



УДК 543.544

## Получение и исследование каталитической активности шунгита, модифицированного наночастицами меди

Ярцев С.Д.<sup>1</sup>, Милюшкин А.Л.<sup>1</sup>, Хесина З.Б.<sup>1</sup>, Ревина А.А.<sup>1</sup>,  
Суворова О.В.<sup>1</sup>, Рёсснер Ф.<sup>2</sup>, Петухова Г.А.<sup>1</sup>, Буряк А.К.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва  
<sup>2</sup>Университет им. Карла фон Осецкого, Ольденбург, Германия

Поступила в редакцию 31.01.2017 г.

Разработан материал на основе природного минерала шунгита с нанесенными на его поверхность наночастицами меди. Рассмотрены закономерности адсорбции наночастиц из обратно-мицеллярных растворов шунгитом. Каталитические свойства полученного материала изучены на примере реакции карбонильных соединений с первичными аминами. Проведено сравнение шунгита, модифицированного наночастицами меди, с шунгитом, импрегнированным медью.

**Ключевые слова:** шунгит, наночастицы меди, катализ.

## Synthesis and study of catalytical activity of shungite modified with copper nanoparticles

Iartsev S.D.<sup>1</sup>, Milyushkin A.L.<sup>1</sup>, Khesina Z.B.<sup>1</sup>, Revina A.A.<sup>1</sup>,  
Souvorova O.V.<sup>1</sup>, Roessner F.<sup>2</sup>, Petukhova G.A.<sup>1</sup>, Buryak A.K.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow  
<sup>2</sup>Carl v. Ossietzky University, Oldenburg, Germany

Carrying out a large number of processes in organic synthesis requires the use of expensive catalysts based on palladium, gold, silver and other metal nanoparticles. Numerous studies have focused on a search of systems that have a similar catalytic action, but lower cost. The development of catalysts based on various carbon sorbents modified with copper nanoparticles seems to be promising. Natural mineral shungite is a cheap and readily available raw carbon material, which occurs only in Russia. This article focuses on the use of shungite as a carrier for a catalyst based on copper nanoparticles.

A known method for the synthesis of nanoparticles in reverse micellar solutions was applied to the synthesis of copper nanoparticles. A model catalyst, obtained by adsorption of nanoparticles from solutions on shungite material, was studied in this work. The catalyst was characterized by electron microprobe analysis and UV-visible spectroscopy. The activity of the catalyst obtained was evaluated by the model reaction of primary amines with carbonyl compounds.

**Keywords:** shungite, copper nanoparticles, catalysis.

### Введение

Шунгит – природный минерал, добываемый в Карелии и содержащий в своём составе от 0.1 до 98% масс. углерода, до 70% масс. силикатов, а также разные количества соединений железа, алюминия, магния, марганца и серы.

Благодаря своим свойствам, экологической безопасности и огромным запасам месторождений, шунгит находит широкое применение в различных областях промышленности. Особое место занимают исследования, посвященные каталитическим свойствам шунгита и материалов на его основе [1, 2]. Наночастицы металлов широко используются для катализа в сочетании с углеродными материалами. Ввиду востребованности и дороговизны производства катализаторов на основе палладия и других благородных металлов, представляет интерес разработка новых систем, с использованием медных наночастиц, не уступающих в каталитической активности, но в то же время не требующих использования драгоценных металлов. В литературе описано большое число различных процессов, катализируемых медными наночастицами: синтез триазолов [3-6], арилирование фенолов (реакция Ульмана) [7, 8], аза-реакция Михаэля [9], синтез енаминов [10], окисление спиртов [11] и другие. Для изготовления подобных катализаторов используются различные углеродные носители. Целью настоящей работы является оценка возможностей применения шунгита как основы для катализаторов. В настоящем исследовании разработан материал на основе шунгита с нанесенными на его поверхность наночастицами меди и изучены его каталитические свойства на примере взаимодействия аминов с карбонильными соединениями.

