

ХИНИЗАРИН — ЭФФЕКТИВНЫЙ ФОТОКАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Д.А. Клетнов — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия; Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва Россия. ORCID: 0009-0004-5518-2072. Эл. почта: dima.kletnov@mail.ru

В.Г. Меркулов — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID: 0009-0004-5931-4335. Эл. почта: merkulovvlad068@gmail.com

Е.А. Иванова — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID: 0009-0003-1519-4274. Эл. почта: elizaveta.an.ivanova@gmail.com

М.Н. Жарков — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-3116-9234. Эл. почта: m.n.zharkov@gmail.com (*для переписки*)

И.В. Кучуров — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-3030-8036. Эл. почта: kuchurov@mail.ru

С.Г. Злотин — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-2280-3918. Эл. почта: zlotin@ioc.ac.ru

©2025 г. Поступила в редакцию 20.07.2025 г. Прошла рецензирование 27.08.2025 г.
Принята в печать 27.08.2025 г.

Хинизарин впервые использован в качестве фотокатализатора реакции окисления органических соединений молекулярным кислородом в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂) под действием видимого света. Выбор катализатора обоснован доступностью и высокой эффективностью хинизарина в сравнении с близкими по строению производными антрахинона: 2-нитро-1,4-дигидроксиантрахиноном и 2,3-диамино-1,4-дигидроксиантрахиноном. Проведение фотокаталитического процесса в среде СК-СО₂ позволяет уменьшить пожароопасность и улучшить экологические характеристики процессов получения сульфоксидов и сульфонов окислением органических сульфидов молекулярным кислородом.

К л ю ч е в ы е с л о в а: фотокатализ, окисление, сульфиды, хиноны, сверхкритический диоксид углерода.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы фотокатализ под действием видимого света превратился в эффективный инструмент зеленой химии [1], что в значительной степени обусловлено развитием технологий производства монохроматических светодиодов (LED) высокой интенсивности [2]. Фотокаталитические процессы характеризуются высокой селективностью активации молекул, мягкими условиями реакций и малоотходностью [3, 4]. В этом ключе использование простых и доступных атом-экономичных реагентов и растворителей эффективно дополняют фотокаталитический подход. В частности, недавно были разработаны реакции фотохимического окисления органических веществ под действием молекулярного кислорода — доступного эффективного и экологически чистого окислителя [5] в среде сжиженного или сверхкритического

диоксида углерода (СК-СО₂) — негорючего «зеленого» растворителя, прозрачного в ближнем УФ- и видимом диапазонах [6]. Неограниченная смешиваемость О₂ и СК-СО₂ позволяет интенсифицировать фотохимические процессы, используя в них значительный избыток кислорода без риска возникновения пожаров и взрывов. При этом благодаря сравнительно низкой плотности среды (0,2–0,8 г/мл при 45 °С [7]) увеличивается время жизни короткоживущих интермедиатов, в том числе активных форм кислорода [8]. Например, время жизни синглетного кислорода (¹О₂), часто являющегося непосредственным окислителем органического субстрата, в среде СК—СО₂ составляет 5,1 мс при давлении в 14,7 МПа и 41 °С [8] (для сравнения, время жизни ¹О₂ в воде — 4,2 мкс, в СН₃ОН — 10,4 мкс, в СН₂Сl₂ — 82,3 мкс [9]). В литературе описаны примеры фотоокисления молекулярным кислородом в среде СК-СО₂ различных классов органических соединений, в том числе спиртов [10], циклопентадиена [11], фульвенов [12], *para*-замещенных фенолов [13]. Однако во многих из этих процессов в качестве фотокатализаторов используются порфирины, ключевыми недостатками которых являются сложность синтеза и высокая цена [14], либо полупроводниковые материалы, которые нерастворимы в реакционной смеси и склонны к агрегации частиц [15]. В связи с этим актуальной задачей является подбор эффективного и доступного органического фотокатализатора.

Антрахиноновые красители находят широкое применение в фотоокислительных процессах в качестве катализаторов [16, 17] благодаря высокому редокс-потенциалу, эффективному интеркомбинационному переходу в триплетное состояние и высокой устойчивости к фотообесцвечиванию [18, 19]. В частности, хинизарин (1,4-дигидроксиантрахинон, QZ) в возбужденном состоянии может эффективно продуцировать синглетный кислород [20] или служить сильным одноэлектронным окислителем — $E_{\text{red}}^*(\text{QZ}^*/\text{QZ}^{\cdot-}) = +2,59 \text{ В}$ по отношению к стандартному водородному электроду (СВЭ) [21].

В данной работе хинизарин впервые использован в качестве эффективного, простого и доступного фотокатализатора в реакциях окисления сульфидов молекулярным кислородом в среде СК-СО₂.

Фотокаталитическое окисление сульфидов — прямой и эффективный подход к получению соответствующих сульфоксидов и сульфонов [22, 23], которые являются ценными классами соединений, широко используемыми в органическом синтезе и медицине. Например, производные бензотиазол-2-ил сульфонов служат незаменимыми реагентами для олефинирования по Джулиа—Кочински [24], а роль диметилсульфоксида сложно переоценить в синтетической и лечебной практике [25]. Широкое распространение в медицине получили тиамфеникол, дапсон, модафинил, сулиндак [26, 16], а также ингибиторы протонного насоса на основе тимопразольного фрагмента [27, 28]. При этом органические сульфиды — доступные субстраты, синтезируемые преимущественно из тиолов и тиофенолов [29, 30].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции проводили в стальном реакторе-автоклаве объемом 22 см³, оснащенном двумя сапфировыми окнами, магнитной мешалкой и датчиками давления и температуры. Исходные реагенты были приобретены в Sigma-Aldrich. Углекислый газ (класс 4,5) и кислород (класс 3,5) приобретены в АО «МГПЗ»

(Москва, Россия). Растворители очищены согласно стандартным методам. Для колоночной хроматографии использован силикагель с размером частиц 0,035—0,070 нм. Чистота веществ определена по спектрам ЯМР ^1H . Спектры ЯМР ^1H (300 МГц) и ^{13}C (75 МГц) регистрировали в CDCl_3 на спектрометре Bruker AM 300 (США) при 298 К. Химические сдвиги ^1H приведены в м.д. по шкале δ относительно CHCl_3 (7.26 м.д.), ^{13}C относительно CDCl_3 (77.16 м.д.). Спектры поглощения УФ- и видимого диапазонов света регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2600i (Япония).

