DOI: 10.17516/1998-2836-0177

УДК 543.632.4:544.478.1

Application of the CHNS-Analysis for Studying of Polyoxometallates and Ionic Liquids in the Catalytic Systems

Olga S. Koscheeva^a,

Lidia I. Kuznetsova^{*b} and Nina I. Kuznetsova^b

*^aNikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS
Novosibirsk, Russian Federation*

*^bBoreskov Institute of Catalysis SB RAS
Novosibirsk, Russian Federation*

Received 10.03.2020, received in revised form 15.04.2020, accepted 01.05.2020

Abstract. The method of CHNS-analysis in combination with ^{31}P NMR and UV-VIZ spectroscopy was used to study polyoxometallates and ionic liquids as components of liquid-phase catalytic systems. The composition of imidazolium and TBA salts of tungstophosphate anions active in the olefin oxidation with H_2O_2 was determined. A method for quantification of [BMIm]Br, Bu_4NBr , Bu_4NHSO_4 in solutions using the CHNS-analysis is proposed. The capabilities of the technique with applying ionic liquids to an inert porous support are evaluated. Using the obtained results, the effect of ionic liquids in combination with a Pt/C catalyst and $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ heteropolyacid in the oxidation of cyclohexane with $\text{O}_2\text{-H}_2$ gas mixture was determined.

Keywords: imidazolium, tetrabutylammonium cations, tungstophosphate anions, peroxo complexes, ionic liquids, CHNS-analysis, ^{31}P NMR.

Citation: Koscheeva O.S., Kuznetsova L.I., Kuznetsova N.I. Application of the CHNS-analysis for studying of polyoxometallates and ionic liquids in the catalytic systems, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(2), 221-231. DOI: 10.17516/1998-2836-0177

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: livkuzn@catalysis.ru

Применение метода CHNS-анализа для изучения полиоксометаллатов и ионных жидкостей в каталитических системах

О.С. Кошечева^а, Л.И. Кузнецова^б, Н.И. Кузнецова^б

^аИнститут неорганической химии

им. А.В. Николаева СО РАН

Российская Федерация, Новосибирск

^бИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Российская Федерация, Новосибирск

Аннотация. Метод CHNS-анализа в сочетании с ЯМР ^{31}P и УФ-ВИД-спектроскопией применен для изучения полиоксометаллатов и ионных жидкостей как компонентов жидкофазных каталитических систем. Определен состав активных в окислении олефинов H_2O_2 имидазолиевых и ТВА-солей вольфрамофосфат-анионов. Предложен способ определения малых концентраций $[\text{BMIm}]\text{Br}$, Bu_4NBr , Bu_4NHSO_4 в растворах с помощью CHNS-анализа. Оценены возможности методики с нанесением ионных жидкостей на инертный пористый носитель. С использованием полученных результатов определено действие ионных жидкостей в сочетании с катализатором Pt/C и гетерополиоксидом $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ в окислении циклогексана газовой смесью $\text{O}_2\text{-H}_2$.

Ключевые слова: имидазолий, тетрабутиламмоний катионы, вольфрамофосфат анионы, пероксокомплексы, ионные жидкости, CHNS-анализ, ЯМР ^{31}P .

Цитирование: Кошечева, О.С. Применение метода CHNS-анализа для изучения полиоксометаллатов и ионных жидкостей в каталитических системах / О.С. Кошечева, Л.И. Кузнецова, Н.И. Кузнецова // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(2). С. 221-231. DOI: 10.17516/1998-2836-0177

Введение

Полиоксометаллаты (ПОМ), так же как и ионные жидкости (ИЖ), могут состоять из алкилзамещенных катионов аммония, пиридиния, имидазолия и неорганических анионов. Благодаря такой природе ПОМ и ИЖ могут растворяться в органических средах и служить катализаторами или компонентами каталитических систем в реакциях превращения органических соединений в жидкой фазе [1–3]. При изучении механизма каталитических реакций контроль состава исходных ПОМ и ИЖ, а также наблюдение за их превращениями в условиях реакции осуществляются с использованием методов физикохимического анализа. В данной работе представлены результаты наших исследований жидкофазных каталитических систем, содержащих ПОМ и ИЖ, с использованием методов элементного анализа, в особенности CHNS-анализа, в сочетании со спектрами гетерополианионов ЯМР ^{31}P и УФ-ВИД.

