

На правах рукописи



ВОЛЧЕК Виктория Викторовна

**ПРИМЕНЕНИЕ ГИБРИДНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ  
СОСТАВА ПОЛИЯДЕРНЫХ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III)  
И ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ В РАСТВОРАХ**

1.4.2. Аналитическая химия (химические науки)

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник  
Шуваева Ольга Васильевна

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор кафедры органической химии  
Карцова Людмила Алексеевна  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»  
г. Санкт-Петербург

доктор химических наук, профессор, старший научный сотрудник,  
Лосев Владимир Николаевич  
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

**Ведущая организация**

ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук», г. Москва

Защита состоится «20» октября 2021г. в 10.00 час.  
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01  
на базе ИНХ СО РАН  
по адресу: просп. Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН  
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovjet/>

Автореферат разослан «26» августа 2021г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Развитие современных методов аналитической химии ориентировано на получение информации о качественном и количественном составе новых материалов и веществ. При этом одним из актуальных направлений является разработка подходов для разделения и идентификации индивидуальных соединений в многокомпонентных смесях. Такая задача возникает при изучении состава полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и полиоксометаллатов (ПОМ) – комплексных соединений, интерес к химии которых обусловлен их широким применением в качестве эффективных гомогенных и гетерогенных катализаторов различных процессов. Наиболее серьезной проблемой при изучении гидроксокомплексов родия(III) является склонность к образованию химических форм с различной степенью полимеризации, поэтому их идентификация сопряжена с рядом сложностей: ограниченная доступность или отсутствие индивидуальных соединений, однотипные электронные спектры поглощения олигомеров и ограниченный диапазон стабильности. ПОМ представляют собой семейство полиядерных комплексов переходных металлов и имеют аналогичные проблемы при идентификации индивидуальных форм в растворах.

Гидроксокомплексы родия(III) и ПОМ присутствуют в растворах в виде смесей равновесных форм с различным зарядом и размерами, поэтому для их идентификации целесообразно применять гибридные методы исследования, в основе которых лежит разделение компонентов смеси с последующим элемент- или масс-селективным детектированием, таких как высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) и капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ) в сочетании с атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), а также с масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и ионизацией электрораспылением (ЭСИ-МС).

Данная работа посвящена развитию методологии исследования состава сложных смесей неорганических комплексов в растворе с применением гибридных методов анализа: ВЭЖХ-УФ, КЗЭ-УФ, ВЭЖХ-ИСП-АЭС, КЗЭ-ИСП-МС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС. Применяемые в работе подходы могут быть использованы для изучения состава реальных смесей неорганических соединений различной природы, что особенно актуально для идентификации компонентов при отсутствии индивидуальных соединений.

**Степень разработанности темы исследования.** Анализ литературных данных показывает, что полиядерные комплексы родия(III) и полиоксометаллаты в растворах склонны к образованию многокомпонентных смесей. Число работ, посвященных идентификации химических форм подобных неорганических соединений, весьма ограничено. Таким образом, поиск новых подходов к исследованию неорганических комплексов в растворах представляет актуальную задачу.

В настоящее время разделительные и гибридные методы применяются в качестве основных для решения сложных аналитических задач. Однако, несмотря на большое число работ, демонстрирующих их уникальные перспективы для вещественного анализа, они редко применяются для исследования комплексных соединений. Так, например, в литературе отсутствуют работы, посвященные изучению полиядерных комплексов родия(III) в растворах с помощью гибридных методов, а для ПОМ описаны всего 3 примера их применения для характеристики состава. Тем не менее, в ряде работ продемонстрировано успешное применение разделительных методов для исследования анионных комплексов различных металлов платиновой группы (МПП), олигомеров хрома(III) и полиоксометаллатов, поэтому развитие подхода, основанного на применении КЗЭ и ВЭЖХ в сочетании с различными детекторами, представляется весьма перспективным для разделения и идентификации неорганических комплексов, в том числе полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и полиоксометаллатов.

**Целью диссертационной работы** является развитие методологии изучения состава неорганических комплексных соединений, а именно полиядерных комплексов родия(III) и полиоксометаллатов, в растворах с применением гибридных методов анализа (ВЭЖХ-УФ, КЗЭ-УФ, ВЭЖХ-ИСП-АЭС, КЗЭ-ИСП-МС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС).

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**:

- Оптимизация условий разделения смеси полиядерных гидроксокомплексов родия(III) методами капиллярного зонного электрофореза и высокоэффективной жидкостной хроматографии;
- Применение КЗЭ-УФ для идентификации полиядерных комплексов родия(III) на основании электронных спектров поглощения и значений электрофоретической подвижности;
- Оценка возможности применения гибридного метода ВЭЖХ-ЭСИ-МС для идентификации полиядерных форм родия(III);
- Идентификация комплексных форм полиоксометаллатов в многокомпонентной смеси с применением метода ВЭЖХ-ЭСИ-МС;
- Расчет атомных соотношений элементов для определения состава компонентов смеси комплексных полиоксометаллатов в растворе методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС.

**Научная новизна.** Предложена методология изучения состава сложных многокомпонентных смесей неорганических комплексов на основе сочетания методов разделения с элемент- и масс-селективными детекторами. Продемонстрирована возможность применения методов капиллярного зонного электрофореза и ион-парной обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии для разделения компонентов смесей с последующей идентификацией в отсутствие

индивидуальных соединений на примере полядерных комплексов родия(III) и комплексных полиоксометаллатов.

Оптимизированы параметры КЗЭ и ВЭЖХ, обеспечивающие эффективное разделение исследуемых соединений в растворах, условия элемент-селективного детектирования методами ИСП-АЭС и ИСП-МС, а также параметры состыковки для комбинаций КЗЭ-ИСП-МС и ВЭЖХ-ИСП-АЭС. Показано, что для изучения состава полядерных комплексов родия(III) и полиоксометаллатов в растворах с применением ВЭЖХ-ЭСИ-МС использование ион-парного реагента не является серьезным препятствием.

