

线性 Co 配合物催化环己烯烯丙基 C—H 氧化反应的研究

王新国,程庆彦*,王延吉

(河北工业大学绿色化工与高效节能河北省重点实验室,
天津市本质安全化工技术重点实验室,天津 300130)

摘要:以对苯二醛和乙二胺为原料合成线性席夫碱配体,并将其与 Co 配位制备席夫碱配合物 Co-L(L=对苯二醛缩乙二胺席夫碱)。利用 EA、ICP、FT-IR、UV-Vis、TGA 和 BET 等对配体及配合物的结构与性能进行表征,在氧化环己烯制备环己烯酮的反应中测试其催化性能。结果表明,Co-L 具有较高的催化活性和烯丙基氧化产物的选择性。在乙腈用量为 5 mL、环己烯物质的量为 6 mmol、氧压为 0.3 MPa、催化剂质量为 20 mg、反应温度为 70℃ 条件下,环己烯的转化率为 37.66%,烯丙基氧化产物的选择性高达 83.59%。催化剂重复使用 5 次,环己烯的转化率和烯丙基氧化产物的选择性几乎不变。

关键词: C—H 氧化;环己烯;席夫碱;Co 配合物

中图分类号:O643.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)01-0159-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.01.032

Study on allylic C—H oxidation of cyclohexene over linear Co complex

WANG Xin-guo, CHENG Qing-yan*, WANG Yan-ji

(Hebei Provincial Key Laboratory of Green Chemical Technology & High Efficient Energy Saving,
Tianjin Key Laboratory of Chemical Process Safety, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: C—H oxidation for alkanes, olefins and other petroleum feedstocks can produce oxygen-containing compounds with higher added value. Linear Schiff base ligands are synthesized from p-phenylenedialdehyde and ethylenediamine, and coordinated with Co to prepare Schiff base Co complex Co-L (L = p-phenylenedialdehyde-ethylenediamine Schiff base). The ligands and complex samples are characterized by EA, ICP, FT-IR, UV-Vis, TGA, BET, etc., the catalytic performance of Co-L is tested in the reaction of cyclohexene oxidation to cyclohexenone. Results show that Co-L exhibits high catalytic activity and high selectivity of allylic oxidation products. The conversion of cyclohexene can reach 37.66% and the selectivity of allylic oxidation products can reach 83.59% when the dosages of acetonitrile, cyclohexene and Co-L is 5 mL, 6 mmol and 20 mg respectively, oxygen pressure stays at 0.3 MPa, and reaction temperature remains at 70℃. The conversion of cyclohexene and the selectivity of allylic oxidation products remains almost unchanged after the catalyst has been reused for 5 times. In addition, it is found that lower reaction temperature can reduce the selectivity of the by-product epoxy cyclohexane, which is beneficial to the selective oxidation of cyclohexene.

Key words: C—H oxidation; cyclohexene; Schiff base; Co complex

烃的 C—H 氧化能够将烃类化合物转化成附加值更高的醇、醛、羧酸和环氧化合物^[1-3]。随着苯选择性加氢制备环己烯工艺的成熟,环己烯的下游应用得到快速发展,其中环己烯选择性氧化制备 2-环己烯-1-酮(环己烯酮)成为研究热点^[4]。环己烯酮是医药、农药以及材料等研究领域的重要原料,因此以环己烯选择性氧化制备环己烯酮的研究备受关注^[5-7]。通常烃类的氧化反应以 O₂、H₂O₂、叔丁基过氧化氢(TBHP)为氧化剂,其中 O₂ 作为一种廉价、易得、绿色的氧化剂具有潜在的应用价值,众多科研工作者致力于以氧气选择性氧化环己烯^[8]。由于环己烯具有双键和烯丙基 2 个氧化活性位点,

高选择性的氧化环己烯制备环己烯酮具有一定难度。在环己烯氧化制备环己烯酮的反应中会生成环氧环己烷、1,2-环己二醇以及己二酸等副产物^[9]。因此,降低副反应、提高环己烯酮选择性的关键是开发高选择性的催化剂。

