

钒基催化剂催化苯羟基化制苯酚反应机理

李贵贤^{1,2}, 李金莲¹, 邵婷娜¹, 李晗旭¹, 田涛¹, 董鹏^{1,2*}

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 甘肃省低碳能源与化工重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 苯羟基化制苯酚是 C—H 键向 C—O 键转化及富有挑战性的课题之一。该文论述了钒基催化剂催化苯羟基化制苯酚反应机理的研究进展。以钒活性中心为主线, 着重从自由基、非自由基和双催化活性机理进行了详细介绍, 同时分析了双催化活性中心催化剂高效催化的本质和重要性。提出此类催化体系及催化机理能够解决苯环上 C—H 键难活化和苯酚的深度氧化等问题, 是经济与安全并存的苯酚合成方法, 依托已有的催化反应机理, 开发更稳定且高性能的催化剂, 以促进烃类有机化合物资源利用的原始创新。

关键词: 苯; 苯酚; 羟基化; 反应机理; 钒基催化剂

中图分类号: O643.36; O625.312 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 02-0257-12

Reaction mechanism of hydroxylation of benzene to phenol catalyzed by vanadium-based catalysts

LI Guixian^{1,2}, LI Jinlian¹, SHAO Tingna¹, LI Hanxu¹, TIAN Tao¹, DONG Peng^{1,2*}

(1. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China; 2. Gansu Provincial Key Laboratory of Low Carbon Energy and Chemical Industry, Lanzhou 730050, Gansu, China)

Abstract: Hydroxylation of benzene to phenol is one of the challenging topics for the transition from C—H bonds to C—O bonds. In this review, the research progress on the reaction mechanism of hydroxylation of benzene catalyzed by vanadium-based catalysts to phenol was discussed. Taking vanadium activity center as main line, free radical mechanism, non-radical mechanism and dual-catalysis activity mechanism were introduced in detail, while the nature of high efficiency of such catalysts and the importance of catalytic microenvironment were analyzed. It was pointed out that such catalytic systems and catalytic mechanisms could provide theoretical guidance for solving problems such as difficult activation of C—H bonds on benzene ring and deep oxidation of phenol. Therefore, it should focus on economic and safe phenol synthesis methods, and develop more stable and high-performance catalysts relying on the existing catalytic reaction mechanism to promote the original innovation of abundant hydrocarbon organic compound resource utilization.

Key words: benzene; phenol; hydroxylation; reaction mechanisms; vanadium-based catalysts

苯酚作为一种重要的有机化工原料, 主要用于生产酚醛树脂、己内酰胺、双酚 A、己二酸、苯胺、烷基酚以及水杨酸等, 也可用作溶剂、试剂和消毒剂等^[1-2], 其应用前景广阔。近年来, 随着科技的进步, 建筑、电子通讯和汽车等行业的迅猛发展, 国内苯酚的需求量不断增加^[1]。研究者们已开发了不

同化学合成法来生产苯酚。1923 年, 美国孟山都公司首次研究并成功开发出苯磺化法^[2-3], 此后又相继出现了氯苯法、甲苯-苯甲酸法、环己酮-环己醇法、异丙苯法等诸多生产方法^[2]。然而, 在进行大规模工业生产中, 以上合成法均存在反应步骤复杂、副产物较多, 且产生的废弃物存在污染环境等问题。

收稿日期: 2023-03-26; 定用日期: 2023-06-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230236

作者简介: 李贵贤 (1966—), 男, 教授, E-mail: lgxwyf@163.com。联系人: 董鹏 (1986—), 男, 副教授, E-mail: dongpeng06190318@126.com。

同时从传统化学向绿色化学转变，将是中国乃至世界实现可持续发展的必由之路。因此，寻求绿色、节能、环保的潜力技术尤为重要。而苯羟基化制苯酚的工艺完全契合高端化工产业可持续发展的目标，已成为近年来研发的热点^[4]。

苯羟基化制备苯酚具有工艺简单、收率高、环境污染小等特点。然而，要实现此反应的高效转化，目前仍存在以下难点：（1）苯分子具有大 π 键而呈现惰性，在芳环上引入 C—H 键是有机合成中很难解决的问题，所以不易于氧化^[5]；（2）在苯羟基化反应中，苯酚比苯更容易氧化^[1-5]，导致苯酚的定向控制在该连续反应中成为巨大的挑战。因此，要突破以上理论层面的难点，必须依托机理诠释反应过程，进而构建催化体系。REN 等^[6]发现，该反应在不外加含钒（V）催化剂的情况下，无论采用何种反应条件，体系均无活性氧物种生成，苯酚收率均很低。含钒催化剂已广泛应用于苯羟基化反应中^[7-9]。近年来，关于钒基催化剂的研究，主要以负载型钒基催化剂、含钒的络合物催化剂和钒取代的杂多酸盐催化剂为主^[7-10]。研究表明，钒在催化反应中的价态是多变的，通常价态有 V^{3+} 、 V^{4+} 和 V^{5+} 。确定反应中起到催化活性的钒价态形式，是采用含钒催化剂进行苯羟基化反应的重要步骤，对确定反应机理也至关重要^[7]。截至目前，对不同钒基催化剂催化苯羟基化制备苯酚的反应机理存在不同见解^[11-12]。同时，相应的机理与使用的氧化剂息息相关，常见的氧化剂为分子氧、氮氧化物以及过氧化氢等^[9-13]。

作为价格低廉的非贵金属，钒因其大量、高效的活性位点而具有优异的催化性能。本文主要以苯羟基化反应中含钒金属的 3 类催化剂（钒负载型、含钒络合物型和含钒杂多酸盐型）为主体，以自由基机理、非自由基机理和双催化活性中心机理为延伸点详细综述，梳理 3 类催化剂机理的优缺点，期望对设计高效活性的钒基催化剂有一定的参考意义。

1 自由基机理

1.1 负载型钒基催化剂

含钒催化剂催化氧化烃类普遍活性较高，且其在非均相体系下的研究较为广泛。高远^[14]认为，钒基催化剂中的钒在苯羟基化制苯酚反应中主要以 V^{4+} 的形式存在^[15]，并作为活性物种为催化剂提供活性中心。在以 H_2O_2 为氧化剂、 O_2 为氧源、抗坏血酸为还原剂等较优条件下，推测催化苯羟基化反应机理见图 1。该反应机理的重点是氧化剂在钒基催化剂的作用下均裂生成羟基自由基（ $\bullet OH$ ）^[16-18]，在整个机理体系中，还原剂中的 H^+ 与氧源发生反应

生成氧化剂 H_2O_2 ，生成的高活性 H_2O_2 进一步生成 $\bullet OH$ ；然后 $\bullet OH$ 可以氧化苯环生成苯酚。从图 1 可知，该反应体系中的钒物种主要以 V^{4+} 和 V^{5+} 形式存在，并且该体系中 V^{4+} 是为反应体系提供酸性和活性位点的最佳价态；反应中的还原剂抗坏血酸可以将高价态 V^{5+} 还原成低价态 V^{4+} ，两种价态钒物种的循环转化为反应体系源源不断地提供了活性和酸性，进而提高了催化剂的活性以及苯的转化率^[19]。

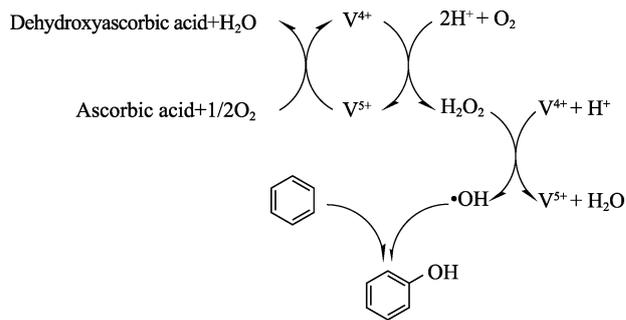


图 1 H_2O_2 为氧化剂催化苯羟基化制苯酚机理示意图^[14]
Fig. 1 Schematic diagram of mechanism of catalyzing hydroxylation of benzene into phenol with H_2O_2 as oxidant^[14]

在上述提出的最基础的自由基机理上，郭超^[20]用溶胶-凝胶法制备了负载型催化剂，将 V 负载在比表面积较大的 SiO_2 上（ V/SiO_2 ），使活性物种 V 高度分散在 SiO_2 表面，避免活性物种发生团聚，且在反应中可以使反应物更均匀地接触到活性物种。体系中以 O_2 为氧化剂，在不同还原剂存在的催化体系中，推测反应机理为“类芬顿反应”^[17-21]。 V/SiO_2 样品中的 V^{5+} 在还原剂的作用下被还原为 V^{4+} ， H^+ 与 O_2 在酸性条件下反应产生 H_2O_2 ， V^{4+} 与 H_2O_2 反应产生 $\bullet OH$ 和 V^{5+} ，生成的 $\bullet OH$ 直接进攻苯环生成苯酚，由此形成了 V^{5+} 和 V^{4+} 的循环^[22]。同时，在还原剂的作用下， V^{5+} 在还原成 V^{4+} 的过程中也可激活分子氧^[23]，以此产生更多的活性物种，进而催化苯羟基化反应，反应机理如图 2 所示。