Установлено, что предложенный комплекс гибридных методов позволяет идентифицировать полядерные формы родия(III) формирующиеся в процессе синтеза, а именно:  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ ,  $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$ ,  $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ .

Впервые продемонстрирована возможность применения гибридного метода ВЭЖХ-ЭСИ-МС для определения состава многокомпонентных растворов полиоксометаллатов на примере изучения смеси, полученной в процессе синтеза полиоксометаллатов с металлоорганическим фрагментом, содержащим рутений.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Получена новая информация о составе смеси полядерных комплексов родия(III) в растворе, формирующихся в процессе полимеризации, с применением комплекса методов: ВЭЖХ-УФ, КЗЭ-УФ, ВЭЖХ-ИСП-АЭС, КЗЭ-ИСП-МС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС. Методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС установлен состав новых, ранее не исследованных полиоксометаллатов:  $\{(\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru})_x\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}\}^{n-}$ ,  $[\text{Pt}\{\text{Sb}(\text{OH})_2\}\text{W}_5\text{O}_{22}]^{7-}$ ,  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{5-}$ ,  $[\text{PMo}_{12-x}\text{Nb}_x\text{O}_{40}]^{n-}$  без применения индивидуальных соединений для их идентификации.

На основании проведенных исследований сформирована методология изучения сложных смесей комплексных соединений в растворе, которая может быть с успехом применена в синтетической неорганической химии, ориентированной на получение и выделение целевых компонентов, для выбора оптимальной стратегии проведения неорганического синтеза новых соединений и материалов на их основе. Данная методология апробирована на полядерных комплексах родия(III) и полиоксометаллатах, однако может быть распространена на другие системы неорганических комплексов для получения информации об их вещественном составе.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Методология исследования включает в себя разделение и идентификацию полядерных гидроксокомплексов родия(III) и полиоксометаллатов. Для разделения исследуемых смесей неорганических комплексов использовался капиллярный зонный электрофорез и высокоэффективная жидкостная хроматография. Идентификация проводилась с применением различных способов детектирования: спектрофотометрическое детектирование,

атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, а также масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением.

**Положения, выносимые на защиту:**

- методология изучения состава полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и комплексных полиоксометаллатов в растворах с применением методов разделения в сочетании с элемент- и масс-селективными детекторами;
- результаты идентификации полиядерных форм родия(III) с применением комплекса гибридных методов: КЗЭ-УФ, ВЭЖХ-УФ, КЗЭ-ИСП-МС, ВЭЖХ-ИСП-АЭС, ВЭЖХ-ЭСИ-МС;
- предложенный подход, позволяющий идентифицировать комплексы неизвестного состава, образующиеся в результате синтеза полиоксометаллатов, методом ВЭЖХ-ЭСИ-МС без использования индивидуальных соединений;
- результаты изучения состава продуктов синтеза новых полиоксометаллатов методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС.

**Личный вклад автора.** Анализ литературных данных по теме диссертационной работы, проведение всех экспериментов, связанных с применением разделительных методов в сочетании с различными способами детектирования для разделения и идентификации полиядерных комплексов родия(III) и полиоксометаллатов, а также обработка результатов выполнены лично автором. Постановка задач, обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих конференциях: Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ПРФН-2018», «ПРФН-2019» (Томск, 2018, 2019); European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Pau, France, 2019, PhD student grant); Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург 2019); V Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2019 (Новосибирск, 2019). 2 доклада отмечены дипломами I степени за лучший устный доклад.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 6 статей, из них 1 статья в российском и 5 статей в международных рецензируемых журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 5 докладов и 1 сообщение в сборнике работ химиков-аналитиков «К 100-летию юбилею со дня рождения И.Г. Юделевича».

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных,

полученных с помощью разных физико-химических методов, а также их согласованности с данными других исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом также говорит их публикация в рецензируемых международных журналах и высокая оценка на российских и международных конференциях.

**Соответствие специальности 1.4.2. Аналитическая химия.** Соответствие содержания диссертационной работы специальности 1.4.2 Аналитическая химия подтверждается публикациями в соответствующих научных журналах и участием в конференциях по профилю исследований.

**Объем и структура работы.** Работа представлена на 145 страницах, содержит 35 рисунков, 17 таблиц, 2 приложения. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и выводов, а также списка литературы, содержащего 271 ссылку.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.45. «Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов», программа ФНИ СО РАН V.45.1.4. «Разработка комплекса информативных методов химического анализа высокочистых веществ, функциональных материалов и природных объектов для аналитического контроля технологических и экологических процессов», и в рамках проекта РНФ (грант № 19-73-10027). Исследование было поддержано стипендиями Президента и Правительства Российской Федерации.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во **введении** раскрыта актуальность темы, определены цель и задачи диссертационного исследования, сформулирована научная новизна, обозначена практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертации представляет собой обзор литературы, в котором систематизированы данные о подходах, применяемых для изучения состава полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и полиоксометаллатов, с акцентом на гибридные методы анализа, в основе которых лежит сочетание системы разделения с элемент- и масс-селективными детекторами.

С целью формирования рационального подхода к идентификации компонентов сложной системы было необходимо принимать во внимание особенности исследуемых объектов с учетом возможностей и ограничений

методов анализа применительно к различным классам соединений. В связи с этим литературный обзор разделен на 4 части.

