

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ 12-ВОЛЬФРАМОФOSФОРНОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ В БУТАНОЛЕ МЕТОДОМ ПМР

Ш.А.Гафаров<sup>1</sup>, Н.М.Алиева<sup>2</sup>, А.А.Алиева<sup>3</sup>, У.А.Керимова<sup>4</sup>, Г.Н.Гамзаева<sup>5</sup>,  
Дж.И.Гусейнова<sup>6</sup>, Э.Э.Мамедов<sup>7</sup>

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  $H_3O^+$   $\delta(H_3O^+)_{o.l.v.} = -9$  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  $H_{17}P_3Mo_{16}V_{10}O_{89}$  (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 ( $H_3PW_{12}O_{40}nH_2O$ , ФВК) гетерополикислоты в метаноле методом ПМР. В настоящей работе нами

проведено аналогичные исследования в н-бутаноле ( $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ ).

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  $\pm 0.02$  м.д.

В чистом бутаноле сигналы от протонов  $\text{CH}_3$ - группы  $[\delta(\text{CH}_3) = -0.83 \text{ м.д.}]$  расщеплены в триплет ( $J = 6.0$  Гц), вследствие спин-спиного взаимодействия с протонами  $\text{CH}_2(2)$  - группы; сигналы от протонов  $\text{CH}_2(2,3)$   $[\delta(\text{CH}_2(2,3)) = -1.40 \text{ м.д.}]$  – 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  $\text{CH}_3$ - 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  $[\delta(\text{CH}_2(4)) = -3.45 \text{ м.д.}]$  состоят из двух перекрывающихся триплетов под действием протонов  $\text{CH}_2(3)$ - и  $\text{OH}$  - группы; а сигналы от протонов  $\text{OH}$  группы ( $\delta_{\text{OH}} = -5.15 \text{ м.д.}$ ) 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  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2(2,3)$  группы сдвигаются в слабое поле на  $0.06$  м.д в интервале концентрации кислоты  $0 \div 1\text{С}$  (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  $\text{H}^+$  кислоты и  $\text{OH}$  группы спирта. Из-за ускорения протонного обмена при подкислении водно-органических сред отдельные линии воды, ионы  $\text{H}^+$  кислоты и  $\text{OH}$  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  $\alpha, \beta, \gamma$ - доля протонов соответственно в ионе  $\text{H}_3\text{O}^+$ , в воде и  $\text{OH}$  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  $n_1 = 3$ ;  $\text{M}_p$ - молекулярная масса одноатомного спирта, в данном случае  $n$ -бутанола;  $\text{C}$ - молярная концентрация кислоты (моль/1000г)]. Относительная линия воды  $[\delta(\text{H}_2\text{O}) = -4.70 \text{ м.д.}]$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$   $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{о.л.в.}} = -9$  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<sup>1</sup>, N.M.Əliyeva<sup>2</sup>, A.Ə.Əliyeva<sup>3</sup>, Ü.Ə.Kərimova<sup>4</sup>, G.N.Qəmzəyeva<sup>5</sup>,  
C.İ.Hüseynova<sup>6</sup>, E.E.Məmmədov<sup>7</sup>

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  $\text{H}_3\text{O}^+$  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. Gafarov<sup>1</sup>, N.M. Aliyeva<sup>2</sup>, A.A. Aliyeva<sup>3</sup>, U.A. Karimova<sup>4</sup>, G.N. Gamzayeva<sup>5</sup>, C.I. Huseynova<sup>6</sup>, E.E. Mammadov<sup>7</sup>

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.