

КОМПОЗИТЫ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА С СИЛИКАТНЫМ АЭРОГЕЛЕМ – РЕЦИКЛИЗИРУЕМЫЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ КИСЛОРОДОМ В СРЕДЕ СК-СО₂

Е.А. Иванова — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия; 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*)

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

В.И. Гладилина — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия; Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID: 0009-0009-6028-8185. Эл. почта: mayvera@mail.ru

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

П.С. Артемова — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия; Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID: 0009-0004-4025-0570. Эл. почта: ppp37412@gmail.com

Е.О. Пенцак — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0001-9040-0013. Эл. почта: p_eugene@ioc.ac.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

© 2024 г. Поступила в редакцию 02.07.2024 г. Прошла рецензирование 20.07.2024 г.
Принята к публикации 20.07.2024 г.

Получены композиты монолитного силикатного аэрогеля с иммобилизованными в нем частицами gC_3N_4 и исследованы их физико-химические фотокаталитические свойства. Показана возможность их многократного применения и высокая по сравнению с gC_3N_4 в свободном виде фотокаталитическая активность в реакциях окисления алкиларилсульфидов молекулярным кислородом в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂). Представленные в работе результаты могут послужить основой для разработки современных более эффективных процессов окисления органических соединений в рамках концепции устойчивого развития.

Ключевые слова: аэрогели, gC_3N_4 , сульфиды, фотокатализ, окисление.

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с современной парадигмой зеленой химии [1] все большее распространение в химии получают фотохимические процессы, источником энергии для которых является свет, испускаемый солнцем или светодиодами, излучающими в видимой области спектра или ближнем ультрафиолете [2]. Медиаторами (фотокатализаторами, фоторедокс-катализаторами) в таких

Вкладка к статье Е.А. Ивановой, М.Н. Жаркова, В.Г. Меркулова, В.И. Гладилкиной, И.В. Кучурова, П.С. Артемовой, Е.О. Пенцак, С.Г. Злотина «Композиты графитоподобного нитрида углерода gC_3N_4 с силикатным аэрогелем — рециклируемые фотокатализаторы реакции окисления сульфидов кислородом в среде СК- CO_2 »

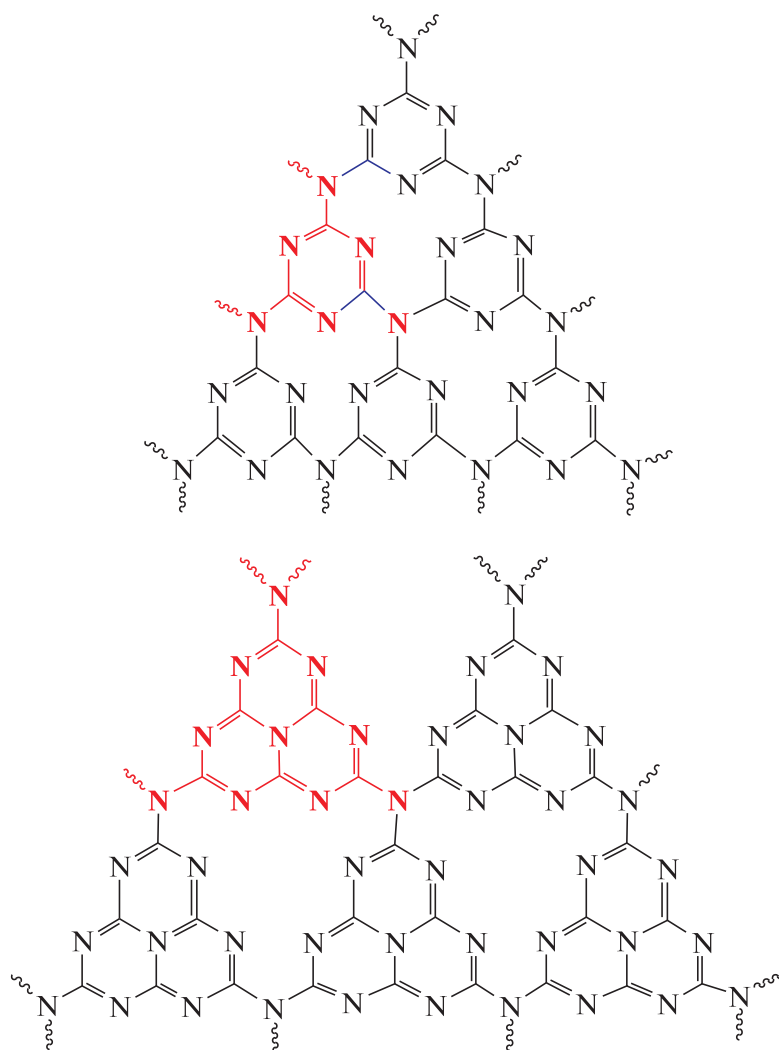


Рис. 1. Молекулярная структура 2D-слоев gC_3N_4 , содержащих 2,4,6-триаминотриазинный (вверху) и 2,5,8-триамино-1,3,3a1,4,6,7,9-гептаазафеналеновый (внизу) фрагменты (выделены красным) [13]

Вкладка к статье Е.А. Ивановой, М.Н. Жаркова, В.Г. Меркулова, В.И. Гладилкиной, И.В. Кучурова, П.С. Артемовой, Е.О. Пенцак, С.Г. Злотина «Композиты графитоподобного нитрида углерода gC_3N_4 с силикатным аэрогелем — рециклируемые фотокатализаторы реакции окисления сульфидов кислородом в среде СК- CO_2 »

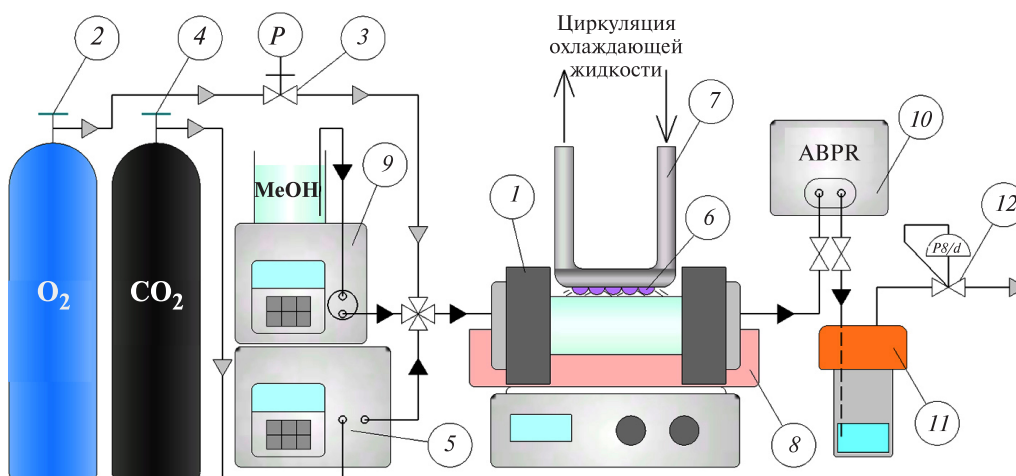


Рис. 2. Экспериментальная установка для фотокаталитического окисления в среде СК- CO_2 : 1 — реактор-автоклав; 2 — баллон O_2 ; 3 — регулятор давления; 4 — баллон с CO_2 ; 5 — насос высокого давления с внутренним охлаждением; 6 — светодиодный блок; 7 — металлический контур с теплоносителем; 8 — ванна-термостат; 9 — жидкостной насос; 10 — автоматический регулятор обратного давления; 11 — сепаратор-приемник; 12 — ручной регулятор обратного давления

Вкладка к статье Е.А. Ивановой, М.Н. Жаркова, В.Г. Меркулова, В.И. Гладилиной, И.В. Кучурова, П.С. Артемовой, Е.О. Пенцак, С.Г. Злотина «Композиты графитоподобного нитрида углерода gC_3N_4 с силикатным аэрогелем — рециклируемые фотокатализаторы реакции окисления сульфидов кислородом в среде СК- CO_2 »