*Первая часть* главы посвящена обсуждению *методов разделения* компонентов смесей в растворах. Рассмотрены различные варианты высокоэффективной жидкостной хроматографии и капиллярного зонного электрофореза, их возможности и ограничения, примеры применения для изучения процессов синтеза и трансформации комплексов металлов, а также для идентификации продуктов неорганических реакций. Отмечается, что использование традиционных спектрофотометрических (ВЭЖХ-УФ, КЗЭ-УФ) систем детектирования далеко не всегда позволяет идентифицировать компоненты сложной смеси, поэтому во *второй части* литературного обзора рассматриваются *гибридные методы* анализа, основанные на сочетании методов разделения с элемент- и масс-селективными детекторами. Поскольку при использовании гибридного метода процесс разделения и детектирования компонентов происходит в режиме онлайн, особое внимание в этой части уделено особенностям реализации состыковки ВЭЖХ и КЗЭ с различными типами детекторов для обеспечения совместимости этих процессов.

В *третьей части* охарактеризованы *полиядерные гидроксокомплексы родия(III)*, их структурные особенности и методы изучения состава. Поскольку каталитическая активность смеси полиядерных комплексов родия(III) значительно выше, чем моноядерного, представляется важным изучить состав смеси полиядерных комплексов родия(III) с мостиковыми гидроксолигандами, что может послужить отправной точкой для оптимизации условий получения наиболее эффективных катализаторов на их основе.

Отмечается, что гидроксокомплексы родия(III) склонны к полимеризации с образованием смеси полиядерных форм неизвестного состава. При этом классические методы, такие как ЯМР и оптическая спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, потенциометрия имеют ряд ограничений, связанных с необходимостью использования высоких концентраций МПГ, длительной процедурой анализа, сложностью выделения компонентов смеси, что заставляет искать новые подходы для проведения исследований. Указывается, что образующиеся в процессе полимеризации олигомерные формы различаются по заряду и размерам, поэтому для их изучения целесообразно использовать гибридные методы анализа, которые позволяют одновременно проводить разделение сложных смесей и обеспечивать корректную идентификацию всех компонентов. В обзоре приводятся примеры успешного применения разделительных и гибридных методов для исследования анионных комплексов различных МПГ и олигомеров хрома(III), однако отмечается, что в литературе отсутствуют работы, посвященные изучению полиядерных комплексов



родия(III) с мостиковыми гидроксолигандами с использованием гибридных методов.

Центральным объектом *четвертой части* литературного обзора являются *полиоксометаллаты* – полиядерные оксокомплексы переходных металлов, которые склонны к образованию многокомпонентных растворов, содержащих отрицательно заряженные формы. В обзоре рассмотрен широкий спектр разнообразных методов их исследования, однако отмечается, что зачастую компоненты смеси в индивидуальной форме недоступны или их выделение трудоемко, поэтому идентификация химических форм ПОМ в растворе является сложной проблемой. Следует ожидать большей информативности результатов исследования с привлечением гибридных методов, однако число работ, посвященных их применению для исследования ПОМ, весьма ограничено.

Во *второй главе* приведен перечень применяемого в работе оборудования и реактивов. Для исследований методом КЗЭ использовали систему Agilent Technologies G1600AX со спектрофотометрическим детектором на основе диодной матрицы. Для сочетания КЗЭ с масс-спектрометрическим детектированием использовано следующее оборудование: ИСП-МС спектрометр Agilent Technologies 8800 и интерфейс Teledyne CETAC Technologies «CEI-100». Исследования методом ВЭЖХ проводили на хроматографе ЭкоНова «Миллихром А-02». Для реализации гибридного метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС применяли ИСП-АЭС спектрометр Thermo Fisher Scientific «iCap 6500 Duo». В качестве масс-селективного детектора для ВЭЖХ применяли масс-спектрометр с ионизацией электрораспылением Agilent Technologies 6130 MS.

Исследуемые образцы предоставлены соавторами работ: *комплексы родия(III)*, а именно мономерный и смесь полимерных гидроксокомплексов родия(III), осажденные в виде гидроксородиаатов(III) стронция  $Sr_{(3y-m)/2}[Rh_y(\mu-OH)_m(OH)_z]$ , а также димерный гидроксокомплекс в виде нитрата синтезированы к.х.н. Бердюгиным С.Н. из Лаборатории химии редких платиновых металлов; *полиоксометаллаты* синтезированы коллегами (д.х.н. Абрамов П.А., Мухачева А.А.) из Лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН.

В данной главе также приведены методики проводимых исследований, включающие оптимизированные параметры КЗЭ и ВЭЖХ, обеспечивающие эффективное разделение изучаемых соединений в растворах и условия элемент- и масс-селективного детектирования методами ИСП-АЭС, ИСП-МС и ЭСИ-МС.

В следующих главах представлены полученные в работе экспериментальные результаты и их обсуждение. *Третья глава* посвящена исследованию *полиядерных комплексов родия(III)* методом *капиллярного зонного электрофореза* со спектрофотометрическим и масс-спектрометрическим детектированием.

**Подготовка гидроксокомплексов родия(III) для проведения исследования методами КЗЭ и ВЭЖХ.** В соответствии с литературными данными для изучения состава смеси гидроксокомплексов родия(III) следует использовать кислые растворы, в которых гидроксокомплексы, осажденные в виде гидроксородиаатов(III) стронция для остановки процесса поликонденсации, превращаются с сохранением степени полимеризации в аквагидроксокомплексы  $[\text{Rh}_y(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$  с концевыми аквалигандами и мостиковыми гидроксолигандами, стабильность которых подтверждена согласно представленному в литературе исследованию обмена молекул воды во внутренней координационной сфере. Для приготовления раствора аквагидроксокомплексов гидроксородиааты(III) стронция растворяли в 0,1 М хлорной кислоте, не склонной к комплексообразованию и соответствующей диапазону рН стабильного существования комплексов (рис. 1).

