

УДК 543.632.48:543.422.3

DOI: 10.15372/ChUR2022427

EDN: OEIBQE

Определение фтора в составе органических функциональных материалов

В. Д. ТИХОВА, В. П. ФАДЕЕВА, О. Н. НИКУЛИЧЕВА, Т. А. ДОБРИНСКАЯ, Ю. М. ДЕРЯБИНА

*Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск (Россия)**E-mail: tikhova@nioch.nsc.ru*

Аннотация

Для анализа фтора в трудногорючих и сложных фторорганических соединениях разработаны специальные добавки, обеспечивающие полное разложение веществ. С помощью спектрофотометрического метода, основанного на образовании комплекса фторида с лантан-ализаринкомплексом, проанализированы различные фторорганические соединения с содержанием фтора от 1.5 до 70 %, в структуре которых присутствуют гетероэлементы – сера, хлор, бром, фосфор, бор, селен, теллур – в различных сочетаниях, а также металлы. Установлено, что погрешность определения не превышала 0.5 абс. %.

Ключевые слова: фторорганические соединения, лантан-ализаринкомплексон, определение фтора

ВВЕДЕНИЕ

Новосибирский институт органической химии (НИОХ) носит имя академика Н. Н. Ворожцова – основоположника химии полифторароматических соединений в СССР, который был его первым директором. Поэтому еще на этапе основания института внимание к химии фтора, синтезу, а следовательно, и анализу фторорганических соединений, было одним из ключевых в институте.

Первоначальный интерес к фторорганическим соединениям, возникший в начале XX века, был исключительной привилегией фундаментальной науки. Однако развитие этих исследований привело к столь быстрому росту практического использования фторорганических веществ, что сейчас уже трудно представить, как раньше можно было обходиться без них. Ведь это фторкаучук и тефлон, поверхностно-активные вещества и хладоны, искусственная кровь и анестетики, непревзойденные лубриканты, новые лекарства и пестициды и многое другое. Кроме того, фторорганические соединения, как и преж-

де, служат для изучения фундаментальных теоретических вопросов химии: природы кратных и водородных связей, механизма реакций, природы межмолекулярных сил и т. д.

Столь же быстро развивались и методы обнаружения и количественного анализа этих соединений, в том числе определения фтора в них. Реакционная способность фторорганических соединений часто существенно отличается от реакционной способности их нефторированных аналогов, что затрудняет априорное предсказание их химического поведения. Ведь для того, чтобы выполнить анализ фторорганического соединения, чаще всего необходимо разрушить связь C–F и получить фтор в виде аниона. Высокая энергия связи C–F, а также плотная и объемная оболочка из атомов F, изолирующая углеродную цепь от внешних химических воздействий, способствуют высокой термической и химической стойкости фторорганических соединений. Поэтому для их минерализации требуются особые жесткие условия.

В зависимости от природы органического соединения описаны различные методы пробо-

подготовки: сплавление щелочью в тигле или микробомбе [1]; сжигание в колбе, наполненной кислородом (метод Шенигера) [2]; микроволновое разложение [3]; пиролитическое горение в трубке с потоком кислорода [4]; восстановительное разложение в низкотемпературной плазме [5]. В [6] предложена простая и автоматизированная система, основанная на сжигании с последующей реакцией пирогидролита.

Существует большое количество методов количественного определения фтора в форме фторид-иона, обзор которых представлен в [7]. Самыми распространенными из них, безусловно, являются спектрофотометрия и использование ионоселективных электродов, во-первых, благодаря своей экономичности и простоте, повсеместной распространенности в лабораториях и, во-вторых, достаточной (в большинстве случаев) селективности и чувствительности. Хотя, как показано в данном обзоре, применяются и многие другие (практически все известные) методы анализа. Например, в последнее время наряду с классическими методами, использующими предварительное разложение вещества, были разработаны методы, в которых стадия разложения непосредственно совмещается с измерением аналитического сигнала. Кроме того, развиваются и широко используются не разрушающие соединения физические методы элементного анализа (рентгенофазовый анализ, ядерный магнитный резонанс (ЯМР), нейтронно-активационный анализ и др.), но они не всегда удовлетворяют требованиям химиков-органиков [8–14]. Выбор метода зависит от требований, предъявляемых к анализу. Иногда важен низкий предел обнаружения, иногда – быстрота и экономичность, иногда – отсутствие матричных эффектов и т. д.

Задача разработки методов анализа фторорганических соединений, которые удовлетворяли бы всем требованиям химиков-органиков, сразу была поставлена перед аналитической лабораторией НИОХ, которую возглавляла Л. Н. Диакур. В 1960-е годы были успешно внедрены методы классического гравиметрического анализа углерода и водорода, модифицированные для использования термически устойчивых фторсодержащих соединений [15]. Сложный и громоздкий метод определения азота по Дюма был заменен анализом с помощью автоматического CHN-анализатора Hewlett-Packard модели 185 [16]. Однако используемый в то время в лаборатории косвенный метод определения фтора в органических соединениях, основанный на ослаблении окраски торий-арсенатного комплекса при взаи-

модействии с фторид-ионом [17], не всегда соответствовал требованиям по точности и чувствительности. Необходимо было разработать прямой, быстрый, точный и универсальный метод анализа, и эта задача была успешно выполнена под руководством В. П. Фадеевой [18].

Данная статья представляет опыт многолетнего использования разработанного в лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН метода определения фтора для фторорганических соединений самых разнообразных классов, многие из которых являются функциональными материалами или прекурсорами последних. Метод основан на спектрофотометрическом определении фтора в виде комплекса с лантан-ализаринкомплексом после сжигания вещества в колбе, наполненной кислородом (по Шенигеру).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и растворы

При измерении массовой доли фтора применяли следующие реагенты: гексагидрат нитрата лантана(III) ($7 \cdot 10^{-4}$ М), ализаринкомплексон (АК, *исходный и рабочий растворы*), тригидрат карбоната натрия и ледяная уксусная кислота (для приготовления буферного раствора рН 4.5), аммиак, этанол, фенолфталеин, гидроксид натрия (10 %), нитрат калия (насыщенный раствор). Все использованные реагенты были аналитической чистоты.