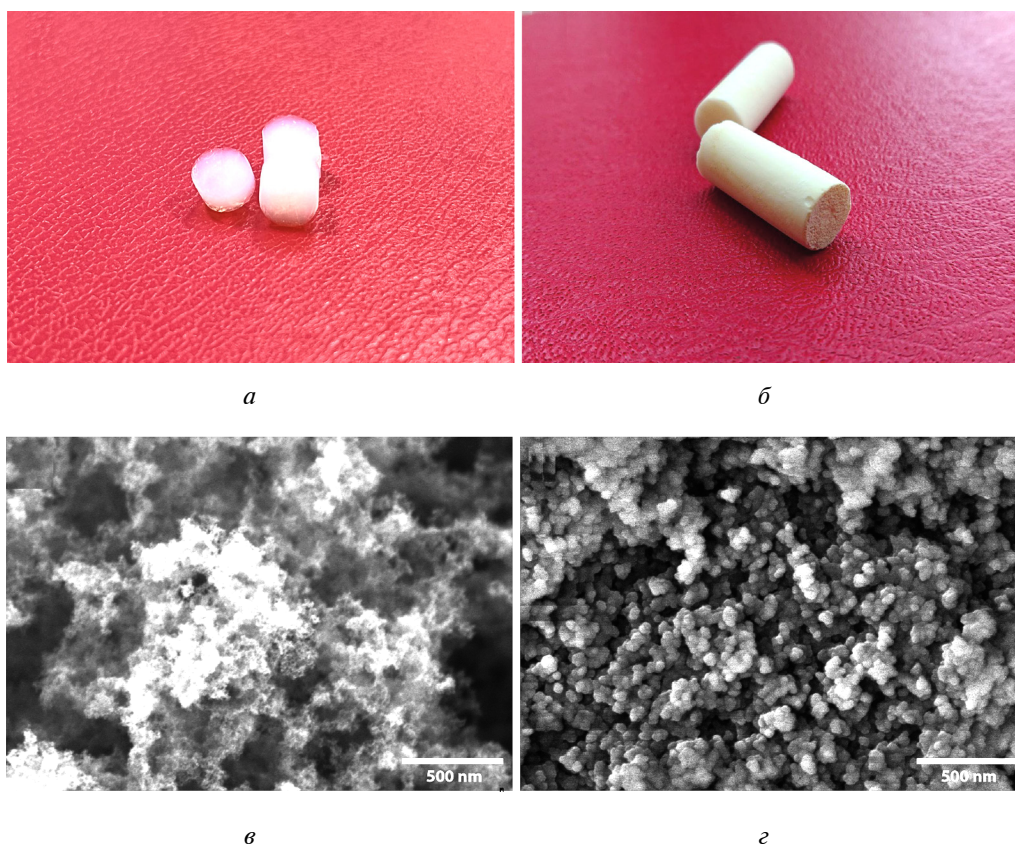


Рис. 3. Фотографии образцов силикатного аэрогеля (*а, б*) и СЭМ-изображения этих образцов (*в, г*): *а* — без добавления gC_3N_4 ; *б* — с добавлением 7 % gC_3N_4 ; *в* — без добавления gC_3N_4 ; *г* — с добавлением 7 % gC_3N_4

процессах обычно служат комплексы металлов (кобальт, медь, железо, палладий, никель, иридий, родий и др.) [3] или органические хромофоры — производные ароматических и гетероароматических соединений [4–6], способные поглощать энергию видимого света и передавать ее реагентам [7].

Одним из ставших наиболее популярными в последние годы безметалльных фоторедокс-катализаторов является графитоподобный нитрид углерода (gC_3N_4) [8–12] — стабильный при нормальных условиях, нетоксичный, получаемый из доступных соединений (меламин, мочеви́на, цианамид и др.) и практически нерастворимый в большинстве органических растворителей материал, имеющий слоистую полимерную структуру (рис. 1 на цв. вкладке). gC_3N_4 обладает полупроводниковыми свойствами и характеризуется малой шириной запрещенной зоны $E_g \approx 2,7$ эВ, что позволяет генерировать разделенный поверхностный заряд за счет электронно-дырочного перехода при облучении видимым светом и создает высокий потенциал практического применения материала в фотохимических процессах.

Помимо фотоэлектрохимических свойств, важными характеристиками гетерогенного фотокатализатора являются размер частиц и однородность их распределения в реакционной зоне. При этом наноразмерные фотокатализаторы, имеющие наибольшую поверхность и, следовательно, наиболее эффективные, склонны к агломерации [14, 15] и скоплению в глухих, плохо освещаемых зонах реактора, где их эффективность снижается. Другая проблема — сложность отделения мелкодисперсных частиц гетерогенного катализатора от продуктов, создающая угрозу вторичного загрязнения окружающей среды [16], и их способность проникать в ткани человека или животных, преодолевая гематоэнцефалический барьер [17, 18] и вызывая интоксикацию [19]. Решить обозначенные проблемы позволяет иммобилизация частиц катализатора в полупрозрачной пористой матрице, которая бы сохраняла свою форму и объем, располагаясь при этом в непосредственной близости к источнику света. Для этой цели прекрасно подходит монолитный аэрогель (АГ) — высокопористый твердый материал с экстремально низкой плотностью и высокой удельной поверхностью [20–22]. Наиболее распространенными и простыми в получении являются АГ на основе оксида кремния (полисиликата), получаемые методом золь-гель технологии с последующей сверхкритической сушкой [14, 23, 24]. Силикатные АГ образуют прочную трехмерную пористую структуру, позволяющую удерживать частицы фотокатализатора как на поверхности, так и в близлежащих слоях, доступных действию света благодаря светопрозрачности материала [25–27]. Кроме того, SiO_2 содействует более эффективному разделению электрон-дырочного заряда на полупроводниковых фотокатализаторах [28, 29]. Известны отдельные примеры иммобилизации gC_3N_4 в АГ, однако такие системы не применялись в органическом синтезе и использовались в основном для окислительной очистки воды и получения пероксида водорода [14, 30].

Средой для сверхкритической сушки АГ может служить СК- CO_2 — доступное и безопасное природное соединение [31, 32]. В среде СК- CO_2 можно также проводить химические процессы [33, 34], в том числе, благодаря его прозрачности в видимом и ближнем УФ-свете, фотохимические реакции [35–38]. Насколько нам известно, ранее не было сообщений о возможности использования АГ, содержащих иммобилизованный фотокатализатор и полученных с использованием СК- CO_2 , в реакциях окисления в среде того же растворителя.

Мы полагаем, что комбинированное применение АГ и СК-СО₂ в фотокатализе позволит интенсифицировать массообмен на поверхности иммобилизованного gC₃N₄ благодаря высокому коэффициенту диффузии, низкой вязкости и практически нулевому поверхностному натяжению СК-СО₂, а также даст возможность многократно использовать безметалльный фотокатализатор с сохранением его монолитной структуры.

Настоящая работа посвящена получению композитов АГ/gC₃N₄, изучению их фотокаталитической активности в реакции окисления сульфидов различного строения молекулярным кислородом в среде СК-СО₂ и разработке на этой основе экологичного и безопасного способа фотокаталитического окисления сульфидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение нитрида углерода gC₃N₄

Мезопористый gC₃N₄ получен по модифицированному методу [39]. Меламин (5,04 г), тиомочевину (3,04 г) и воду (10 мл) помещали в автоклав емкостью 20 мл и выдерживали 20 ч при 180 °С. После охлаждения прекурсор фильтровали, многократно промывали деионизированной водой и этанолом и сушили на воздухе при 80 °С в течение 5 ч. Высушенный прекурсор (3,2 г) помещали в полузакрытый тигель и накрывали алюминиевой фольгой. Тигель нагревали до 550 °С со скоростью 5 °С/мин, выдерживали при этой температуре 3 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры.

Полученный желтый спеченный порошок (1,5 г) помещали в автоклав ($V = 25 \text{ см}^3$). Автоклав закрывали и заполняли СК-СО₂. Образовавшуюся суспензию gC₃N₄ в СК-СО₂ интенсивно перемешивали 16 ч при 45 °С и 11 МПа. После сброса давления и открытия автоклава получали однородный порошок gC₃N₄ с диаметром частиц 2–5 мкм.

Приготовление золя и алкогеля

Смесь тетраэтоксисилана (ТЭОС) (22 мл), *изо*-PrOH (54 мл), дистиллированной воды (6 мл) и 0,63 мл 0,1 М лимонной кислоты (мольном соотношении 1 : 7 : 3,4 : 6,3 · 10⁻³ [40]) перемешивали при комнатной температуре 15 мин, а затем выдерживали 24 ч без перемешивания. Образовавшийся золь разливали по цилиндрическим формам ($D = 10 \text{ мм}$, $V = 2,2 \text{ мл}$), добавляли лаурил сульфат натрия SLS (12 г SLS на 1 кг золя), затем навеску gC₃N₄ (0, 0,5, 1,5, 7,4 или 14,7 мг) для образования композитов — 0,3 %gC₃N₄/АГ, 1 %gC₃N₄/АГ, 6 %gC₃N₄/АГ или 12 %gC₃N₄/АГ, соответственно. Золь помещали в ультразвуковую баню на 1 ч, а затем добавляли 0,3 М раствор аммиака (0,42 мл) для получения алкогеля в виде цилиндров.

Полученные образцы алкогеля выдерживали 72 ч, постепенно заменяя изопропанол на метанол, лучше смешивающийся с СК-СО₂ в процессе сушки. Для этого каждые 24 ч из формы сливали растворитель (изопропанол, а впоследствии смесь изопропанол—метанол), и сразу заменяли его чистым метанолом, избегая высыхания алкогеля.

Экстракция спирта жидким СО₂ и сверхкритическая сушка композита

Сушку образцов алкогеля проводили по методу [41]. Для этого образец, содержащий равномерно диспергированные частицы gC₃N₄, помещали в

вертикальный цилиндрический автоклав объемом 60 мл, заполненный метанолом, и термостатировали 15 мин при 25 °С. Через верхний порт в автоклав в течение ~1,5 ч со скоростью 2 мл/мин подавали поток жидкого CO_2 для вымывания спирта. Давление 8 МПа поддерживали автоматическим регулятором обратного давления (ABPR). После полного удаления спирта жидким CO_2 (отсутствие спирта на выходе из регулятора давления контролировали визуально) образец сушили СК- CO_2 . Для этого, не прекращая подачу CO_2 , автоклав постепенно (в течение 1 ч) нагревали до 55 °С, одновременно повышая давление до 20 МПа. После достижения указанных параметров, автоклав дополнительно промывали СК- CO_2 30 мин при скорости потока 5 мл/мин. Затем прекращали подачу CO_2 и постепенно (в течение 3—3,5 ч) сбрасывали давление при той же температуре. Получали силикатный аэрогель (АГ) или его композит $X\%gC_3N_4/АГ$ (X — массовая доля нитрида углерода в сухом композите в процентах), имеющий монолитную структуру и форму цилиндра.

