

УДК 543.84.8

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В СОСТАВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ****В.П. Фадеева, В.Д. Тихова, Ю.М. Дерябина, О.Н. Никуличева***Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск*
E-mail: tikhova@nioch.nsc.ru*Статья поступила 3 марта 2014 г.*

Представленные методы анализа (автоматические и гравиметрический) использованы для определения основного состава разнообразных органических функциональных материалов, таких как парамагнитные хелатообразующие агенты для синтеза молекулярных магнетиков, полифторароматические соединения для создания спецкаучуков, новые противовирусные и анальгетические агенты, соединения-фотоинициаторы катионной полимеризации, флуорофоры для органических светодиодов и др. Показаны условия для количественного образования конечных продуктов полного разложения вещества (CO_2 , H_2O , N_2 , SO_2) — применение специальных оксидно-каталитических композиций, а также использование селективно-адсорбирующих реагентов для удаления веществ, мешающих определению органогенных элементов. Погрешность их определения не превышает $\pm 0,3$ % абс.

Ключевые слова: элементный анализ, органогенные элементы, оксидно-каталитические композиции, функциональные вещества и материалы.

ВВЕДЕНИЕ

Роль органических веществ в создании новых функциональных материалов может быть разнообразной. С одной стороны, органические соединения, синтезируемые или выделяемые из природных объектов, сами по себе обладают специфическими свойствами и применяются в различных областях, т.е. являются функциональными материалами или исходными для получения таковых. А с другой стороны, они могут как придавать материалам новые, необычайно важные свойства, так и выступать в роли нежелательных примесей, от которых очень трудно избавиться. В любом из этих случаев необходимо знать точное содержание, в первую очередь, органогенных макроэлементов — кислорода, углерода, водорода, азота и серы.

Большинство полученных в настоящее время органических веществ, обладающих функциональными свойствами, имеют сложный мультиэлементный состав. И для их анализа существуют многочисленные физические методы. Однако до сих пор для надежной идентификации органического вещества и определения степени его чистоты наиболее достоверными являются методы органического элементного анализа, причем чаще всего анализ проводят с использованием автоматических элементных СНН-анализаторов, в составе которых могут быть опции для определения серы и кислорода. Принципиальную основу этих методов анализа составляет сочетание окислительного или восстановительного разложения вещества с количественным измерением образующихся аналитических форм элементов.

Использование методик, описанных в инструкциях к приборам, оказалось недостаточным для успешного анализа всего разнообразия органических соединений, синтезируемых в наше время. Предположение о том, что дорогостоящие приборы с компьютерной системой обработ-

ки данных исключают потребность в интеллектуальном участии химиков-аналитиков, порождает опасность принятия любых выдаваемых этими приборами цифр за реальные аналитические результаты. Интерпретация аналитических сигналов требует комплекса знаний из различных областей науки, сочетающих теоретические и практические знания.

Кроме того, в современной лаборатории, даже располагающей новейшими элементными автоматическими анализаторами, остается необходимым классический гравиметрический метод определения углерода и водорода для анализа жидких, гигроскопичных, разлагающихся на воздухе, летучих соединений. Его также используют для анализа веществ, образующих при разложении летучие соединения гетероэлементов, мешающие эксплуатации автоматических анализаторов.

В данной работе показаны возможности различных методов органического элементного анализа (С, Н, N, S, O) для определения основного состава разнообразных органических функциональных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Одновременное определение углерода, водорода, азота выполняли на CHN-анализаторах Карло Эрба 1106 или Евро EA3000; определение углерода, водорода, азота, серы — на анализаторе Евро EA3000; определение кислорода — на анализаторе Euro 3028 с приставкой НТ. Взвешивание образцов массой 0,5—5 мг проводили на весах Mettler AT-20 и Sartorius CP2P. Во всех CHN-анализаторах сжигание пробы, взятой в легкие оловянные стаканчики, происходило в вертикальных реакторах в динамических режимах при 1000—1050 °С, в токе He с добавкой O₂ в момент введения пробы. Для полного сжигания и окисления пробы в CHN-анализаторах Карло Эрба 1106 и Евро 3000 EA применялись окисдно-каталитические композиции (ОКК) с компонентами, задерживающими элементы, мешающие определению CHN [1].