Описание экспериментальной установки и используемых методов

Фотокаталитическая установка (рис. 1 на цв. вкладке) включает в себя реактор (1), представляющий собой стальной автоклав объемом $\sim 22 \text{ см}^3$ с двумя крышками (2), снабженными сапфировыми смотровыми окнами (3), прозрачными для света в ближнем УФ- и видимом диапазоне, вплотную к которым расположены светодиодные блоки (4), охлаждаемые с помощью жидкостного контура (5). Совокупная эффективная световая мощность облучения, определенная экспериментально с помощью измерителя мощности/энергии Nova II (Ophir Optronics Solutions, Израиль) в непосредственной близости к источнику и через 16-миллиметровое сапфировое окно, составила $\sim 3,2 \text{ Вт}$ и $\sim 1,6 \text{ Вт}$ соответственно при длине волны 405 нм. Примечательно, что сапфировые окна оказывают эффект коллимации, повышающий эффективность облучения светом. Перемешивание в реакторе (1) обеспечивает магнитная мешалка (9). Кислород в реактор подается из баллона (6) через редуктор, а сжиженный CO_2 из баллона (8) — при помощи насоса высокого давления (7).

Методика фотоокисления сульфидов

В стандартном эксперименте в реактор-автоклав помещали 1 ммоль сульфида и навеску хинизарина (4,8 мг, 20 мкмоль, 2 мол. %). Реактор герметизировали и с помощью редуктора через систему капилляров производили напуск кислорода (0,5 МПа, 5 экв. O_2). Автоклав нагревали до 45°C , подавали в него диоксид углерода насосом 7 до достижения давления 13,8 МПа, и проводили облучение светом в течение 4 ч при перемешивании. Затем реактор охлаждали и постепенно сбрасывали давление. Смесь продуктов смывали хлористым метилом, который удаляли при пониженном давлении, а полученный остаток анализировали методом ^1H ЯМР с добавлением стандарта 1,4-динитробензола или дибромметана для оценки степени превращения и селективности окисления в реакции:



на основании сравнения интегральных интенсивностей пиков субстрата и продуктов в спектре ^1H ЯМР. Величину степени превращения (конверсию) рассчитывали по формуле:

$$X = (N_{\text{исх}} - N_{\text{ост}}) / N_{\text{исх}}$$

где $N_{\text{исх}}$ — исходная загрузка сульфида (**1**), моль; $N_{\text{ост}}$ — количество остаточного сульфида (**1**) в смеси после реакции, моль.

Селективность по сульфоксиду (**2**) рассчитывали как отношение числа молей образовавшегося сульфоксида (**2**) к суммарному количеству сульфоксида (**2**) и сульфона (**3**) в продуктах окисления.

Для подтверждения корректности сделанных отнесений, смесь продуктов разделяли на индивидуальные компоненты с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — смесь *n*-гексан/EtOAc) и выделенные соединения **2** и **3** анализировали методами ^1H и ^{13}C ЯМР. Не вступившие в реакцию субстраты не выделялись из смеси. Спектральные характеристики полученных соединений приведены ниже.

(Метилсульфинил)бензол (2a). Бледно-желтая жидкость.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.63 (d, $J = 6.6$ Гц, 2H), 7.56 — 7.41 (m, 3H), 2.71 (s, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 145.25, 131.21, 129.44, 123.63, 43.74.

(Метилсульфонил)бензол (3a). Белый порошок.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.95 (d, $J = 7.6$ Гц, 2H), 7.69 — 7.62 (m, 1H), 7.61 — 7.51 (m, 2H), 3.05 (s, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 140.72, 133.82, 129.49, 127.46, 44.61.

1-Хлор-4-(метилсульфинил)бензол (2b). Желтое масло.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.60 (d, $J = 8.6$ Гц, 2H), 7.51 (d, $J = 8.6$ Гц, 2H), 2.73 (s, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 144.23, 137.43, 129.81, 125.13, 44.11.

1-Хлор-4-(метилсульфонил)бензол (3b). Белый порошок.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.88 (d, $J = 8.5$ Гц, 2H), 7.55 (d, $J = 8.5$ Гц, 2H), 3.05 (s, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 140.60, 139.14, 129.84, 129.04, 44.67.

1-Бром-4-(метилсульфинил)бензол (2c). Белый порошок.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.67 (d, $J = 8.5$ Гц, 2H), 7.52 (d, $J = 8.5$ Гц, 2H), 2.72 (s, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 140.60, 139.14, 129.84, 129.04, 44.67.

1-Бром-4-(метилсульфонил)бензол (3c). Белый порошок.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.80 (d, $J = 8.5$ Гц, 2H), 7.71 (d, $J = 8.5$ Гц, 2H), 3.04 (s, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 139.60, 132.77, 129.04, 44.58.

1-Метил-4-(метилсульфинил)бензол (2d). Бледно-желтая жидкость.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.52 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.30 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 2.70 (s, 3H), 2.39 (s, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 142.09, 141.67, 130.10, 123.64, 43.86, 21.47.

1-Метил-4-(метилсульфонил)бензол (3d). Бледно-желтый порошок.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.82 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.36 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 3.03 (s, 3H), 2.45 (s, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 144.79, 137.86, 130.07, 127.49, 44.74, 21.73.

1-Метокси-4-(метилсульфинил)бензол (2e). Желтая жидкость.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.56 (d, $J = 8.8$ Гц, 2H), 6.99 (d, $J = 8.8$ Гц, 2H), 3.81 (s, 3H), 2.66 (s, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 162.01, 136.54, 125.51, 114.88, 55.55, 43.97.

1-Метокси-4-(метилсульфонил)бензол (3e). Бледно-желтый порошок.

