

Бумагин Н.А., Ливанцов М.В.

**Получение магнитного оксида железа Fe_3O_4 ,
модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом**

Bumagin N.A., Livantsov M.V.

**Synthesis of magnetic iron oxide Fe_3O_4 modified
with 3-aminopropyltriethoxysilane**

Разработан удобный метод синтеза оксида железа Fe_3O_4 , модифицированного АPTES, для последующего нанесения биметаллических наночастиц и получения магнитных многофазовых катализаторов

Ключевые слова: наночастицы Fe_3O_4 , модификация, АPTES, магнитные носители, магнитный Fe_3O_4 @АPTES композит

Бумагин Николай Александрович

*Доктор химических наук, профессор
Московский государственный университет им. М.В.
Ломоносова
г. Москва, Ленинские Горы, 1/3*

Ливанцов Михаил Васильевич

*Кандидат химических наук, доцент
Московский государственный университет им. М.В.
Ломоносова
г. Москва, Ленинские Горы, 1/3*

We here reported the convenient synthesis of iron oxide Fe_3O_4 modified by АPTES for the subsequent deposition of bimetallic nanoparticles and the preparation of magnetic reusable catalysts

Key words: Fe_3O_4 nanoparticles, modification, АPTES, magnetic supports, magnetic Fe_3O_4 @АPTES hybrid

Bumagin Nikolay Alexandrovich

*Doctor of Chemical Sciences, Professor
Moscow state university named M.V. Lomonosov
Moscow, Lewinsky Gory, 1/3*

Livantsov Michail Vasilievich

*Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
Moscow state university named M.V. Lomonosov
Moscow, Lewinsky Gory, 1/3*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 17-08-00633.

Реакции кросс-сочетания арилгалогенидов с арилборными кислотами, олефинами и терминальными ацетиленами, катализируемые палладием, находят широкое применение в тонком органическом синтезе в качестве наиболее универсальных методов получения функционализированных биариллов, арилированных олефинов, ацетиленов, а также их гетероциклических аналогов [1-3]. О большой практической значимости исследований в этой области свидетельствует присуждение Нобелевской премии по химии 2010 г. проф. Негиши, Сузуки и Хеку за фундаментальный вклад в изучение каталитических реакций кросс-сочетания. Значительное число современных исследований в этой области направлены, прежде всего, на создание эффективных гетерогенных катализаторов [4]. В настоящее время проводятся исследования по созданию гетерогенных катализаторов нового поколения с изолированными каталитическими центрами на основе субнаноразмерных (менее 1 нм) кластеров или даже

отдельных атомов переходного металла [5-11]. Среди большого количества применяемых в гетерогенном катализе носителей наибольший практический интерес вызывают магнитные, поскольку они легко и быстро отделяются от реакционной среды с помощью внешнего магнита.

В данной работе в продолжение наших разработок по катализу [12-15] сообщается об удобном методе синтеза магнитного носителя на основе наночастиц оксида железа Fe_3O_4 , модифицированных минимальным количеством 3-аминопропилтриэтоксисила, для последующего получения биметаллических Pd-катализаторов.