Приготовление *исходного раствора* АК. К навеске 0.308 ± 0.001 г АК в конической колбе на 500 см^3 добавляли 150 см^3 дистиллированной воды и 0.25 см^3 аммиака, колбу помещали на водяную баню с температурой 50 ± 2 °С на 30 мин при постоянном перемешивании. В горячий раствор вливали 0.25 см^3 ледяной уксусной кислоты. После охлаждения до комнатной температуры фильтровали в мерную колбу 200 см^3 и доводили до метки дистиллированной водой.

Приготовление *рабочего раствора* $8 \cdot 10^{-4}$ М АК. К 200 см^3 исходного раствора АК в мерной колбе на 1 дм^3 добавляли 200 см^3 ацетатного буферного раствора рН 4.5, 150 см^3 этанола, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Полученный раствор устойчив и годен к употреблению не менее 1 года.

Пробоподготовка

Способ разложения в колбе, наполненной кислородом (по Шенигеру) [2], представлен на

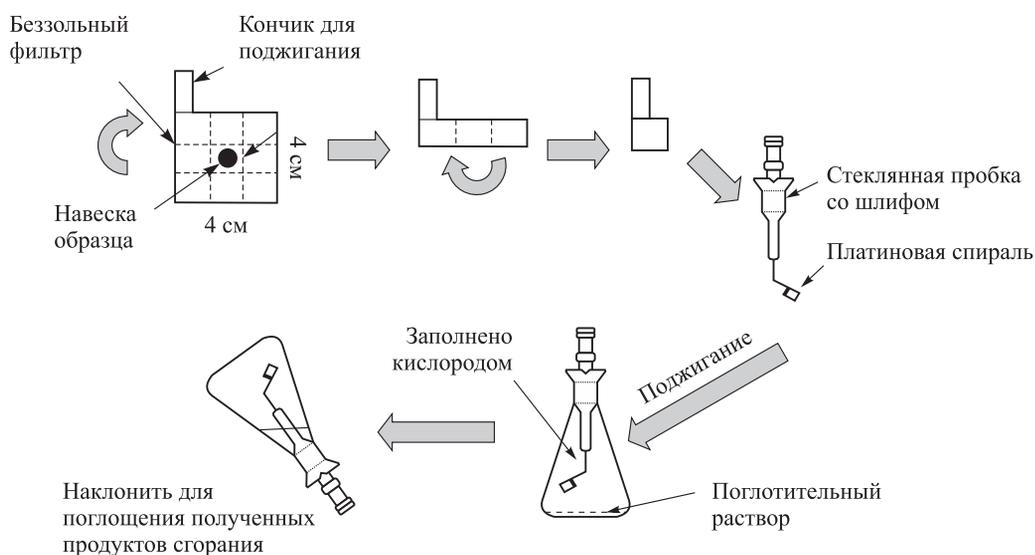


Рис. 1. Схема метода сжигания в колбе, наполненной кислородом (по Шенигеру).

рис. 1. Навеска исследуемого вещества 1–3 мг. Для сжигания применяли газообразный кислород чистотой 99.7 %. Держатель образцов был изготовлен из платиновой проволоки ($\varnothing = 0.6\text{--}1.0$ мм) чистотой 99.99 %. Использовались термостойкие колбы Эрленмейера на 500 мл; стеклянные пробки со стеклянной планкой, в которую впаяна платиновая проволока длиной 15 см, свободный конец последней скручен на 5 см. Поглотительный раствор – дистиллированная вода, без добавок. Фтор полностью поглощается в виде фторид-иона в течение 30 мин после сжигания, в холодильнике при температуре 8–10 °С.

Построение градуировочного графика

После полного поглощения газов, полученных при сжигании, поглотительные растворы нейтрализуют 10 % раствором NaOH по фенолфталеину, количественно переносят в колбы объемом 250 см³, доводят до метки дистиллированной водой. Затем 5, 10 и 15 см³ каждого исходного раствора вносят в мерную колбу на 100 см³, добавляют 25 см³ раствора АК и 25 см³ раствора La(NO₃)₃, доводят до метки дистиллированной водой, рассчитывая соответствующее содержание фторида в 1 см³ рабочих растворов.

После 30-минутного термостатирования растворов измеряли зависимость оптической плотности полученных растворов от концентрации фтора на длине волны 618 нм в кювете 1 см (градуировочный график), которую в дальнейшем применяли для определения фтора в исследуемых соединениях.

Для построения градуировочных графиков использовали стандартные вещества с известным содержанием фтора: пентафторбензойную кислоту (C₇HF₅O₂, CAS 602-94-8) чистотой 99.9 % (% F = 44.8±0.5) и 4-фторбензойную кислоту (C₇H₅FO₂, CAS 456-22-4) чистотой 99.9 % (% F = 13.56±0.5).

Оборудование

Измерения проводили с использованием спектрофотометра Cary-60 (Австралия). Образцы взвешивали на микроаналитических весах Mettler Toledo AT20 (Швейцария). Для приготовления растворов использовали аналитические весы Sartorius CP224S (Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Уникальная реакция между фторид-анионом и комплексом АК с лантаноидом, как известно, является одним из самых надежных методов обнаружения фторидов в водных растворах. Она была предложена в начале 1960-х годов [19].

Помимо практического значения, эта реакция представляет интерес как редкий пример сильных и высокоселективных спектральных изменений, вызванных связыванием аниона с комплексом металла, который пока не имеет четкого объяснения. Изменение цвета с красного на синий при добавлении фторид-иона к эквимольной смеси катиона лантаноида и АК наблюдается в слабокислой среде (рН 3–5) и значительно только для La(III) и Ce(III). Спектральные из-

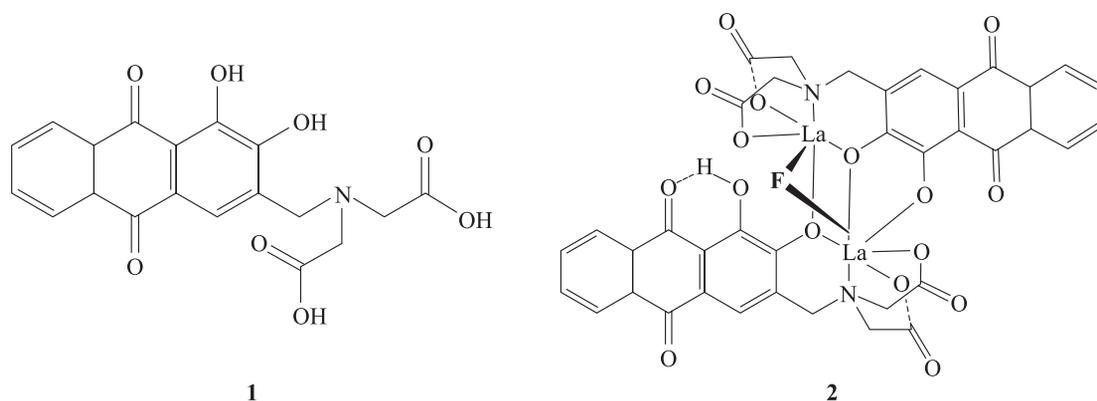


Рис. 2. Структура ализаринкомплексона **1** и комплекса фторид-иона с лантан-ализаринкомплексом **2**.