Описание экспериментальной установки (рис. 2 на цв. вкладке)

Реактор-автоклав (1), в котором проводили реакции окисления, представляет собой горизонтальный сапфировый цилиндр (внутренний диаметр 12,5 мм, эффективная длина 122 мм, эффективный объем $V \sim 15 \text{ см}^3$) с крышками из нержавеющей стали, в которых располагаются порты, запорная арматура и датчики давления/температуры. Светодиодный блок (6), охлаждаемый жидкостным контуром (7), состоит из пяти диодов, излучающих свет в узком интервале ($407 \pm 3 \text{ нм}$). Он располагается в непосредственной близости от сапфирового окна реактора (1) толщиной 6 мм, прозрачного для ближнего видимого и ближнего УФ-света. Суммарная мощность, потребляемая светодиодным блоком (6), составляет 15 Вт, а его эффективная световая мощность на поверхности сапфирового цилиндра ~2 Вт (определена с помощью измерителя мощности/энергии Nova II, Ophir Optronics Solutions, Канада). Кислород подается из баллона (2) в реактор (1), термостатируемый в ванне с полиметилсилоксановым маслом (8). Повышение давления на 0,1 МПа соответствует добавлению в реактор ~0,67 ммоль O_2 . CO_2 подается насосом высокого давления (5) из баллона (4). Насос (5) и жидкостной насос (9), используются также для промывания реактора СК- CO_2 и его смесью с MeOH; при этом давление в системе поддерживается регулятором обратного давления (10). Раствор продуктов реакции в метаноле собирают в сепараторе (11) при комнатной температуре и давлении 1 МПа, удерживаемом регулятором обратного давления (12).

Общие методики окисления сульфидов и рециклизации композита

Сульфид 1 (1 ммоль) и композит $1\%gC_3N_4/АГ$ (~150 мг, ~1,5 см^3) в виде цилиндра ($D = 8 \text{ мм}$, $L = 29 \text{ мм}$) помещали в реактор-автоклав. Автоклав термостатировали при 25 °С и подавали в него O_2 (1,6 МПа, ~10,7 ммоль, ~10 экв.), а затем нагревали до 45 °С и заполняли CO_2 до давления 11 МПа. Включали блок светодиодов и облучали реакционную массу заданное время без механического перемешивания. По окончании реакции светодиоды выключали, продукты реакции вымывали в сепаратор смесью СК- $CO_2 + \text{MeOH}$ (в соотношении 2:1) при скорости подачи $f = 6 \text{ мл/мин}$ в течение 10 мин, а затем чистым СК- CO_2 в течение 2 ч при скорости подачи $CO_2 f = 5 \text{ мл/мин}$ для

полной осушки композита в автоклаве. Сепаратор отсоединяли от системы и декомпрессировали.

Полученный раствор смеси продуктов окисления в метаноле упаривали при пониженном давлении, а сухой остаток нализировали методом ^1H ЯМР. Значения конверсии и селективности определяли на основе сравнения интегральных интенсивностей пиков субстрата и продукта в спектре ^1H ЯМР. Для подтверждения корректности сделанных отнесений, смесь продуктов разделяли на индивидуальные компоненты с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: *n*-гексан/*EtOAc*), а выделенные соединения **2** и **3** анализировали методами ^1H и ^{13}C ЯМР. Характеристики полученных соединений приведены ниже.

Метилфенилсульфоксид (2a). Бледно-желтое масло. Спектр ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7,61–7,73 (м, 2H), 7,45–7,61 (м, 3H), 2,75 (с, 3H); ^{13}C (75 МГц, CDCl_3) δ 145,3, 131,2, 129,4, 123,6, 43,7. Данные ЯМР-спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [42].

Метилфенилсульфон (3a). Белый порошок. Т. пл. 87–89 °С (лит. [43] и [41], т. пл. 88–90 °С). Спектр ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7,91–8,04 (м, 2H), 7,63–7,73 (м, 1H), 7,57–7,62 (м, 2H), 3,08 (с, 3H); ^{13}C (75 МГц, CDCl_3) δ 140,7, 133,8, 129,4, 127,4, 44,6. Данные ЯМР-спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [43].

(Пропилсульфинил)бензол (2b). Белый порошок. Т. пл. 97–98 °С (лит. [44] и [42], т. пл. 96–98 °С). Спектр ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7,61–7,70 (м, 2H), 7,47–7,58 (м, 3H), 2,81–2,92 (м, 1H), 2,71–2,81 (м, 1H), 1,74–1,90 (м, 1H), 1,59–1,74 (м, 1H), 1,06 (т, $J = 7,4$ Гц, 3H); ^{13}C (75 МГц, CDCl_3) δ 131,0, 129,2, 124,1, 59,2, 15,9, 13,3. Данные ЯМР-спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [44].

Фенилпропилсульфон (3b). Белый порошок. Т. пл. 43–45 °С (лит. [44] и [43], т. пл. 44 °С). Спектр ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7,93 (д, $J = 7,6$ Гц, 2H), 7,67 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H), 7,57 (т, $J = 7,6$ Гц, 2H), 3,01–3,07 (м, 2H), 1,71–1,77 (м, 2H), 0,99 (т, $J = 7,2$ Гц, 3H); ^{13}C (75 МГц, CDCl_3) δ 139,7, 133,6, 129,4, 128,2, 58,2, 13,3. Данные ЯМР-спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [46].

(Циклопентилсульфинил)бензол (2c). Бледно-желтое масло. Спектр ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7,58–7,69 (м, 2H), 7,42–7,57 (м, 3H), 3,05–3,22 (м, 1H), 2,00–2,16 (м, 1H), 1,51–1,87 (м, 7H); ^{13}C (75 МГц, CDCl_3) δ 143,4, 130,9, 129,1, 124,7, 64,3, 27,6, 26,1, 25,6, 24,9. Данные ЯМР-спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [47].

(Циклопентилсульфонил)бензол (3c). Белый порошок. Т. пл. 56–59 °С (лит. [48] и [44], т. пл. 58 °С). Спектр ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7,88–7,90 (м, 2H), 7,52–7,68 (м, 3H), 3,41–3,57 (м, 1H), 2,01–2,06 (м, 2H), 1,69–1,94 (м, 4H), 1,55–1,66 (м, 2H); ^{13}C (75 МГц, CDCl_3) δ 133,5, 129,2, 128,5, 64,3, 27,3, 25,9. Данные ЯМР-спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [48].

2-Цианоэтил(фенил)сульфоксид (2d). Желтое масло. Спектр ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7,59–7,63 (м, 5H), 3,20–3,31 (м, 1H), 2,82–2,91 (м, 2H), 2,44–2,56 (м, 1H); ^{13}C (75 МГц, CDCl_3) δ 141,4, 132,1, 129,7, 123,8, 117,3, 50,3, 9,5. Данные ЯМР-спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [49].

2-Цианоэтил(фенил)сульфон (3d). Белые кристаллы. Т. пл. 90–92 °С (лит. [50] и [45], т. пл. 91–93 °С). Спектр ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7,94–7,97 (м, 2H), 7,65–7,80 (м, 3H), 3,39–3,44 (м, 2H), 2,94–3,01 (м, 2H); ^{13}C (75 МГц, CDCl_3) δ

137,7, 135,0, 129,7, 128,3, 116,0, 51,3, 12,2. Данные ЯМР-спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [50].

2-(Фенилсульфинил)этанол (2e). Бесцветное масло. Спектр 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 7,65 (дд, $J = 7,6, 2,1$ Hz, 2H), 7,45–7,58 (м, 3H), 4,12–4,21 (м, 1H), 3,92–4,00 (м, 1H), 3,07–3,16 (м, 1H), 2,90–2,97 (м, 1H); ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 143,1, 131,2, 129,4, 123,9, 59,3, 56,4. Данные ЯМР-спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [48].

2-(Фенилсульфонил)этанол (3e). Белые кристаллы. Т. пл. 96–98 °С (лит. [51], т. пл. 96–97 °С). Спектр 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 7,94–7,97 (м, 2H), 7,58–7,69 (м, 3H), 3,76 (т, $J = 6,0$ Гц, 2H), 3,38 (т, $J = 6,0$ Гц, 2H); ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 140,8, 135,1, 129,6, 128,8, 60,8, 57,4. Данные ЯМР-спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [51].

1-(Фенилсульфинил)пропан-2-ол (2f). Желтое масло. Спектр 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 7,58–7,61 (м, 2H), 7,47–7,49 (м, 3H), 4,32–4,38 (м, 1H), 2,92–3,01 (м, 1H), 2,69–2,79 (м, 1H), 1,22 (д, $J = 7,0$ Гц, 3H); ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 144,1, 131,4, 129,5, 124,0, 64,9, 64,0, 23,1. Данные ЯМР-спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [52].

1-(Фенилсульфонил)пропан-2-ол (3f). Белый порошок. Т. пл. 96–98 °С (лит. [53], т. пл. 96–97 °С). Спектр 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 7,90–7,93 (м, 2H), 7,57–7,67 (м, 3H), 4,28–4,34 (м, 1H), 3,18–3,28 (м, 2H), 1,23 (д, $J = 6,4$ Гц, 3H); ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 138,8, 134,1, 129,4, 128,2, 63,3, 62,4, 22,5. Данные ЯМР-спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [53].

1-Метил-4-(метилсульфинил)бензол (2g). Бледно-желтое масло. Спектр 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 7,52 (д, $J = 8,2$ Гц, 2H), 7,30 (д, $J = 8,1$ Гц, 2H), 2,70 (с, 3H), 2,39 (с, 3H); ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 142,1, 141,7, 130,1, 123,6, 43,9, 215. Данные ЯМР-спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [42].

