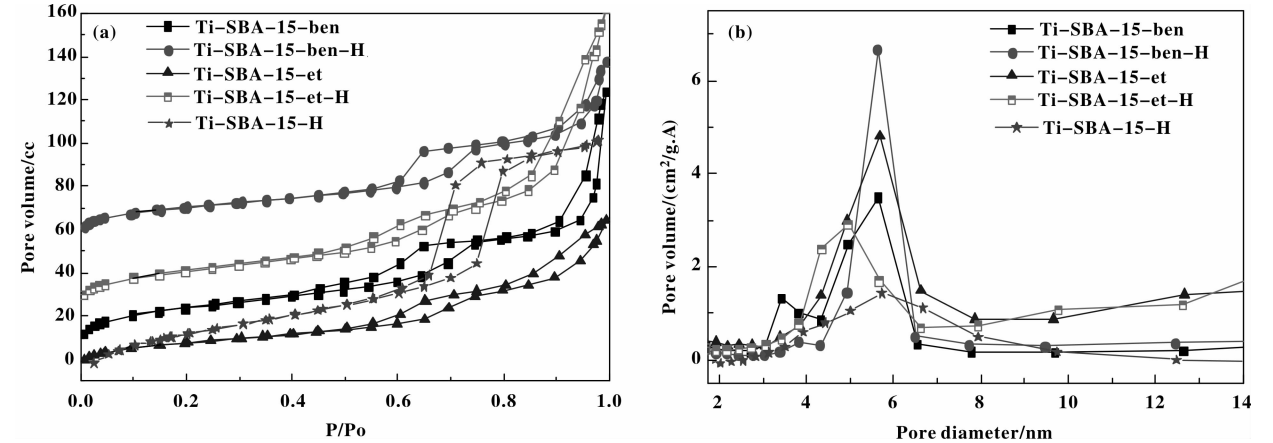


图 4 催化剂的物理吸附图(a)和孔径分布图(b)
Fig. 4 Nitrogen adsorption/desorption isotherm (a) and Pore size distribution (b)

表 1 N ₂ 物理吸附数据表			
Table 1 Nitrogen physisorption parameters			
Sample	A _{BET} / (m ² · g ⁻¹)	V _p / (cm ³ · g ⁻¹)	d/nm
Ti-SBA-15-H	771	1.170	5.665
Ti-SBA-15-ben	768	1.648	5.640
Ti-SBA-15-ben-H	619	1.289	5.638
Ti-SBA-15-et	961	1.957	5.673
Ti-SBA-15-et-H	813	2.497	4.957

2.4 热重表征

图 5 中样品在 30 ~ 200 °C 均有质量损失, 这主要是样品中的吸附水脱除所致. 200 °C 以前的失重

率可以反映样品的疏水性能, Ti-SBA-15-H 为 10.00%, Ti-SBA-15-ben 为 13.56%, Ti-SBA-15-ben-H 为 10.93%, Ti-SBA-15-et 为 28.67%, Ti-SBA-15-et-H 为 7.90%. 由图 5(b) 可知, 骨架中苯基桥连的样品相对于乙基桥连的样品在 30 ~ 200 °C 范围内的失重峰强度明显较低, 这是由于苯基的疏水性强于乙基. 并且, 加入双氧水后, 样品在 200 °C 以前的失重率有所下降, 说明合成过程中加入双氧水制备的样品比未加入的样品疏水性增强. 从 200 °C 升温到 500 °C 的重量损失归结于材料中剩余模板剂的去除, 苯基桥连的样品在此范围内失重峰的强度高于乙基桥连的样品, 表明骨架中遗留的模板剂含量相对较高, 这与样品的红外表征结果相吻合.