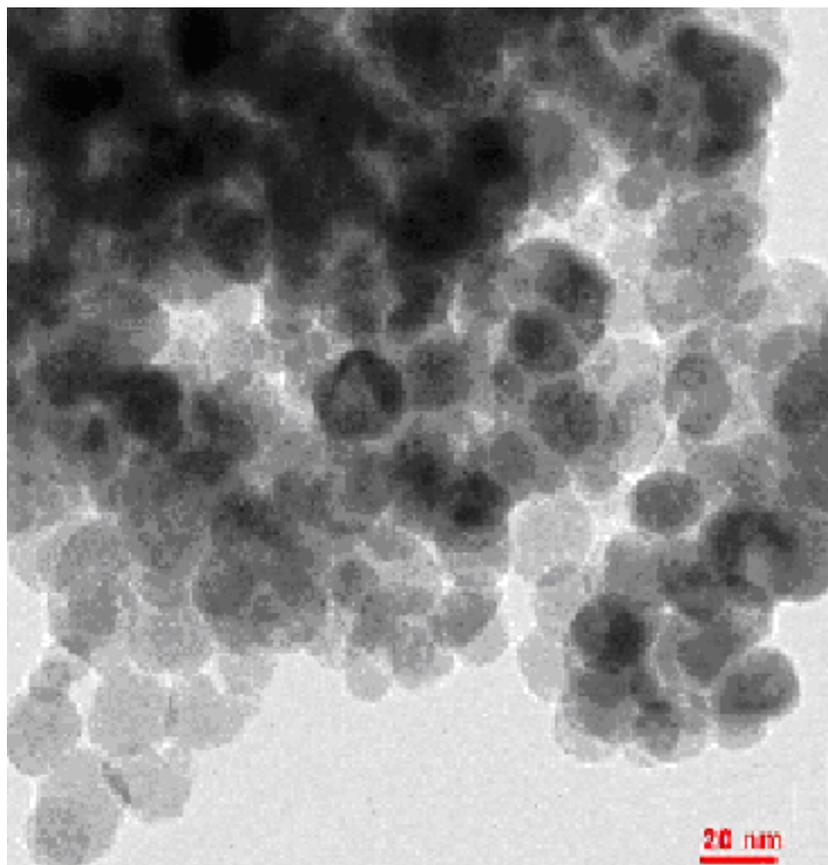


Рис. 1. ПЭМ микрофотография наночастиц Fe_3O_4

Магнитный оксид железа Fe_3O_4 был синтезирован с количественным выходом методом соосаждения из растворов соответствующих кристаллогидратов FeCl_3 и FeSO_4 при мольном соотношении $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+} = 2:1$ при действии водного аммиака в атмосфере аргона. По данным ПЭМ частицы магнетита имеют практически сферическую форму и диаметр ~ 20 нм (рис. 1).

Ранее мы показали, что полученный методом соосаждения наноразмерный магнитный композит $\text{PdO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ является эффективным и многократным катализатором реакций кросс-сочетания [12]. Однако при длительном хранении магнетит Fe_3O_4 может постепенно окисляться кислородом воздуха в маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Для повышения устойчивости наночастиц магнетита к окислению и агрегации их обычно покрывают слоем функционального неорганического или органического полимера [16]. Из множества возможных модификаторов

нами был выбран легко доступный 3-аминопропилтриэтоксисилан (APTES), который содержит способную к комплексообразованию с переходными металлами NH_2 -группу и способен ковалентно связываться с поверхностью различных оксидных носителей (например, SiO_2 , Al_2O_3). В известных методах модификации оксида железа Fe_3O_4 его сначала при действии тетраэтоксисилана (TEOS) покрывают слоем SiO_2 , а затем полученный гибридный материал $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ обрабатывают APTES. Эти методики очень продолжительны по времени, требуют большого расхода модификаторов (TEOS, APTES) и органических растворителей, в среде которых проводится процесс модификации.