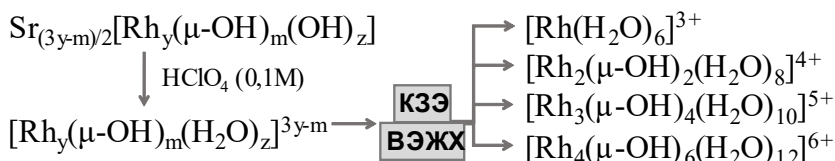


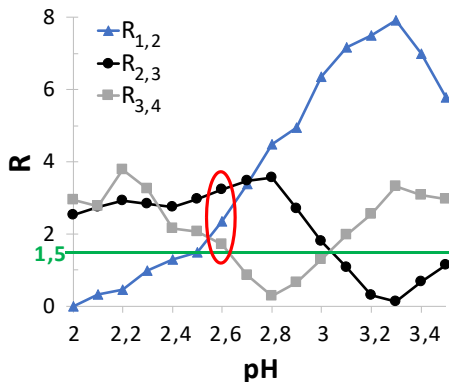
Рис. 1. Схема приготовления раствора смеси  $[\text{Rh}_y(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$  для ВЭЖХ и КЗЭ

Электронный спектр поглощения (ЭСП) свежеприготовленного раствора смеси полиядерных аквагидроксокомплексов  $[\text{Rh}_y(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$  характеризуется максимумом в области 240-250 нм, соответствующем полосе переноса заряда от мостикового ОН-лиганда к Rh(III), характерной для полиядерных комплексов. Для детектирования смеси полиядерных форм в КЗЭ-УФ и ВЭЖХ-УФ выбраны длины волн 248 нм, а также 195 нм, где как мономерный, так и смесь полимерных комплексов имеют интенсивное поглощение.

**Оптимизация состава электролита и условий проведения анализа методом КЗЭ-УФ.** Выбор разделительного электролита для электрофоретического разделения комплексов родия(III) проводили в соответствии со следующими критериями: стабильность комплексов в течение всего времени проведения исследования; отсутствие взаимодействия между разделительным электролитом и аналитом; минимальное УФ-поглощение в выбранном диапазоне длин волн. Наилучшие результаты электрофоретического разделения были достигнуты для электролита на основе перхлората натрия и хлорной кислоты, при этом на электрофореграммах регистрировали 4 пика. Для обеспечения разделения компонентов пробы с наилучшим разрешением условия КЗЭ были оптимизированы путем изменения состава фонового электролита (рН и концентрации перхлората натрия), а также величины приложенного напряжения.

### Зависимость разделения от рН разделительного электролита

Величина рН разделительного электролита определяет скорость электроосмотического потока (ЭОП), влияет на разделение комплексов металлов, а также на их стабильность и протекание возможных процессов протонирования, депротонирования, гидролиза или аквакации. С целью оптимизации разделения аналитов изучали изменение величины разрешения пар соседних пиков в зависимости от рН (рис. 2) по формуле:  $R_{1,2} = 2 \frac{(t_2 - t_1)}{(w_1 + w_2)}$ .



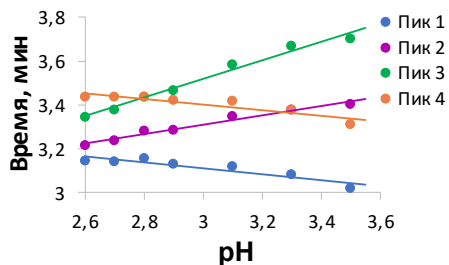
где  $t_1$  и  $t_2$  — время миграции компонентов,  $w_1$  и  $w_2$  — ширина пиков у основания.

**Рис. 2.** Зависимость разрешения пар соседних пиков от рН разделительного электролита, нумерация в порядке выхода пика на электрофореграмме

При рН 2,0-3,5 (в данном диапазоне исследуемые аквагидроксикомплексы стабильны, а влияние ЭОП минимально) на электрофореграммах регистрируются 4 основных пика, причем наилучшее разрешение для всех пар ( $R \geq 1,5$ ) достигается при рН 2,6. При уменьшении рН разделительного электролита происходит наложение пиков 1 и 2 вплоть до полного отсутствия разделения. Оказалось, что при варьировании рН происходит не только изменение эффективности разделения, но и времен миграции компонентов смеси. Контроль положения пиков осуществлялся в соответствии с электронными спектрами поглощения каждой формы, регистрируемыми в ходе электрофоретического разделения. Наиболее значительные изменения наблюдались в диапазоне рН от 2,7 до 3,5 (рис. 3), приводящие к смещению пиков на электрофореграмме, что объясняется неконтролируемыми процессами протонирования-депротонирования концевых аквалигандов и соответствующими изменениями номинальных зарядов, что подробно обсуждается в разделе *идентификация*.

Использование разделительных электролитов с рН < 2,0 приводило к возрастанию шумов на электрофореграмме и к снижению воспроизводимости результатов. Изменение концентрации разделительного электролита  $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$  в диапазоне 5 – 50 мМ не оказывало существенного влияния на картину разделения.

При рН 2,0-3,5 (в данном диапазоне исследуемые аквагидроксикомплексы стабильны, а влияние ЭОП минимально) на электрофореграммах регистрируются 4 основных пика, причем наилучшее разрешение для всех пар ( $R \geq 1,5$ ) достигается при рН 2,6. При уменьшении рН разделительного электролита происходит наложение пиков 1 и 2 вплоть до полного отсутствия разделения. Оказалось, что при варьировании рН происходит не только изменение эффективности разделения, но и времен миграции компонентов смеси. Контроль положения пиков осуществлялся в соответствии с электронными спектрами поглощения каждой формы, регистрируемыми в ходе электрофоретического разделения. Наиболее значительные изменения наблюдались в диапазоне рН от 2,7 до 3,5 (рис. 3), приводящие к смещению пиков на электрофореграмме, что объясняется неконтролируемыми процессами протонирования-депротонирования концевых аквалигандов и соответствующими изменениями номинальных зарядов, что подробно обсуждается в разделе *идентификация*.



