



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113896866 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 17

(21) 申请号 202111400900.1
 (22) 申请日 2021.11.24
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 113896866 A
 (43) 申请公布日 2022.01.07
 (73) 专利权人 中国石油大学(华东)
 地址 266580 山东省青岛市黄岛区长江西
 路66号
 (72) 发明人 吴文婷 安波 郑博士 李苗
 吴明铂
 (74) 专利代理机构 南京灿烂知识产权代理有限
 公司 32356
 专利代理师 王江南
 (51) Int. Cl.
 C08G 61/12 (2006.01)
 B01J 31/06 (2006.01)
 C07C 29/50 (2006.01)

C07C 31/04 (2006.01)
 C07C 51/215 (2006.01)
 C07C 53/02 (2006.01)
 (56) 对比文件
 US 2013102746 A1, 2013.04.25
 KR 20210050288 A, 2021.05.07
 CN 110204696 A, 2019.09.06
 JP 2008045110 A, 2008.02.28
 CN 106866941 A, 2017.06.20
 CN 110016126 A, 2019.07.16
 JP H09302073 A, 1997.11.25
 US 2011042661 A1, 2011.02.24
 帕提古丽·依明, 木合塔尔·依米提, 茹仙古
 丽·加马力, 司马义·努尔拉·哒嗒与苯·庚氧基聚
 代苯共聚物的合成. 功能高分子学报. 2005, (第
 02期), 290-294.

审查员 李娟

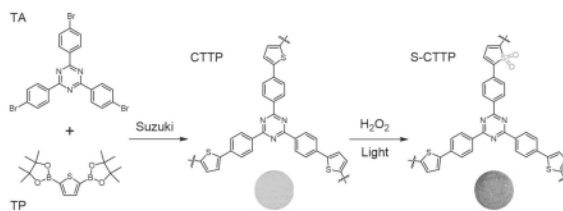
权利要求书1页 说明书6页 附图7页

(54) 发明名称

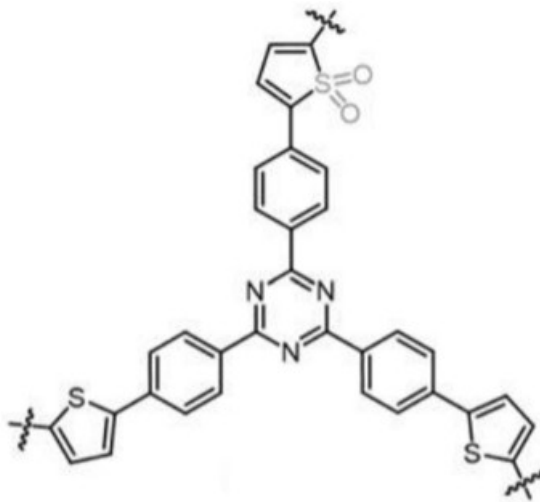
一种砷修饰的共轭有机聚合物、其制备方法
及应用

(57) 摘要

本发明提供一种砷修饰的共轭有机聚合物、其制备方法及应用,该方法包括以下步骤,依次加入噻吩-2,5-二硼酸二频哪酯、溴苯基化合物、碳酸钾和醋酸钯,抽真空后经氩气置换得到混合物;其中所述溴苯基化合物包括2,4,6-三(4-溴苯基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(4-溴苯基)-苯中的一种及以上;将所述混合物均匀分散到DMF中,进行加热反应,冷却、过滤;收集沉淀进行漂洗,然后在甲醇水溶液中搅拌过夜,再索氏提取;将索氏提取产物置于二氯甲烷中搅拌,得到固体产物,干燥即得固体。本发明首次发现含有D- π -A结构的共轭有机聚合物上的砷基具有提供电子和活化CH₄分子的独特性质,获得的S-CTTP具有良好的光催化能力、光稳定性和化学稳定性。



1. 一种砷修饰的共轭有机聚合物的制备方法,其特征在于:包括以下步骤,
依次加入噻吩-2,5-二硼酸二频哪酯、溴苯基化合物、碳酸钾和醋酸钡,抽真空后经氩气置换得到混合物;其中所述溴苯基化合物包括2,4,6-三(4-溴苯基)-1,3,5-三嗪;
将所述混合物均匀分散到DMF中,进行加热反应,冷却、过滤;
收集沉淀进行漂洗,然后在甲醇水溶液中搅拌过夜,再索氏提取;
将索氏提取产物置于二氯甲烷中搅拌,得到固体产物,干燥即得固体;
向干燥后得到的固体中加入过氧化氢水溶液,用氩灯照射。
2. 根据权利要求1所述的砷修饰的共轭有机聚合物的制备方法,其特征在于:所述噻吩-2,5-二硼酸二频哪酯与所述溴苯基化合物的摩尔比为3:1~2;所述砷修饰的共轭有机聚合物用于光催化甲烷氧化。
3. 根据权利要求1所述的砷修饰的共轭有机聚合物的制备方法,其特征在于:所述甲醇水溶液,其水与甲醇的体积比为1:1~2。
4. 根据权利要求1-3任一项所述的砷修饰的共轭有机聚合物的制备方法,其特征在于:所述加热反应,其温度为150~155℃,恒温反应1~1.5h;所述索氏提取,其为用甲醇在70~75℃下索氏提取48~52h;所述将索氏提取产物置于二氯甲烷中搅拌,其搅拌时间为8~10h;所述干燥,其温度为75~80℃,时间为8~10h。
5. 根据权利要求1所述的砷修饰的共轭有机聚合物的制备方法,其特征在于:所述过氧化氢水溶液是用30%wt过氧化氢溶液与水按照体积比1:4~5制备所得。
6. 根据权利要求1所述的砷修饰的共轭有机聚合物的制备方法,其特征在于:所述用氩灯照射,其为照射30~50min。
7. 权利要求1所述的方法得到的砷修饰的共轭有机聚合物,其特征在于:其结构式如下,



8. 权利要求1所述的方法得到的砷修饰的共轭有机聚合物在甲烷光氧化中的应用。
9. 根据权利要求8所述的应用,其特征在于:用氩灯照射时间为20min~240min。

一种砷修饰的共轭有机聚合物、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂技术领域,具体涉及一种砷修饰的共轭有机聚合物、其制备方法及应用。

背景技术

[0002] 分子氧($^3\text{O}_2$)不仅是最环保、最容易获得的氧化剂之一,也是良好的电子和能量受体,而且也容易转化为其他活性氧物种,如过氧化氢(H_2O_2)。围绕着光催化 $^3\text{O}_2$ 还原为 H_2O_2 ,众多学者近年来开展了大量研究,并取得了显著的成果。在可见光照射下,银修饰的 C_3N_4 纳米片在水中具有较高的催化活性(H_2O_2 产率为 $117.95\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$)。在类似的实验条件下,富氧型g- C_3N_4 可以使 H_2O_2 产率显著提高($2920\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$)。但客观地说,在制备光催化产 H_2O_2 的催化剂方面,目前最常用的方法仍是在 TiO_2 或g- C_3N_4 上负载各种金属物种。其次,与电催化产 H_2O_2 相比,光催化产 H_2O_2 的量很不理想,即使有牺牲剂存在。如果产生的低浓度 H_2O_2 可以直接分解为羟基自由基($\cdot\text{OH}$),然后用于其他催化反应,则 $^3\text{O}_2$ 的氧化能力和利用价值可以进一步提升;反应物的氧化程度可能得到控制;低产率的 H_2O_2 生产或许找到了新的出路。