Ряд сложных по элементному составу соединений анализировали сжиганием при температуре 900—950 °С в токе кислорода, образующиеся CO₂ и H₂O после поглощения аскаритом и ангидроном определяли гравиметрически.

При определении кислорода навески вещества помещали в серебряные стаканчики; сжигание проводили в вертикальной трубке в токе гелия при температуре 1400 °С в блоке НТ CHN-анализатора Euro 3028.

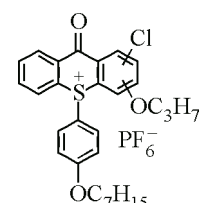
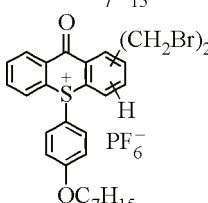
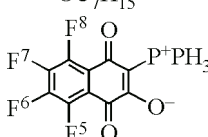
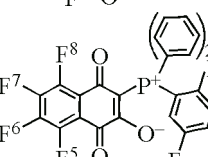
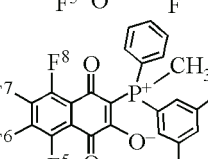
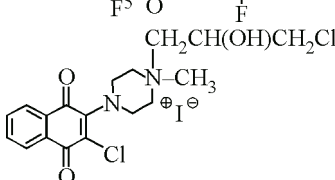
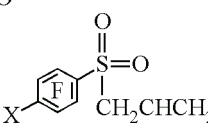
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как правило, органические соединения, обладающие функциональными свойствами, имеют сложный элементный состав и строение, поэтому требуются специально разработанные для них методики определения элементов. Одновременное присутствие с органогенными элементами (CHNO) в веществе таких элементов как Cl, Br, I, F, S, P и металлов осложняет определение С, Н, N, O. Среди исследованных нами соединений — ониевые соли (иодониевые, сульфониыевые, аммониевые), содержащие несколько фотохимически активных центров, которые могут быть использованы в качестве эффективных фотоинициаторов универсального назначения, в том числе полимеризации непредельных соединений (табл. 1, № 1, 2) [2]. Кроме того, были проанализированы производные нафтохинона, проявляющие биологическую (см. табл. 1, № 3—5) [3] или фотохимическую активность (см. табл. 1, № 6) [4]; аллилпентафторфенилсульфоны — потенциальные мономеры (см. табл. 1, № 7) [5], многочисленные полифторароматические соединения, в их числе компоненты для создания спецкаучуков с содержанием фтора более 60 % (табл. 2, № 10, 13, 15) [5] и т.д.

Для определения углерода и водорода в сложных полиэлементных веществах наиболее достоверным и надежным методом является гравиметрический. В основе метода лежит пиролическое сжигание вещества в кварцевой трубке с наполнением (рис. 1). Навеска образца сжигается в кварцевом контейнере при температуре 900—950 °С в токе газообразного кислорода, подаваемого со скоростью 25 мл/мин. Доокисление продуктов пиролиза и удаление мешающих элементов происходит с помощью окисдно-каталитической композиции [1] и металлического серебра при температуре 700—750 °С.

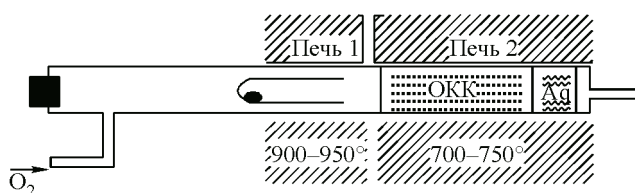
Т а б л и ц а 1

Результаты определения элементов классическим гравиметрическим методом

№	Вещество	Вычислено, %	Найдено, %	Погрешность абсолютная, %
1		C 54,3 H 5,3	54,4 5,0	+0,1 -0,3
2		C 51,3 H 4,3	50,6 4,4	-0,7 +0,1
3		C 66,4 H 3,0	66,4 2,8	0 -0,2
4		C 62,0 H 2,4	61,9 2,3	-0,1 -0,1
5		C 57,5 H 2,3	57,6 2,5	+0,1 +0,2
6		C 45,2 H 4,6	45,3 4,6	+0,1 0
7		C 39,7 H 1,8	40,0 1,7	+0,3 -0,1