Вкладка к статье Д.А. Клетнова, В.Г. Меркулова, Е.А. Ивановой, М.Н. Жаркова, И.В. Кучурова, С.Г. Злотина «Хинизарин — эффективный фотокатализатор окисления органических сульфидов в среде сверхкритического диоксида углерода»

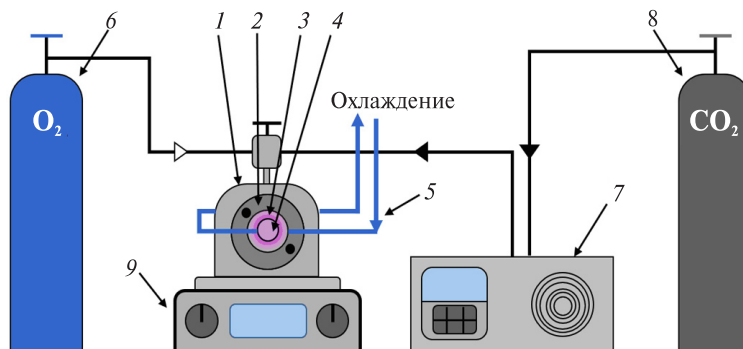


Рис. 1. Экспериментальная установка для фотоокисления сульфидов молекулярным кислородом в среде СК CO₂:

1 — реактор-автоклав; 2 — крышка автоклава; 3 — сапфировое смотровое окно; 4 — блок светодиодов; 5 — охлаждающий жидкостной контур; 6 — баллон с кислородом; 7 — насос высокого давления; 8 — баллон с диоксидом углерода, 9 — магнитная мешалка

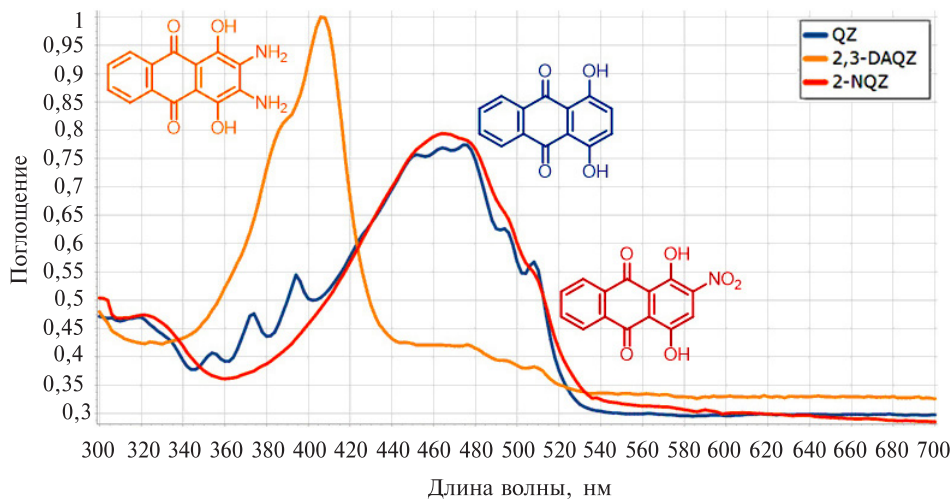


Рис. 2. Спектр поглощения QZ, 2,3-DAQZ и 2-NQZ в среде СК-CO₂

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.87 (d, $J = 8.9$ Гц, 2H), 7.02 (d, $J = 8.9$ Гц, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.03 (s, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 163.84, 132.46, 129.68, 114.64, 55.84, 44.99.

1-(4-(Метилсульфинил)фенил)этан-1-он (2f). Белый порошок.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 8.09 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.74 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 2.76 (s, 3H), 2.64 (s, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 197.12, 150.95, 139.25, 129.28, 123.92, 43.93, 26.90.

1-(4-(Метилсульфонил)фенил)этан-1-он (3f). Белый порошок.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 8.13 (d, $J = 8.6$ Гц, 2H), 8.05 (d, $J = 8.6$ Гц, 2H), 3.08 (s, 3H), 2.67 (s, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 196.77, 144.36, 141.07, 129.28, 127.96, 44.46, 27.06.

2-(Фенилсульфинил)этан-1-ол (2g). Белый порошок.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.65 (dd, $J = 7.6, 2.1$ Гц, 2H), 7.57 — 7.48 (m, 3H), 4.16 (ddd, $J = 12.3, 8.9, 3.6$ Гц, 1H), 3.96 (dt, $J = 12.1, 4.8$ Гц, 1H), 3.12 (ddd, $J = 13.3, 8.9, 4.4$ Гц, 1H), 2.93 (ddd, $J = 13.4, 5.0, 3.5$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 143.12, 131.24, 129.45, 124.01, 59.34, 56.46.

2-(Фенилсульфонил)этан-1-ол (3g). Белый порошок.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.93 (d, $J = 7.4$ Гц, 2H), 7.68 (t, $J = 7.4$ Гц, 1H), 7.58 (t, $J = 7.5$ Гц, 2H), 4.03 — 3.91 (m, 2H), 3.39 — 3.27 (m, 2H), 2.69 (s, 1H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 139.10, 134.22, 129.61, 128.09, 58.39, 56.47.

1-(Фенилсульфинил)пропан-2-ол (2h). Белый порошок.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.62 (dd, $J = 7.4, 1.9$ Гц, 2H), 7.56 — 7.44 (m, 3H), 4.47 — 4.30 (m, 2H), 3.11 — 2.91 (m, 1H), 2.75 (ddd, $J = 19.3, 13.3, 2.7$ Гц, 1H), 1.30 and 1.24 (d, $J = 6.3$ Гц, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 143.61, 142.72, 131.54, 131.23, 129.58, 129.49, 124.10, 124.04, 64.94, 64.13, 63.39, 62.76, 23.37, 23.32.

1-(Фенилсульфонил)пропан-2-ол (3h). Белый порошок.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.91 (d, $J = 7.3$ Гц, 2H), 7.67 (t, $J = 7.4$ Гц, 1H), 7.57 (t, $J = 7.5$ Гц, 2H), 4.30 (ddt, $J = 12.6, 8.9, 4.5$ Гц, 1H), 3.34 — 3.09 (m, 3H), 1.23 (d, $J = 6.3$ Гц, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 139.26, 134.16, 129.55, 127.98, 63.43, 62.43, 22.67.

(Бензилсульфинил)бензол (2i). Белый порошок.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.49 — 7.32 (m, 5H), 7.29 — 7.17 (m, 3H), 6.97 (d, $J = 6.9$ Гц, 2H), 4.08 (d, $J = 12.6$ Гц, 1H), 3.99 (d, $J = 12.6$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 142.73, 131.18, 130.37, 129.14, 128.86, 128.45, 128.25, 124.44, 63.53.

