

Fe₃O₄ 纳米颗粒的制备及其催化性能

陈亚杰, 林赏心, 蒲继雄

(华侨大学 信息科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 采用水热法制备 Fe₃O₄ 纳米颗粒, 并进行脱水催化性能研究. 考察催化剂 Fe₃O₄ 纳米颗粒的用量及循环利用次数对苹果酸二乙酯的酯化率和转换数的影响. 通过不同催化过程后的 Fe₃O₄ 纳米颗粒的形貌的变化, 研究 Fe₃O₄ 纳米颗粒在催化中的脱水性与酸性敏感性, 进而利用 Fe₃O₄ 纳米颗粒的成环反应合成 1,4-二噻烷. 实验结果表明: 水热法制备的 Fe₃O₄ 纳米颗粒可以作为催化剂合成苹果酸二乙酯, 最佳的催化剂条件为第 1 次催化循环 0.1 mmol Fe₃O₄ 纳米颗粒, Fe₃O₄ 纳米颗粒的催化活性随循环利用次数的增加而降低.

关键词: Fe₃O₄; 纳米颗粒; 催化剂; 去水性能; 成环反应; 水热法

中图分类号: TQ 031.5; TQ 032.4

文献标志码: A

近年来, 因合成成本低、无污染和可重复使用等特性, 磁性纳米颗粒特别是 Fe₃O₄ 纳米颗粒在众多领域得到了广泛应用. 例如, 绿色催化剂、生物医学、环境修复、纳米流体等^[1-5]. 有关 Fe₃O₄ 纳米颗粒的应用已成为研究热点^[6-8]. 苹果酸酯作为酸味剂广泛应用在食品、化工等领域. 工业上制备苹果酸酯常用浓硫酸作为催化剂^[9], 此方法存在设备腐蚀严重, 副产物多, 污染环境, 催化剂必须经过中和才能除去, 不能重复使用等问题. 高铁离子可以做为酯化反应的催化剂^[10], 而 Fe₃O₄ 纳米颗粒同时含有高铁离子和二价铁离子, 使其比单一的高价铁离子具有更好的催化活性. 更重要的是, Fe₃O₄ 纳米颗粒可与产物快速分离且可重复使用, 具有很高的利用价值和经济效益. 本文采用水热法制备 Fe₃O₄ 纳米颗粒, 并对其催化性能进行研究.

1 实验部分

根据 Fe₃O₄ 纳米颗粒的催化特性, 利用 Fe₃O₄ 纳米颗粒成环反应直接合成 1,4-二噻烷. 1,4-二噻烷作为一个小的硫冠醚有机配体和过渡金属之间有很高的亲和力, 在有机金属和制药方面有很广泛的应用^[11]. 但到目前为止, 在合成此硫醚的诸多方法^[12]中并没有利用硫醇和醇反应直接一步得到, 且合成过程中没有使用催化剂. 文中合成 1,4-二噻烷路线, 如图 1 所示.

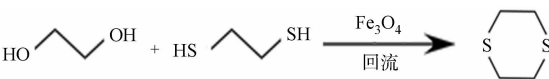


图 1 1,4-二噻烷的绿色合成途径

Fig. 1 Green synthesis of 1,4-dithiane

1.1 主要试剂与仪器

1) 试剂: 三氯化铁 (FeCl₃ · 6H₂O)、无水硫酸镁 (MgSO₄)、乙醇 (CH₃CH₂OH)、无水乙醚 (diethyl ether) 及甲苯 (C₆H₅CH₃) 均为 AR 级, 上海国药集团; 三水醋酸钠 (NaAc)、乙二醇 (ethylene glycol)、苹果酸 (DL-malic acid)、聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone)、1,2-乙二硫醇 (1,2-ethanedithiol) 均为西格玛试剂.

2) 仪器: DMX-400NMR 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司, TMS 为内标); H-7650 型透射电镜 (日本 Hitachi 公司); GCMS-QP2010 Ultra 型气相色谱/质谱联用仪 (日本 Shimadzu 公司).