**Рис. 3.** Влияние рН разделительного электролита на время миграции компонентов смеси  $[\text{Rh}_y(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$ , нумерация в соответствии с порядком выхода пиков для рН = 2,6

### Зависимость разделения от приложенного напряжения

Поскольку аквагидроксикомплексы родия(III) присутствуют в растворе в виде катионов, разделение проводили при положительной полярности. Влияние приложенного напряжения на разрешение пиков было исследовано в диапазоне 5-30 кВ. Максимальное значение разрешения для всех пар соседних пиков было достигнуто при +20 кВ. При дальнейшем увеличении напряжения величина разрешения пиков снижалась, наблюдалась нестабильность базовой линии и возрастание шума вследствие

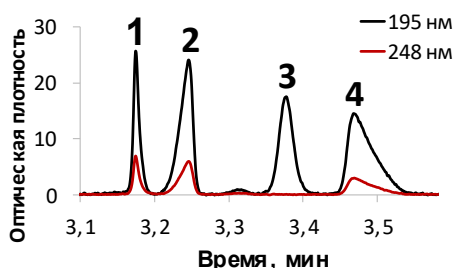


Рис. 4. Электрофореграмма смеси полиядерных комплексов родия(III)  $[\text{Rh}_n(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$ . Фоновый электролит: 0,01 М  $\text{NaClO}_4 + \text{HClO}_4$ , рН 2,6,  $U = +20$  кВ

выделения джоулева тепла. В результате последовательного варьирования параметров электрофоретического разделения установлено, что оптимальными для разделения компонентов смеси полиядерных аквагидроксикомплексов родия(III) являются следующие условия: разделительный электролит на основе 0,01 М  $\text{NaClO}_4 + \text{HClO}_4$ ; рН 2,6; напряжение +20 кВ. Время анализа в данных условиях не превышает 4 минут, при этом достигается хорошая воспроизводимость времен миграции (относительное стандартное отклонение не превышает 1,6%). В выбранных условиях на электрофореграмме были зарегистрированы четыре пика, разделенные до базовой линии (рис. 4). Спектральная чистота пиков на электрофореграмме была подтверждена с помощью программного обеспечения Agilent ChemStation.

**Идентификация полиядерных комплексов родия(III).** Для предварительной идентификации полиядерных форм родия(III) в смеси с применением метода КЗЭ-УФ использовался подход, основанный на сравнении максимумов электронных спектров поглощения, зарегистрированных в ходе электрофоретического разделения, с данными литературы, а также на установленных закономерностях электрофоретической миграции исследуемых форм. Подтверждение корректности отнесения сигналов на электрофореграмме было продемонстрировано с помощью метода добавок.

### Идентификация по электронным спектрам поглощения

Предварительная идентификация четырех пиков на электрофореграмме была выполнена по их ЭСП. Спектры разделенных пиков 1, 2 и 4 имеют максимумы поглощения в диапазоне 240-250 нм, что соответствует полосе переноса заряда  $\text{OH} \rightarrow \text{Rh}$ . В соответствии с представленными в литературе спектральными данными, пики 2 и 4 могут быть отнесены к тримеру и димеру (табл. 1). Пик 1 отнесен к тетрамерному комплексу  $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ , поскольку предполагалось, что он является продуктом по-

ликонденсации и присутствует в смеси, однако спектр этой формы не был ранее зарегистрирован и в литературе не упоминается. В спектре поглощения фракции, соответствующей пику 3, отсутствует максимум, характерный

Т а б л и ц а 1 для полосы переноса заряда между металлом и  $\mu$ -ОН; согласно литературным данным значения длин волн максимумов поглощения аквагидроосокомплексов родия(III)

№ пика	Олигомер	Экспериментальные данные, $\lambda$ , нм	Данные литературы $\lambda$ , нм
2	тример	248; 410	248; 408
3	мономер	310; 393	311; 396
4	димер	242; 409	242; 408

для акваиона родия  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , этот пик можно отнести к мономерному комплексу.

*Идентификация в соответствии с закономерностями электрофоретической миграции*

Известно, что скорость миграции в капилляре пропорциональна заряду и обратно пропорциональна радиусу гидратированной формы, т.е. определяется общей плотностью заряда иона. При возрастании степени полимеризации происходит увеличение номинального заряда и размеров полиядерных форм родия, а так как при положительной полярности КЗЭ сначала детектируются формы с наибольшей плотностью катионного заряда, то ожидается следующий порядок миграции: тетрамер, тример, димер и мономер. Однако в соответствии с результатами предварительного отнесения пиков на электрофореграмме по ЭСП порядок выхода оказался следующим: тетрамер, тример, мономер и, последний – димер, скорость миграции которого оказалась меньше, чем у мономера.

Такое поведение мономера и димера обусловлено зависимостью эффективного заряда мономера от рН разделительного электролита, что и приводит к изменению его времени миграции (рис. 3). Оценка теоретического распределения протонированной и депротонированной формы мономера и димера, а также среднего номинального заряда, вклад в который вносят и протонированная, и депротонированная формы, показала, что для димерного комплекса ( $\text{pK}_a$  1,6) депротонированная форма с номинальным зарядом  $3+$  является доминирующей, в то время как заряд мономера в диапазоне рН 2,5-3,5 меняется от  $3+$  до  $2+$ . Поэтому в выбранных условиях электрофоретического разделения (рН 2,6) номинальные заряды мономера и димера близки ( $+2,8$  и  $+3,1$ , соответственно), а радиус димера больше, следовательно, для мономера отношение заряда к радиусу и скорость миграции выше. Результаты экспериментальной оценки радиусов изучаемых олигомеров подтверждают справедливость предложенной гипотезы.