[0003] CH_4 在温和条件下的选择性氧化,因其安全、绿色和经济的优点日益受到学者们的密切关注。与此同时,更大的挑战也随之而生,即如何克服 CH_4 在室温下固有的惰性,如高碳氢键解离能高、弱电子亲和力、低极化率。值得注意的是,具有强大氧化能力和夺氢能力的 $\cdot\text{OH}$ 已经被证明有能力将甲烷氧化成液体产物。铜修饰的 C_3N_4 可以原位分解 H_2O_2 为 $\cdot\text{OH}$,并进一步转化 CH_4 为 CH_3OH 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (产率为 $130\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$)。我们之前的研究发现 FeN_x/C 能以68%的分解率将 H_2O_2 转化为 $\cdot\text{OH}$,接着氧化 CH_4 为 HCOOH 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (产率为 $1203.13\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$)。更加值得注意的是,如果产生的低浓度 H_2O_2 没有及时转化为 $\cdot\text{OH}$,它很容易扩散至溶液主体中,此时 H_2O_2 的分解速率将比在界面上慢1000-10000倍,并且难溶的 CH_4 几乎很难与短寿命的 $\cdot\text{OH}$ (约100ns)在水中充分接触,这些都将直接影响光催化甲烷氧化。

发明内容

[0004] 本部分的目的在于概述本发明的实施例的一些方面以及简要介绍一些较佳实施例。在本部分以及本申请的说明书摘要和发明名称中可能会做些简化或省略以避免使本部分、说明书摘要和发明名称的目的模糊,而这种简化或省略不能用于限制本发明的范围。

[0005] 鉴于上述的技术缺陷,提出了本发明。

[0006] 因此,作为本发明其中一个方面,本发明克服现有技术中存在的不足,提供一种砷修饰的共轭有机聚合物、其制备方法及应用。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明提供了如下技术方案:一种砷修饰的共轭有机聚合物的制备方法,其包括以下步骤,依次加入噻吩-2,5-二硼酸二频哪酯、溴苯基化合物、碳酸钾和醋酸钡,抽真空后经氩气置换得到混合物;其中所述溴苯基化合物包括2,4,6-三(4-溴苯基)-1,3,5-三嗪;将所述混合物均匀分散到DMF中,进行加热反应,冷却、过滤;收集沉淀进行漂洗,然后在甲醇水溶液中搅拌过夜,再索氏提取;将索氏提取产物置于二氯甲烷中搅

拌,得到固体产物,干燥即得固体。

[0008] 作为本发明所述的砷修饰的共轭有机聚合物的制备方法的优选方案,其中:所述入噻吩-2,5-二硼酸二频哪酯与所述溴苯基化合物的摩尔比为3:2。

[0009] 作为本发明所述的砷修饰的共轭有机聚合物的制备方法的优选方案,其中:所述甲醇水溶液,其水与甲醇的体积比为1:1。

[0010] 作为本发明所述的砷修饰的共轭有机聚合物的制备方法的优选方案,其中:所述加热反应,其温度为150℃,恒温反应1h;所述索氏提取,其为用甲醇在70℃下索氏提取48h;所述将索氏提取产物置于二氯甲烷中搅拌,其搅拌时间为8h;所述干燥,其温度为80℃,时间为8h。

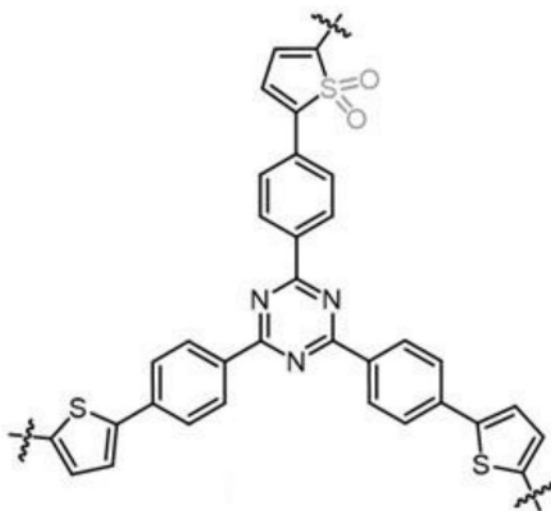
[0011] 作为本发明所述的砷修饰的共轭有机聚合物的制备方法的优选方案,其中:还包括,向干燥后得到的固体中加入过氧化氢水溶液,用氙灯照射。

[0012] 作为本发明所述的砷修饰的共轭有机聚合物的制备方法的优选方案,其中:所述过氧化氢水溶液,其为用30%wt过氧化氢溶液与水按照体积比1:4制备所得。

[0013] 作为本发明所述的砷修饰的共轭有机聚合物的制备方法的优选方案,其中:所述用氙灯照射,其为照射30min。

[0014] 作为本发明其中一个方面,本发明提供一种砷修饰的共轭有机聚合物,其结构式如下,

[0015]



[0016] 作为本发明其中一个方面,本发明提供一种砷修饰的共轭有机聚合物在甲烷光氧化中的应用。

[0017] 作为本发明所述的砷修饰的共轭有机聚合物在甲烷光氧化中的应用的优选方案,其中:用氙灯照射时间为20min-240min。

[0018] 本发明的有益效果:

[0019] 在光照下,我们首次发现含有D- π -A结构的共轭有机聚合物上的砷基具有提供电子和活化CH₄分子的独特性质。光照可以诱导S=O键均裂形成硫自由基提供电子给¹O₂产生H₂O₂,并将生成的H₂O₂及时分解为·OH,而受激的砷基也可以通过五元环状过渡态固定且活化CH₄分子,帮助他们与·OH充分接触。二者的协同作用最终实现了CH₄选择性地转化为CH₃OH和HCOOH。

[0020] 在室温、0.24MPa、 CH_4 气氛和氙灯照射下,在 $\text{pH}=2.27$ 的氧饱和酸溶液中评价了S-CTTP的光催化能力。 H_2O_2 达到一定浓度后才会有氧化产物生成,并且它们的浓度均在4小时后达到最大值。在整个过程中, CH_4 转化率不断上升直至22.81%,而液体产物选择性始终保持在75.28%以上,并且总碳率一直维持在较高水平。 $^{13}\text{CH}_4$ 、 $^{18}\text{O}_2$ 和 H_2^{18}O 同位素标记实验表明,产物中的碳来源于 CH_4 ,而氧主要来源于 O_2 而非 H_2O 。即使经过三次循环,材料的催化性能也没有明显变化,S(II)/S(VI)的含量比仍然保持在9,表明S-CTTP具有良好的光稳定性和化学稳定性。

附图说明

[0021] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其它的附图。其中:

