

提高苯羟基化反应性能的多级孔聚离子液体担载磷钼钒杂多酸催化剂

张明珏^{1*}, 吴裕成¹, 王 焱¹, 王 军²

(1. 东南大学成贤学院材料与化学工程学院, 江苏 南京 210088;
2. 南京工业大学化工学院, 江苏 南京 211816)

摘要: 通过将乙烯基咪唑与二乙烯基苯进行自由基共聚, 经后处理引入磺酸基团, 合成了一种兼具离子交换位点、多级孔结构和独特反应微环境的聚离子液体载体; 再通过离子交换负载磷钼钒阴离子, 制得催化剂 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 。得益于 $\text{V}^{(\text{IV})}$ 的高催化活性和 PIL 独特的反应微环境, 该催化剂实现了对苯的高效转化, 获得 28.1% 的苯酚收率、高的苯酚选择性 (99.5%) 和较高的催化效率 (TOF: 597.1)。表征结果、对比实验及自由基淬灭等结果表明, 反应遵循自由基机理, $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 活性位点与多级孔道传质效应协同作用, 有效提升了催化性能。该非均相催化剂可通过简单过滤回收, 循环使用 3 次后活性无明显下降, 展现出良好的稳定性与应用前景。

关键词: 聚离子液体; 磷钼钒; 苯羟基化; 苯酚; 自由基机理

中图分类号: O643.3; TQ24

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)10-0115-09

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.10.021

Hierarchically porous poly(ionic liquid)-supported phosphomolybdovanadium heteropolyacid catalyst with enhanced performance for benzene hydroxylation

ZHANG Ming-jue^{1*}, WU Yu-cheng¹, WANG Yan¹, WANG Jun²

(1. Department of Chemical and Material Engineering, Southeast University Chengxian College, Nanjing 210088, China; 2. College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: In this work, a kind of poly(ionic liquid) (PIL) with ion-exchange sites, hierarchical pore structure, and unique reaction microenvironment was synthesized via free-radical copolymerization of vinylimidazole and divinylbenzene, followed by post-modification with sulfonic acid groups; then, phosphomolybdovanadate was immobilized on the PIL via ion exchange, and the target catalyst $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ was prepared. Benefiting from the high catalytic activity of $\text{V}^{(\text{IV})}$ and the distinctive reaction microenvironment of the PIL, this catalyst had achieved efficient conversion of benzene with phenol yield of 28.1%, high phenol selectivity (99.5%) and superior catalytic efficiency (TOF: 597.1). The characterization results, contrast experiments, and free-radical scavenging showed that this catalytic reaction proceeded via a free-radical mechanism. The $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ active sites and the mass-transfer effect of hierarchical pores significantly boosted the catalytic performance. This heterogeneous catalyst could be recovered by simple filtration and reused at least three times without noticeable loss of activity, demonstrating excellent stability and promising application potential.

Key words: poly(ionic liquid); phosphomolybdovanadium; benzene hydroxylation; phenol; free-radical mechanism

C—H 键的一步法官能化利用简单的起始物质合成具有取代结构的芳烃或活性中间体, 为绿色工艺路线提供了一类高效经济的途径。其中, 苯羟基化制备苯酚是典型反应之一^[1]。但由于苯环上 C—H 键的低反应活性和产物苯酚上 O—H 键的强极性, 使得同时实现苯的高转化率和苯酚的高选择性仍然十分困难。双氧水 (H_2O_2) 作为氧源的苯羟基化制备苯酚是目前最具应用前景的绿色环保路线, 但对催化剂活性具有很强的依赖性。近年来, 分子筛类催化剂^[2-4]、过渡金属基催化剂 (铜、铁和钒)^[5-7]、钒掺杂多金属氧酸盐 (V-POMs)^[8-9] 等已

被广泛应用于该反应中。许多研究证明, 钒基催化剂在苯羟基化反应中具有优异的催化活性, 主要通过 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 活性物种提供活性中心^[2,8,10]。近几年, Feng 等^[3] 开发了一种钒改性的中空结构 TS-1 沸石, 具有高的介孔体积和表面积。钒掺杂增加了钛中心的电荷密度和酸性位点含量, 获得高达 33.2% 的苯酚收率和 298 的转换频率 (TOF) 值, 但苯酚选择性仅为 62.6%。Cai 等^[9] 将活性组分磷钼钒 (PMoV_2) 负载于二氧化钛纳米管上, 制得负载型催化剂 $\text{PMoV}_2\text{-TNT}$, 获得了 27.6% 的苯酚收率, 催化剂复用性能稳定, 但 TOF 值仅为 15.5。因此, 在温

收稿日期: 2026-05-07; 修回日期: 2026-07-29

基金项目: 江苏省高校哲学社会科学研究一般项目 (2022SJYB0713); 东南大学成贤学院青年教师科研发展基金 (Z0003); 东南大学成贤学院大学生创新创业训练计划项目 (YCX2026265)

作者简介: 张明珏 (1986-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为有机/无机催化材料设计与性能研究, 通讯联系人, zhangmingjue123@126.com。

和条件下同时实现苯的高效转化、苯酚高选择性和高 TOF 值,且能稳定回收的催化剂仍是苯羟基化反应的巨大挑战。

离子液体(ILs)为一类新型有机绿色反应介质,具有独特的组成和性质,其阴阳离子可在分子水平上进行调节和功能性,因而广泛应用于催化等各领域。由离子液体单体聚合而成的聚离子液体(PILs)既保留了 ILs 的优异特性,又兼具机械稳定性、结构孔径可调性及易调控两亲性等优势。多金属氧酸盐(POMs)为纳米尺寸的无机化合物,氧化还原性能高,但反应过程中易出现不稳定和降解问题。研究发现,PILs 通过离子作用或电子效应能够稳定 POMs,改变其尺寸形貌、表面特性及溶解性,增加活性位点并促进传质扩散^[11-12]。同时,引入功能基团调变自身酸碱性和亲疏水性,并借助提供或接受电子调控 POM 的氧化还原行为^[13-15],进而影响 PIL-POMs 的催化活性和选择性。因此,合理设计 PILs 载体的组成并定制独特的反应微环境,能够提升 POM 基催化剂的催化性能和稳定性。