менения существенно меньшей силы выявлены для более тяжелых лантаноидов, а начиная с Sm(III) – отсутствуют вообще. Ввиду хорошо известного близкого сходства катионов лантаноидов такая сильная селективность к иону металла кажется довольно удивительной и ее происхождение остается неясно. Более ранние попытки установить состав лантаноидов – АК **1** и комплекса фторид-иона с лантан-ализаринкомплексом **2** – дали довольно неопределенные результаты. В статье [20] представлены доказательства бинарного строения данного комплекса, как показано на рис. 2.

В дальнейшем на этой основе были разработаны фотометрические методики определения фтора в различных объектах [21–23]. Оказалось, что методики имеют ряд недостатков, которые существенно осложняют их применение в рутинных анализах. Так, в большинстве из них для повышения чувствительности определения и предотвращения гидролиза фторидного комплекса предлагается использовать до 70 % органических растворителей – изопропилового спирта, ацетона, диметилсульфоксида или глицерина. Однако при серийных анализах применение таких больших количеств растворителей нежелательно. Например, смешанные рабочие растворы лантан-ализаринкомплексона, приготовленные с использованием глицерина, устойчивы всего 2 сут. Кроме того, водно-глицериновый раствор окрашивает спектрофотометрические кюветы, отрицательно влияя на воспроизводимость результатов. Недостатком является и узкий интервал концентраций от 0 до 40 мкг фтора, в котором соблюдается закон Ламберта–Бэра.

При использовании четырехкратного увеличения количества АК и нитрата лантана(III) [18], взятых для образования комплекса, была получена линейная зависимость оптической плотно-

сти от концентрации в интервале 0–100 мкг/мл фтора. Развитие окраски происходит за 30 мин, и она устойчива в течение 48 ч. При этом исключено применение органических растворителей, глицерина, найдены оптимальные концентрации реагентов и условия проведения анализа.

Следует отметить, что чистота АК имеет важное значение в проведении анализа [24]. Из-за недостаточной чистоты АК при смешивании его с гексагидратом нитрата лантана(III) в соотношении 1 : 1 лантан оказывается в избытке, в результате образуется двойная комплексная соль АК · La₂ · H₂O, выпадающая в осадок. Чистоту АК контролировали по данным элементного анализа.

Для полноты разложения фторорганических соединений фильтр, используемый для запечатывания навески с веществом, пропитывали насыщенным раствором нитрата калия, что позволило увеличить температуру сжигания. Кроме того, для более длительного и равномерного горения к некоторым пробам добавляли полиэтилен или глицерин. Для того чтобы взять навеску летучих и просто жидких веществ, использовали полиэтиленовые капилляры, которые запаивали горячим пинцетом, прежде чем упаковать в фильтровальную бумагу. Чувствительность метода позволяет работать с навесками 1–3 мг, что тоже способствует достижению полного разложения вещества.

Важно, что для построения градуировочного графика (рис. 3) необходимо использовать растворы, полученные после сжигания стандартного фторорганического соединения, а не стандартные растворы, например, фторида натрия. Это позволяет максимально учесть влияние всех факторов пробоподготовки на измерение фтора, минимизировать матричный эффект и получать более воспроизводимые и точные ре-

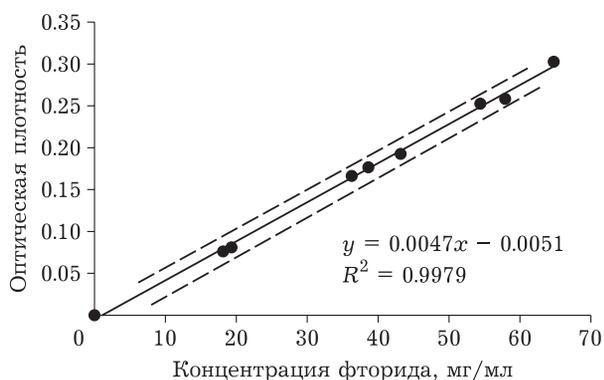


Рис. 3. Градуировочный график для определения фтора спектрофотометрическим методом.

зультаты. Массовую долю фтора (X , %) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{(C + \Delta C)V}{A} \cdot 100 \quad (1)$$

где C — концентрация фтора, найденная по градуировочному графику, мг/мл; V — объем колбы, мл; A — навеска образца, мг; ΔC — погрешность контрольного раствора (поправка), мг/мл.

$$\Delta C = C_1 - C_2 \quad (2)$$

где C_1 и C_2 — концентрация фтора контрольного раствора, вычисленная по навеске и найденная по градуировочному графику соответственно, мг/мл.

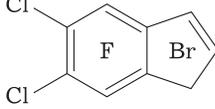
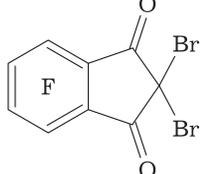
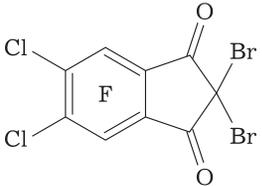
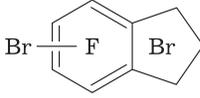
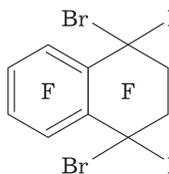
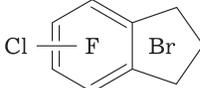
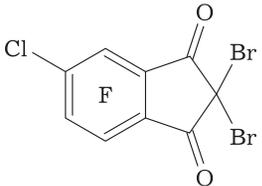
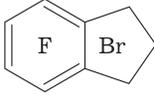
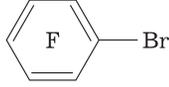
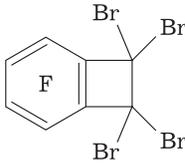
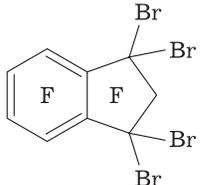
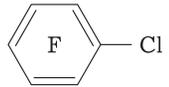
ТАБЛИЦА 1

