

А. И. ГАСАНОВ, В. Ф. ЧУВАЕВ, академик В. И. СПИЦЫН

**ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ П.М.Р. РАСТВОРОВ
12-ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА
В КЕТОНАХ**

Способность ряда органических растворителей образовывать гидратно-сольватные комплексы с гетерополикиклотами (ГПК) известна давно. Относительно механизма образования этих комплексов не существует единого мнения. В настоящее время чаще всего их рассматривают с точки зрения гидратно-сольватного или донорно-акцепторного взаимодействия гетерополианиона и среды.

В данной работе исследованы растворы фосфорновольфрамовой $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ (ФВК) и фосфорномолибденовой $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ (ФМК) гетерополикиклот в ацетоне и метилэтилкетоне (МЭК). Использовались ФВК и ФМК марки ч.д.а. после двухкратной перекристаллизации. Образцы ГПК с переменным содержанием воды готовились из высоководных гидратов кислоты путем изотермического обезвоживания на воздухе. Очистку растворителей производили по методике (1). Приготовленные растворы запаивались в ампулы. В качестве стандарта применяли ТМС как внутрешний эталон. Спектры п.м.р. записывались при комнатной температуре на спектрометрах высокого разрешения РЯ-2303 и РЯ-2305 на частоте 60 Мгц. Точность измерения химических сдвигов $\pm 0,02$ м.д.

В растворах ГПК $\cdot nH_2O$ — кетон помимо линий п.м.р. растворителя имеется синглетная линия, положение которой зависит от концентрации и водности кислоты. Вклад в эту линию дают молекулы H_2O и ионы H^+ кислоты. Благодаря быстрому обмену протонов по различным положениям в растворе, отдельные линии воды, гидратированного или сольватированного протона, протона, связанного с анионом, не наблюдается (2).

В исследованных системах имеется определенная закономерность, зависящая от количества воды. Растворы гидратов ГПК с $n > 12$ прозрачны и соответствующие химические сдвиги стабильны во времени. Напротив, растворы гидратов с $n < 12$ постепенно темнеют и спектр п.м.р. претерпевает существенные изменения.

Отмеченные особенности обусловлены характером гидратации ионов H^+ и их активностью при взаимодействии с растворителем. Последняя заметно возрастает при нарушении гидратной оболочки иона H_3O^+ . В данной работе рассматриваются только растворы ГПК $\cdot nH_2O$ с $n > 12$.

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости химических сдвигов обменной линии ($nH_2O + 3H^+$) растворов ГПК в ацетоне и метилэтилкетоне. В области концентрации кислоты 0,4 М (ацетон) и 0,2 М (МЭК) величина химического сдвига достигает предельного значения δ_{np} одинакового для ФВК и ФМК в одном растворителе. Предельные сдвиги в МЭК больше, чем в ацетоне (рис. 1).

Анализ химических сдвигов п.м.р. двухкомпонентных систем, в частности вода — кетон, возможен в рамках определенных приближений, использующих принципы аддитивности химических сдвигов нескольких состояний в условиях быстрого обмена (3-6).

Для исследованных растворов ГПК подобный подход мало пригоден, поскольку возможны различные формы взаимодействия в этих многоком-

понентных системах, особенно в области малых концентраций. Поэтому мы используем сравнение $\delta_{пр}$ в системе ГПК· $n\text{H}_2\text{O}$ — кетон и химических сдвигов системы ГПК— $n\text{H}_2\text{O}$, не учитывая вначале влияние аниона.

Исследования водных растворов неорганических кислот (⁷⁻⁹) показали, что значение химического сдвига иона H_3O^+ близко к -13 м.д. от линий чистой воды. Приблизительно такое же значение получается и расчетным путем (¹⁰). Поскольку растворы ГПК· $n\text{H}_2\text{O}$ — кетон характеризуются определенным отношением числа ионов H^+ к числу протонов воды ($3/2n$) независимо от концентрации, химический сдвиг обменной линии

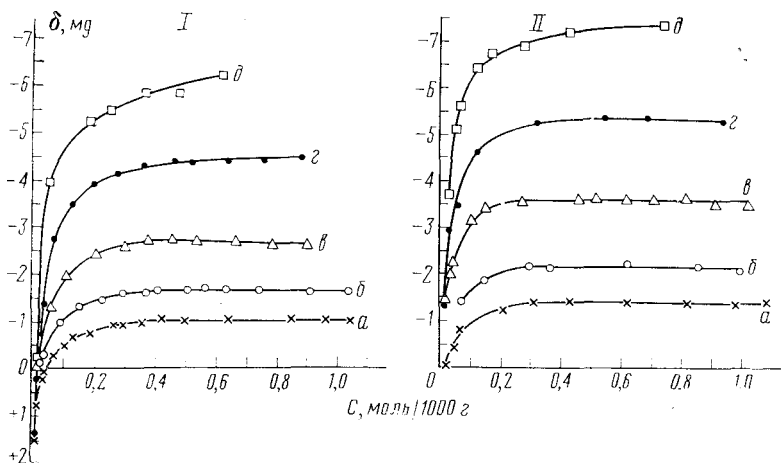


Рис. 1. Зависимость химического сдвига линии воды от концентрации ГПК· $n\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне (I) и метилэтилкетоне (II). I: а — $n=30$; б — $n=22$; в — $n=15$; з — $n=8$; д — $n=5$. II: а, б, з — то же, что и для I; в — $n=14$; д — $n=3$. Химические сдвиги для ФВК и ФМК одинаковы