与单级孔材料相比,多级孔材料通常具备大的比表面积,高的水热稳定性和更短的物质扩散距离,有利于降低反应物苯和产物苯酚的扩散阻力,加快扩散速率,提升催化效率。此外,对多孔材料进行功能性修饰,引入疏水与酸性基团,可促进苯的快速吸附活化与苯酚的及时脱附,抑制深度氧化^[8,16]。基于此,本文通过乙烯基咪唑(VIM)与二乙烯基苯(DVB)共聚构筑多孔聚离子液体骨架,再经后修饰引入磺酸基团($-\text{SO}_3\text{H}$)并负载磷钼钒杂多酸,制备了目标催化剂 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 。以 H_2O_2 为氧化剂,在苯羟基化反应中考察其催化效果。通过

与后修饰引入羧基($-\text{COOH}$)催化剂 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MC-VB-IM})$,以及原位共聚法合成的催化剂 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB})$ 对比,目标催化剂表现出更高效的催化活性和选择性,结合表征结果讨论了反应机理。本文研究表明,功能化聚离子液体载体可有效优化催化微环境,协同增强反应活性和选择性,并显著提升催化效率。

1 材料与方法

1.1 试剂

二乙烯基苯、乙烯基咪唑、1,3-丙磺酸内酯、氯丙酸,分析纯,上海阿拉丁生物科技有限公司;乙酸乙酯、乙酸、乙腈、1,4-二氧六环,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;苯,AR,上海凌峰化学试剂有限公司,乙醇,分析纯,无锡市亚盛化工有限公司;偶氮二异丁腈,分析纯,上海试四赫维化工有限公司。

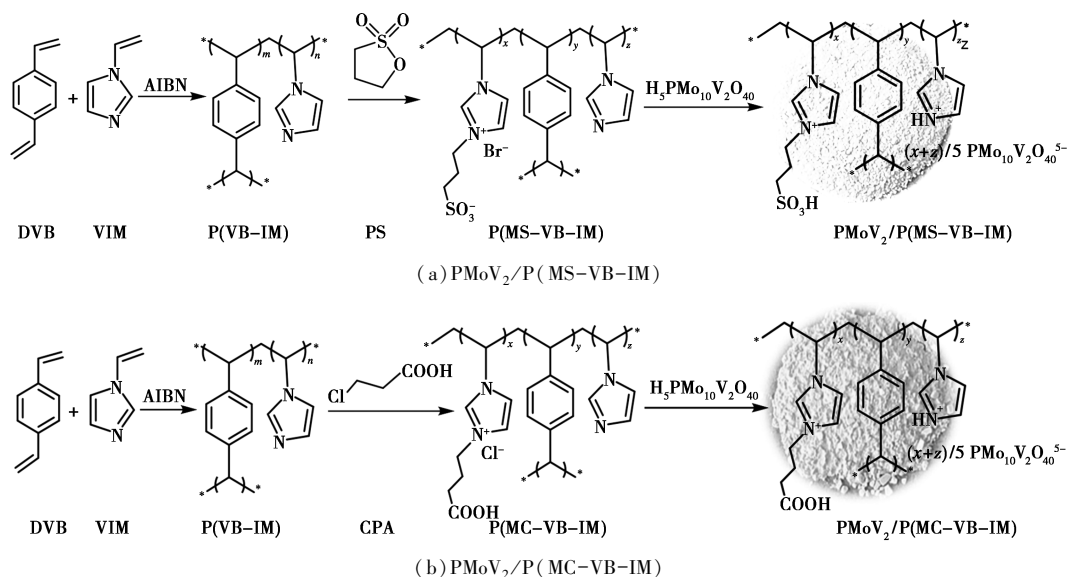
1.2 仪器

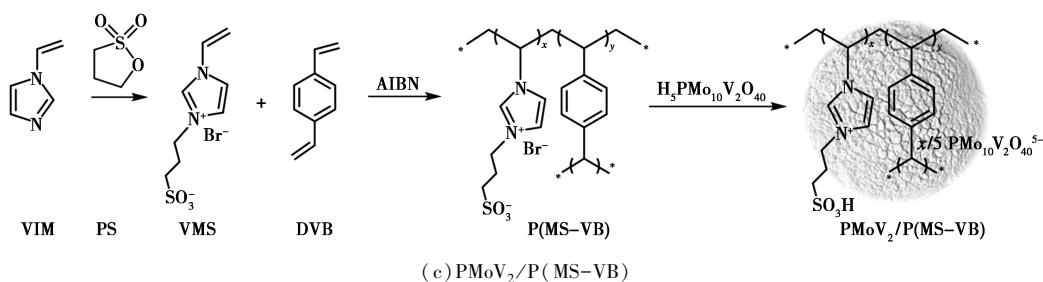
D/Max-Ultima+型 X 射线衍射仪,日本理学; Nicolet Nexus 670 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;SDT-Q600 型热重分析仪,美国 TA 公司;3Flex 型气体吸附-脱附仪,美国麦克;X-Max 能量色散 X 射线光谱仪,英国牛津;Supera55 型扫描电子显微镜,德国蔡司;K-Alpha+X 射线光电子能谱仪,美国赛默飞世尔科技公司;GC6890A 气相色谱仪,山东惠分仪器有限公司。

2 实验方法

2.1 催化剂制备

催化剂 $\text{PMoV}_2/\text{PILs}$ 的合成路线如图 1 所示。磷钼钒杂多酸 $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ (PMoV_2)、PILs 分别参



图1 $\text{PMoV}_2/\text{PILs}$ 催化剂合成示意图

照本课题组前期^[13]及相关文献制备^[15,17]。将2.0 g的二乙烯基苯和1.45 g的乙烯基咪唑加入到含0.05 g偶氮二异丁腈(AIBN)的25 mL乙酸乙酯溶液,室温搅拌3 h后转入压力釜,100℃烘箱恒温反应24 h。产物经乙酸乙酯洗涤抽滤,70℃干燥6 h,制得白色固体P(VB-IM)。

取1.0 g P(VB-IM)分散于35 mL乙醇,边搅拌边滴加1,3-丙磺酸内酯(5 mL),5℃水浴回流24 h。反应后过滤,乙醇充分洗涤除去未反应的原料,80℃干燥4~6 h,制得P(MS-VB-IM)。与上述步骤类似,将1.0 g P(VB-IM)与6.18 g氯丙酸在乙醇中反应,75℃回流24 h。经过滤、洗涤后得到白色固体P(MC-VB-IM)。

