



POLİMER KARBON NİTRİD ƏSASINDA TƏRKİBİNDƏ METAL OLMAYAN HETEROGEN KATALİZATORLAR

Vüsal Musa oğlu Əhmədov

AMEA-nın akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu

E-mail: ehmedovvusal88@gmail.com

Təqdim olunan bu qısa icmal polimer karbon nitrid əsasında yaradılmış tərkibində metal olmayan hetrogen katalizatorların sintezinə və tədqiqinə həsr olunur. Müxtəlif və son dərəcə qiymətli xüsusiyyətlərə malik olan qrafit tipli karbon nitrid ($g-C_3N_4$) müasir texnologiyalarda istifadə etmək üçün perspektivli bir material olduğuna görə geniş maraq doğurur. $g-C_3N_4$ -in sintezi üçün ən uyğun metod – azotla zəngin birləşmələrin (sianamid, disianamid, karbamid, melamin və c.) atmosfer təzyiqində termiki kondensləşməsidir. $g-C_3N_4$ 550-600 °C temperatura qədər davamlıdır, əksər üzvi həlledicilərdə həll olmur və kifayət qədər kiçik qadağan olunmuş zonalı bir yarımkeçiricidir. Bu material elektronika, optika, foto, elektro- və kimyəvi katalizdə istifadə perspektivliyi ilə əlaqədar böyük praktiki maraq doğurur. $g-C_3N_4$ -in katalitik aktivliyi, başlıca olaraq, onun quruluş xassələri vasitəsilə müəyyən olunur. Sintez olunan karbon nitridlərdə mühüm katalitik xassələri əldə etmək məqsədilə son illərdə unikal nanoquruluşlu və yüksək məsaməli $g-C_3N_4$ maddəsini əldə etməyə imkan verən müxtəlif templat və modifikatorlardan istifadə edərək onların sintezi üçün yeni metodlar təklif olunmuşdur. Atomların sp^2 hibridləşmə halında olduğu karbon nanomateriallərdə, reagentlərin adsorbsiyasının dayanıqlılığı ilə fərqlənən iki tip aktiv mərkəz əmələ gəlir: əsasi müstəvilər üzərində yerləşən zəif aktiv kimyəvi sorbsiya mərkəzləri və üzərində rabitələrin yenidən qurulması vasitəsilə adsorbsiya etmiş molekulaların çevrildiyi əsasi müstəvilərin kənarlarında yerləşən güclü mərkəzlər. Bu xassələr karbon nitridə metal iştirakı olmadan suyun fotolizi, CO_2 və benzol molekullarının kondensasiyası, karbohidrogenlərin oksidləşməsi, alkinlərin selektiv hidrogenləşməsi və s. kimi praktiki əhəmiyyətli proseslərdə effektiv katalizator kimi istifadəsinə imkan verir. Bu aktual istiqamətdə aparılan tədqiqatlar təbiətdə reallaşdığı formada həqiqətən metalsız katalizatorların yaranmasına imkan verəcəkdir.

Açar sözlər: Karbon nitrid, kataliz, metalsız heterogen katalizatorlar, suyun fotolizi, CO_2 və benzol molekullarının kondensasiyası, karbohidrogenlərin oksidləşməsi, alkinlərin selektiv hidrogenləşməsi.

GİRİŞ

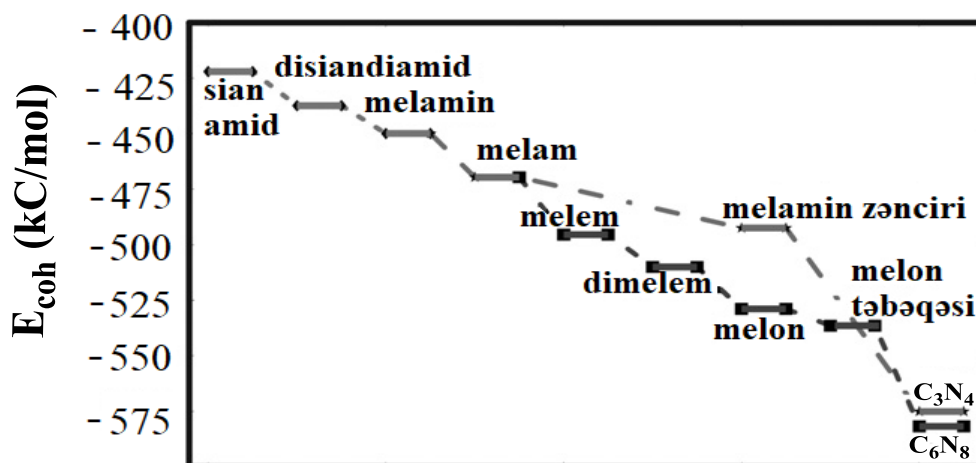
Müasir dövrdə elmin və texnikanın ən perspektiv istiqamətlərindən biri sayılan nanotexnologiyanın əsasını yeni və qeyri-adi xassələrə malik nanoquruluşlu materialların yaradılması, tədqiqi və tətbiqi təşkil edir. Sürətlə inkişaf etməkdə olan elmi və texnoloji perspektivlər fonunda dünyanın nanotexnologiya sahəsində aparıcı şirkətləri bu materialları öz strategiyalarına daxil edirlər. Artıq bugün nanotexnologiyanın inkişafı gedişində əldə olunan nəticələr kimya, fizika, biologiya, materialşünaslıq, tibb, kompyuter texnikası kimi elm və texnikanın aparıcı sahələrində inqilabi dəyişikliklər etməyə imkan verir. Qrafenin kəşfi [1] nanotexnologiyanın inkişafında müstəsna rol oynamışdır. Qrafen ona yüksək mexaniki sərtlilik və yüksək istilikkeçirmə xassəsi verən unikal 2D ölçülü quruluşla malik karbonun laboratoriyada yaradılmış allotropik formasıdır və karbonun bütün allotropik şəkildəyişmələri arasında ən yüksək səth sahəsinə ($2630 \text{ m}^2 \text{ q}^{-1}$) malikdir. Qrafeni bir çox karbon əsaslı materialların yaradılması üçün baza struktur kimi qəbul etmək olar. Bu baxımdan son illərdə təbəqəli quruluşla malik polimer karbon nitridlərə olan geniş marağı onların bir çox praktiki baxımdan mühüm xassələrinin qrafenə yaxınlığı ilə izah etmək olar. Nanokataliz nanotexnologiyanın çox sürətlə inkişaf edən istiqamətlərindən biridir. Heterogen kataliz selektiv molekulyar çevrilmələrdə

