

## 乙二胺基和 2,4-戊二酮官能化介孔分子筛固载钼(VI): 新型的环己烯环氧化催化剂

杨恒权<sup>a</sup> 张高勇<sup>\*, a, b</sup> 洪昕林<sup>a</sup> 朱银燕<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup> 武汉大学化学与分子科学学院 武汉 430072)

(<sup>b</sup> 中国日用化学工业研究院表面活性剂国家工程研究中心 太原 030001)

**摘要** 通过对介孔分子筛 HMS 和 MCM-41 表面修饰,将乙二胺基和 2,4-戊二酮引入到介孔分子筛孔道内,制备出乙二胺基和戊二酮官能化介孔分子筛.首次将烯烃环氧化均相催化剂  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  固载到乙二胺基和戊二酮官能化介孔分子筛孔道内,制备出新型的、易回收、可重复使用的烯烃环氧化多相催化剂.环己烯催化环氧化表明,该催化剂的催化活性与均相催化剂  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  相当,选择性大于 80%.

**关键词** 介孔分子筛,杂化催化剂,环氧化

## Ethylenediamino and 2,4-Pentanedione-functionalized Mesoporous Sieves Immobilizing Mo(VI) as Novel Catalysts for Cyclohexene Epoxidation

YANG, Heng-Quan<sup>a</sup> ZHANG, Gao-Yong<sup>\*, a, b</sup> HONG, Xin-Lin<sup>a</sup> ZHU, Yin-Yan<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> School of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072)

(<sup>b</sup> National Engineering Research Center of Surfactant, China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan 030001)

**Abstract** Ethylenediamino and 2,4-pentanedione-functionalized mesoporous molecular sieves were achieved by modification of mesoporous HMS or MCM-41. The homogeneous  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  species was first heterogenized onto the organically functionalized mesoporous molecular sieves, resulting in the hybrid catalysts for cyclohexene epoxidation. The developed catalysts exhibited as high activity as their homogeneous one for cyclohexene epoxidation, and the selectivity was up to 80%.

**Keywords** mesoporous molecular sieve, hybrid catalyst, epoxidation

将金属配合物和金属有机化合物这些常见的高选择性和高活性的均相催化剂,固载到无机或高分子载体上,实现均相催化剂多相化,是近年来催化领域中的一个研究热点<sup>[1~3]</sup>.而介孔分子筛除了具有高比表面积、大孔体积、可调节的纳米孔尺寸等优点外,孔道内还具有丰富的硅羟基,为固载各种金属配合物和金属有机化合物提供了有效的途径<sup>[4]</sup>.各种功能性有机基团可通过硅氧烷与硅羟基反应而键合在孔道内,制备出各种功能性的有机官能化介孔分子筛,金属配合物和金属有机化合物又可通过与有机基团的配位作用间接地固载在纳米孔道内,从而引起了催化研究者的极

大兴趣<sup>[3,5,6]</sup>.

烯烃环氧化是重要的有机反应之一,高价金属 Mo, V, W, Ti 等金属配合物是其重要的催化剂<sup>[7]</sup>.近年来,人们在实现其多相化方面做了大量的探索.功能性高分子固载 Mo 配合物虽有较好活性<sup>[8]</sup>,但载体本身的热稳定性和抗氧化性差.用稳定性高的无机物作载体研究较多,例如,双羟基官能化 USY 沸石<sup>[9]</sup>和膦基官能化介孔分子筛 MCM-41 固载 Mo 配合物<sup>[10]</sup>,介孔分子筛和沸石分子筛固载的希夫碱<sup>[11]</sup>、卟啉<sup>[12]</sup>和 Salen<sup>[13]</sup>金属配合物等,而这些催化剂或存在有机配体复杂制备困难,或存在活性低等缺点.

\* E-mail: RIDCI@public.ty.sx.cn; Tel: 0351-4044836; Fax: 0351-4040802.

Received January 26, 2003; revised June 13, 2003; accepted July 31, 2003.

科技部基础研究重大项目前期研究(No. 2001ccc013000)资助项目.

本文中采用将乙二胺和 2,4-戊二酮功能性基团引入到介孔分子筛孔道内,不仅制备简单,对 Mo(VI) 有较好的固载作用,且环氧化实验表明其催化活性与均相催化剂相当。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

ASAP2010 比表面积和孔分布测定仪 (Micromeritics), Dmax-rA 和 Dmax-2500 X 射线粉末衍射仪 (Rigaku), TFS-25PC 红外光谱仪 (Digilab Corporation) 和 Shimadzu 8000 红外光谱仪, Vario EL 元素分析仪 (Elementar), Atomscan16 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES, TJA Corporation), 9A 气相色谱仪 (SE-30 固定液, Shimadzu), 气相色谱-质谱连用仪 GC-MS (5890A GC-5970 系列质谱检测器, HP)。