Результаты определения фтора в полифтораренах

Соединение	Вычислено по формуле	Найдено	Соединение	Вычислено по формуле	Найдено
	57.55	57.89		56.93	56.95
	59.11	58.76		53.43	53.34
	59.35	59.48		61.27	61.35
	62.79	63.12		62.79	62.60
	61.27	61.39		39.36	39.26
	51.02	50.88		60.11	59.60
	47.82	47.50		50.14	50.00
	35.43	35.00		51.11	51.11
	35.43	35.00		51.11	51.11
	52.97	52.60			

ТАБЛИЦА 2

Результаты определения фтора в хлор- и бромсодержащих полифтораренах

Соединение	Вычислено по формуле	Найдено	Соединение	Вычислено по формуле	Найдено
	7.08	7.06		21.03	21.04
	9.29	9.20		24.18	24.26
	10.09	10.16		25.67	25.59
	10.95	10.84		29.32	29.17
	14.25	14.35		34.01	34.19
	15.08	15.16		38.70	38.93
	15.45	15.23		44.33	44.48
	20.21	20.09		46.91	46.29

Необходимо отметить, что данный метод требует ежедневной проверки градуировочной характеристики по стандартному веществу для определения поправки (2), входящей в формулу для расчета (1), так как реальная градуировочная прямая (см. рис. 3) изо дня в день может

сдвигаться примерно до ± 5 мг/мл, обычно на $\pm(0.5-1)$ мг/мл (пунктирные линии на графике). Мы не можем пока найти объяснения этому эффекту, однако без учета этой ежедневной поправки невозможно получать точные результаты.

ТАБЛИЦА 3

Результаты определения фтора в серосодержащих полифтораренах

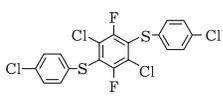
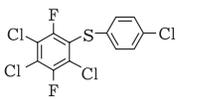
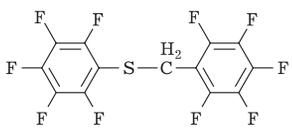
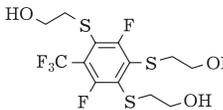
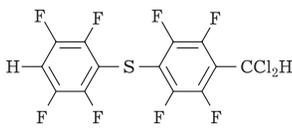
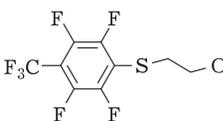
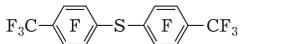
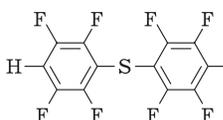
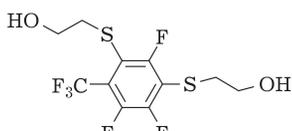
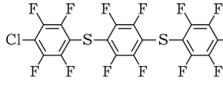
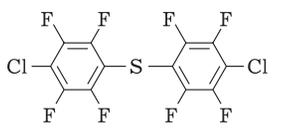
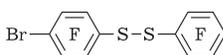
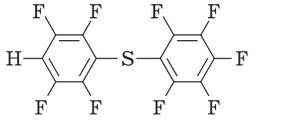
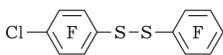
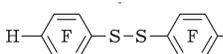
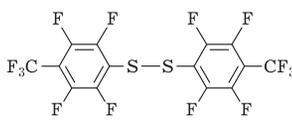
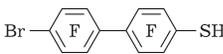
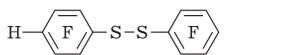
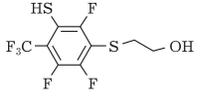
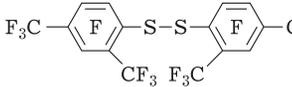
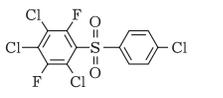
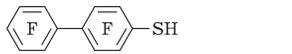
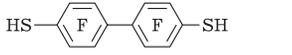
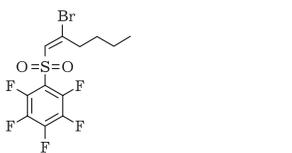
Соединение	Вычислено по формуле	Найдено	Соединение	Вычислено по формуле	Найдено
	8.12	7.99	Сульфаны		
	10.55	10.36		49.97	49.91
	23.14	23.11		36.79	37.08
	45.21	45.24		57.05	57.07
	46.03	45.99		32.36	32.31
	39.36	38.88		38.08	37.90
	29.23	29.04		49.11	48.61
	35.25	34.76	Дисульфаны		
	41.96	42.03		53.38	53.34
	37.15	37.02		44.97	45.02
	36.98	37.01		57.16	56.80
	9.69	10.00	Тиолы		
				49.11	49.17
				41.96	41.96
			Сульфоны		
				24.16	23.80

ТАБЛИЦА 3 (Окончание)