Радиус ( $r$ ) гидратированного иона можно оценить с помощью КЗЭ в соответствии с его электрофоретической подвижностью ( $\mu$ ):

$$r = \frac{q}{6\pi\eta\mu}, \quad (1)$$

где  $q$  – заряд частицы,  $\eta$  – вязкость раствора.

Электрофоретическую подвижность частицы можно определить экспериментально (табл. 2)

$$\mu = \frac{L_{\text{общ}} L_{\text{эфф}}}{tU}, \quad (2)$$

где  $L_{\text{общ}}$  – общая длина капилляра,  $L_{\text{эфф}}$  – эффективная длина капилляра,  $t$  – время миграции,  $U$  – приложенное напряжение.

Т а б л и ц а 2

Расчитанные значения электрофоретической подвижности компонентов смеси полиядерных комплексов родия(III) по данным КЗЭ

№ пика	1	2	3	4
Олигомер	Тетрамер	Тример	Мономер	Димер
$\mu$ , см <sup>2</sup> /(кВ·с)	0,574±0,004	0,562±0,004	0,540±0,003	0,525±0,006

Расчитанная по формулам 1 и 2 величина радиуса гидратированного иона  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  оказалась равной 4,73 Å, что сопоставимо с приведенным в литературе радиусом гидратированного мономерного комплекса хрома  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , равным 4.69 Å, который был рассчитан аналогичным способом по данным КЗЭ. По известным данным можно теоретически оценить радиус гидратированного димерного комплекса. С учетом расстояния  $\text{Rh}\cdots\text{Rh}$  равного 3,03 Å, радиус гидратированного димера должен быть не менее, чем на 1,5 Å больше мономера. Экспериментально найденное значение с использованием формул 1 и 2 для димера составило 6,47 Å, что больше рассчитанного по данным КЗЭ радиуса для мономера на 1,74 Å.

*Подтверждение корректности идентификации аквагидрококомплексов родия методом добавок*

Правильность отнесения пика мономера (№3) и димера (№4) подтверждена сравнением электрофореграмм мономера, димера и смеси полиядерных комплексов (рис. 5). При этом корректность идентификации димера была также подтверждена путем добавки предварительно синтезированного димерного комплекса  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  к исследуемой смеси (рис. 6).

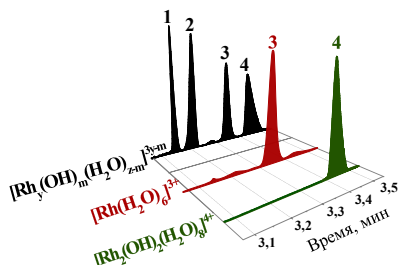


Рис. 5. Электрофореграммы растворов мономера, димера и смеси полиядерных комплексов родия(III)

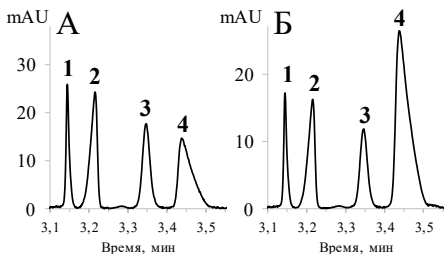
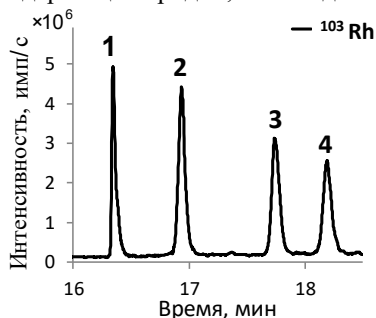


Рис. 6. Электрофореграммы растворов: А – смесь полиядерных комплексов родия(III), Б – смесь полиядерных комплексов родия(III) после введения в исследуемую смесь димера

**Применение гибридного метода КЗЭ-ИСП-МС для исследования смеси полиядерных комплексов родия(III).** Следует отметить, что из-за сходства спектров идентификация всех полиядерных форм родия с использованием только спектрофотометрического детектирования не может рассматриваться как достаточная. Для того, чтобы исключить возможность появления артефактов под действием электрического поля и системных пиков в процессе КЗЭ, отнесение пиков 1 и 2 на электрофореграмме к формам, содержащим родий, было доказано при использовании КЗЭ с элемент-



**Рис. 7.** КЗЭ-ИСП-МС электрофореграмма смеси полиядерных комплексов родия(III)  $[\text{Rh}_y(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_{z-m}]^{3y-m}$

селективным детектированием (ИСП-МС) (рис. 7), посредством которого было подтверждено, что все регистрируемые на электрофореграмме сигналы представлены соединениями родия. Однако, ввиду отсутствия возможности определения кислорода и водорода в составе исследуемых аквагидроксикомплексов, для оценки стехиометрических соотношений элементов представлялось целесообразным заменить элемент-селективный детектор на масс-селективный.

**Четвертая глава** посвящена исследованию полиядерных комплексов родия(III) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с ИСП-АЭС и ЭСИ-МС.

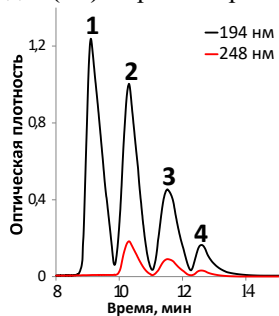
Простота интерфейса для сочетания высокоэффективной жидкостной хроматографии с различными типами детекторов, а также возможность отбора и исследования каждой из фракций элюируемых компонентов являются существенными преимуществами ВЭЖХ при изучении сложных многокомпонентных смесей, в том числе и полиядерных комплексов родия(III).