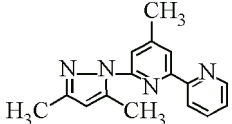
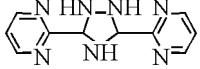
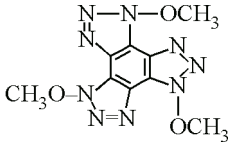
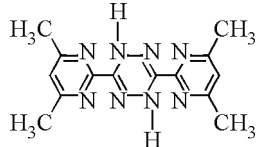
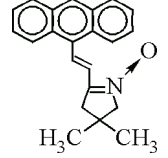
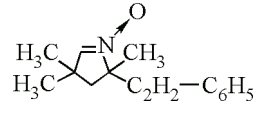
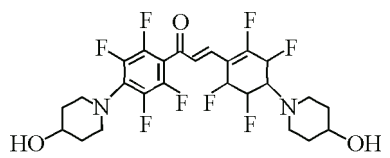
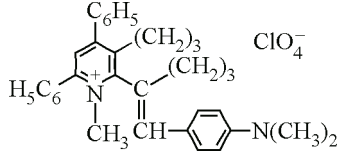
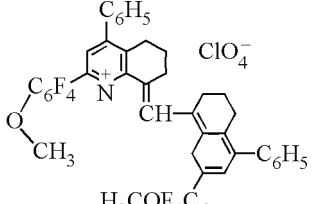
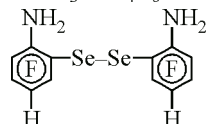
Постоянное наполнение трубки представляет собой гранулы смеси ($\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{—ZrO}_2\text{—MgO}$), обладающей свойствами как окислительно-каталитическими, так и одновременно адсорбционными. MgO действует как эффективный катализатор окисления и одновременно является самым лучшим поглотителем фторсодержащих продуктов, образующихся при сгорании фторсодержащих веществ. Такую же роль играет и ZrO_2 . Серебряная проволока в конце трубки

Рис. 1. Трубка для сжигания с наполнением окисно-каталитической композицией (ОКК)

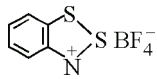
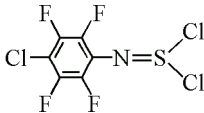
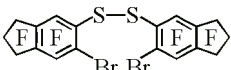
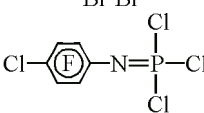
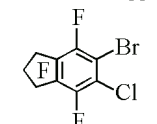
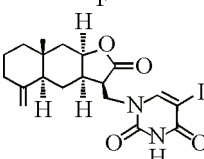
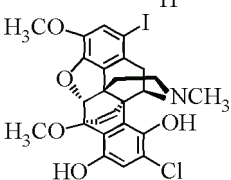


Т а б л и ц а 2

Результаты определения элементов автоматическими методами

№	Вещество	Вычислено, %	Найдено, %	Погрешность абсолютная, %
1	2	3	4	5
1		C 67,9 H 5,7 N 26,4	67,8 5,7 26,4	-0,1 0 0
2		C 53,3 H 3,1 N 43,5	52,9 3,2 43,8	-0,4 +0,1 +0,3
3		C 37,1 H 3,1 N 43,3	37,2 3,2 43,1	+0,1 +0,1 -0,2
4		C 6,7 H 5,4 N 37,9	56,9 5,7 37,7	+0,2 +0,3 -0,2
5		C 83,8 H 6,7 N 4,4	83,5 6,7 4,5	-0,3 0 +0,1
6		C 78,4 H 8,8 N 6,5	78,1 8,5 6,4	-0,3 -0,3 -0,1
7		C 54,7 H 4,0 N 4,9	54,5 4,0 5,1	-0,2 0 +0,2
8		C 69,9 H 5,9 N 5,2	70,1 5,9 5,3	+0,2 0 +0,1
9		C 61,7 H 4,2 N 2,9	61,8 4,1 3,1	+0,1 -0,1 +0,2
10		C 32,0 H 1,3 N 6,2	32,2 1,2 6,2	+0,2 -0,1 0