1-Метил-4-(метилсульфонил)бензол (3g). Светло-желтый порошок. Т. пл. 86–88 °С (лит. [54] и [48], т. пл. 87,8–88,3 °С). Спектр 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 7,76–7,89 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7,37 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 3,04 (с, 3H), 2,46 (с, 3H); ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 144,7, 137,8, 130,0, 127,4, 44,7, 21,7. Данные ЯМР-спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [54].

1-Хлор-4-(метилсульфинил)бензол (2h). Желтое масло. Спектр 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 7,55–7,63 (м, 2H), 7,46–7,55 (м, 2H), 2,73 (с, 3H); ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) 144,2, 137,4, 129,7, 125,1, 44,1. Данные ЯМР-спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [55].

1-Хлор-4-(метилсульфонил)бензол (3h). Белые кристаллы. Т. пл. 81–82 °С (лит. [56], т. пл. 81–83 °С). Спектр 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 7,85–7,92 (м, 1H), 7,48–7,59 (м, 1H), 3,05 (с, 2H); ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 140,5, 139,1, 129,8, 128,9, 44,6. Данные ЯМР-спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [56].

1-Бром-4-(метилсульфинил)бензол (2i). Желтый порошок. Т. пл. 88–90 °С (лит. [57], т. пл. 87–89 °С). Спектр 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 7,70 (д, $J = 8,5$ Гц, 1H), 7,55 (д, $J = 8,5$ Гц, 1H), 2,75 (с, 2H); ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 144,8, 132,7, 125,6, 125,3, 44,0. Данные ЯМР спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [57].

1-Бром-4-(метилсульфонил)бензол (3i). Бесцветный порошок. Т. пл. 102–103 °С (лит. [56], т. пл. 100–101 °С). Спектр 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 7,80–7,84 (м, 2H), 7,72–7,75 (м, 2H), 3,06 (с, 3H); ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 139,6, 133,0, 129,1, 129,0, 44,6. Данные ЯМР-спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [56].

1-Метокси-4-(метилсульфинил)бензол (2j). Бесцветный порошок. Т. пл. 48—49 °С (лит. [54], т. пл. 47—49 °С). Спектр ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7,54—7,58 (м, 2H), 6,93—7,05 (м, 2H), 3,82 (с, 3H), 2,68 (с, 3H); ^{13}C (75 МГц, CDCl_3) δ 162,0, 136,7, 125,4, 115,0, 55,4, 39,9. Данные ЯМР-спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [55].

1-Метокси-4-(метилсульфонил)бензол (3j). Белый порошок. Т. пл. 118—120 °С (лит. [58], т. пл. 120—122 °С). Спектр ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7,80—7,98 (м, 2H), 6,98—7,11 (м, 2H), 3,91 (с, 3H), 3,05 (с, 3H); ^{13}C (75 МГц, CDCl_3) δ 163,8, 132,4, 129,6, 114,6, 55,8, 44,9. Данные ЯМР-спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [58].

Метил(1-нафтил)сульфоксид (2k). Белый порошок. Т. пл. 55—59 °С (лит. [59], т. пл. 55—58 °С). Спектр ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 8,18 (дд, $J = 7,3, 1,2$ Гц, 1H), 7,89—8,01 (м, 3H), 7,67 (т, $J = 7,3$ Гц, 1H), 7,54—7,62 (м, 2H), 2,85 (с, 3H); ^{13}C (75 МГц, CDCl_3) δ 141,41, 133,51, 131,27, 129,13, 128,56, 127,33, 126,72, 125,82, 122,29, 121,40, 42,83. Данные ЯМР-спектроскопии совпадают с ранее описанными в литературе [60].

После промывки реактора чистым СК- CO_2 подачу флюида прекращали и медленно (в течение примерно 3 ч) сбрасывали давление при сохранении температуры (45 °С) во избежание разрушения монолитной структуры композита $\text{gC}_3\text{N}_4/\text{AG}$. Давление при этом удерживали регулятором обратного давления 10 (рис. 2, см. цв. вкладку). После декомпрессии в реакторе остается сухой композитный катализатор, готовый к повторному использованию.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение композитов

Для диспергирования и стабилизации частиц gC_3N_4 в спиртово-силикатном золе необходимо использовать ПАВ, так как в его отсутствие частицы gC_3N_4 за несколько секунд оседают на дно формы. При этом различные виды ПАВ (SLS, Triton X-100, Tween20, Tween80 и этилцеллюлоза) замедляют седиментацию приблизительно одинаково, поэтому в дальнейшем использовали наиболее доступный SLS.

Для равномерного распределения частиц катализатора gC_3N_4 /силикатный золь обрабатывают ультразвуком (40 кГц, 30 Вт/л). Кроме того, такая обработка способствует эксфолиации слоев gC_3N_4 [61, 62], что увеличивает удельную поверхность и объем пор катализатора и, в конечном счете, число его активных центров.

Фотокаталитическая активность композита $\text{gC}_3\text{N}_4/\text{AG}$ зависит от массовой доли в нем фотокатализатора. Варьирование содержания нитрида углерода в диапазоне 0,3—49 % показало, что для формирования прочной трехмерной монолитной структуры композита и надежного удержания частиц gC_3N_4 в приповерхностном слое содержание нитрида углерода не должно превышать 12 % (в расчете на массу композита). При дальнейшем увеличении количества gC_3N_4 , частицы катализатора осыпаются с поверхности высушенных композитов, а сами композиты растрескиваются и разрушаются. Важно заметить, что с увеличением доли gC_3N_4 в композите уменьшался его объем (объемная усадка составляла от 26 до 71 %).

В отличие от аэрогеля без добавок полученные композиты имели желтоватый оттенок, характерный для чистого gC_3N_4 (рис. 3а и 3б, цв. вкладка). Методом

сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено, что полученные композиты сохраняют однородную морфологию чистого АГ, но отличаются по размеру субъединиц (рис. 3*в* и 3*г*). Так, АГ обладает тонкой губчатой структурой с размером субъединиц около 10 нм (рис. 3*в*), в то время как композиты (в частности, 7 % $gC_3N_4/АГ$ на рис. 3*г*) обладают морфологией с хорошо выраженными агломерированными сферическими субъединицами со средним диаметром ~50 нм.

Кроме того, текстурные характеристики композитов с различной долей катализатора были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Установлено, что удельная площадь поверхности (метод ВЕТ) с увеличением доли катализатора в ряду 0,3 % $gC_3N_4/АГ > 1\%gC_3N_4/АГ > 12\%gC_3N_4/АГ$ составила $1054 > 1065 > 870$ м²/г соответственно. При этом удельная площадь поверхности силикатного аэрогеля составляла 917 м²/г, а использованного для получения композитов чистого нитрида углерода составляла 14 м²/г.

Фотокаталитические свойства композитов

Фотокаталитические свойства композитов были изучены в реакциях окисления сульфидов молекулярным кислородом в среде СК- CO_2 , приводящих к образованию сульфоксидов и сульфонов, в том числе соединений, используемых для получения биологически активных веществ [63]. Образцы катализаторов сравнивали в реакции фотокаталитического окисления тиоанизола (**1a**) в условиях, обеспечивающих полное растворение субстрата в СК- CO_2 (15 МПа, 45 °С) (Схема 1). Реакцию проводили под действием 10-ти кратного избытка O_2 , превращающегося при облучении светом в присутствии фотокатализатора в активную анионную форму — супероксидный анион-радикал ($O_2^{\cdot-}$) [64, 65].

В модельной реакции были изучены композиты с различным содержанием gC_3N_4 и, для сравнения, образец аэрогеля, не содержащий gC_3N_4 (рис. 4). Кроме того, был проведен опыт по окислению тиоанизола в отсутствие катализатора.

Оказалось, что под действием света с длиной волны 407 нм тиоанизол медленно окисляется до соответствующего сульфоксида **2a** и сульфона **3a** в соотношении ~9 : 1 даже без катализатора. Аналогичный результат был получен в присутствии чистого силикатного АГ, что подтверждает отсутствие фотоактивности у ультрапористого SiO_2 . Использование же композитов $gC_3N_4/АГ$ привело к ускорению реакции.

Мы обнаружили, что фотокаталитическая активность композитов в реакции окисления тиоанизола не росла монотонно с увеличением содержания gC_3N_4 , а имела максимум при содержании gC_3N_4 1 %. Подобная нелинейная