## Эксперимент

Приборы и материалы. В работе использовались коммерчески доступные реактивы фирм Sigma и Merck, без последующей очистки. Для синтеза наночастиц использовали изооктан, натриевую соль бис-(2-этилгексил) сульфосукцината (АОТ), кверцетин (3,5,7,3',4'-пентагидроксифлавонон), сульфат меди, водный раствор аммиака. Для оценки каталитической активности исследуемых материалов применяли метанол, бутанон, ацетилацетон, анилин, сорбент МСМ-41. В работе использовали шунгит Зажогинского месторождения, подробно изученный в работе [12]. Для измельчения образцов шунгита использовали шаровую мельницу, для получения мезоханоактивированного шунгита использовали планетарную мельницу. Рентгеноспектральный микроанализ выполняли на микроанализаторе Camebax (Cameca, Франция). Изображения исследуемых материалов получали с помощью растровой приставки к микроанализатору Camebax (Cameca, Франция). Спектры оптического поглощения регистрировали с использованием спектрофотометра Hitachi U3900, в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 1 мм. Хроматографическое разделение выполняли на газовом хроматографе HP 5890, с колонкой HP-1701.

Синтез наночастиц Cu. Восстановление ионов  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^0$  в обратно мицеллярной системе выполняли по методике, описанной в [13]. К мицеллярному раствору (система 55 мкМ кверцетин – 0.15 М АОТ – изооктан) добавляли водный раствор  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$  (получаемый добавлением соответствующего количества аммиака к водному раствору сульфата меди). Концентрация соли Cu в мицеллярном растворе составляла 4.1 мМ, степень гидратации  $w=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$  составляла 5. Для контроля протекания процесса синтеза наночастиц меди проводили спектрофотометрический анализ, наблюдали появление характерной полосы поглощения в области 542-545 нм.

Приготовление катализатора. К раствору наночастиц Cu добавляли измельченный шунгит, интенсивно перемешивали, выдерживали в течение 30 минут, после чего раствор фильтровали, остаток высушивали и использовали в последующих экспериментах.

**Импregnирование МСМ-41 медью.** К 1 г МСМ-41 по каплям добавляли 1 см<sup>3</sup> 0.1 мМ раствора нитрата меди. Полученный материал прокаливали в муфельной печи при 160°C, после чего нагревали над потоком водорода и сразу использовали.

**Синтез енаминона.** В пробирку на 10 см<sup>3</sup> с заворачивающейся крышкой помещали смесь ацетилацетона (1 ммоль), анилина (2 ммоль) и метанол (4 см<sup>3</sup>). К реакционной смеси добавляли шунгит, модифицированный наночастицами меди. Смесь выдерживали при 50°C при постоянном перемешивании. Ход реакции контролировали методом газовой хроматографии. Для контроля хода реакции пробы из реакционной смеси отбирали, фильтровали и вводили в газовый хроматограф.

## Обсуждение результатов

Для модифицирования шунгита наночастицами меди 1 г измельченного шунгита выдерживали в 10 см<sup>3</sup> синтезированного раствора, содержащего наночастицы меди. Для контроля протекания процесса адсорбции наночастиц меди на поверхности шунгита проводили спектрофотометрический анализ надосадочной жидкости (рис. 1). По уменьшению интенсивности полосы поглощения в области 542-545 нм делали вывод о протекании процесса адсорбции. Установили, что адсорбция проходит практически полностью в течение 30 минут.

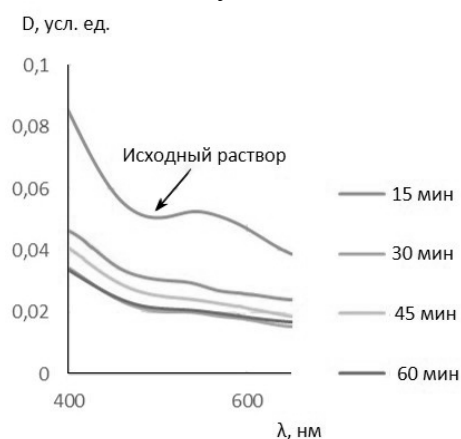


Рис. 1. Спектры оптического поглощения растворов наночастиц меди, находящихся в контакте с шунгитом в течение 15, 30, 45 и 60 минут, а также исходного раствора наночастиц меди.