1.2 催化剂 Fe₃O₄ 纳米颗粒的制备

参考文献 [13] 的制备方法并进行改进. 在装有搅拌器的烧杯中依次加入 2.0 mmol 三氯化铁, 6.0

收稿日期: 2014-05-29

通信作者: 林赏心 (1979-), 男, 讲师, 博士, 主要从事纳米材料及其应用的研究. E-mail: shangxin.lin@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (61178015); 华侨大学高层次人才科研启动项目 (12Y0309)

mmol 醋酸钠,0.04 g 聚乙烯吡咯烷酮,20 mL(0.21 mmol)乙二醇,搅拌混合溶液至固体完全溶解在乙二醇中.溶液移至不锈钢高温高压反应釜,置于恒温箱中加热至 200 ℃,反应 3 h.反应结束后,自然冷却至室温,离心 1 min(4 000 r · min⁻¹)分离出黑色沉淀,用乙醇清洗 2 次,得到 Fe₃O₄ 纳米颗粒,并分散在 20 mL 无水乙醇中.

1.3 三氯化铁催化合成苹果酸二乙酯

在装有搅拌器、冷凝管和分水器的 500 mL 烧瓶中,分别加入 200 mL 纯乙醇,150 mL 甲苯溶剂,0.5 mmol 苹果酸,0.024 mmol 三氯化铁.当反应物完全溶解于溶剂后,加热混合溶液至回流状态,并分离反应中生成的水,得到 1 个包含催化剂三氯化铁的红色混合产物.经多次水洗,洗去产物中的 Fe³⁺,经过滤、干燥和旋蒸,得到淡黄色的苹果酸二乙酯.

1.4 校对水洗过程中苹果酸二乙酯的流失率

将上述实验中得到的 9.5 g 苹果酸二乙酯溶解于 10 mL 甲苯和 10 mL 水的混合溶剂中,重新水洗 1 次,过滤、干燥和旋蒸后,得到 7.793 g 的苹果酸二乙酯.校准水洗后的流失率为 17.97%.

1.5 催化循环实验

在每一次催化循环实验中,都往装有搅拌器和冷凝管的烧瓶中,分别加入含 5 mL(1 mol)苹果酸的乙醇溶液,20 mL 无水乙醇,10 mL 甲苯溶剂,最后加入分散在乙醇中不同物质的量的 Fe₃O₄ 纳米颗粒(0.1,0.2,0.3,0.4 mmol).加热混合溶液至回流状态,反应 12 h.反应结束后,通过离心机离心收集用过的催化剂,并作为下次催化循环实验的催化剂.将剩下的有机溶液移至 100 mL 烧瓶中,经水洗、过滤、干燥和旋蒸后,得到苹果酸二乙酯.通过校准的丢失因子,计算每次催化循环实验得到的苹果酸二乙酯的产率和转换数.

1.6 Fe₃O₄ 纳米颗粒催化合成 1,4-二噻烷

实验在标准的西克莱(Schlenk)系统下进行.在装有搅拌器和冷凝管的两颈瓶中,分别加入 5 mL 无水乙醇,15 mL 甲苯,0.8 g 乙二醇,0.01 mmol Fe₃O₄ 纳米颗粒.加热混合溶液至回流状态,用一次性注射器加入 0.8 mL(9.54 mmol)1,2-乙二硫醇,该反应在 Schlenk 系统下回流 12 h.反应结束后,经无水乙醚萃取、干燥和旋蒸后,得到黄色液体,用无水乙醇重结晶后得到白色晶体 1,4-二噻烷.

2 结果与讨论

2.1 产品分析

以 Fe₃O₄ 纳米颗粒为催化剂合成的苹果酸二乙酯为淡黄色液体.产物的核磁共振氢谱(¹H NMR),如图 2 所示.由图 2 可知:化学位移(δ)为 4.28 的 2 个四重峰和 δ 为 1.32 的 1 个三重峰分别对应苹果酸二乙酯的 2 个乙酯组,而 δ 为 7.25,7.17,2.36 的杂峰为残留的甲苯的峰^[14].以上数据符合苹果酸二乙酯的结构,证明 Fe₃O₄ 纳米颗粒可以作为催化剂合成苹果酸二乙酯.¹H NMR(400 MHz,CDCl₃),δ 值:4.45(d,J=3.5 Hz,1H),4.28~4.18(m,2H),4.17~4.10(m,2H),3.35(s,1H),2.85~2.70(m,2H),1.32~1.19(m,6H).

