

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ 12-ВОЛЬФРАМОФOSФОРНОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ В БУТАНОЛЕ МЕТОДОМ ПМР

Ш.А.Гафаров¹, Н.М.Алиева², А.А.Алиева³, У.А.Керимова⁴, Г.Н.Гамзаева⁵,
Дж.И.Гусейнова⁶, Э.Э.Мамедов⁷

Институт Нефтехимических Процессов имени акад. Ю. Мамедалиева МНО, Баку, Азербайджан
kerimova-ulya@rambler.ru

АННОТАЦИЯ

В данной работе приведены результаты исследования растворов фосфорновольфрамовой гетерополикислот в н-бутаноле методом ПМР; также рассчитаны химический сдвиг обменной линии в двух значениях химического сдвига иона H_3O^+ $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{о.л.в.}} = -9$ и -13 м.д. В работе показано влияние различных факторов на химический сдвиг обменной линии, который в конечном счете приводит к отклонению экспериментальных значений от теоретических.

Ключевые слова: фосфорновольфрамвая гетерополикислота, н-бутанол, парамагнитный резонанс, протоны, высоководная гидрат кислота.

Введение

Известно, что гетерополикислоты (ГПК) образуют гидратно-сольватный комплексы с кислородсодержащими органическими веществами [1, 2].

В работе [3] исследован новый одностадийный метод синтеза замещенных антрахинонов (АХ) в присутствии раствора Мо-V-фосфорной гетерополикислоты брутто-состава $\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{89}$ (ГПК-10) и гидрофильного органического растворителя. Полученные в данной работе результаты открывают перспективы разработки малоотходных одностадийных процессов производства замещенных АХ из замещенных 1,3-бутадиенов и нафтохинонов в присутствии растворов Мо-V-фосфорных ГПК в качестве бифункциональных катализаторов.

Введение в статью

Изучение механизма образования этих комплексов представляет большой интерес с точки зрения исследования свойств ГПК в растворах. Это также интересно с точки зрения изучения ГПК, как катализаторов превращения органических соединений. В предыдущей работе [4] нами исследованы растворы 12-вольфрамфосфорной ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{nH}_2\text{O}$, ФВК) гетерополикислоты в метаноле методом ПМР. В настоящей работе нами

проведено аналогичные исследования в н-бутаноле ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

Образцы ГПК с переменной гидратностью готовились из высоководных гидратов кислоты путем изотермического обезвоживания на воздухе. Очистку растворителя производили по методике [5]. Спектры ПМР регистрировали на спектрометре <<Tesla-BS-

487С>> при комнатной температуре. В качестве стандарта применяли гексаметилдисилоксан $-(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ (ГМДС), как внутренний эталон. Точность измерения химических сдвигов ± 0.02 м.д.

В чистом бутаноле сигналы от протонов CH_3 - группы [$\delta(\text{CH}_3) = -0.83$ м.д.] расщеплены в триплет ($J = 6.0$ Гц), вследствие спин-спиного взаимодействия с протонами $\text{CH}_2(2)$ - группы; сигналы от протонов $\text{CH}_2(2,3)$ [$\delta(\text{CH}_2(2,3)) = -1.40$ м.д.] – группы имеют сложный вид, вследствие как под действием протонов $\text{CH}_2(2,4)$ группы на протоны $\text{CH}_2(3)$ - групп, так и под действием протонов CH_3 - и $\text{CH}_2(3)$ группы на протоны $\text{CH}_2(2)$ - группы. Некоторые из этих линий налагаются друг на друга и оказываются неразрешенными. Сигналы от протонов $\text{CH}_2(4)$ - группы [$\delta(\text{CH}_2(4)) = -3.45$ м.д.] состоят из двух перекрывающихся триплетов под действием протонов $\text{CH}_2(3)$ - и OH - группы; а сигналы от протонов OH группы ($\delta_{\text{OH}} = -5.15$ м.д.) расщеплены в триплет ($J = 5.0$ Гц), вследствие спин-спиного взаимодействия с протонами $\text{CH}_2(4)$ -группы. При добавлении кислоты сигналы от метиленовых протонов $\text{CH}_2(4)$ - группы превращаются в простой триплет; триплет гидроксила переходит в синглет. Остальные линии не претерпевают такое сильное изменение. В системе $\text{ФВК} \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ линия CH_3 - и $\text{CH}_2(2,3)$ группы сдвигаются в слабое поле на 0.06 м.д в интервале концентрации кислоты $0 \div 1\text{C}$ (моль/1000г), т.е. очень слабо зависит от концентрации и водности кислоты. Сдвиг линии $\text{CH}_2(4)$ примерно 3-4 раза больше $-(0.18-0.23)$ м.д. В ПМР спектрах $\text{ФВК} \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ обменная линия сильно зависит от концентрации и водности кислоты. Основной вклад в эту линию дают молекулы воды, ионы H^+ кислоты и OH группы спирта. Из-за ускорения протонного обмена при подкислении водно-органических сред отдельные линии воды, ионы H^+ кислоты и OH группы бутанола не наблюдаются. Из этих соображений, следует что, частота обмена между этими положениями должны быть значительно больше, чем расстояние между сигналами отдельных положений (измеренных в герцах), которые наблюдались бы, если бы не было обмена. Это дает нижний предел для скорости таких процессов $10^2 - 10^3$ Гц. Результаты изменений обменной линией в зависимости от концентрации и водности кислоты представлены в таблице. Полагая полную диссоциацию кислоты, нами положения этой линии (химический сдвиг) рассчитаны по следующей формуле:

$$\delta = \alpha\delta(\text{H}_3\text{O}^+) + \beta\delta(\text{H}_2\text{O}) + \gamma\delta(\text{OH}) \quad (\alpha + \beta + \gamma = 1) \quad (1),$$

где α , β , γ - доля протонов соответственно в ионе H_3O^+ , в воде и OH группе;
 $\alpha = 3n_1 / [n_1 + 2n + 1000 / \text{CM}_p]$, $\beta = 2(n - n_1) / [n_1 + 2n + 1000 / \text{CM}_p]$, $\gamma = (1000 / \text{CM}_p) / [n_1 + 2n + 1000 / \text{CM}_p]$ [n - водность кислоты, n_1 - число протонов кислоты, в данном случае $n_1 = 3$; M_p - молекулярная масса одноатомного спирта, в данном случае n -бутанола; C - молярная концентрация кислоты (моль/1000г)]. Относительная линия воды [$\delta(\text{H}_2\text{O}) = -4.70$ м.д.] эта формула имеет следующий вид:

$$\delta_{\text{о.л.в.}} = [3n_1 / (n_1 + 2n + 1000 / \text{CM}_p)] \delta(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{о.л.в.}} + [(1000 / \text{CM}_p) / (n_1 + 2n + 1000 / \text{CM}_p)] \delta(\text{OH})_{\text{о.л.в.}} \quad (2)$$

Линия функции $\delta_{\text{о.л.в.}} = [3n_1 / (n_1 + 2n)] \delta(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{о.л.в.}}$ является асимптотами линии выше указанных функций. Поскольку химический сдвиг иона гидроксония точно не известен

(показываются различные значения) [6], нами рассчитаны химический сдвиг обменной линии в двух значениях химического сдвига иона H_3O^+ , $\delta(H_3O^+)_{о.л.в.} = -9$ и -13 м.д., результаты которых представлены в таблице.

Табл. 1. Зависимость химического сдвига обменной линии относительно линии воды от концентрации $H_3PW_{12}O_{40}nH_2O$ в н-бутаноле ($\delta_{он} = -0.45$ м.д. о.л.в.)

C (моль/кг)	0.04	0.08	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	$\delta(H_3O^+)$ о.л.в.	n
$\delta_{экс}$	-0.47	-0.59	-0.63	-0.82	-0.96	-0.98	-1.00	-1.04		28
$\delta_{теор.}$	-0.59	-0.69	-0.73	-0.88	-1.04	-1.12	-1.17	-1.20	-9	
$\delta_{теор.}$	-0.68	-0.85	-0.92	-1.16	-1.42	-1.56	-1.64	-1.70	-13	19
$\delta_{экс.}$	-0.50	-0.67	-0.70	-0.93	-1.20	-1.30	-1.35	-1.39		
$\delta_{теор.}$	-0.62	-0.75	-0.80	-1.03	-1.29	-1.44	-1.53	-1.60	-9	11
$\delta_{теор.}$	-0.71	-0.92	-1.01	-1.36	-1.77	-2.00	-2.15	-2.26	-13	
$\delta_{экс.}$	-0.56	-0.90	-0.92	-1.40	-1.90	-2.20	-2.48	-2.55		6
$\delta_{теор.}$	-0.64	-0.81	-0.89	-1.20	-1.64	-1.92	-2.12	-2.26	-9	
$\delta_{теор.}$	-0.74	-1.00	-1.11	-1.59	-2.25	-2.68	-2.97	-3.20	-13	6
$\delta_{экс.}$	-0.60	-0.94	-0.98	-1.50	-2.10	-2.45	-2.82	-3.06		
$\delta_{теор.}$	-0.66	-0.85	-0.94	-1.35	-1.97	-2.43	-2.78	-3.05	-9	6
$\delta_{теор.}$	-0.76	-1.05	-1.18	-1.79	-2.71	-3.39	-3.91	-4.32	-13	

Как видно из таблицы, значения химических сдвигов в случае $\delta(H_3O^+)_{о.л.в.} = -9$ м.д. более ближе к экспериментальному значению, чем в случае $\delta(H_3O^+)_{о.л.в.} = -13$ м.д. Разница между этих двух теоретических значений химических сдвигов обменной линии ($\Delta\delta = \delta_{т(-13)} - \delta_{т(-9)}$) по абсолютной величине растет с увеличением концентрации и равна:

$$|\Delta\delta| = \frac{12n_1}{n_1 + 2n + \frac{1000}{CM_p}}$$

Следует, однако, подчеркнуть упрощенность формулы. Так как в реальном случае возможно влияние анионов $[PW_{12}O_{40}]^{-3}$ (который оказывает структуроразрушающее действие [7], т.е. уменьшает эффект Н-связи; это действие увеличивается с размером аниона), протонирование аниона $[A^{-3} \cdot H^+]$ на химический сдвиг обменной линии. При высоких концентрациях возможно усиление взаимодействия между ионами. Помимо этого, имеется частичная диссоциации кислоты. Все эти перечисленные факторы в конечном счете приводят к отклонению экспериментальных значений от теоретических. Проведенные исследования показывают, что формула (2) оправдывает себя не только в метаноле [4], но и в н-бутаноле также.