enerji ötürülməsini asanlaşdırmaq problemlərinin həllində zəngin tarixə malikdir və əksər sənaye proseslərinin effektiv həyata keçirilməsinə kömək edir. Bugün kimya sənayesində tətbiq olunan proseslərdə başlıca olaraq tərkibində metal olan heterogen katalizatorlardan istifadə edirlər. Bu sistemlər bir çox qiymətli metalların ehtiyatlarını tükəndirməklə yanaşı, həm də ətraf mühiti çirkləndirir. Son illər nanokarbon əsaslı materiallar geniş mövcudluğu, ətraf mühitə uyğunluğu, korroziyaya davamlılığı və unikal struktur və elektron xüsusiyyətləri sayəsində bir çox heterogen katalitik proseslər üçün effektiv katalizatorlar yaradılması istiqamətində intensiv tədqiq olunur [2-6]. Qrafen, qrafen oksid və qrafit tipli karbon nitrid sənaye miqyasında istehsal mərhələsinə çatan ilk iki ölçülü karbon əsaslı nanomateriallardır. Bu baxımdan, son on ildə qrafenin azot tərkibli analoqu kimi tanınan polimer karbon nitridin (KN) tədqiqi və tətbiqi elm və texnikanın ən prioritet istiqamətlərindən birinə çevrilmişdir. Qrafen kimi qeyri-adi fiziki, kimyəvi və optiki xassələri KN müasir dövrün çox mühüm praktiki imkanlara malik materialı kimi xarakterizə edir. Belə ki, polimer karbon nitridin fiziki-kimyəvi, elektron xüsusiyyətləri, ətraf mühitə uyğunluğu və potensial kommersiya mövcudluğu onun foto, elektro- və heterogen katalizdə, elektronikada, optikada, enerji çevrilməsi və günəş batareyalarında istifadəsi üçün bütün zəruri şərtləri təmin edir. Bununla belə, KN-ə həqiqətən fantastik marağın başlanğıcı onun bir sıra üzvi reaksiyalarda metalsız katalizator kimi istifadəsi haqqında ilk hesabatların ortaya çıxdığı 2006-cı ilə təsadüf edir [2]. Bu kataliz növü indiyə qədər yalnız biologiyada məlum idi. KN-in çoxfunksiyalı katalitik xassəsi bir çox reaksiyalarda biomimetik görünür və canlı orqanizmlərdə gedən prosesləri təqlid edir. Bu başa düşüləndir, çünki KN-in tərkibində geniş şəkildə təmsil olunan N–C=N funksional qrup hələ planetimizdə canlı həyatın yaranmasında mühüm rol oynayan ilkin mövcud olan bir çox üzvi molekulların (nuklein turşuları, porfirinlər, fermentlər və s.) tərkib hissəsidir. Bu gün bir çox elmi mərkəzlərdə suyun parçalanması, CO₂-nin aktivləşdirilməsi, karbohidrogenlərin selektiv hidrogenləşməsi, oksidləşməsi və alkilləşməsi üçün effektiv katalizatorların işlənilib hazırlanması məqsədi ilə KN intensiv şəkildə öyrənilir. Hazırda davam etdirilən araşdırmalar göstərir ki, KN əsasında sintez olunan katalizatorlar və digər nanokompozit materiallar nəzəri və praktiki cəhətdən mühüm potensiala malikdir və onların davamlı tədqiqi məqsədə uyğundur. Təqdim olunan bu qısa icmal polimer karbon nitrid əsasında yaradılmış tərkibində metal olmayan heterogen katalizatorların sintezinə və tədqiqinə həsr olunur.

ƏSAS HİSSƏ

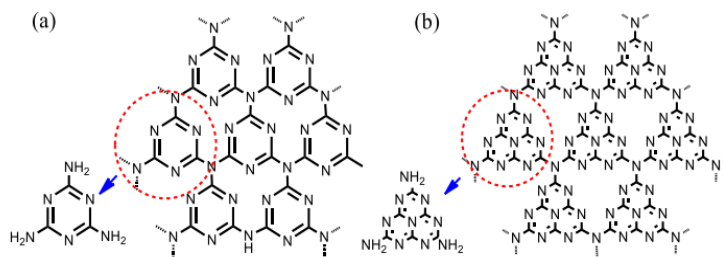
Polimer karbon nitridin quruluşu və sintez üsulları. KN ilk dəfə 1834-cü ildə alman kimyaçıları tərəfindən sintez edilmişdir [7]. Karbon nitridlər kimyəvi inertliyi və zəif həllolmalarına görə uzun müddət quruluşları təsdiq edilməmiş şəkildə qalmışlar. KN maddəsinə qarşı olan maraq 1980-ci ildə almazabənzər β-KN maddəsinin, sp³ hibridləşmə halında olan karbon atomlarının tetraedrlərin mərkəzində olduğu və sp² hibridləşmə halında olan azot atomlarının da tetraedrlərin təpə nöqtələrində olduğu CN₄ tetraedrlərindən ibarət olduğu aşkarlanmışdır [8]. Nəzəri olaraq göstərilmişdir ki, C:N=3:4 (g-C₃N₄)_n təqribi nisbəti ilə olan qrafitəbənzər polimer modifikasiya standart şəraitdə karbon nitrid əsaslı allotropik modifikasiyalar sırasında ən dayanıqlısıdır. s-triazin C₃N₃ əsaslı tsiklik sistemlər sadalanan quruluşların əksəriyyətində (g-C₃N₄)_n üçün elementar quruluş vahidi olaraq qəbul edilmişdir. s-triazin fraqmentləri müstəvi quruluşlu üçlü amin qrupları vasitəsilə əlaqələnilir [9]. Onlar aromatikdirlər və triazinin konyuqə olunmuş ikiölçülü polimerinin qrafit və qrafendəki laylara bənzər 2D-ölçülü laylar əmələ gətirməyə meyl edirlər [10]. Karbon nitridlərin fərqli quruluşlarının mövcud olması haqqında nəzəri olaraq onların kristal quruluşlu, ifratsərt, almazabənzər karbon nitridi sintez etmək üçün başlanğıc rolu oynamışdır. Uzun müddətdir ki, tədqiqatçılar bu maddəni müasir texnologiyalarda tətbiq etmək məqsədilə əldə etməyə çalışmışdır. İndiyə qədər yalnız azot oksidi və ammoniyak qarışığının pirolizi ilə yüksək miqdarda kristal karbon nitridin nümunəsinin uğurlu sintezi mümkün olunmuşdur, lakin sintez olunmuş tozlardakı azotun miqdarı stexiometrik C₃N₄-in miqdarından az olmuşdur [11]. Karbon nitridlərin sintezi üçün kimyəvi metodlar arsenalı çox müxtəlifdir. KN qrafitəbənzər fazası melaminin yüksək təzyiq və temperaturda (5 GPa,

900°C) pirolizi vasitəsilə sintez oluna bilər [12]. KN -in solvotermiki metodlarla sintezi son illər ətraflı olaraq müzakirə olunmuşdur [13-16]. Bu metodlara, bir və ya bir neçə başlanğıc birləşmələrin, həlledici iştirakı ilə qapalı həcmdə çevrilmələri daxildir. Sudan fərqli həlledicilərdə, solvotermiki sintezin iki istiqaməti öyrənilmişdir. Birinci istiqamət melamin və siyanur xloridin orta təzyiqdə (130 MPa) və 250°C temperaturda, xlorid turşusunu birləşdirmək üçün nukleofil həlledici kimi trietilamin-dən istifadə edilməklə kondensasiyasıdır [17]. İkinci istiqamət melaminin yüksək təzyiqdə (2,5-3 GPa) və 800-850°C temperaturda hidrazindən istifadə edilərək termolizidir. Müxtəlif və son dərəcə qiymətli xüsusiyyətlərə malik olan qrafit tipli karbon nitrid ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) müasir texnologiyalarda istifadə etmək üçün perspektivli bir material olduğuna görə daha geniş maraq doğurur. İdeal təbəqəli C:N=3:4 nisbətli $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sintezi üçün ən uyğun metod-azotla zəngin birləşmələrin (məsələn, CH_2N_2 , $\text{NH}_4[\text{N}(\text{CN})_2]$, $(\text{NH}_2)_2(\text{CN})_2$, $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$ kimi birləşmələrin) atmosfer təzyiqində havada öz-özünə termiki kondensləşməsidir: bu halda, başlanğıc birləşmələrin polikondensləşməsi ammoniyakın ayrılması hesabına baş verir [18-21]. Ağ nümunələr əsasən melem tərkiblidirlər. Sarımtıl nümunələrdə müəyyən miqdarda $g\text{-C}_3\text{N}_4$ olduğu müşahidə olunmuşdur. Nümunə 600°C temperaturda tamamilə parçalanır. Reaksiya çoxlu birləşmə və polikondensasiya proseslərinin kombinasiyasından ibarətdir. Sianamiddən melon və daha sonra $g\text{-C}_3\text{N}_4$ formalaşması mümkün olacaq istiqamətdir (Şəkil 1).



Şəkil 1. Siyanamidin karbon nitridə mərhələli sintezinin enerji diaqramı

Melaminin kondensasiyası üçün iki alternativ istiqamət təklif olunmuşdur. Birinci istiqamət kondensasiya məhsulu kimi melem formalaşmasına əsaslanmışdır. Melem polimer quruluşlu kondensat (melon) əmələ gətirir, hansı ki, ammoniyak ayırmaqla $g\text{-C}_3\text{N}_4$ formalaşdırır.