Также исследовали, как размер частиц шунгита влияет на эффективность адсорбции. Опробовали шунгит с размером частиц 75-150 мкм, 150-180 мкм, 180-250 мкм и 250-500 мкм (размер определялся просеиванием через соответствующие сита). Показали, что для частиц меньшего размера адсорбция протекает с большей скоростью, однако если адсорбция проходит в течение 1 дня, то разница в эффективности адсорбции оказывается не принципиальной (рис. 2). После прохождения адсорбции в течение 1 дня модифицированный шунгит высушивали на воздухе.

Для подтверждения присутствия меди в модифицированных образцах шунгита был проведен рентгено-спектральный микроанализ (РСМА). Согласно его результатам (рис. 3), содержание меди в полученном материале составляет 7.5% (масс.). В немодифицированном шунгите содержание меди составляло менее 0.5%. Исходя из полученных данных, можно заключить, что предложенный способ обработки шунгита может быть использован для модифицирования шунгита наночастицами меди.

С помощью растрового электронного микроскопа получены изображения шунгита, модифицированного наночастицами меди (рис. 4).

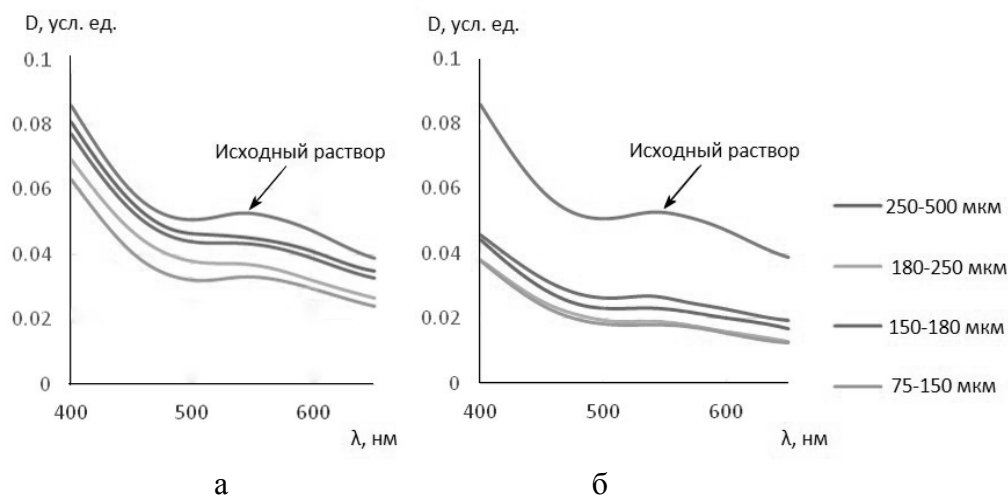


Рис. 2. Спектры оптического поглощения растворов наночастиц меди, находящихся в контакте с шунгитом с частицами разного размера (75-150, 150-180, 180-250, 250-500 мкм), а также спектр исходного раствора наночастиц меди.

Время проведения адсорбции – 30 минут (а) и 1 сутки (б).

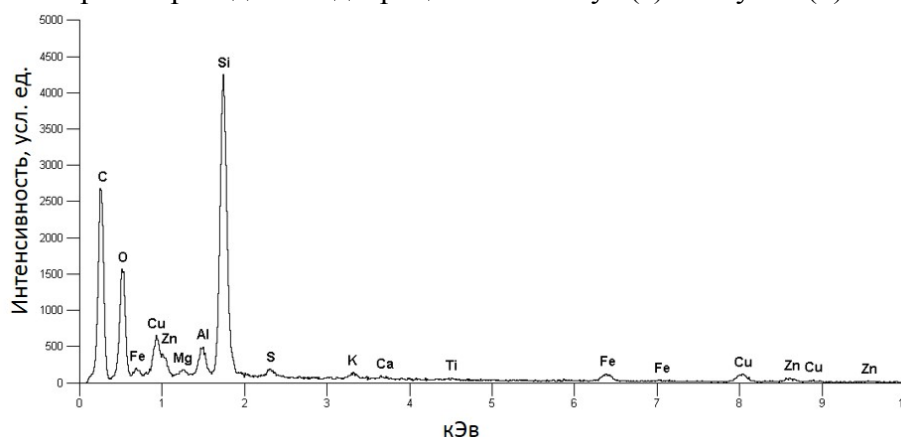


Рис. 3. Результат рентгено-спектрального микроанализа шунгита, модифицированного наночастицами меди.