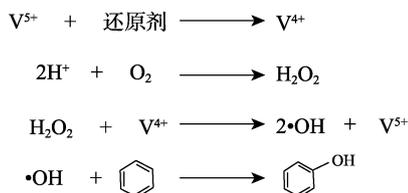


图 2 V/SiO_2 催化苯羟基化制苯酚反应机理示意图^[20]
Fig. 2 Schematic diagram of reaction mechanism of V/SiO_2 catalyzing hydroxylation of phenylene into phenol^[20]

钒基催化剂在非均相反应中的应用最为广泛，但在均相反应中也有涉及。例如：JIAN 等^[24]以偏钒酸钠为催化剂，推测此反应是产生金属过氧自由基

(M—O—O•) 机理, 采用原位 $^{51}\text{VNMR}$ 探测了反应过程中 V 形态的变化。研究发现, 该反应在酸性环境中更适宜, V 物种以 VO_2^+ 的形式存在, 随着 H_2O_2 的加入, VO_2^+ 依次形成单过氧钒物种和双过氧钒物种。此后, V—O 键均裂生成过氧钒自由基 [V(IV)—O—O•], 其进攻苯环生成苯酚。后来证明, 氧化

钒与 H_2O_2 接触释放 H_2O 后形成过氧钒酸盐, 然后裂解 V—O 键生成 V—O—O•, 同时将 V^{5+} 还原为 V^{4+} 。V—O—O• 自由基进攻苯环生成中间体, 然后裂解中间体中的 O—O 键形成最终产物苯酚, 同时 V^{4+} 氧化为 V^{5+} 以完成催化循环, 由此提出的反应机理如图 3 所示。

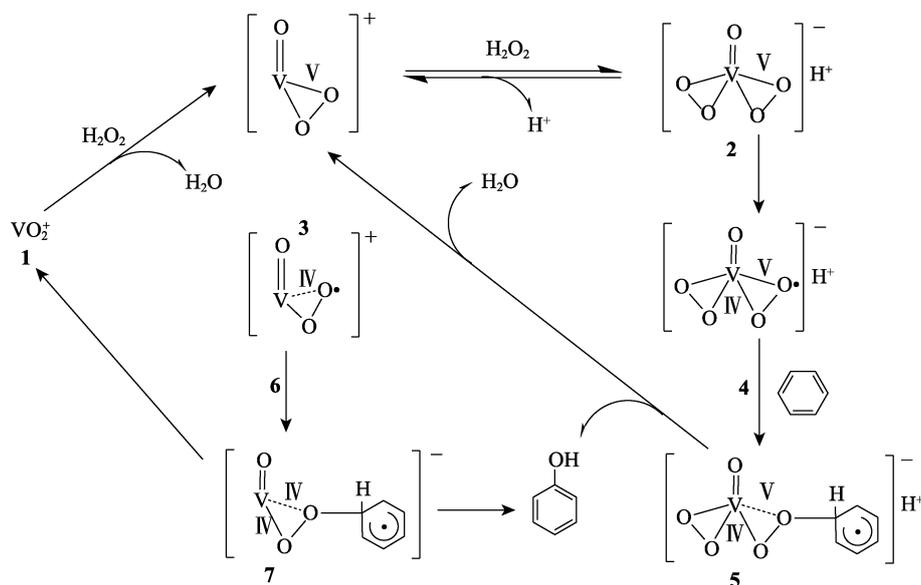


图 3 H_2O_2 为氧化剂催化苯羟基化制苯酚机理示意图^[24]

Fig. 3 Schematic diagram of mechanism of phenol prepared by benzene hydroxylation using H_2O_2 as oxidant^[24]

冯素姣^[25]以十二胺为模板剂、正硅酸乙酯为硅源, 在室温下通过原位共合成法制备了 V-HMS 分子筛催化剂, 通过 TEM 和 N_2 物理吸附-脱附等方法验证其介孔结构, 表征结果发现, 反应中孤立的钒氧四面体为该反应中的催化活性物种^[26], 由此提出了相关钒物种参与苯羟基化反应机理, 如图 4 所示。首先, 含钒催化剂中的钒氧四面体物种^[27]与 H_2O_2 接触后反应产生钒过氧物种, 随后在反应过程中钒过氧物种发生断键, 失去 1 个水分子, 进而产生一个具有催化活性的 V—O—O•, 其进攻苯环而产生苯酚^[28-29]。该类催化剂在醋酸溶液中的催化活性得到了提高, 证明含钒催化剂在苯羟基化反应中酸性环境更适宜反应的进行, 但由于醋酸溶液只能改变体系的酸性, 并不能有效地为催化剂提高酸性位点, 所以该催化剂在反应中苯的转化率并不高。在此基础上, 通过浸渍法在催化剂上引入第二金属, 结果发现, 第二金属组分 Fe 加入后产生了新的酸性位点, 提高了反应的氧化还原能力, 从而提高了催化剂的催化活性, 苯酚收率提高。由以上结果可知, 高分散的钒物种在苯羟基化反应中显示出极高的催化性能。然而, 与含过渡金属的分子筛相比, 掺杂过渡金属的催化剂研究报道较少, 且表现出较好的催化性能。

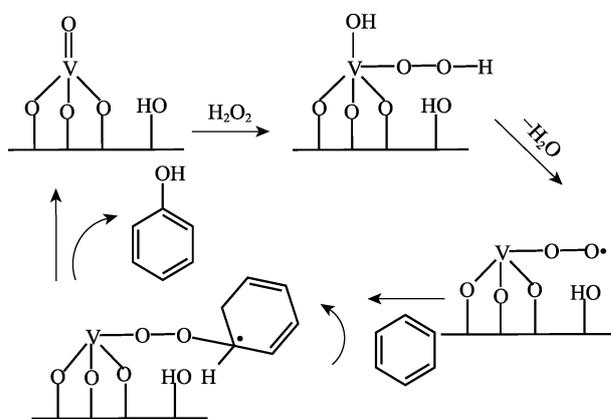


图 4 钒物种参与苯羟基化反应机理示意图^[27]

Fig. 4 Schematic diagram of vanadium species participating in benzene hydroxylation reaction^[27]

CHEN 等^[30]采用水热法合成了 V/AlPO₅ 分子筛催化剂, V 虽然进入孔道中, 但分子筛的微孔道使钒离子容易游离出来, 所以催化活性不高。在反应体系中, 还原剂抗坏血酸的添加有利于将 V^{5+} 还原为 V^{4+} , 进而提高催化活性中心的有效利用率。同时推测, 苯羟基化制苯酚可能的反应路径为 V^{5+} 与 H_2O_2 作用生成 V^{5+} 的过氧自由基, 从而进攻苯环生成苯酚。KIM 等^[31]研究表明, H_2O_2 将分散在介孔碳氮化合物 (mp-C₃N₄) 表面的 V^{4+} 物种氧化为含自由

基的 V^{5+} 物种, 同时生成 H_2O 。产生的 V^{5+} 物种与苯环反应生成苯酚, 同时将 V^{5+} 物种还原为 V^{4+} 物种完成 1 个催化循环, 这与最基础的苯羟基化自由基机理大同小异, 机理如图 5 所示。

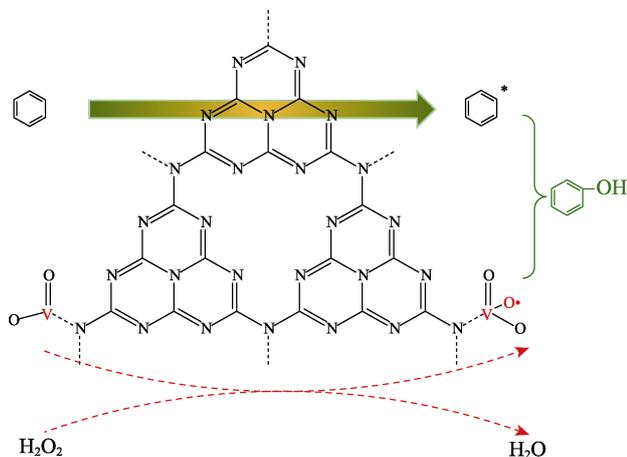


图 5 V/mp-C₃N₄ 催化苯羟基化的反应机理示意图^[31]
Fig. 5 Schematic diagram of reaction mechanism of V/mp-C₃N₄ catalyzed benzene hydroxylation^[31]

负载型钒基催化剂是最传统的过渡金属氧化物催化剂, 存在诸多缺点。近年来, 研究人员将过渡金属活性物种分散在大比表面积载体表面, 具有大的比表面积和孔结构的载体为反应物与催化剂的接触提供了适宜环境, 在一定程度上减少了金属活性物质的流失和团聚, 从而提高了催化剂活性^[32]。尽管负载型钒基催化剂具有一定的优势, 因其在苯羟基化反应中的较高可行性而得到了广泛应用, 但要实现此类催化剂的高效性, 催化剂内部 V^{5+}/V^{4+} 对钒活性中心存在的微环境起到了最为关键的作用; 而载体、氧化剂、催化体系的酸碱性等均影响其催化性能。由于负载型钒基催化剂中的金属活性物质仅负载在载体表面, 所以金属物种容易流失, 不利于催化剂的回收和重复利用。因此, 将金属活性物质进行络合使活性物质稳定, 使其不容易流出载体, 更好地封装在载体内部和孔道中, 将有效地改善负载型钒基催化剂的缺点。