2.2 Fe₃O₄ 纳米颗粒的用量对酯化率和转换数的影响

Fe₃O₄ 纳米颗粒的用量对酯化率(η)和转换数(TON)的影响,如图 3 所示.由图 3(a)可知:在相同循环次数实验中,随着 Fe₃O₄ 纳米颗粒用量的增加,苹果酸二乙酯的酯化率也随之增加.这是因为,当 Fe₃O₄ 纳米颗粒用量增加时,反应体系存在更多催化活性,为反应体系提供更多活化点,大大降低了反应活化能,使反应速率加快,酯化率也随之增加.假设 Fe₃O₄ 纳米颗粒的催化活性低于高铁离子,当相同数量的 Fe₃O₄ 纳米颗粒和高铁离子作为催化剂合成苹果酸二乙酯时,高铁离子的酯化率应该大于 Fe₃O₄ 纳米

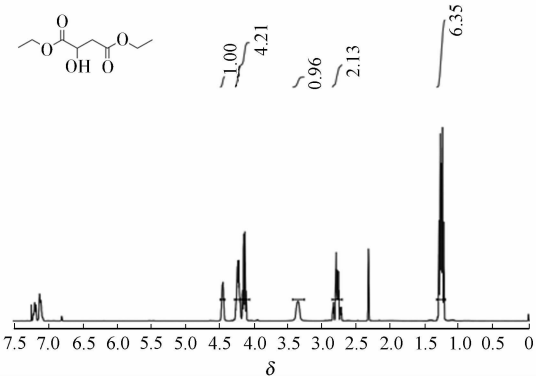


图 2 苹果酸二乙酯的¹H NMR 谱图
Fig. 2 ¹H NMR spectra of diethyl malate

颗粒的酯化率. 但是, 由图 3(a)可知: 第 1 次循环 0.4 mmol Fe₃O₄ 纳米颗粒的酯化率(67.80%)高于 0.4 mmol 高铁离子的酯化率(44.78%). 这是因为 Fe₃O₄ 纳米颗粒作为催化剂合成苹果酸二乙酯时, 不仅 Fe³⁺ 离子具有催化性能降低反应所需活化能, 而且 Fe²⁺ 离子同样具有催化性能, 二者同时具有的催化性能, 大大提高了催化剂的催化活性, 降低酯化反应所需的反应活化能. 因此, Fe₃O₄ 纳米颗粒作为催化剂产生的酯化率大于相同物质的量的高铁离子酯化率.

由图 3(b)可知: 前两次催化循环实验中, 转换数随着 Fe₃O₄ 纳米颗粒物质的量的增加而降低, 但是, 当第 3 次、第 4 次循环实验后, 转换数几乎不变, 且第 1 次循环 0.1 mmol 的 Fe₃O₄ 纳米颗粒的转换数最大. 由此可知: 最佳酯化反应的催化剂的用量为第 1 次循环 0.1 mmol 的 Fe₃O₄ 纳米颗粒. 因为随着反应的进行, 循环次数的增加, Fe₃O₄ 纳米颗粒被反应中的酸降解, 为反应提供的催化点减少, 导致催化活性的降低, 反应速率变慢, 酯化率随着降低, 转换数也下降. 特别是第 4 次循环实验, 相同物质的量的 Fe₃O₄ 纳米颗粒的转换数低于氯化铁的转换数, 这是因为氯化铁没有被酸降解, 体系中的 Fe³⁺ 并没有减少, 体系中存在的催化活性、反应速率并没有降低. 因此, 酯化率没有减小, 转换数也没有改变.

