

УДК 543.422.3-74

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА–ДИОКСИД СЕРЫ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

И.Ю. Скреплева, Г.И. Волошенко*, Н.Б. Либрович*, В.Д. Майоров*,
М.В. Вишнецкая**, М.Я. Мельников

(кафедра химической кинетики; e-mail: skrepleva-iy@yandex.ru)

Методом ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) изучена природа интермедиатов, образующихся при окислении диоксида серы кислородом в трифторуксусной кислоте разной концентрации при 30°C. Установлено, что в системах, содержащих 55,5 и 99,9% трифторуксусной кислоты, образуется комплекс диоксида серы с трифторуксусной кислотой, участвующий в реакции окисления кислородом.

Ключевые слова: ИК-спектры, трифторуксусная кислота, диоксид серы, комплексы.

Ранее показано [1, 2], что в трифторуксусной кислоте (ТФА) и ее водных растворах происходит окисление органических и неорганических субстратов за счет растворенного в ней кислорода. В частности, на основании результатов гравиметрического анализа и данных потенциометрического осадительного титрования с бариевым электродом установлено, что в ТФА в присутствии растворенного молекулярного кислорода диоксид серы окисляется с образованием серы (VI) [1, 3]. Для изучения природы интермедиатов, участвующих в этом процессе, в данной работе были получены ИК-спектры некоторых из исследованных систем методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).

Экспериментальная часть

Реактивы. Использовали трифторуксусную кислоту с содержанием основного вещества более 99,9% (НПО “ПиМ-Инвест”). Диоксид серы получали действием соляной кислоты на сульфит натрия (“ч.д.а”).

Методика измерений. ИК-спектры МНПВО были зарегистрированы на спектрофотометре “UR-20” при 30°C. Использовали приставку МНПВО-3 (разработка ИХФ РАН), рабочая призма из германия, угол падения излучения 30°, число отражений четыре или восемь при заполнении одной или двух полостей кюветы. Эффективная толщина при $\nu = 2000 \text{ см}^{-1}$ составляла 1,77 и 3,45 мкм соответственно. Измерения D-полос проводили относительно базовых линий,

а непрерывного поглощения (НП) – относительно поглощения пустой кюветы.

Результаты и их обсуждение

ИК-спектры растворов ТФА (99,9 и 55,5%) и диоксида серы получены в области частот 900–4000 см^{-1} (таблица). Анализировали значения оптической плотности (D) полос компонентов и образующихся интермедиатов, а также НП.

Система 99,9% ТФА + SO₂

При окислении SO₂ до SO₄²⁻ в 99,9%-м растворе ТФА растворенным кислородом возможны следующие равновесия с образованием прочных Н-связанных комплексов [4, 5]:



В спектре раствора 99,9% ТФА+SO₂, как и в спектре ТФА, присутствует широкая полоса валентных колебаний ОН-группы с максимумом вблизи 3160 см^{-1} . Однако в спектре системы 99,9% ТФА+SO₂ обнаружено уменьшение оптической плотности этой полосы из-за взаимодействия SO₂ и ОН-группы кислоты. Оптическая плотность полосы валентных колебаний ОН-группы, измеренная в максимуме, уменьшается

*Институт химической физики РАН имени Н.Н. Семенова, ** Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина.

Полосы в спектрах МНПВО, зарегистрированные в исследованных системах

Система	Зарегистрированные полосы, см ⁻¹
99,9 % TFA	1160 (оч.с.)
	1220 (ср.)
	1460 (сл.)
	1775 (с.)
	~2950, ~3160
99,9 % TFA + SO ₂	1342
	~1675
	~1773
	1050 (сл.)
	1150
	3150
55,5 % TFA	1050 (ср., крыло)
	1160 (оч.с.)
	1220 (с., плечо)
	1340 (сл.)
	1650 (с.)
	1760 (с.)
	2600-3800, ~3400 (с.)
55,5 % TFA+ SO ₂	1050 (ср.)
	1342 (сл.)
	1760 (с.)
	1650 (с.)
	2600-3800, ~3400 (с.)