В данной работе применен CHNS-анализ для определения количества и состава органических катионов, разбавленных другими компонентами катализаторов или растворителем. В одном случае анализировали катионы соли с крупными по массе вольфрамофосфат-анионами

в катализаторах или их предшественниках, а в другом – малые количества и состав органических катионов определяли в реакционном растворе. В этих двух примерах мы имели дело с меньшими количествами определяемых элементов, чем это обычно имеет место при идентификации индивидуальных органических соединений. В процессе решения поставленных задач проведена также оценка возможностей определения с помощью CHNS-анализа малых количеств ИЖ в растворе летучих соединений.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы

В работе использовали тетрабутиламмоний бромид (Bu_4NBr , “Реахим”), 1-этил-3-метилимидазолий бромид ($[\text{EMIm}]\text{Br}$, “Aldrich”), 1-бутил-3-метилимидазолий бромид ($[\text{BMIm}]\text{Br}$, “Aldrich”), тетрабутиламмоний гидросульфат (Bu_4NHSO_4 , “PS”), гетерополиоксилоту ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, “Реахим”), очищенную с помощью эфирной экстракции, ацетонитрил (CH_3CN , “Aldrich”), 1,3-бутадиен (“Aldrich”), циклогексан (ч.д.а., “Реахим”), перекись водорода ~ 34%-ный водный раствор (“Реахим”). Применяли растертые образцы носителей: силикагель марки КСК ($S_{\text{пов}} = 263 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, $V_{\text{пор}} = 0.84 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$, прокаленный при 500 °С, содержащий примеси 0.81 % Na, 0.54 % Ca, 0.35 % Al, 0.10 % Mg, 0.06 % Fe, 0.06 % K, 0.04 % Cl, 0.01 % S) и оксид кремния MS-3050 (PQ Corp. $S_{\text{пов}} = 537 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, $V_{\text{пор}} = 3.0 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$, содержащий 0.01 % Na).

Приготовление ПОМ

Рассмотренные в работе соли вольфрамфосфат-аниона с органическими катионами готовили исходя из раствора Na-соли $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ в воде при pH 4 добавлением избытка Bu_4NBr или $[\text{BMIm}]\text{Br}$, как описано в нашей работе [4]. Bu_4N^+ -соли пероксокомплексов вольфрамфосфат-анионов синтезированы по известным методикам [5, 6]. Соли М-замещенных вольфрамфосфат-анионов $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ и $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{OH})]^{5-}$ с имидазолиевыми катионами получали осаждением из водных растворов при добавлении $[\text{EMIm}]\text{Br}$ или $[\text{BMIm}]\text{Br}$ [7]. Состав катионов полученных соединений по данным CHNS-анализа приведен в табл. 1 и 2. Анализ ПОМ на содержание Р осуществляли спектрофотометрически по образованию Р-Мо-V комплекса, W и Na определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Мо в нанесенных на силикагель образцах выявляли рентгеновским флуоресцентным методом.