过渡金属具有良好的配位能力,通过配体能够调节金属的活性,因此金属配合物可被用于环己烯烯丙基氧化的催化剂^[10-11]。熊伟等^[12]合成 Co、Ni 配合物用于催化环己烯的有氧氧化,环己烯酮的最高选择性可达 88.89%。Amir Abdolmaleki 等^[13]研究了阴离子对离子液体双酚类席夫碱铜配合物催化选择性的影响,环己烯醇和环己烯酮的总选择性达

收稿日期:2020-03-09;修回日期:2020-11-07

基金项目:河北省自然科学基金(B2018202293)

作者简介:王新国(1991-),男,硕士研究生,研究方向为过渡金属配合物的催化性能研究,925536941@qq.com;程庆彦(1974-),女,博士,教授,主要从事绿色催化反应工程与工艺研究,通讯联系人,chengqingyan@hebut.edu.cn。

到 88%。为了实现催化剂的循环利用, Titinchi 等^[14]将席夫碱 Gr 配合物负载在 SiO₂ 上, 实现了催化剂的重复使用。Ali Reza Faraji 等^[15]采用硅烷接枝剂将水杨醛席夫碱 Co 配合物负载在二氧化硅包覆的磁性四氧化三铁上, 实现了催化剂的循环利用, 方便了催化剂的磁性回收。金属有机骨架化合物 (MOFs) 由于具有良好的烯丙基产物选择性, 被广泛用于催化环己烯氧化。Zhang 等^[16]利用对苯二酸和吡啶基三嗪类物质为配体合成 Co 类 MOFs 并用于催化环己烯氧化, 环己烯烯丙基产物的选择性为 100%。Skobelev 等^[17]以 Gr-MIL-101 为催化剂, 反应温度甚至可以降低到 40℃。虽然 MOFs 具有较好的催化选择性, 但是催化剂活性相较于简单金属配合物略差^[18-20]。

笔者合成了一种制备方法简单、重复利用性高的 Co-L (L = 对苯二醛缩乙二胺席夫碱) 金属配合物, 在氧气氧化环己烯制备环己烯酮反应中考察其催化性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

MnCl₂·4H₂O、FeCl₃·6H₂O、CoCl₂·6H₂O、NiCl₂·6H₂O、CuCl₂·6H₂O, 均为分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司生产; 对苯二醛、乙二胺、乙腈、环己烯、环己烯酮、环己烯醇、环氧环己烷, 均为分析纯, 上海阿拉丁生化科技有限公司生产。

1.2 催化剂 Co-L 的制备

采用分步合成法制备 Co-L 催化剂, 如图 1 所示。按 $n(\text{对苯二醛}) : n(\text{乙二胺}) = 1 : 1$ 取对苯二醛和乙二胺, 加入到三口烧瓶中, 加入适量的乙腈, 于 50℃ 磁力搅拌下反应 12 h, 得到白色乳浊液。将乳浊液冷却至室温, 析出白色固体, 过滤, 用乙腈对过滤出的固体离心洗涤 3 次, 得到配体 L。

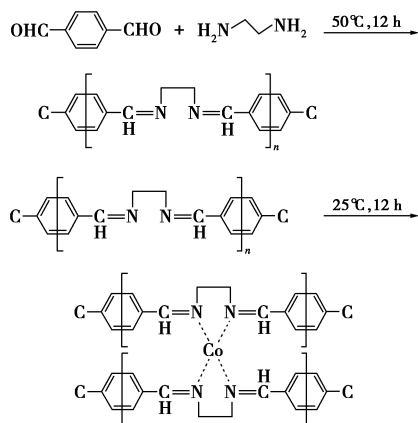


图 1 Co-L 催化剂的制备

将 1.00 g 配体 L 分散到 20 mL 乙腈溶液中, 加入 0.88 g 的 CoCl₂·6H₂O, 在室温下搅拌 12 h, 反应结束后用乙腈离心洗涤 3 次, 65℃ 干燥 6 h, 得到 Co-L 配合物。