Şəkil 2. Sxem 1. s-Triazin (a) və tri-s-triazin (b) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ tektonları kimi

İkinci istiqamətə uyğun olaraq isə melamin tədricən melaminin dimeri vasitəsilə: melam ($C_6N_{11}H_9$), melem ($C_6N_{10}H_6$) və melon ($C_6N_9H_3$) şəklində ardıcıl olaraq $g-C_3N_4$ maddəsinə kondensləşir (Şəkil 2). Bu aralıq birləşmələrin melaminin pirolizi məhsulları kimi 633, 673 və 773 K temperaturlarda ayrılması qeydə alınmışdır [2].

Ümumiyyətlə, yuxarıda təsvir edilən üsullarla sintez edilən karbon nitridlər çox kiçik bir səthə malik zəif aktiv maddələrdir. Eyni zamanda, $g-C_3N_4$ maddəsinin katalizator və ya daşıyıcı kimi praktiki olaraq istifadə imkanlarının genişləndirilməsi üçün lazımı tələblərə, nəzarət oluna bilən məsaməliliyin təmin edilməsi xüsusi səth sahəsinin artırılması və bununla əlaqədar kimyəvi funksionallıq daxildir. Sintez olunan karbon nitridlərdə sadalanan xassələri əldə etmək məqsədilə son illərdə $g-C_3N_4$ maddəsinə unikal nanoquruluşlar və yüksək məsaməlilik ilə əldə etməyə mümkün verən müxtəlif templat və modifikatorlardan istifadə edərək onların sintezi üçün yeni metodlar təklif olunmuşdur. Mezoməsaməli $g-C_3N_4$ -in sintezi azotla zəngin birləşmələrin (sianamid, melem, melamin, disianamid daxil olmaqla) qeyri-üzvi matrislər üzərində öz-özünə kondensasiyası şəraitində yerinə yetirilir. İlk mezoməsaməli karbon nitridlər (mpg- C_3N_4), silika nanohissəcikləri kimi asanlıqla idarə olunan nanoquruluşlu silikon matrislər üzərində əldə edilmişdir [22-24]. Bu yanaşma ilkin üzvi maddə və matrisin açılmasını, tərkibin karbonlaşması və silisium templatının həll edilməsi kimi mərhələləri əhatə edir. Yüksək quruluş nizamlılığı və yüksək səth sahəsi olan mpg- C_3N_4 maddəsinin tipik sintez prosedurunda, templat kimi kolloid silisium nanohissəcikləri və azotla zəngin başlanğıc birləşmə (sianamid) istifadə olunur [2]. Yüksək dərəcədə nizamlı nanoquruluşlu karbon nitridlər, mezoməsaməli silisium şablon nümunələr üzərində geniş çeşidlilikdə başlanğıc maddələrdən (sianamid, melem, melamin, disianamid və ammonium disianamid) istifadə etməklə də sintez oluna bilirlər [25-30]. Bu zaman başlanğıc maddə şablon nümunə üzərinə yayılır, qurudulduqdan sonra yekun məhsul arqon və ya azot mühitində bir neçə saat ərzində közərdilir və sonra şablon nümunə HF və ya NH_4HF_2 istifadə etməklə kənarlaşdırılır. Ammonium tiosianat ilə kombinasiyada şablon nümunələr kimi nanoölçülü SiO_2 hissəcikləri və SBA-15 mezoməsaməli silikagel istifadə etməklə mpg- C_3N_4 hazırlanmışdır.

Termiki dayanıqlılıq. $g-C_3N_4$ -in termoqravimetrik analizinin göstərdiyi kimi, bu material və 550-600°C temperatura qədər parçalanmır. Endotermiki pik 630°C temperaturda çıxmışdır və ardınca gələn tam kütlə itkisi göstərir ki, onların termiki parçalanması və fraqmentlərin buxarlanması bu temperaturda başlayır. $g-C_3N_4$ maddəsinin lehimlənmiş kvarts ampulalarda çox yavaş sublimasiyası 450°C temperaturda başlayır və 650°C temperaturda nəzərəcərpacaq dərəcədə artır. Tam (qalıqsız) parçalanma 750°C temperaturda baş verir [31]. $g-C_3N_4$ -in termiki dayanıqlılığı aromatik poliamid və polimidlərin termiki dayanıqlılığını əhəmiyyətli dərəcədə üstələyir.

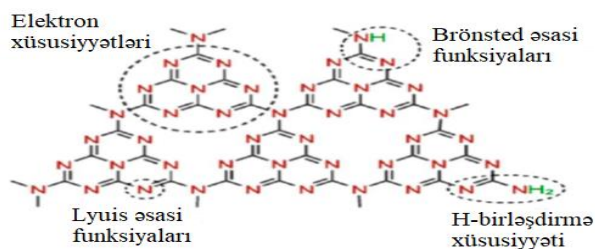
Kimyəvi dayanıqlılıq. Qrafitəbənzər karbon nitrid əksər həlledicilərdə həll olmur [32]. $g-C_3N_4$ tozu suda, etanolda, piridində, asetonirildə, dixlormetanda, dimetilformamiddə, sirkə turşusunda və 0,1M qatılıqlı sulu NaOH məhlulunda 30 gün ərzində dispersiya halında saxlanıldıqdan sonra 80°C temperaturda qurudulmuş və İQ spektrləri qeyd olunaraq yenidən hazırlanmış nümunələrin spektrləri ilə müqayisə olunmuşdur. Hopdurulmuş nümunələrin İQ spektrləri, yenidən hazırlanmış $g-C_3N_4$ spektrlərindən fərqlənmirlər. İki istisna hal mövcuddur: qələvi metal hidroksidlərinin ərintilərində $g-C_3N_4$ hidrolizə uğrayır və qatı sirkə turşusu ilə müdaxilə, asanlıqla dönmə kolloid dispersiyanın əmələ gəlməsi nəticəsində quruluş qatlarının ayrılması ilə nəticələnir [33].

Elektronik və optiki xassələr. Polimer quruluşlu karbon nitrid, quruluş dəyişkənliyindən və əlavə edilmiş atomlardan asılı olaraq, 5eV-dan kiçik qadağan olunmuş zonalı bir yarımkəçiricidir. Tədqiqatçılar tərəfindən hesablanmış qadağan olunmuş zonanın eni, elementar quruluş bloku-triazin vahidi üçün 3,5 eV, xətti polimer quruluşlu forması üçün 2,6 eV və ideal şəkildə birləşmiş $g-C_3N_4$ üçün 2,1 eV olduğu müəyyən edilmişdir [34]. $g-C_3N_4$ maddəsinin fotoluminesensiya spektri kondensləşmə dərəcəsindən və təbəqə dərəcələnməsindən asılı olaraq fərqlənir [33, 35]. Fotoluminesensiya xassələri temperatur dəyişkənliyi ilə idarə oluna bilər. Sintez zamanı fotoluminesensiya mərkəzləri mavi-bənövşəyi zonadan yaşıl işıq zonasına dəyişir, bu isə, çox ehtimal ki, sintezin gedi-



şi zamanı qadağan olunmuş zonanın optiki enində dəyişikliklərin baş verməsi nəticəsində baş verir [36]. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ maddəsindəki rabitələrin elektronik quruluşu onu fotokimyəvi elementlər kimi enerji konversiya sistemlərində istifadə üçün perspektivli namizəd edir [37].