Таблица 1. Результаты C, H, N анализа Cu^{2+} и Fe^{3+} замещенных вольфрамфосфатов

Table 1. The C, H, N analysis of Cu^{2+} and Fe^{3+} substituted tungstophosphates

№	Состав		C,	H,	N, %
1	$[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]$ м.в. 3315	рассч.	10.86	1.73	4.22
		найд.	10.7	1.80	4.18
2	$[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]$ м.в. 3455	рассч.	13.9	2.24	4.05
		найд.	13.8	2.23	4.01
3	$[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{OH})]$ м.в. 3446	рассч.	13.9	2.22	4.06
		найд.	13.6	2.25	4.01

Таблица 2. Элементный состав синтезированных вольфрамфосфатов, предшественников катализаторов эпоксидирования 1,3-бутадиена перекисью водорода

Table 2. The elemental composition of the synthesized tungstophosphates, the precursors of catalysts for epoxidation of 1,3-butadiene with hydrogen peroxide

№	Соединение						
1	[(C ₄ H ₉) ₄ N] ₅ Na _{0.55} H _{1.45} [PW ₁₁ O ₃₉] (Bu ₄ N-PW ₁₁) м.в. 3901						
		C,	H,	N,	P,	W,	Na, %
	рассч.	24.6	4.65	1.79	0.795	51.8	0.32
	найд.	24.2	4.55	1.70	0.674	50.8	0.32
2	[(C ₂ H ₅)CH ₃]C ₃ H ₃ N ₂] ₅ Na _{1.35} H _{0.65} [PW ₁₁ O ₃₉] (EMIm-PW ₁₁) м.в. 3264						
		C,	H,	N,	P,	W,	Na, %
	рассч.	11.03	1.71	4.29	0.950	62.1	0.95
	найд.	11.1	2.10	4.30	0.891	57.7	0.94
3	[(C ₄ H ₉) ₄ N] ₃ {PO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₄ } (Bu ₄ N-PW ₄) м.в. 1876						
		C,	H,	N,	P,	W, %	
	рассч.	30.7	5.75	2.24	1.65	39.2	
	найд.	31.4	5.90	2.24	1.64	38.7	
4	[(C ₄ H ₉) ₄ N] ₂ {HPO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₂ } (Bu ₄ N-PW ₂) м.в. 1108						
		C,	H,	N,	P,	W, %	
	рассч.	34.7	6.59	2.53	2.80	33.2	
	найд.	34.4	6.50	2.60	2.55	33.2	

Методика CHNS-анализа

Анализ осуществляли на CHNS-анализаторе “Euro EA 3000” (“Eurovector”, Италия). Содержание элементов определяли исходя из площади хроматографических пиков N₂, CO₂, H₂O и SO₂ по калибровочной прямой, построенной по стандартным соединениям: цистеина, атропин-сульфата, сульфаниламида и L-цистина. Обработку результатов вели по оригинальной программе Callidus.

Для определения малых количеств ИЖ ацетонитрильный раствор (1.5 мл), содержащий 20 – 40 мкмоль ИЖ и другие компоненты каталитической системы (H₃PMo₁₂O₄₀, циклогексан, циклогексанол и воду), добавляли к навеске оксида кремния (в районе 0.25 г), прогретого при 170 °С. Растворитель испаряли на воздухе при тщательном перемешивании, затем образец прогревали в течение 1 ч при 170 °С для удаления оставшихся летучих соединений. Приготовленные образцы держали в эксикаторе.

Навески анализируемых образцов изменяли в зависимости от предполагаемого содержания элементов в пределах 4–15 мг.

Результаты и их обсуждение

1. Соотнесение состава и каталитической активности вольфрамфосфатов в реакциях перекисного окисления

Гетерополивольфраматы являются катализаторами широкого круга реакций, основанных на активации H₂O₂. В данной части работы наше внимание было сосредоточено на выявле-

нии связи каталитических свойств вольфрамфосфатов с особенностями их состава и строения. Исследуемые ПОМ представляли собой соли тетрабутиламмоний или имидазолий катионов и вольфрамфосфат-анионов, растворимые в реакционной среде. Структурный тип и методы получения этих ПОМ известны, а сочетание элементного анализа с ЯМР и УФ-ВИД-спектроскопией является традиционным способом исследования их состава и строения в растворах. Мы применили эти методы для определения исходного состояния ПОМ, а также для контроля изменений их состава и строения в условиях реакции [4, 7].