от $D_{3160} = 0,311$ в чистой кислоте до 0,256 в растворе, содержащем 1,3 моля SO₂. На основании этих данных можно оценить концентрацию молекул CF₃COOH в растворе (C_k). Исходная концентрация кислоты составляет 12,97 моль/л, а полученная из спектра МНПВО величина концентрации CF₃COOH в растворе составляет:

$$C_k = D_{3160}(\text{раствор})/(\varepsilon L)_{3160} = 0,256:0,024 = 10,7 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, в продукты реакций (1)–(3) переходит, по крайней мере,

$$\Delta C = 12,97 - 10,7 \text{ Н} \approx 2,3 \text{ моль/л TFA.}$$

Столь заметное уменьшение полосы валентных колебаний OH-группы TFA можно объяснить следующим образом. В растворе содержится ~1,3 моль/л SO₂, который образует комплексы 1:1 с молекулами TFA,

причем взаимодействие происходит по OH-группе, и молекулы кислоты, входящие в состав этого комплекса, не поглощают на исследуемой частоте. Кроме того, вследствие разбавления раствора добавкой SO₂ содержание кислоты в нем уменьшается примерно на 0,8 моль/л. Необходимо отметить, что колебания OH-группы образующегося в (1) аниона HSO₄⁻ также могут вносить вклад в поглощение на частоте 3160 см⁻¹, т.е. уменьшение концентрации “свободной” кислоты ΔC может иметь еще большее значение, и равновесия (1)–(3) могут быть в еще большей степени сдвинуты вправо.

Несмотря на то, что спектр иона HSO₄⁻ в области 1100–1300 см⁻¹ перекрывается со спектром молекулы TFA, поглощение на частоте 1220 см⁻¹ (плечо очень интенсивной полосы вблизи 1150 см⁻¹) сильно возрастает в растворе SO₂ (от 0,777 до 0,883). Поскольку в водном растворе анион TFA имеет максимум на частоте 1200 см⁻¹, а не 1220 см⁻¹, это может быть следствием образования аниона HSO₄⁻.

Кроме того, в ИК-спектре раствора присутствует полоса при 1050 см⁻¹. У свободного SO₂ в этой области полос нет, а анион HSO₄⁻ в водных растворах имеет интенсивную полосу 1050 см⁻¹. В исследуемом растворе интенсивность полосы 1050 см⁻¹ значительно ниже, чем у полосы HSO₄⁻ в водном растворе. Вероятнее всего, эту полосу можно отнести к SO₂, связанному с молекулами TFA. С течением времени в спектрах происходят изменения. Через 5 недель после барботирования газа через TFA полоса 1050 см⁻¹ не проявлялась. Возможно, окисление молекул SO₂, образовавших комплекс с кислотой и проявляющихся на частоте 1050 см⁻¹, является медленным процессом и завершается лишь через несколько дней.

В ИК-спектре раствора SO₂ в 99,9%-м растворе TFA появляется также полоса 1675 см⁻¹. Она занимает промежуточное положение между полосами молекул TFA (1775 см⁻¹) и анионов CF₃COO⁻ (1623 см⁻¹). Это свидетельствует о сильном взаимодействии в комплексах TFA + SO₂, стабильность которых может являться объяснением наблюдаемой невысокой скорости окисления. Дополнительным подтверждением присутствия в растворах SO₂, образующего прочный комплекс с молекулой кислоты, служит наличие в спектре полосы при 1342 см⁻¹ (частоты инфракрасных полос поглощения SO₂ в водном растворе наблюдаются в области 1157 и 1332 см⁻¹ [6]). Эта полоса, как и полоса при 1675 см⁻¹, отсутствует в спектре, полученном через 5 недель после

приготовления раствора TFA + SO₂, что свидетельствует о полном окислении растворенного диоксида серы.