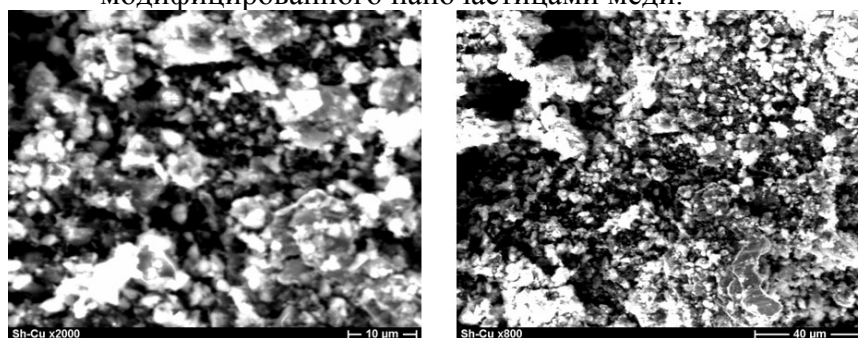


Рис. 4. Изображения шунгита, модифицированного наночастицами меди, полученные с помощью растрового электронного микроскопа.

Увеличение в 2000 раз (слева) и в 800 раз (справа).

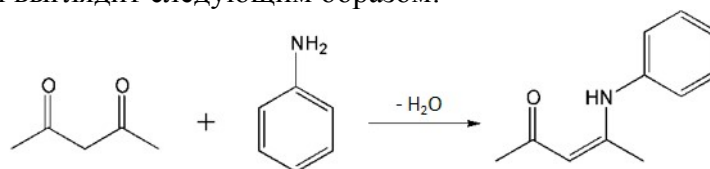
В качестве исследуемой реакции для проверки каталитической активности полученного шунгита, модифицированного наночастицами меди, было выбрано взаимодействие карбонильных соединений с первичными аминами. Для оценки ско-

рости реакции в различных условиях проводили кинетические исследования, выход продукта реакции находили как отношение площади пика продукта к площади пика карбонильного соединения, находящегося в недостатке. Результаты обобщены в табл. 1. Показано, что в случае взаимодействия бутанона и анилина предпочтительным является использование метанола в качестве растворителя, повышение температуры приводит к повышению выхода продукта. Использование бензойной кислоты не позволяет повысить выход реакции, равно как и применение сорбента МСМ-41 и шунгита (а в случае, если эти материалы импрегнированы медью, реакция протекает значимо медленнее). Наибольший выход (31.4%) удается достичь, проводя реакцию в среде метанола, при 50°C, без добавления кислоты или сорбента. Таким образом, использование шунгита, модифицированного наночасицами меди, не позволяет увеличить выход реакции бутанона с анилином.

Таблица 1. Выходы реакции бутанона с анилином при различных температурах, используемых растворителях и катализаторах

Температура, °С	Растворитель	Катализатор	Выход, 24ч, %
25	-	-	15.6
25	-	Бензойная кислота	17.8
25	-	МСМ-41	15.2
25	-	МСМ-41, импрегнированный Cu	14.7
25	MeOH	-	24.8
25	MeOH	Бензойная кислота	26.2
50	MeOH	-	31.4
50	MeOH	Шунгит	27.7
50	MeOH	Шунгит, импрегнированный Cu	22.0

Далее исследовали взаимодействие анилина с дикарбонильным соединением, ацетилацетоном. Эта реакция катализируется кислотами, однако в литературе описан синтез енаминов в присутствии наночастиц меди, без добавления кислоты [14]. Схема реакции выглядит следующим образом:



Из-за наличия двух карбонильных групп в молекуле ацетилацетона реакция идет лучше, чем в случае с бутаноном, и приводит к образованию не имина, а енамина, вследствие большей устойчивости структуры с 1,3-сопряжением. В работе сравнивались различные условия проведения реакции: растворитель, температура, наличие кислоты, добавка мезопористого сорбента МСМ-41, шунгита. В целом, в течение 24 часов практически при всех опробованных условиях выход реакции оказался выше 90%, в таблице 2 приведены выходы реакции за 90 минут в зависимости от условий проведения.