正硅酸乙酯 (简称 TEOS, A. R., 上海试剂公司), 十六烷基三甲基溴化铵 (简称 CTAB, A. R., 上海试剂公司), 十六胺 (张家港科道化学有限公司提供), -胺乙基-胺丙基二甲氧基甲基硅烷 (南京曙光化工厂), 乙酰丙酮 (A. R., 北京试剂公司), 乙酰丙酮氧钼  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (Aldrich), 氯丙基三甲氧基硅烷 (Aldrich), (对-氯甲基) 苯基三氯硅烷 (Aldrich), 环己烯 (A. R., 上海试剂公司), 70% 叔丁基过氧化氢水溶液 (上海试剂公司)。

按文献处理 70% 叔丁基过氧化氢水溶液<sup>[14]</sup>, 用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥, 得到无水叔丁基过氧化氢, 碘量法测定其浓度<sup>[15]</sup>。环己烯使用前减压蒸馏。

### 1.2 催化剂的制备

#### 1.2.1 有机官能化介孔分子筛的设计与合成

有机官能化介孔分子筛的制备路线见 Scheme 1, 各种有机官能化介孔分子筛的代号标注在其相应的结构式下面。

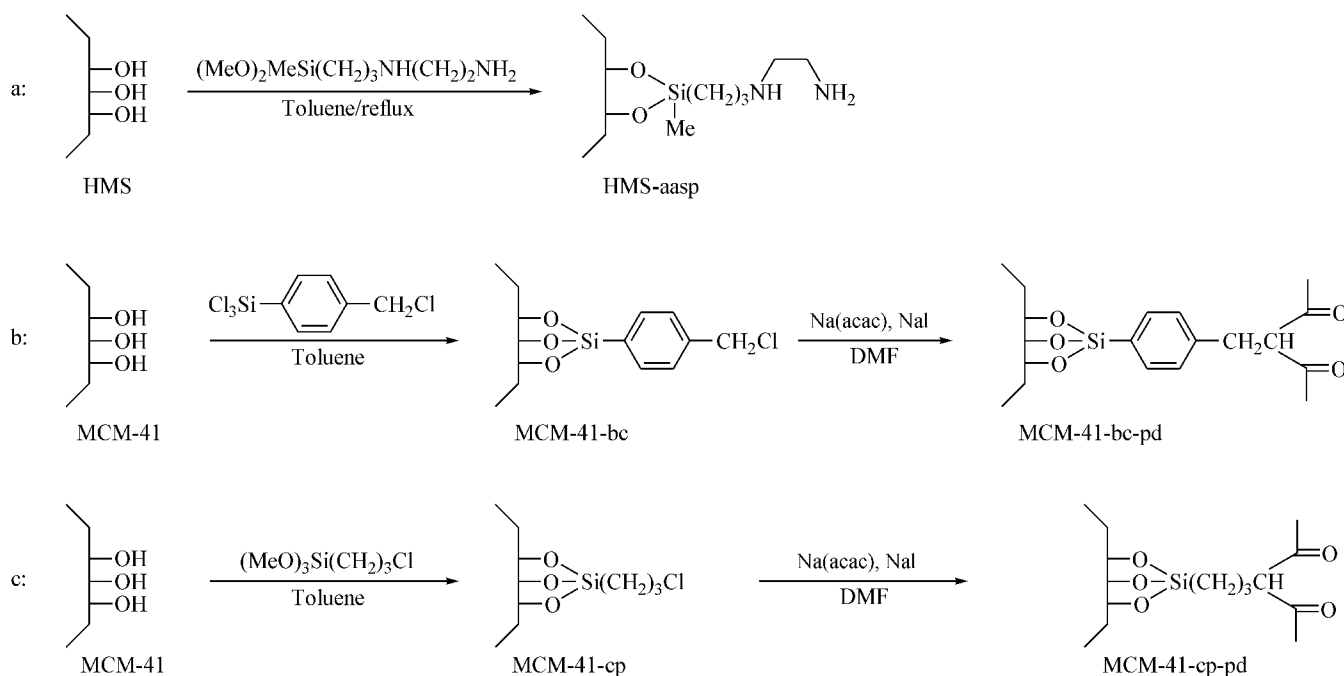
#### 1.2.2 催化剂的制备

介孔分子筛 HMS<sup>[16]</sup>, MCM-41<sup>[17]</sup>、乙二胺基官能化介孔分子筛 HMS-aasp<sup>[18]</sup>、氯丙基官能化介孔分子筛 MCM-cp<sup>[19]</sup> 和乙酰丙酮钠盐  $[\text{Na}(\text{acac})]^{[20]}$  按文献制备。

氯苄基官能化介孔分子筛 (MCM-41-bc) 的制备: 4 g MCM-41 (200 下真空干燥 7 h), 磁力搅拌分散到 60 mL 无水甲苯中, 在  $\text{N}_2$  保护下加入 1.9 mL (对-氯甲基苯) 基三氯硅烷和少量的无水吡啶, 回流反应 10 h, 过滤得到的固体用无水甲苯索氏提取 24 h, 再用二氯甲烷和乙醚的混合液索氏提取 12 h, 280 真空干燥 9 h。