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ katalitik xassələri. Aşağıdakı arqumentlər $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -i perspektivli bir qeyri-metal tərkibli katalizator kimi müəyyən edir: maddə termiki (havada və ya inert qaz mühitində 550°C) və kimyəvi təsirlərə (turşular, əsaslar, üzvi həlledicilər) və oksidləşməyə qarşı yüksək dözümlüdür, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ təbəqələrinin kənarları səthin yüksək polyarlığına və reaktivliyinə səbəb olan birli və ikili aminlərin formalaşması ilə tamamlanır, tri-s-triazin həlqəsindəki kondensləşməmiş amin qrupları və üçlü aromatik aminlər $g\text{-C}_3\text{N}_4$ maddəsini eyni zamanda Brensted və Luis əsası edir və aromatik tri-s-triazin həlqələri elektronlarla zəngindirilər və uyğun substratları donor-akseptor qarşılıqlı təsiri vasitəsilə aktivləşdirə bilirlər. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -in hidrogen rabitəsi əmələ gətirməyə hərisliyi də həmçinin nəzərə alınmalıdır. (Şəkil 3). Qeyd etmək lazımdır ki, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ müxtəlif heteroatomlar, üzvi/qeyri-üzvi birləşmələr və qeyri-metal keçirici materiallar vasitəsilə asanlıqla modifikasiya oluna bilər. Bu zaman $g\text{-C}_3\text{N}_4$ rabitələrinin quruluşu, aşqarlama ilə asanlıqla dəyişir və 2,7 eV qadağan olunmuş zonalı bir klassik yarımkeçiricilər yarana bilər. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ maddəsinin səth sahəsi də şablonlama metodu vasitəsilə artırıla bilər. Bu üsulla $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -in səth sahəsi $>450 \text{ m}^2\text{q}^{-1}$ -dən yüksək ola bilər. Qeyd olunan bu toplam xassələr $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -i çoxfunksiyalı effektiv qeyri-metal katalizator kimi xarakterizə edir [2]. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -in katalitik aktivliyi, başlıca olaraq, onun quruluş xassələri vasitəsilə müəyyən olunur. Atomların sp^2 hibridləşmə halında olduğu karbon nanomateriallarda, reagentlərin adsorbsiyasının dayanıqlılığı ilə fərqlənən iki tip aktiv mərkəz əmələ gəlir: əsasi müstəvilər üzərində yerləşən zəif aktiv kimyəvi sorbsiya mərkəzləri və üzərində rabitələrin yenidən qurulması vasitəsilə adsorbsiya etmiş molekulların çevrildiyi əsasi müstəvilərin kənarlarında yerləşən güclü mərkəzlər [37].

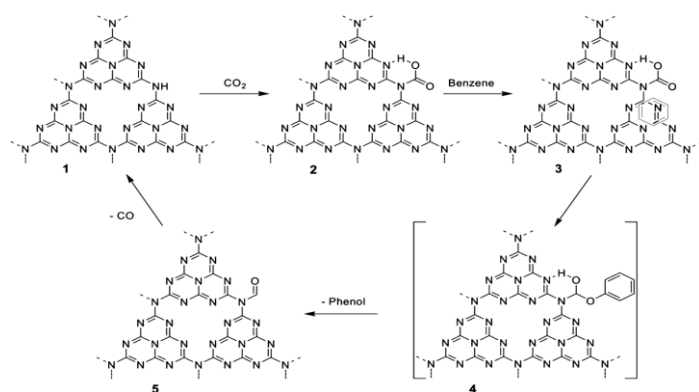


Şəkil 3. Polimer karbon nitridin səthində yerləşən funksional qruplar

Suyun fotolizi. Enerji böhranları və qalıq yanacaqların istifadəsi nəticəsində yaranan ekoloji problemlər qarşısında hidrogendən istifadə olunması təmiz enerji mənbəyi kimi hesab olunur. Su, hidrogenin istehsalı üçün ideal və demək olar ki, tükənməz bir mənbədir. Bu proseslərdə əsas rol, dar qadağan olunmuş zonalı (1,8-2,0 eV) və absorbsiya spektrində zolaqların uyğun yerləşməsinə malik heterogen fotokatalizatorlara məxsusdur [39-40]. Oksidlər, nitridlər, sulfidlər, fosfidlər və metalların digər birləşmələri və onların qarışıq bərk məhlullarına əsaslanan məlum yarımkeçirici materiallar fotokatalizdə aşağı səmərəliliyi ilə xarakterizə olunur [41]. Məhsuldarlığı materialların tərkibinə əlvan metalların, xüsusilə də, platinin daxil edilməsilə artırmaq olar. Buna baxmayaraq, bu yarımkeçirici fotokatalizatorlar olduqca baha başa gəldiyinə görə, onların tətbiq imkanları geniş şəkildə məhduddur. Polimer quruluşlu $g\text{-C}_3\text{N}_4$ maddəsinin suyun görünən işıq şüalanması altında parçalanması üçün fotokatalizator kimi tətbiqi ilk dəfə 2009-cu ildə qeydə alınmışdır [42,43]. Buna baxmayaraq, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ maddəsinin fotokatalitik effektivliyi, qadağan olunmuş zonanın nisbətən yüksək optiki eni və işıqla əmələ gəlmiş cütlərin yenidən yüksək birləşmə sürətinə görə məhduddur. Tədqiqatçıların əldə etdiyi məlumatlar əsasında $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -i heteroatomlarla aşqarlamaqla suyun parçalanması reaksiyası üçün yaxşı nəticələrə nail olunmuşdur [44]. Əldə edilmiş UB və İQ spektroskopiyaya məlumatlarına əsasən, flüor ilə aşqarlama qadağan olunmuş zonada 2,63 eV səviyyəsinə ki-

mi azalmağa mümkün olur (3% flüor tərkibli nümunə üçün). Kükürd modifikasiyalı g-C₃N₄ üzərində suyun oksidləşməsi, hətta faktorların dəstəyi olmadan müşahidə olunur [45]. Modifikasiya bilavasitə sintez zamanı baş verir və başlanğıc birləşmə kimi tritiosianur turşusu tətbiq olunur.

CO₂ molekulunun aktivləşdirilməsi. g-C₃N₄-in 450-550⁰C temperaturda CO₂-in epoksidlərlə reaksiyası üçün effektiv katalizator olduğu müəyyən edilmişdir [46]. Nisbətən aşağı temperaturlarda formalaşmış, aşağı polimerləşmə və kristallıq dərəcəli g-C₃N₄ CO₂ çevrilməsinə qarşı daha yüksək katalitik aktivlik göstərir. Güman olunur ki, aşağı polimerləşmə və kristallıq dərəcələri, katalitik funksiyasının N-C=N rabitələrinin varlığının səbəb olduğu təbii fermentlərə oxşar şəkildə nukleofil həmlə vasitəsilə CO₂ molekullarını aktivləşdirərək üzvi əsaslar kimi çıxış edən, çoxlu natamam kondensləşmiş azot tərkibli qruplu (NH₂,C-NH-C) çoxsaylı kənar defektlərinin yaranması ilə nəticələnir. Onlar həmçinin g-C₃N₄ quruluşunda dəfələrlə təkrarlanırlar. Daha əvvəl göstərilmişdir ki, mpg-C₃N₄ təkcə CO₂-i karbamat şəklində fiksasiya etmir, həmçinin CO₂-in benzol ilə olan fenol və karbon monooksid əmələ gətirdiyi reaksiyasını aktivləşdirir [47]. Reaksiyanın ilk mərhələsində, karbamat hissəcikləri, çox ehtimal ki, mpg-C₃N₄ maddəsinin kənarlarında olan qatlar daxilindəki defekt bölgələrdə mövcud olan birli və ya ikili amin qrupları üzərində əmələ gəlir. Karbamat katalizator vasitəsilə aktivləşmiş benzolla reaksiyaya girir. Benzol həlqəsinin aromatik C-H rabitələrinin ikiqat C=O rabitələri ilə birləşməsi, güman olunduğu kimi, daha sonra CO ayıracaq formamid törəməsi əmələ gətirmək üçün özündən asanlıqla fenol ayıra bilən yarımasetalın formalaşması ilə nəticələnir (Şəkil 4).