1.2 含钒络合物催化剂

VERMA 等^[32]设计了 1 种 CuAg@g-C₃N₄ 双金属高效催化剂, 并提出苯通过非共价作用吸附到石墨碳氮化合物 (g-C₃N₄) 表面, 且在光照条件下双金属催化剂表面的 H_2O_2 降解为 $\bullet OH$ ^[33-34], 从而通过 $\bullet OH$ 实现了苯活化生成最终产物苯酚。陈福山等^[35]以含钒络合物乙酰丙酮钒 [VO(acac)₂] 替代 VERMA 等^[32]提出的双金属催化剂, 并得出了在光照条件下苯羟基化制苯酚反应的佐证机理, 见图 6。由图 6 可知, 在光照条件下, 氧化剂 H_2O_2 在含钒络

合物催化剂作用下, 在 g-C₃N₄ 表面生成 $\bullet OH$, 形成的 $\bullet OH$ 与苯环由于其本身的非共价键作用, 活化苯环生成苯环中间体, 最后该中间体失去一个质子。

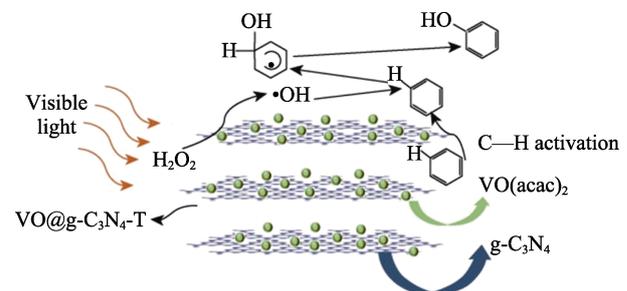


图 6 光化学催化苯羟基化机理示意图^[35]
Fig. 6 Schematic diagram of photochemical catalytic benzene hydroxylation mechanism^[35]

此催化剂的高催化性能可能是由具有大比表面积的载体和含钒络合物之间结合所产生的协同效应所致, VO@g-C₃N₄-T (不同温度的钒掺碳氮化合物) 具有极大的比表面积, 能够与苯充分接触, 容易吸收可见光, 从而促进苯环上 C—H 键的活化^[36-37]。因此, 钒掺碳氮化合物对催化苯羟基化反应具有重要的研究意义。

LUO 等^[38]用水热法合成了 N 掺杂的草酸钒钒催化剂 (VO₂O₄-N-5), 通过 FTIR 对反应进行了实时监测, 发现在该反应中起活化作用的活性中心为超氧自由基 ($\bullet O_2$)^[39-43], 并给出了相应的反应机理, 如图 7 所示。

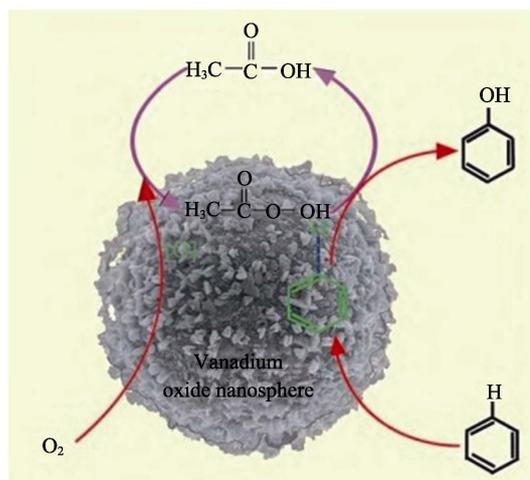


图 7 O₂ 催化苯羟基化的超氧自由基机理示意图^[38]
Fig. 7 Schematic diagram of superoxide radical mechanism for hydroxylation of benzene with O₂^[38]

含钒催化剂遇到 O₂ 发生价态的转变, 首先, 低价态 V^{4+} 转变成高价态 V^{5+} , 在此过程中激活 O₂ 生成了 $\bullet O_2$; 接着, $\bullet O_2$ 与 VO₂O₄-N-5 中的草酸结合而生成过氧化酸中间体; 然后, 该中间体与活性氧进攻苯环的 C—H 键, 最终生成了苯酚^[39]。在以

上过程发生的同时, 高价态 V^{5+} 又被还原为低价态 V^{4+} , 在该反应机理中以 $\bullet O_2$ 遵循自由基机理, 通过对钒价态的循环转化, 维持了反应的适宜酸性以及催化剂活性中心。

在以图 7 所示的含钒络合物为催化剂时, 载体碳材料表面的含氧基团, 如醌羰基和酚羟基也可作为活性位活化氧化剂而产生 $\bullet OH$ ^[44-45], 与其他类型载体相比, 碳材料在高活性催化剂里作为载体不仅为活性组分提供了分散场所, 还可以活化体系中的氧化剂, 所以碳材料对催化剂活性至关重要。

WANG 等^[46]将 $VO(acac)_2$ 嫁接到引入 $-NH_2$ 的金属有机框架材料 ($UiO-66-NH_2$) 上, 制备了 $V/UiO-66-NH_2$, 以其为催化剂、 O_2 为氧化剂, 将苯羟基化, 得到的苯酚收率为 22.0%, 选择性为 98.1%。高的选择性和活性主要取决于载体和钒复合物之间的协同效应, 钒复合物提供了优异的活性位点, 而金属有机框架材料 (MOF) 保证了苯酚的选择性。其反应机理是 $\bullet OH$ 与苯之间的亲电加成机制, 如图 8 所示。 H_2O_2 分解成 $\bullet OH$ 并进攻苯环, 苯环和 $\bullet OH$ 反应的主要机制是羟基加成形成芳香加成物中间体 **2**, 中间体 **2** 再通过催化剂中钒物种的作用进一步转化成苯酚。

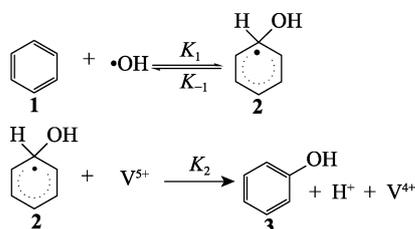


图 8 $\bullet OH$ 与苯反应机理示意图^[46]

Fig. 8 Schematic diagram of reaction mechanism of $\bullet OH$ and benzene^[46]

MIMOUN 等^[47]提出, $V(IV)$ 过氧配合物催化苯羟基化的机理是过氧基作为主要活性物种。基于此, BORAH 等^[48]提出了一个可逆的 V^{4+}/V^{5+} 氧化还原机制, 如图 9 所示。用于 $V(IV)$ 配合物接枝的有机硅材料在苯羟基化反应中循环催化。在催化过程中, H_2O_2 将 V^{4+} 氧化成 $V-O-O\bullet$, 然后将 O 原子插入到苯的一个 C-H 键中, 再生出 V^{4+} 物种, V 价态的循环转化为反应体系持续提供了活性位点和酸性条件, 因此, V^{4+} 的高效再生对催化剂的循环利用至关重要。

综上所述, 含钒络合物催化剂必须要有能够活化苯分子的辅助载体和活化氧化剂的钒活性位点, 才能针对性地解决苯羟基化制苯酚反应中目前尚未解决的 2 个难题: 即苯的惰性和苯酚易二次氧化。同时, 载体和活性中心的协同作用仍是此类催化剂催化苯羟基化反应机理研究的重点。

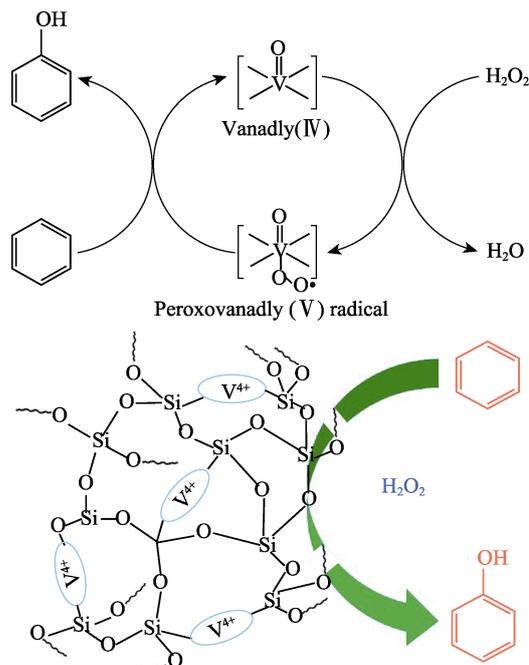


图 9 H_2O_2 选择性氧化苯制苯酚过程中 V^{4+} 催化循环机理示意图^[48]

Fig. 9 Schematic diagram of catalytic cycle of V^{4+} during selective oxidation of benzene to phenol using H_2O_2 as oxidant^[48]

1.3 钒取代杂多酸催化剂

ZHAO 等^[49]以脒系聚金属氧酸盐 $[(C_3CNpy)_4HPMoV_2]$ 催化剂, 首次实现了苯与 H_2O_2 的反应控制相转移羟基化反应, $(C_3CNpy)_4HPMoV_2$ 表现出较高的活性和稳定性。

通过光谱表征和反应结果对比、新鲜催化剂和回收催化剂颜色的可逆变化, 提出了 $(C_3CNpy)_4HPMoV_2$ 高效催化相转移反应的独特机理, 如图 10 所示。