-二酮功能基通过 C-Cl 与  $\text{Na}(\text{acac})$  发生亲核取代而引入, 过程如下: 将 3.0 g 真空干燥的 MCM-41-bc 分散到溶有过量的  $\text{Na}(\text{acac})$  和  $\text{NaI}$  的 DMF (*N,N*-二甲基甲酰胺) 溶液中, 在 80 下反应 48 h, 得到的固体分别用丙酮、乙醇和甲醇索氏萃取 24 h, 真空干燥后得到 MCM-41-bc-pd。MCM-41-cp-pd 按相同的方法制备。

$\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  的固载: HMS-aasp 与过量的  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  在甲苯中回流 48 h, 甲苯索氏提取 36 h, 真空干燥后得到催化剂 HMS-aasp-Mo; MCM-41-bc-pd 和 MCM-41-cp-pd 分别与过量的  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  在丙酮溶液中回流 48 h, 丙酮索氏提取 36 h, 真空干燥后分别得到催化剂 MCM-41-bc-pd-Mo 和 MCM-41-cp-pd-Mo。



Scheme 1

### 1.3 环己烯环氧化催化反应

将含有 0.4 mmol Mo 催化剂、15 mL 环己烯、1.8 mL 叔丁基过氧化氢(TBHP)和 0.5 mL 色谱内标溴代苯加入到三口烧瓶中(三口烧瓶先用高纯  $N_2$  吹扫),55 °C 下反应至叔丁基过氧化氢基本消耗完全时停止反应(反应体系与空气隔绝),产物用气相色谱定量分析,气相色谱-质谱鉴定.分离得到第一次使用后的催化剂保存在环己烯中,作为回收催化剂待用.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的 FT-IR 和元素分析

通过三种方式制备的有机官能化介孔分子筛及其固载  $MoO_2(acac)_2$  的红外光谱分别见图 1~3.

在图 1~3 中,介孔分子筛硅烷化后分别出现了饱和的 C—H 伸缩振动吸收峰( $2900 \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ )和苯环上 C=C 振动峰( $1607\text{ cm}^{-1}$ ),说明通过硅烷化将相应的有机基团引入到介孔分子筛上.在图 2 和图 3 中, $1700 \sim 1710\text{ cm}^{-1}$  峰为 2,4-戊二酮引入后的 C=O 振动峰. $1530\text{ cm}^{-1}$  左右峰为与 Mo 配位的乙酰丙酮吸收峰,对于  $HMS-aasp-Mo$  该峰较明显,而对于  $MCM-41-bc-pd-Mo$  该峰很弱, $MCM-41-cp-pd-Mo$  中观察不到该峰,说明  $HMS-aasp-Mo$  中存在较多的单金属物种,而两者较少. $900 \sim 910\text{ cm}^{-1}$  峰为  $Mo=O$  的振动吸收峰, $700 \sim 710\text{ cm}^{-1}$  峰为  $Mo-O-Mo$  的振动吸收峰<sup>[8]</sup>,在制备的三种催化剂的红外光谱中,都有此吸收峰,说明在固载  $MoO_2(acac)_2$  过程中均有 Mo 物种的双聚或多聚. Miller<sup>[8]</sup> 以含功能性基团的高分子为载体固载  $MoO_2(acac)_2$ ,也观察到聚集的 Mo 物种.

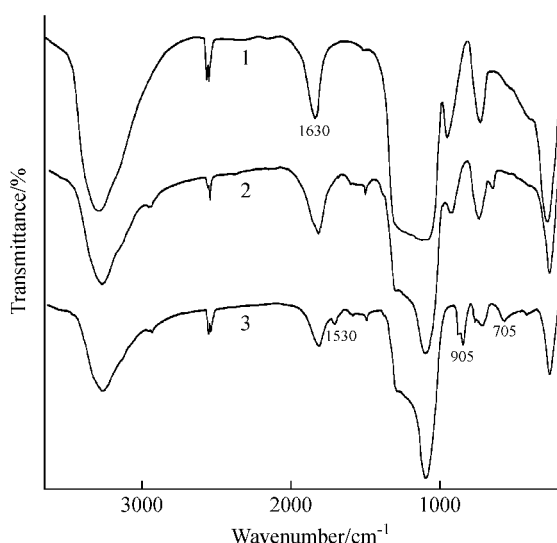


图 1 HMS, HMS-aasp 和 HMS-aasp-Mo 红外光谱

Figure 1 FT-IR spectra of HMS, HMS-aasp and HMS-aasp-Mo  
(1) HMS, (2) HMS-aasp, (3) HMS-aasp-Mo