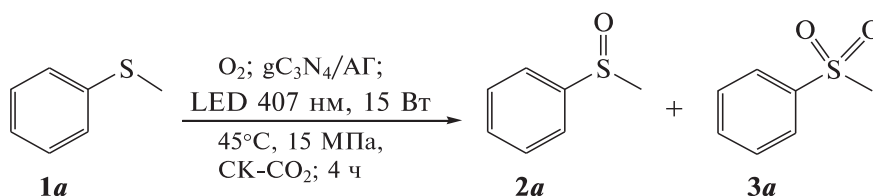


Схема 1. Модельная реакция окисления

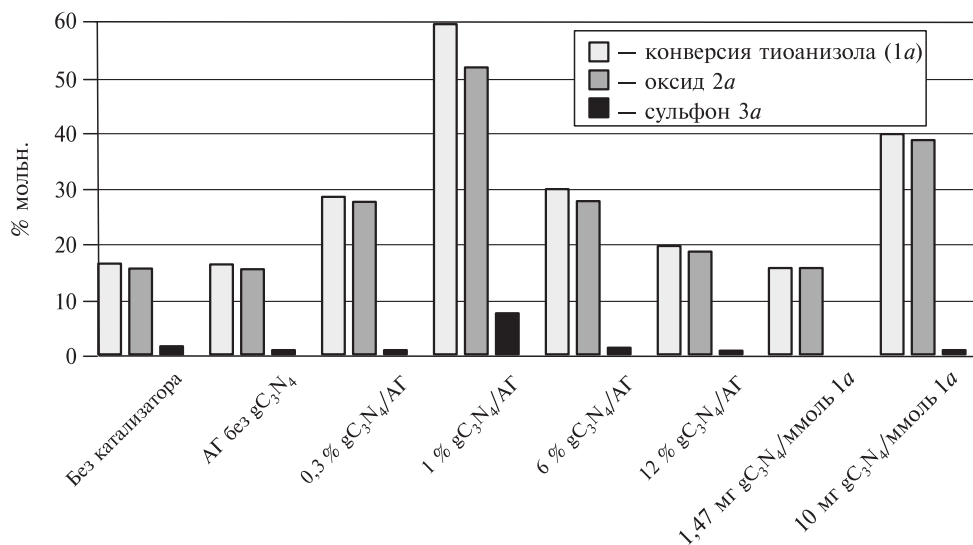


Рис. 4. Конверсия тиаоанизола и молярный состав продуктов фотокаталитического окисления (сульфоксид и сульфон) в модельной реакции. Условия: тиаоанизол (118 мг), 1 ммоль O₂ (10 экв.), LED (15 Вт, 407 нм), СК-CO₂, 45 °С, 15 МПа, 4 ч; композит: ~150 мг, $D = 8$ мм, $L = 2,9$ см³

зависимость описана в ряде работ по фотокатализу на системах gC₃N₄ + SiO₂ [28, 29, 66, 67]. Примечательно, что в нашем случае максимум активности коррелирует с наибольшим значением удельной площади поверхности композита 1 %gC₃N₄/АГ (1065 м²/г). Кроме того, падение фотоактивности у образцов с более высоким содержанием gC₃N₄ может объясняться сокращением числа активных центров композита, вызванным агломерацией ультрадисперсных частиц gC₃N₄ на этапе образования золя при прекращении воздействия ультразвука [62, 68].

Предложенный нами подход позволяет не только иммобилизовать частицы gC₃N₄ в матрице АГ, но и значительно повысить удельную эффективность фотокатализатора. Так, достигнутое в присутствии композита 1 %gC₃N₄/АГ, содержащего всего 1,47 мг gC₃N₄, значение конверсии (60 %) существенно превосходит показатель (16 %) модельной реакции в присутствии такого же количества не иммобилизованного катализатора gC₃N₄. В данном случае значение конверсии практически совпало с результатом, полученным в отсутствие катализатора (рис. 4), что можно объяснить локализацией большей части мелкодисперсных не иммобилизованных частиц gC₃N₄ в застойных и плохо освещаемых зонах реактора. Действительно, даже увеличение загрузки последнего до 10 мг на 1 ммоль субстрата **1a** увеличило конверсию последнего лишь до 40 %. Таким образом, использование композитов gC₃N₄/АГ позволяет практически на порядок сократить количество gC₃N₄ и тем самым повысить экономические и экологические характеристики фотохимических процессов с их участием.

Высокую фотокаталитическую эффективность композитов можно объяснить следующими причинами [28]. Область поглощения света композитами gC₃N₄/АГ смещена на 10 нм в длинноволновую область спектра (батохромный сдвиг) по сравнению с чистым gC₃N₄, что благоприятно сказывается на их фотокаталитической активности. Возросшая в результате эксфолиации gC₃N₄

и его встраивания в ультрапористую матрицу АГ удельная поверхность компози- тов повышает их адсорбционную способность и, как следствие, каталитическую активность. Наконец, АГ, будучи изолятором с шириной запрещенной зоны около 9 эВ, облегчает разделение и перенос фотогенерированных электро- но-дырочных пар.

Область применения предложенного подхода

Используя наиболее эффективный образец 1 % gC_3N_4/AG в качестве фото- катализатора, мы оптимизировали время реакции окисления **1a** под действи- ем O_2 в среде СК- CO_2 . Оптимальная продолжительность процесса, обеспечи- вая получение сульфоксида **2a** с селективностью 89 % при конверсии 87 %, составила 8 ч. В предложенных условиях в реакцию окисления вступают и другие растворимые в СК- CO_2 алкиларилсульфиды **1b–k**, давая соответст- вующие сульфоксиды **2b–k** в качестве основных продуктов с селективностью 77–93 % при конверсии сульфида до 99 % (Схема 2). Минорными продук- тами являются сульфоны **3b–k**, однако их количество обычно не превышает 10 % от общей массы продуктов. Реакция толерантна к различным заместите- лям при атоме серы и в ароматическом кольце в соединениях **1**. Исключением

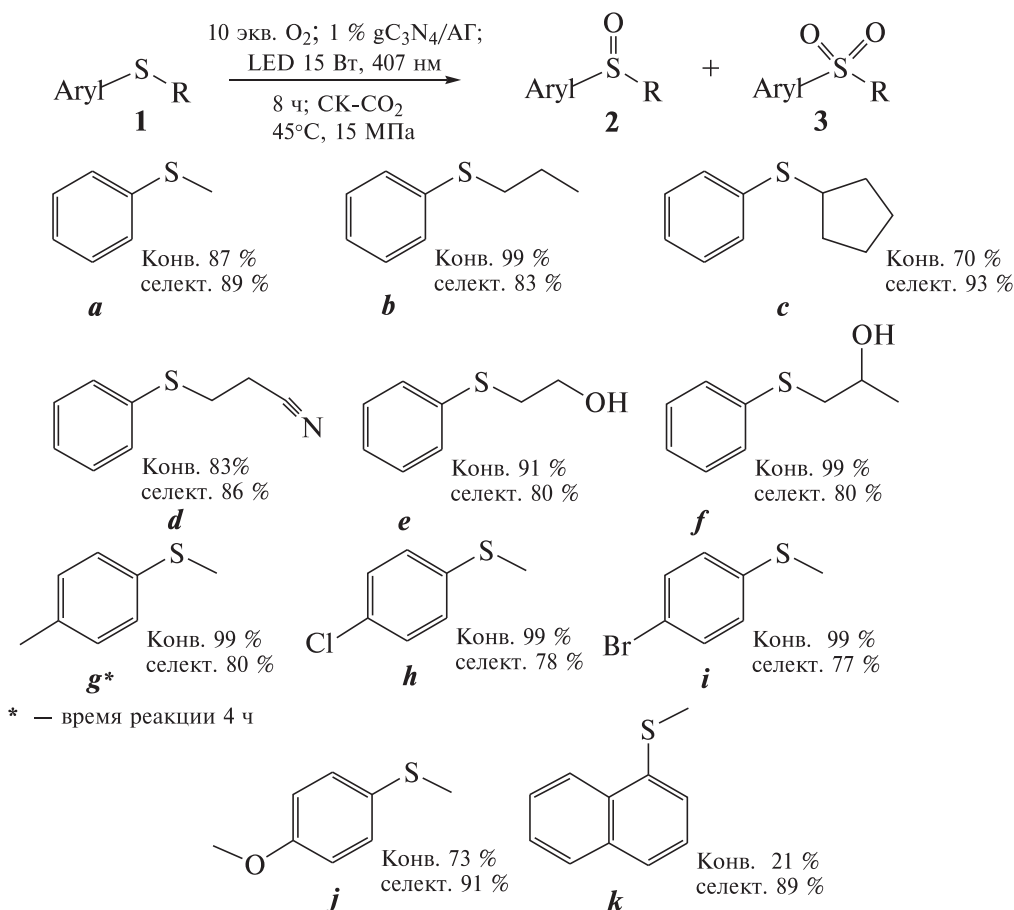


Схема 2. Результаты окисления различных сульфидов в условиях реакции

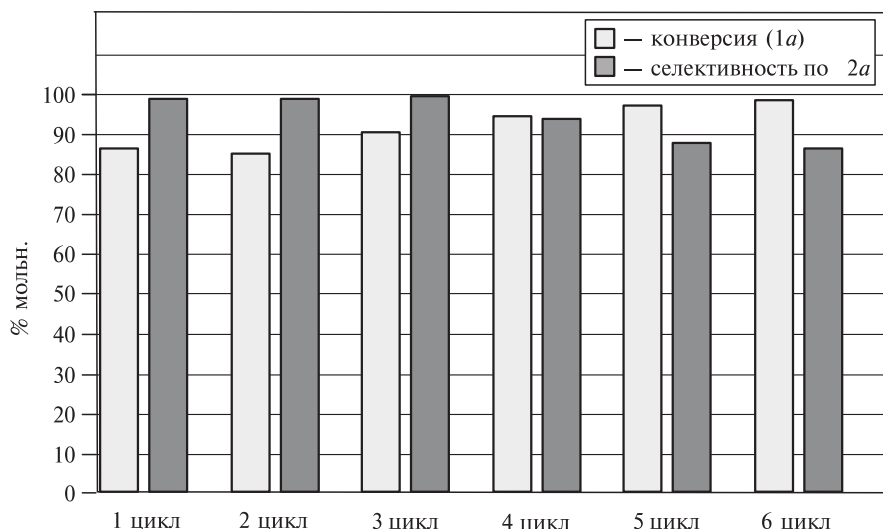


Рис. 5. Рециклизация композита 1 % $\text{gC}_3\text{N}_4/\text{AG}$ в реакции фотокаталитического окисления тιοанизола, **1a**. Условия: **1a** (118 мг), 1 ммоль O_2 (10 экв.), LED (15 Вт, 407 нм), СК- CO_2 , 45 °С, 15 МПа, 8 ч. Композит: ~150 мг, $D = 8$ мм, $L = 2,9$ см³

стал нафтилсульфид **1k**, который окислялся в сульфоксид **2k** с низкой конверсией, что, по-видимому, связано с ограниченной растворимостью субстрата **1k** в СК- CO_2 и еще более низкой растворимостью сульфоксида **2k**, который оседал на сапфировых стенках реактора, уменьшая световой поток.