[0022] 图1为CTTP(黄色粉末)和S-CTTP(橙色粉末)的合成路径。

[0023] 图2为CTTP,TA和TP的 ^{13}C NMR图谱。从图2中可以看出,140ppm和133ppm处的信号同时出现在CTTP的图谱中,说明有新的C-C键形成。

[0024] 图3为S-CTTP,TA和TP的透射红外光谱。从图3中可以看出,1580 cm^{-1} 和804 cm^{-1} 处的峰分别归属于C=N和C-N的伸缩振动,而在692 cm^{-1} 处的峰归属于C-S的伸缩振动,这些全都同时出现在S-CTTP的图谱中,证明了催化剂结构的正确合成。

[0025] 图4为CTTP和S-CTTP表面硫元素的XPS信息。从图4中可以看出,不同于CTTP表面单一的化学环境,S(II)和S(VI)共存于S-CTTP表面,说明在CTTP氧化的过程中,S(II)部分转化为S(VI)。经过 Ar^+ 蚀刻后,后者完全消失,这表明S(VI)仅仅存在于在材料表面而不是内部。

[0026] 图5为反应前后S-CTTP的XRD图谱。从图5中可以看出,只有两个宽峰出现在S-CTTP的图谱中,这与非晶相材料的特点相一致。并且反应后催化剂的结构也没有明显的变化。

[0027] 图6为不同尺度下S-CTTP的SEM图,其中(a)图比例尺为1微米,(b)图比例尺为500nm。从图6中可以看出,催化剂呈团簇状,没有规则的形态,这与非晶材料的特点相吻合。

[0028] 图7为光催化甲烷转化结果图,其中(a)甲烷的消耗量和其它产物的量随时间的变化,(b)甲烷转化率、液体产物选择性和总碳率的变化过程,(c)S-CTTP光催化甲烷氧化循环实验,即将用过的S-CTTP用去离子水反复洗涤,干燥后,再次用于光催化甲烷氧化实验,(d)反应前后S-CTTP表面硫元素的XPS信息。

[0029] 图8为光催化甲烷氧化过程中 $^{13}\text{CH}_4$ 、 $^{18}\text{O}_2$ 和 H_2^{18}O 的同位素标记实验。从图8中可以看出,产物中的碳来自甲烷,而产物中的氧来自氧气而非水分子。

[0030] 图9为单线态氧的EPR图谱。从图9中可以看出,信号出现了1:1:1的裂分,这与单线态氧的特征信号相一致。

[0031] 图10为超氧负离子的EPR图谱。从图10中可以看出,信号出现了1:2:2:1的裂分,这与超氧负离子的特征信号相一致。

[0032] 图11为光催化甲烷氧化过程中过氧化氢的分解速率。从图11中可以看出,过氧化氢的分解速率一直在增加,在4h后达到了最大值。

[0033] 图12为过氧化氢生成机理示意图(a₁-a₃),有机光芬顿反应机理示意图(b₁-b₃)和S-CTTP活化甲烷机理示意图(c₁-c₃);(a₁)活性氧猝灭实验结果,可见¹O₂, •O₂⁻和•OH的加量均为CH₄的0.03倍当量;(a₂)硫自由基的EPR谱。(a₃)提出的H₂O₂形成机理。绿色圆圈表示D-π-A结构。(b₁)促进H₂O₂生成•OH的影响因素。(b₂)促进H₂O₂生成•OH的反应位点。(b₃)提出的有机光芬顿反应机理。(c₁)甲基自由基的EPR图谱。(c₂)S-CTTP活化CH₄的原位漫反射红外光谱。(c₃)提出的S-CTTP活化CH₄机理。

[0034] 注:图1-12均为实施例5的实验结果。

具体实施方式

[0035] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合具体实施例对本发明的具体实施方式做详细的说明。

[0036] 在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明,但是本发明还可以采用其他不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似推广,因此本发明不受下面公开的具体实施例的限制。

[0037] 其次,此处所称的“一个实施例”或“实施例”是指可包含于本发明至少一个实现方式中的特定特征、结构或特性。在本说明书中不同地方出现的“在一个实施例中”并非均指同一个实施例,也不是单独的或选择性的与其他实施例互相排斥的实施例。

[0038] 本发明中各实施例的测试方法如下:

[0039] 光催化甲烷转化实验步骤:

[0040] 10ml西林瓶中加入10.0mg S-CTTP,用2.0ml硫酸溶液(pH=2.27)均匀分散。氧气置换5min后,注入532μmolCH₄,在300W氙灯(全光谱,光强:2000W m⁻²)下照射。此外,风扇会持续转动,使系统保持在室温。当反应进行至一定时间后,用气相色谱测定气体的组成和含量,用气相色谱或液相色谱测定滤液的组成和含量。CH₄转化率=100%×n(消耗CH₄)÷532,液体产物选择性=100%×(n(CH₃OH)+n(HCOOH))÷n(消耗CH₄),总碳率=100%×(n(CH₃OH)+n(HCOOH)+n(CO₂))÷n(消耗CH₄)。

[0041] 过氧化氢分解实验步骤:

[0042] 在2.0ml香豆素溶液(2mmol L⁻¹)中加入2.0mg催化剂,在黑暗中搅拌30min,达到吸附-脱附平衡。然后加入1.0ml过氧化氢溶液(20mmol L⁻¹),接着Ar鼓泡1min,最后室温下照射10min。

[0043] 原位红外测试步骤:

[0044] 在Ar气氛下,以10°Cmin⁻¹的速率将漫反射池加热到300°C,恒温2h,除去S-CTTP中的吸附水。在冷却到常温常压后,在黑暗中记录背景光谱。然后通入甲烷,30min后开始信号连续采集。

[0045] 实施例1:

[0046] 将1,4-苯二硼酸(124.3mg,0.75mmol)、2,4,6-三(4-溴苯基)-1,3,5-三嗪(271.4mg,0.50mmol)、碳酸钾(172.8mg)和醋酸钡(7.0mg)依次加入干燥的圆底烧瓶中,然后抽真空,氙气置换三次。混合物在干燥的、氙气饱和的二甲基甲酰胺DMF(40.0ml)中均匀分散后,置于微波反应器(MCR-3)中加热至150°C,恒温1h。当冷却至常温时,对混合物进行过滤,收集的沉淀用DMF和水进行多次漂洗,接着在溶液中(水/甲醇,1/1,v/v)搅拌过夜,然

后用甲醇在70℃下索氏提取48h,最后在二氯甲烷中搅拌8h。固体产物在80℃烘箱中干燥8h,得到灰色粉末COP1(180mg,收率45%)。在光催化甲烷氧化过程中,没有检测到液相产物。

[0047] 实施例2:

[0048] 将4,4-联苯二硼酸二频哪酯(181.6mg,0.75mmol)、2,4,6-三(4-溴苯基)-1,3,5-三嗪(271.4mg,0.5mmol)、碳酸钾(172.8mg)和醋酸钡(7.0mg)依次加入干燥的圆底烧瓶中,然后抽真空,氩气置换三次。混合物在干燥的、氩气饱和的DMF(40.0ml)中均匀分散后,置于微波反应器(MCR-3)中加热至150℃,恒温1h。当冷却至常温时,对混合物进行过滤,收集的沉淀用DMF和水进行多次漂洗,接着在溶液中(水/甲醇,1/1,v/v)搅拌过夜,然后用甲醇在70℃下索氏提取48h,最后在二氯甲烷中搅拌8h。固体产物在80℃烘箱中干燥8h,得到灰色粉末COP2(201.5mg,收率44%)。在光催化甲烷氧化过程中,没有检测到液相产物。