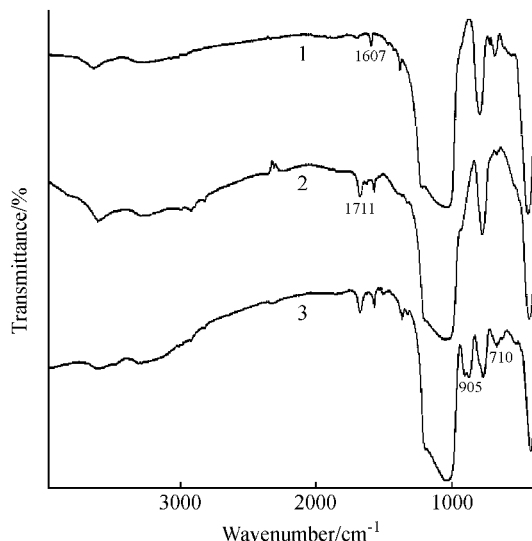


图 2 MCM-41-bc, MCM-41-bc-pd 和 MCM-41-bc-pd-Mo 红外光谱

Figure 2 FT-IR spectra of MCM-41-bc, MCM-41-bc-pd and MCM-41-bc-pd-Mo

(1) MCM-41-bc, (2) MCM-41-bc-pd, (3) MCM-41-bc-pd-Mo

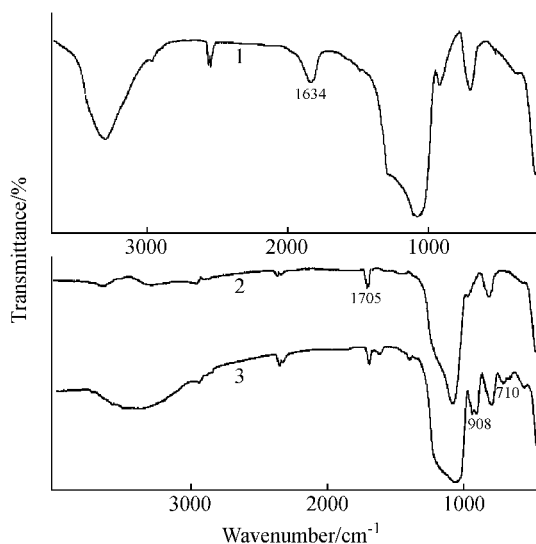


图 3 MCM-41-cp, MCM-41-cp-pd 和 MCM-41-cp-pd-Mo 红外光谱

Figure 3 FT-IR spectra of MCM-41-cp, MCM-41-cp-pd and MCM-41-cp-pd-Mo

(1) MCM-41-cp, (2) MCM-41-cp-pd, (3) MCM-41-cp-pd-Mo

介孔分子筛每一步功能化后元素分析如表 1. 元素分析结果表明只有部分的 C—Cl 与  $Na(acac)$  发生反应( $MCM-41-bc-pd$  中有 25% 的 C—Cl 被戊二酮取代; $MCM-41-cp-pd$  中约 34% 的 C—Cl 被戊二酮取代),这可能是在孔道内反应受空间阻碍所致.此外,在相同的条件下,未修饰的介孔分子筛 HMS 固载  $MoO_2(acac)_2$  能力很弱, $HMS-MoO_2(acac)_2$  中 Mo(质量分数)为 1.04,这说明有机功能性基团的引入大大增强了介孔分子筛固载  $MoO_2(acac)_2$  的能力.

表 1 介孔分子筛每一步修饰后的元素分析

Table 1 Elemental analysis of mesoporous molecular sieves after each step of modification

Modified mesoporous molecular sieves	Elemental analysis (wt %)		
	C	N	Mo
HMS-aasp	9.42	3.38	
HMS-aasp-Mo	12.39	2.35	14.20
MCM-41-bc	12.51		
MCM-41-bc-pd	14.76		
MCM-41-bc-pd-Mo			6.72
MCM-41-cp	5.42		
MCM-41-cp-pd	7.43		
MCM-41-cp-pd-Mo			4.84

## 2.2 催化剂的织构分析

图 4 和图 5 分别给出了固载金属前后介孔分子筛 HMS 和 MCM-41 的小角 X 射线衍射图. 从图中可看出, 介孔分子筛经有机修饰和固载金属后, 仍保持了(100)面衍射峰. 这说明在有机功能化和固载 Mo 过程中没有破坏介孔分子筛原有的织构特点.

$N_2$  物理吸附-脱附等温曲线跟踪研究介孔分子筛每一步修饰情况如图 6~10. 从  $N_2$  物理吸附-脱附等温曲线可看出, 介孔分子筛经每一步修饰后吸附-脱附等温曲线都有明显的变化, 比表面积、孔径和孔体积都有所减少(如表 2 所示), 这说明有机基团和金属配合物成功地键合到孔道内. 吸附-脱附等温曲线仍然保持原介孔分子筛的 IV 型, 且保持较窄的孔分布, 这说明有机基团和金属配合物的引入并没有破坏原介孔分子筛的织构特点. 从表 2 可知, 最终形成的催化剂 HMS-aasp-Mo 和 MCM-41-cp-pd-Mo 仍具有较大的比表面和孔体积.