(Бензилсульфонил)бензол (3i). Белый порошок.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.67 — 7.56 (m, 3H), 7.45 (t, $J = 7.6$ Гц, 2H), 7.33 — 7.22 (m, 3H), 7.09 (d, $J = 6.8$ Гц, 2H), 4.32 (s, 2H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 138.02, 133.83, 130.96, 129.01, 128.90, 128.79, 128.72, 128.27, 63.05.

(Этилсульфинил)этан (2j). Бледно-желтая жидкость.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 2.70 (q, $J = 7.5$ Гц, 4H), 1.32 (t, $J = 7.5$ Гц, 6H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 44.86, 6.88.

(Этилсульфонил)этан (3j). Белый порошок.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 2.98 (q, $J = 7.5$ Гц, 4H), 1.40 (t, $J = 7.5$ Гц, 6H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 46.28, 6.67.

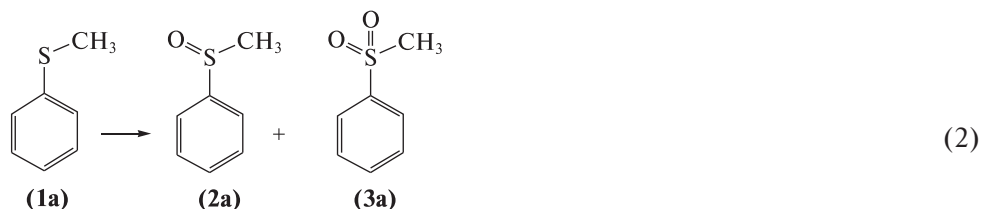
В сравнительных экспериментах в качестве катализаторов помимо QZ использованы 2-нитро-1,4-дигидроксиантрахинон (2-NQZ), 2,3-диамино-1,4-

дигидроксиантрахинон (2,3-DAQZ) и 2-фторантрахинон (2-FAQ). В их присутствии окисление сульфидов проводили по аналогичной методике в течение 5 ч среде СК-СО₂ в одинаковых условиях (1 мол. % катализатора, 4 экв. О₂, 45 °С, 13,8 МПа).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первые опыты показали, что QZ ограниченно растворим в СК-СО₂, что позволяет проводить фотокаталитический процесс в гомогенных условиях. Спектр поглощения QZ в СК-СО₂ — важная характеристика фотокатализатора (рис. 2, цв. вкладка) — содержит полосу интенсивного поглощения в области 370–520 нм и, следовательно, данный фотокатализатор способен возбуждаться светом видимой (синей) области спектра.

Модельной послужила реакция фотокаталитического окисления тиоанизола (**1a**) в среде СО₂



В предварительных экспериментах нами было установлено, что окисление тиоанизола не наблюдается в темноте и протекает незначительно (конверсия **1a** 7 %) при облучении синим светом в отсутствие катализатора. Мы сравнили поведение в этой реакции трех катализаторов антрахинонового ряда: хинизарина (QZ), 2-нитро-1,4-дигидроксиантрахинона (2-NQZ) и 2,3-диамино-1,4-дигидроксиантрахинона (2,3-DAQZ). Из спектров поглощения на рис. 2 видно, что полосы интенсивного поглощения всех трех соединений включают интервал 380–440 нм, что позволяет использовать LED с длиной волны 405 нм. Реакции проводили в течение пяти часов в среде СК-СО₂ в одинаковых условиях (1 мол. % катализатора, 4 экв. О₂, 45 °С, 13,8 МПа). Полученные результаты приведены в табл. 1.

Установлено, что в указанных условиях хинизарин (QZ) и 2,3-диаминохинизарин (2,3-DAQZ) эффективно катализируют реакцию окисления тиоанизола (**1a**) с образованием соответствующего сульфоксида **2a** и сульфона **3a**. В обоих

Таблица 1

Результаты экспериментов по окислению тиоанизола в присутствии различных катализаторов антрахинонового ряда

№	Катализатор	Конверсия, %	Селективность по сульфоксиду, %
1	QZ	86	83
2	2-FAQ	< 5	> 99
3	2-NQZ	31	86
4	2,3-DAQZ	84	82
5	QZ + 0,25 экв. BQ	11	99

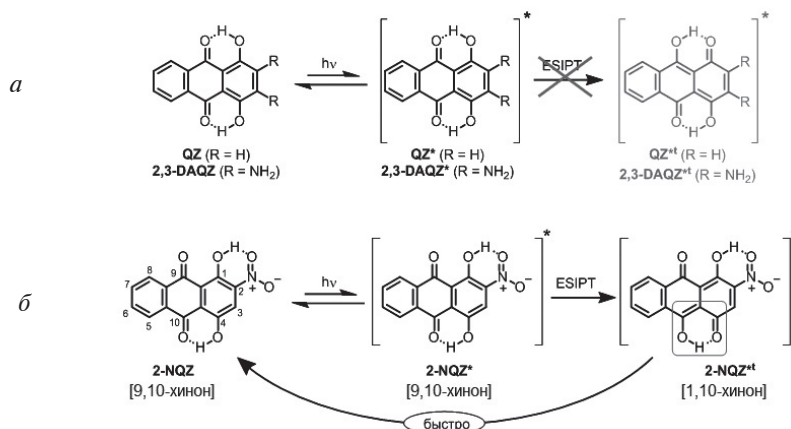


Рис. 3. Таутомеризация QZ, 2,3-DAQZ и 2-NQZ

случаях конверсия тиоанизола составила 84—86 % при селективности по сульфоксиду **2a** 82—83 %. Ранее нами было показано, что 2-фторантрахинон (2-FAQ) практически не катализирует реакцию окисления тиоанизола в аналогичных условиях даже при более жестком облучении (длина волны 387 нм) [10]. Катализ модельной реакции 2-нитрохинизарином (2-NQZ) в сопоставимых условиях привел к значительно меньшей конверсии (31 %) при близком показателе селективности (86 %). Таким образом, показано, что селективность окисления сульфида до сульфоксида практически не зависит от структуры производных антрахинона. В то же время активность катализаторов сильно различается, что может быть вызвано различным временем жизни возбужденного состояния катализаторов при облучении светом.