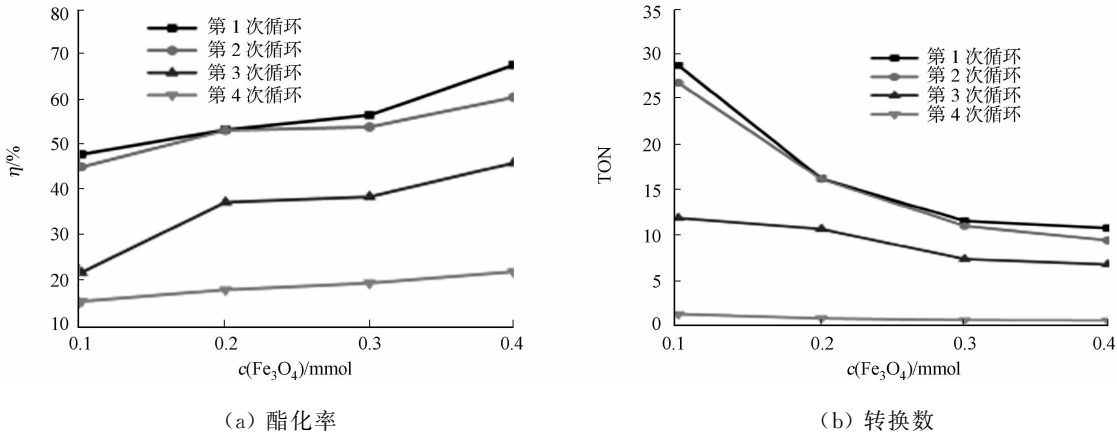


图 3 不同物质的量的 Fe₃O₄ 纳米颗粒对苹果酸二乙酯的酯化率和转换数的影响

Fig. 3 Influence of the yield and turnover number of diethyl malate versus the used amount of Fe₃O₄

2.3 Fe₃O₄ 纳米颗粒循环利用次数对酯化率的影响

催化剂 Fe₃O₄ 纳米颗粒的物质的量及循环利用次数对酯化率的影响, 如图 4 所示. 由图 4 可知: 当 Fe₃O₄ 纳米颗粒的量一定时, 酯化率随着循环次数的增加而降低; 当循环次数相同时, 酯化率随着催化剂 Fe₃O₄ 纳米颗粒物质的量的增加而提高. 这是因为随着催化剂循环利用次数的增加, 催化剂 Fe₃O₄ 纳米颗粒被反应中存在的酸降解的程度加深, 使之提供的催化活性减少, 反应活化能降低, 反应速率变慢, 酯化率也随之降低. 虽然催化剂被酸降解, 但在相同循环次数时, 酯化率也会随着催化剂用量的增加而提高. 这是因为随着催化剂的用量增多, 为反应提供的活化点也增多, 反应中的催化活性随之越大, 从而使反应活化能降低, 反应速率加快, 酯化率提高.

2.4 Fe₃O₄ 纳米颗粒尺寸分析

为了更详细地了解 Fe₃O₄ 纳米颗粒在催化过程中的反应机制, 通过透射电子显微镜观察催化实验前后 Fe₃O₄ 纳米颗粒的尺寸变化, 如图 5 所示. 图 5 中: A~C 为原始阶段、第 1 次催化循环和第 4 次催化循环阶段的 Fe₃O₄ 纳米颗粒透射电镜图, 标尺为 500 nm. D 为不同阶段 Fe₃O₄ 纳米颗粒平均尺寸数据分布图. 在原始阶段, Fe₃O₄ 纳米颗粒是直径为 (219.32 ± 34.69) nm 的实心球形 (图 5(a), 5(d)). 第 1 次催化试验后平均尺寸变大, 其直径为 (240.96 ± 50.89) nm (图 5(b), 5(d)). 第 4 次催化试验后, Fe₃O₄ 纳米颗粒已被分解并形成多孔结构, 其尺寸为 (206.88 ± 28.82) nm (图 5(c), 5(d)). 这表明 Fe₃O₄ 纳米颗粒对酸具有很高的敏感性, 当催化实验循环利用催化剂 Fe₃O₄ 纳米颗粒次数增加时, 会被反应中的酸腐蚀成多孔结构, 平均尺寸也随之减小.

由图 5(b)可知: 第 1 次催化循环后, 因 Fe₃O₄ 纳米颗粒对酸的敏感性, 小尺寸的 Fe₃O₄ 纳米颗粒被反应中的酸分解, 而剩下大尺寸的纳米颗粒因第 1 次循环并没有被酸降解. 因此, 第 1 次循环实验后得到的纳米颗粒的平均直径大于原始颗粒的平均直径. 但是随着循环次数的增加, 大尺寸的纳米颗粒被酸