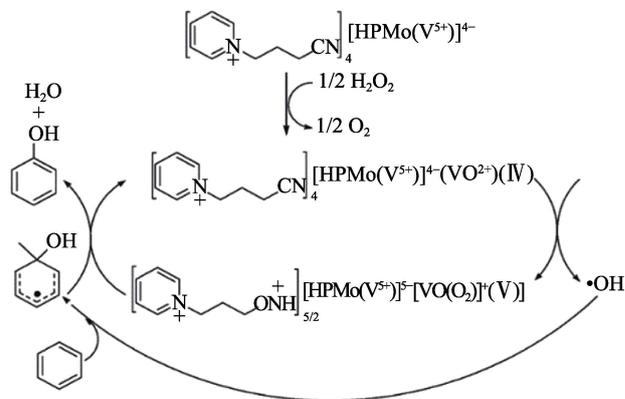


图 10 $(C_3CNpy)_4HPMoV_2$ 催化苯与 H_2O_2 相转移羟基化反应机理示意图^[49]

Fig. 10 Schematic diagram of $(C_3CNpy)_4HPMoV_2$ catalyzed hydroxylation of benzene and H_2O_2 phase transfer^[49]

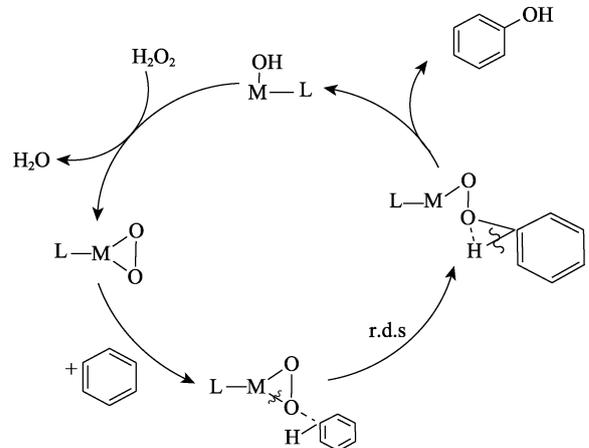
研究表明,可溶性活性物质 $[\text{VO}(\text{O}_2)]^+$ 的形成是相转移行为的主要原因。在没有 H_2O_2 的条件下,新鲜 $(\text{C}_3\text{CNpy})_4\text{HPMoV}_2$ 不溶解在苯的溶液中。加入 H_2O_2 后, VO^{2+} 形式的 V^{4+} 氧化物物种进一步转化为催化活性中间体过氧钒 $[\text{VO}(\text{O}_2)]^+$,同时产生 $\cdot\text{OH}$ 。已证实 $[\text{VO}(\text{O}_2)]^+$ 的形成。在 H_2O_2 存在下,固体粉末中降解的 $[\text{VO}(\text{O}_2)]^+$ 溶解,使反应体系逐渐变为均相。然后, $\cdot\text{OH}$ 攻击苯环产生苯酚自由基,该自由基与 $[\text{VO}(\text{O}_2)]^+$ 反应生成苯酚,而 $[\text{VO}(\text{O}_2)]^+$ 返回到含 VO^{2+} 的金属氧酸盐(POM)结构中,此时,随着催化剂的再沉淀,均相反应转变为非均相反应。

通过上述提出的众多机理可知,自由基机理是钒基催化剂催化苯羟基化制苯酚最典型的反应机理,且大多遵循 $\cdot\text{OH}$ 机理,直接由 $\cdot\text{OH}$ 或者 $\cdot\text{O}_2$ 进攻苯环生成苯酚,并且在氧化剂的作用下,高价态的钒可以还原成低价态钒,随后低价态的活性钒又可被氧化成高价态的钒,以此进行钒价态之间的循环,保证苯酚的高产出^[50]。作为氧化剂, H_2O_2 还原能力不高,导致最初的还原过程很缓慢;而产生的 $\cdot\text{OH}$ 易氧化,容易进一步将苯酚进行深度氧化,所以该类自由基机理可能不利于催化剂活性和苯羟基化选择性的提高。因此,在一些固体催化剂上,构建均匀分散的、非传统的、非自由基的活性位点是有效途径。

2 非自由基机理

在非自由基机理中,进攻苯环的中间体不再是 $\cdot\text{OH}$,而是金属(M)-氧活性中间体,经典的非自由基机理如图 11 所示^[51]。首先, H_2O_2 和金属催化剂

$\text{HO}-\text{M}-\text{L}$ (配体)作用形成金属(M)-过氧化物活性物种;然后,在苯环上打开 C—H 键去连接中间体发生转移的氧;最后,在 C—O 键上得到一个质子生成苯酚。



注: r.d.s 代表催化剂的速率控制步骤

图 11 H_2O_2 氧化苯羟基化非自由基反应机理示意图^[51]
Fig. 11 Schematic diagram of typical non-radical reaction mechanism for hydrogenation of benzene with H_2O_2 ^[51]

2.1 负载型钒基催化剂

XU 等^[52]以偏钒酸铵为钒源、酞酸丁酯为钛源,采用水热法合成了钒物种改性的高度分散的介孔 TiO_2 催化剂,考察了钒物种改性介孔 TiO_2 与 H_2O_2 催化苯羟基化反应合成苯酚的反应机理,如图 12 所示。该催化剂中的 V^{4+} 在 H_2O_2 的作用下转化为 V^{5+} ,接着 V^{5+} 与 H_2O_2 形成过渡态物种,该过渡态物种失去 H_2O 后与苯结合,而后完成催化反应,苯酚的收率达到 23.7%,选择性为 85%。

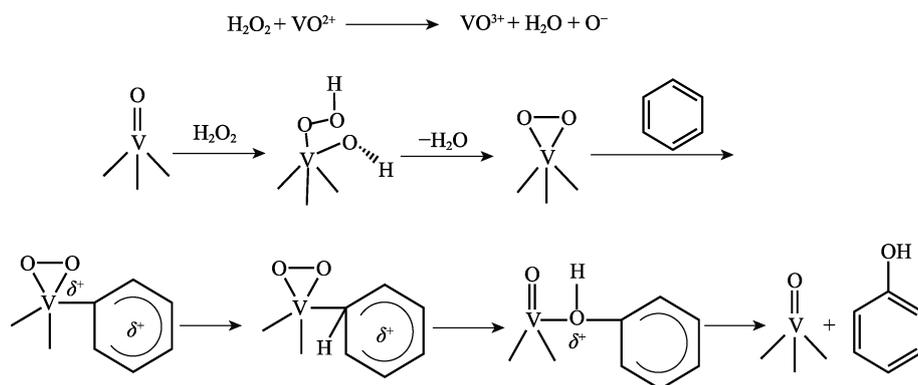


图 12 苯羟基化反应机理示意图^[52]

Fig. 12 Schematic diagram of reaction mechanism of benzene hydroxylation^[52]

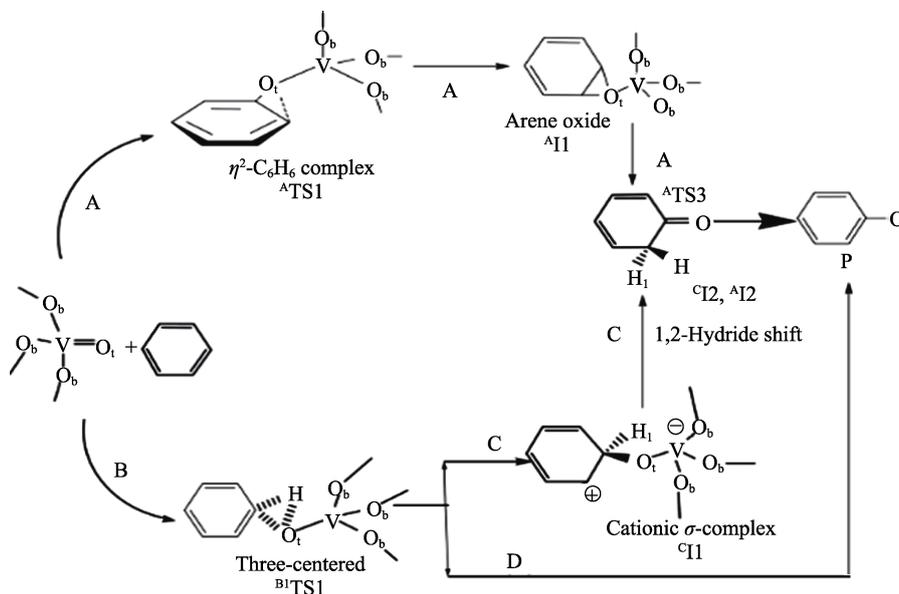
KAUR 等^[53]对钒氧化物团簇(V_4O_{10})与苯反应过程中产生的所有中间体和过渡态进行了分析,提出了 V_4O_{10} 与苯反应的 3 种可能的反应途径,并阐述了所有可能的机理途径,如图 13 所示。

在 V_4O_{10} 团簇中,桥连和末端 O 原子中的活性

位点是 $\text{V}=\text{O}_t$, 这一点已经得到了充分的证实;论证了苯与团簇中的 $\text{V}=\text{O}_t$ 位点反应的 3 种替代途径。总结了 V_4O_{10} 簇标记为 A 和 B 的苯羟基化的可能机制假设,图中 A 路径中过渡态 π 络合物 **1** ($^{\Delta}\text{TS1}$) 进一步转化为芳烃氧化物(环氧化物)复合物($^{\Delta}\text{I1}$),

其经过渡态 π 络合物 $2(^A\text{TS}2)$ 重排形成更稳定的酮 $^A\text{I}2$ 中间体, 最终经过渡态 π 络合物 $3(^A\text{TS}3)$ 生成产物 P ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{V}_4\text{O}_9$)。这里探讨的第二种机制可能性 (路线 B) 是通过 $^B\text{I}1\text{TS}1$ 激活苯与 $\text{V}=\text{O}_t$ 的 C—H 键。在研究团簇在三重态下的反应性时, 也遇到了这 3 个中心的过渡态; $^B\text{I}1\text{TS}1$ 后的主要反应通