Важным свойством полученных композитов является возможность их многократного использования в реакциях окисления органических соединений, под действием O_2 в среде СК- CO_2 без значительной дезактивации. Так, образец 1 % $\text{gC}_3\text{N}_4/\text{AG}$ был успешно использован в модельной реакции окисления тιοанизола шесть раз (рис. 5). Параллельно с некоторым снижением селективности после третьего цикла незначительно увеличивалась конверсия процесса. Разнонаправленное изменение конверсии и селективности отмечалось ранее в реакциях фотоокисления сульфидов [69, 70]. Стоит отметить, что для повторного использования не требуется специальной стадии регенерации композитного катализатора. По окончании реакции содержимое реактора вымывали метанолом (или другим подходящим полярным растворителем), извлекая продукты реакции и исключая их накопление в объеме композита. Последующая промывка композита СК- CO_2 делает композит готовым к повторному использованию в фотохимической реакции.

ВЫВОДЫ

Изучены морфология и текстурные характеристики монолитных силикатных аэрогелей, содержащих иммобилизованные в них частицы gC_3N_4 . Установлена зависимость между содержанием активного компонента — gC_3N_4 и фотокаталитической активностью полученных композитов в модельной реакции окисления тιοанизола молекулярным кислородом при облучении видимым светом в среде СК- CO_2 . Показано, что полученные композиты обладают значительно более высокой фотокаталитической активностью, чем gC_3N_4 в свободном виде, а также могут быть многократно использованы в

процессах окисления с сохранением эксплуатационных свойств без необходимости регенерации. Предложенный подход использован для эффективного окисления алкиларилсульфидов различного строения до соответствующих сульфоксидов в условиях зеленой химии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 23-73-00071).

Электронно-микроскопическое исследование проведено в Отделе структурных исследований Института органической химии им. Зелинского РАН, Москва. Работа по низкотемпературной сорбции—десорбции азота выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН, Москва.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zlotin S.G., Egorova K.S., Ananikov V.P., Akulov A.A., Varaksin M.V., Chupakhin O.N., Charushin V.N., Bryliakov K.P., Averin A.D., Beletskaya I.P., Dolengovski E.L., Budnikova Yu.H., Sinyashin O.G., Gafurov Z.N., Kantyukov A.O., Yakhvarov D.G., Aksenov A.V., Elinson M.N., Nenajdenko V.G., Chibiryaev A.M., Nesterov N.S., Kozlova E.A., Martyanov O.N., Balova I.A., Sorokoumov V.N., Guk D.A., Beloglazkina E.K., Lemenovskii D.A., Chukicheva I.Yu., Frolova L.L., Izmet'ev E.S., Dvornikova I.A., Popov A.V., Kutchin A.V., Borisova D.M., Kalinina A.A., Muzafarov A.M., Kuchurov I.V., Maximov A.L., Zolotukhina A.V. // Russ. Chem. Reviews. 2023. Vol. 92. No 12. P. RCR5104.
2. Mohamadpour F., Amani A.M. // RSC Advances. 2024. Vol. 14. P. 20609.
3. Pak K., Cheung Sh., Sarkar S., Gevorgyan V. // Chem. Reviews. 2022. Vol. 122. No 2. P. 1543.
4. Zhang Y., Schilling W., Riemer D., Das Sh. // Nature Protocols. 2020. Vol. 15. P. 822.
5. Walsh K., Sneddon H.F., Christopher J. Moody Ch.J. // Organic Letters. 2014. Vol. 16. No 19. P. 5224.
6. Genzink M.J., Kidd J.B., Swords W.B., Yoon T.P. // Chemical Reviews. 2022. Vol. 122. No 2. P. 1654.
7. Su F., Mathew S.C., Lipner G., Fu X., Antonietti M., Blechert S., Wang X. // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. No 46. P. 16299.
8. Ong W.-J., Tan L.-L., Ng Y.-H., Yong S.-T., Chai S.-P. // Chem Reviews. 2016. Vol. 116. No 12. P. 7159.
9. Wang Y., Wang X. // Angewandte Chemie Intern. Edition. 2012. Vol. 51. No 1. P. 68.
10. Singh P.P., Srivastava V. // RSC Advances. 2022. Vol. 12. No 28. P. 18245.
11. Wang X., Blechert S., Antonietti M. // ACS Catalysis. 2012. Vol. 2. No 8. P. 1596.
12. Ou H., Yang P., Lin L., Anpo M., Wang X. // Angewandte Chemie Intern. Edition. 2017. Vol. 56. No 36. P. 10905.
13. Kottappara R., Palantavida S., Vijayan B.K. // Carbon Based Nanomaterials for Advanced Thermal and Electrochemical Energy Storage and Conversion. Elsevier, 2019. 139 p.
14. Wan W., Zhang R., Ma M., Zhou Y. // J. Materials Chemistry A. 2018. Vol. 6. No 3. P. 754.
15. Schreck M., Kleger N., Matter F., Kwon J., Tervoort E., Masania K., Studart A., Niederberger M. // Small. 2021. Vol. 17. No 50. P. 2104089. (<https://doi.org/10.1002/sml.202104089>)
16. Gurr J.-R., Wang A., Chen C., Jan K. // Toxicology. 2005. Vol. V. 213. No 1—2. P. 66.
17. Wu D., Chen Q., Chen X., Han F., Chen Z., Wang Y. // Signal Transduction and Targeted Therapy. 2023. Vol. 8. No 1. P. 217.
18. Meng Q., Meng H., Pan Y., Liu J., Li J., Qi Y., Huang Y. // J. Materials Chemistry B. 2022. Vol. 10. No 2. P. 27181.
19. De Matteis V., Cascione M., Brunetti V., Toma C., Rinaldi R. // Toxicology in Vitro. 2016. Vol. 37. P. 201.

20. *Baumann T.F., Worsley M.A., Han T.Y.-J., Satcher J.H.* // J. Non-Crystalline Solids. 2008. Vol. 354. No 29. P. 3513.
21. *Sun H., Xu Z., Gao C.* // Advanced Materials. 2013. Vol. 25. No 18. P. 2554.
22. *Pierre A.C., Pajonk G.M.* // Chem. Reviews. 2002. Vol. 102. No 11. P. 4243.
23. *Kistler S.S.* // Nature. 1931. Vol. 127. No 3211. P. 741.
24. *Smirnova I., Gurikov P.* // J. Supercrit. Fluids. 2018. Vol. 134. P. 228.
25. *Rubin M., Lampert C.M.* // Solar Energy Materials. 1983. Vol. 7. No 4. P. 393.
26. *Pajonk G.M.* // J. Non-Crystalline Solids. 1998. Vol. 225. P. 307.
27. *Zu G., Shen J., Wang W., Zou L., Lian Y., Zhang Z.* // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. Vol. 7. No 9. P. 5400.
28. *Hao Q., Niu X., Nie C., Hao S., Zou W., Ge J., Chen D., Yao W.* // Phys. Chemistry Chem. Physics. 2016. Vol. 18. No 46. P. 31410.
29. *Wang X., Wang S., Hu W., Cai J., Zhang L., Dong L., Zhao L., He Y.* // Materials Letters. 2014. Vol. 115. P. 53.
30. *Kailasam K., Epping J., Thomas A., Losse S., Junge H.* // Energy & Environmental Science. 2011. Vol. 4. No 11. P. 4668.
31. *Garcia-Gonzalez C.A. Camino-Rey M.C., Alnaief M., Zetzl C., Smirnova I.* // J. Supercrit. Fluids. 2012. Vol. 66. P. 297.
32. *Quino J., Ruehl M., Klima T., Ruiz F., Will S., Braeuer A.* // J. Supercrit. Fluids. 2016. Vol. 108. P. 1.
33. *Abreu B.L., Boufroura H., Moore J., Poliakoff M., George M.* // Synthesis (Stuttg.). 2022. Vol. 54. No 16. P. 3651.
34. *Alekseev E.S., Alentiev A.Yu., Belova A.S., Bogdan V.I., Bogdan T.V., Bystrova A.V., Gafarova E.R., Golubeva E.N., Grebenik E.A., Gromov O.I., Davankov V.A., Zlotin S.G., Kiselev M.G., Koklin A.E., Kononevich Yu.N., Lazhko A.E., Lunin V.V., Lyubimov S.E., Martyanov O.N., Mishanin I.I., Muzafarov A.M., Nesterov N.S., Nikolaev A.Yu., Oparin R.D., Parenago O.O., Parenago O.P., Pokusaeva Ya.A., Ronova I.A., Solovieva A.B., Temnikov M.N., Timashev P.S., Turova O.V., Filatova E.V., Philippov A.A., Chibiryayev A.M., Shalygin A.S.* // Russ. Chem. Reviews. 2020. Vol. 89. No 12. P. 1337.
35. *Bourne R.A., Han X., Poliakoff M., George M.* // Angewandte Chemie Intern. Edition. 2009. Vol. 48. No 29. P. 5322.
36. *Chapman A.O., Akiem G., Arrowsmith N., Licence P., Poliakoff M.* // Green Chemistry. 2010. Vol. 12. No 2. P. 310.
37. *Ivanov R.E., Zharkov M.N., Zlotin S.G.* // ChemPhotoChem. 2022. Vol. 6. No 8. P. e202200084.
38. *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.
39. *Huang H., Xiao K., Tian N., Dong F., Zhang T., Du X., Zhang Y.* // J. Materials Chemistry A. 2017. Vol. 5. No 33. P. 17452.
40. *Цыганков П.Ю., Худеев И.И., Уварова А.А., Чубарцева А.А., Меньшутина Н.В.* // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 6. С. 121.
41. *Lázár I., Fábíán I.* // Gels. 2016. Vol. 2. No 4. P. 26.
42. *Wu Ch.-J., Li X.-Y., Li T.-R., Shao M.-Zh., Niu L.-J., Lu X.-F., Kan J.-L., Geng Y., Dong Y.-B.* // J. Am. Chem. Soc. 2022. Vol. 144. No 41. P. 18750.
43. *Margraf N., Manolikakes G.* // J. Org. Chem. 2015. Vol. 80. No 5. P. 2582.
44. *Skolia E., Gkizis P., Nikitas N., Kokotos C.* // Green Chemistry. 2022. Vol. 24. No 10. P. 4108.
45. *Ipatieff V.N., Friedman B.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1939. Vol. 61. No 3. P. 684.
46. *Morofuji T., Matsui Y., Ohno M., Ikarashi G., Kano N.* // Chem. Eur. J. 2021. Vol. 27. No 22. P. 6713.
47. *Spyropoulou Ch.K., Skolia E., Flesariu D.F., Zissimou G.A., Gkizis P.L., Triandafillidi I., Athanasiou M., Itskos G., Koutentis P.A., Kokotos Ch.G.* // Advanced Synthesis & Catalysis. 2023. Vol. 365. P. 2643.
48. *Heß T., Raabe G., Gais H.* // Eur. J. Org. Chemistry. 2014. Vol. 2014. No 32. P. 7134.
49. *Liu J., Kragh R.R., Kamounah F.S., Lee J.-W.* // Tetrahedron. 2020. Vol. 76. No 51. P. 131633.
50. *Marset X., Guillena G., Ramón D.J.* // Chemistry Eur. J. 2017. Vol. 23. No 44. P. 10522.
51. *Boruah J.J., Das S.P., Ankireddy S.R., Gogoi S.R., Islam N.S.* // Green Chemistry. 2013. Vol. 15. No 10. P. 2944.
52. *Chen Q., Wang K., Yuan Ch.* // New J. Chemistry. 2009. Vol. 33. P. 972.