Система 55,5% TFA + SO₂

В 55,5%-м растворе TFA при добавлении SO₂ в количестве 0,49 моль/л возрастает непрерывное поглощение, интенсивность которого измеряли на частоте 2000 см⁻¹. НП является характерной чертой ионов и комплексов, образованных сильными симметричными (и квазисимметричными) Н-связями [5]. Для 55,5%-й TFA (концентрация кислоты C_к⁰ = 6,3 моль/л) D₂₀₀₀ = 0,198 и, по данным [7], в таком растворе присутствует 2,4 моль/л ионов CF₃COO⁻ и 3,9 моль/л гидратов – комплексов CF₃COOH–OH₂. Сольватированные протоны присутствуют в водных растворах в виде дисольватов (H₂O…H…OH₂)⁺, образованных сильной симметричной Н-связью. В комплексах TFA с H₂O, вероятно, реализуется сильная квазисимметричная Н-связь CF₃COO…H…OH₂, которая также может вызывать НП. Коэффициент поглощения в ИК-спектре 55,5%-й TFA при 2000 см⁻¹ ε₂₀₀₀L = D₂₀₀₀/C_к⁰ = 0,0314 л/моль, где L – эффективная толщина поглощающего слоя. В растворе с SO₂ величина D₂₀₀₀ = 0,212, т.е. количество частиц с сильной симметричной Н-связью возросло (в работах [4, 5] показано, что в растворах коэффициенты поглощения ионов и комплексов, образованных сильными симметричными (квазисимметричными) Н-связями, слабо зависят от своего окружения) ΔD = 0,212 – 0,198 = 0,014; ΔC = ΔD/ε₂₀₀₀L ≈ 0,45 моль/л, что соответствует количеству добавленного SO₂. В связи с небольшим количеством SO₂ расчеты носят оценочный характер, однако на их основании можно предположить, что после окисления SO₂ в растворе появляются анионы HSO₄⁻, так как образование анионов SO₄²⁻ не приводит к возрастанию НП, а комплексы (HSO₄⁻…H₂O), имеющие структуру (HO₃SO…H…OH)⁻, такое поглощение вызвать могут. При этом должно уменьшаться количество “свободных” молекул H₂O, что соответствует ослаблению поглощения их деформационных колебаний на частоте 1650 см⁻¹, что и наблюдается в спектре (полоса ослабляется на 17%).

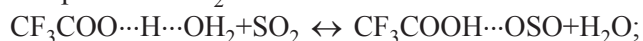
При избытке воды молекулы SO₂ могут взаимодействовать с гидратами, вытесняя из них воду и образуя комплексы (CF₃COOH…OSO). В пользу такого взаимодействия свидетельствует уменьшение полосы колебаний –C(O)OH-групп при 1760 см⁻¹ [8]. Полоса 1760 см⁻¹ ослабляется в растворах, содержащих SO₂ на 13%. Поскольку в области 1650–

1760 см⁻¹ находятся широкие полосы поглощения различных частиц: связанной кислоты, анионов CF₃COO⁻, молекул H₂O, а также дисольватов протона (H₂O…H…OH₂)⁺, количественный анализ изменения содержания различных частиц и реализующихся в системе равновесий затруднен.

В наблюдаемых спектрах МНПВО проявляется также слабая полоса при 1050 см⁻¹, которая может принадлежать колебаниям связанного с кислотой SO₂ (CF₃COOH…OSO), или появляющихся в растворе анионов HSO₄⁻, входящих в состав комплексов (HO₃SO…H…OH)⁻. О взаимодействии SO₂ с OH-группами кислоты свидетельствует также искажение (структурирование) формы полосы OH-колебаний в области 2600–3800 см⁻¹ [9]. Эти изменения незначительны вследствие невысокой концентрации SO₂.