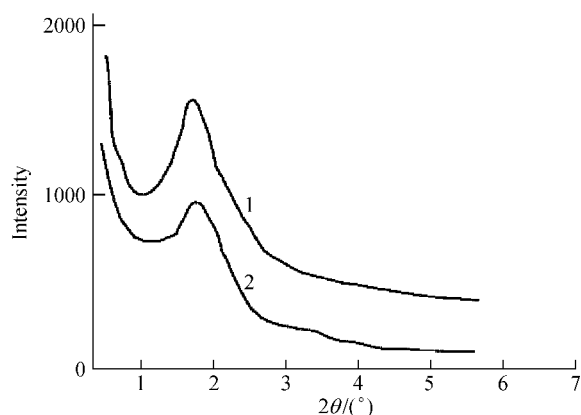


图 4 介孔分子筛 HMS 固载金属前后的 XRD 图

Figure 4 XRD patterns of HMS and HMS immobilizing Mo

(1) HMS, (2) HMS-aasp-Mo

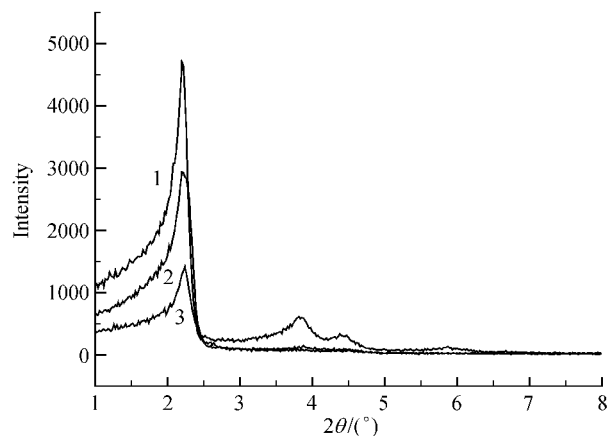


图 5 介孔分子筛 MCM-41 固载金属前后的 XRD 图

Figure 5 XRD patterns of MCM-41 and MCM-41 immobilizing Mo

(1) MCM-41, (2) MCM-41-bc-pd-Mo, (3) MCM-41-cp-pd-Mo

表 2 介孔分子筛每一步修饰后的比表面和孔体积

Table 2 Surface area and pore volume of mesoporous molecular sieves after each step of modification

Molecular sieves	Surface area <sup>a</sup>	Pore volume <sup>b</sup>
	$S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
HMS	719	0.94
HMS-aasp	519	0.62
HMS-aasp-Mo	296	0.31
MCM-41	916	0.82
MCM-41-cp	705	0.56
MCM-41-cp-pd	610	0.52
MCM-41-cp-pd-Mo	568	0.47
MCM-41-bc	184	0.36
MCM-41-bc-pd	124 <sup>c</sup>	0.32
MCM-41-bc-pd-Mo	97 <sup>c</sup>	0.28

<sup>a</sup> BET specific area; <sup>b</sup> single point pore volume at relative pressure near 1; <sup>c</sup> from desorption (pore size in the range 1.7~300 nm).