称取1.0 g P(MS-VB-IM)分散于30 mL乙醇,另将0.3 g磷钼钒杂多酸溶于20 mL蒸馏水,并将其缓慢滴加到上述乙醇分散液,混合液从白色变为橙红色。将其置于75℃水浴回流24 h,混合液渐变为黄绿色。反应后过滤,经乙醇、去离子水洗涤,80℃减压干燥4~6 h,制得抹茶绿色固体 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$,如图1(a)所示。对比催化剂 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MC-VB-IM})$ 合成步骤同上,如图1(b)所示。

对比催化剂 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB})$ 合成见图1(c)。冰浴条件下,将0.05 mol 1-乙烯基咪唑溶于100 mL乙酸乙酯。连续搅拌下,滴加等摩尔的1,3-丙磺酸内酯进行季铵化反应24 h。用乙酸乙酯(20 mL,3次)洗涤析出白色沉淀,真空干燥,得白色单体VMS。将VMS与DVB等摩尔在乙酸乙酯中聚合,洗涤干燥后得到白色固体P(MS-VB)。将磷钼钒杂多酸负载于其上,制得 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB})$ 。

2.2 催化剂活性评价

将10 mmol苯、0.1 g $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 催化剂、8 mL乙腈-醋酸混合溶剂(体积比为2:1)混合,于55℃水浴加热。向反应体系逐滴加入30 mmol 30%双氧水,滴加完毕后继续搅拌至苯羟基化反应完成。反应后加入0.44 g 1,4-二氧六环作为检测

的内标,将混合物离心分离,取上层溶液用气相色谱仪(GC)分析其组成。下层固体催化剂经溶剂洗涤3次,干燥12 h,回收用于循环实验。苯酚产率(Y)、选择性(sel)和TOF值按公式(1)~(4)计算。

$$\text{苯酚质量} = (\text{相对校正因子} \times \text{内标质量} \times \text{苯酚峰面积}) / \text{内标峰面积} \quad (1)$$

$$\text{苯酚产率} = [(\text{苯酚质量} \times 78) / (\text{初始苯质量} \times 94)] \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{苯酚选择性} = (\text{苯酚峰面积} / \text{所有产物峰面积}) \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{TOF} = [\text{产物苯酚的物质的量} / (\text{催化剂中活性位点物质的量} \times \text{反应时间})], \text{h}^{-1} \quad (4)$$

3 结果与分析

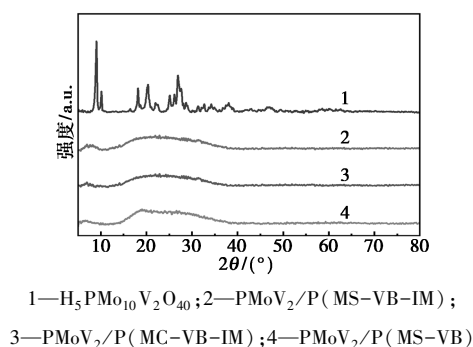
3.1 催化剂表征

如图2(a)所示,纯 $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 的X射线衍射(XRD)谱图中出现了一系列Keggin结构特征衍射峰,说明其具有良好的晶态有序性;而3种负载型催化剂 $\text{PMoV}_2/\text{PILs}$ 的谱图中Keggin结构特征峰完全消失,仅在 $2\theta = 15 \sim 30^\circ$ 范围内出现了一个较宽的鼓包峰,这可能是阴离子 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}^{5-}$ 的负载量低且分散度高所致。图2(b)为FT-IR红外谱图中,1066、964、871、796 cm^{-1} 处为Keggin型 $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 的4个特征吸收峰,分别归属于 $\text{P}-\text{O}_a$ 、 $\text{Mo}=\text{O}_d$ 、 $\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$ 和 $\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo}$ 的特征振动峰。 $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 与PILs载体结合后,4个Keggin特征峰发生了不同程度的迁移,这是由于聚离子液体和无机阴离子之间强静电作用导致Keggin结构骨架发生扭曲。另外,波数1630 cm^{-1} 附近特征峰均归属于咪唑环上 $\text{C}=\text{N}$ 键的伸缩振动。波数1444 cm^{-1} 附近均对应于苯环上的 $\text{C}=\text{C}$ 拉伸振动峰。2928 cm^{-1} 和2850 cm^{-1} 附近的峰均归属于PILs骨架中 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰。以上结果说明,制得的3种 $\text{PMoV}_2/\text{PILs}$ 均完整保留了无机阴离子和有机载体的原有结构。此外, $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MC-VB-IM})$ 中1731 cm^{-1} 处的峰归属于 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动,表明结

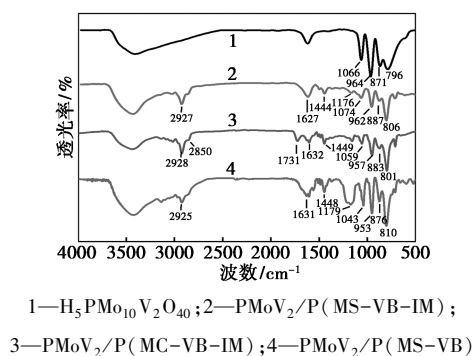
构中存在—COOH 官能团。PMoV₂/P (MS-VB) 和 PMoV₂/P (MS-VB-IM) 在 1 176、1 179 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 V_{as}(SO₂) 和 V_s(SO₂) 的拉伸振动,表明二者均存在—SO₃H 基团。热重分析(TG)结果如图 2(c) 所示,3 种 PMoV₂/PILs 的热稳定性均高达 300℃ 以上,说明聚离子液体能够通过静电作用和空间限域效应有效稳定杂多阴离子,显著提升催化剂的热稳定性^[18]。目标催化剂 PMoV₂/P (MS-VB-IM) 在 300℃ 之前的少量失重源于样品中吸附水和结晶水的脱附,在 300~450℃ 的剧烈失重归结于 PILs 骨架的降解和 PMoV₂ 结构坍塌分解生成 V₂O₅、MoO₃ 和 P₂O₅ 等氧化物,该范围内失重率约为 73.3%。对 PMoV₂/P (MS-VB-IM) 进行有机元