1.3 环己烯的催化氧化反应

在 100 mL 高压反应釜中依次加入 6 mmol 环己烯、5 mL 乙腈和适量催化剂。将反应釜密封, 在 0.3 MPa 下用氧气置换釜中的空气 3 次, 充入氧气至指定氧压, 在一定温度下反应一段时间。反应结束后冷却至室温, 利用气相色谱仪 (GC) 进行产物检测。色谱条件: 色谱柱为 SE-54; 载气为高纯氮; 采用氢火焰离子检测器; 进样口温度为 300℃; 柱温为 120℃; 检测器温度为 220℃。

1.4 催化剂的表征

利用 EA1112 元素分析仪对样品进行元素分析 (EA)。利用 Optima 7300V 型电感耦合等离子体 (ICP) 测试样品中 Co 含量。利用 Bruker Vector 22 型红外光谱仪 (FT-IR) 对样品进行定性分析。利用 U-3900H 型分光光度计 (UV-Vis) 测定样品的吸光度。利用 NETZSCH STA 409 PC/PG 热重分析仪 (TGA) 于 50~800℃ 测定样品的热稳定性, 氮气气氛。通过 Micromeritics ASAP2020M+C 物理化学分析仪在 -196℃、N₂ 下测定比表面积、孔容积和孔径 (BET)。

2 催化剂的表征与分析

2.1 EA 及 ICP 表征分析

L 和 Co-L 的 EA 和 ICP 分析结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, L 的 C、H、N 元素的质量分数分别为 72.63%、6.28%、18.27%, 与理论值基本相同。当形成配合物 Co-L 时, C、H、N 和 Co 的质量分数相对于理论值略低, 这是 CoCl₂·6H₂O 带入的水造成 C=N 双键的水解, 并引入了氧元素。基于实验数值与理论数值对比, Co-L 结构基本与理论结构一致。

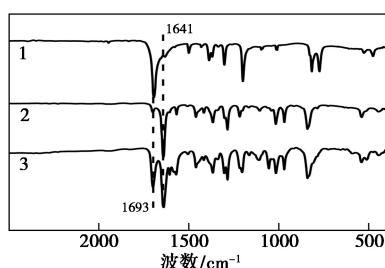
表 1 L 和 Co-L 的 C、H、N 和 Co 分析结果

样品	数值来源	w(C)/%	w(H)/%	w(N)/%	w(Co)/%
L	实验值	72.63	6.28	18.27	0
	理论值	71.64	7.46	20.90	0
Co-L	实验值	54.15	5.21	14.72	14.43
	理论值	58.72	6.12	17.13	18.04

2.2 FT-IR 表征分析

对苯二醛、L 和 Co-L 的红外谱图如图 2 所示。

从图2谱线1中可以看出,对苯二醛存在C=O双键的伸缩振动(1693 cm^{-1})。从图2谱线2中可以看出,当醛与胺进行缩合反应后,醛基吸收峰消失,C=N双键的伸缩振动吸收峰(1641 cm^{-1})出现^[21],说明席夫碱配体成功合成。L中仍有醛基吸收峰存在,说明醛胺没有完全缩合,这与元素分析结果一致^[22]。从图2谱线3中可以看出,当L与金属配位后,醛基的红外吸收峰(1693 cm^{-1})明显增强,这是由于部分C=N双键发生了水解。

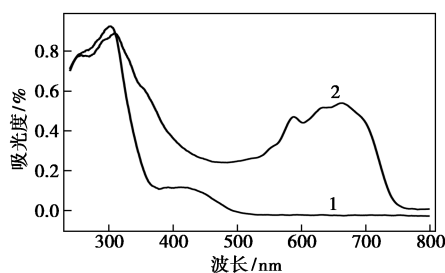


1—对苯二醛;2—L;3—Co-L

图2 对苯二醛、L和Co-L的红外谱图

2.3 UV-Vis 分析

L和Co-L的紫外-可见光谱图如图3所示。从图3谱线1中可以看出,席夫碱L产生三处电子跃迁,分别是苯环的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁(296 nm)、亚胺基的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁(338 nm)和 $n-\pi^*$ 电子跃迁(423 nm)^[23]。从图3谱线2中可以看出,当L与Co配位后,在 $540\sim 730\text{ nm}$ 产生1个宽的紫外吸收带($\lambda_{\text{max}}=664\text{ nm}$),这是由于Co的d-d电子跃迁造成的^[24-25]。