Сравнительно высокая эффективность катализаторов QZ и 2,3-DAQZ может объясняться стабилизацией их возбужденных состояний QZ* и 2,3-DAQZ* соответственно за счет формирования конъюгированных «псевдоколец» [31], содержащих эквивалентные O··H—O водородные связи (рис. 3 а). Напротив, активность 2-NQZ в реакции окисления снижается из-за внутримолекулярного переноса протона (excited-state intramolecular proton transfer — ESIP [32]) на кислород нитрогруппы (рис. 3 б), что подтверждается квантово-химическими расчетами [33]. При этом образовавшийся таутомер 2-NQZ*† стремится вернуться в исходное состояние, что сокращает время жизни возбужденного состояния катализатора и, следовательно, снижает скорость реакции фотоокисления тиоанизола. Из двух эффективных катализаторов — QZ и 2,3-DAQZ — для дальнейших исследований был выбран простой и доступный органический катализатор QZ.

Известно, что исследуемая реакция может протекать с участием следующих активных форм кислорода (АФК): синглетный кислород ($^1\text{O}_2$), супероксид анион-радикал ($\text{O}_2^{\cdot-}$), O-центрированные радикалы (HO^\cdot , RO^\cdot) [5, 6]. Для выяснения того, какая именно АФК участвует в рассматриваемом процессе, нами был проведен эксперимент с добавлением бензохинона (BQ) [34, 35] — переносчика электрона и перехватчика $\text{O}_2^{\cdot-}$ (рис. 4 б). Наблюдаемое при этом резкое снижение конверсии тиоанизола с 86 % до 11 % (табл. 1, строки 1 и 5) дает основание предположить, что реакция фотокаталитического окисления в среде СК- CO_2 в присутствии хинизарина протекает преимущественно по механизму, ключевую роль в котором играет процесс одноэлектронного

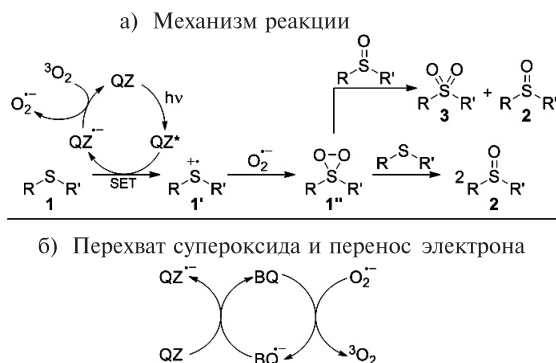


Рис. 4. Предполагаемые механизмы реакций окисления сульфида и тушения супероксид-аниона

переноса (single electron transfer — SET), т.е. с участием супероксид анион-радикала ($O_2^{\cdot-}$) (рис. 4 а), что согласуется с имеющимися в литературе данными по фотокаталитическому окислению в присутствии известных органических катализаторов в среде растворителей, находящихся в жидком состоянии [36]. Сначала активированный светом катализатор QZ^* претерпевает одно-электронное восстановление с участием сульфида (**1**), в результате чего образуется семихинон $QZ^{\cdot-}$ и тиильный катион-радикал (**1'**). Семихинон окисляется до QZ с замыканием каталитического цикла и образованием супероксид анион-радикала ($O_2^{\cdot-}$). Катион-радикал **1'** взаимодействует с супероксид анионом с образованием тиадиксирана (**1''**). Окислительный процесс завершается восстановлением интермедиата **1''** сульфидом **1** до сульфоксида **2** или передачей кислорода от интермедиата **1''** сульфоксиду **2** с образованием сульфона **3**.

Ранее нами было показано [10], что реакции фотоокисления в СК- CO_2 чувствительны к условиям их проведения и требуют тщательной оптимизации. В связи с этим было изучено влияние количества катализатора, концентрации кислорода, давления и температуры на протекание реакции окисления тиоанизола.

Оптимизация условий фотоокисления

В качестве отправной точки для оптимизации модельной реакции окисления мы выбрали условия проведения экспериментов, результаты которых представлены в табл. 1. При изменении загрузки катализатора от 0,1 до 1 мол. %, конверсия тиоанизола за 4 ч почти линейно возрастала с 47 % до >90 % (рис. 5). Селективность реакции по сульфоксиду **2a** варьировалась от 96 % до 80 % в интервале загрузок катализатора 0,1—10 мол. %. Немонотонный характер этой зависимости в точках, соответствующих загрузкам катализатора 1, 2 и 5 мол. % подтвержден результатами дополнительных экспериментов в каждой из указанных точек. Наблюдаемые колебания значений селективности могут быть связаны с неоднородностью распределения хинизарина, ограниченно растворимого в СК- CO_2 в условиях эксперимента. По той же причине увеличение загрузки QZ до 5 и 10 мол. % не ведет к значимому увеличению скорости реакции. В целом, полученные данные позволяют считать загрузку катализатора 2 мол. % оптимальной, то есть минимально достаточной для достижения высоких значений конверсии (95 %) и селективности (91 %).

Увеличение времени реакции с 4 до 16 ч при загрузке 2 и 5 мол. % QZ привело к снижению селективности до 63 % и 52 % соответственно, при полной

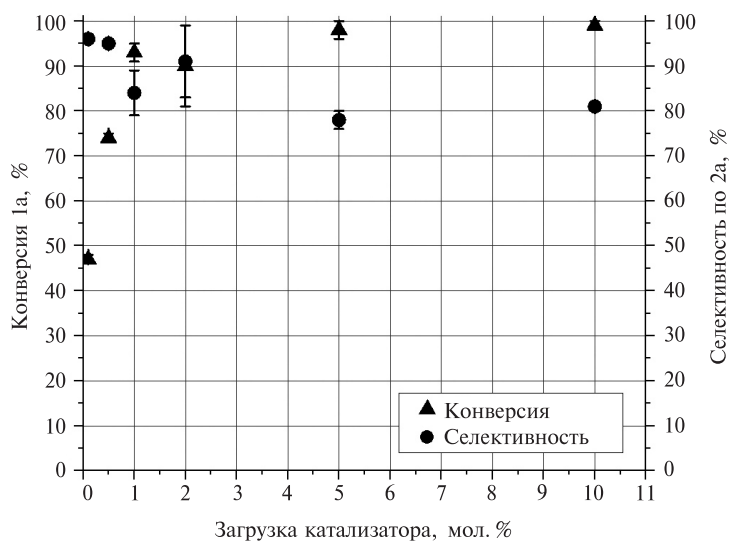


Рис. 5. Зависимости конверсии и селективности от загрузки QZ по сульфоксиду в реакции окисления тиоанизола; загрузка **1a** 1 ммоль, 45 °С, 4 экв. O₂, 13,8 МПа, время реакции 4 ч.