53. Sato K., Hyodo M., Aoki M., Zheng X., Noyori R. // Tetrahedron. 2001. Vol. 57. No 13. P. 2469.
 54. Zhu H., Zhong Y., Yan L., Zhang H., Shen Y., Le Z., Fan Q., Xie Z. // Green Chemistry, 2024. Vol. 26. No 3. P. 1387.
 55. Zhao X., Pang H., Huang D., Liu G., Hu J. // Angewandte Chemie Intern. Edition. 2022. Vol. 61. No 41. P. e202208833.
 56. Liu T., Yu S., Shen X., Li Y., Liu J., Huang C., Cheng F. // Synthesis (Stuttg.). 2022. Vol. 54. No 01. P. 153.
 57. Lian P., Wang K., Liu H., Li R., Li M., Bao X., Wan X. // Org. Letters. 2023. Vol. 25. No 44. P. 7984.
 58. Shen C., Xu J., Yu W., Zhang P. // Green Chemistry. 2014. Vol. 16. No 6. P. 3007.
 59. Sakuraba H., Natori K., Tanaka Y. // J. Org. Chemistry. 1991. Vol. 56. No 13. P. 4124.
 60. Sato T., Nogi K., Yorimitsu H. // ChemCatChem. 2020. Vol. 12. No 13. 3467.
 61. Zhang M., Yang Y., An X., Zhao J., Bao Y., Hou L. // J. Hazardous Materials. 2022. Vol. 424. P. 127424.
 62. Long W.-J., Xu P., Yu Y., Xing F., He C. // Cement and Concrete Composites. 2022. Vol. 134. P. 104782.
 63. Patent US No 5470983A. USA. 1995.
 64. Xu Y., Fu Z., Cao S., Chen Y., Fu W. // Catalysis Science & Technology. 2017. Vol. 7. No 3. P. 587.
 65. Li J., Chen Y., Yang X., Gao S., Cao R. // J. Catalysis. 2020. Vol. 381. P. 579.
 66. Peng L., Li Z., Zheng R., Yu H., Dong X. // J. Materials Research. 2019. Vol. 34. No 10. P. 1785.
 67. Prakash K., Kumar P., Latha P., Saravanakumar K., Karuthapandian S. // J. Inorg. and Organometallic Polymers and Materials. 2018. Vol. 28. No 1. P. 268.
 68. Pinho L., Mosquera M.J. // Applied Catalysis B. 2013. Vol. 134–135. P. 205.
 69. Liu K.-J., Deng J.-H., Yang J., Gong Sh.-F., Lin Y.-W., He J.-Y., Cao Zh., He W.-M. // Green Chemistry. 2020. Vol. 22. P. 433.
 70. Wang Y., Huang F., Sheng W., Miao X., Li X., Gu X.-K., Lang X. // Applied Catalysis B: Environmental. 2023. Vol. 338. P. 123070.
-
-

COMPOSITES OF GRAPHITIC CARBON NITRIDE WITH SILICA AEROGEL — RECYCLABLE IMMOBILIZED PHOTOCATALYSTS FOR SULFIDES OXIDATION BY OXYGEN IN SC-CO₂ MEDIUM

E.A. Ivanova — D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow; 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*)

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

V.I. Gladilina — D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow; N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow. ORCID: 0009-0009-6028-8185. E-mail: mayveraa@mail.ru

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

P.S. Artemova — D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow; N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow. ORCID: 0009-0004-4025-0570. E-mail: ppp37412@gmail.com

E.O. Pentsak — N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow. ORCID: 0000-0001-9040-0013. E-mail: p_eugene@ioc.ac.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

Composites of gC_3N_4 particles immobilized in monolithic silica aerogel have been obtained and their physicochemical photocatalytic properties have been studied. Their manifold recyclability and higher, compared to the gC_3N_4 in its free form, photocatalytic activity in reactions of alkyl aryl sulfides oxidation by molecular oxygen in SC-CO₂ medium have been shown. The results presented in this work can serve as a basis for the development of sustainable and efficient processes of organic compounds oxidation.

Key words: aerogels, gC_3N_4 , sulfides, photocatalysis, oxidation

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by Russian Science Foundation (project No 23-73-00071).

Electron microscopy characterization was performed in the Department of Structural Studies of Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow. Low temperature nitrogen adsorption—desorption analysis was performed using the equipment of the Shared Research Center «Analytical center of deep oil processing and petrochemistry of TIPS RAS».

REFERENCES

1. Zlotin S.G., Egorova K.S., Ananikov V.P., Akulov A.A., Varaksin M.V., Chupakhin O.N., Charushin V.N., Bryliakov K.P., Averin A.D., Beletskaya I.P., Dolengovski E.L., Budnikova Yu.H., Sinyashin O.G., Gafurov Z.N., Kantuykov A.O., Yakhvarov D.G., Aksenov A.V., Elinson M.N., Nenajdenko V.G., Chibiryayev A.M., Nesterov N.S., Kozlova E.A., Martyanov O.N., Balova I.A., Sorokoumov V.N., Guk D.A., Beloglazkina E.K., Lemenovskii D.A., Chukicheva I.Yu., Frolova L.L., Izmet'ev E.S., Dvornikova I.A., Popov A.V., Kutchin A.V., Borisova D.M., Kalinina A.A., Muzafarov A.M., Kuchurov I.V., Maximov A.L., Zolotukhina A.V. // Russ. Chem. Reviews. 2023. Vol. 92. No 12. P. RCR5104.
2. Mohamadpour F., Amani A.M. // RSC Advances. 2024. Vol. 14. P. 20609.
3. Pak K., Cheung Sh., Sarkar S., Gevorgyan V. // Chem. Reviews. 2022. Vol. 122. No 2. P. 1543.
4. Zhang Y., Schilling W., Riemer D., Das Sh. // Nature Protocols. 2020. Vol. 15. P. 822.
5. Walsh K., Sneddon H.F., Christopher J., Moody Ch.J. // Organic Letters. 2014. Vol. 16. No 19. P. 5224.
6. Genzink M.J., Kidd J.B., Swords W.B., Yoon T.P. // Chemical Reviews. 2022. Vol. 122. No 2. P. 1654.
7. Su F., Mathew S.C., Lipner G., Fu X., Antonietti M., Blechert S., Wang X. // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. No 46. P. 16299.
8. Ong W.-J., Tan L.-L., Ng Y.-H., Yong S.-T., Chai S.-P. // Chem Reviews. 2016. Vol. 116. No 12. P. 7159.
9. Wang Y., Wang X. // Angewandte Chemie Intern. Edition. 2012. Vol. 51. No 1. P. 68.
10. Singh P.P., Srivastava V. // RSC Advances. 2022. Vol. 12. No 28. P. 18245.
11. Wang X., Blechert S., Antonietti M. // ACS Catalysis. 2012. Vol. 2. No 8. P. 1596—1606.
12. Ou H., Yang P., Lin L., Anpo M., Wang X. // Angewandte Chemie Intern. Edition. 2017. Vol. 56. No 36. P. 10905.
13. Kottappara R., Palantavida S., Vijayan B.K. // Carbon Based Nanomaterials for Advanced Thermal and Electrochemical Energy Storage and Conversion. Elsevier, 2019. P. 139.
14. Wan W., Zhang R., Ma M., Zhou Y. // J. Materials Chemistry A. 2018. Vol. 6. No 3. P. 754.
15. Schreck M., Kleger N., Matter F., Kwon J., Tervoort E., Masania K., Studart A., Niederberger M. // Small. 2021. Vol. 17. No 50. P.
16. Gurr J.-R., Wang A., Chen C., Jan K. // Toxicology. 2005. Vol. V. 213. № 1—2. P. 66.
17. Wu D., Chen Q., Chen X., Han F., Chen Z., Wang Y. // Signal Transduction and Targeted Therapy. 2023. Vol. 8. No 1. P. 217.