Возможности CHN-анализа полиоксометаллатов демонстрирует табл. 1. Процентное содержание С, Н и N в полученных М-замещенных вольфрамфосфатах отражает даже небольшие изменения состава катиона в соединениях № 1 и 2. Содержание С, Н и N в образцах № 1-3 рассчитывали в предположении сохранения исходного фрагмента $PW_{11}O_{39}^{7-}$, находящегося в составе более сложного металлсодержащего аниона. Результаты анализа согласуются с таким предположением и подтверждают, что структура исходного вольфрамфосфата не разрушается в процессе синтеза металлсодержащих анионов. Это заключение важно для катализа, поскольку дает нам основание относить разницу в каталитических свойствах этих ПОМ к влиянию металла М. Известно [8], что в присутствии H_2O_2 анионы $[PW_{11}O_{39}Fe(OH)]^{5-}$ слабо катализируют разложение перекиси водорода и образуют окрашенный комплекс (УФ-ВИД: $\lambda = 380 - 550$ нм), а в реакции с циклогексеном были получены циклогексенол и циклогексенон с примесью эпоксида. Наоборот, анионы $[PW_{11}O_{39}Cu(H_2O)]^{5-}$ лишь интенсивно разлагают H_2O_2 без окисления циклогексена.

Для изучения каталитических свойств ПОМ в эпоксидировании 1,3-бутадиена перекисью водорода нами синтезированы соли $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ аниона (табл. 2, № 1 и 2) и известные в литературе [5, 6] пероксокомплексы (табл. 2, № 3 и 4). Выполненный элементный анализ соединений соответствует приведенным формулам ПОМ. Лишь в единичных случаях получено заниженное содержание Р (№ 1 и 4), что, по-видимому, связано с точностью метода определения Р.

Методом ИСП-АЭС было обнаружено, что образцы 1 и 2 содержат Na. Принятые в расчет количества Na соответствуют брутто формулам соединений, которые приведены в табл. 2. Структура анионов и вхождение ионов Na в состав полученных ПОМ подтверждены с помощью ЯМР ^{31}P . Спектр Bu_4N-PW_{11} , растворенного в ацетонитриле, имеет два широких сигнала с $\delta = -12.3$ и -12.8 м.д., которые переходят в один узкий пик (-12.5 м.д.) при добавлении воды ($CH_3CN/H_2O = 10/1$, об.) [4]. Полученные сигналы относятся к полианионам $[HPW_{11}O_{39}]^{6-}$ и $[H_2PW_{11}O_{39}]^{5-}$ и сливаются в один узкий сигнал в присутствии воды вследствие быстрого протонного обмена [9]. Соотношение интенсивностей этих двух сигналов, равное $\sim 1.4:1$, соответствует среднему числу ионов натрия в соли Bu_4N-PW_{11} , найденному по химанализу. Следует заметить, что кристаллизация смешанных кислых солей, таких как $Na_2[N(CH_3)_4]_4H[PW_{11}O_{39}] \cdot 7H_2O$ [10], характерна для объемных органических катионов вследствие стерических затруднений. Таким образом, данные химанализа в сочетании со спектрами ЯМР ^{31}P дают состав ПОМ предшественников катализаторов.

Далее, при снятии спектров ЯМР ^{31}P в процессе реакции эпоксидирования 1,3-бутадиена Р.И. Максимовская [4] продемонстрировала связь между составом синтезированных предшественников и образующихся в реакционных условиях ПОМ, которые изображены на

Fig. 1. Transformations of the precursor anions in acetonitrile solution containing aqueous H_2O_2 (1), during the initial (2) and close to stationary (3) periods of 1,3-butadiene oxidation into 3,4-epoxy-1-butene

2. *Определение с помощью CHNS-анализа малых концентраций ИЖ в реакционных растворах для окисления циклогексана смесью $O_2 - H_2$*