конверсии **1a**. Этот факт позволяет предположить наличие альтернативного пути образования сульфона **3a** в среде СК-СО₂ наряду с общепринятым путем, приведенным на рис. 4 а. Таким путем, на наш взгляд, может быть последовательное окисление образовавшегося в реакции сульфоксида **2a** возбужденным катализатором QZ* через SET подобно окислению сульфида **1a**.

Конверсия субстрата **1a** возрастает при увеличении количества кислорода в системе, что свидетельствует о ненулевом порядке реакции по окислителю (рис. 6). При этом максимум селективности достигается в присутствии 2—3 экв. O₂. Однако, в качестве оптимального мы выбрали пятикратный избыток O₂, обеспечивающий практически полную конверсию (98 %) при относительно высокой селективности (85 %).

Процесс окисления при температуре, близкой к критической точке СО₂ (35 °С), характеризуется низкой конверсией субстрата **1a** (59 %) (рис. 7). Повышение температуры ускоряет реакцию, но при этом снижается селективность по сульфоксиду. Оптимум температуры располагается в интервале 40—45 °С. Снижение селективности с ростом температуры косвенно подтверждает гипотезу о наличии конкурентного пути окисления **2a** > **3a**, выдвинутую по результатам экспериментов с варьированием времени реакции (см. комментариев к рис. 5).

Плотность СК-СО₂, в отличие от растворителей в жидком состоянии, сильно зависит от давления, что может влиять на протекание реакции. Наблюдаемые флуктуации значений конверсии, вероятно, объясняются особенностями фазового поведения многопараметрической реакционной системы при относительно низкой плотности СК-СО₂ (рис. 8). При дальнейшем повышении давления конверсия заметно уменьшается, что может быть связано с эффектом фактического уменьшения концентрации реагентов в более плотной среде. Однако селективность окисления в широком диапазоне давлений 9,7—27,6 МПа незначительно растет. Компромисс между конверсией и селективностью достигнут при давлении 13,8 МПа, при котором большинство исследуемых сульфидов растворяются в СК-СО₂.

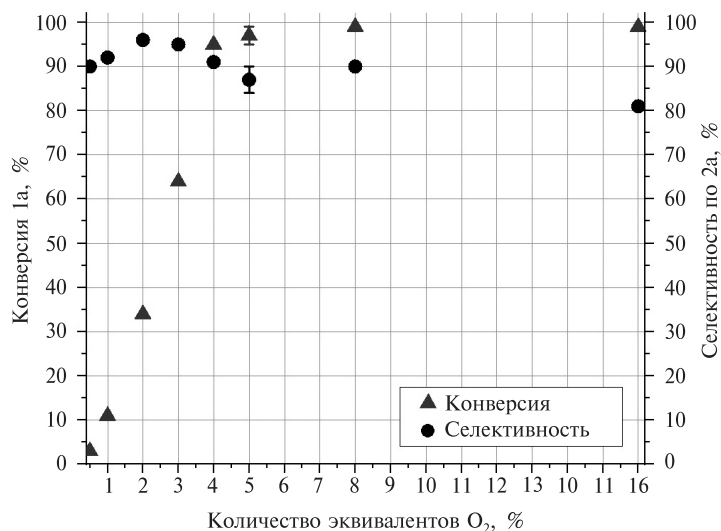


Рис. 6. Зависимость конверсии и селективности от избытка кислорода по сульфоксиду в реакции окисления тиаоанизола; загрузка **1a** 1 ммоль, 2 мол. % QZ, 45 °С, 13,8 МПа, время реакции 4 ч.

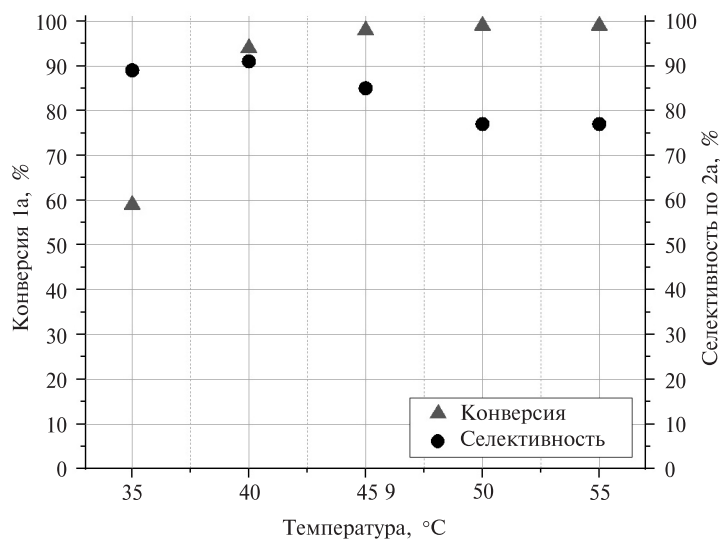


Рис. 7. Зависимость конверсии и селективности по сульфоксиду в реакции окисления тиаоанизола от температуры; загрузка **1a** 1 ммоль, 2 мол. % QZ, 5 экв. O₂, 13,8 МПа, время реакции 4 ч.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов были определены оптимальные условия фотоокисления тиаоанизола (**1a**) молекулярным кислородом в присутствии хинизарина (QZ) в среде СК-CO₂, позволившие получить сульфоксид **2a** и сульфон **3a** с выходами 86 % и 8 %, соответственно (табл.1).