[0049] 实施例3:

[0050] 将1,4-苯二硼酸(124.3mg,0.75mmol)、1,3,5-三(4-溴苯基)-苯(271.5mg,0.50mmol)、碳酸钾(172.8mg)和醋酸钡(7.0mg)依次加入干燥的圆底烧瓶中,然后抽真空,氩气置换三次。混合物在干燥的、氩气饱和的DMF(40.0ml)中均匀分散后,置于微波反应器(MCR-3)中加热至150℃,恒温1h。当冷却至常温时,对混合物进行过滤,收集的沉淀用DMF和水进行多次漂洗,接着在溶液中(水/甲醇,1/1,v/v)搅拌过夜,然后用甲醇在70℃下索氏提取48h,最后在二氯甲烷中搅拌8h。固体产物在80℃烘箱中干燥8h,得到灰色粉末COP3(175mg,收率44%)。在光催化甲烷氧化过程中,没有检测到液相产物。

[0051] 实施例4:

[0052] 将噻吩-2,5-二硼酸二频哪酯(252.0mg,0.75mmol)、1,3,5-三(4-溴苯基)-苯(271.5mg,0.50mmol)、碳酸钾(172.8mg)和醋酸钡(7.0mg)依次加入干燥的圆底烧瓶中,然后抽真空,氩气置换三次。混合物在干燥的、氩气饱和的DMF(40.0ml)中均匀分散后,置于微波反应器(MCR-3)中加热至150℃,恒温1h。当冷却至常温时,对混合物进行过滤,收集的沉淀用DMF和水进行多次漂洗,接着在溶液中(水/甲醇,1/1,v/v)搅拌过夜,然后用甲醇在70℃下索氏提取48h,最后在二氯甲烷中搅拌8h。固体产物在80℃烘箱中干燥8h,得到绿色粉末的前驱体(225mg,收率43%),然后在溶液(30%wt过氧化氢溶液/水,1/4,v/v)中用氙灯照射30min,得到红色粉末COP4(203.2mg,收率90%)。在光催化甲烷氧化4h后,过氧化氢的产量为14.5 μ mol,过氧化氢的分解速率为65%,甲烷的转化率为11.3%,液体产物的选择性为62.7%。

[0053] 实施例5:

[0054] 将噻吩-2,5-二硼酸二频哪酯(252.0mg,0.75mmol)、2,4,6-三(4-溴苯基)-1,3,5-三嗪(271.4mg,0.50mmol)、碳酸钾(172.8mg)和醋酸钡(7.0mg)依次加入干燥的圆底烧瓶中,然后抽真空,氩气置换三次。混合物在干燥的、氩气饱和的DMF(40.0ml)中均匀分散后,置于微波反应器(MCR-3)中加热至150℃,恒温1h。当冷却至常温时,对混合物进行过滤,收集的沉淀用DMF和水进行多次漂洗,接着在溶液中(水/甲醇,1/1,v/v)搅拌过夜,然后用甲醇在70℃下索氏提取48h,最后在二氯甲烷中搅拌8h。固体产物在80℃烘箱中干燥8h,得到黄绿色粉末CTTP(340.2mg,收率65%),然后在溶液(30%wt过氧化氢溶液/水,1/4,v/v)中用氙灯(cell-hxf300)照射30min,得到橙色粉末S-CTTP(323.2mg,收率95%)。在光催化甲

烷氧化4h后,过氧化氢的产量为48.3 μmol ,过氧化氢的分解速率为81.21%,甲烷的转化率为22.81%,液体产物的选择性为75.28%。

[0055] ^{13}C NMR谱图中,在140ppm和133ppm处同时出现的信号为新的C-C键形成提供了关键证据,确认了材料的正确合成。而在FT-IR谱图中,1580 cm^{-1} 和804 cm^{-1} 处的峰分别属于C=N和C-N的伸缩振动,而在692 cm^{-1} 处的峰属于C-S的伸缩振动,这些峰在S-CTTP谱图中得到了很好的保存。与标准物质中硫元素的价态对比后,可以确定S(II)和S(VI)在S-CTTP上同时存在,说明在CTTP氧化过程中,S(II)确实部分转化为S(VI)。经过 Ar^+ 蚀刻后,后者完全消失,这表明它们仅仅存在于在材料表面而不是内部。故推测生成的S(VI)可能像膜一样覆盖在新鲜的S(II)上,防止其被进一步氧化。XRD和SEM共同确认了S-CTTP的非晶态特征。

[0056] 为了阐明反应的机理,对各种中间体及其作用进行了研究。在光照条件下,同时观察到了 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的EPR特征信号,并且猝灭 $^1\text{O}_2$ 引起的催化效果下降比猝灭 $\cdot\text{O}_2^-$ 更为严重(a1),因此 $^1\text{O}_2$ 在 H_2O_2 形成过程中发挥了更大的作用。值得注意的是,在光照下只在S-CTTP上捕捉到了明显的硫自由基信号,说明光照可以诱导砷基中S=O键均裂形成 $\cdot\text{S}$ 。故推测,具有D- π -A结构的S-CTTP吸收能量,通过三重态-三重态能量传递将 $^3\text{O}_2$ 敏化成 $^1\text{O}_2$,然后与溶液中的 e^- 和 H^+ 结合形成 H_2O_2 。同时,留下的S+氧化 H_2O 释放出足够的 e^- 和 H^+ 来弥补它们在催化过程中的损失,最终完成整个循环。

[0057] 在体系中加入异丙醇($\cdot\text{OH}$ 清除剂)后,甲烷消耗量下降的最剧烈,显示出 $\cdot\text{OH}$ 在甲烷氧化过程中的绝对贡献。而 H_2O_2 分解实验的结果表明,只有在光照和S-CTTP同时存在的情况下, H_2O_2 才能最大程度地转化为 $\cdot\text{OH}$ 。TP和TA都没有显著促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成,因为它们的可见光吸收较差。另一种含有砷基的单体,二苯并噻吩砷(TPS),也呈现出几乎相同的效果。考虑到CTTP和S-CTTP在催化 H_2O_2 分解上的明显差异,可以推断出砷基实际上是分解 H_2O_2 的活性位点,并且它只有在光照下和共轭结构中才能发挥作用。结合我们之前的发现,推测在光激发下,S-CTTP上的S=O键提供 e^- 使 H_2O_2 变成 $\cdot\text{OH}$ 和 OH^- 。另一方面, H_2O_2 在还原催化剂的同时释放出 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 H^+ ,从而完成了整个循环。根据推断出的机理和液体产物的量,计算得到了甲烷氧化过程中 H_2O_2 的分解速率。随着反应的进行它一直在增加,在4h后达到峰值81.21%。