素分析和电感耦合等离子体原子发光谱法(ICP-AES)测试,元素组成含量(%)如下:C,75.03;H,8.83;N,2.27;O,11.34;P,0.08;S,0.07;Mo,2.18;V,0.20。经计算,PMoV₂ 含量为 3.92 wt%,有机组分占比 96.08%,PMoV₂ 离子交换度大约为 17.6%。对比 TG 所得有机组分含量,二者数值相差约 22%,这可能是由于在热重升温过程中 PILs 部分碳化生成稳定碳质材料所致^[19]。

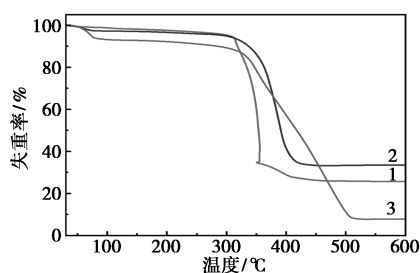
图 3 为目标催化剂 PMoV₂/P (MS-VB-IM) 及载体 P (MS-VB-IM) 的吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。由图 3(a) 可见,两者的吸附-脱附等温线均为介于 II 和 IV 型曲线的过渡状态。在低压区呈现 I 型特征,说明存在微孔结构。在中压区吸附量呈平缓上升趋势,反映了氮气的多层吸附过程;而在高



(a) XRD 谱图

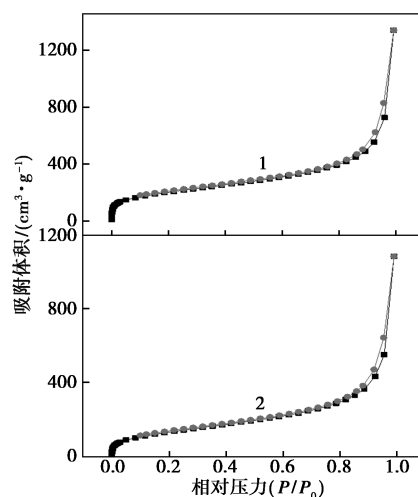


(b) 红外光谱

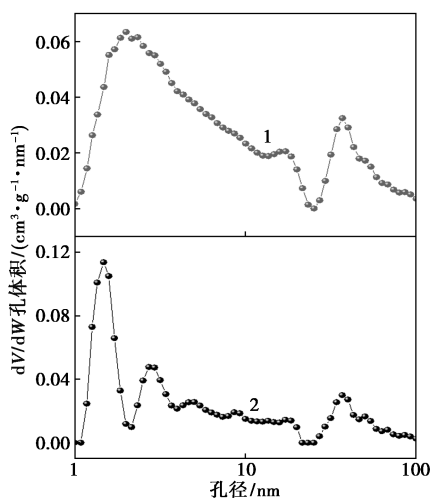


(c) TG 谱图

图 2 3 种 PMoV₂/PILs 样品的 XRD 谱图、红外光谱图和 TG 谱图



(a) 吸附-脱附等温线



(b) 孔径分布图

1—P (MS-VB-IM); 2—PMoV₂/P (MS-VB-IM)

图 3 P (MS-VB-IM) 和 PMoV₂/P (MS-VB-IM) 的吸附-脱附等温线和孔径分布图

压区吸附量急剧上升,对应毛细管凝聚现象。此外,吸附-脱附在 $P/P_0 = 0.4 \sim 0.95$ 范围的滞后环证实材料中存在介孔结构。图 3(b) 孔径分布曲线表明,后处理方法制得的多孔材料孔结构分布不具规整性,兼具微孔、中孔和大孔,属于多级孔复合结构。多级孔道结构有利于减小反应物和产物的扩散阻力,提升扩散速率,增加反应有效活性位,提高催化性能^[3]。另外,载体 P (MS-VB-IM) 的比表面积 $588 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积 $1.68 \text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径 7.3 nm ; $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 的比表面积 $477 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积 $1.66 \text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径 6.2 nm 。这些数据表明, PMoV_2 虽占据部分孔道,但材料的孔结构仍能保证反应物高效扩散至内部活性位点。其他对比样品的结构性性质见表 1 所示。

表 1 催化剂的结构性性质

$\text{PMoV}_2/\text{PILs}$ 催化剂	$S_{\text{BET}}^{\text{①}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}^{\text{②}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{av}}^{\text{③}}/\text{nm}$
$\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$	477	1.66	6.2
$\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MC-VB-IM})$	378	0.60	7.6
$\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB})$	48	0.13	8.7

注:①在相对压力 $P/P_0 = 0.05 \sim 0.20$ 区间计算得到的比表面积 (BET);②相对压力 $P/P_0 = 0.99$ 处计算得到的总孔容;③采用 BET 法计算的平均孔径。

图 4 为目标催化剂 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 的扫描电镜图和能量色散 X 射线光谱 (EDS) 元素成像图。从图 4(a)、(b) 可以看出, $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 的初级粒子尺寸为纳米级,并聚集成微米级的绒球状颗粒。在这些绒球状颗粒中呈现出丰富的网状分级介孔和大孔结构,能够为多相催化提供