Область применения метода

В предложенных условиях мы провели окисление алкиларилсульфидов (табл. 2, №№ 2—11), содержащих донорные и акцепторные заместители в арома-

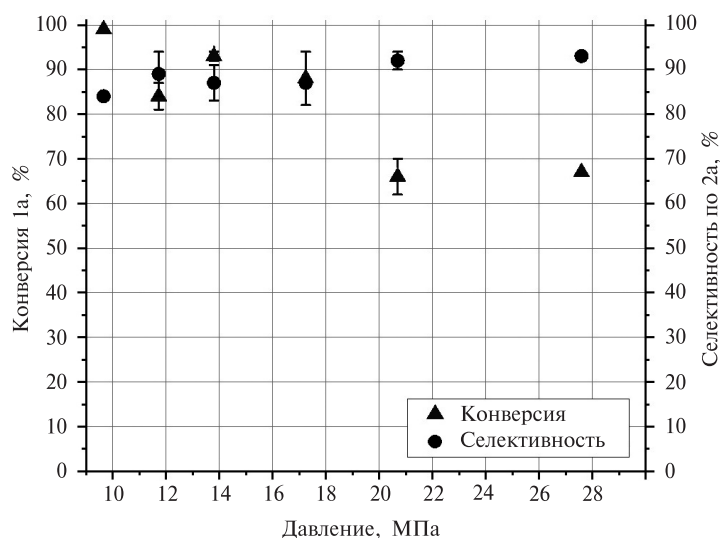


Рис. 8. Зависимость конверсии и селективности по сульфоксиду в реакции окисления тиаоанизола от давления в реакторе; загрузка **1a** 1 ммоль, 2 мол. % QZ, 5 экв. O₂, 45 °С, время реакции 4 ч

тическом кольце, β-гидроксиалкиларилсульфидов **1g,h**, бензилфенилсульфида **1i**, диэтилсульфида **1j**. В большинстве реакций были достигнуты высокие значения конверсии (79–99 %). Исключениями явились 4-хлортиоанизол **1b**, конверсия которого не превышала 57 %, и дифенилсульфид **1k**, который в данных условиях не окислялся; его крайне низкая реакционная способность в реакциях окисления отмечалась ранее в литературе, что вероятно связано с недостаточным восстановительным потенциалом катализатора в возбужденном состоянии [37]. Селективность окисления большинства изученных сульфидов до соответствующих сульфоксидов **2** превышает 70%, единственным побочным продуктом, как правило, является сульфон **3**. Снижение селективности в случае субстрата **1d** связано с побочными процессами окисления по бензильному положению с образованием соответствующих альдегидов и кислот, а в случае **1i** — с фрагментацией связи C-S, что характерно для таких сульфидов [6].

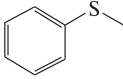
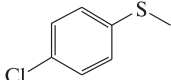
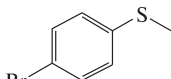
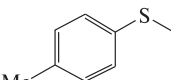
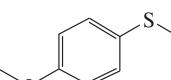
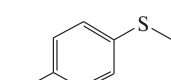
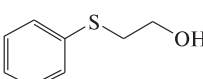
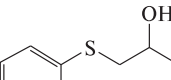
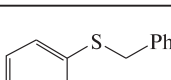
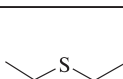
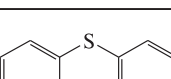
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые установлено, что доступный хинизарин может служить эффективным органическим фотокатализатором индуцируемой светом реакции окисления сульфидов молекулярным кислородом в среде СК-CO₂. Изучено влияние различных параметров процесса, в том числе загрузки катализатора, концентрации кислорода, давления и температуры, на конверсию сульфидов и селективность фотокаталитической реакции. В найденных оптимальных условиях получен ряд органических сульфоксидов с высокими, а в ряде случаев — рекордными показателями конверсии и селективности.

Установлено, что активной формой кислорода в рассматриваемых процессах является супероксид анион-радикал и что более продолжительное время реакции приводит к снижению селективности по сульфоксидам и накоплению сульфонов в продуктах реакции за счет последовательного окисления сульфоксидов.

Таблица 2

Параметры реакций окисления сульфидов в среде СК-СО₂ при 45°C и 13,8 МПа;
загрузка: 1 ммоль субстрата, 2 мол.% QZ, 5 экв. О₂, время реакции 4 ч

№	Исходный субстрат	Код	Конверсия, %	Селективность* по сульфоксиду, %	Селективность* по сульфону, %
1		1a	94	91	9
2		1b	57	87	13
3		1c	98	70	30
4		1d	>99	57	17
5		1e	79	95	5
6**		1f	>99	79	21
7		1g	>99	70	30
8		1h	96	62	38
9		1i	100	29	21
10		1j	92	52	48
11**		1k	0	—	—

* Значения селективности по продуктам в строках 2–11 рассчитывали как отношение их количества к сумме всех продуктов окисления по данным ¹H ЯМР.