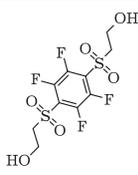
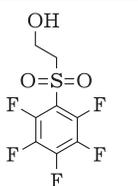
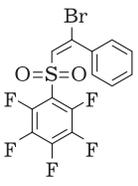
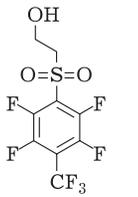
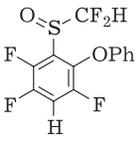
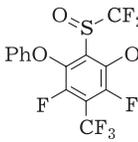
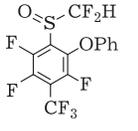
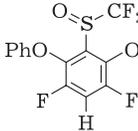
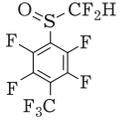
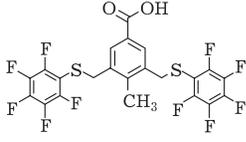
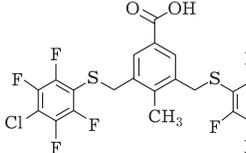
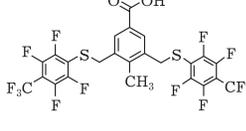
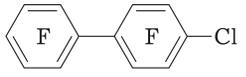
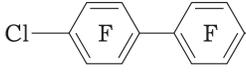
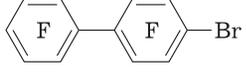
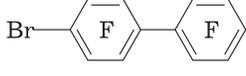
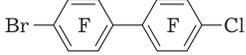
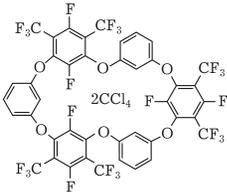
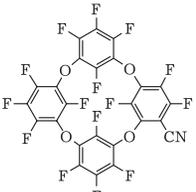
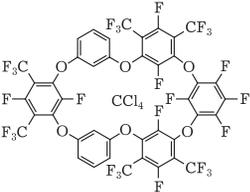
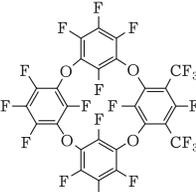
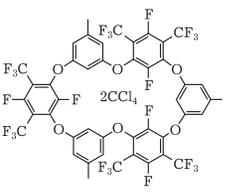
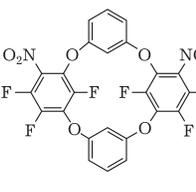
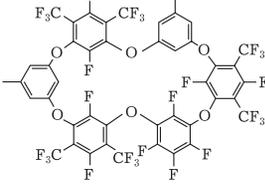
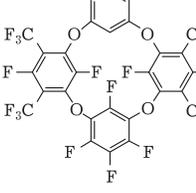
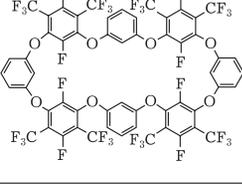
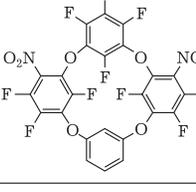
Соединение	Вычислено по формуле	Найдено	Соединение	Вычислено по формуле	Найдено
	20.75	20.55		33.60	33.90
	22.99	23.20		40.77	40.55
Сульфоксиды					
	29.48	29.30		28.61	28.65
	38.95	39.04		19.17	19.14
	54.09	54.39		37.67	37.88
Кислоты					
	33.90	34.03		25.62	25.69
	40.27	39.99			
Дифенилы					
	48.77	48.79		41.41	41.50
	43.29	43.07		33.34	33.08
	36.94	37.05			

ТАБЛИЦА 4

Результаты определения фтора в каликсаренах

Соединение	Вычислено по формуле	Найдено	Соединение	Вычислено по формуле	Найдено
	33.13	33.19		42.97	42.85
	41.11	41.12		20.24	50.17
	32.16	31.96		20.13	20.09
	45.52	45.26		42.67	42.52
	42.67	42.65		29.76	30.10

Описанная методика анализа применяется в лаборатории микроанализа НИОХ достаточно давно. В данной статье представлены некоторые результаты, полученные за последние 5 лет.

Одни из самых непростых объектов анализа – перфторированные соединения: линейки перфтордифенилалканов, перфторированных би-, три- и тетрафенилов, инданов с различными заместителями с содержанием фтора до 63 мас. % (табл. 1) [25–30], хлор- и бромсодержащие перфторарены (табл. 2) [31], серосодержащие полифторарены – сульфаны, дисульфаны, тиолы, соединения с сульфонильной и сульфинильной группой (табл. 3) [32–38].

Практическое значение таких интересных соединений, как каликсарены (табл. 4), обусловлено их необычным строением и заключается в их способности к селективному комплексообразованию [39–41].

Структура 1,4-нафтохинона часто встречается во многих синтезированных и природных соединениях, связанных с антибактериальным, противогрибковым, противовирусным, противоопухолевым и противомаларийным действием. Полифторированные функционализированные 1,4-нафтохиноны (в частности, фосфобетаины) (табл. 5) также могут быть ингибиторами роста раковых клеток и эффективными антиоксидантами, защищающими бактериальные клет-

ТАБЛИЦА 5

Результаты определения фтора в фосфорорганических соединениях

Соединение	Вычислено по формуле	Найдено	Соединение	Вычислено по формуле	Найдено
	21.02	20.83		4.35	4.04
	3.85	3.91		16.37	16.31
	3.34	3.15		21.89	21.91
	3.24	3.50		8.45	8.59

ТАБЛИЦА 6

Результаты определения фтора в перфторированных органоборатах и арилксенон(II)-тетрафторборатах

Соединение	Вычислено по формуле	Найдено	Соединение	Вычислено по формуле	Найдено
	29.1	29.3		52.8	52.8
	44.2	44.6		48.8	49.3
$[C_6F_5Xe][BF_4]$	44.4	44.3	$[2,3,4,5-C_6F_4HXe][BF_4]$	41.3	42.0

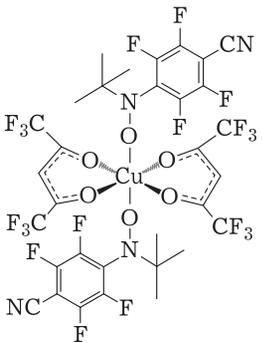
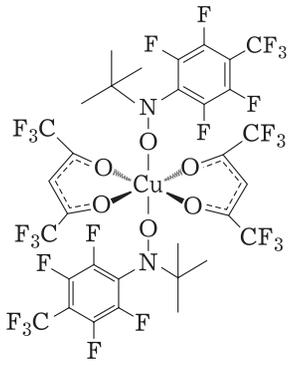
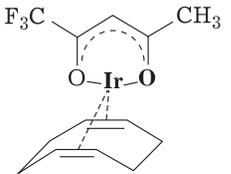
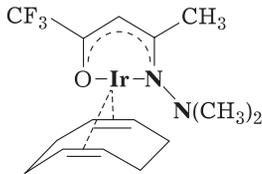
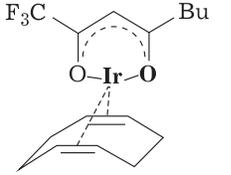
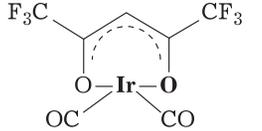
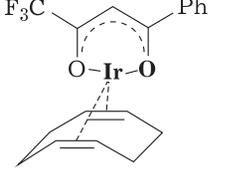
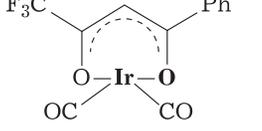
ки от индуцированного H_2O_2 и спонтанного мутагенеза [42].

Органобораты широко применяются в различных областях химии. Их полифторированные аналоги (табл. 6) были использованы в качестве исходных реагентов при синтезе соединений ги-

первалентного брома, йода и ксенона [43–45]. Они являются мощным инструментом для введения полифторированных строительных блоков в органические молекулы при условии синтеза ряда полифторарилтрифторборатов с заместителями, отличными от атомов фтора.