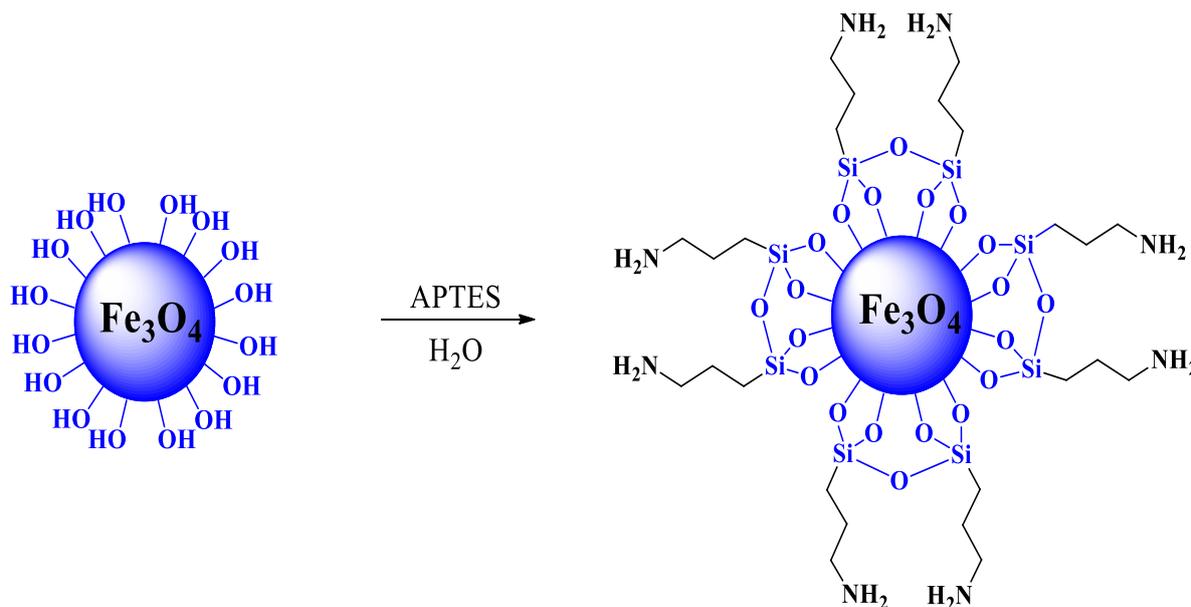
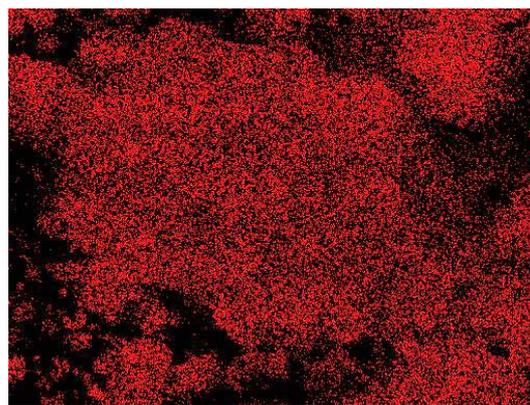
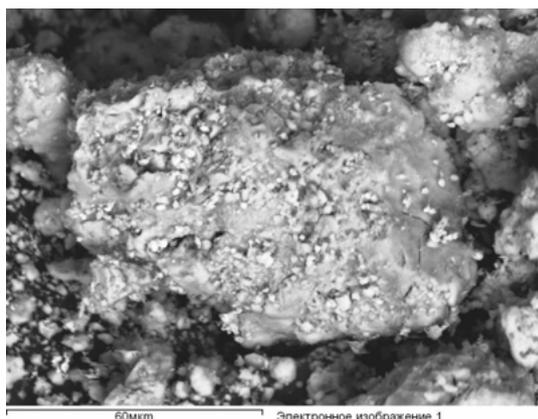


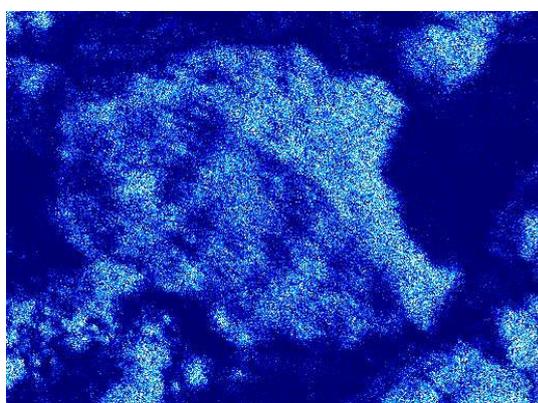
Рис. 2. Схема синтеза модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом оксида железа $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Si-NH}_2$

Нами разработан простой и надежный метод модификации оксида железа, который заключается в использовании вместо органических растворителей воды, в которой 3-аминопропилтриэтоксисилан хорошо растворим. **Методика** модификации: 1 г наночастиц Fe_3O_4 диспергируют под действием ультразвука в течение 15 мин в 5 мл воды в атмосфере аргона до получения устойчивой суспензии. Затем к полученному коллоидному раствору Fe_3O_4 прибавляют раствор APTES (0.227 г, 1 ммоль) в 1 мл воды и перемешивают на роторном испарителе при 60 °С до полного испарения растворителя (~15 мин). Полученный композит промывают водой, несколько раз спиртом (4x5 мл) и сушат при 70 °С в течение 1 ч до постоянного веса. Получено 1.12 г $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Si-NH}_2$. Синтезированный образец по данным элементного анализа (C, N) содержит практически расчетное количество модификатора (~1 ммоль/г). Схема синтеза модифицированного APTES оксида железа $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Si-NH}_2$ представлена на рис. 2.