Выводы

Приведены результаты исследования растворов фосфорновольфрамовой гетерополикислот в н-бутаноле методом ПМР; рассчитаны химический сдвиг обменной

линии в двух значениях химического сдвига иона H_3O^+ $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{о.л.в.}} = -9$ и -13 м.д., результаты которых представлены в тезисе. Показывается влияние различных факторов на химический сдвиг обменной линии, который в конечном счете приводит к отклонению экспериментальных значений от теоретических.

Литература

1. Никитина Е.А. Гетерополисоединения, М.:Госхимиздат.(1962) 424 с.
2. Е.Г. Жижина, В.Ф. Одяков, Л.Л. Гогин, В.Н. Пармон, Получение растворов Мо-V-фосфорных гетерополикислот: от лабораторных способов до промышленных методов, XXIX научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии», г. Новосибирск, (2015) с. 64, 71
3. Гогин Л.Л., Жижина Е.Г., Пай З.П., Замещенные антрахиноны: новый метод получения по реакции диенового синтеза в присутствии растворов Мо-V-фосфорных гетерополикислот в качестве бифункциональных катализаторов, XXIX Научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» с участием иностранных учёных, «РЕАКТИВ–2015», Новосибирск, (2015), с. 42
4. Гафаров Ш.А., Алиева Н.М., Мамедов Е.Е., Гамзаева Г.Н., Алиева А.А., Гасымова Ф.И., Исследование растворов фосфорновольфрамовой гетерополикислот в метаноле методом ПМР // Материалы IX Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции, Новосибирск, (2023), с.7-8
5. Юрьев Ю.К. и др., Практические работы по органической химии.-М.:МГУ(1969), 420 с.
6. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения.-ИЛ., (1962), 592 с.
7. Akit J.W. Proton chemical shifts of water in cationic hydration complexes and their contribution to water shifts in electrolyte solutions, J.C.S. Dalton tr., (1973), N 1, p. 42-49.

BUTANOLDA 12-VOLFSTANFOSFOR HETEROPOLİ TURŞUSUNUN PMR ÜSULU İLƏ TƏDQIQI

Ş.A.Qafarov ¹, N.M.Əliyeva ², A.Ə.Əliyeva ³, Ü.Ə.Kərimova⁴, G.N.Qəmzəyeva⁵,
C.İ.Hüseynova⁶, E.E.Məmmədov⁷

Akademik Y.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu. MNO, Bakı, Azərbaycan
kerimova-ulya@rambler.ru

XÜLASƏ

Bu yazıda PMR metodundan istifadə etməklə n-butanolda fosfotunqstik heteropoliasidlərin məhlullarının öyrənilməsinin nəticələri təqdim olunur; Mübadilə xəttinin kimyəvi yerdəyişməsi H_3O^+ ionunun $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{v.l.}} = -9$ və -13 ppm kimyəvi sürüşməsinin iki dəyərində də hesablanmışdır. İş müxtəlif amillərin mübadilə xəttinin kimyəvi yerdəyişməsinə təsirini göstərir ki, bu da nəticədə eksperimental dəyərlərin nəzəri dəyərlərdən kənara çıxmasına səbəb olur.

Açar sözlər: fosfotunqstik heteropoliturşu, n-butanol, paramağnit rezonans, protonlar, yüksək sulu hidrat turşusu

PMR STUDY OF 12-WOLFSTANPHOSPHOROUS HETEROPOLY ACID IN BUTANOL

S.A. Gafarov¹, N.M. Aliyeva², A.A. Aliyeva³, U.A. Karimova⁴, G.N. Gamzayeva⁵, C.I. Huseynova⁶, E.E. Mammadov⁷

Institute of Petrochemical Processes named after Academician Y. Mammadaliyev. MNO, Baku, Azerbaijan
kerimova-ulya@rambler.ru

ABSTRACT

The paper deals with the results of the studies of phosphotungstic heteropolyacid solutions in n-butanol by PMR method; the mechanical change of the exchange line was also calculated in the values of two chemical shifts of H_3O^+ ion $\delta(H_3O^+)_{r.w.l.} = -9$ and -13 wt.%. The work presents effect of various factors on the chemical shift of the exchange line leading to a deviation of the experimental results from the theoretical ones.

Keywords: phosphotungstic heteropolyacid, n-butanol, paramagnetic resonance, protons, highly hydrous acid.