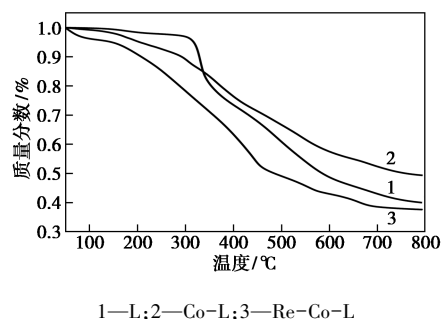
1—L;2—Co-L

图3 L和Co-L的紫外-可见光光谱

2.4 TGA 分析

L、Co-L和Re-Co-L(使用1次后的催化剂)的TGA曲线如图4所示。由图4曲线1中可以看出,L在 $310\text{ }^\circ\text{C}$ 时有机结构开始发生热分解^[26]。由图4曲线2中可以看出,当Co与L配位后,Co-L的稳定性明显降低,在 $158\text{ }^\circ\text{C}$ 时开始失重,原因是配位乙腈从Co-L上解吸下来;Co-L在 $294\text{ }^\circ\text{C}$ 的质量损失是有

机结构的热分解^[26]。由图4曲线3中可以看出,Re-Co-L在 $148\text{ }^\circ\text{C}$ 开始发生质量损失,因为反应温度低于 $100\text{ }^\circ\text{C}$,所以配合物在反应体系中可稳定存在。

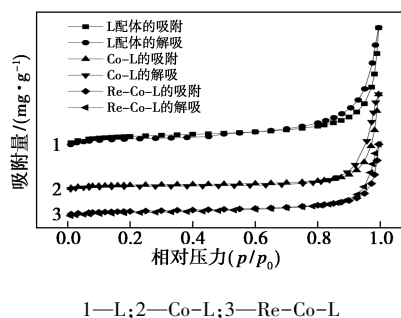


1—L;2—Co-L;3—Re-Co-L

图4 L、Co-L、Re-Co-L催化剂的TGA曲线

2.5 BET 分析

L、配合物Co-L和Re-Co-L的氮气吸附-脱附等温曲线如图5所示。L、Co-L和Re-Co-L的比表面积、孔容积和孔径的相关数据如表2所示。由图5可以看出,L、Co-L和Re-Co-L均存在1个Ⅲ型吸附等温线。由表2中可以看出,L拥有较高的比表面积,达到 $151.70\text{ m}^2/\text{g}$ 。当L配位了 Co^{2+} 以后,其比表面积减小到 $72.23\text{ m}^2/\text{g}$,证明 Co^{2+} 成功地与配体进行了配位。催化剂使用后,Re-Co-L比表面积略有降低,减少到 $66.12\text{ m}^2/\text{g}$ 。



1—L;2—Co-L;3—Re-Co-L

图5 L、Co-L、Re-Co-L催化剂的氮气吸附-脱附等温曲线

表2 L、Co-L和Re-Co-L的比表面积、孔容和孔径分布

化合物	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔径/nm	孔容积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
L	151.70	23.64	0.64
Co-L	72.23	24.02	0.52
Re-Co-L	66.12	24.87	0.47

3 环己烯氧化反应性能研究

环己烯具有双键和烯丙基2个氧化活性位点,烯丙基氧化时生成环己烯醇(a)和环己烯酮(b),双

键氧化时生成环氧环己烷(c)等副产物,见图 6。

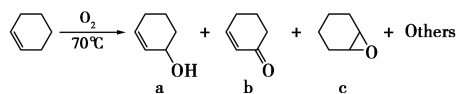


图 6 环己烯有氧氧化反应

3.1 环己烯氧化反应催化剂的筛选

在催化剂质量为 20 mg、环己烯物质的量为 6 mmol、氧气压力为 0.2 MPa、乙腈用量为 5 mL、反应时间为 6 h、四甲基哌啶氮氧化物物质的量为 0.6 mmol 的条件下,不同化合物催化环己烯氧化反应活性对比的结果如表 3 所示。由表 3 可知,当不使用任何催化剂时,环己烯的转化率仅有 1.81%。当反应体系中加入配体 L 时,环己烯的转化率为 2.21%,说明配体基本没有催化活性。然而,配合物 Co-L 催化环己烯氧化,环己烯的转化率为 47.03%,环己烯酮的选择性高达 63.44%,实验结果表明 Co 是活性中心^[27]。Mn-L、Ni-L 催化环己烯氧化,环己烯酮的选择性为 60%左右,而 Fe-L、Cu-L 催化剂会有大量副产物的生成^[28]。当反应体系中加入自由基抑制剂四甲基哌啶氮氧化物时,环己烯几乎没有转化,说明反应体系属于自由基反应。