Можно отметить, что использование метанола в качестве растворителя повышает выход реакции, оптимальная температура проведения реакции составляет 50°C, однако увеличение выхода оказывается не столь значительным, поэтому все последующие эксперименты проводились при 25°C. Добавление кислоты позволяет значительно повысить скорость реакции (фактически, реакция протекает количественно уже в течение 1 часа). Кинетические кривые реакций в случае добавления сорбента МСМ-41 к реакционной смеси приведены на рис. 5. Можно заключить, что

МСМ-41 замедляет реакцию, но в случае, если МСМ-41 импрегнирован медью - реакция замедляется еще значительно.

Таблица 2. Выходы реакции ацетилацетона с анилином при различных температурах, используемых растворителях и катализаторах

Температура, °С	Растворитель	Катализатор	Выход, 90 мин, %
25	-	-	35.9
25	MeOH	-	46.5
50	MeOH	-	58.0
25	MeOH	Бензойная кислота	99.6
25	MeOH	МСМ-41	36.7
25	MeOH	МСМ-41, импрегнированный Cu	22.7
25	MeOH	Шунгит	15.2
25	MeOH	Шунгит, импрегнированный Cu	69.0
25	MeOH	Шунгит, модифицированный наночастицами Cu	19.6

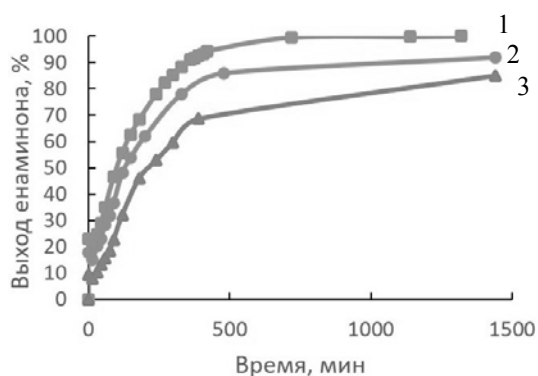


Рис. 5. Кинетические кривые реакции ацетилацетона с анилином без добавления сорбента (1), с добавлением МСМ-41(2) и с добавлением МСМ-41, импрегнированного медью(3)

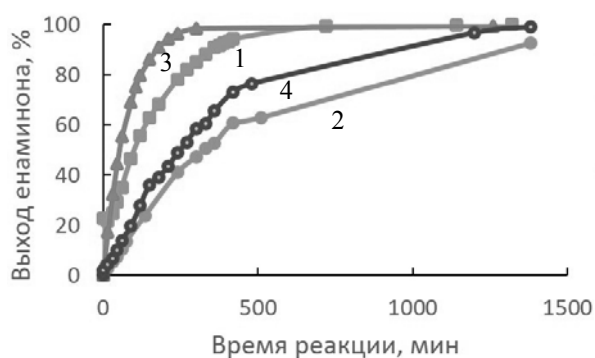


Рис. 6. Кинетические кривые реакции ацетилацетона с анилином без добавления шунгита (1), с добавлением шунгита(2), с добавлением шунгита, импрегнированного медью(3) и с добавлением шунгита, модифицированного наночастицами меди(4)

Исследовалось влияние шунгита на описываемую реакцию. Соответствующие кинетические кривые приведены на рис. 6. Так же, как и в случае с МСМ-41, добавление шунгита замедляет реакцию, однако использование шунгита, импрегнированного медью, позволяет значительно увеличить скорость реакции (выход реакции за 90 минут составил 69%, что является наилучшим результатом, за исключением того, в котором к реакционной смеси добавлялась бензойная кислота). Однако использование шунгита, модифицированного наночастицами меди, не позволило добиться более высоких выходов. Это может быть вызвано несовершенством процедуры синтеза катализатора, в частности, с его поверхности не удалялся избыток АОТ. Также при приготовлении шунгита, модифицированного наночастицами меди, не проводили термическую обработку и обработку нагретым водородом (как в случае приготовления шунгита, импрегнированного медью).