будет приближаться к значению $\delta_1 = P_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \delta_{\text{H}_3\text{O}^+}$ (²), где $P_{\text{H}_3\text{O}^+}$ — доля протонов в ионах H_3O^+ , а $\delta_{\text{H}_3\text{O}^+} = -13$ м.д. химический сдвиг иона H_3O^+ , с ростом степени ассоциации воды. В органическом растворителе химический сдвиг воды зависит от концентрации только в той области, где возможно существование неассоциированных молекул. Следовательно, степень ассоциации воды и величина $\delta_{пр}$ должны уменьшаться с ростом основности функциональных групп растворителя.

В смесях H_2O — ацетон взаимодействие H_2O — H_2O заметно доминирует для эквимольных составов, в соответствии с различием прочности Н-связей. При концентрации $>0,3$ М молекулы воды в ацетоне ассоциированы (⁶). Введение в такую смесь катиона приводит к селективной сольватации и степень ассоциации воды возрастает (^{11, 12}). В исследованных растворах сильно ассоциирующим катионом является ион H_3O^+ .

На рис. 2 $\delta_{пр}$ растворов ГПК сравниваются с величиной химического сдвига δ_1 , зависящего от мольной доли H_3O^+ , или отношения $3/2n$ данного гидрата ГПК. Характерно, что химический сдвиг линии воды, измеренный непосредственно в кристаллогидратах ФВК· $30\text{H}_2\text{O}$ и $25\text{H}_2\text{O}$, почти совпадает с расчетной величиной δ_1 (рис. 2). Это можно рассматривать как подтверждение определяющей роли концентрации ионов H^+ в сравнении с другими возможными вкладами в величину δ_1 .

Из рис. 2 следует, что $\delta_{пр}$ растворов ГПК· $n\text{H}_2\text{O}$ в МЭК ближе расчетным, чем растворов в ацетоне. Учитывая различия основности двух растворителей, можно заключить, что в МЭК катионный ассоциат $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot aq$ образуется быстрее по мере растворения ГПК· $n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1) и является более стабильным, чем в ацетоне. Из рис. 2 видно также, что экспериментальные кривые отклоняются от расчетной в области $n < 12$. Экстраполя-

ция к $n=0$ дает значение химического сдвига протона, связанного с анионом, равное $-(8-10)$ м.д. Эта величина вполне сопоставима с аналогичными значениями для кислот H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 (⁸, ¹³).

В области малых концентраций ГПК (рис. 1) химические сдвиги положительны и меняются приблизительно линейно. Сравнение скоростей изменения химического сдвига от концентрации в системе ГПК· n H₂O — ацетон и H₂O — ацетон (³, ⁶) показывает, что для первой скорость в 2–4 раза больше, т. е. кислота интенсифицирует ассоциацию.

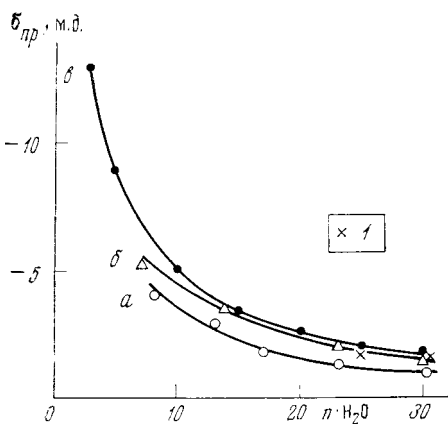


Рис. 2

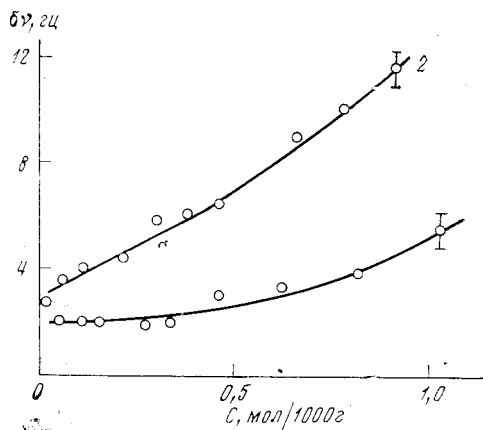


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости предельных сдвигов в растворах ГПК· n H₂O — кетон от n . *a* — ФВК и ФМК в ацетоне; *b* — ФВК и ФМК в метилэтилкетоне; *b* — расчетные химические сдвиги системы ГПК — H₂O (пояснение в тексте). 1 — химические сдвиги линии воды в кристаллогидратах ФВК·30 и 25H₂O

Рис. 3. Зависимость ширины линии воды от концентрации ГПК·15H₂O в растворах ФВК — ацетон и метилэтилкетон (1), ФМК — ацетон и метилэтилкетон (2)

Рассмотрим далее химические сдвиги п.м.р. растворителя. В чистом ацетоне сдвиг линии п.м.р. метила относительно ТМС равен 2,09 м.д.