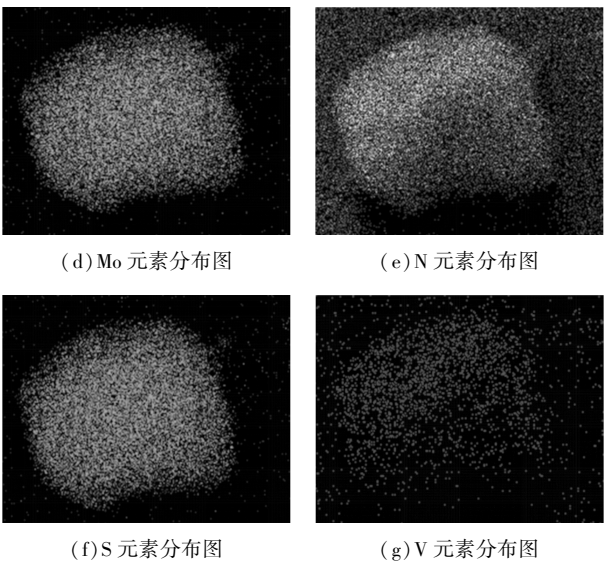
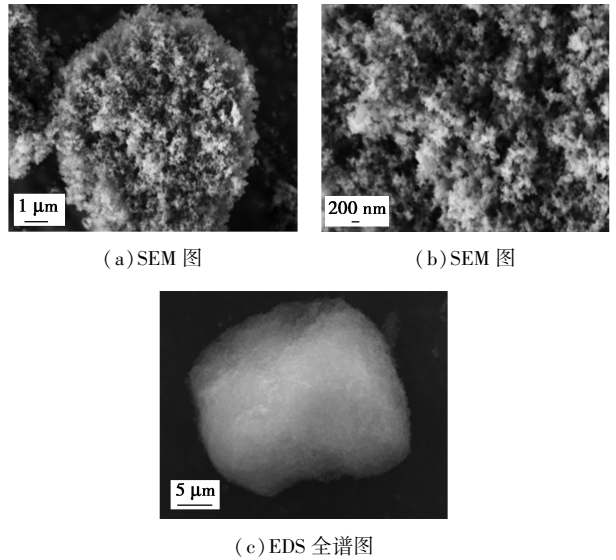
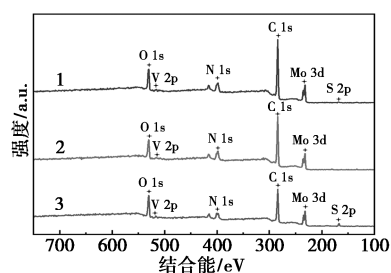


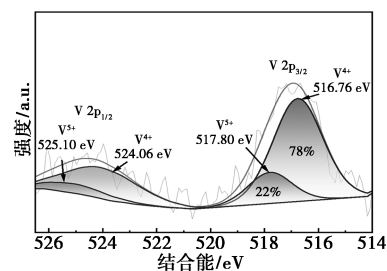
图 4 样品 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 的扫描电镜图和 EDS 元素成像图

足够的传递孔道和空间^[20]。由 EDS Mapping 图可见[图 4(c)~(g)],这种负载型催化材料表面 N、S、Mo、V 元素分布均匀,说明后修饰过程中磺酸基团被成功引入,磷钼钒阴离子在聚合物骨架内分布均匀且高度分散。

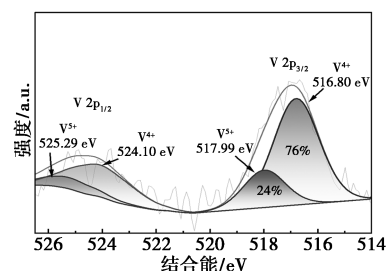
如图 5(a) 所示,利用 X 射线光电子能谱对 3 种 $\text{PMoV}_2/\text{PILs}$ 的元素组成和价态进行了分析。3 种 $\text{PMoV}_2/\text{PILs}$ 催化剂的全谱中均检测到载体 PILs 与阴离子 PMoV_2 对应元素的信号峰,证实成功合成了负载型 $\text{PMoV}_2/\text{PILs}$ 复合催化剂,与 FT-IR 结果一致。由图 5(b)~(d) 可见,V 2p 轨道因受自旋-轨道耦合分裂和化学位移协同作用,分裂出 $V 2p_{1/2}$ 与 $V 2p_{3/2}$ 特征双峰。分峰拟合表明,结合能约 516 eV 和 524 eV 分别对应还原态 V^{4+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 特征峰,结合能约 517 eV 和 525 eV 处则归属于氧化态 V^{5+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 特征峰,说明催化剂体系中存在 V^{4+}/V^{5+} 混合价态。这可能是 PILs 骨架咪唑 N 孤对电子以及芳环 π 共轭电子,作为电子供体向阴离子 PMoV_2 发生电荷转移,将部分 V^{5+} 还原为 V^{4+} 。相关研究证实,含 π 电子或孤对电子的有机组分可向 POM 提供电子,促使杂多阴离子更易处于还原态^[21]。同时 PMoV_2 的钒元素被认为是良好的“电子储存池”,能够优先接受电子并被还原。此外,定量计算表明,各样品 V^{4+}/V^{5+} 摩尔比依次为 $0.78/0.22$ 、 $0.76/0.24$ 和 $0.41/0.59$,其中 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 的 V^{4+} 物种含量相对最高,这可能与载体结构中富电子基团含量差异密切相关。



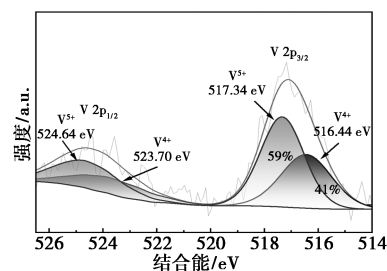
1— $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$; 2— $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MC-VB-IM})$;
3— $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB})$
(a) 3种 $\text{PMoV}_2/\text{PILs}$ 全谱



(b) $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 的 V 2p 高分辨率 XPS 谱图



(c) $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MC-VB-IM})$ 的 V 2p 高分辨率 XPS 谱图



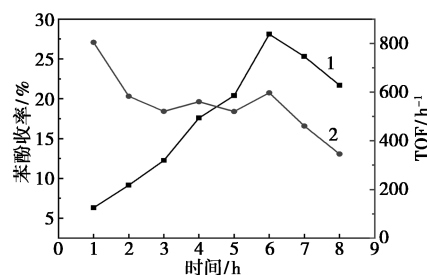
(d) $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB})$ 的 V 2p 高分辨率 XPS 谱图

图5 XPS 谱图

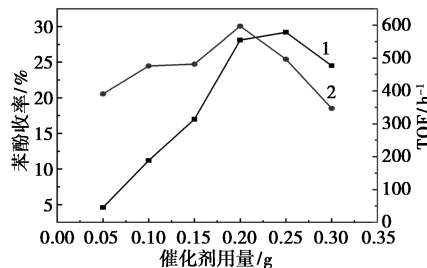
3.2 催化剂性能评价

图6考察了反应时间、催化剂用量、溶剂和温度等因素对 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 催化苯羟基化反应性能的影响。反应时间为6 h时,苯酚收率最高,达28.1%,继续反应则会加剧苯的深度氧化,致使苯酚收率降低[图6(a)]。催化剂加入量从0.05 g增至0.2 g,苯酚收率显著增加,继续增加催化剂用量至0.25 g,苯酚收率无明显变化,但TOF值略有下降[图6(b)]。随着反应温度升高,苯酚收率迅速增加,55℃时苯酚收率最高;继续升温至65℃,苯