Şəkil 4. mpg-C₃N₄ üzərində CO₂ və benzolun fenola kondensləşməsinin mexanizmi

Karbohidrogenlərin oksidləşməsi. Katalitik oksidləşmə müxtəlif qiymətli kimyəvi maddələrin və əcazılıq məhsullarının istehsalı üçün mühüm üsuldur [48]. Ənənəvi oksidləşmə üsulları zəhərli və bahalı metal tərkibli katalizatorlardan [49, 50] istifadə edir və həm iqtisadi və ekoloji cəhətdən cəlbəedici deyil [51]. Son tədqiqatlar göstərdi ki, g-C₃N₄ metalların iştirakı olmadan alkanların, olefinlərin və spirtlərin oksidləşməsi üçün yeni nəsil katalitik sistemlərin inkişafı üçün ən perspektivli namizəddir. Gözləmək olar ki, yaxın gələcəkdə müxtəlif karbohidrogenlərin g-C₃N₄ üzərində oksidləşməsi praktikada geniş şəkildə tətbiq olunacaq. Alkanların oksigen tərkibli birləşmələrə çevrilməsi kimya sənayesində ən mühüm və əsas proseslərdən biridir [52]. Karbohidrogenlərin katalitik oksidləşməsi üçün sənaye prosesləri bir sıra əhəmiyyətli çatışmazlıqlarla xarakterizə olunur-aşağı seçicilik, katalizatorun az təkrar emal edilməsi, istifadə olunan metal katalizatorların zəhərli təsiri nəticəsində ətraf mühitə mənfi təsir müşahidə olunur [53, 54]. Buna misal olaraq tsikloheksanın müvafiq olaraq neylon-6 və neylon-66 istehsalında istifadə olunan kaprolaktam və adipin turşusunun sintezində ara məhsul olan tsikloheksanona sənaye əhəmiyyətli oksidləşməsinə göstərmək olar [55]. Sənayedə proses həlledici kimi-sirkə turşusu istifadə etməklə Co naphthonate katalizatoru üzərində aparılır.150⁰C temperaturda bu proses adətən 70-90% seçiciliklə 5% çevrilməyə nail olur. Y. Wang qrupu bildirir ki, B- və F-lə zəngin g-C₃N₄, təxminən 8% çevrilmə ilə >90% selektivliklə tsikloheksanın oksidləşməsinə təmin edir [56]. Toluol, etilbenzol və digər aromatik birləşmələrini g-



C_3N_4 -in iştirakı ilə oksidləşdirmək mümkündür, mpg- C_3N_4 ~99% seçiciliklə toluolu benzaldehidə oksidləşdirir [57]. Mühüm kimyəvi məhsul olan fenol [58, 59] sənayedə əsasən benzoldan üçmərhələli kumen prosesi ilə istehsal olunur ki, bu da böyük miqdarda tullantı əmələ gətirir [60]. g- C_3N_4 orta şəraitdə benzolun fenola qədər yüksək seçici oksidləşməsi üçün aktiv fotokatalizatorudur [61].

Olefinlərin oksidləşməsi. Olefinlərin oksidləşməsinin klassik üsulları ekoloji cəhətdən müəssəl deyil və çoxlu miqdarda arzuolunmaz əlavə məhsullar əmələ gətirir [62]. Xüsusilə tsikloheksenin oksidləşməsi üçün fermentlərdən katalizator kimi istifadə etməklə vəziyyəti dəyişməyə cəhdlər edilir. Onların iştirakı ilə tsikloheksenin oksidləşməsində bərabər miqdarda tsikloheksen oksidi və 2-tsikloheksen-1-ol alınır [63]. M. Antonietti və qrupu g- C_3N_4 -in alkenlərin seçici oksidləşməsi üçün effektiv katalizator olduğunu tapmışdır [64]. Tsikloheksenin molekulyar oksigenlə oksidləşməsində allil əvəzlənməsinə qarşı müstəsna yüksək seçicilik aşkar edilmişdir.

Spirtlərin oksidləşməsi. Spirtlərin aldehidlərə oksidləşməsi həm laboratoriya, həm də sənaye məqsədləri üçün mühüm reaksiyadır [65, 66]. Bu tip oksidləşmə prosesləri xromatlar və ya permanqanatlar kimi stoxiometrik miqdarda sərf edilən və keçid metalı katalizatorlarının istifadəsi ilə baş verir [67, 68]. Göstərilmişdir ki, mpg- C_3N_4 oksigenin fotokimyəvi aktivləşdirilməsində spirtlərin aldehidlərə/ketonlara oksidləşməsi üçün effektiv katalizator kimi çıxış edir. Benzil spirtinin benzaldehidə oksidləşməsi 3 saat ərzində və $100^{\circ}C$ -də görünən işıq şüalanması altında 99%-dən çox seçicilik və 57% çevrilmə ilə baş verir.

Fridel-Krafts reaksiyaları sənayedə 100 ildən artıqdır ki, geniş istifadə olunur. Alkilləşmə (asilləşmə) prosesi Lyuis turşularının iştirakı ilə aparılır və ətraf mühit üçün təhlükənin artması ilə xarakterizə olunur. M. Antonietti və s. göstərmişlər ki, prinsipə, eyni nəticəni bu reaksiyada nukleofili mpg- C_3N_4 üzərində almaq olar [69]. Katalizatorun səmərəliliyi həm səth sahəsindən, həm də başlanğıc monomerin optimal kondensasiya dərəcəsindən çox asılıdır. Nukleofillərin aktivləşdirilməsi prinsipi Fridel-Krafts reaksiyasında spirtlərə və karboksilik turşulara da şamil edilmişdir [70]. Metanolda reaksiya para-ksilen (80%) və toluol (20%) qarışığının çevrilməsi ilə başa çatır. Benzolun alkilləşməsi 20% çevrilmə və 100% seçiciliklə mezitilən istehsal edir. Etanol ilə reaksiya 24 saat ərzində 16% para-dietilbenzol, nisbətən yumşaq şəraitdə isə izopropanol ilə 13% kumen verir. Qarışqa turşusu ilə reaksiyada benzaldehid 100% məhsuldarlıqda və 100% selektivliklə sintez edilmişdir. Nisbətən aşağı temperaturda mpg- C_3N_4 -ün yüksək reaktivliyi, uzunmüddətli istifadə imkanı və onun iştirakı ilə proseslərin həyata keçirilməsi üçün "yaşıl" marşrut onu sənayedə praktiki tətbiq perspektivinə çox yaxın edir.

Hidrogenləşmə reaksiyalarında tətbiqi. Olefinlərin hidrogenləşdirilməsi sənayedə geniş istifadə olunan mühüm prosesdir. Bu gün bu tip reaksiyalar qiymətli metallardan (Pt, Pd) və keçid metallarından (Ni) istifadə etməklə həyata keçirilir. Misal üçün, stirol sintetik polimerlərin və plastiklərin istehsalında istifadə olunan qiymətli monomerdir. Stirol etilbenzolun dehidrogenləşməsi ilə əldə edilir, prosesdə əlavə məhsul kimi fenilasetilen əmələ gəlir. Fenilasetilen stirol polimerləşmə katalizatorunun fəaliyyətini pisləşdirir və əldə edilən polistirolun keyfiyyətinə mənfi təsir göstərir. Bu səbəbdən fenilasetilen katalizatorlardan - platin qrupu metallarından (Pt, Rh, Ru, Pd) və daşıyıcılarda fiksasiya olunmuş keçid metallarından (Cu, Co, Ni) [71-72] istifadə etməklə stirola və ya etilbenzola hidrogenləşdirilməlidir. g- C_3N_4 asetilen karbohidrogenlərindəki üçlü bağların qismən hidrogenləşməsi üçün bərk katalizator kimi və xüsusən də metallar və onların oksidləri olmadıqda fenilasetilenin selektiv hidrogenləşməsi üçün uğurla istifadə edilə bilər [73-75]. Proses $50-250^{\circ}C$ temperatur diapazonunda və atmosfer təzyiqində əlavə məhsullar olmadan yüksək konversiya (təxminən 80%) və əla seçiciliklə (97%-dən yuxarı) ilə həyata keçirilir.