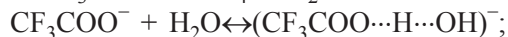
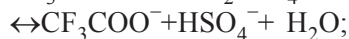
На основании рассмотренных выше экспериментальных данных можно предположить наличие следующих процессов при взаимодействии SO₂ в 55,5%-м растворе TFA:

1) замещение молекул воды в гидрате кислоты растворимым SO₂



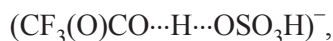
2) окисление SO₂ до SO₄²⁻ содержащимся в растворе кислородом;

3) образование ионов HSO₄⁻

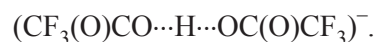


Таким образом, установлено, что в 99,9 и 55,5%-м растворах TFA как диоксид серы, так и продукт его окисления образуют комплексы с TFA (в реакцию окисления, скорее всего, вступает комплекс, а не индивидуальный субстрат диоксид серы). При описании взаимодействий растворенного в TFA кислорода с диоксидом серы необходимо в качестве субстрата процесса окисления рассматривать комплекс CF₃COOH…OSO. Образование такого комплекса может объяснить значительно меньшую растворимость SO₂ в 55,5%-й кислоте по сравнению с безводной TFA, поскольку в 99,9%-м растворе TFA присутствует примерно 13 моль/л молекул CF₃COOH, а в 55,5%-м водном растворе – только 3,9 моль/л гидратов CF₃COO…H…OH₂. Растворимость SO₂ при этом уменьшается примерно в пять раз. Вследствие высокой прочности комплекса (TFA…OSO) реакция окисления диоксида серы, входящего в его состав, протекает с небольшой скоростью и завершается через несколько дней. В безводных растворах

при растворении SO_2 реализуются равновесия (1)–(3) и образуются ионы HSO_4^- , которые, скорее всего, присутствуют в виде комплексов



а также комплексы



В растворах, содержащих избыток воды (55,5% TFA), также подтверждено образование анионов HSO_4^- .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-00388).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вишнецкая М. В., Якимова И. Ю., Сидоренкова И. А. // ЖФХ. 2006. **80**. С. 236.
2. Вишнецкая М. В., Якимова И. Ю., Сидоренкова И. А. // ЖФХ. 2006. **80**. С. 239.
3. Вишнецкая М. В., Васин А. В., Солкан В. Н., Жидомиров Г. М., Мельников М. Я. // ЖФХ. 2010. **84**. С. 2089.
4. Майоров В. Д., Кислина И. С. // Хим. физика. 1992. **11**. С. 660.
5. Юхневич Г. В., Тараканова Е. Г., Майоров В. Д., Либрович Н. Б. // Усп. химии. 1995. **64**. С. 963.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966.
7. Зарахани Н. Г., Лобанова Л. А., Воробьева Н. П. // ЖФХ. 1971. **45**. С. 1488.
8. Наканиси К. ИК-спектры и строение органических соединений. М., 1965.
9. Казыцына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., 1971.

Поступила в редакцию 23.12.2010

THE STUDY OF INTERACTIONS IN THE TRIFLUOROACETIC ACID-SULPHUR DIOXIDE SYSTEMS BY IR SPECTROSCOPY

I.Yu. Skrepleva, G.I. Voloshenko, N.B. Librovich, V.D. Maiorov, M.V. Vishnetskaya, M.Ya. Mel'nikov

(Division of Kinetics Chemistry)

The structure of intermediates formed upon sulphur dioxide's oxidation by oxygen in trifluoroacetic acid of varying concentration has been studied by multiple frustrated total internal reflection (FTIR) IR spectroscopy at 30°C. The formation of a sulphur dioxide-trifluoroacetic acid complex, participating in the oxygenation, has been established for the systems that contain 99.9% and 55.5% of trifluoroacetic acid.

Key words: IR spectra, trifluoroacetic acid, sulphur dioxide, complexes.

Сведения об авторах: *Скреплева Ирина Юрьевна* – науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (skrepleva-iy@yandex.ru); *Волошенко Галина Ивановна* – науч. сотр. Института химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, канд. хим. наук; *Либрович Николай Брониславович* – зав. лаб. Института химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, докт. хим. наук (nblibrovich@mail.ru); *Майоров Владимир Дмитриевич* – ст. науч. сотр. Института химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, канд. хим. наук; *Вишнецкая Марина Викторовна* – профессор Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина, докт. хим. наук; *Мельников Михаил Яковлевич* – зав. лаб. химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор, докт. хим. наук (melnikov46@mail.ru).