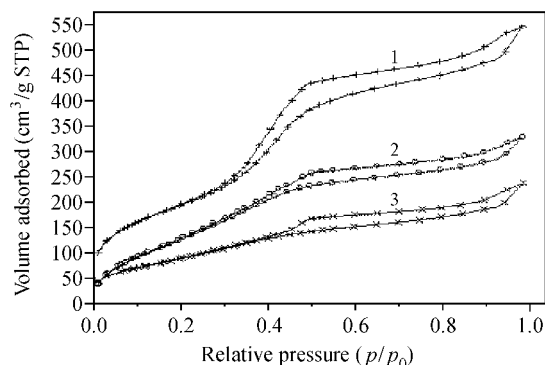


图 6 HMS, HMS-aasp 和 HMS-aasp-Mo 吸附-脱附等温曲线

Figure 6 Isotherms of HMS, HMS-aasp and HMS-aasp-Mo

(1) HMS, (2) HMS-aasp, (3) HMS-aasp-Mo

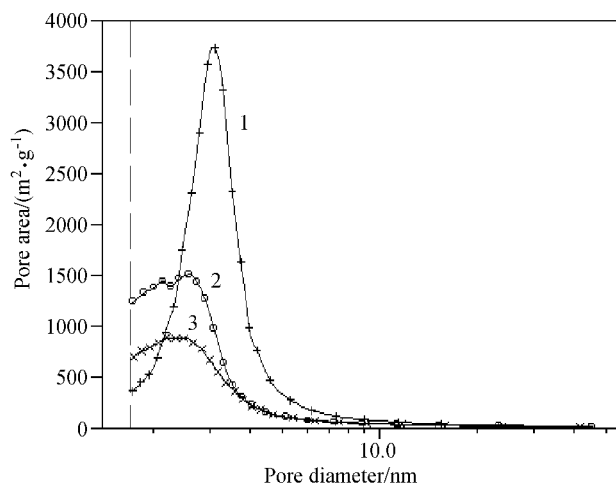


图7 HMS, HMS-aasp 和 HMS-aasp-Mo 的孔分布

Figure 7 Pore distribution of HMS, HMS-aasp and HMS-aasp-Mo

(1) HMS, (2) HMS-aasp, (3) HMS-aasp-Mo

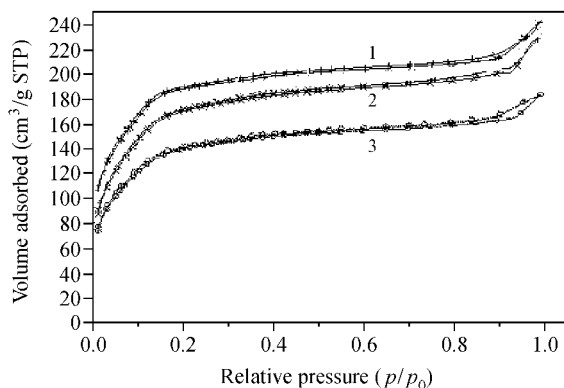


图8 MCM-41-bc, MCM-41-bc-pd 和 MCM-41-bc-pd-Mo N₂ 吸附-脱附等温曲线

Figure 8 Isotherms of MCM-41-bc, MCM-41-bc-pd and MCM-41-bc-pd-Mo

(1) MCM-41-bc, (2) MCM-41-bc-pd, (3) MCM-41-bc-pd-Mo

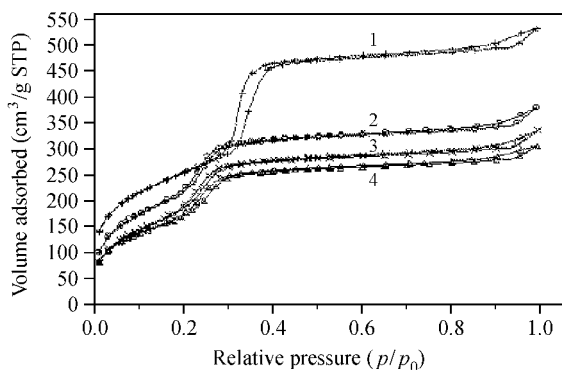


图9 MCM-41, MCM-41-cp, MCM-41-cp-pd 和 MCM-41-cp-pd-Mo N₂ 吸附-脱附等温曲线

Figure 9 Isotherms of MCM-41, MCM-41-cp, MCM-41-cp-pd and MCM-41-cp-pd-Mo

(1) MCM-41, (2) MCM-41-cp, (3) MCM-41-cp-pd, (4) MCM-41-cp-pd-Mo

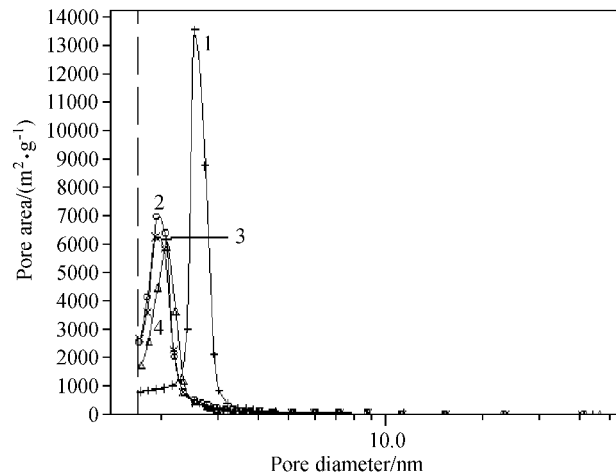


图10 MCM-41, MCM-41-cp, MCM-41-cp-pd 和 MCM-41-cp-pd-Mo 孔分布

Figure 10 Pore distribution of MCM-41, MCM-41-cp, MCM-41-cp-pd and MCM-41-cp-pd-Mo

(1) MCM-41, (2) MCM-41-cp, (3) MCM-41-cp-pd, (4) MCM-41-cp-pd-Mo

对于氯苄基官能化的 MCM-41 而言,三氯硅烷与烷氧基硅烷相比,有较高的反应活性,在介孔分子筛内负载量较大,其自身的体积又相对较大,导致 MCM-41 比表面、孔体积和孔径剧烈减小,吸附-脱附等温曲线由 VI 过渡到 I 型(如图 8),孔径由介孔向微孔过渡,导致最终形成的催化剂孔体积较小。