**Оптимизация условий ВЭЖХ разделения.** Для проведения ВЭЖХ разделения, как и для КЗЭ, гидроксородиаты(III) стронция растворяли в  $\text{HClO}_4$  (0,1 М) с образованием смеси аквагидроксикомплексов состава  $[\text{Rh}_y(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$ , условия для разделения которых выбирали согласно следующим критериям: отсутствие взаимодействия между исследуемыми соединениями и компонентами элюента и разделение всех компонентов с наилучшим разрешением в зависимости от концентрации ион-парного реагента, pH и режима элюирования.

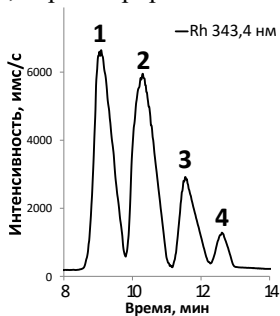
Поскольку исследуемая смесь представлена положительно заряженными комплексами, для ее разделения применяли метод ИП-ОФ-ВЭЖХ с ион-парным реагентом анионной природы. Наилучшие результаты хроматографического разделения были получены с использованием додецилсульфата натрия (SDS, 1 мМ) в качестве ион-парного реагента и

хлорной кислоты (1 мМ) в составе элюента А в режиме градиентного элюирования с кусочно-линейным увеличением концентрации ацетонитрила (элюента В).

**ВЭЖХ-ИСП-АЭС для исследования полиядерных комплексов родия(III).** Хроматограммы, зарегистрированные с применением спектрофотометрического (рис. 8) и ИСП-АЭС детекторов (рис. 9) практически идентичны, при этом в выбранных условиях не происходит размывания элюируемых пиков, а факторы разрешения для всех пар пиков на ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмме совпадают с определенными в ходе ВЭЖХ-УФ разделения.



**Рис. 8.** Хроматограмма смеси комплексов родия(III)  $[\text{Rh}_y(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$



**Рис. 9.** ВЭЖХ-ИСП-АЭС в координатах «время выхода — интенсивность ИСП-АЭС сигнала»

ометрического (рис. 8) и ИСП-АЭС детекторов (рис. 9) практически идентичны, при этом в выбранных условиях не происходит размывания элюируемых пиков, а факторы разрешения для всех пар пиков на ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмме совпадают с определенными в ходе ВЭЖХ-УФ разделения.

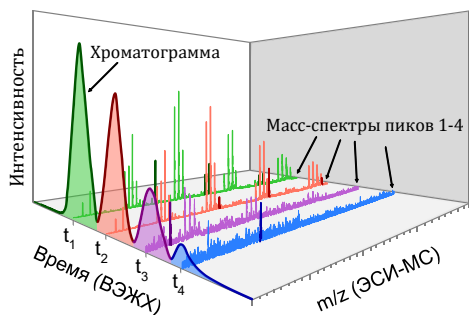
*КЗЭ-анализ фракций, отобранных в ходе хроматографического разделения.* Для оценки согласованности методов ВЭЖХ и КЗЭ, четыре фракции полиядерных форм в процессе хроматографического разделения были отобраны на выходе из хроматографической колонки, а затем по отдельности введены в разделительный капилляр системы КЗЭ в оптимизированных ранее условиях. В результате было показано, что электрофореграммы выделенных фракций находятся в полном соответствии с электрофореграммой смеси  $[\text{Rh}_y(\mu\text{-OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$  по порядку выхода полиядерных форм, что подтверждает отсутствие трансформации исследуемых комплексов в ходе разделения.

**Применение гибридного метода ВЭЖХ-ЭСИ-МС.** Для получения информации о составе аквагидроксикомплексов родия(III) было реализовано сочетание ВЭЖХ с масс-спектрометром, в котором в качестве источника ионизации используется электрораспыление.

Чтобы избежать разрушения и трансформации комплексов родия в ионизационной камере и снижения интенсивности целевых сигналов, для ионизации была выбрана низкая температура (150° С), при которой регистрировались только катионы с зарядом +1. При масс-спектрометрическом детектировании в каждой точке хроматограммы регистрируется соответствующий этой точке масс-спектр, что дает возможность идентифицировать все детектируемые сигналы. В режиме полного сканирования были зарегистрированы масс-спектры для четырех компонентов пробы в режиме онлайн (рис. 10).

Поскольку для разделения положительно заряженных аквагидрокси-комплексов Rh(III) ( $[\text{Rh}_y(\mu\text{-OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$ ) в качестве ионной пары приме-



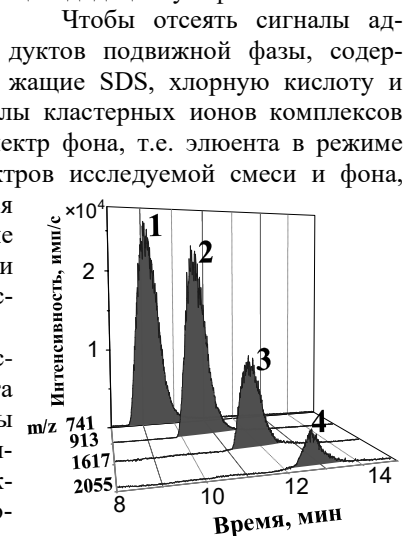


**Рис. 10.** ИП-ОФ-ВЭЖХ/ЭСИ-МС спектры, зарегистрированные в ходе хроматографического разделения, темным цветом выделены сигналы аддуктов родия с компонентами подвижной фазы

и ацетонитрил и выделить целевые сигналы кластерных ионов комплексов родия(III), был зарегистрирован масс-спектр фона, т.е. элюента в режиме сканирования. Сопоставление масс-спектров исследуемой смеси и фона, позволило выбрать сигналы, относящиеся к ассоциатам комплексов родия, которые были идентифицированы на основании сопоставления экспериментальных и рассчитанных значений  $m/z$ .