Найденные содержания N, C, а также Mo в образцах, приготовленных из исходных растворов перед контактом с Pt/C, совпадали с вычисленными исходя из взятого количества реагентов (табл. 3, № 1 и 4). Судя по найденным и вычисленным значениям N и C, после контакта раствора с Pt/C изменения в концентрации растворенных ИЖ (табл. 3, № 2, 5 и 7) были соизмеримы с экспериментальной ошибкой, что свидетельствует об очень низкой адсорбции катионов ИЖ. Интересно, что столь низкая степень адсорбции ИЖ вызывала тем не менее влияние на

Таблица 3. Анализ твердых образцов, приготовленных путем нанесения на силикагель реакционных растворов^aTable 3. Analysis of solid samples prepared by applying reaction solutions to silica gel^a

№	ИЖ	ИЖ в исходном растворе, г	Процедура ^b	N, вес. %		C, вес. %		Mo, вес. %	
				найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
1	Bu ₄ NBr	0.0180	A	0.197	0.193	2.69	2.65	2.85	2.86
2	—“—	0.0180	B	0.188	0.193	2.55	2.65	2.20	2.86
3	—“—	0.0179	B	0.192	0.192	2.65	2.64	2.72	2.86
4	Bu ₄ NHSO ₄	0.0194	A	0.201	0.198	2.71	2.71	2.96	2.85
5	—“—	0.00975	B	0.106	0.102	1.40	1.39	2.52	2.92
6	—“—	0.0189	B	0.176	0.183	2.83	2.52	4.13	5.45
7	BMIImBr	0.0140	B	0.430	0.442	1.51	1.55	2.36	2.89
8	—“—	0.0129	B	0.375	0.411	1.38	1.41	2.48	2.90

^a Исходные растворы: ИЖ; 20 мг (40 мг № 6) ГПК; 2.2 мл (4.4 мл № 4 и 6) раствораCH₃CN/циклогексан = 10/1 (мл/мл); объем раствора, взятого для анализа, 1.5 мл (3.0 мл № 4 и 6) на 0.2500 г силикагеля КСК;^b А – перед добавлением катализатора; Б – после контакта с 20 мг Pt/C в течение 1 ч на воздухе; В – после проведения каталитической реакции.

катализ. Мы пришли к заключению, что это влияние Br-содержащих ИЖ связано с модификацией поверхности нанесенной Pt, для чего достаточно было малых количеств Br⁻ анионов на поверхности Pt/C [13]. Изменения концентрации ИЖ в растворе не наблюдались и после проведения каталитической реакции (табл. 3, № 3, 6, 8). Атомные отношения C/N в ИЖ оставались неизменными, что подтверждает стабильность органического катиона в условиях реакции. Заметим, что результаты анализа водорода не использовали для определения количеств ИЖ, так как в процессе сжигания проб происходило выделение небольших количеств структурной воды из силикагеля и в результате разложения H₃PMo₁₂O₄₀ [12]. Небромидная ИЖ Bu₄NHSO₄ также оказывала промотирующий эффект на каталитическую систему, но действовала иным путем. Кислотный характер аниона HSO₄⁻, по-видимому, способствовал образованию перекиси водорода как активного окислителя в растворе. В то же время, как показал ИСП-АЭС анализ раствора, присутствие Bu₄NHSO₄ не приводило к растворению платины. В результате применение Bu₄NHSO₄ позволило достичь наилучших для данной системы показателей производительности и селективности.

Анализ на Mo показал, что от 5 до ~ 20 % от исходного количества H₃PMo₁₂O₄₀ адсорбировались на поверхности твердого катализатора Pt/C. При этом часть оставшейся в растворе гетерополиокислоты находилась в восстановленном состоянии (УФ-ВИД: λ_{max} = 700 и 875 нм). По спектрам ЯМР ³¹P удалось наблюдать сигналы, относящиеся [14] к окисленной PMo₁₂O₄₀³⁻ (–4 м.д.) и к восстановленной на 2 электрона H_xPMo₁₂O₄₀^{x-5} (–6.8 м.д.). С учетом распределения H₃PMo₁₂O₄₀ и ИЖ между раствором и поверхностью твердого Pt/C компонента предложена схема (рис. 2), описывающая механизм реакции окисления циклогексана в циклогексанол с использованием смеси O₂ – H₂ [15]. Активация молекулы кислорода идет на поверхности нанесенной платины. ИЖ способствуют стабилизации перекисного кислорода и образованию H₂O₂. Окисление субстрата перекисью водорода происходит в растворе на ионах молибдена гетерополиокислоты.