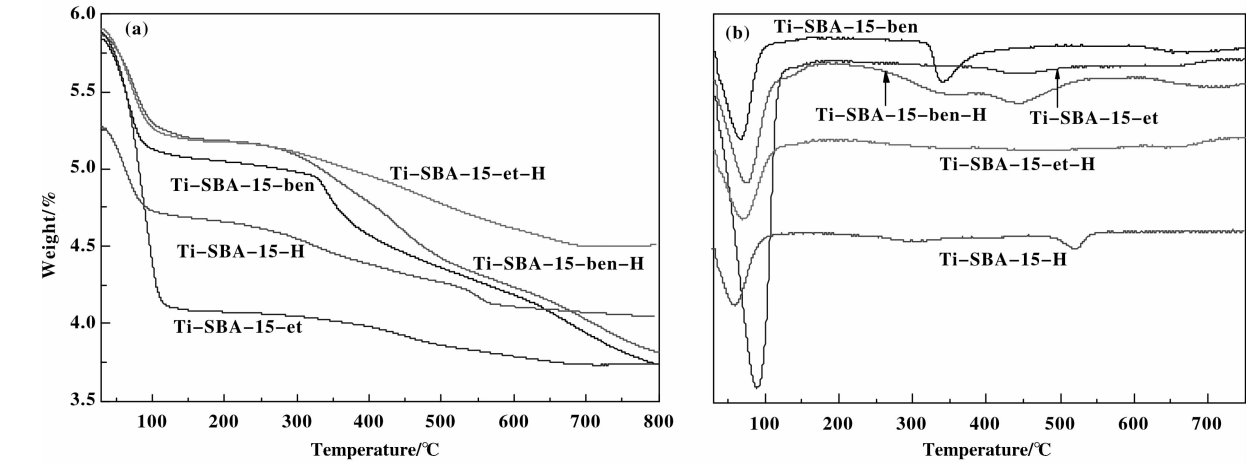


图 5 催化剂的 TG 图(a) 和 DSC 图(b)
Fig. 5 TG diagrams (a) and DSC diagrams (b) for different samples

2.5 XRD 表征

由图 6 可以看出, 样品的 (100) 晶面衍射峰都清晰可见, 说明样品都保持了完整的介孔结构. 其中, 加入双氧水, 苯基桥连的样品在此处衍射峰的强度最高, 表明其结构有序性较好. 同时对比苯基桥连的杂化材料, 加入双氧水后, 样品在此处的强度明显增强, 是由于 H₂O₂ 在合成过程中作为配合剂起缓冲的作用, 实际上等同于抑制了钛酯的水解速度, 减少了 TiO₂ 的生成, 增加了材料的有序性^[15]. 由表 2 可知, 合成的有机无机杂化样品较 Ti-SBA-15 分子筛的壁厚增加明显, 这也进一步说明有机基团掺杂进入了分子筛的孔壁中. H₂O₂ 的加入, 对孔壁的厚度也产生了一定的影响, 这与有机基团掺杂的程度有关.

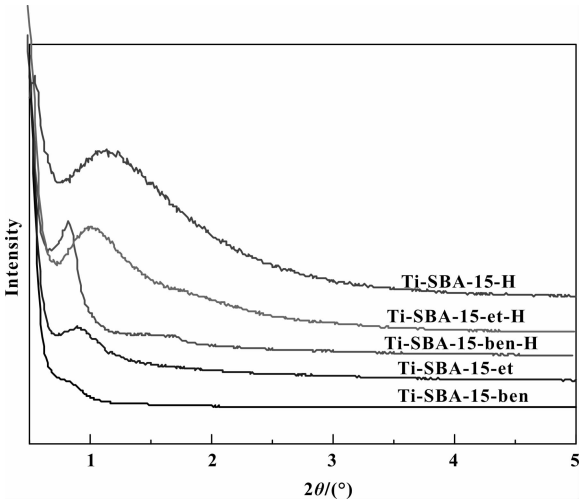


图 6 催化剂的 XRD 图
Fig. 6 XRD patterns of different samples

表 2 样品 XRD 分析结果
Table 2 XRD analysis results of different samples

Sample	100		α_0/nm	d/nm	D/nm
	2θ	$d(100)/\text{nm}$			
Ti-SBA-15-H	0.97	9.51	10.56	5.67	4.89
Ti-SBA-15-ben	0.83	10.70	12.36	5.64	6.72
Ti-SBA-15-ben-H	0.84	10.60	12.19	5.64	6.55
Ti-SBA-15-et	0.90	9.85	11.38	5.67	5.71
Ti-SBA-15-et-H	0.91	9.75	11.25	4.96	6.29

$\lambda = 0.1548; \lambda = 2 d(100) \sin \theta; \alpha_0 = 2 \times d(100) / \sqrt{3}; D = \alpha_0 - d$

2.6 TEM 表征

由图 7 可以看出, 样品在骨架中掺杂有机基团并引入金属离子后, 其结构的有序性都有所降低, 可能是由于有机功能基团不适当的水溶性、氢键/

静电等作用 and 空间位阻等原因而影响水解缩合过程在表面活性剂表面的有序进行, 易形成不具备规则孔结构的无定型材料, 从而影响材料的有序性^[16]. 掺杂苯基样品的有序性比掺杂乙基的样品更好, 这