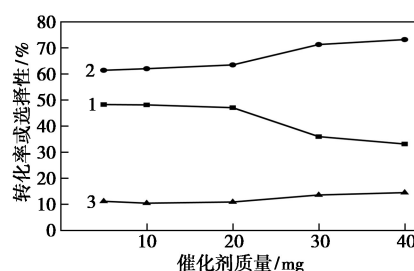
表 3 环己烯氧化反应中催化剂的筛选^[a]

序号	催化剂	转化率%	选择性 ^① %	选择性 ^② %	其他 ^③ %
1	Blank	1.81	19.38	79.82	0.80
2	L	2.21	17.95	78.53	0.71
3	Co-L	47.03	10.88	63.44	25.68
4	Mn-L	49.30	15.24	61.73	23.03
5	Fe-L	54.14	15.81	45.27	38.92
6	Ni-L	48.61	17.39	57.60	25.01
7	Cu-L	60.08	7.57	37.85	54.58
8	Co-L ^[b]	<1%	None	None	None

注:①环己烯醇的选择性;②环己烯酮的选择性;③其他为 7-氧杂二环[4.1.0]庚-2-醇、7-氧杂二环[4.1.0]庚-2-酮、环氧环己烷等。

3.2 环己烯氧化反应中催化剂质量的影响

在乙腈用量为 5 mL、环己烯物质的量为 6 mmol、氧气压力为 0.3 MPa、反应时间为 6 h、反应温度为 75℃ 条件下,考察了 Co-L 质量对环己烯氧化反应的影响,结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出,当催化剂质量保持在 20 mg 以下时,环己烯酮的选择性缓慢上升;当催化剂质量由 20 mg 增加到 40 mg 时,环己烯的转化率由 47.03% 下降到 35.95%,综合考虑,选择催化剂质量为 20 mg。

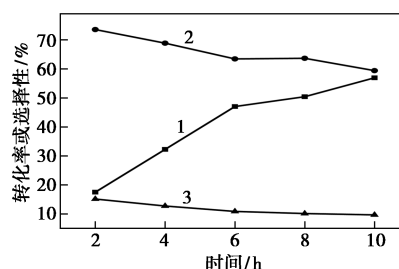


1—环己烯转化率;2—环己烯酮选择性;3—环己烯醇选择性

图 7 催化剂质量对环己烯选择性氧化反应的影响

3.3 环己烯氧化反应中反应时间的影响

在乙腈用量为 5 mL、环己烯物质的量为 6 mmol、氧气压力为 0.3 MPa、催化剂质量为 20 mg、反应温度为 75℃ 的条件下,考察反应时间对环己烯氧化反应的影响,结果如图 8 所示。由图 8 中可以看出,随着反应时间的增加,环己烯的转化率不断增大,当反应时间达到 6 h 时,环己烯的转化率达到 47.03%。环己烯酮的选择性随着反应时间的增加而下降,这是由于环己烯酮发生了过度氧化^[29]。因此,选择反应时间为 6 h。