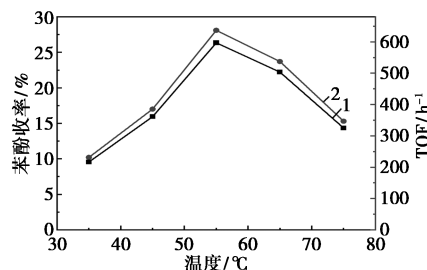
酚收率降低,这可能是由于 H_2O_2 分解速度加快或产物苯酚深度氧化所致[图6(c)]。另外,8 mL为最优溶剂用量,乙腈与醋酸摩尔比2:1为最佳溶剂配比[图6(d)]。溶剂对比对苯羟基化反应影响显著,其中乙腈在反应中能够稳定自由基等活性中间体,减少副反应发生^[22];适量添加醋酸能有效抑制苯酚被过度氧化^[10]。



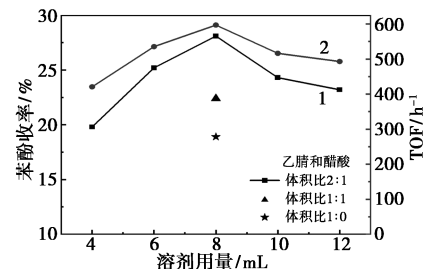
(a) 反应时间对反应的影响



(b) 催化剂用量对反应的影响



(c) 反应温度对反应的影响



(d) 溶剂用量对反应的影响

1—苯酚收率;2—TOF值

图6 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 催化苯羟基化的反应条件

在上述最佳反应条件下,对比不同催化剂的苯羟基化催化效果,见表2。结果显示,聚离子液体 $\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 基本无催化活性。磷钼钒杂多酸表

现出较高的苯酚产率 20.4%,但易溶于反应体系,难以回收复用;不含钒掺杂的磷钼酸 $\text{H}_5\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 几乎无催化活性。对比可知,磷钼钒是苯羟基化反应的高效催化剂,钒(V)位点为反应的关键活性中心。值得注意的是,非均相催化剂 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 的苯酚收率可达 28.1%。以催化剂中钒元素的实际负载量为计算基准,其转换频率(TOF)值可达 597.1。将该催化剂回收重复使用 3 次,收率仅略有减低,催化剂性能稳定。

表 2 不同催化剂催化苯羟基化的效果

序号	催化剂	现象	苯酚 收率/%	选择性/ %	TOF/ h^{-1}
1	$\text{P}(\text{MS-VB-IM})$	非均相	0.0	—	—
2	$\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	均相	20.4	92.3	454.8
3	$\text{H}_5\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	均相	0.3	—	—
4	$\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ ①	非均相	28.1	99.5	597.1
5	$\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ ②	非均相	23.1	99.1	490.8
6	$\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ ③	非均相	20.7	97.3	440.0
7	$\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-IM})$	非均相	15.8	91.7	334.9
8	$\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MC-VB-IM})$	非均相	20.6	99.7	437.8

注:①新鲜催化剂;②回收复用第 1 次;③回收复用第 2 次。

为进一步探索 $\text{PMoV}_2/\text{PILs}$ 催化剂在苯羟基化反应中的构效关系,考察了不同载体负载 $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 对催化性能的影响。直接原位共聚法制备的 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB})$ 催化获得苯酚收率仅为 15.76%,选择性为 91.7%,这可能是由于该催化剂比表面积较低,不利于反应物与产物的吸附、传输与扩散。而目标催化剂 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 苯酚收率达 28.1%,选择性为 99.5%,表征证实其具有多级孔结构、比表面积高,能有效促进催化剂分散与反应物/产物传质,表现出更高效的催化性能。因此,相较于离子液体单体原位共聚,后修饰路线制备的催化剂通常具有更大比表面积、更多活性位点和更快的物质扩散速率^[23]。 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MC-VB-IM})$ 表现出中等水平的苯酚收率,这可能是由于羧酸酸性比磺酸酸性弱所致。值得注意的是,上述 3 种 $\text{PMoV}_2/\text{PILs}$ 催化剂的苯酚收率变化趋势,与 XPS 的 V 2p 分峰拟合规律高度一致,即催化剂 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 摩尔比越高,苯酚收率越高。以上结果表明,载体是实现苯高效转化与苯酚选择性协同提升的关键因素。聚离子液体结构中富电子基团能够有效调控钒物种价态分布,优化 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 比例,提升催化转化效率^[5,14];同时,载体中引入适量磺酸基团,一方面可

抑制 H_2O_2 无效自分解、促进质子电子转移^[5];另一方面,酸性微环境有利于苯在载体表面吸附,及苯酚快速脱附,避免其进一步氧化生成副产物^[16]。

表 3 列出了近几年文献中钒基非均相催化剂催化以 H_2O_2 为氧化剂的苯羟基化的反应结果。综合苯酚收率、选择性和 TOF 值对比表明,本工作所制备的 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 催化剂,表现出优于或相当于文献中同类催化剂的催化性能,这主要归因于 PMoV_2 活性位与 PIL 载体之间高效的协同效应。

表 3 本工作催化剂与其他含钒催化剂催化苯羟基化的效果

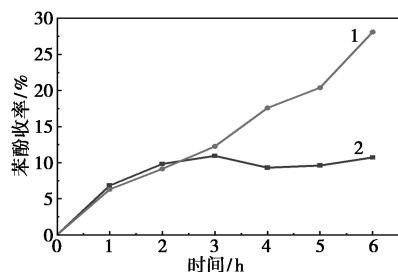
序号	催化剂	现象	苯酚收 率/%	选择 性/%	TOF/ h^{-1}	文献
1	$\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$	非均相	28.1	99.5	597.1	本工作
2	0.5 V/TS-1-H	非均相	33.2	62.6	298.0	[3]
3	V@PCD-450	非均相	9.3	99.0	900.0	[5]
4	$\text{V}_2\text{-POM@COOH-PIL}$	非均相	37.3	—	29.8	[8]
5	4% VOx/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	非均相	47.9	99.6	26.4	[24]
6	$\text{PMoV}_2/\text{Titaniananotubes}$	非均相	27.1	99.3	15.5	[25]