О к о н ч а н и е т а б л. 2

1	2	3	4	5
11		C 29,9 H 1,7 N 5,8 S 26,6	30,5 1,6 5,7 26,6	+0,6 -0,1 -0,1 0
12		C 23,9 N 4,6 S 10,7	24,1 4,7 10,4	+0,2 +0,1 -0,3
13		C 29,1 S 8,6	29,2 8,5	+0,1 -0,1
14		C 21,5 N 4,2	21,2 4,3	-0,3 +0,1
15		C 28,8	28,4	-0,4
16		C 52,4 H 6,0 N 5,3	52,3 5,9 5,6	-0,1 -0,1 +0,3
17		C 51,8 H 4,0 N 2,4	51,5 3,9 2,2	-0,3 -0,1 -0,2

и Ag_2WO_4 обеспечивают поглощение галоген- и серосодержащих продуктов. Летучие продукты некоторых металлов (мышьяк, сурьма, селен, рений) образуют с составляющими композиции термостойкие соли. Многие нелетучие металлы (Cu, Fe, Ni, Ti, Ba, Co, Al, Cr, Cd и др.), входящие в состав вещества, образуют оксиды, которые остаются в контейнере. Если в веществе содержится фосфор, то он остается в виде P_2O_5 в кварцевом контейнере, но в присутствии галогенов могут образоваться летучие соединения фосфора с галогенами, которые также удерживаются постоянным наполнением трубки для сжигания. Метод достаточно универсален, при серийных анализах разнообразных органических и элементарноорганических соединений, в том числе жидких, летучих, гигроскопичных, надежность результатов обеспечивается наличием зоны доокисления и поглощения мешающих элементов (см. табл. 1).

Определение CHN(S) в многочисленных азотсодержащих гетероциклических соединениях, среди которых спиновые зонды и метки для биомедицинских и биофизических исследований, на основе нитроксильных радикалов имидазолинового и имидазолтидинового рядов (см. табл. 2, № 1—6) [5]; в полиметиновых красителях, применяемых в современных фототехнологиях (см. табл. 2, № 7—9) [6, 7]; новых противовирусных агентах на основе растительного сесквитерпенового лактона (см. табл. 2, № 16) [8]; новых анальгетических агентах на основе бензо(*i*)изоморфинанов (см. табл. 2, № 17) [9]; производных этих и других классов соединений (см. табл. 2), в состав которых входят не только C, H, N, O, но и сера, галогены, некоторые металлы, успешно выполняется на автоматическом анализаторе Карло Эрба 1106 или Евро 3000 EA, причем на Евро 3000 EA проводится также одновременное определение C, H, N и S.

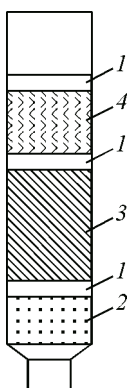


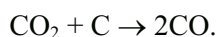
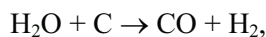
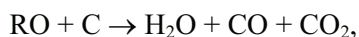
Рис. 2. Заполнение реактора анализатора Евро EA3000: кварцевая вата (1), кварцевая крошка (2), медь (проволока) восстановленная (3), оксид вольфрама(VI) гранулированный (4)

Принципиально важным отличием методики определения на автомате Карло Эрба 1106 является способ заполнения окислительного реактора, представленный в [1]. Наличие в зоне доокисления продуктов пиролиза такой композиции как $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{—ZrO}_2\text{—MgO—Co}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ позволило выполнять анализы углерода, водорода и азота в веществах самого разнообразного состава и строения, включая фторорганические, соединения с различными гетероэлементами, такими непростыми как бор, селен, теллур, различные галогены, сера, соединения с высоким содержанием углерода и азота (до 50 %) (см. табл. 2).