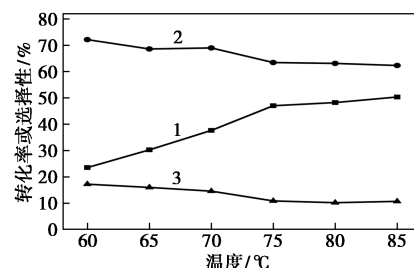


1—环己烯转化率;2—环己烯酮选择性;3—环己烯醇选择性

图 8 反应时间对环己烯选择性氧化的影响

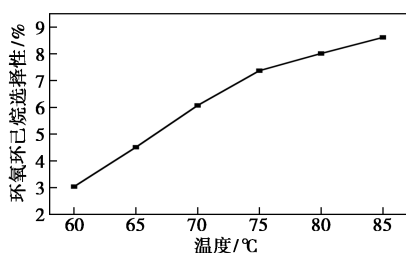
3.4 环己烯氧化反应中反应温度的影响

在乙腈用量为 5 mL、环己烯物质的量为 6 mmol、氧气压力为 0.3 MPa、反应时间为 6 h、催化剂质量为 20 mg 的条件下,考察反应温度对环己烯氧化反应的影响,结果如图 9 所示。由图 9 可以看出,当反应温度由 60℃ 提高到 75℃ 时,环己烯的转



1—环己烯转化率;2—环己烯酮选择性;3—环己烯醇选择性

(a) 对环己烯的影响



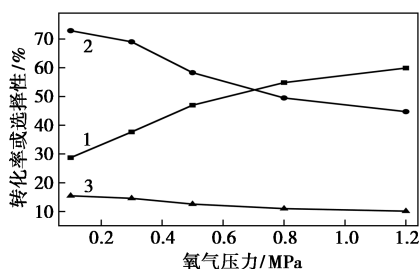
(b) 对环氧环己烷的影响

图9 反应温度对环氧环己烷氧化反应的影响

率由 23.55% 提高到 47.03%; 当反应温度由 60℃ 提高到 85℃ 时, 副产物环氧环己烷的选择性由 3.04% 提高到 8.61%。较高的温度不利于提高选择性, 较低温度能够避免环氧环己烷的生成^[30], 因此, 选择反应温度为 70℃。

3.5 环己烯氧化反应中氧气压力的影响

在乙腈用量为 5 mL、环己烯物质的量为 6 mmol、反应时间为 6 h、催化剂质量为 20 mg、反应温度为 70℃ 条件下, 考察了氧气压力对环己烯氧化反应的影响, 结果如图 10 所示。由图 10 中可以看出, 当氧气压力由 0.1 MPa 提高到 1.2 MPa 时, 环己烯的转化率由 28.73% 提升到 59.89%, 但是环己烯酮的选择性由 72.86% 降低到 44.72%, 环己烯醇的选择性由 15.46% 降低到 10.13%, 说明较大的氧气压力会造成环己烯醇和环己烯酮的过度氧化^[31]。因此, 为了提高选择性, 可以采用较低的氧气压力, 从而防止过度氧化, 实验选取氧气压力为 0.3 MPa。



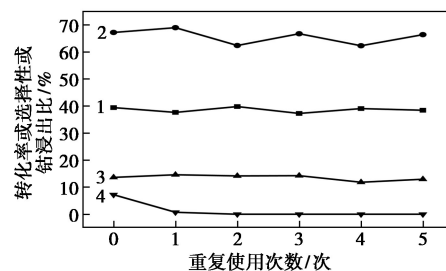
1—环己烯转化率; 2—环己烯酮选择性; 3—环己烯醇选择性

图10 氧气压力对环己烯选择性氧化的影响

3.6 催化剂的重复使用性能

催化剂经过离心分离后不做任何处理直接用于下一次实验。在乙腈用量为 5 mL、环己烯物质的量为 6 mmol、氧气压力为 0.3 MPa、催化剂质量为 20 mg、反应温度为 70℃ 条件下, 考察了 Co-L 的重复使用性能, 结果如图 11 所示。由图 11 中可以看出, 催化剂 Co-L 重复使用 5 次, 环己烯的转化率保持在 37%~40%, 活性基本没有改变; 环己烯酮的选择性保持在 66% 左右, 环己烯醇的选择性保持在

14% 左右。利用 ICP 测试反应液中 Co^{2+} 的质量分数, 结果表明, 催化剂第 1 次使用时, 浸出量达到了催化剂中 Co^{2+} 质量分数的 7.22%。当催化剂第 2 次使用时, 有 0.73% 的 Co^{2+} 被浸出, 随后的 4 次重复实验均没有检测到 Co^{2+} 。ICP 测试结果表明, 催化剂中仍有少量配位不稳定的 Co^{2+} , 在催化剂使用中会浸出到溶液中, 但是随着催化剂的重复使用, 催化剂逐渐达到稳定的状态。因此, Co-L 作为一种稳定的催化剂, 在催化环己烯有氧化领域具有潜在的工业应用价值。