** Время реакции 8 ч.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института органической химии Российской академии наук (тема № 3 ИОХ РАН, FFZZ-2022-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schultz D.M., Yoon T.P.* // Science. 2014. Vol. 343. No 6174. P. 1239176. DOI 10.1126/science.1239176
2. *Buglioni L., Raymenants F., Slattery A., Zondag S.D.A., Noël T.* // Chem. Rev. 2022. Vol. 122. No 2. P. 2752.
3. *Yoon T.P., Ischay M.A., Du J.* // Nature Chem. 2010. Vol. 2. No 7. P. 527.
4. *Romero N.A., Nicewicz D.A.* // Chem. Rev. 2016. Vol. 116. No 17. P. 10075.
5. *Li Q., Li F.* // Chem. Engin. J. 2021. Vol. 421. P. 129915.
6. *Ivanova E.A., Ivanova E.A., Merkulov V.G., Gladilina V.I., Rusakov S.P., Kuchurov I.V., Zharkov M.N., Zlotin S.G.* // ACS Omega. 2025. Vol. 10. P. 29569.
7. «Thermophysical Properties of Fluid Systems» by Eric W. Lemmon, Ian H. Bell, Marcia L. Huber, and Mark O. McLinden in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, DOI 10.18434/T4D303, (retrieved September 8, 2025).
8. *Worrall D.R., Abdel-Shafi A.A., Wilkinson F.* // J. Phys. Chem. A. 2001. Vol. 105. No 8. P. 1270.
9. *Rodgers M.A.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1983. Vol. 105. No 20. P. 6201.
10. *Merkulov V.G., Zharkov M.N., Turova O.V., Ivanov R.E., Kuchurov I.V., Zlotin S.G.* // ChemPhotoChem. 2024. Vol. 8. No 4. P. e202300233.
11. *Wu L., Wu, Abada Z., Lee D.S., Poliakov M., George M.W.* // Tetrahedron. 2018. Vol. 74. No 25. P. 3107.
12. *Wu L., Lee D.S., Boufroura H., Poliakov M., George M.W.* // ChemPhotoChem. 2018. Vol. 2. No 7. P. 580.
13. *Wu L., Abreu B.L., Blake A.J., Taylor L.J., Lewis W., Argent S.P., Poliakov M., Boufroura H., George M.W.* // Org. Process Res. Dev. 2021. Vol. 25. No 8. P. 1873.
14. *Bourne R.A., Han X., Chapman A.O., Arrowsmith N.J., Kawanami H., Poliakov M., George M.W.* // Chem. Commun. 2008. No 37. P. 4457.
15. *Ivanova E.A., Zharkov M.N., Merkulov V.G., Gladilina V.I., Kuchurov I.V., Artemova P.S., Pentsak E.O., Zlotin S.G.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2024. Vol. 18. No 8. P. 1830.
16. *Skolia E., Gkizis P.L., Kokotos C.G.* // Org. Biomol. Chem. 2022. Vol. 20. No 29. P. 5836.
17. *Zhang Y., Lou J., Li M., Yuan Zh., Rao Y.* // RSC Adv. 2020. Vol. 10. No 34. P. 19747.
18. *Cervantes-González J., Vosburg D.A., Mora-Rodriguez S.E., Vázquez M.A., Zepeda L.G., Villegas Gómez C., Lagunas-Rivera S.* // ChemCatChem. 2020. Vol. 12. No 15. P. 3811.
19. *Land E.J., McAlpine E., Sinclair R.S., Truscott T.G.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1976. Vol. 72. P. 2091.
20. *Gollnick K., Held S., Mártire D.O., Braslavsky S.E.* // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1992. Vol. 69. No 2. P. 155.
21. *Brasholz M., Lerch S., Unkel L.-N., Wienefeld P.* // Synlett. 2014. Vol. 25. No 19. P. 2673.
22. *Mata E.G.* // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 1996. Vol. 117. No 1. P. 231.
23. *Wojaczyńska E., Wojaczyński J.* // Curr. Opin. Chem. Biol. 2023. Vol. 76. P. 102340.
24. *Sakaine G., Leitis Z., Löcmele R., Smits G.* // Eur. J. Org. Chem. 2023. Vol. 26. No 7. P. e202201217.
25. *Roy K.-M.* Sulfones and Sulfoxides / Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. P. 487.
26. *Liang S., Hofman K., Friedrich M., Keller J., Manolikakes G.* // ChemSusChem. 2021. Vol. 14. No 22. P. 4878.
27. *Olbe L., Carlsson E., Lindberg P.* // Nat. Rev. Drug. Discov. 2003. Vol. 2. No 2. P. 132.
28. *Reddy G.M., Mukkanti K., Kumar T.L., Babu J.M., Reddy P.P.* // Synth. Comm. 2008. Vol. 38. No 20. P. 3477.
29. *Chauhan P., Mahajan S., Enders D.* // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. No 18. P. 8807.

30. Batista G.M.F., De Castro P.P., Dos Santos J.A., Skrydstrup T., Amarante G.W. // *Org. Chem. Front.* 2021. Vol. 8. No 2. P. 326.
 31. Hoyer H. // *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* 1956. Vol. 60. No 4. P. 381.
 32. Cho S.H. Huh H., Kim H.M., Kim Ch.I., Kim N.J., Kim S.K. // *J. Chem. Physics.* 2005. Vol. 122. No 3. P. 034304.
 33. Fain V.Ya., Zaitsev B.E., Ryabov M.A. // *Russ. J. Gen. Chemistry.* 2003. Vol. 73. No 4. P. 621.
 34. Zhu M. Lu J., Hu Y., Liu Y., Hu Sh., Zhu Ch. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. Vol. 27. No 25. P. 31289.
 35. Zhu X.-Q., Wang C.-H. // *J. Org. Chem.* 2010. Vol. 75. No 15. P. 5037.
 36. Baciocchi E., Giacco T.D., Elisei F., Gerini M.F., Guerra M., Lapi A., Liberali P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. No 52. P. 16444.
 37. Kacher M.L., Foote C.S. // *Photochem & Photobiology.* 1979. Vol. 29. No 4. P. 765.
-
-

QUINIZARIN — AN EFFECTIVE PHOTOCATALYST FOR OXIDATION OF ORGANIC SULFIDES IN A SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIUM

D.A. Kletnov — N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; National Research University Higher School of Economics, Moscow, Russia. ORCID: 0009-0004-5518-2072. E-mail: dima.kletnov@mail.ru

V.G. Merkulov — N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow. ORCID: 0009-0004-5931-4335. E-mail: merkulovvlad068@gmail.com

E.A. Ivanova — N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow. ORCID: 0009-0003-1519-4274. E-mail: elizaveta.an.ivanova@gmail.com

M.N. Zharkov — N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow. ORCID: 0000-0002-3116-9234. E-mail: m.n.zharkov@gmail.com
(for correspondence)

I.V. Kuchurov — N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow. ORCID: 0000-0002-3030-8036. E-mail: kuchurov@mail.ru

S.G. Zlotin — N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow. ORCID: 0000-0002-2280-3918. E-mail: zlotin@ioc.ac.ru

Quinizarin was first used as a photocatalyst for the oxidation of organic compounds with molecular oxygen in a supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) medium under the visible light irradiation. The choice of the catalyst was justified by the availability and high efficiency of quinizarin in comparison with structurally similar derivatives of anthraquinone: 2-nitro-1,4-dihydroxyanthraquinone and 2,3-diamino-1,4-dihydroxyanthraquinone. Carrying out photocatalytic synthesis of sulfoxides and sulfones via oxidation of organic sulfides with molecular oxygen in a SC-CO₂ medium allows to reduce its fire hazard and make it environmentally benign.

Key words: photocatalysis, oxidation, sulfides, quinones, supercritical carbon dioxide.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was performed according to the state assignment of Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences (theme No 3 of ZIOC RAS, FFZZ-2022-0003).