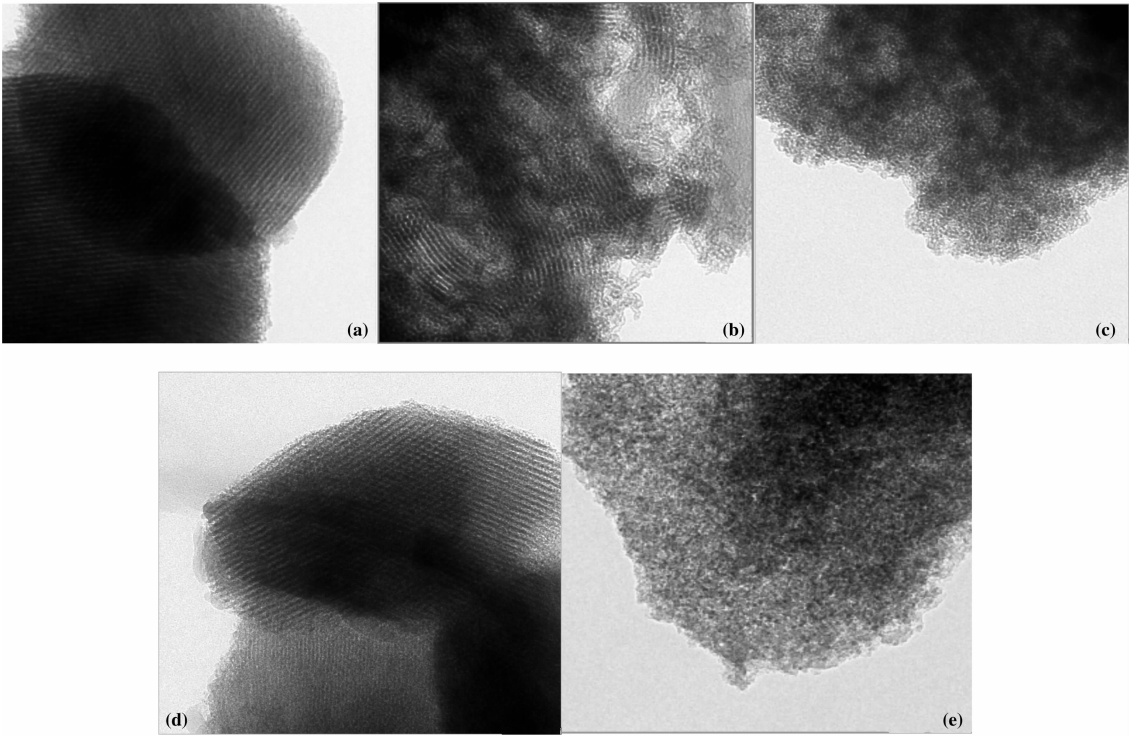


图 7 各样品 TEM 图谱
Fig. 7 TEM images of different samples

(a) Ti-SBA-15-ben; (b) Ti-SBA-15-ben-H; (c) Ti-SBA-15-et; (d) Ti-SBA-15-et-H; (e) Ti-SBA-15-H

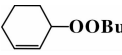
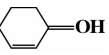
与样品的 XRD 表征结果相吻合.

2.7 催化剂的反应评价

各催化剂在环己烯氧化反应中的催化性能评价结果如表 3 所示, 催化剂通过 ICP 测定的总钛含量都不是很高, 制备过程中加入双氧水后, 总钛量均有所增加, 环己烯的转化率也明显提高, 骨架中乙基桥连样品的总钛量高于苯基桥连的样品, 但

苯基桥连样品在环己烯氧化反应中的活性明显较高, 说明骨架中桥连疏水性较强的有机基团有利于活性组分 Ti 的掺杂和暴露. 骨架中苯基桥连材料催化的环己烯氧化反应以双键上的氧化反应产物环氧环己烷为主, 环己烯的转化率为 26.9%, 环氧环己烷的选择性为 32.8%, 骨架中乙基桥连材料催化的反应以烯丙位上的氧化反应产物 2-环己烯-1-酮

表 3 催化剂在环己烯氧化反应中的性能
Table 3 Catalytic performance of different samples in cyclohexene oxidation reaction