Рис. 2. Окисление циклогексана смесью O_2-H_2 в каталитической системе $Pt/C-H_3PMo_{12}O_{40}-Bu_4NH_4SO_4-CH_3CN$

Fig. 2. Oxidation of cyclohexane with a mixture of O_2-H_2 in the catalytic system $Pt/C-H_3PMo_{12}O_{40}-Bu_4NH_4SO_4-CH_3CN$

3. Оценка возможностей метода CHNS-анализа для определения ИЖ в растворах летучих соединений

Для характеристики индивидуальных ИЖ наряду с ЯМР и ИК-спектроскопией обычно используют метод CHNS-анализа [16], тогда как методы ВЭЖХ [17] и КЭФ [18] подходят для определения концентрации ИЖ в растворе. Оригинальный способ проведения CHNS-анализа каталитических растворов с низким содержанием ИЖ позволил нам получать корректную информацию о концентрации ИЖ и сохранении состава органических катионов в процессе каталитических испытаний по результатам С и N анализа, описанного в [12]. Объективность данного метода проверена нами в предварительных экспериментах. Мы приготовили несколько образцов путем пропитки навески образцов пористого оксида кремния КСК и MS-3050 растворами ИЖ. Результаты анализа Bu_4NBr и $[BMIm]Br$ приведены в табл. 4. Для всех образцов получена хорошая воспроизводимость в параллельных пробах. Найденное содержание С и N соответствовало вычисленному по навеске введенному количеству ИЖ. Относительные откло-

Таблица 4. Анализ твердых образцов, приготовленных путем нанесения на оксид кремния КСК или MS-3050 ацетонитрильных растворов ИЖ ^a

Table 4. Analysis of solid samples prepared by applying acetonitrile solutions of IL to silica KCK or MS-3050 ^a

№	Состав	С, вес. %		N, вес. %		H, вес. %	
		найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
1	$(C_4H_9)_4NBr$, КСК	3.629±0.027	669	0.266±0.002	0.267	0.93±0.01	0.722
2	$(C_4H_9)_4NBr$, MS-3050	3.949±0.002	3.880	0.289±0.003	0.283	1.500±0.013	0.727
3	$(C_4H_9)(CH_3)_2N_2C_3H_3Br$, КСК	2.398±0.003	2.396	0.688±0.002	0.699	0.590±0.003	0.397
4	$(C_4H_9)(CH_3)_2N_2C_3H_3Br$, MS-3050	8.43±0.01	8.34	2.43±0.01	2.43	2.20±0.07	1.30
5 ^b	$(C_7H_7)(C_4H_9)_2N_2C_3H_3Br$	56.31	56.96	9.61	9.49	6.38	6.49

^a Объем раствора 1.5 мл, навески ИЖ около 0.015 г, навески силикагеля около 0.25 г; навески образцов для анализа 5 – 7 мг;

^b чистый 1-бензил-3-бутилимидазолий бромид, по данным работы [16].