18. Meng Q., Meng H., Pan Y., Liu J., Li J., Qi Y., Huang Y. // J. Materials Chemistry B. 2022. Vol. 10. No 2. P. 27181.
19. De Matteis V., Cascione M., Brunetti V., Toma C., Rinaldi R. // Toxicology in Vitro. 2016. Vol. 37. P. 201.
20. Baumann T.F., Worsley M.A., Han T.Y.-J., Satcher J.H. // J. Non-Crystalline Solids. 2008. Vol. 354. No 29. P. 3513.
21. Sun H., Xu Z., Gao C. // Advanced Materials. 2013. Vol. 25. No 18. P. 2554.
22. Pierre A.C., Pajonk G.M. // Chem. Reviews. 2002. Vol. 102. No 11. P. 4243.
23. Kistler S.S. // Nature. 1931. Vol. 127. No 3211. P. 741.
24. Smirnova I., Gurikov P. // J. Supercrit. Fluids. 2018. Vol. 134. P. 228.
25. Rubin M., Lampert C.M. // Solar Energy Materials. 1983. Vol. 7. No 4. P. 393.
26. Pajonk G.M. // J. Non-Crystalline Solids. 1998. Vol. 225. P. 307.
27. Zu G., Shen J., Wang W., Zou L., Lian Y., Zhang Z. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. Vol. 7. No 9. P. 5400.
28. Hao Q., Niu X., Nie C., Hao S., Zou W., Ge J., Chen D., Yao W. // Phys. Chemistry Chem. Physics. 2016. Vol. 18. No 46. P. 31410.
29. Wang X., Wang S., Hu W., Cai J., Zhang L., Dong L., Zhao L., He Y. // Materials Letters. 2014. Vol. 115. P. 53.
30. Kailasam K., Epping J., Thomas A., Losse S., Junge H. // Energy & Environmental Science. 2011. Vol. 4. No 11. P. 4668.
31. Garcia-Gonzalez C.A., Camino-Rey M.C., Alnaief M., Zetzl C., Smirnova I. // J. Supercrit. Fluids. 2012. Vol. 66. P. 297.
32. Quino J., Ruehl M., Klima T., Ruiz F., Will S., Braeuer A. // J. Supercrit. Fluids. 2016. Vol. 08. P. 1.
33. Abreu B.L., Boufroua H., Moore J., Poliakov M., George M. // Synthesis (Stuttg.). 2022. Vol. 54. No 16. P. 3651.
34. Alekseev E.S., Alentiev A.Yu., Belova A.S., Bogdan V.I., Bogdan T.V., Bystrova A.V., Gafarova E.R., Golubeva E.N., Grebenik E.A., Gromov O.I., Davankov V.A., Zlotin S.G., Kiselev M.G., Koklin A.E., Kononevich Yu.N., Lazhko A.E., Lunin V.V., Lyubimov S.E., Martyanov O.N., Mishanin I.I., Muzafarov A.M., Nesterov N.S., Nikolaev A.Yu., Oparin R.D., Parenago O.O., Parenago O.P., Pokusaeva Ya.A., Ronova I.A., Solovieva A.B., Temnikov M.N., Timashev P.S., Turova O.V., Filatova E.V., Philippov A.A., Chibiryayev A.M., Shalygin A.S. // Russ. Chem. Reviews. 2020. Vol. 89. No 12. P. 1337.
35. Bourne R.A., Han X., Poliakov M., George M. // Angewandte Chemie Intern. Edition. 2009. Vol. 48. No 29. P. 5322.
36. Chapman A.O., Akien G., Arrowsmith N., Licence P., Poliakov M. // Green Chemistry. 2010. Vol. 12. No 2. P. 310.
37. Ivanov R.E., Zharkov M.N., Zlotin S.G. // ChemPhotoChem. 2022. Vol. 6. No 8. P. e202200084.
38. 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.
39. Huang H., Xiao K., Tian N., Dong F., Zhang T., Du X., Zhang Y. // J. Materials Chemistry A. 2017. Vol. 5. No 33. P. 17452.
40. Tsygankov P.Yu., Khudeev I.I., Uvarova A.A., Chubartseva A.A., Menshutina N.V. // Uspekhi khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2017. Vol. 31. No 6. P. 121.
41. Lázár I., Fábrián I. // Gels. 2016. Vol. 2. No 4. P. 26.
42. Wu Ch.-J., Li X.-Y., Li T.-R., Shao M.-Zh., Niu L.-J., Lu X.-F., Kan J.-L., Geng Y., Dong Y.-B. // J. Am. Chem. Soc. 2022. Vol. 144. No 41. P. 18750.
43. Margraf N., Manolikakes G. // J. Org. Chem. 2015. Vol. 80. No 5. P. 2582.
44. Skolia E., Gkizis P., Nikitas N., Kokotos C. // Green Chemistry. 2022. Vol. 24. No 10. P. 4108.
45. Ipatieff V.N., Friedman B.S. // J. Am. Chem. Soc. 1939. Vol. 61. No 3. P. 684.
46. Morofuji T., Matsui Y., Ohno M., Ikarashi G., Kano N. // Chem. Eur. J. 2021. Vol. 27. No 22. P. 6713.
47. Spyropoulou Ch.K., Skolia E., Flesariu D.F., Zissimou G.A., Gkizis P.L., Triandafillidi I., Athanasiou M., Itskos G., Koutentis P.A., Kokotos Ch.G. // Advanced Synthesis & Catalysis. 2023. Vol. 365. P. 2643.
48. Heß T., Raabe G., Gais H. // Eur. J. Org. Chemistry. 2014. Vol. 2014. No 32. P. 7134.

49. Liu J., Kragh R.R., Kamounah F.S., Lee J.-W. // *Tetrahedron*. 2020. Vol. 76. No 51. P. 131633.
 50. Marsset X., Guillena G., Ramon D.J. // *Chemistry Eur. J.*. 2017. Vol. 23. No 44. P. 10522.
 51. Boruah J.J., Das S.P., Ankireddy S.R., Gogoi S.R., Islam N.S. // *Green Chemistry*. 2013. Vol. 15. No 10. P. 2944.
 52. Chen Q., Wang K., Yuan Ch. // *New J. Chemistry*. 2009. Vol. 33. P. 972.
 53. Sato K., Hyodo M., Aoki M., Zheng X., Noyori R. // *Tetrahedron*. 2001. Vol. 57. No 13. P. 2469.
 54. Zhu H., Zhong Y., Yan L., Zhang H., Shen Y., Le Z., Fan Q., Xie Z. // *Green Chemistry*, 2024. Vol. 26. No 3. P. 1387.
 55. Zhao X., Pang H., Huang D., Liu G., Hu J. // *Angewandte Chemie Intern. Edition*. 2022. Vol. 61. No 41. P. e202208833.
 56. Liu T., Yu S., Shen X., Li Y., Liu J., Huang C., Cheng F. // *Synthesis (Stuttg)*. 2022. Vol. 54. No 01. P. 153.
 57. Lian P., Wang K., Liu H., Li R., Li M., Bao X., Wan X. // *Org. Letters*. 2023. Vol. 25. No 4 4. P. 7984.
 58. Shen C., Xu J., Yu W., Zhang P. // *Green Chemistry*. 2014. Vol. 16. No 6. P. 3007.
 59. Sakuraba H., Natori K., Tanaka Y. // *J. Org. Chemistry*. 1991. Vol. 56. No 13. P. 4124.
 60. Sato T., Nogi K., Yorimitsu H. // *ChemCatChem*. 2020. Vol. 12. No 13. 3467.
 61. Zhang M., Yang Y., An X., Zhao J., Bao Y., Hou L. // *J. Hazardous Materials*. 2022. Vol. 424. P. 127424.
 62. Long W.-J., Xu P., Yu Y., Xing F., He C. // *Cement and Concrete Composites*. 2022. Vol. 134. P. 104782.
 63. Patent US No 5470983A. USA. 1995.
 64. Xu Y., Fu Z., Cao S., Chen Y., Fu W. // *Catalysis Science & Technology*. 2017. Vol. 7. No 3. P. 587.
 65. Li J., Chen Y., Yang X., Gao S., Cao R. // *J. Catalysis*. 2020. Vol. 381. P. 579.
 66. Peng L., Li Z., Zheng R., Yu H., Dong X. // *J. Materials Research*. 2019. Vol. 34. No 10. P. 1785.
 67. Prakash K., Kumar P., Latha P., Saravanakumar K., Karuthapandian S. // *J. Inorg. and Organometallic Polymers and Materials*. 2018. Vol. 28. No 1. P. 268.
 68. Pinho L., Mosquera M.J. // *Applied Catalysis B*. 2013. Vol. 134–135. P. 205.
 69. Liu K.-J., Deng J.-H., Yang J., Gong Sh.-F., Lin Y.-W., He J.-Y., Cao Zh., He W.-M. // *Green Chemistry*. 2020. Vol. 22. P. 433.
 70. Wang Y., Huang F., Sheng W., Miao X., Li X., Gu X.-K., Lang X. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2023. Vol. 338. P. 123070.
-
-