1—环己烯转化率; 2—环己烯酮选择性; 3—环己烯醇选择性; 4—钴浸出比

图11 催化环己烯氧化催化剂重复使用性能的研究

4 结论

利用对苯二醛和乙二胺缩合制备线性配体 L, 进而合成 Co-L 催化剂, 用于催化环己烯有氧化烯丙基氧化。在乙腈用量为 5 mL、环己烯物质的量为 6 mmol、氧气压力为 0.3 MPa、催化剂质量为 20 mg、反应温度为 70℃ 条件下, 环己烯的转化率为 37.66%, 环己烯酮的选择性为 68.99%, 环己烯醇的选择性为 14.60%, 烯丙基产物的总选择性可达 83.59%。Co-L 催化剂重复使用 5 次, 环己烯的转化率保持在 37%~40%, 环己烯酮的选择性保持在 66% 左右。

参考文献

- [1] Stahl S S. Palladium oxidase catalysis: Selective oxidation of organic chemicals by direct dioxygen-coupled turnover [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(26): 3400-3420.
- [2] Punniyamurthy T, Rout L. Recent advances in copper-catalyzed oxidation of organic compounds [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2008, 252(1-2): 134-154.
- [3] Caron S, Dugger R W, Ruggeri S G, et al. Large-scale oxidations in the pharmaceutical industry [J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(7): 2943-2989.
- [4] Zăvoianu R, Bîrjega R, Pavel O D, et al. Hydrotalcite like