Materials	Ti / %	Conver. / mol%	Selectivity/%					
								Other
Blank	0	4.5	0	43.3	0	19.1	27.7	9.9
Ti-SBA-15-H	0.23	12.9	8.3	50.7	1.6	21.9	5.8	11.7
Ti-SBA-15-ben	0.13	19.6	38.5	6.4	0.3	34.4	6.3	14.1
Ti-SBA-15-ben-H	0.31	26.9	32.8	0.4	0.3	31.5	33.8	1.2
Ti-SBA-15-et	0.19	8.5	12.7	7.8	3.5	41.2	19.2	15.6
Ti-SBA-15-et-H	0.81	10.2	8.9	8.5	3.7	50.0	15.7	13.2

Reaction conditions: $n(\text{cyclohexene}) : n(\text{TBHP}) = 1 : 1$, $m(\text{catalyst}) = 1.57\%$ $m(\text{cyclohexene})$, CH_3CN 16 mL, $\theta = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 5\text{ h}$.

为主，环己烯的转化率为 10.2%，环氧环己烷的选择性仅为 8.9%，而 2-环己烯-1-酮的选择性为 50.0%，这可能是由于骨架中苯基桥连的样品有更多的易暴露的活性钛，在合成过程中含苯基的有机硅源可以更好地使钛酸四丁酯和无机硅源的水解速度得到匹配，有利于钛原子以四价的形式进入骨架结构中，从而使底物分子能更好地与暴露的催化剂活性位点接触，催化环氧化反应的进行，而骨架中乙基桥连的材料匹配效果不如苯基好，使得参杂的钛部分生成骨架外钛，部分包埋在骨架中，因而环己烯的转化率和环氧环己烷的选择性相对较低。

3 结论

以 1,4-(双乙氧基硅烷)苯(1,4-BTEB)和 1,2-三乙氧基硅基乙烷(1,2-BTESE)作为有机硅源通过以 Pluronic EO₂₀PO₇₀EO₂₀(P123)为模板剂在酸性环境下水热合成出苯基和乙基桥连的有机-无机杂化介孔分子筛，在以钛酸四丁酯为钛源掺杂 Ti 的过程中，加入 H₂O₂ 调节钛源水解速率，有利于苯基桥连的样品中 4 价位活性钛的生成，尽管苯基桥连样品的总钛量较低，但易暴露的活性钛使其在环己烯氧化反应中表现出更高的催化活性，骨架中苯基提供的疏水环境使得苯基桥连的样品催化的环己烯氧化反应产物中双键氧化产物环氧环己烷的比例更高，乙基桥连的样品主要以烯丙位氧化产物为主。进一步工作将围绕苯基桥连的含钛介孔有机硅材料制备过程的优化以及外表面的修饰展开，有望使其催化性能得到更显著的提高。

参考文献：

[1] Kapoor M P, Sinha A K, Seelan S. Hydrophobicity induced vapor-phase oxidation of propene over gold supported on titanium incorporated hybrid mesoporous silsesquioxane[J]. *Chem Commun*, 2002, (23): 2902–2903.

[2] Lu Y F, Fan H Y, Doke N, *et al.* Evaporation-induced self-assembly of hybrid-bridged silsesquioxane film and particulate mesophases with integral organic functionality [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**(22): 5258–5261.

[3] Inagaki S, Guan S, Ohsuna T, *et al.* An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure[J]. *Nature*, 2002, **416**(6878): 304–307.

[4] Meng X, Yokoi T, Lu D, *et al.* Synthesis and Characterization of Chiral Periodic Mesoporous Organosilicas[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, **46**(41): 7796–7798.

[5] Hamoudi S, Kaliaguine S. Periodic mesoporous organosilica from micellar oligomer template solution[J]. *Chem Commun*, 2002, (**18**): 2118–2119.

[6] a. Virginia S, López C M, Martha D Q. Synthesis of Ti-SBA-15 with low HCl content as catalysts in cyclohexene epoxidation[J]. *Catal Today*, 2011, **172**(1): 8–12.
b. Wu L, Zhang B, Tang M H. Epoxidation reaction of cyclohexene over NaPMoO/Ti-MCM-41[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2013, **27**(2): 138–144.

[7] Arindam M, Mahasweta N, Asim B. Titanium containing periodic mesoporous organosilica as an efficient catalyst for the epoxidation of alkenes[J]. *Catal Today*, 2012, **198**(1): 45–51.