道是对苯的 π -系统的亲电攻击^[54], 导致形成四面体中间体 $^C\text{I}1$ (阳离子 σ 复合物)。该研究为团簇末端氧通过三中心过渡态直接提取氢提供了有力的证据。同时研究团簇的基态 (单重态) 和第一激发态 (三重态) 自旋多重态的反应性, 建立了两态反应机制。



注: $^C\text{I}2$ 代表稳定的酮中间体

图 13 苯与 V_4O_{10} 羟基化反应机理示意图^[53]

Fig. 13 Schematic diagram of mechanism of benzene and V_4O_{10} hydroxylation reaction^[53]

王军等^[55]通过干凝胶转化法制备了 V-Si-ZSM-22 分子筛催化剂, 该催化剂有效地将 V 元素形成团簇, 限制在分子筛孔道里, 有效减少了金属活性物质的流失。在苯羟基化反应中, 以乙腈 (CH_3CN) 为溶剂, 反应前滴加少量的硫酸, 在 80°C 下反应 30 s 即可完成反应, 获得高收率的苯酚, 所以该体系的最大特点是反应速率非常快, 苯酚的选择性很高。

通过一系列表征分析提出的反应机理如图 14 所示。由图 14 可知, 分子筛框架上的偏钒酸根 (VO_3^-) 在反应中起关键作用。首先, VO_3^- 在乙腈和硫酸的共同作用下, 少部分乙腈转化成乙酰胺, VO_3^- 中的 V^{5+} 转变成 V^{4+} ; 然后, 结合 H_2O_2 的羟基去进攻苯环, 反应的主要活性成分是 V^{4+} 而不是 $\cdot\text{OH}$ 。分子筛骨架中的焦钒酸根 ($\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$) 虽然没有明显的活性, 但可以作为桥梁将偏钒酸根锚定在分子筛上。

相对于普遍意义上的亲电氧化机制而言, 该反应遵循苯亲核氧化机制, 与之前所报道的非自由基机理有所不同, 对苯环上的 C—H 键进攻的是正电荷而不是电子吸附原理, 由于机理的反应速率很快, 可以在非常短的时间内完成一次反应, 极快的反应速率在一定程度上阻止了苯酚的深度氧化, 进而有效地提高了苯酚的选择性。基于苯羟基化反应所需

要的酸性环境, 更能说明亲核氧化路径, 更符合苯酚的高选择性。

石墨烯具有吸附和脱附分子或原子的优异性能, 其作为催化剂载体已成为近几年的研究热点, GHIACI 等^[56]设计了一种新型催化剂, 将钒酸固定在环氧石墨烯上, 在最优反应条件下苯的转化率达到 28%, 苯酚的选择性达到 97%。同时, 提出了苯羟基化的反应机理, 如图 15 所示。首先, 固定在环氧石墨烯上的钒物种 1 的 $\text{V}=\text{O}$ 在 H_2O_2 的作用下打开, 生成 $\text{V}-\text{O}-\text{O}$ 过氧钒物种 2 ; 然后, 过氧钒物种 2 中的质子从石墨烯钒酸 (GVA) 转移产生过氧化物 3 。在此反应过程中, 生成的过氧化物 3 攻击苯, 并通过 1,2-氢化物位移转化为苯酚。

由此推断, 此类催化剂在催化反应过程中, 首先, 生成的金属-氧活性中间体与 H_2O_2 、催化剂共同作用形成金属-过氧化物活性物种, 生成的金属过氧化物是真正的中间体进而攻击苯环; 随后, 中间体上的氧进行转移, 与苯环形成 C—O 键; 最后, 通过质子转移得到苯酚, 实现了苯环上 C—H 键到 C—O 键的转变。这种新型石墨烯氧化物材料具有制备步骤简单、活性中心具有布朗斯特酸 (B 酸) 和路易斯酸 (L 酸) 双重酸性、催化活性高、结构及化学性质均稳定的优点。

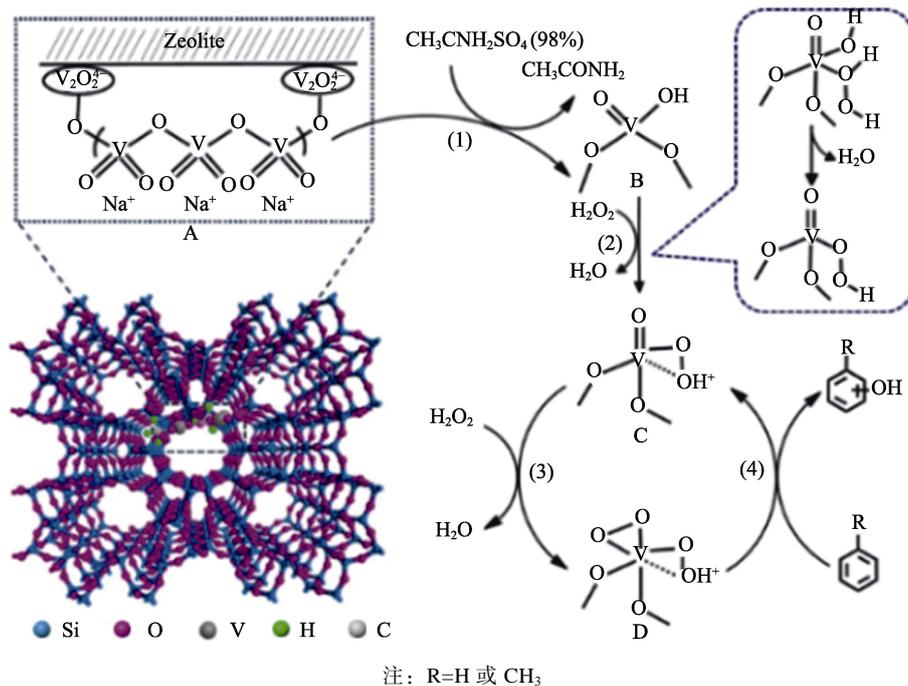


图 14 V-Si-ZSM-22 的结构及其催化芳香烃羟基化反应机理示意图^[55]

Fig. 14 Schematic diagram of structure of V-Si-ZSM-22 and proposed reaction mechanism in hydroxylation of arenes^[55]

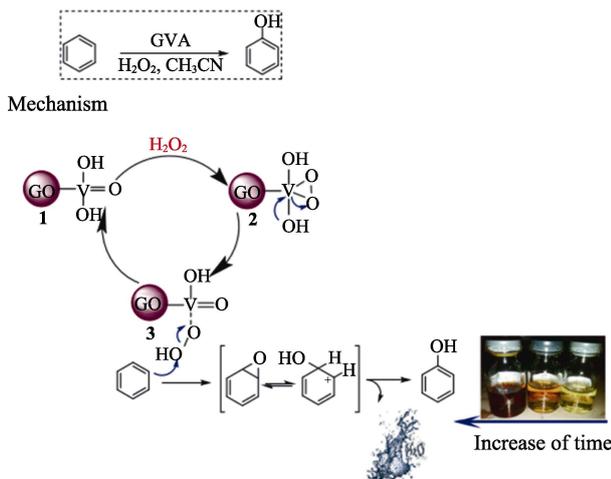


图 15 H₂O₂ 存在下 GVA 催化苯羟基化反应机理示意图^[56]

Fig. 15 Schematic diagram of mechanism of GVA catalyzing benzene hydroxylation in the presence of H₂O₂^[56]

2.2 含钒络合物催化剂

XU 等^[57]通过[VO(acac)₂]配体上的羰基与介孔氮化碳 (g-CN) 的氨基反应, 成功地将 V 接枝到 g-CN 表面, 从而转化为席夫碱。在[VO(acac)₂]固定化后, g-CN 载体的介孔结构和石墨结构的有序性得到了很好的保留, 作为非均相催化剂^[58], 固定化催化剂在苯羟基化反应中表现出高性能, 苯酚的最大收率约为 20.0%。钒基络合物是羟基化的催化活性位点, 而介孔 g-CN 在活化苯中起关键作用。推测的反应机理如图 16 所示。含钒络合物中的 V 原子的化学环境在固定化后发生了变化, 表明络合物与 g-CN 发生了反应。固定化钒配合物材料(VOac-CND)

中的 V 原子不是以 V₂O₅ 的形式存在, 而是以钒基复合物的形式存在。该类材料与固定在胺改性 SiO₂ 上的含氧钒配合物大同小异, VO(acac)₂ 配体上的 C=O 与 g-CN 的末端胺反应, 从而产生席夫碱型配合物, 其中, 由于 N 的电负性略低于 O, 在其钒的配体中 N 可以取代 O^[59], 产生的席夫碱型配合物中 4 价配合物和 5 价配合物进行可逆循环, 并且反应过程中 H₂O₂ 转化为 H₂O, 在生成配合物的同时中间体在苯环上通过 V⁴⁺/V⁵⁺ 和氧化剂的共同作用催化氧化为苯酚。