На автоматическом анализаторе Евро 3000 EA проводится определение как С, Н, N, так и С, Н, N и S. Количественное сжигание и удаление мешающих элементов достигается прохождением смеси газов через наполнение вертикальной трубки, состоящее из зоны окисления, заполненной $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, и зоны восстановления, заполненной медью, где происходит поглощение избытка кислорода и восстановление оксидов азота до элементного азота, оксидов серы до SO_2 ; за зоной восстановления находится слой кварцевой крошки (рис. 2). WO_3 — эффективный катализатор, особенно для одновременного определения С, Н, N и S. Он не адсорбирует оксиды серы, однако хорошо задерживает летучие оксиды некоторых металлов. Диоксид кремния, применяемый в виде дробленого кварца, облегчающий анализ элементоорганических соединений, особо реакционноспособен при высоких температурах (600—900 °С), соответствующих переходу α -формы кварца в β -форму, поэтому с кварцем взаимодействуют многие гетероэлементы, например бор, кадмий, марганец, свинец, таллий, фосфор, некоторые щелочные металлы и др. и при этом образуются силикаты или молекулярные соединения типа $(\text{MO})_y(\text{SiO}_2)_x$ [10]. Таким образом, специально приготовленные $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 выполняют роль фильтров-адсорбентов для мешающих элементов. Правильность определения серы одновременно с С, Н, N зависит от полноты конверсии продуктов окисления серы в SO_2 . Она достигается при температуре 1000 °С на восстановленной проволочной меди. Однако при определении С, Н, N, S в веществах, содержащих щелочные или щелочноземельные металлы, часть серы образует, кроме SO_2 , сульфаты металлов, устойчивые при высоких температурах (например, Na_2SO_4), поэтому ее точное определение невозможно. На анализаторе Евро 3000 EA были проанализированы многие функциональные материалы, которые применяются как фотохимически активные соединения, сенсibilizаторы и компоненты лазерных сред, сенсоры, чувствительные к определенным классам соединений, инициаторы полимеризации и т.д. (см. табл. 2, № 10—15).

Погрешность определения элементов как гравиметрическим, так и автоматическими методами на анализаторах Карло Эрба 1106 или Евро EA3000 составляет $\pm 0,3$ % абс.

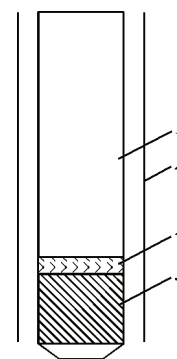
Принцип определения кислорода в автоматических анализаторах основан на количественном восстановительном превращении кислорода исследуемого вещества в монооксид углерода на угольном контакте в инертной атмосфере при температуре 950—1100 °С согласно уравнениям:



Далее отделяют оксид углерода (или CO_2 после окисления CO) на хроматографической колонке и определяют по теплопроводности с помощью катарометра.

Определение кислорода проводили на кислородном высокотемпературном НТ (High Temperature) блоке автоматического СНН-анализатора Euro3028. Как в случае определения углерода, водорода, азота, так и при определении кислорода, такие элементы как галогены, особенно фтор, сера, фосфор, металлы, присутствующие в веществе, мешают определению кислорода. Например, при пиролизе серосодержащих соединений в инертной атмосфере могут образоваться H_2S , CS_2 , COS . Эти соединения должны быть удалены из газов пиролиза, так как они спо-

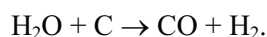
Рис. 3. Реактор для определения массовой доли кислорода в органических веществах: внутренний реактор из стеклоуглерода (1), внешний реактор из керамики (2), стеклоуглеродная крошка (3), никелевая вата (4)



собны искажать результаты анализа. Один из наиболее рациональных способов удаления по эффективности и выполнению — удерживание металлами (Zn, Cu, Ni).

При анализе кислорода в галогенсодержащих соединениях, кроме фторорганических, удаление мешающих продуктов производят с использованием серебра или аскарита.

Образующиеся же при разложении фторорганических соединений продукты могут реагировать с материалом аппаратуры (кварцем), в результате чего завышаются результаты анализа на кислород:



Для фосфорсодержащих соединений при определении кислорода также необходимы добавки при проведении пиролиза, так как могут образовываться стойкие оксиды фосфора, что занижает результат. Для улучшения пиролиза в наполнение трубки добавляют восстановленный никель или смесь никеля с AgCl.