### 2.3 催化性能

均相催化剂多相化能很好地解决均相催化剂回收、重复使用等问题,但催化活性的降低和金属物种的析出通常又是两个不可回避的问题。为此,以环己烯催化环氧化考察了催化剂这两方面的性能,结果见表 3。从表中可看出,多相催化剂对环己烯环氧化催化反应有较高的催化活性,其中 HMS-aasp-Mo 催化活性与均相催化剂  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  很接近,高达 72.4%,选择性也同均相催化剂相当。均相催化剂多相化后仍具有较高的活性可能归功于以下两方面因素:一方面,催化剂具有较高的比表面积和适宜的孔径,有利于反应底物与催化剂活性物种接触和反应物的扩散;另一方面,均相催化剂多相化后,金属物种高度分散地固定在载体上,在反应过程中有效地阻止了金属物种的聚集<sup>[21]</sup>。叔丁基过氧化氢自身热分解伴随着环氧化反应同时发生,3-羟基环己烯和 2-烯-环己酮经 GC-MS 分析初步确定为副产物。

从表 3 可看出:介孔分子筛直接固载 Mo 催化剂金属析出严重,而有机官能化的介孔分子筛固载 Mo 催化剂金属析出相对较少,说明特定有机基团的引入,可提高介孔分子筛固载 Mo 的性能,特别是 HMS-aasp-Mo 由于存在较多的单金属物种(见 2.1 部分),不仅有较高的催化活性,且金属析出少,该催化剂第六次循环使用,环己烯环氧化物的收率仍可达 59%。MCM-41-bc-pd-Mo 和 MCM-41-cp-pd-Mo 相比之下,催化性能要差一些,这可能与配体和孔结构不同有关。

表 3 催化性能评价

Table 3 Evaluation of the developed catalysts

Catalysts	First run		Second run		Metal leaching <sup>c</sup> / %
	Yield <sup>a</sup> / %	Selectivity/ %	Yield <sup>a</sup> / %	Selectivity/ %	
MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	76.7	89.5			
HMS-Mo(acac) <sub>2</sub> <sup>b</sup>	58.4	79.7	55.4	80.4	35
HMS-aasp-Mo	72.4	88.5	69.6	88.9	5.7
HMS-bc-pd-Mo	56.5	85.7	54.8	83.9	11.5
HMS-cp-pd-Mo	51.7	85.8	50.2	82.7	18.1

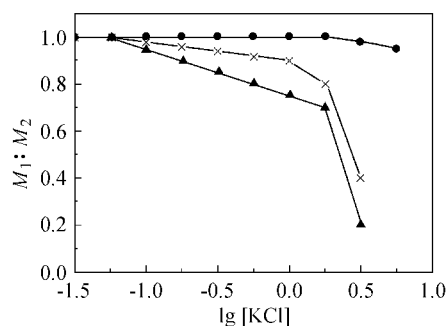
<sup>a</sup> The yield is based on consumption of TBHP, *i. e.* 100 % yield = 18 mmol cyclohexene oxide from stoichiometric amount of 18 mmol TBHP; <sup>b</sup> HMS-Mo(acac)<sub>2</sub> is based on unmodified mesoporous HMS; <sup>c</sup> the molar ratio of metal loss after two runs to the metal content before catalytic run.

## References

- Bailey, D. C.; Langer, S. H. *Chem. Rev.* **1981**, 81, 110.
- Whitehurst, D. D. *Chemtech.* **1980**, 7, 44.
- Chopin, A.; Quignard, F. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178 ~ 180, 1679.
- Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmidt, K. D.; Chuc, T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- Brunel, D.; Bellocq, N.; Sutra, P.; Cauvel, A.; Laspeyas, M.; Moreau, P.; Renzo, F. D.; Galarneau, A.; Fajulo, F. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178 ~ 180, 1085.
- Valkenberg, M. H.; Hölderich, W. F. *Catal. Rev.* **2002**, 44 (2), 321.
- Jørgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1989**, 89(3), 431.
- Miller, M.; Sherrington, D. C. *J. Catal.* **1995**, 152, 368.
- Corma, A.; Fuerte, A.; Iglesias, M.; Sanchez, F. *J. Mol. Catal.*, A **1996**, 107, 225.
- Ferreira, P.; Gonçalves, I. S.; Kühn, F. E.; Lopes, A. D.; Martins, M. A.; Pillinger, M.; Pina, A.; Rocha, J.; Romão, C.; Santos, A. M.; Santos, T. M.; Valente, A. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2263.
- Lau, S. H.; Caps, V.; Yeung, K. W.; Wong, K.; Tsang, S. C. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 32, 279.
- Liu, C. J.; Li, S. G.; Pang, W. Q.; Che, C. M. *Chem. Commun.* **1997**, 65.
- Zhou, X. G.; Yu, J. S.; Huang, J. S.; Li, S. G.; Che, C. M. *Chem. Commun.* **1999**, 1789.
- Sharpless, K. B.; Verhoeven, T. R. *Aldrichim. Acta* **1979**, 12, 63.
- Gould, E. S.; Hiatt, R. R.; Irwin, K. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4573.
- Tuel, A.; Gontier, S. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 114.
- Asefa, T.; MacLachlan, M. J.; Ozin, N. C. *Nature* **1999**, 402, 867.
- Khatib, I. S.; Parish, R. V. *J. Organometal. Chem.* **1989**, 369, 9.
- Cauvel, A.; Renard, G.; Brunel, D. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 749.
- Charles, R. G. *Org. Synth.* **1963**, 4, 869.
- Qian, Y.-L.; Liao, S.-J. *Advances in Homogeneous Catalysis*, Chemical Industry Press, Beijing, **1990**, p. 467 (in Chinese). (钱延龙, 廖世健, 均相催化进展, 化学工业出版社, 北京, **1990**, p. 467.)