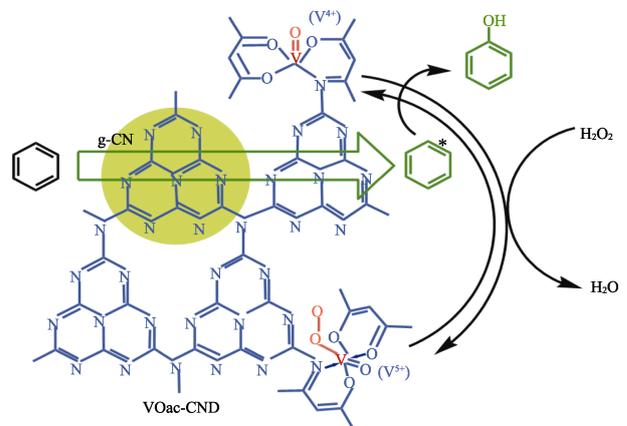


图 16 VOac-CND 催化苯羟基化反应机理示意图^[57]

Fig. 16 Schematic diagram of VOac-CND catalyzed benzene hydroxylation reaction mechanism^[57]

2.3 钒取代的杂多酸盐催化剂

NOMIYA 等^[60]研制了钒取代的多聚钨酸盐

(HPA) 系列催化剂, 结果发现, 通过单钒取代和多钒取代的杂多酸均具有良好的催化性能^[60-61]。钨酸盐($PW_{10}V_2$)的共享顶点型八面体结构中取代的钒是整个催化剂真正的活性中心^[62], 推测钒取代的杂多酸催化苯羟基化制备苯酚的机理如图 17 所示。Keggin 型结构杂多酸中双金属物种的一个含氧基团(OXO)末端可以通过钒取代形成双自由基物种 V—

O—O•, 形成的双自由基活性物种与氧化剂和苯环接触, 然后附着在后续步骤的过渡态中; 杂多酸催化剂中双金属物种的另一端 OXO 可以和苯的 OXO 氧和氢之间形成键合关系, 从而去除所需的 H^+ 。一系列转化使苯生成苯酚, 由于这种形成的键合关系并不稳定, 导致钒取代的杂多酸催化剂中的钒金属容易溢出, 所以该类型催化剂寿命短且重复利用率不高。

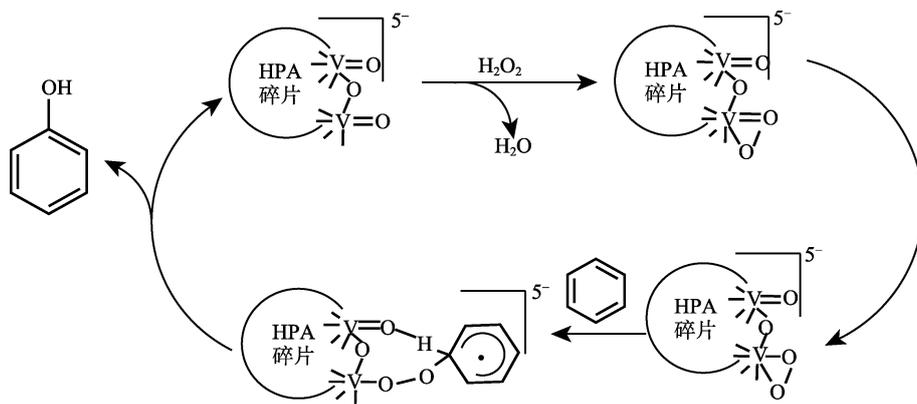


图 17 $PW_{10}V_2$ 催化苯羟基化反应机理示意图^[60]

Fig. 17 Schematic diagram of mechanism of $PW_{10}V_2$ catalyzed benzene hydroxylation^[60]

NOMIYA 等^[63]合成了钒取代的多氧钼酸盐催化剂 $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$ 、 $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ 、 $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$ 、 $Na_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ 等, 并考察了其在以 H_2O_2 为氧化剂的苯羟基化反应中的催化活性, 苯酚收率接近 20%。采用不同方法制备了不同结构的钒取代的杂多酸盐, 并进行催化活性对比, 发现骨架中氧化物 VO_2^+ 或 $VO(O_2)^+$ 是整个催化剂的活性中心。然而, 钒取代的杂多酸盐催化剂中的钒价态很不稳定, ALEKAR 等^[64]在反应系统中使用紫外-可见光谱法和电子自旋共振波谱法对催化剂活性进行了表征, 检测到催化剂中钒价态的变化, 确定了反应中活性中间体为氧化钒物种, 通过光谱和动力学观察, 提出了钒取代杂多酸催化苯羟基化制备苯酚的机理, 如图 18 所示。在预平衡步骤中, 杂多钼酸盐(物种 1)与 H_2O_2 相互作用时, 钒转化为不稳定的 V(V) 羟基氢过氧化物(物种 2), 物种 2 在失去 1 个 H_2O 分子后迅速转变为相对稳定的 V(V) 过氧化物(物种 3), 物种 3 在接下来的步骤中与苯相互作用得到金属过氧芳烃中间体(物种 4), 随后中间体 4 发生氧转移与苯环生成 C—O 键, 形成 V(IV) 苯氧基中间体 5, 反应过程中生成苯酚后可继续进行催化循环再生成物种 1 和带有少量 V(IV) 羟基的物种 6。上述杂多酸催化剂可以通过调变载体的表面分散度以及载体类型等条件提高催化剂的催化性能, 目前对于绿色高效催化剂的开发和在烃类氧化反应中的广泛应用值得深度研究。

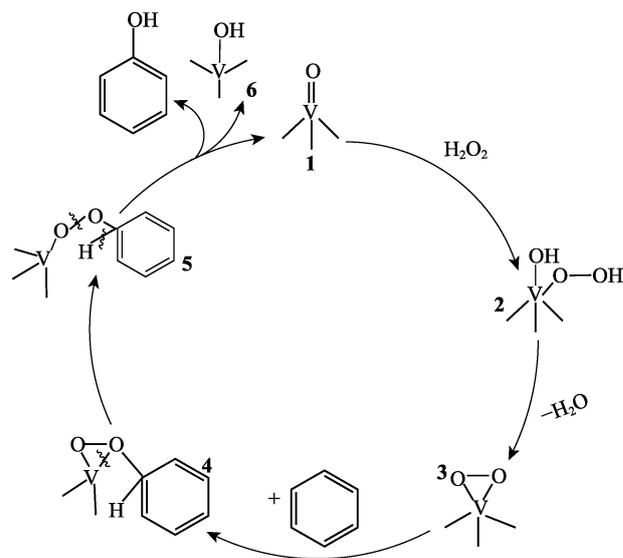


图 18 钒取代杂多酸催化苯羟基化制苯酚反应机理^[64]

Fig. 18 Schematic diagram of mechanism of vanadium substitution of heteropolyacids to catalyze hydroxylation of phenylphenol^[64]

3 双催化活性机理

以上所综述的苯羟基化制苯酚机理中仅靠钒基催化剂中的钒金属提供活性中心, 存在催化剂活性中心单一的问题。目前, 研究者已开发出高活性的双催化活性中心催化苯羟基化制苯酚, 在该反应体系中, 双催化活性中心主要针对活化苯环和氧两个方面起关键作用, 在目前的协同催化领域, 双活性

中心可以对反应物苯实现双重催化, 在提高反应速率的同时可降低苯环上 C—H 键难以活化的问题, 实现迅速反应, 并在没有还原剂的情况下可通过活化氧完成催化循环的效果。目前, 该类双催化活性中心主要在钒取代的杂多酸盐催化剂中应用广泛。

LONG 等^[65]以 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为载体, 制备了一种将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和钒取代的杂多酸 (PMoV_2) 混合式的非贵金属双催化活性催化剂 ($\text{C}_3\text{N}_4\text{-PMoV}_2$), 并提出在苯羟基化反应中钒金属的双中心协同催化反应机理, 如图 19 所示。该钒金属双中心催化体系中 PMoV_2 的 V—O—V 中的晶格氧与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中的氮化碳中间体 (Melem) 能够发生协同效应, 对苯催化氧化为苯酚具有优越的活性。

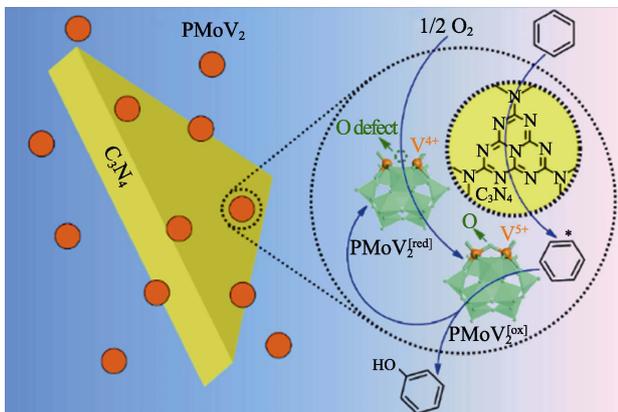


图 19 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-PMoV}_2$ 催化苯制备苯酚的机理示意图^[65]
Fig. 19 Schematic diagram of mechanism of $\text{C}_3\text{N}_4\text{-PMoV}_2$ catalyzing benzene to phenol^[65]