3.3 反应机理探究

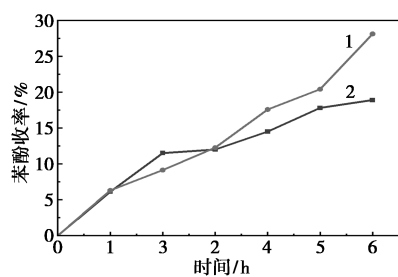
据文献报道,以 H_2O_2 为氧化剂的苯羟基化反应,通常分为自由基机理和非自由基机理。自由基机理中, H_2O_2 在催化作用下发生均裂,生成高活性的羟基自由基·OH、过氧自由基·OOH 或金属过氧自由基 $\text{M-O-O}\cdot$ 活性中间体^[1,26-27];而非自由基机理则是催化剂与过氧化氢反应生成金属-氧中间体,由该中间体进攻反应物苯,通过氧转移生成产物苯酚^[2,28]。

为揭示 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 的催化反应机理,本文进行了自由基淬灭实验。选取叔丁醇(TBA)作为·OH 清除剂、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)为·OOH 清除剂,设定清除剂与反应底物摩尔比为 1:1,与未添加清除剂体系的苯酚收率进行对比。在最佳反应条件下,反应 2 h 后加入 TBA 或 BHT 继续反应,每隔 1 h 取样,直至反应结束。图 7(a)加入 TBA,苯酚收率较原体系呈明显恶化趋势,表明·OH 是苯羟基化反应的活性中间体。图 7(b)加入 BHT 后,苯酚收率较原体系略有下降,说明·OOH 可能也参与了催化循环,但未主要参与反应。由图 7(c)可见,与新鲜催化剂对比, H_2O_2 处理后 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 在 $850\sim 880\text{ cm}^{-1}$ 区域内未出现 $\nu(\text{O-O})$ 的吸收峰^[2],说明 2 者反应未生成

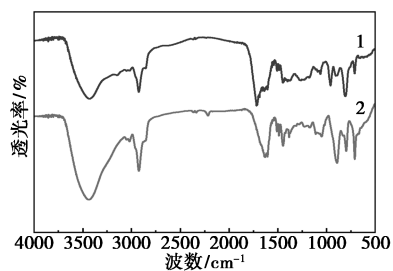
过氧钒活性物种,该反应过程不属于非自由基控制机理。图7(d)为反应中和反应后催化剂的紫外-可见光谱(UV-Vis)。其中,反应后催化剂在550~1 000 nm范围内出现了一个较宽的吸收峰,归属于 $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ 分子内电荷转移(曲线1);而反应中催化



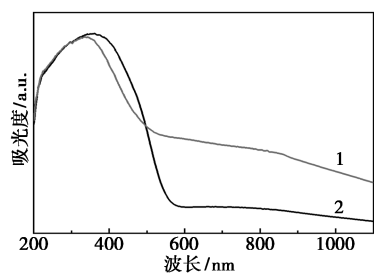
1—未加入自由基清除剂;2—加入自由基清除剂
(a) 自由基清除剂 TBA 对苯酚产率的影响



1—未加入自由基清除剂;2—加入自由基清除剂
(b) 自由基清除剂 BHT 对苯酚产率的影响



1— $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$; 2— H_2O_2 处理后
(c) 红外谱图



1—反应后 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$;
2—反应中 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$
(d) UV-Vis 谱图

图7 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 催化苯羟基化反应的机理推测

剂(曲线2)在该处未发现明显吸收峰,说明反应过程中加入双氧水,催化剂钒位点被氧化为 V^{5+} 价态,当双氧水消耗殆尽,钒位点转变为 V^{4+} 物种。

根据文献与实验结果,本文推测 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 催化苯羟基化的反应机理主要分为两种路径(大循环主路径与小循环辅路径),如图8所示。在主路径中, $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 的 V^{4+} 物种与过氧化氢作用生成 $\cdot\text{OH}$,伴随钒位点被氧化为 V^{5+} 物种;随后, $\cdot\text{OH}$ 亲电进攻苯环形成羟基环己基二烯自由基中间体;最后,该中间体通过氢转移生成苯酚,同时 V^{5+} 物种接受电子被还原为初始态 V^{4+} ,完成催化循环。多篇文献报道,在自由基机理中,双氧水的活化是决速步骤^[7,14]。众所周知, H_2O_2 本身为氧化剂,氧化性强而还原性很弱。目标催化剂 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 中还原态 V^{4+} 位点占比多,主要遵循主路径被双氧水氧化,同时生成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$,快速启动催化循环反应;而对比催化剂 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB})$ 中氧化态 V^{5+} 位点占比多,主要遵循辅路径被双氧水还原,同时产生 $\cdot\text{OOH}$ 进攻苯环生成苯- OOH 加合物,并进一步与 H_2O_2 发生氢转移过程,最终脱去一分子水得到苯酚,此为慢过程,导致其比目标催化剂的活性低。

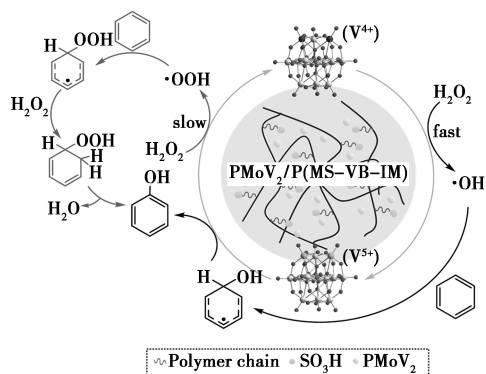


图8 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$ 催化苯羟基化的自由基机理

4 结论

本研究通过自由基共聚-后修饰-离子交换三步法,成功合成了具有离子交换位点和独特反应微环境的多级孔聚离子液体,并引入磷钼钒阴离子构建了分散的 V^{4+}/V^{5+} 活性位点。制备得到催化剂 $\text{PMoV}_2/\text{P}(\text{MS-VB-IM})$,在苯羟基化制苯酚反应中获得了28.1%的苯酚收率,99.5%的苯酚选择性和597.1 h^{-1} 的高TOF值,且催化剂回收复用性能好。实验结果表明,载体是调控钒价态、提升反应速率的

核心手段,是催化剂实现高催化活性、高选择性和高催化效率的关键。本研究不仅为苯酚的绿色合成提供了一种高效的催化剂,且为设计其他氧化还原催化体系提供了新思路,拓展了聚离子液体基金属位点催化剂的设计与应用。