По данным СЭМ микроскопии и ЭДС анализа модифицированный оксид железа $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Si-NH}_2$ характеризуется равномерным распределением углерода, кремния и азота по поверхности носителя (рис. 3).



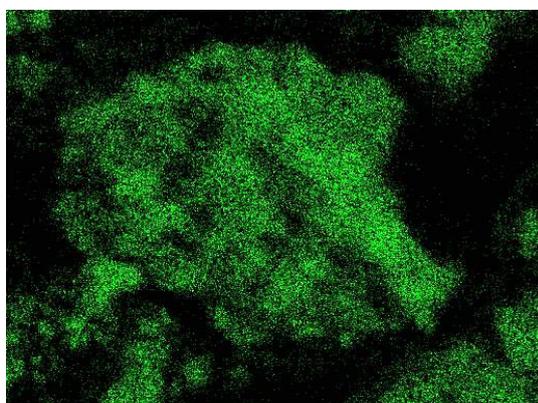
Fe Kα1



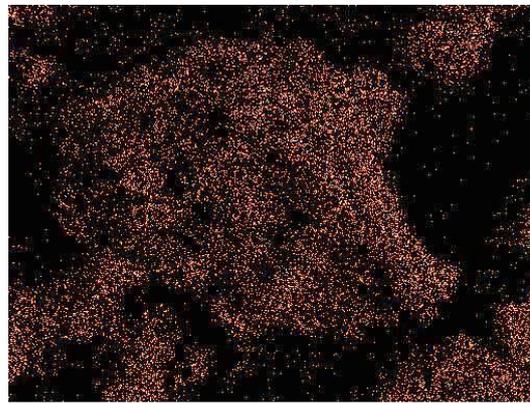
O Kα1



C Kα1_2



Si Kα1



N Kα1_2

Рис. 3. СЭМ микрофотография $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ с картами распределения элементов: железа, кислорода, углерода, кремния и азота

Таким образом, на основе наночастиц оксида железа, модифицированных 3-аминопропилтриэтоксисиланом, разработан перспективный магнитный носитель $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ для последующего нанесения переходных металлов и получения многофазовых биметаллических катализаторов.

Список используемых источников:

1. Suzuki A., *Organomet J. Chem.*, 1999, 576, 147.
2. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: monography*. New York: Wiley-VCH, 1998. P. 203.
3. Beletskaya I.P., Cheprakov A.V. *Chem. Rev.*, 2000, 100, 3009.

4. Yin L., Liebscher J., *Chem. Rev.* 2007, 107, 133.
5. Thomas J.M., Saghi Z., Gai P.L., *Topics in Catalysis*, 2011, 54, 588.
6. Qiao B., Wang A., Yang X. et al, *Nature Chemistry*, 2011, 3, 634.
7. Thomas J.M. *Proc. R. Soc. A*, 2012, 468, 1884.
8. Ranocchiari M., Lothschütz C., Grolimund D., J.A. van Bokhoven, *Proc. R. Soc. A*, 2012, 468, 1985.
9. Yang X.-F., Wang A., Qiao B., Li J., Liu J., Zhang T., 2013, 46, 1740.
10. Wenelska K., Michalkiewicz B., Chen X., Mijowska E., *Energy*, 2014, 75, 549.
11. Zhang L., Wen G., Liu H., Wang N., Su D.S., *CHEMCATCHEM*, 2014, 6, 2600.
12. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С. *Научный Альманах. 2015. № 12-2 (14). С. 362.*
13. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С. *Научный Альманах. 2015. № 9 (11). С. 984.*
14. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С. *Научный Альманах. 2016. № 9-2 (23). С. 120.*
15. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С. *Научный Альманах. 2016. № 9-2 (23). С. 128.*
16. Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu M., Bouhrara M., Basset J.M., *Chem. Rev.*, 2011, 111, 3036.

© 2019, Бумагин Н.А., Ливанцов М.В.
Получение магнитного оксида железа Fe₃O₄,
модифицированного 3-
аминопропилтриэтоксисиланом

© 2019, Bumagin N.A., Livantsov M.V.
Synthesis of magnetic iron oxide Fe₃O₄ modified with
3-aminopropyltriethoxysilane