首先, C_3N_4 的 Melem 单元将苯催化活化, 形成了具有富电子的苯环中间体; 随后, 在 PMoV_2 参与下产生 V^{5+} 物种的原始氧化态 ($\text{PMoV}_2^{[\text{ox}]}$), 其中, $\text{PMoV}_2^{[\text{ox}]}$ 中 V—O—V 上的桥氧转移到被活化的苯环上形成苯酚, 催化剂上随之产生含氧空位的过渡态 $\text{PMoV}_2^{[\text{red}]}$, 在该催化过程中形成具有 V^{4+} 的 $\text{PMoV}_2^{[\text{red}]}$; 最后, $\text{PMoV}_2^{[\text{red}]}$ 的 V^{4+} 在 O_2 的作用下重新氧化为 V^{5+} 物种, 催化循环随着 $\text{PMoV}_2^{[\text{ox}]}$ 的恢复而结束。在此条件下苯酚的收率达到 13.6%。但该催化体系也存在一定的局限性, 该混合式催化剂中的 PMoV_2 在反应过程中会溶于反应体系, 虽然有利于与固相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的紧密接触, 但不方便回收以重复使用。

在此基础上, 针对该类双活性中心催化剂在苯羟基化反应中回收利用率低的难点, LONG 等^[66]进一步设计了 2 类双活性中心催化剂, 首先将 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成的氮掺杂生物炭催化剂 [SFNC(800)] 和通过氯化胆碱 (Ch) 有机阳离子修饰的含钒多金属氧酸盐 (Ch_3PMoV_2) 结合, 见图 20。此外, 将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和

Ch_3PMoV_2 相结合, 最终合成 $\text{SFNC}(800)+\text{Ch}_3\text{PMoV}_2$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4+\text{Ch}_3\text{PMoV}_2$ 两种催化剂。经密度泛函计算, 发现 $\text{SFNC}(800)$ 比 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 能够向苯环传递更多的“电子密度”, 进一步降低了活性氧进攻苯环的难度。即 $\text{SFNC}(800)+\text{Ch}_3\text{PMoV}_2$ 催化活性更强。

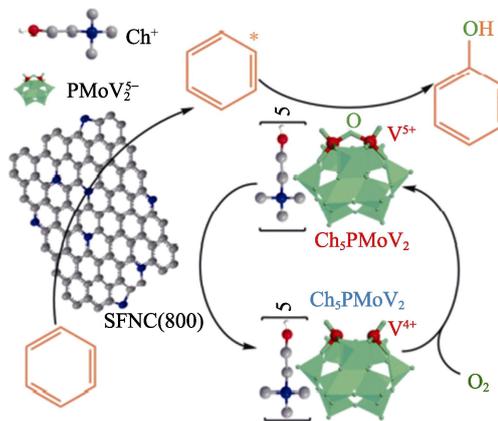


图 20 $\text{SFNC}(800)\text{-Ch}_3\text{PMoV}_2$ 催化苯与 O_2 羟基化的途径^[66]
Fig. 20 Pathway of $\text{SFNC}(800)\text{-Ch}_3\text{PMoV}_2$ catalyzing benzene and O_2 hydroxylation^[66]

首先, 苯环经过 $\text{SFNC}(800)$ 后形成带有电子的苯环过渡中间体; 随后, 在带有晶格氧的 Ch_3PMoV_2 的参与下, 产生的 V^{5+} 物种 (杂多酸) 攻击苯环中间体生成苯酚, 并且杂多酸 V—O—V 结构中的晶格氧可将带有 V^{5+} 的 PMoV_2 转化形成 V^{4+} 的 PMoV_2 ; 最后, PMoV_2 中的 V^{4+} 在 O_2 的作用下重新氧化为 V^{5+} 物种, 在反应过程中持续的价态循环转化能够有效提高催化活性, 进一步提高苯的转化率。有机阳离子对催化剂中 PMoV_2 的修饰不仅增强了活化 O_2 产生活性氧的能力, 还在反应过程中呈现出温度控制的优势, 从而有利于催化剂的回收及重复使用。与自由基机理相比, 非自由基机理可以更好地促进苯环上 C—H 键的活化, 有效避免苯酚的深度氧化。并且自由基机理仅通过 $\cdot\text{OH}$ 单个活性物种进攻苯环, 而非自由基机理中存在的金属氧活性组分使其催化能力更强, 能够对反应体系提供更适宜的氧化条件。另外, 综述以上各类催化剂的自由基或非自由基反应机理发现, 还原剂对催化体系中是至关重要的, 其作用是将催化剂中的高价态活性物种还原为低价态活性物种, 进一步激活氧化剂产生中间体发生反应。但就原子经济性来说, 还原剂的加入增加了反应成本, 阻碍了催化体系的实际应用。因此, 在以后的工作中可开发不加还原剂的反应机理来实现高催化效率和合理的经济效益。

与现存的单一活性的自由基和非自由基机理催化体系相比, 由过渡金属与具有活性的载体组成的双活性中心催化剂对苯羟基化生成苯酚具有高效的

催化效果、同时具有高效经济性, 在提高催化性能的同时提高催化剂的重复利用率和稳定性。因此, 双催化体系的高催化性能也将是未来重点关注的方向之一。

4 结束语与展望

含钒催化剂在苯羟基化反应中呈现出高效的催化性能, 已广泛应用在均相和非均相体系中。在苯羟基化反应中, 普遍通过改变载体来改善含钒催化剂的结构和催化性能, 如将钒的氧化物固定在不同载体上的负载型含钒催化剂、钒掺杂的碳氮络合物及钒取代的杂多酸盐等。本文以钒基催化剂催化苯羟基化的反应机理为主线, 总结了基于负载型含钒催化剂、钒掺杂型络合物、钒取代的杂多酸盐及含钒双活性中心催化剂催化苯羟基化制备苯酚的反应机理, 阐述了载体、有机基团、配体等催化剂改性手段及对催化性能的影响。关于苯羟基化反应机理的研究, 也是研究者探索并开发新催化剂的重要依据。含钒催化剂在苯羟基化反应中的机理主要是以自由基机理为基础, 但在自由基机理中, 主要是以活性氧产生活性位点, 活性氧再与 H_2O 反应生成 $\cdot\text{OH}$, 因而很难避免苯酚的深度氧化, 这是自由基相较于非自由基机理的劣势; 非自由基机理可以有效避免深度氧化, 从而提高了苯酚的收率和选择性。然而, 不管是自由基还是非自由基机理均需要还原剂来转变金属活性物种的价态, 以此来实现催化剂的高活性和苯的高转化率, 还原剂的加入增加了反应成本。而双催化活性机理不仅避免了还原剂的加入, 还可以同时活化氧和苯环, 对苯羟基化制备苯酚反应体系来说, 是崭新的开端, 该类催化机理的研究目前也取得了可喜的进展。这应是苯羟基化反应中值得重点关注的研究内容, 有利于促进烃类有机化合物资源利用的原始创新。从原子经济性和绿色化学的角度出发, 苯羟基化制苯酚在化工生产中具有特别重要的实际意义, 但苯直接羟基化制备苯酚的研究报道和应用主要集中在液相反应, 关于气相、气固相的研究报道较少, 所以对溶剂的作用尚有待深入研究。

参考文献:

- [1] LU E J, WU J C, YANG B Y, *et al.* Selective hydroxylation of benzene to phenol over Fe nanoparticles encapsulated within N-doped carbon shells[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(9): 9192-9199.
- [2] YANG Y W, TANG R R. Direct hydroxylation of benzene to phenol by supported vanadium substitution polyoxometalates using H_2O_2 as oxidant[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, 44(10): 5911-5922.
- [3] WU Y Z, ZHANG X B, WANG F M, *et al.* Synergistic effect between Fe and Cu species on mesoporous silica for hydroxylation of benzene to phenol[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(23): 8386-8395.
- [4] HU L Y, WANG C, YE L, *et al.* Direct hydroxylation of benzene to phenol using H_2O_2 as an oxidant over vanadium-containing mesoporous carbon catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 504: 440-447.
- [5] YANG Y W, TANG R. Direct hydroxylation of benzene to phenol by supported vanadium substitution polyoxometalates using H_2O_2 as oxidant[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, 44: 5911-5922.
- [6] REN Y L, WANG L, ZHANG X W. Direct hydroxylation of benzene into phenol[J]. *Progress in Chemistry*, 2003, 15(05): 420.
- [7] LI X, LI G Q, DONG P *et al.* Enhancement of catalytic activity for benzene hydroxylation over novel $\text{V}_2\text{O}_5/\text{HZSM-5}$ catalyst[J]. *Kinetics and Catalysis*, 2021, 62(2): 279-287.
- [8] ZHAO Q Q, ZHANG L X, ZHAO M Y, *et al.* Vanadium oxyacetylacetonate grafted on metal organic framework as catalyst for the direct hydroxylation of benzene to phenol[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(22): 6818-6822.
- [9] ZHOU Y, MA Z P, TANG J J. Immediate hydroxylation of arenes to phenols via V-containing all-silica ZSM-22 zeolite triggered non-radical mechanism[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2931-2943.
- [10] LIU J (刘建), ZHANG C J (张晨军), JIANG P P (蒋平平), *et al.* Phosphovanadomolybdate-based ionic polymer/ Fe_3O_4 magnetic composite catalyst for hydroxylation of benzene[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2014, 31(2): 197-211.
- [11] WANG W T, SHI L L, LI N, *et al.* $\text{V}_2\text{O}_5/\text{C}$ catalyst prepared from biomass for hydroxylation of benzene to phenol with molecular oxygen[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(21): 12738-12744.
- [12] RAHMANI R, AHMAD A, GHODSI M Z, *et al.* Review of some transition metal-based mesoporous catalysts for the direct hydroxylation of benzene to phenol (DHP)[J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 515: 111873.
- [13] WANNA W H, JANMANCHI D, THIYAGARAJAN N, *et al.* Selective catalytic oxidation of benzene to phenol by vanadium oxide nanorod catalyst in CH_3CN using H_2O_2 (aq) and pyrazine-2-carboxylic acid (PCA)[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(45): 17819-17830.
- [14] GAO Y (高远). Application of vanadium-based catalysts in benzene hydroxylation reaction[D]. Dalian: Liaoning Normal University (辽宁师范大学), 2015.
- [15] ZHOU Y, MA Z P, TANG J J, *et al.* Immediate hydroxylation of arenes to phenols via V-containing all-silica ZSM-22 zeolite triggered non-radical mechanism[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2931.
- [16] LI F D (李发达), LI H W (李红伟), JI D (季东), *et al.* Preparation of low-loading Ru-W-B/NaY catalysts and their catalytic performance for hydrogenation of hydroquinone[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(6): 1124-1131.
- [17] LEMKE K, EHRICH H, LOHSE U, *et al.* Selective hydroxylation of benzene to phenol over supported vanadium oxide catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 243(1): 41-51.
- [18] BOKARE A D, CHOI W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 275(30): 121-135.
- [19] CARNEIRO L, SILVA A R. Selective direct hydroxylation of benzene to phenol with hydrogen peroxide by iron and vanadium-based homogeneous and heterogeneous catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(22): 8166-8176.
- [20] GUO C (郭超). Research on hydroxylation of benzene to phenol in supported V species- O_2 -reducing agent systems[D]. Dalian: Liaoning Normal University (辽宁师范大学), 2013.
- [21] LI G X (李贵贤), LI Y W (李延伟), LI H X (李晗旭), *et al.* Catalytic hydroxylation of benzene to phenol with $\text{VO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis (分子催化)*, 2021, 35(5): 440-448.