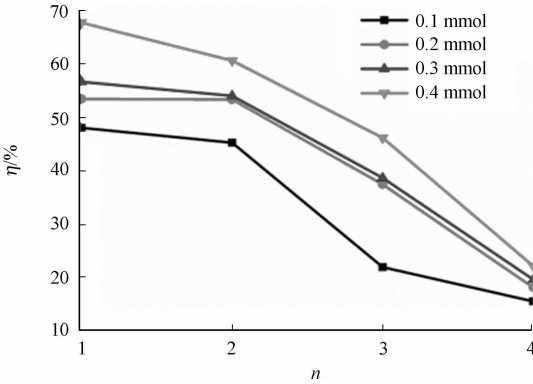


图 4 催化循环次数对酯化率的影响

Fig. 4 Influence of the yield of diethyl malate versus catalytic cycle

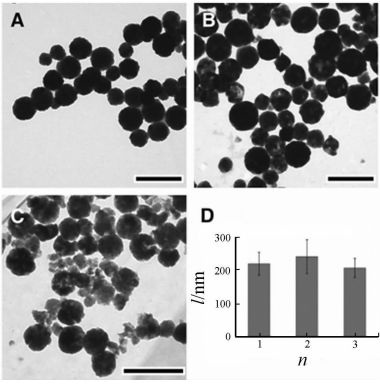


图 5 Fe₃O₄ 纳米颗粒

Fig. 5 Fe₃O₄ nanoparticles

分解形成多孔结构,纳米颗粒的平均尺寸也随之减小(图 5(c),5(d)).因小尺寸的 Fe₃O₄ 纳米颗粒比大尺寸的催化比表面积大,表面活化中心点多,表面对反应吸附能力强,可大大降低反应所需的活化能,从而使反应产率增加.因此,第 1 次循环后得到的酯化率远大于第 4 次循环得到的酯化率.但随着反应循环次数的增加,Fe₃O₄ 纳米颗粒循环利用次数随之增加,其被酸降解的程度加深,小尺寸的纳米颗粒被酸完全降解,剩余未被反应中的酸完全降解的大尺寸的纳米颗粒,虽然仍具有催化活性^[15],但被降解的纳米颗粒为反应提供的催化活性降低,反应体系中活化点减少,反应速率随之变慢,产率也会随之降低.

2.5 硫冠醚 1,4-二噻烷测定

由上述实验结果可知:Fe₃O₄ 纳米颗粒不仅对酸敏感,而且还具有很好的脱水能力.因此,将 Fe₃O₄ 纳米颗粒作为生成硫冠醚 1,4-二噻烷的催化剂.1,4-二噻烷的核磁共振氢谱、碳谱和质谱,如图 6 所示.¹H NMR(400 MHz,CDCl₃),δ 值:3.11(s,1H);¹³C NMR(100 MHz,CDCl₃),δ 值:39.07;MS:120 (M⁺,40%),92(M⁺,100%).由图 6 可知:出产物的数据符合 1,4-二噻烷的结构,证明 Fe₃O₄ 纳米颗粒可以作为合成 1,4-二噻烷的催化剂.

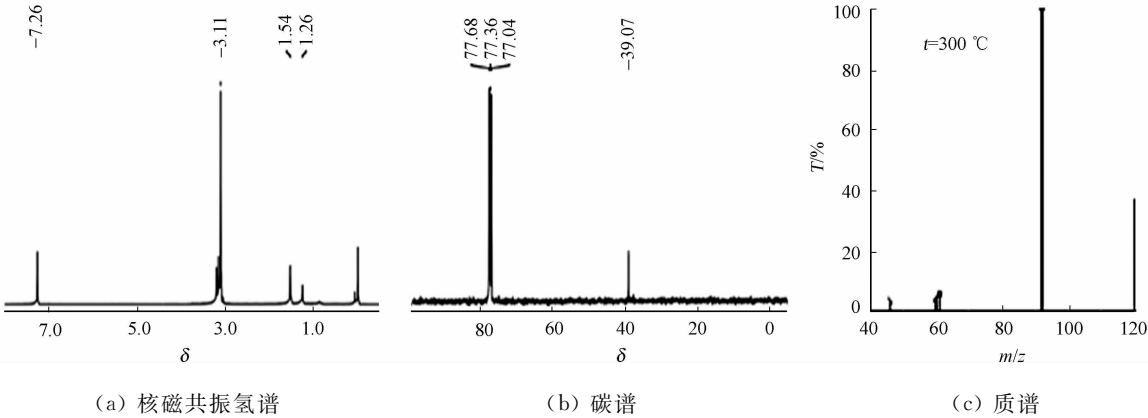


图 6 1,4-二噻烷的实验结果

Fig. 6 Experimental result of 1,4-dithiane

3 结束语

水热法制备的 Fe₃O₄ 纳米颗粒可以作为催化剂合成苹果酸二乙酯,最佳的催化剂条件为第 1 次催化循环 0.1 mmol Fe₃O₄ 纳米颗粒.Fe₃O₄ 纳米颗粒的催化活性随循环利用次数的增加而降低.与传统催化剂比较,Fe₃O₄ 纳米颗粒具有高效、可重复利用、无污染、低成本等优点,并且可以催化合成 1,4-二噻烷,具有良好的实用价值.