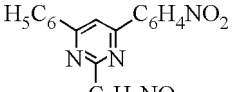
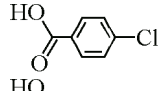
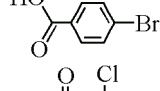
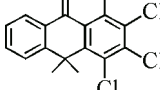
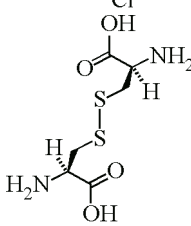
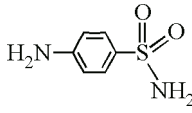
Особенностью высокотемпературного блока анализатора Евро, используемого для определения кислорода, является двойная вертикальная трубка (реактор) и ее наполнение (рис. 3). Внешняя трубка изготовлена из жаропрочной керамики, что позволяет увеличивать температуру печи для сжигания веществ до 1500 °С. Внутренняя трубка изготовлена из стеклоуглерода, что исключает возможность реакции агрессивных, особенно фторсодержащих, продуктов, образующихся при сжигании веществ с ее стенками. Наполнение трубки, кроме угольного контакта Ni/C, содержит металлический никель (никелевую вату), удерживающий мешающие элементы — серу, галогены, фосфор. Были проанализированы вещества, содержащие серу, хлор, бром и кислород в различных формах, с разным содержанием (от 4 до 60 %) (табл. 3), погрешность определения не превышала 0,3 % абс.

Т а б л и ц а 3

Результаты определения кислорода автоматическим методом

№	Вещество	Вычислено, %	Найдено, %	Погрешность абсолютная, %
1	2	3	4	5
1		63,9	63,8	-0,1
2		10,6	10,5	-0,1
3		4,2	4,3	+0,1
4		20,0	20,0	0
5		23,0	22,8	-0,2

О к о н ч а н и е т а б л . 3

1	2	3	4	5
6		16,0	16,2	+0,2
7		20,4	20,3	-0,1
8		15,0	15,2	+0,2
9		4,4	4,7	+0,3
10		26,6	26,3	-0,3
11		18,6	18,5	-0,1

Таким образом, использование комплекса методов и разработанных модифицированных методик позволяет выполнять анализ основного (CHNSO) состава сложнейших многоэлементных органических функциональных материалов с требуемой IUPAC точностью (0,3 % абс.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фадеева В.П., Тихова В.Д., Никуличева О.Н. // Журн. аналит. химии. – 2008. – **63**, № 11. – С. 1197.
2. Лоскутов В.А., Шелковников В.В. // Журн. орган. химии. – 2006. – **42**, № 7. – С. 1113.
3. Goryunov L.I., Zhivetyeva S.I., Nevinsky G.A., Shteingarts V.D. // Issue in Honor of Prof. Usein M. Dzhemilev Arkivoc. – 2011 (viii). – P. 185.
4. Бережная В.Н., Шелковников В.В., Коротаев С.В. // Журн. орган. химии. – 2011. – **47**, № 12. – С. 1786.
5. Химия ароматических, гетероциклических и природных соединений (НИОХ СО РАН 1958—2008 гг.) / под ред. В.Н. Пармона. – Новосибирск, ЗАО ИПП "Офсет", 2009.
6. Толмачев А.И., Дервянко Н.А., Иценко А.А., Кудинова М.А., Каргаполова И.Ю., Орлова Н.А., Герасимова Т.Н. // Химия гетероцикл. соед. – 1998. – № 4. – С. 501.
7. Шмуйлович К.С., Орлова Н.А., Шелковников В.В. // Изв. АН. Сер. хим. – 2011. – № 8. – С. 1750.
8. Шульц Э.Э., Беловодский А.В., Шакиров М.М., Толстиков Г.А. // Изв. АН. Сер. хим. – 2012. – № 10. – С. 1959.
9. Бауман В.Т., Шульц Э.Э., Конончук В.В., Багрянская И.Ю., Шакиров М.М., Толстиков Г.А. // Журн. орган. химии – 2013. – **49**, № 10. – С. 1522.
10. Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Г.М., Кипаренко Л.М., Резл В. Методы количественного органического элементного микроанализа. – М.: Химия, 1987.