参考文献

- [1] 张明珏,凡长坡,王龙,等.以双氧水或氧气为氧化剂的苯羟基化制苯酚的催化反应机理[J].化学进展,2022,34(5):1026-1041.
- [2] Zhou Y, Ma Z, Tang 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): 2931-2940.
- [3] Feng R, Fang Z, Zhang R, *et al.* Enhancing hydroxylation of benzene to phenol over vanadium-modified hollow TS-1 catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2025, 64: 6420-6432.
- [4] 郝凤婷,刘长俊,吴丽琴,等.疏水型介孔 Nb/MTS-1 催化剂高效绿色催化苯制苯酚[J].现代化工,2025,45(12):117-128.
- [5] Chen Z, Wu C, Liu X, *et al.* Boosting H_2O_2 utilization efficiency in benzene hydroxylation to phenol via isolated single VO_4 site on hydrophobic poly(ionic liquid)-derivative[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 479: 147501.
- [6] Wu K, Zhan F, Tu R, *et al.* Dopamine polymer derived isolated single-atom site metals/N-doped porous carbon for benzene oxidation[J]. Chemical Communications, 2020, 56(63): 8916-8919.
- [7] Zhou H, Zhao Y, Gan J, *et al.* Cation-exchange induced precise regulation of single copper site triggers room-temperature oxidation of benzene[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(29): 12643-12650.
- [8] Li X, Xue H, Lin Q, *et al.* Amphiphilic poly(ionic liquid)/Wells-Dawson-type phosphovanadomolybdate ionic composites as efficient and recyclable catalysts for the direct hydroxylation of benzene with H_2O_2 [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2020, 34(5): e5606.
- [9] Cai X, Wang Q, Liu Y, *et al.* Hybrid of polyoxometalate-based ionic salt and N-doped carbon toward reductant-free aerobic hydroxylation of benzene to phenol[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(9): 4986-4996.
- [10] Wang W, Li N, Tang H, *et al.* Vanadium oxyacetylacetonate grafted on UiO-66- NH_2 for hydroxylation of benzene to phenol with molecular oxygen[J]. Molecular Catalysis, 2018, 453: 113-120.
- [11] Qiao Y, Shi E, Wei X, *et al.* Ionic liquid-stabilized metal oxoclusters: From design to catalytic application[J]. Green Chemistry, 2024, 26(9): 5127-5149.
- [12] Rafiee E, Shahebrahimi S. Organic-inorganic hybrid polyionic liquid based polyoxometalate as nano porous material for selective oxidation of sulfides[J]. Journal of Molecular Structure, 2017, 1139: 255-263.
- [13] Long Z, Zhou Y, Chen G, *et al.* C_3N_4 - $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$: A dual-catalysis system for reductant-free aerobic oxidation of benzene to phenol[J]. Scientific Reports, 2014, 4(1): 3651-3655.
- [14] Wang W, Shi L, Li N, *et al.* $VxOy@C$ catalyst prepared from biomass for hydroxylation of benzene to phenol with molecular oxygen[J]. RSC Advances, 2017, 7(21): 12738-12744.
- [15] Wang Q, Hou W, Li S, *et al.* Hydrophilic mesoporous poly(ionic liquid)-supported Au-Pd alloy nanoparticles towards aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid under mild conditions[J]. Green Chemistry, 2017, 19(16): 3820-3830.
- [16] Borah P, Ma X, Nguyen K, *et al.* A vanadyl complex grafted to periodic mesoporous organosilica: A green catalyst for selective hydroxylation of benzene to phenol[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(31): 7756-7761.
- [17] Wu Z, Chen C, Wang L, *et al.* Magnetic material grafted poly(phosphotungstate-based acidic ionic liquid) as efficient and recyclable catalyst for esterification of oleic acid[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(7): 1833-1842.
- [18] Wang Q, Cai X, Liu Y, *et al.* Pd nanoparticles encapsulated into mesoporous ionic copolymer: Efficient and recyclable catalyst for the oxidation of benzyl alcohol with O_2 balloon in water[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 189: 242-251.
- [19] Gao M, Yuan J, Antonietti M. Ionic liquids and poly(ionic liquid)s for morphosynthesis of inorganic materials[J]. Chemistry-A European Journal, 2017, 23(23): 5391-5403.
- [20] Patel M, Luo F, Khoshi M, *et al.* P-doped porous carbon as metal free catalysts for selective aerobic oxidation with an unexpected mechanism[J]. ACS Nano, 2016, 10(2): 2305-2315.
- [21] Tsunashima R, Iwamoto Y, Baba Y, *et al.* Electrical network of single-crystalline metal oxide nanoclusters wired by π -molecules[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(42): 11228-11231.
- [22] Zhao P, Wang J, Chen G, *et al.* Phase-transfer hydroxylation of benzene with H_2O_2 catalyzed by a nitrile-functionalized pyridinium phosphovanadomolybdate[J]. Catalysis Science & Technology, 2013, 3(5): 1394-1404.
- [23] Liu F, Wang L, Sun Q, *et al.* Transesterification catalyzed by ionic liquids on superhydrophobic mesoporous polymers: Heterogeneous catalysts that are faster than homogeneous catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(41): 16948-16950.
- [24] 李贵贤,李延伟,李晗旭,等. $VO_x/SiO_2-Al_2O_3$ 催化剂催化苯羟基化制苯酚[J].分子催化,2022,35(5):440-448.
- [25] Wang H, Wang C, Zhao M, *et al.* $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ anchor by $-OH$ of the Titania nanotubes: Highly efficient heterogeneous catalyst for the direct hydroxylation of benzene[J]. Chemical Engineering Science, 2018, 177: 399-409.
- [26] Lu E, Wu J, Yang B, *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.
- [27] ElMetwally A, Eshaq G, Yehia F, *et al.* Iron oxychloride as an efficient catalyst for selective hydroxylation of benzene to phenol[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(11): 10668-10675.
- [28] Yamada Y, Uno Y, Teoh C, *et al.* Efficient catalytic direct C-H hydroxylation of benzene by graphite-supported μ -nitrido-bridged iron phthalocyanine dimer[J]. Catalysis Science & Technology, 2024, 14(17): 4854-4859. ■