[0058] 此外,我们还发现在水中,甲烷气氛和光照下,甲基自由基($\cdot\text{CH}_3$)的EPR信号在S-CTTP而不是CTTP上被捕获,这表明催化剂本身可以将 CH_4 活化成 $\cdot\text{CH}_3$ 并且反应位点与砷基有关。室温下的原位漫反射红外光谱给出了更多细节。光的照射和S-CTTP与 CH_4 的相互作用增强了砷中S=O键的振动,在1186 cm^{-1} 处产生了向上的峰。在向下的峰中,1009和3212 cm^{-1} 处的信号分别归属于新生成的C-O和O-H键,1473 cm^{-1} 处的信号归属于新生成的 $\cdot\text{CH}_3$ 。根据以上分析,推测由于S=O键在光照下均裂, $\cdot\text{O}$ 从 CH_4 中夺取一个H原子形成新的O-H键,而 CH_4 中的C原子与另一个S=O键相互作用生成新的C-O键,它们共同组成了一个五元环,固定住 CH_4 分子并削弱其C-H键,从而生成了 $\cdot\text{CH}_3$ 。

[0059] 应说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

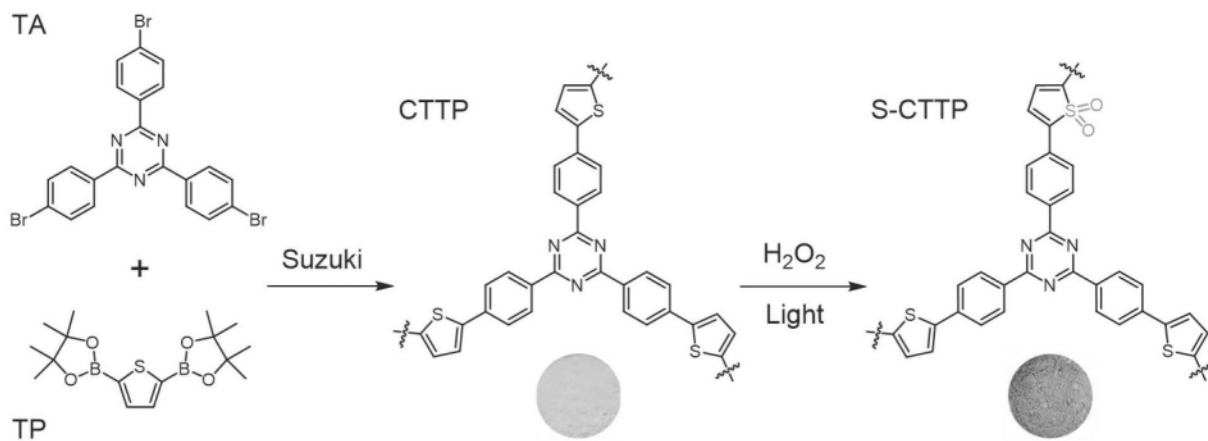


图1

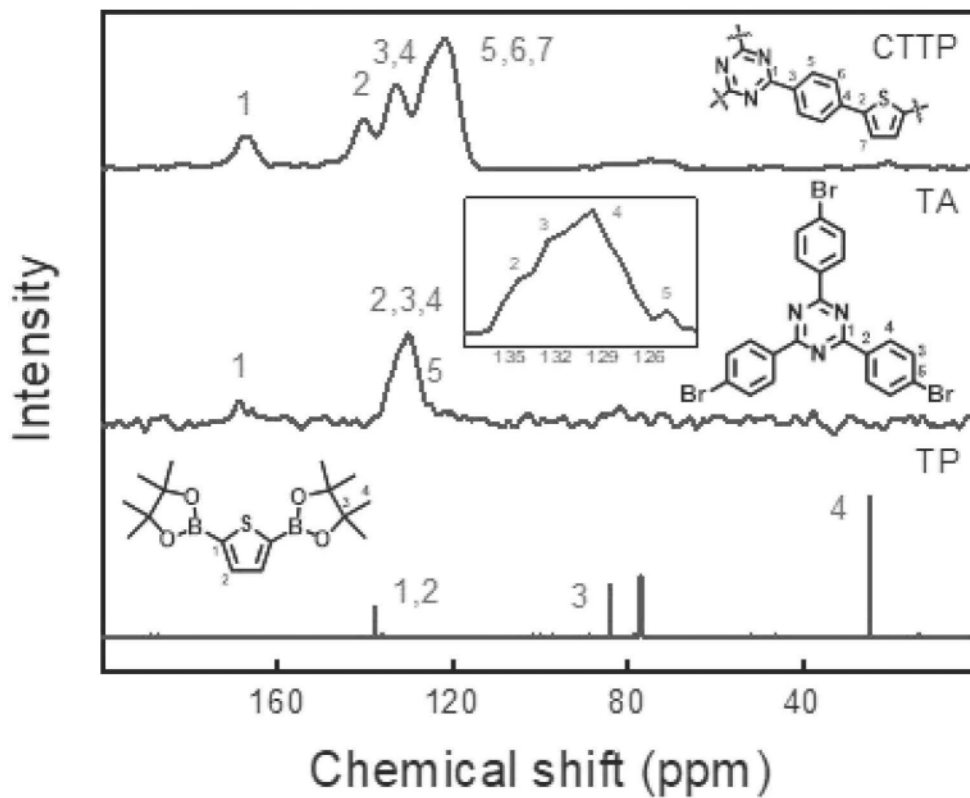


图2

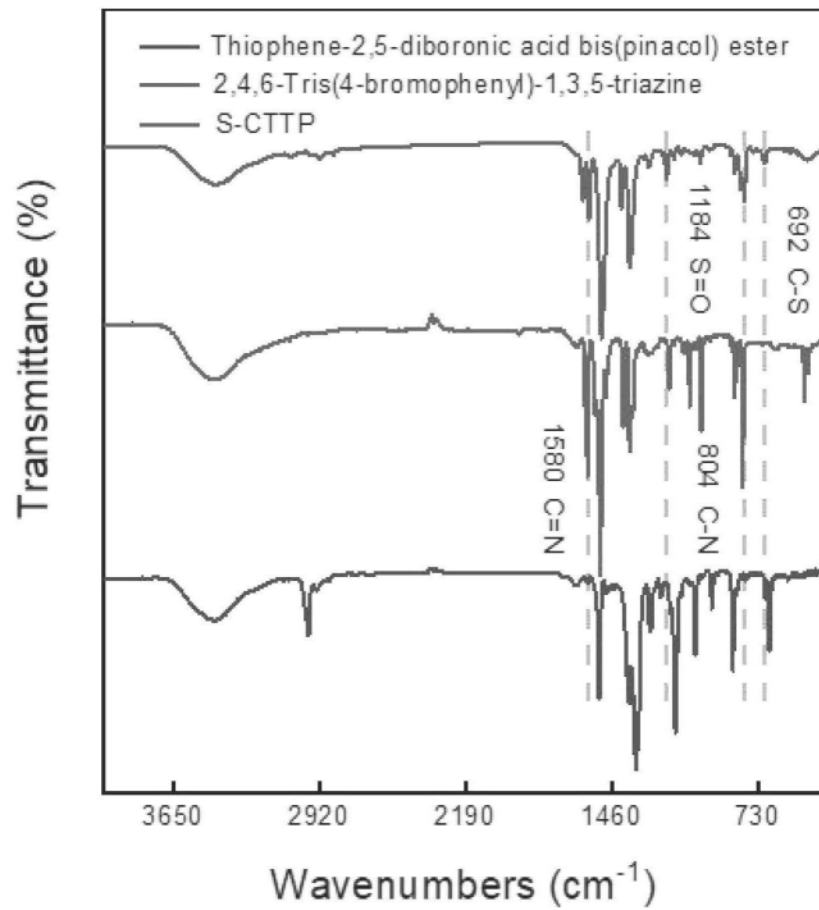


图3

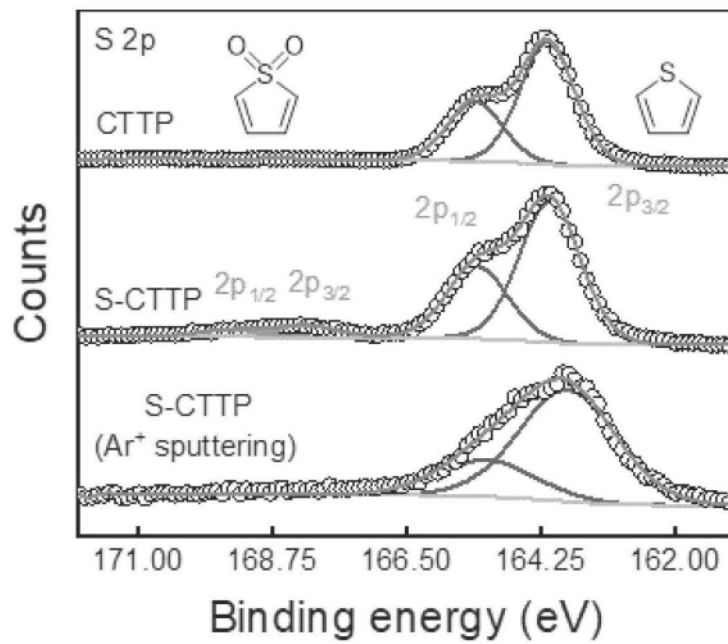


图4

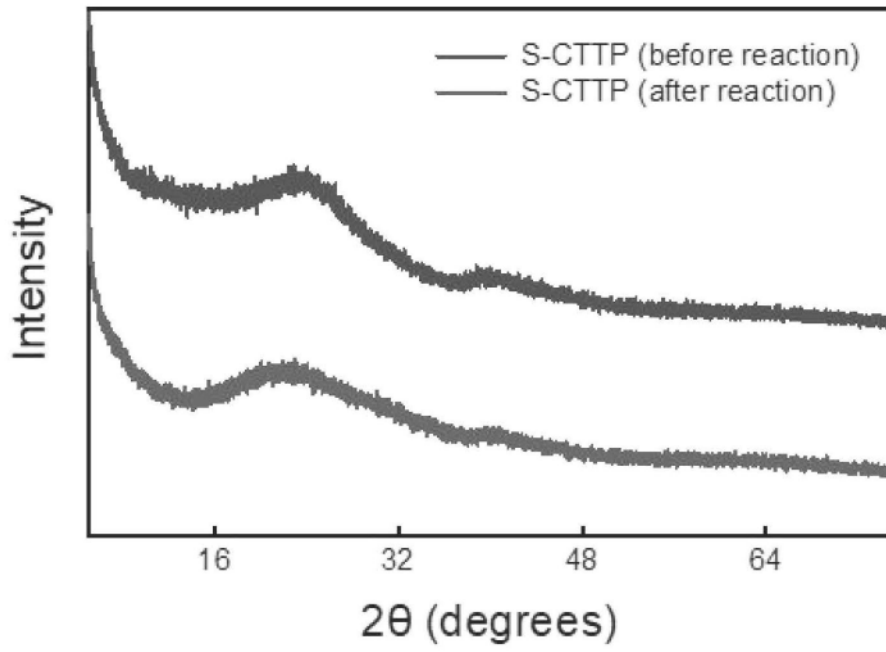


图5

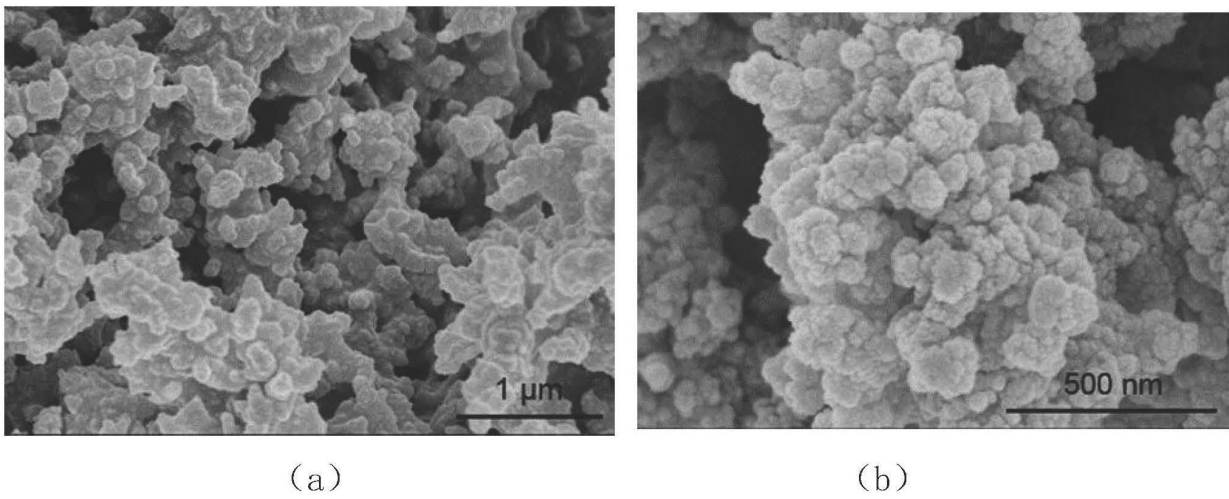


图6