ТАБЛИЦА 7

Результаты определения фтора в металлоорганических соединениях

Соединение	Вычислено по формуле	Найдено	Соединение	Вычислено по формуле	Найдено
Ртуть					
$C_6F_5HgC_2H_5$	23.0	23.9	$4-CF_3C_6F_4HgOCOCF_3$	35.1	35.8
$2,3,4,5-C_6HF_4HgC_2H_5$	20.4	20.1	$(2-C_{10}F_7)_2Hg$	33.0	37.6
$(4-CF_3C_6F_4)_2Hg$	41.96	41.96	$2-C_{10}F_7HgCl$	27.2	27.1
Германий					
$(C_6F_5)_4Ge$	51.7	51.3	$(C_6F_5)_2GeCl_2$	40.0	39.8
$(C_6F_5)_2(C_6H_5)_2GeBr$	33.7	33.7	$(C_6F_5)_2(C_6H_5)GeCl$	36.4	36.6
Медь					
	38.00	38.11		45.48	45.44
Иридий					
	12.6	12.2		11.5	11.5
	11.5	11.6		24.8	25.0
	11.1	11.0		12.3	12.5

Результаты определения фтора во фторорганических соединениях, содержащих металлы, представлены в табл. 7.

С использованием репрезентативной серии полифторфенилртутиалов была изучена зависимость химических сдвигов ЯМР ^{199}Hg и констант спин-спиновой взаимодействия $J(Hg, F)$ от растворителя, концентрации, температуры и природы лигандов [46].

Химия германийорганических соединений – одна из старейших областей химии металлоор-

ганических соединений. Полная или почти полная замена атомов водорода на атомы фтора в органических группах у атома германия вызывает резкие качественные различия в свойствах перфторированных органогерманов по сравнению с нефторированными исходными соединениями [47].

Фторорганические соединения с медью являются ферромагнетиками [48].

Летучие фторсодержащие комплексные соединения иридия в настоящее время интенсив-

но исследуются в связи с возможностью их использования в качестве прекурсоров для получения функциональных пленочных материалов на основе иридия и его оксида IrO_2 методом химического осаждения из газовой фазы. Преимущества данного метода включают в себя прецизионное управление составом и микроструктурой формируемого материала, возможность нанесения покрытий на изделия сложной геометрии (включая структуры с высоким аспектным отношением), осаждение тугоплавких (температура плавления иридия 2466 °С) покрытий при относительно низких температурах (200–800 °С). Защитные, антикоррозионные, буферные, оптические, механические, сенсорные и электрокаталитические свойства иридийсодержащих пленочных материалов определяют основные области их применения: аэрокосмическая техника, катализ, медицина и др. [49–51].

Интеркаляционные соединения фторографита (FGIC) [52] (табл. 8) могут выступать в качестве предшественников новых катализаторов и новых форм расширенного графита (фторографита), перспективных для электрохимических применений и для поглотителей электромагнитного излучения. Было продемонстрировано использование FGIC для получения так называемого легкорастворимого графита и проводящих слоев графена. Обработка поверхности FGIC водяным паром и электронным пучком приводит к образованию тонких углеродных слоев графена на поверхности изолирующей подложки из фторида графита. Эти материалы перспективны в качестве газовых сенсоров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная в работе методика определения фтора, основанная на разложении органических соединений в колбе, наполненной кислородом, и образовании окрашенного комплекса фторида с лантан-ализаринкомплексом, является универсальной, что подтверждено ее успешным применением для анализа разнообразных фторсодержащих объектов:

- полифторароматических веществ, содержащих до 80 мас. % фтора;
- полифторароматических веществ, содержащих другие галогены в любых сочетаниях;
- полифторароматических веществ, содержащих серу в составе различных функциональных групп;
- соединений графита и графена, в том числе содержащих и другие галогены;

ТАБЛИЦА 8

Результаты определения фтора в интеркаляционных соединениях фторографита

Состав	% F*
$(\text{C}_2\text{F}_{0.76}\text{Br}_{0.01} \cdot 0.126\text{CH}_3\text{CN})_n$	32.49
$(\text{C}_2\text{F}_{0.66}\text{Br}_{0.01} \cdot 0.108\text{CH}_3\text{CN})_n$	30.01
$(\text{C}_2\text{F}_{0.35}\text{Br}_{0.026} \cdot 0.061\text{CH}_3\text{CN})_n$	18.85
$(\text{C}_2\text{F}_{0.25}\text{Br}_{0.036} \cdot 0.028\text{CH}_3\text{CN})_n$	14.13
$(\text{C}_2\text{F}_{1.05} \cdot 0.115\text{Br}_2)_n$	31.92

* Погрешность определения ± 1.15 %.

- борорганических соединений;
- комплексов с различными металлами.

Использование специальных добавок позволило достичь полного разложения органического вещества и избежать матричных влияний на результаты анализа.

Применимость данной методики для целей элементного органического анализа обусловлена уровнем погрешности определения фтора, который не превышает 0.5 абс. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 224 с.
- 2 Shoniger W. Eine mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogen in organischen Substanzen // *Mikrochim. Acta*. 1955. Vol. 43. P. 123–129.
- 3 Zhao H., Sun Y., Hou Zh. Quantitative determination of fluorine in organic drugs by microwave decomposition method // *Shenyang Yaохueyuan Xuebao*. 1994. Vol. 11, No. 4. P. 295–297.
- 4 Tanaka Y., Okazaki A., Hozumi K. A sealed tube dry combustion method for ultramicrodetermination of fluorine in organic compounds // *Microchem. J*. 1991. Vol. 43, No. 1. P. 62–69.
- 5 Арутюнова А. С., Медина Мансилья Томас, Володина М. А. Элементный анализ серосодержащих органических веществ с использованием низкотемпературной плазменной деструкции // *Журн. аналит. химии*. 1986. Т. 41, № 5. С. 890–897.
- 6 Pereira L. S. F., Pedrotti M. F., Dalla Vecchia P., Pereira J. S. F., Flores E. M. M. A simple and automated sample preparation system for subsequent halogens determination: Combustion followed by pyrohydrolysis // *Anal. Chim. Acta*. 2018. Vol. 1010. P. 29–36.
- 7 Yahyavi H., Kaykhani M., Mirmoghaddam M. Recent developments in methods of analysis for fluoride determination // *Crit. Rev. Anal. Chem*. 2016. Vol. 46, No. 2. P. 106–121.
- 8 Ozbek N., Akman S. Application of solid sampling for the determination of total fluorine in fish and seafood by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry // *Anal. Lett*. 2018. Vol. 51, No. 17. P. 2778–2791.
- 9 Tran M., Sun Q., Smith B. W., Winefordner J. D. Determination of F, Cl, and Br in solid organic compounds by laser-induced plasma spectroscopy // *Appl. Spectrosc*. 2001. Vol. 55, No. 6. P. 739–744.