- [22] MOLINARI R, ARGURIO P, POERIO T. Vanadium(III) and vanadium(IV) catalysts in a membrane reactor for benzene hydroxylation to phenol and study of membrane material resistance [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 437/438: 131-138.
- [23] BATTISTEL E, TASSINARI R, FORNAROLI M, *et al.* Oxidation of benzene by molecular oxygen catalysed by vanadium[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2003, 202(1/2): 107-115.
- [24] JIAN M, ZHU L F, WANG J Y, *et al.* Sodium metavanadate catalyzed direct hydroxylation of benzene to phenol with hydrogen peroxide in acetonitrile medium[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 253(1/2): 1-7.
- [25] FENG S J (冯素姣). Study of non-homogeneous catalysts for benzene hydroxylation and styrene epoxidation reactions[D]. Shanghai: Fudan University (复旦大学), 2012.
- [26] GU Y Y, LI J, ZHAO X H, *et al.* Synthesis of iron and vanadium incorporated SBA-15 molecular sieves and its catalysis for hydroxylation of benzene[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, 65(21): 2423-2427.
- [27] MOLINARI R, LAVORATO C, POERIO T. Performance of vanadium based catalyst in a membrane contactor for the benzene hydroxylation to phenol[J]. *Applied Catalysis A General*, 2012, 417/418: 87-92.
- [28] LI X Y, LI S Y, JIA W T, *et al.* Reusable citric acid modified V/AC catalyst prepared by dielectric barrier discharge for hydroxylation of benzene to phenol[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46: 2908-2917.
- [29] XU J, WU F, JIANG Q, *et al.* Mesoporous carbon nitride grafted with *n*-bromobutane: A high-performance heterogeneous catalyst for the solvent-free cycloaddition of CO₂ to propylene carbonate[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5: 447-454.
- [30] CHEN J Q, LI J, ZHANG Y, *et al.* Hydroxylation of benzene to phenol over V-AlPO₃ molecular sieves[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2012, 29(8): 921-925.
- [31] KIM Y, JABED M A, PRICE D M, *et al.* Toward rational design of supported vanadia catalysts of lignin conversion to phenol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446(2): 136965.
- [32] VERMA S, BAIG R B N, NADAGOUDA M N, *et al.* Hydroxylation of benzene via C—H activation using bimetallic CuAg@g-C₃N₄[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(5): 3637-3640.
- [33] VERMA S, BAIG R B N, HAN C, *et al.* Oxidative esterification via photocatalytic C—H activation[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18: 251-254.
- [34] PHUC N, AN D T, TRI N, *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of fluorine DOPED-g-C₃N₄[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2019, 889(1778): 24-32.
- [35] CHEN F S (陈福山), YANG T (杨涛), HU H N (胡华南). VO@g-C₃N₄-T efficient visible photocatalytic benzylation to phenol[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(9): 1535-1541.
- [36] ZHANG L, HOU S Q, WANG T Y, *et al.* Recent advances in application of graphitic carbon nitride-based catalysts for photocatalytic nitrogen fixation[J]. *Small*, 2022, 18(28): 2202252.
- [37] HU Q S, YIN S, DING Y, *et al.* Ultrathin graphitic carbon nitride modified PbBiO₂Cl microspheres with accelerating interfacial charge transfer for the photodegradation of organic contaminants[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 582(5): 123804.
- [38] LUO G H, LV X C, WANG X W, *et al.* Direct hydroxylation of benzene to phenol with molecular oxygen over vanadium oxide nanospheres and study of its mechanism[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 94164-94170.
- [39] XU X Q, WANG S M, YU X F, *et al.* Biosynthesis of Ag deposited phosphorus and sulfur co-doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic inactivation performance under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 501: 144245.
- [40] JIANG Y Y, WANG Y Z, ZHOU K, *et al.* Influence of TiO₂ conjunct with different g-C₃N₄ mass ratios on photocatalytic activity: Visible and UV degradation of organic pollutant[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32: 28321-28334.
- [41] LIU X T, ZHU Y, LI W, *et al.* A novel Ag@AgBr-Ag₂Mo₃O₁₀ ternary core-shell photocatalyst: Energy band modification and additional superoxide radical production[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 458: 1-9.
- [42] QIN C, LIAO H R, RAO F Y, *et al.* One-pot hydrothermal preparation of Br-doped BiVO₄ with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Solid State Sciences*, 2020, 105: 106285.
- [43] ESPINOSA J C, NAVALON S, ALVARO M, *et al.* Reduced graphene oxide as a metal-free catalyst for the light-assisted Fenton-like reaction[J]. *Chemcatchem*, 2016, 8(16): 2642-2648.
- [44] YANG Y W, TANG R R. Direct hydroxylation of benzene to phenol by supported vanadium substitution polyoxometalates using H₂O₂ as oxidant[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, 44(10): 5911-5922.
- [45] GUO L Z, XU F H, LIU Z T, *et al.* Constructing benzene ring modified graphitic carbon nitride with narrowed bandgap and enhanced molecular oxygen activation for efficient photocatalytic degradation of oxytetracycline[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 294: 121170.
- [46] WANG W T, LI N, TANG H, *et al.* Vanadium oxyacetylacetonate grafted on UiO-66-NH₂ for hydroxylation of benzene to phenol with molecular oxygen[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 453: 113-120.
- [47] MIMOUN H, SAUSSINE L, DAIRE E, *et al.* Vanadium(V) peroxy complexes. New versatile biomimetic reagents for epoxidation of olefins and hydroxylation of alkanes and aromatic hydrocarbons[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1983, 105(10): 3101-3110.
- [48] BORAH P, MA X, NGUYEN K T, *et al.* A vanadyl complex grafted to periodic mesoporous organosilica: A green catalyst for selective hydroxylation of benzene to phenol[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124(31): 7876-7881.
- [49] ZHAO P P, WANG J, CHEN G J, *et al.* Phase-transfer hydroxylation of benzene with H₂O₂ catalyzed by a nitrile-functionalized pyridinium phosphovanadomolybdate[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(5): 1394-1404.
- [50] SARMA B B, CARMIELI R, COLLAUTO A, *et al.* Electron transfer oxidation of benzene and aerobic oxidation to phenol[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(10): 6403-6407.
- [51] ZHANG M Y (张明珠), FAN C P (凡长坡), WANG L (王龙), *et al.* Catalytic reaction mechanism of phenylhydroxylation to phenol with hydrogen peroxide or oxygen as oxidant[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2022, 34(5): 1026-1041.
- [52] XU D, JIA L H, GUO X F, *et al.* Direct hydroxylation of benzene to phenol over mixed-crystal particles of mesoporous VO_x/TiO₂ catalyst mixed-crystal VO_x/TiO₂ for benzene hydroxylation[J]. *Catalysis Letters*, 2012, 142: 1251-1261.
- [53] KAUR N, KUMAIRI I, GUPTA S, *et al.* Spin inversion phenomenon and two-state reactivity mechanism for direct benzene hydroxylation by V₄O₁₀ cluster[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(48): 9588-9597.
- [54] LIU C H, HAN P L, ZHANG X S, *et al.* NHC-catalyzed transformation reactions of imines: Electrophilic versus nucleophilic attack[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2022, 87(12): 7989-7994.
- [55] WANG J (王军), ZHOU Y (周瑜), TANG J J (唐俊杰), *et al.* Zeolite molecular sieve, preparation method and application thereof: CN108706607A[P]. 2018-09-29.
- [56] GHIACI M, FARAHMAND S, MASOOMI K, *et al.* Graphene vanadic acid (GVA) as a novel heterogeneous catalyst for highly selective benzene hydroxylation under mild conditions[J]. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32(3): 660-669.