## Заключение

Таким образом, в работе предложен подход к созданию катализатора на основе шунгита, модифицированного наночастицами меди. Полученный материал охарактеризован методами спектрофотометрии и РСМА. Оценена каталитическая активность материала в реакциях первичных аминов с карбонильными соединениями. Полученный модельный катализатор не позволяет повысить скорость и выход в исследованных реакциях. Это может быть вызвано несовершенством процедуры синтеза катализатора, в частности, с его поверхности не удалялся избыток АОТ, не проводили термическую обработку и обработку нагретым водородом. Влияние этих стадий подготовки катализатора на его эффективность требуют дальнейшего исследования.

*Работа выполнена в рамках 7 Рамочной Программы ЕС по конкурсу FP7-PEOPLE-IRSES и при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-08-08006)*

## Список литературы

1. Токпаев Р.Р., Нечипуренко С.В., Аккужиев А.С., Ефремов С.А., и др. // *Вестник КазНУ. Серия химическая*. 2011. №4 (64). С. 193-196.
2. Токпаев Р.Р., Атчабарова А.А., Кабулов А.Т., Кишибаев К.К. и др. // *Вестник КазНТУ*. 2015. № 5. С. 412-418.
3. Sharghi H., Khalifeh R., Doroodmand M.M. // *Adv. Synth. Catal.* 2009. Vol. 351. pp. 207-218. Doi: 10.1002/adsc.200800612
4. Alonso F., Moglie Y., Radivoy G., Yus M. // *Tetr. Lett.* 2009. Vol. 50. pp. 2358-2362. Doi:10.1016/j.tetlet.2009.02.220
5. Park I.S., Kwon M.S., Kim Y., Lee J.S. Park J. // *Org. Lett.* 2008. Vol. 10. No. 3. pp. 497-500. Doi: 10.1021/ol702790w
6. Sarkar A., Mukherjee T., Kapoor S. // *J. Phys. Chem. C*. 2008. Vol. 112. pp. 3334-3340. Doi: 10.1021/jp077603i
7. Kidwai M., Kumar N. M., Bansal V., Kumar A. et al. // *Tetr. Lett.* 2007. Vol. 48. pp. 8883-8887. Doi:10.1016/j.tetlet.2007.10.050
8. Isomura Y., Narushima T., Kawasaki H., Yonezawab T. et al. // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48. pp. 3784-3786. Doi: 10.1039/c2cc30975k
9. Verma A.K., Kumar R., Chaudhary P., Saxena A. et al. // *Tetr. Lett.* 2005. Vol. 46. pp. 5229-5232. doi:10.1016/j.tetlet.2005.05.108
10. Kidwai M., Bhardwaj S., Kumar N. M., Bansal V. et al. // *Catalysis Comm.* 2009. Vol. 10. pp. 1514-1517. doi:10.1016/j.catcom.2009.04.006
11. Mitsudome T., Mikami Y., Ebata K., Mizugaki T. et al. // *Chem. Commun.* 2008. Vol. 39. pp. 4804-4806. 10.1039/B809012B
12. Голуб С.Л., Ульянов А.В., Буряк А.К., Луговская И.Г. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2006. Т. 6. № 5. С. 748-763.
13. Ревина А.А. Патент РФ, № 2322327, 2006.
14. Bhatte K.D., Tambade pp.J., Dhake K.pp., Bhanage B.M. // *Catalysis Comm.* 2010. Vol. 11. pp. 1233-1237. Doi:10.1016/j.catcom.2010.06.011

## References

1. Tokpayev R.R., Nechipurenko S.V., Akkuzhyev A.S., Yefremov S.A. et al., *KazNU Bull. Chem.*, 2011, No 4 (64), pp. 193-196.
2. Tokpayev R.R., Atchabarova A.A., Kabulov A.T., Kishibayev K.K. et al., *KazNTU Bull.*, 2015, No 5, pp. 412-418.
3. Sharghi H., Khalifeh R., Doroodmand M.M., *Adv. Synth. Catal.*, 2009, Vol. 351, pp. 207-218. DOI: 10.1002/adsc.200800612
4. Alonso F., Moglie Y., Radivoy G., Yus M., *Tetrahedron Letters*, 2009, Vol. 50, pp. 2358-2362. doi:10.1016/j.tetlet.2009.02.220