- 10 Watanabe N., Buscher W., Bohm G. Determination of fluorine, chlorine, bromine and iodine by barrier discharge radiofrequency helium plasma // *Anal. Sci.* 2002. Vol. 18, No. 11. P. 1191–1194.
- 11 Rollinger D., Kratz K.-L. Determination of organic fluorine in aqueous samples with neutron activation analysis in comparison with the DIN method // *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1996. Vol. 354, No. 7–8, P. 892–894.
- 12 Bem H., Ryan D. E. Determination of fluorine in organic compounds by epithermal neutron activation analysis // *J. Radioanal. Chem.* 1981. Vol. 63, No. 2. P. 405–414.
- 13 Staiger D. B., Warren R. J., Zaremba J. E. Determination of elemental fluorine in organic compounds by fluorine-19 nuclear magnetic resonance spectroscopy // *Microchem. J.* 1977. Vol. 22, No. 4. P. 557–560.
- 14 Ellis D. A., Martin J. M., Muir D. C. G., Mabury S. A. Development of an ^{19}F NMR method for the analysis of fluorinated acids in environmental water samples // *Anal. Chem.* 2000. Vol. 72, No. 4. P. 726–731.
- 15 Фадеева В. П., Диакур Л. Н. К вопросу об одновременном определении углерода, водорода и фтора в органических соединениях // *Изв. Сибирского отделения акад. наук СССР, Сер. хим. наук.* 1969. № 4, Вып. 2. С. 139–141.
- 16 Фадеева В. П., Морякина И. М. Применение различных окислительных катализаторов для автоматического определения углерода, водорода и азота в органических соединениях // *Изв. Сибирского отделения акад. наук СССР, Сер. хим. наук.* 1981. № 14, Вып. 6. С. 113–118.
- 17 Терентьева Е. А., Сущенко Л. М., Шанина Т. М., Бараковская И. Г. Особенности микрометода фотометрического определения фтора в элементоорганических соединениях после их сжигания с кислородом // *Журн. аналит. химии.* 1987. Т. 42, № 2. С. 337–342.
- 18 Фадеева В. П. Элементный и функциональный анализ ароматических, полициклических и азотистых гетероциклических органических соединений: Дис. ... доктора хим. наук. Новосибирск, 2004. С. 84–86.
- 19 Belcher R., West T. S. A study of the cerium(III)–alizarin complexan–fluoride reaction // *Talanta.* 1961. Vol. 8, No. 12. P. 853–862.
- 20 Martínez-Vargas S., Gómez-Tagle P., Yatsimirsky A. K. Alizarin complexone–lanthanide(III)–fluoride system: Revised speciation and the origin of the analytical signal // *Inorg. Chim. Acta.* 2011. Vol. 373. P. 226–232.
- 21 Золотавин В. Л., Казакова В. М. Фотоколориметрический метод определения фтора в природных и сточных водах // *Заводская лаборатория.* 1965. Т. 31, № 3. С. 297.
- 22 Ильинская Г. Н., Мудролюбова Н. С. Экспрессное фотометрическое определение фтористого водорода в воздухе // *Журн. аналит. химии.* 1979. Т. 34, № 7. С. 1306–1308.
- 23 Hanocq M., Molle L. Dosage par spectrophotometrie dans l'ultraviolet de l'ion fluorure a l'aide des chelates: Cerium(III)–alizarin complexon ou lanthane(III)–alizarin complexon, en presence de dimethylsulfoxyde // *Anal. Chim. Acta.* 1968. Vol. 42. P. 349–352.
- 24 Ильинская Г. Н., Левков Е. Г., Левкова А. С., Цеховольская Д. И. К вопросу о применении ализаринкомплексона для определения фтора // *Журн. аналит. химии.* 1973. Т. 28, № 3. С. 614–616.
- 25 Mezhenkova T. V., Karpov V. M., Zonov Ya. V. Formation of polyfluorofluorenes in the reactions of perfluoro-1,1-diphenylalkanes with antimony pentafluoride // *J. Fluorine Chem.* 2018. Vol. 207. P. 59–66.
- 26 Меженкова Т. В., Сняжков В. Р., Карпов В. М., Зонов Я. В., Гатилов Ю. В., Платонов В. Е. Взаимодействие перфторбензоциклубутена с избытком пентафторбензола в SbF_5 // *Журн. орган. химии.* 2018. Т. 54, № 4. С. 546–553.
- 27 Виноградов А. С., Платонов В. Е. Синтез перфтордиарилов действием перфторарилинкорганических соединений на перфторарены // *Журн. орган. химии.* 2015. Т. 51, № 10. С. 1419–1425.
- 28 Ларионов С. В., Мячина Л. И., Шелудякова Л. А., Корольков И. В., Рахманова М. И., Плюснин П. Е., Виноградов А. С., Карпов В. М., Платонов В. Е., Фадеева В. П. Синтез октафторбифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты и фотоголюминесцирующих соединений на ее основе // *Журн. общей химии.* 2015. Т. 85, № 7. С. 1092–1098.
- 29 Zonov Ya. V., Karpov V. M., Mezhenkova T. V., Rybalova T. V., Gatilov Yu. V., Platonov V. E. Transformations of perfluorinated 1,2-dialkyl-, 1,1- and 1,2-alkylphenylbenzocyclobutenes to indan-2-one and isochromene derivatives under the action of CO/SbF_5 // *J. Fluorine Chem.* 2016. Vol. 188. P. 117–125.
- 30 Zonov Ya. V., Wang S., Karpov V. M., Mezhenkova T. V. The aliphatic ring-opening and $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ substitution in the reactions of perfluorobenzocycloalkenones with K_2CO_3 in water and methanol // *J. Fluorine Chem.* 2021. Vol. 249. Art. 109851.
- 31 Карпов В. М., Меженкова Т. В., Платонов В. Е., Якобсон Г. Г. Фториндены // *Изв. Академии наук СССР, Серия химическая.* 1986. № 9. С. 2068–2074.
- 32 Bredikhin R. A., Usatenko D. O., Maksimov A. M., Platonov V. E. Pentafluorobenzenesulfonyl bromide: Synthesis and reactions with alkenes // *Procedia Chemistry.* 2015. Vol. 15. P. 265–271.
- 33 Бредихин Р. А., Максимов А. М., Гатилов Ю. В., Киреев В. В., Платонов В. Е. Реакции полифторбензолтиолов с полигалогенметанами и их производными в щелочной среде // *Журн. орган. химии.* 2015. Т. 51, № 11. С. 1582–1590.
- 34 Никульшин П. В., Максимов А. М., Платонов В. Е. Синтез фторсодержащих аналогов пестицидов “Тетрасула” и “Тедиона” // *Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения академика Н. Н. Ворожцова “Современные проблемы органической химии”.* Новосибирск, 2017. Т. 1. Ст. 14.
- 35 Berezhnaya V. N., Maksimov A. M., Platonov V. E., Shelkovnikov V. V. Dendro-shaped blocks with arylsulfanyl fragments based on *p*-toluic acid // *Mendeleev Commun.* 2018. Vol. 28, No. 4. P. 442–443.
- 36 Koshcheev B. V., Bredikhin R. A., Maksimov A. M., Platonov V. E., Shelkovnikov V. V. Transformations of perfluorotoluene by the action of 2-mercaptoethanol // *Arxiv.org.* 2019. Part V. P. 89–95.
- 37 Koshcheev B. V., Bredikhin R. A., Maksimov A. M., Platonov V. E., Andreev R. V. Reactions of 4-substituted-1-[(difluoromethyl)sulfinyl]polyfluorobenzenes with phenolate anion // *Arxiv.org.* 2020. Part VI. P. 344–361.
- 38 Никульшин П. В., Бредихин Р. А., Максимов А. М., Платонов В. Е. Удобный метод получения симметричных полифторированных дифенилсульфанов // *Журн. орган. химии.* 2021. Т. 57, № 12. С. 1694–1705.
- 39 Kovtonyuk V. N., Gatilov Yu. V. Polyfluorinated oxacalixarenes. Interaction of perfluoro-*m*-xylene with resorcinol and tetrafluororesorcinol // *J. Fluorine Chem.* 2017. Vol. 199. P. 52–59.
- 40 Ковтонюк В. Н., Гатилов Ю. В. Синтез полифторированных тетраоксакаликс[4]аренов A_5B типа // *Журн. орган. химии.* 2016. Т. 52, № 7. С. 594–597.
- 41 Ковтонюк В. Н., Хань Х., Гатилов Ю. В. Синтез полифторированных тетраоксакаликс[4]аренов при взаимодействии пентафторнитробензола с резорцином, орцинолом и тетрафторрезорцином // *Журн. орган. химии.* 2020. Т. 56, № 7. С. 1030–1038.