Таблица 5. Результаты C, N, S анализа ИЖ $[(C_4H_9)_4N]HSO_4$, нанесенной на оксид кремния КСК (№ 1 и 2) или MS-3050 (№ 3 и 4) ^aTable 5. The results of C, N, S analysis of IL $[(C_4H_9)_4N]HSO_4$ applied on silica KSK (No. 1 and 2) or MS-3050 (No. 3 and 4) ^a

№	C, вес. %			N, вес. %			S, вес. %		
	найд.		выч.	найд.		выч.	найд.		выч.
1	1.73;	1.74	1.82	0.132;	0.138	0.133	0.277;	0.260	0.304
2	2.90;	2.90	3.01	0.215;	0.219	0.220	0.437;	0.387	0.502
3	3.23;	3.19	3.16	0.248;	0.246	0.231	0.430;	0.408	0.527
4	9.99;	9.91	10.1	0.750;	0.748	0.735	1.53;	1.45	1.68

^a Объем ацетонитрильного раствора 1.5 мл, навески ИЖ варьировали в пределах 0.007 – 0.04 г, навески силикагеля около 0.20 г; по двум параллельным измерениям, навески образцов 5 – 15 мг.

нения от определяемых величин не превышали $\pm 2\%$, т.е. не отличались от таковых для чистой ИЖ близкого состава, также приведенной в табл. 4. Завышенные содержания Н в нанесенных образцах, как уже отмечалось, связаны с присутствием структурной воды в носителях.

Bu_4NHSO_4 также наносили на два разных типа оксида кремния и при изменении количества нанесенной ИЖ. Результаты анализа (табл. 5) показали удовлетворительное для данного уровня содержания определяемых элементов совпадение полученных результатов определения C, N и S с рассчитанными для этих образцов.

Заключение

Показаны возможности CHNS-анализа при определении состава ПОМ и концентрации ИЖ в каталитических системах окисления углеводородов в жидкой фазе.

В рамках уже известного структурного типа вольфрамфосфат-анионов с катионами ТВА или имидазолия результаты элементного анализа отражают особенности состава приготовленных соединений. Далее, с помощью спектроскопии ЯМР ^{31}P в ацетонитрильном растворе получены сведения о протонировании анионов $PW_{11}O_{39}^{7-}$ в исходном состоянии, о их превращении в каталитически активные пероксоанионы и о лучшей стабилизации последних катионами имидазолия.

Предложенный способ C и N анализа растворов ИЖ позволил определить распределение ИЖ в системе “Pt/C+ $H_3PMo_{12}O_{40}$ + CH_3CN ” между твердым катализатором и раствором. Перекисный кислород образуется на поверхности Pt и при участии ИЖ. В то же время по спектрам УФ-ВИД и ЯМР ^{31}P активная в перекисном окислении циклогексана частично восстановленная гетерополикислота определена в реакционном растворе.

Список литературы / References

1. Katsoulis D.E., Pope M.T. Reactions of heteropolyanions in non-polar solvents. Part 3. Activation of dioxygen by manganese(II) centres in polytungstates. Oxidation of hindered phenols. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, P. 1483-1489.
2. Wang S.-S., Yang G.-Y. Recent advances in polyoxometalate. *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115(11), P. 4893-4962.