(A0301269 QIN, X. Q.; ZHENG, G. C.)

### Effect of Polymers on the Synthesis of Platinum Nanoparticles by Using Reductive Reaction

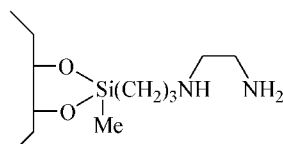


Platinum nanoparticles were synthesized by reduction of  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  with  $\text{H}_2$ . Effect of different polymers on the size of the nanoparticles and the stability of colloid was studied. Results of TEM and the stability of the colloid after addition of  $\text{KCl}$  electrolyte solution indicated that the smallest size of Pt nanoparticle and the best stability of the Pt colloid had been achieved by using PNIPA as stabilizer. Higher PNIPA/ $\text{Pt}^{2+}$  molar ratio is beneficial to obtaining smaller Pt nanoparticles.

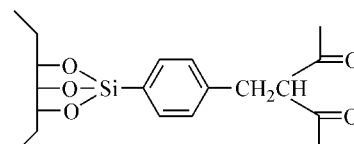
MIAO, Chang-Xi; XIE, Zai-Ku; CHEN, Qing-Ling; SOMORJAI, Gabor A.

*Acta Chimica Sinica* **2003**, 61(11), 1781

### Ethylenediamino and 2,4-Pentanedione-functionalized Mesoporous Sieves Immobilizing Mo(VI) as Novel Catalysts for Cyclohexene Epoxidation



HMS-aasp



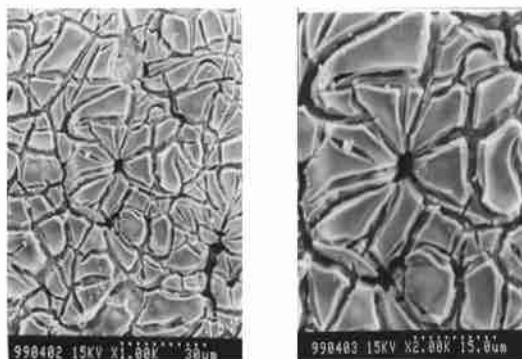
MCM-41-bc-pd

Ethylenediamino and 2,4-pentanedione-functionalized mesoporous molecular sieves were achieved by surface modification of mesoporous HMS or MCM-41.  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  as a homogeneous catalyst for epoxidation was heterogenized onto the developed organically functionalized mesoporous molecular sieves, resulting in the hybrid catalysts for cyclohexene epoxidation.

YANG, Heng-Quan; ZHANG, Gao-Yong; HONG, Xin-Lin; ZHU, Yin-Yan

*Acta Chimica Sinica* **2003**, 61(11), 1786

### A New Method for Modification of $\text{Ca}^{2+}$ doped $\text{PbTiO}_3$ Humidity Sensitive Nano-Film: Preparation, Humidity Sensitivity and Structure of $\text{K}^+$ -Modified Thin Film



In order to increase the humidity sensitivity of  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{K}^+$ -modified and  $\text{Ca}^{2+}$ -doped  $\text{PbTiO}_3$  nano-film ( $\text{K}^+-\text{Ca}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ ) was prepared by spin-coating sol on the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  plated Ag-Pd alloy interdigital electrode and then by sintering at  $850^\circ\text{C}$  / 1 h for crystallization [ $x = 0.35$  and  $\text{K}/\text{Ti} = 1.0\%$  (mol/mol)]. Its resistance-relative humidity curve was obtained at the temperature of  $(20 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ , and compared with that of pure  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ -doped  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{Li}^+$ -modified  $\text{Ca}^{2+}$ -doped  $\text{PbTiO}_3$  nano-films. The film was characterized by XRD, SEM and TEM showing tetragonal nano-polycrystalline with 10 nm of preliminary grain size and electric domain structure, reticulated pores and obvious grain boundary like island with  $4\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  area.

WANG, Zhi-Min; ZUO, Xia; HAN, Ji-Xin; LIU, Jing-Bo; ZHANG, Yan-Xi

*Acta Chimica Sinica* **2003**, 61(11), 1792