- 42 Zhivetyeva S. I., Tretyakov E. V., Bagryanskaya I. Yu. Synthesis of novel phosphonium betaines and bis-betaines derived from hexafluoro-1,4-naphthoquinone // *J. Fluorine Chem.* 2018. Vol. 206. P. 19–28.
- 43 Shabalin A. Yu., Adonin N. Yu., Bardin V. V. Substitution of fluorine in $M[C_6F_5BF_3]$ with organolithium compounds: Distinctions between O- and N-nucleophiles // *Beilstein J. Org. Chem.* 2017. Vol. 13. P. 703–713.
- 44 Бардин В. В., Приходько С. А., Шмаков М. М., Шабалин А. Ю., Адонин Н. Ю. Синтез фторсодержащих арил(галоген)боранов из арил(фтор)боратов калия // *Журн. общей химии.* 2020. Т. 90, № 1. С. 72–84.
- 45 Frohn H.-J., Franke H., Bardin V. V. A simple and convenient route to arylxenon(II)tetrafluoroborates // *Z. Naturforsch.* 1999. Vol. 54b. P. 1495–1498.
- 46 Bardin V. V. The dependence of ^{199}Hg NMR spectra of polyfluoroarylmercurials ArF_nHgR on solvent, concentration, temperature and ligands // *Magn. Reson. Chem.* 2018. Vol. 56, No. 11. P. 1124–1130.
- 47 Bardin V. V. Synthesis of bis(pentafluorophenyl)phenylhalogenogermanes and bis(pentafluorophenyl)dihalogenogermanes, $(C_6F_5)_2\text{GeXY}$ ($X = \text{Ph}$, $Y = \text{Br}$, Cl ; $X = Y = \text{F}$, Cl , Br) // *J. Organometallic Chem.* 2016. Vol. 822. P. 46–52.
- 48 Politanskaya L. V., Feduyshin P. A., Rybalova T. V., Bogomyakov A. S., Asanbaeva N. B., Tretyakov E. V. Fluorinated organic paramagnetic building blocks for cross-coupling reactions // *Molecules.* 2020. Vol. 25, No. 22. Art. 5427.
- 49 Vikulova E. S., Ilyin I. Y., Karakovskaya K. I., Piryazev D. A., Turgambaeva A. E., Morozova N. B. Volatile iridium(I) complexes with β -diketones and cyclooctadiene: Syntheses, structures and thermal properties // *J. Coord. Chem.* 2016. Vol. 69, No. 15. P. 2281–2290.
- 50 Викулова Е. С., Ильин И. Ю., Караковская К. И., Пирязев Д. А., Морозова Н. Б. Кристаллическая структура и термические свойства (1,1,1,5,5,5-гексафторопентанато-2,4)(дикарбонил)иридия(I) // *Журн. структур. химии.* 2015. Т. 56, № 6. С. 1250–1252.
- 51 Караковская К. И., Викулова Е. С., Пирязев Д. А., Морозова Н. Б. Строение и термические свойства (1,1,1-трифтор-4-(метилимино)пентаноато-2)(циклооктадиен-1,5)иридия(I) // *Журн. структур. химии.* 2017. Т. 58, № 7. С. 1466–1470.
- 52 Chekhova G. N., Pinakov D. V., Shubin Yu. V., Fadeeva V. P., Tikhova V. D., Okotrub A. V., Bulusheva L. G. Room temperature synthesis of fluorinated graphite intercalation compounds with low fluorine loading of host matrix // *J. Fluorine Chem.* 2020. Vol. 232. Art. 109482.