- compounds with low Mo-loading active catalysts for selective oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 286(2): 211–220.
- [5] Stables L M. The effectiveness of some recently developed pesticides against stored-product mites [J]. Journal of Stored Products Research, 1980, 16(3–4): 0–146.
- [6] Block O, Klein G, Altenbach H J, *et al.* New stereoselective route to the epoxyquinol core of manumycin-type natural products. synthesis of enantiopure (+)-bromoxone, (–)-LL-C10037 α , and (+)-KT 8110[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2000, 65(3): 716–721.
- [7] Li J Y, Strobel G A. Jesterone and hydroxy-jesterone antioomycete cyclohexenone epoxides from the endophytic fungus Pestalotiopsis jesteri[J]. Phytochemistry, 2001, 57(2): 261–265.
- [8] Kundu B K, Chhabra V, Malviya N, *et al.* Zeolite encapsulated host-guest Cu(II) Schiff base complexes; Superior activity towards oxidation reactions over homogenous catalytic systems[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 271: 100–117.
- [9] Yang Z, Kang Q, Ma H, *et al.* Oxidation of cyclohexene by dendritic PAMAMSA-Mn(II) complexes[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 213(2): 169–176.
- [10] Vollmer C, Redel E, Abu-Shandi K, *et al.* Microwave irradiation for the facile synthesis of transition-metal nanoparticles (NPs) in ionic liquids (ILs) from metal-carbonyl precursors and Ru-, Rh-, and Ir-NP/IL dispersions as biphasic liquid-liquid hydrogenation nanocatalysts for cyclohexene[J]. Chemistry-A European Journal, 2010, 16(12): 3849–3858.
- [11] 张琳琳, 张梅, 刘淑芝. 非贵金属催化剂催化制备对氨基苯酚研究进展[J]. 现代化工, 2020, 40(2): 72–75.
- [12] 熊伟, 南光明, 刘德蓉. 催化氧化环己烯制备环己烯酮[J]. 西昌学院学报(社会科学版), 2001, 13(2): 22–25.
- [13] Abdolmaleki A, Adariani S R. Copper-cationic salphen catalysts for the oxidation of cyclohexene by oxygen[J]. Catalysis Communications, 2015, 59: 97–100.
- [14] Titinchi S J J, Abbo H S. Salicylaldiminato chromium complex supported on chemically modified silica as highly active catalysts for the oxidation of cyclohexene[J]. Catalysis Today, 2013, 204: 114–124.
- [15] Faraji A R, Mosazadeh S, Ashouri F. Synthesis and characterization of cobalt-supported catalysts on modified magnetic nanoparticle: Green and highly efficient heterogeneous nanocatalyst for selective oxidation of ethylbenzene, cyclohexene and oximes with molecular oxygen[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 506: 10–26.
- [16] Zhang T, Hu Y Q, Han T, *et al.* Redox-active cobalt(II/III) metal-organic framework for selective oxidation of cyclohexene[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(18): 15786–15792.
- [17] Skobelev I Y, Sorokin A B, Kovalenko K A, *et al.* Solvent-free allylic oxidation of alkenes with O₂ mediated by Fe- and Cr-MIL-101[J]. Journal of Catalysis, 2013, 298: 61–69.
- [18] Ma A, Cheng Y Y, Bai Y, *et al.* Facile synthesis of CuO-Ni/Al composites for catalytic oxidation of cyclohexene[J]. Catalysis Letters, 2019, 149(5): 1337–1344.
- [19] Xamena F X L, Abad A, Corma A, *et al.* MOFs as catalysts: Activity, reusability and shape-selectivity of a Pd-containing MOF[J]. Journal of Catalysis, 2007, 250(2): 294–298.
- [20] Henriques C A, Fernandes A, Rossi L M, *et al.* Biologically inspired and magnetically recoverable copper porphyrinic catalysts: A greener approach for oxidation of hydrocarbons with molecular oxygen[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(19): 3359–3368.
- [21] Qudsia S, Ahmed M I, Hussain Z, *et al.* Chemical functionalization of graphene oxide and its electrochemical potential towards the reduction of triiodide[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(9): 6664–6672.
- [22] Li X, Ma D, Cao B, *et al.* Windmill-type mixed-metal clusters containing Schiff-base ligands as an efficient catalyst for cyclohexene oxidation[J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(20): 11619–11625.
- [23] Ansari R M, Mahesh L K, Bhat B R. Cobalt Schiff base complexes: Synthesis characterization and catalytic application in Suzuki-Miyaura reaction[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27(3): 556–563.
- [24] Cretu C, Cseh L, Tudose R, *et al.* Piperazine core-containing Schiff ligands define chemical reactivity toward divalent metal ions[J]. Inorganica Chimica Acta, 2019, 492: 249–261.
- [25] Pandey P, Verma A, Bretosh K, *et al.* Template directed synthesis of half condensed Schiff base complexes of Cu(II) and Co(III): Structural and magnetic studies[J]. Polyhedron, 2019, 164: 80–89.
- [26] Mehdaoui R, Chaabane L, Beyou E, *et al.* Sono-heterogeneous Fenton system for degradation of AB74 dye over a new tetraaza macrocyclic Schiff base cellulose ligand-loaded Fe₃O₄ nanoparticles[J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2019, 16(3): 645–659.
- [27] Yang D, Jiang T, Wu T, *et al.* Highly selective oxidation of cyclohexene to 2-cyclohexene-1-one in water using molecular oxygen over Fe-Co-gC₃N₄[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(1): 193–200.
- [28] Yu F, Xiong X, Huang K, *et al.* 2D Co-based coordination polymer with a histidine derivative as an efficient heterogeneous catalyst for the oxidation of cyclohexene[J]. Cryst Eng Comm, 2017, 19(15): 2126–2132.
- [29] Cancino P, Santibañez L, Fuentealba P, *et al.* Heterometallic Cu(II)/Ln(III) polymers active in the catalytic aerobic oxidation of cycloalkenes under solvent-free conditions[J]. Dalton Transactions, 2018, 47(38): 13360–13367.
- [30] Moghe K, Sutar A K, Kang I K, *et al.* Poly(vinylbenzyl chloride-co-divinylbenzene) polyHIPE monolith-supported o-hydroxynaphthaldehyde propylenediamine Schiff base ligand complex of copper(II) ions as a catalyst for the epoxidation of cyclohexene[J]. RSC Advances, 2019, 9(53): 30823–30834.
- [31] Dou J, Tang Y, Nguyen L, *et al.* Oxidation of cyclohexene catalyzed by nanoporous Au(Ag) in liquid phase[J]. Catalysis Letters, 2017, 147(2): 442–452. ■