YEKUN NƏTİCƏ

Son illərdə polimer karbon nitridlərinin sintezinin nəzəriyyəsi və praktikasında mühüm irəliləyiş əldə edilmişdir. Karbon və azot əsasında bir sıra əvvəllər naməlum üçölçülü və qrafitvari laylı strukturların mövcud olması ehtimalı təsdiq edilmişdir. Ədəbiyyatda almazla müqayisə edilə bilən

sərtliyə malik olan sp^3 -hibridləşdirilmiş karbon atomları (β - C_3N_4) ilə qısa kovalent bağlarla karbon nitridin uğurlu sintezinə dair tədqiqatların görünməsinə baxmayaraq, bu problem hələ də öz həllini tapmayıb və aktual olaraq qalır. İkiölçülü struktura malik olan ən stabil qrafit kimi karbon nitrid üzvi yarımkeçiricidir və bu material elektronika, optika, foto, elektro- və kimyəvi katalizdə istifadə perspektivləri ilə əlaqədar böyük praktiki maraq doğurur. Qeyri-toksikdir, karbon və azot arasında güclü kovalent əlaqə olduğuna görə, turşu və qələvi mühitlərdə sabitdir və $550^{\circ}C$ -yə qədər temperatura davamlıdır, bu da belə yarımkeçirici materialların istifadəsinə geniş imkan yaradır. g - C_3N_4 asanlıqla modifikasiya edilə bilər, bu da onun morfolojiyasını və yarımkeçirici xüsusiyyətlərini əhəmiyyətli dərəcədə dəyişdirməyə imkan verir. Bu baxımdan, g - C_3N_4 günəş enerjisinin çevrilməsi sistemlərində istifadə üçün perspektivli namizəd hesab olunur. Brensted və Lyuis əsaslarının funksiyalarına malik olan g - C_3N_4 elektron mərkəzlərlə zəngindir və asanlıqla hydrogen rabitəsi əmələ gətirir, bir çox praktiki vacib proseslər üçün ekoloji cəhətdən təmiz multifunksional metalsız katalizator kimi istifadə edilə bilər. g - C_3N_4 -ün ikiölçülü qrafenəbənzər təbəqələrə ayrılması onun katalitik xassələrini yaxşılaşdırmaq üçün perspektivli bir imkandır. g - C_3N_4 üçün xarakterik olan çoxfunksiyalı katalitik xassə bir çox reaksiyalarda biomimetik görünür; onları həyata keçirərkən canlıların fəaliyyət prinsiplərindən istifadə edilir. Bu günə qədər ədəbiyyatda biomimetik, fermentə bənzər sxemlərə uyğun olaraq gedən g - C_3N_4 ilə əlaqəli proseslərin bir bir neçə nümunələri mövcuddur. Bu aktual istiqamətdə aparılan tədqiqatlar təbiətdə reallaşdığı formada həqiqətən metalsız katalizdən danışmağa imkan verəcəkdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Geim, A. K., Novoselov, K. S. The rise of graphene // *Nature Materials* – 2007, (6), – p.183-191.
2. Thomas, A., Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts / Arne Thomas, Anna Fischer, Frederic Goettmann [et al.] // *Journal of Materials Chemistry* – 2008. July; (18), – p.4893–4908.
3. Gong, Y. T. Graphitic carbon nitride polymers: Promising catalysts or catalyst supports for heterogeneous oxidation and hydrogenation / Yutong Gong, Mingming Li, Haoran Li, [et al.] // *Green Chemistry*. – 2015, (17), – p.715–736.
4. Wang, X. C., Blechert S., Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis // *American Chemical Society Catalysis* – 2012, (2), – p.1596–1606.
5. Chen, J. Ferrites boosting photocatalytic hydrogen evolution over graphitic carbon nitride: a case study of $(Co,Ni)Fe_2O_4$ modification / Jie Chen, Daming Zhao, Zhidan Diao [et al.] // *Science Bulletin*, – 2016. February; (61), – p.292-301.
6. Qinghua, L. Reduced-sized monolayer carbon nitride nanosheets for highly improved photoresponse for cell imaging and photocatalysis / Qinghua Liang, Zhi Li, Yu Bai [et al.] // *Science China Materials* – 2017, (60), – p.109-118.
7. Liebig, J. Ueber einige stickstoff verbindungen // *Annalen der Pharmacie*, – 1834, (10), – p.1-47.
8. Teter, D. M., Hemley, R. J. Low-Compressibility Carbon Nitrides // *Science*. – 1996; (271), – p.53-55.
9. Zhang, Z. H. High-Pressure Bulk Synthesis of Crystalline $C_6N_9H_3$, HCl : A Novel C_3N_4 Graphitic Derivative / Zhihong Zhang, Kurt Leinenweber, Matt Bauer [et al.] // *Journal of American Chemical Society* – 2001. February, (123), – p.7788-7796.
10. Groenewolt, M., Antonietti, M. Synthesis of g - C_3N_4 Nanoparticles in Mesoporous Silica Host Matrices // *Advanced Materials* – 2005, (17), – p.1789-1792.
11. Alexandrescu, R. Preparation of carbon nitride fine powder by laser induced gas-phase reactions / Alexandrescu R., Huisken F., Pugna G. [et al.] // *Applied Physics A*, 1997, (65), – p.207-213.



12. Ma, H. A. High-pressure pyrolysis study of $C_3N_6H_6$: a route to preparing bulk C_3N_4 / Huanqing Ma, Pinwen Zhu, Wan-Liang Guo [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter – 2002, (14), – p.11269-11273.
13. Demazeau, G. Solvothermal processes: a route to the stabilization of new materials // Journal of Materials Chemistry – 1999, (9), – p.15-18
14. Demazeau, G. Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials // Journal of Materials Chemistry – 2008, (43), – p.2104-2114.
15. Montigaud, H. C_3N_4 : Dream or reality? Solvothermal synthesis as macroscopic samples of the C_3N_4 graphitic form / Herve Montigaud, Bernard Tanguy, Gerard Demazeau [et al.] // Journal of Materials Science – 2000, (35), – p.2547-2552.
16. Goglio, G. Solvothermal Processes for Nitride Synthesis: Examples of Li_3GaN_2 and Graphitic C_3N_4 Elaboration / Graziella Goglio, Annaig Denis, Etienne Gaudin [et al.] // Sect. B-A – 2008. February; (63) b, – p.730-738.
17. Cao, Y. G. A new method for synthesis of amorphous carbon nitride powders / Cao Yang, X.L. Chen, Y.C. Lan [et al.] // Applied Physics A Materials Science & Processing, 2000, (71), – p.465-467.
18. Zhu, J. Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis / Junjiang Zhu, Ping Xiao, Hailong Li [et al.] // Applied Materials & Interfaces – 2014, (6), – p.16449-16465.
19. Dong, G. A fantastic graphitic carbon nitride (g- C_3N_4) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties / Guoping Dong, Yuanhao Zhang, Qiwen Pan [et al.] // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews – 2014, (20), – p.33-50.
20. Yan, S. C., Li, Z. S., Zou, Z. G. Photodegradation Performance of g- C_3N_4 Fabricated by Directly Heating Melamine // Langmuir, 2009, (25), – p.10397-10401
21. Wang, Y., Wang, X., Antonietti, M. Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry// Angewandte Chemie International Edition, – 2012, (51), – p.68-89
22. Maya, L., Cole, D. R., Hagaman, E. W. Carbon-Nitrogen Pyrolyzates: Attempted Preparation of Carbon Nitride // Communications of the American Ceramic Society, – 1991, (74), – p.1686-1688.
23. Liang, C., Li, Z., Dai, S. Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification // Angewandte Chemie International Edition, – 2008, (47), – p.3696-3717.
24. Knox, J. H., Kaur, B., Millward, G. R. Structure and Performance of Porous Graphitic Carbon In Liquid Chromatography // Journal of Chromatography, – 1986, (352), – p.3-25
25. Lee, E.Z. Cubic Mesoporous Graphitic Carbon (IV) Nitride: An All-in-One Chemosensor for Selective Optical Sensing of Metal Ions / Eun Zoo Lee, Young-Si Jun, Won Hi Hong [et al.] // Angewandte Chemie International Edition, – 2010, 49, – p.9706-9710
26. Kwon, K. Ordered Mesoporous Carbon Nitrides with Graphitic Frameworks as Metal-Free, Highly Durable, Methanol-Tolerant Oxygen Reduction Catalysts in an Acidic Medium / Kyungjung Kwon, Young Jin Sa, Jae Yeong Cheon [et al.] // Langmuir, – 2012, 28, – p.991-996.
27. Jun, Y. S. Mesoporous, 2D Hexagonal Carbon Nitride and Titanium Nitride/Carbon Composites / Young-Si Jun, Won Hi Hong, Markus Antonietti [et al.] // Advanced Materials, – 2009, 21, – p.4270-4274.
28. Shi, Y., Wan, Y., Zhao, D. Ordered mesoporous non-oxide materials // Chemical Society Reviews., – 2011, (40), – p.3854-3878.
29. Zheng, Y. Helical Graphitic Carbon Nitrides with Photocatalytic and Optical Activities / Yun Zheng, Lihua Lin, Xiangju Ye [et al.] // Angewandte Chemie International Edition, – 2014, 53, – p.11926.