В системе вода — ацетон линия метила сдвигается в слабое поле на $\sim 0,16$ м.д. при уменьшении мольной доли ацетона до 0,2 (⁶, ¹⁴). В растворах ГПК сигнал метила сдвигается в слабое поле на $0,25 \pm 0,02$ м.д. в интервале концентраций безводной кислоты 0–1 *M*.

Для МЭК наблюдается спектр из трех линий (²). Взаимодействие в растворах с карбонильной группой сдвигает все линии в слабое поле. При этом сдвиги линий —CH₃(α) и —CH₂ — одинаковы, сдвиг —CH₃(β) примерно вдвое меньше. Величина сдвига групп, соединенных непосредственно с карбониллом, имеет такой же порядок, как в ацетоне.

Анализ химических сдвигов растворителя показывает, что в исследованных системах взаимодействие с гидратированным катионом осуществляется через карбонил. Благодаря присутствию в растворах ионов водорода, энергия сольватации водных ассоциатов увеличивается и сдвиги алкильных групп превосходят примерно в 1,5 раза аналогичные сдвиги в системе H₂O — кетон. Следует отметить, что в пределах экспериментальной точности химические сдвиги неполярных групп растворителя одинаковы в растворах ФВК и ФМК.

Различие в поведении ГП-анионов вольфрама и молибдена сказывается в ширине δv обменной линии. На рис. 3 показано изменение δv от концентрации для растворов ГПК·15H₂O. Ширина обменной линии растворов ФВК 15H₂O ($\delta v = 2-6$ гц) слабо зависит от концентрации. В растворах ФМК такая зависимость выражена явно (рис. 3). В обоих случаях растворитель не вносит существенных изменений в величину δv .

Поскольку ГП-анион определяет ширину обменной линии, очевидно его участие в процессе обмена. При этом время жизни протонированного аниона ФМК больше, чем ФВК, за счет большего сродства к протону. Стадия протонирования аниона ($A^{2-}H_{3-x}$ или, вероятнее, $A^{2-}(H_3O^+)_{3-x}$, $x=1-3$) определяет процесс обмена, так как время жизни H_3O^+ в гидратном окружении $\sim 10^{-10}$ сек. (¹⁵) не лимитирует процесс, а время жизни протонированного аниона в условиях быстрого обмена $10^{-4}-10^{-5}$ сек.

Ввиду того, что ГП-анион, а не растворитель, определяет ширину обменной линии в системе ГПК·*n* H₂O — кетон, можно предположить существование непосредственного контакта анион — H⁺·aq. Такое взаимодействие в значительной мере исключает возможность переноса катиона (H⁺ или H₃O⁺) растворителем и, как отмечалось выше, влияние ГП-аниона на химические сдвиги неполярных групп последнего.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, И. А. Казарьян, Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М., 1967, стр. 74. ² Дж. Попп, В. Шнейдер, Г. Берштейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, 1962, стр. 525. ³ J. R. Holmes, D. Kivelson, W. C. Drinkard, J. Am. Chem. Soc., v. 84, 4677 (1962). ⁴ R. Kaiser, Canad. J. Chem., v. 41, 430 (1963). ⁵ Wei Chuwan Lin, Shyr Jin Tsay, J. Phys. Chem., v. 74, 1037 (1970). ⁶ M. Simonyi, J. Kardos, A. Neszmelyi, Acta chim. Acad. Sci. Hungar., v. 76, 69 (1973). ⁷ H. S. Gutowsky, A. Saika, J. Chem. Phys., v. 21, 1688 (1953). ⁸ G. C. Hood, O. Redlich, C. A. Reilly, J. Chem. Phys., v. 22, 2067 (1954). ⁹ V. I. Spicyn, H.-J. Lunk et al., Zs. anorg. u. allgem. Chem., B. 370, 191 (1969). ¹⁰ R. Grahn, Arkiv Fysik, B. 19, 147 (1961); v. 21, 1 (1962). ¹¹ P. Diehl, T. Liepert, Helv. chim. acta, v. 47, 545 (1964). ¹² А. В. Карякин, Г. А. Кривенцова, Состояние воды в органических и неорганических соединениях. «Наука», 1973. ¹³ R. J. Gillespie, R. F. M. White, Canad. J. Chem., v. 38, 1371 (1960). ¹⁴ W. H. de Jen, J. Phys. Chem., v. 74, 822 (1970). ¹⁵ S. Meiboom, J. Chem. Phys., v. 34, 375 (1961).