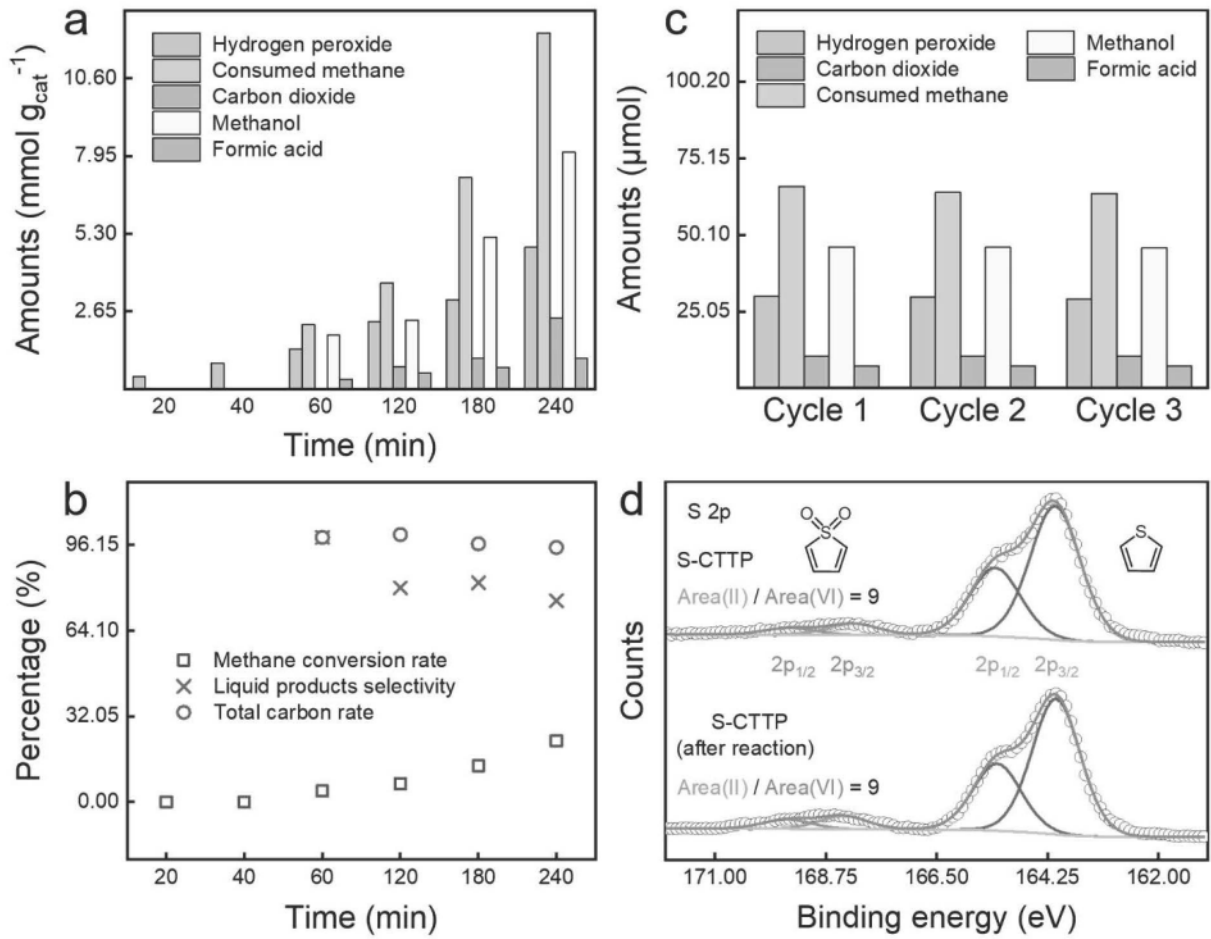


图7

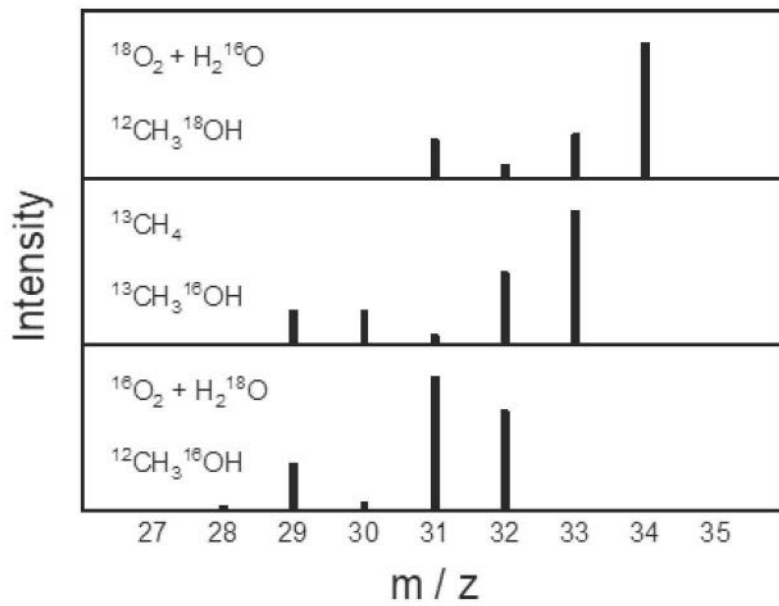


图8

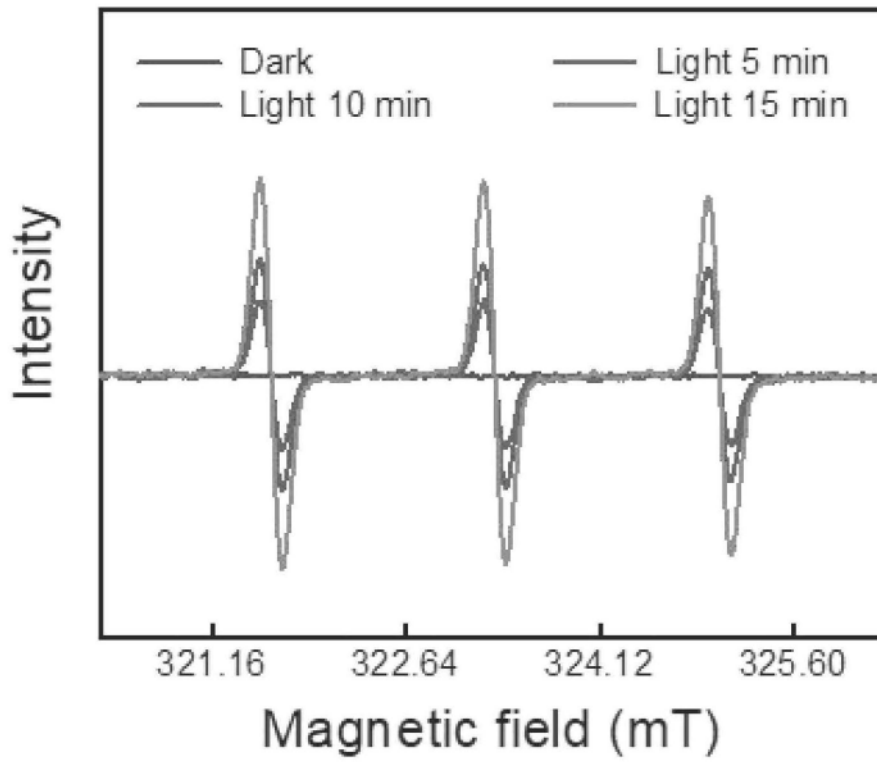


图9

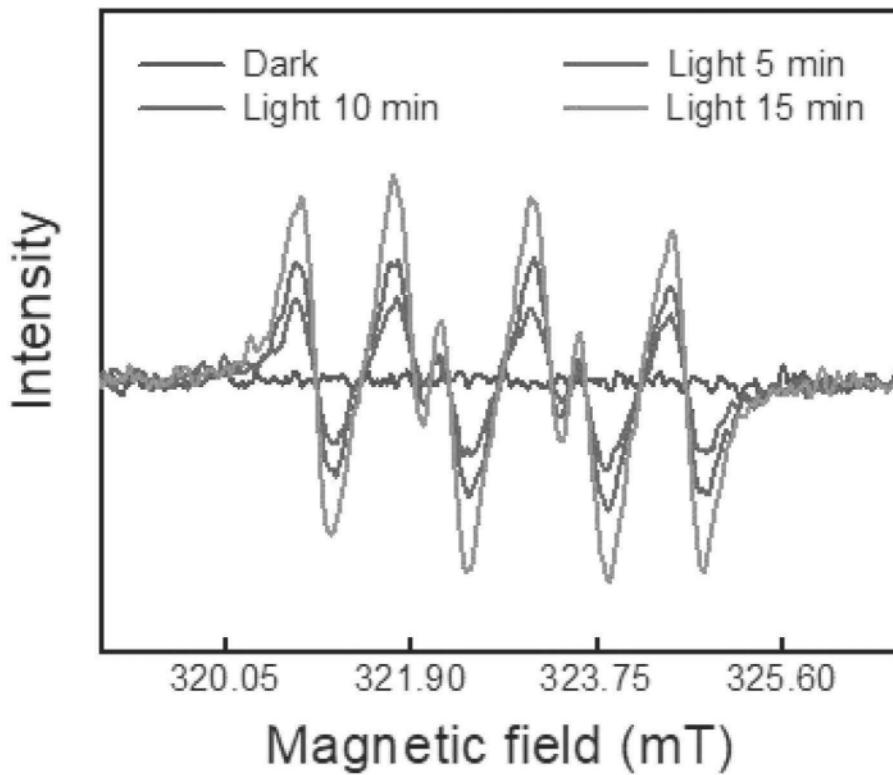


图10

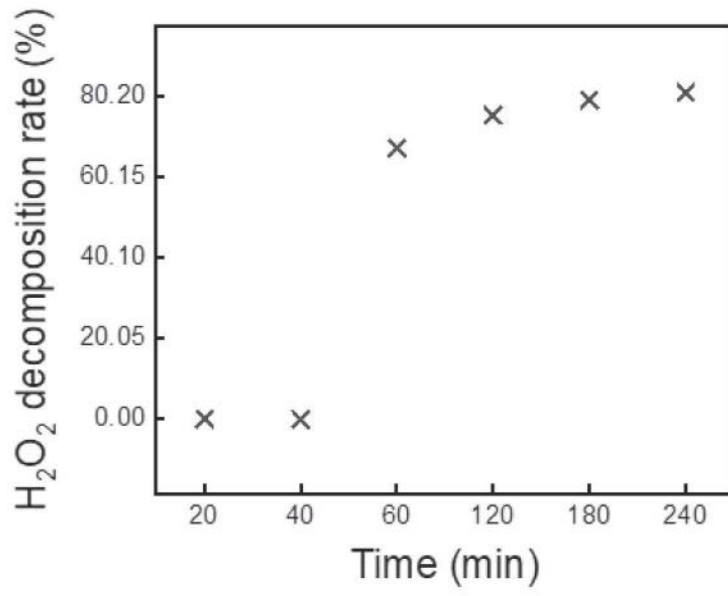


图11

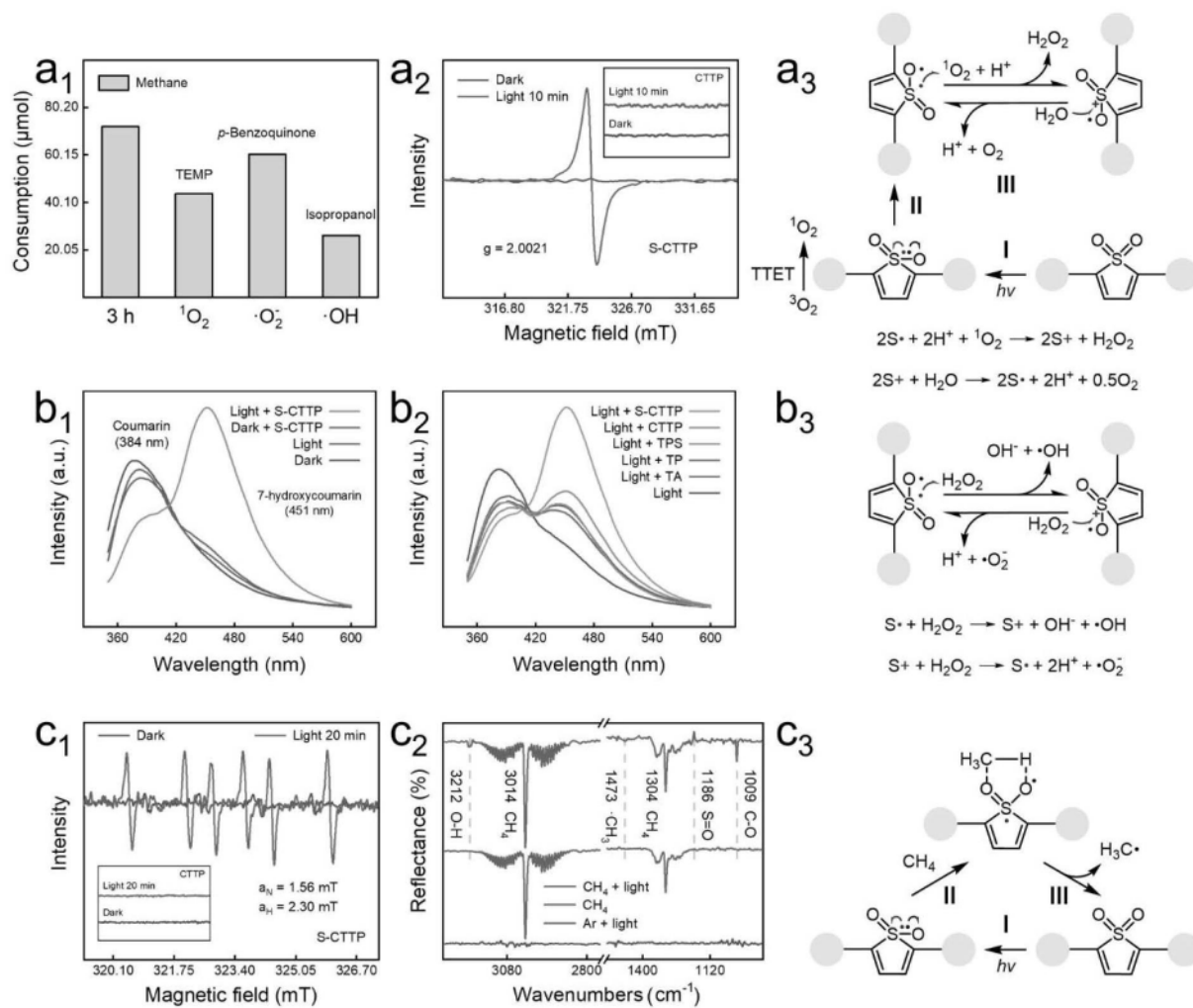


图12