参考文献:

[1] POLSHETTIWAR V,LUQUE R,FIHRI A,et al. Magnetically recoverable nanocatalysts[J]. Chemical Reviews,

- 2011, 111(5):3036-3075.
- [2] BAIG R B N, VARMA R S. Magnetically retrievable catalysts for organic synthesis[J]. Chemical Communications, 2013, 49(8):752-770.
- [3] WUANG S C, NEOH K G, KANG E, et al. Synthesis and functionalization of polypyrrole- Fe_3O_4 nanoparticles for applications in biomedicine[J]. Journal of Materials Chemical, 2007, 17(31):3354-3362.
- [4] 高敏江, 李素芹, 王习东, 等. 纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化剂的制备及其在焦化废水处理中的初步应用研究[J]. 水处理技术, 2010, 36(9):73-77.
- [5] WANG Bao-dui, WANG Bao-gang, WEI Peng-fei, et al. Controlled synthesis and size-dependent thermal conductivity of Fe_3O_4 magnetic nanofluids[J]. Dalton Transactions, 2012, 41(3):896-899.
- [6] NASIR R B, VARMA R S. Magnetic silica-supported ruthenium nanoparticles: An efficient catalyst for transfer hydrogenation of carbonyl compounds[J]. ACS Sustainable Chemistry Engineering, 2013, 1(7):805-809.
- [7] TONG Jin-hui, BO Li-li, LI Zhen, et al. Magnetic CoFe_2O_4 nanocrystal: A novel and efficient heterogeneous catalyst for aerobic oxidation of cyclohexane[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, 307(1/2):58-63.
- [8] 王雪兆, 齐连怀, 陈志军, 等. $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米复合材料的制备及其催化性能[J]. 精细化工, 2013, 30(8):860-866.
- [9] 官培, 余长清, 许国, 等. 苹果酸二戊酯类驱避剂的合成[J]. 四川化工, 1989, 1(1):728-729.
- [10] IEDA N, MANTRI K, MIYATA Y, et al. Esterification of long-chain acids and alcohols catalyzed by ferric chloride hexahydrate[J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2008, 47(22):8631-8638.
- [11] CHEN S C, PAT P K, LAU T C, et al. Facile direct insertion of nitrosonium ion (NO^+) into a ruthenium-aryl bond [J]. Organometallics, 2011, 30(6):1311-1314.
- [12] MCKUSICK R B C, HARDER R J. P-dithiane[J]. Organic Syntheses, 1963, 43(4):396-398.
- [13] XIAO Jiao, CHEN Dai-rong, JIAO Xiu-ling, et al. Environmentally-friendly preparation of water-dispersible magnetite nanoparticles[J]. Chemical Communications, 2009, 45(8):968-970.
- [14] GOTTLIEB H E, KOYLYAR V, NUDELMAN A. NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist[J]. Journal of Organic Chemistry, 1997, 62(21):7512-7515.
- [15] MULLIN J W. Crystallization[M]. 3rd ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 1997:103-104.

Preparation and Catalytic Performance of Fe_3O_4 Nanoparticles

CHEN Ya-jie, LIN Shang-xin, PU Ji-xiong

(College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Fe_3O_4 nanoparticles were synthesized by hydrothermal method and the catalytic performance of dehydration was studied. The effects of the used amount of Fe_3O_4 nanoparticles and catalytic cycle on the yield and turnover number of diethyl malate were investigated. By changing the morphology of Fe_3O_4 nanoparticles after different catalytic cycle process. We researched the dehydrating ability and acid sensitivity of the Fe_3O_4 nanoparticles in the catalysis. Furthermore, 1,4-dithiane was synthesized by a cyclocondensation of Fe_3O_4 nanoparticles. The experimental results showed that: Fe_3O_4 nanoparticles prepared by hydrothermal method can be used as the catalyst for diethyl malate. The best condition of catalyst was the first cycle of 0.1 mmol Fe_3O_4 nanoparticles. The catalytic activity of Fe_3O_4 nanoparticles decreased with increasing of the catalytic cycles.

Keywords: Fe_3O_4 ; nanoparticles; catalysis; dehydration; cyclocondensation; hydrothermal method

(责任编辑: 钱筠 英文审校: 吴逢铁)