[8] Melero J A, Iglesias J, Arsuaga J M, *et al.* Synthesis

- and catalytic activity of organic-inorganic hybrid Ti-SBA-15 materials[J]. *J Mater Chem*, 2007, **17**(4) : 377–385.
- [9] Melero J A, Arsuaga J M, Frutos P D, *et al.* Direct synthesis of titanium-substituted mesostructured materials using non-ionic surfactants and titanocene dichloride[J]. *Micro Mes Mater*, 2005, **86**(3) : 364–373.
- [10] Guo Xin-wen (郭新闻), Li ying-wu (李英武), Wang xiang-sheng (王祥生). Synthesis and Characterization of Ti-MCM-41 (Ti-MCM-41 的合成及表征) [J]. *J Dalian Univer Technol* (大连理工大学学报), 2005, **45**(3) : 326–329.
- [11] Sang-Soon Yoon, Won-Jin Son, Kalidas Biswas, *et al.* Synthesis of periodic mesoporous organosilica by microwave heating[J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2008, **29**(3) : 609–614.
- [12] Smeulders G, Van Oers C J, Van Havenbergh K, *et al.* Smart heating profiles for the synthesis of benzene bridged periodic mesoporous organosilicas [J]. *Chem Engin J*, 2011, **175**(2) : 585–591.
- [13] Chu H Q, Wan Y, Zhao D Y. Synthesis of Ti-containing mesoporous silicates from inorganic titanium sources[J]. *Catal Today*, 2009, **148**(1) : 19–27.
- [14] Melosh N A, Lipic P, Bates F S, *et al.* Molecular and mesoscopic structures of transparent block copolymer-silica monoliths [J]. *Macromolecules*, 1999, **32**(13) : 4332–4342.
- [15] Li C M, Liu J, Shi X, *et al.* Periodic Mesoporous Organosilicas with 1, 4-Diethylenebenzene in the Mesoporous Wall: Synthesis, Characterization, and Bioadsorption Properties [J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(29) : 10948–10954.
- [16] Xia Hou-sheng (夏厚胜), Tong dong-shen (童东绅), Zhou chun-hui (周春晖), *et al.* Preparation and application of functionalized periodic mesoporous organosilicas catalyst (功能化有序介孔有机硅催化剂的合成与应用) [J]. *Indus Catal* (工业催化), 2008, **16**(10) : 8–13.

Ti Incorporated Periodic Mesoporous Organosilicas Bridged with Benzene or Ethane Group as Catalyst in Cyclohexene Oxidation Reaction

YUAN Pei, HUANG Yi-bin, YUAN Xia, LUO He-an

(College of chemical engineering, Xiangtan university, Xiangtan 411105, China)

Abstract: The Ti incorporated periodic mesoporous organosilicas with benzene or ethane bridging groups in the mesoporous wall were assembled by using mixed tetrabutyl titanate as the titanium sources and tetraethyl orthosilicate as the inorganic silica sources and 1,4-bis(triethoxysilyl) benzene or 1,2-bis(triethoxysilyl) ethane as the organic silicon source and triblock copolymer as the structure-directing agent in acidic media through the hydrothermal method. The benzene-bridged mesoporous organosilicas and the ethane-bridged mesoporous organosilicas were signed as Ti-SBA-15-ben and Ti-SBA-15-et, respectively. Meanwhile, the hydrogen peroxide was added to adjust the hydrolysis rate of tetrabutyl titanate and got the sample Ti-SBA-15-ben-H and Ti-SBA-15-et-H. Samples were characterized by N₂ adsorption / desorption, FT-IR, ICP, TG-DSC, UV-Vis and TEM. Results showed that the benzene-bridged mesoporous organosilicas adding hydrogen peroxide during the synthesis process can maintain the best mesoporous structure and the highest activity of four levels of titanium in the mesoporous wall. The periodic mesoporous organosilicas were evaluated in the cyclohexene oxidation with TBHP (tert-butyl hydroperoxide) as oxidant agent. The reaction results were as follows: Ti-SBA-15-ben-H showed the highest catalytic activity and its catalytic reaction is given priority to double bond oxidation products, the cyclohexene conversion and the epoxy cyclohexane selectivity were 26.9% and 32.8%, respectively. Oxidation of cyclohexene catalyzed by Ti-SBA-15-et gave priority to allyl oxidation products such as 2-cyclohexene-1-ketone, the cyclohexene conversion was 8.5% and the 2-cyclohexene-1-ketone selectivity was 41.2%.

Key words: titanium; periodic mesoporous organosilicas; modification; hydrogen peroxide; cyclohexene oxidation