30. Komatsu, T., Nakamura, T. Polycondensation/pyrolysis of tris-s-triazine derivatives leading to graphite-like carbon nitrides // *Journal of Materials Chemistry*, – 2001, (11), – p.474-478.
31. Wang, J. J., Gillan, E. G. Low-Temperature Deposition of Carbon Nitride Films from a Molecular Azide, $(C_3N_3)(N_3)_3$ // *Thin Solid Films*, – 2002, (422), – p.62-68.
32. Gillan, E. G. Synthesis of Nitrogen-Rich Carbon Nitride Networks from an Energetic Molecular Azide Precursor // *Chemistry of Materials*, – 2000, (12), – p.3906-3912.
33. Wang, J. J., Miller, D. R., Gillan, E. G. Photoluminescent carbon nitride films grown by vapor transport of carbon nitride powders // *Chemical Communication*, – 2002, – p.2258-2259.
34. Korsunskii, B. L., Pepekin, V. I. On the way to carbon nitride // *Russian. Chemical. Reviews*, – 1997, (66), – p.901-911.
35. Zhang, M., Nakayama, Y., Harada, S. Photoluminescence of hydrogenated amorphous carbon nitride films after ultraviolet light irradiation and thermal annealing // *Journal of Applied Physics*, – 1999, (86), – p.4971-4977.
36. Yuan, Y. High-yield Synthesis and Optical Properties of g- C_3N_4 / Yanwen Yuan, Lulu Zhang, Jun Xing [et al.] // *Nanoscale*, – 2015, 7, – p.12343-12350.
37. Zhang, Y. J., Antonietti, M. Photocurrent Generation by Polymeric Carbon Nitride Solids: An Initial Step towards a Novel Photovoltaic System // *Chemistry an Asian Journal*, – 2010, (5), – p.1307-1311.
38. Hellman, A. Predicting Catalysis: Understanding Ammonia Synthesis from First-Principles Calculations / A. Hellman, E. J. Baerends, M. Biczysko [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*, – 2006, 110, – p.17719-17735.
39. Kohl, S. W. Consecutive Thermal H_2 and Light-Induced O_2 Evolution from Water Promoted by a Metal Complex / Stephan W. Kohl, Lev Weiner, Leonid Schwartsburd [et al.] // *Science*, – 2009, 324, – p.74-77
40. Mc Evoy, J., Brudvig, G. W. Water-Splitting Chemistry of Photosystem II // *Chemical Reviews*, – 2006, (106), – p.4455-4483.
41. Kudo, A., Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting // *Chemical Society Reviews*, – 2009, (38), – p.253-278.
42. Osterloh, F. E. Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water // *Chemistry of Materials*, – 2008, (20), – p.35-54.
43. Maeda, K. Photocatalytic Activities of Graphitic Carbon Nitride Powder for Water Reduction and Oxidation under Visible Light / Kazuhiko Maeda, Xincheng Wang, Yasushi Nishihara [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*, – 2009, 113, – p.4940-4947.
44. Wang, X. C. Polymer Semiconductors for Artificial Photosynthesis: Hydrogen Evolution by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride with Visible Light / Xincheng Wang, Kazuhiko Maeda, Xiufang Chen [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*, – 2009, 131, – p.1680-1685.
45. Low, J. Carbon-based two-dimensional layered materials for photocatalytic CO_2 reduction to solar fuels / Jingxiang Low, Bei Cheng, Jiaguo Yu [et al.] // *Energy Storage Materials*, – 2016, 3, – p.24-35.
46. Zhang, J. H. Sulfur-mediated synthesis of carbon nitride: Band-gap engineering and improved functions for photocatalysis / Jinshui Zhang, Jianhua Sun, Kazuhiko Maeda [et al.] // *Energy & Environmental Science*, – 2011, 4, – p.675-678.
47. Su, Q. Urea-derived graphitic carbon nitride as an efficient heterogeneous catalyst for CO_2 conversion into cyclic carbonates / Qian Su, Jian Sun, Jinqian Wang [et al.] // *Catalysis Science & Technology*, – 2014, 4, – p.1556-1562.
48. Goettmann, F., Thomas, A., Antonietti, M. Metal-Free Activation of CO_2 by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride // *Angewandte Chemie International Edition*, – 2007, (46), – p.2717-2720.



49. Que, L., Tolman, W. B. Biologically inspired oxidation catalysis // *Nature*, – 2008, (455), – p.333-340.
50. Punniyamurthy, T., Velusamy, S., Iqbal, J. Recent Advances in Transition Metal Catalyzed Oxidation of Organic Substrates with Molecular Oxygen // *Chemical Reviews*, – 2005, (105), – p.2329-2363.
51. Corma, A., Garcia, H. Lewis Acids as Catalysts in Oxidation Reactions: From Homogeneous to Heterogeneous Systems // *Chemical Reviews*, – 2002, (102), – p.3837-3892.
52. Hermans, I. Selective Oxidation Catalysis: Opportunities and Challenges / Ive Hermans, Eyal S. Spier, Ulrich Neuenschwander [et al.] // *Topics in Catalysis*, – 2009, 52, – p.1162-1174.
53. De Vos, D. E. Ordered Mesoporous and Microporous Molecular Sieves Functionalized with Transition Metal Complexes as Catalysts for Selective Organic Transformations / Dirk E. De Vos, Mieke Dams, Bert F. Sels [et al.] // *Chemical Reviews*, – 2002, 102, – p.3615-3640.
54. Hermans, I., Jacobs, P. A., Peeters, J. To the Core of Autocatalysis in Cyclohexane Autoxidation // *Chemistry – A European Journal*, – 2006, (12), – p.4229-4240.
55. Li, F. Mono- and binuclear complexes of iron(II) and iron(III) with an N_4O ligand: synthesis, structures and catalytic properties in alkane oxidation / Fei Li, Mei Wang, Chengbing Ma [et al.] // *Dalton Transactions*, – 2006, – p.2427-2434.
56. Schuchardt, U. Cyclohexane oxidation continues to be a challenge / Ulf Schuchardt, Dilson Cardoso, Ricardo Sercheli [et al.] // *Applied Catalysis A: General*, – 2001, 211, – p.1-17.
57. Silva, T. F. S. Cu^{II} complexes bearing the 2,2,2-tris(1-pyrazolyl)ethanol or 2,2,2-tris(1-pyrazolyl)ethyl methanesulfonate scorpionates. X-Ray structural characterization and application in the mild catalytic peroxidative oxidation of cyclohexane / Telma F. S. Silva, Gopal S. Mishra, M. Fátima Guedes da Silva // *Dalton Transactions*, – 2009, – p.9207-9215
58. Li, X.-H., Wang, X. and Antonietti, M. Solvent-Free and Metal-Free Oxidation of Toluene Using O_2 and $g-C_3N_4$ with Nanopores: Nanostructure Boosts the Catalytic Selectivity // *ACS Catalysis*, – 2012, (2), – p.2082-2086.
59. He, C. Comprehensive investigation of Pd/ZSM-5/MCM-48 composite catalysts with enhanced activity and stability for benzene oxidation / Chi He, Jinjun Li, Peng Li [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*, – 2010, 96, – p.466-475.
60. Liu, H. Selective Phenol Hydrogenation to Cyclohexanone Over a Dual Supported Pd–Lewis Acid Catalyst / Huizhen Liu, Tao Jiang, Buxing Han [et al.] // *Science*, – 2009, 326, – p.1250-1252.
61. Smeureanu, G. Enhanced Catalytic Activity and Unexpected Products from the Oxidation of Cyclohexene by Organic Nanoparticles of 5,10,15,20-Tetrakis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)porphyrinatoiron(III) in Water by Using O_2 / Gabriela Smeureanu, Amit Aggarwal, Clifford E. Sol [et al.] // *Chemistry – A European Journal*, – 2009, 15, – p.12133-12140.
62. Chen, F. Fe- $g-C_3N_4$ -Catalyzed Oxidation of Benzene to Phenol Using Hydrogen Peroxide and Visible Light / Xiufang Chen, Jinshui Zhang, Xianzhi Fu [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*, – 2009, 131, – p.11658-11659.
63. Hughes, M. D. Tunable gold catalysts for selective hydrocarbon oxidation under mild conditions / Mathew D. Hughes, Yi-Jun Xu, Patrick Jenkins [et al.] // *Nature*, – 2005, 437, – p.1132-1135.
64. White, R. E., Groves, J. T., McClusky, G. A. Electronic and steric factors in regioselective hydroxylation catalyzed by purified cytochrome P-450 // *Acta Biologica et Medica Germanica*, – 1979, (38), – p.475-482.
65. Wang, Y., Wang, X. and Antonietti, M. Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry // *Angewandte Chemie International Edition*, – 2012, (51), – p.68-89.
66. Ferri, D., Baiker, A. Advances in Infrared Spectroscopy of Catalytic Solid–Liquid Interfaces: The Case of Selective Alcohol Oxidation // *Topics in Catalysis*, – 2009, (52), – p.1323-1333.