5. Park I.S., Kwon M.S., Kim Y., Lee J.S. et al., *Org. Lett.*, 2008, Vol. 10, No 3, pp. 497-500. Doi: 10.1021/ol702790w
6. Sarkar A., Mukherjee T., Kapoor S./ *J. Phys. Chem. C*. 2008, Vol. 112, pp. 3334-3340. Doi: 10.1021/jp077603i
7. Kidwai M., Kumar N.M., Bansal V., Kumar A. et al., *Tetr. Lett.*, 2007, Vol. 48, pp. 8883-8887. Doi:10.1016/j.tetlet.2007.10.050
8. Isomura Y., Narushima T., Kawasaki H., Yonezawab T. et al., *Chem. Commun.*, 2012, Vol. 48, pp. 3784-3786. Doi: 10.1039/c2cc30975k
9. Verma A.K., Kumar R., Chaudhary P., Saxena A. et al., *Tetr. Lett.*, 2005, Vol. 46, pp. 5229-5232. doi:10.1016/j.tetlet.2005.05.108
10. Kidwai M., Bhardwaj S., Kumar N. M., Bansal V. et al., *Catalysis Comm.*, 2009, Vol. 10, pp. 1514-1517. doi:10.1016/j.catcom.2009.04.006
11. Mitsudome T., Mikami Y., Ebata K., Mizugaki T. et al., *Chem. Commun.*, 2008, Vol. 39, pp. 4804-4806. 10.1039/B809012B
12. Golub S.L., Ulyanov A. Vol., Buryak A.K., Lugovskaja I.G. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2006, Vol. 6, No 5, pp. 748-763.
13. Revina A.A. Patent RF, no 2322327, 2006.
14. Bhatte K.D., Tambade pp.J., Dhake K.P., Bhanage B.M., *Catalysis Comm.*, 2010, Vol. 11, pp. 1233-1237. Doi:10.1016/j.catcom.2010.06.011

**Ярцев Степан Дмитриевич** – аспирант 2 года обучения, ИФХЭ РАН, Москва

**Милюшкин Алексей Леонидович** – аспирант 2 года обучения, ИФХЭ РАН, Москва.

**Хесина Зоя Борисовна** – инженер-исследователь, ИФХЭ РАН, Москва.

**Ревина Александра Анатольевна** – профессор, д.х.н., ведущий научный сотрудник, ИФХЭ РАН, Москва.

**Суворова Ольга Валентиновна** - научный сотрудник, ИФХЭ РАН, Москва

**Рёсснер Франк** – профессор кафедры технической химии университета им. Карла фон Осецкого, Ольденбург, Германия.

**Петухова Галина Анатольевна** – к.х.н., заведующая лабораторией, ИФХЭ РАН, Москва

**Буряк Алексей Константинович** – профессор, д.х.н., заведующий лабораторией физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, ИФХЭ РАН, Москва

**Iartsev Stepan Dmitrievich** – PhD student of the 2d year, IPCE RAS, Moscow. [yartsewl@yandex.ru](mailto:yartsewl@yandex.ru)

**Milyushkin Aleksey Leonidovich** – PhD student of the 2d year, IPCE RAS, Moscow

**Khesina Zoya Borisovna** –research engineer, IPCE RAS, Moscow

**Revina Aleksandra Anatol'evna** – professor, the chief scientific worker, IPCE RAS, Moscow

**Suovorova Olga Valentinovna** – scientific worker, IPCE RAS, Moscow

**Roessner Frank** – Prof. Dr., Chair of Industrial Chemistry 2, Institute of Pure and Applied Chemistry, Carl v. Ossietzky University, Oldenburg, Germany

**Petukhova Galina Anatol'evna** – PhD, the head of the laboratory, IPCE RAS, Moscow

**Buryak Aleksey Konstantinovich** – Professor, the head of Laboratory of physical-chemical bases of chromatography and mass-spectrometry, IPCE RAS. Moscow