3. Xue S., Chen G., Long Z., Zhou Y., Wang J. Efficient and recyclable multi-cationic polyoxometalate-based hybrid catalyst for heterogeneous cyclohexane oxidation with H_2O_2 . *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, P. 19306-19314.
4. Kuznetsova L.I., Kuznetsova N.I., Maksimovskaya R.I., Aleshina G.I., Koscheeva O.S., Utkin V.A. Epoxidation of butadiene with hydrogen peroxide catalyzed by the salts of phosphotungstate anions: relation between catalytic activity and composition of intermediate peroxo complexes. *Catal. Lett.* 2011. Vol. 141, P. 1442-1450.
5. Aubry C., Chottard G., Platzer N., Brégeault J.-M., Thouvenot R., Chauveau F., Huet C., Ledon H. Reinvestigation of epoxidation using tungsten-based precursors and hydrogen peroxide in a biphasic medium. *Inorg. Chem.* 1991. Vol. 30(23), P. 4409-4415.
6. Salles L., Aubry C., Thouvenot R., Robert F., Dorémieux-Morin C., Chottard G., Ledon H., Jeannin Y., Brégeault J.-M. ^{31}P and ^{183}W NMR spectroscopic evidence for novel peroxo species in the " $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot y\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ " system. Synthesis and X-ray structure of tetrabutylammonium (μ -hydrogen phosphate)bis(μ -peroxo)bis(oxoperoxotungstate)(2-): a catalyst of olefin epoxidation in a biphasic medium. *Inorg. Chem.* 1994. Vol. 33(5), P. 871-878.
7. Kuznetsova L.I., Kuznetsova N.I., Maksimovskaya R.I., Koscheeva O.S., Utkin V.A. Catalytic properties of heteropoly compounds in 1,3-butadiene oxidation with hydrogen peroxide. *Kinetics and Catalysis* 2013. Vol. 54(4), P. 420-430.
8. Кузнецова Н.И., Детушева Л.Г., Кузнецова Л.И., Федотов М.А., Лихолобов В.А. Катализ гетерополикомплексами реакций окисления циклогексена и разложения пероксида водорода. *Кинетика и катализ* 1992. Т. 33(3), С. 516-523. [Kuznetsova N.I., Detusheva L.G., Kuznetsova L.I., Likholobov V.A. Oxidation of cyclohexene and decay of hydrogen peroxide catalyzed by heteropolycomplexes. *Kinetics and Catalysis* 1992. Vol. 33(3), P. 516-523 (In Russ.)].
9. Maksimovskaya R.I., Maksimov G.M. ^{31}P NMR studies of hydrolytic conversion of 12-tungstophosphoric heteropolyacid. *Coord. Chem. Rev.* 2019. 385, P. 81-89.
10. Fuchs J., Thiele A., Palm R. Z. Struktur und schwingungsspektrum des α -undekawolframtophosphats $\text{Na}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. *Naturforsch* 1981. Vol. 36B, P. 544-550.
11. Kuznetsova L.I., Kuznetsova N.I., Koscheeva O.S. Promoting effect of ionic liquids in liquid-phase oxidation of cyclohexane with a mixture of O_2 and H_2 . *Catal. Commun.* 2017. Vol. 88, P. 50-52.
12. Koscheeva O.S., Kuznetsova N.I., Kuznetsova L.I. Quantification of small amounts of ionic liquids in solutions using CHN analysis. *Rus. Chem. Bull., Intern. Edition* 2018. Vol. 67(9), P. 1617-1620.
13. Choudhary V.R., Samanta C. Role of chloride or bromide anions and protons for promoting the selective oxidation of H_2 by O_2 to H_2O_2 over supported Pd catalysts in an aqueous medium. *J. Catal.* 2006. Vol. 238, P. 28-38.
14. Maksimovskaya R.I. Molybdophosphate heteropoly blues: electron-transfer reactions in aqueous solutions as studied by NMR. *Polyhedron* 2013. Vol. 65, P. 54-59.
15. Kuznetsova L.I., Kuznetsova N.I. Cyclohexane oxidation with an $\text{O}_2 - \text{H}_2$ mixture in the presence of a two-component Pt/C – heteropoly acid catalyst and ionic liquids. *Kinetics and Catalysis* 2017. Vol. 58(5), P. 522-532.
16. Abhabarari B., Dorostkar N., Martinez-Huerta M.N. Synthesis of biodiesel from *Nigella sativa* oil using surfactant-Brønsted acidic-combined ionic liquid as catalyst. *Fuel Proc. Techn.* 2014. Vol. 118, P. 296-301.

17. Hawkins C.A., Rud A., Guthrie M.L., Dietz M.L. Rapid quantification of imidazolium-based ionic liquids by hydrophilic interaction liquid chromatography: Methodology and an investigation of the retention mechanisms. *J. Chromatogr. A* 2015. Vol. 1400, 54-64.
18. Markovska A., Stepnovski P. Capillary isotachopheresis for the analysis of ionic liquids entities. *J. Sep. Sci.* 2010. Vol. 33, P. 1991-1996.