67. Enache, D. I. Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/ TiO₂ Catalysts / Dan I. Enache, Jennifer K. Edwards, Philip Landon [et al.] // *Science*, – 2006, 311, – p.362-365.
68. Sheldon, R. A. Green, Catalytic Oxidations of Alcohols / Roger A. Sheldon, Isabel W. C. E. Arends, Gerd-Jan Ten Brink [et al.] // *Accounts Of Chemical Research*, – 2002, 35, – p.774-781.
69. Corma, A., Garcia, H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions // *Chemical Society Reviews*, – 2008, (37), – p.2096-2126.
70. Yang, Q. Metal-free mesoporous carbon nitride catalyze the Friedel–Crafts reaction by activation of benzene / Qiong Yang, Wenyao Wang, Yanxi Zhao [et al.] // *RSC Advances*, – 2015, 5, – p.54978-54984.
71. Fischer, A. “Reactive Hard Templating” From Carbon Nitrides to Metal Nitrides: / Grades doctor “rerum naturalium” in der Wissenschaftsdisziplin Kolloidchemie / – Potsdam, 2008. – 127 p.
72. Lindlar, H., Dubuis, R. Palladium Catalyst for Partial Reduction of Acetylenes // *Organic Syntheses, Collected*, – 1973, (5), – p.880-883.
73. Yiqun K., Selective hydrogenation method for phenylacetylene in the presence of cracking c8 fraction Patent US 2014/0114102 A1 . 2014 / H. Pang
74. Erokhin, A.V. Phenylacetylene hydrogenation on Fe@C and Ni@C core-shell nanoparticles: About intrinsic activity of graphene-like carbon layer in H₂ activation / A.V. Erokhin, E.S. Lokteva, A.Ye. Yermakov [et al.] // *Carbon*, – 2014, 74, – p.291-301
75. Əhmədov, Vs. M. Fenilasetilenin stirola selektiv hidrogenləşmə üsulu, İxtira İ2016 0115 Azərbaycan Respublikası / V. M. Əhmədov, İ. D. Əhmədov, N. E. Melnikova, H. Q. Nurullayev
76. Akhmedov, V.M., Ahmadov, I.D., Nurullayev, H.G., Ahmadov, Vs.M., Tagiyev, D.B. New metal-free catalysts for the hydrogenation of multiple bonds based on graphitic carbon nitrides // 13th European Congress on Catalysis (EUROPACAT 2017), Florence, Italy – 2017
77. Ahmadov, Vs.M. Kinetics of phenylacetylene selective hydrogenation to styrene over metal-free polymeric carbon nitrides / Vusal Ahmadov, Vagif Akhmedov, Aliyev Aghadadash [et al.] // *Applied Catalysis A, General*, – 2018, 565, – p.13-19.

NON-METALLIC HETEROGENEOUS CATALYSTS BASED ON POLYMER CARBON NITRIDE

V.M. Ahmadov

Graphite-type carbon nitride (g-C₃N₄), which has various and extremely valuable properties, is of great interest because it is a promising material for use in modern technologies. This brief review is devoted to the synthesis and study of non-metallic heterogeneous catalysts based on polymer carbon nitride. The most suitable method for the synthesis of g-C₃N₄ is the thermal condensation of nitrogen-rich compounds (cyanamide, disianamide, urea, melamine, etc.) at atmospheric pressure. g-C₃N₄ is resistant to temperatures from 550 to 600°C, insoluble in most organic solvents, and is a semiconductor with a fairly small band gap. This material is of great practical interest due to its prospects for use in electronics, optics, photography, electro- and chemical catalysis. The catalytic activity of g-C₃N₄ is mainly determined by its structural properties. In order to obtain important catalytic properties in the synthesized carbon nitrides, in recent years new methods have been proposed for their synthesis using various templates and modifiers, which allow to obtain a unique nanostructured and highly porous g-C₃N₄. In carbon nanomaterials where atoms are in the sp² hybridization state, two types of active centers are formed that differ in the adsorption resistance of the reagents: weak active chemical sorption centers on the main planes and strong centers on the edges of



the main planes on which the adsorbed molecules are transformed. These properties allow the use of $g-C_3N_4$ as an effective catalyst without the participation of metals in the practically important processes such as photolysis of water, condensation of the molecule CO_2 and benzene to phenol, oxidation of hydrocarbons and selective hydrogenation of alkynes. Research in this area will allow the formation of truly metal-free catalysts in the form in which they occur in nature.

Keywords: *Carbon nitride, catalysis, non-metallic heterogeneous catalysts, photolysis of water, condensation of CO_2 and benzene molecules, oxidation of hydrocarbons, selective hydrogenation of alkynes*

НЕМТАЛЛИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА

В.М. Ахмедов

Большой интерес представляет графитоподобный нитрид углерода ($g-C_3N_4$), обладающий разнообразными и чрезвычайно ценными свойствами, поскольку он является перспективным материалом для использования в современных технологиях. Настоящий краткий обзор посвящен синтезу и исследованию гетерогенных катализаторов не содержащих металлов на основе полимерного нитрида углерода. Наиболее подходящим методом синтеза $g-C_3N_4$ является термическая конденсация азотсодержащих соединений (цианамид, дицианамид, мочевины, меламин и др.) при атмосферном давлении. $g-C_3N_4$ устойчив к температурам от 550 до 600 °C, нерастворим в большинстве органических растворителей, является полупроводником с достаточно малой шириной запрещенной зоны. Этот материал представляет большой практический интерес в связи с перспективами его использования в электронике, оптике, фотографии, электро- и химическом катализе. Каталитическая активность $g-C_3N_4$ в основном определяется его структурными свойствами. Для получения важных каталитических свойств у синтезированных нитридов углерода в последние годы были предложены новые методы их синтеза с использованием различных темплатов и модификаторов, позволяющие получить уникальное наноструктурированное и высокопористое вещество $g-C_3N_4$. В углеродных наноматериалах, где атомы находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, образуются два типа активных центров, различающихся по адсорбционной стойкости реагентов: слабоактивные химические сорбционные центры на основных плоскостях и сильные центры на краях основных плоскостей, на которых адсорбированные молекулы трансформируются. Эти свойства позволяют использовать $g-C_3N_4$ в качестве эффективного катализатора без участия металлов в практически важных процессах фотолиза воды, конденсации молекул CO_2 и бензола в фенол, окисления углеводородов, селективного гидрирования алкинов и др. Исследования в этой области позволят создавать действительно безметалловые катализаторы в том виде, в каком они встречаются в природе.

Ключевые слова: *Нитрид углерода, катализ, неметаллические гетерогенные катализаторы, фотолиз воды, конденсация молекул CO_2 и бензола, окисление углеводородов, селективное гидрирование алкинов*