Для регистрации хромато-масс-спектра (рис. 11) в режиме мониторинга выделенных ионов (SIM) были выбраны массы, соответствующие сигналу максимальной интенсивности для каждой фракции, и аналогичные по составу кластерного иона для всех полиядерных комплексов, т.е.  $[\text{Rh}(\text{III})\text{-комплекс} + n\text{DS}]^+$ , где DS – додецилсульфат ион (табл. 3).

нялся додецилсульфат-анион  $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4]^-$  (DS<sup>-</sup>), регистрируемые масс-спектры демонстрируют присутствие множества сигналов, обусловленных образованием аддуктов аналита с ион-парным реагентом и компонентами подвижной фазы, соответствующих SDS, SDS-Na<sup>+</sup>, SDS-ACN и другим кластерным ионам, содержащим додецилсульфат.



**Рис. 11.** ВЭЖХ-ЭСИ-МС смеси полиядерных комплексов родия(III) в режиме мониторинга выделенных ионов

Таблица 3

Отнесение сигналов ВЭЖХ-ЭСИ-МС для смеси полиядерных комплексов Rh(III)

№ пика	$m/z_{\text{эсп}}$	$m/z_{\text{теор}}$	Кластерный ион	Олигомер
1	741	741,3	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6 + 2\text{DS}]^+$	Мономер
2	913	913,2	$[\text{Rh}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_7 + 2\text{DS}]^+$	Димер
3	1617	1617,4	$[\text{Rh}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10} + 4\text{DS}]^+$	Тример
4	2055	2055,5	$[\text{Rh}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12} + 5\text{DS}]^+$	Тетрамер

Порядок выхода полиядерных комплексов по рассчитанным массам совпадает с полученным в ВЭЖХ-УФ, что подтверждает корректную идентификацию аналитов.

**Пятая глава** посвящена применению гибридных методов анализа (ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС) для исследования комплексных полиоксометаллатов различного состава.

**Изучение состава компонентов смеси, полученных в процессе синтеза ПОМ с металлоорганическим фрагментом, содержащим рутений, методами ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС.** Координация  $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$  к полиоксониобатам, приводит к образованию смешанных типов ПОМ, которые представляют интерес благодаря уникальным каталитическим свойствам. Прямая реакция аниона со структурой Кеггина  $[VNb_{12}O_{40}]^{15-}$  с  $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$  в соотношении 1 к 4 приводит к формированию кристаллов  $Na_6[H\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40}] \cdot 41,25H_2O$ , структура которых подтверждена по данным РСА. Однако оказалось, что в растворе, по данным  $^{51}V$  ЯМР, могут сосуществовать две различные формы  $[\{(C_6H_6)Ru\}_xVNb_{12}O_{40}]^{n-}$ , идентификация которых усложнена из-за уширения сигналов в спектре ЯМР. Для изучения состава присутствующих в растворе форм использовали ВЭЖХ в сочетании с элемент- и масс-селективным детектором.

*Оптимизация условий ВЭЖХ-ИСП-АЭС для расчета атомных соотношений элементов в ПОМ с рутений-органическими фрагментами*

Поскольку полиоксометаллаты в растворе образуют смесь отрицательно заряженных комплексов, для хроматографического разделения был выбран тетрабутиламмония гидроксид (ТВАОН) – ион-парный реагент катионной природы. При использовании 0,04% ТВАОН для анализа двухкомпонентной смеси ПОМ на хроматограмме были зарегистрированы 2 пика, разделенных до базовой линии. Однако при последующей попытке сочетания ВЭЖХ и ЭСИ-МС оказалось, что такая концентрация ТВАОН в подвижной фазе ВЭЖХ полностью подавляет сигналы исследуемых аналитов. Снижение концентрации ТВАОН до 0,01% привело, с одной стороны, к уменьшению времени анализа и снижению эффективности разделения, но с другой – к увеличению интенсивности сигнала анионов ПОМ в масс-спектре. При концентрации 0,01% ТВАОН сохранял свойства ион-парного реагента, поэтому эта концентрация была выбрана в качестве оптимальной для дальнейших экспериментов.

*Расчет атомных соотношений элементов для пиков на ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмме*

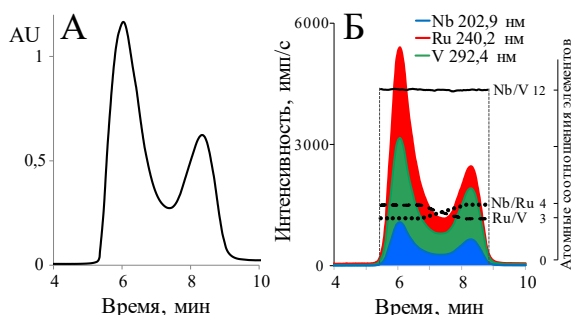
Преимуществом ИСП-АЭС спектрометрии является возможность одновременного многоэлементного детектирования, что в совокупности с предварительным хроматографическим разделением позволяет рассчитать атомное соотношение элементов в составе ПОМ, для всех детектируемых пиков.

В данной работе использовали подход к расчету атомных соотношений, который основан на постоянстве соотношения интенсивностей линий двух или более элементов при формировании контура хроматографического пика индивидуального соединения. Для градуировки требуется приготовление одного раствора, содержащего два (или более) элемента известной концентрации, в котором по данным ИСП-АЭС анализа измеряется соотношение

интенсивностей выбранных спектральных линий элементов. Используя это соотношение и рассчитывая соотношение площадей (интегральных интенсивностей) для линий детектируемых на ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмме элементов с учетом их атомных масс, можно рассчитать стехиометрическое соотношение этих элементов для детектируемого аналита по формуле (3), где качестве примера приведен расчет атомных соотношений ниобия к ванадию в исследуемой смеси  $[\{(C_6H_6)Ru\}_x VNb_{12}O_{40}]^{n-}$ :

$$\text{атомное соотношение } \frac{Nb}{V} = \frac{S_{Nb, \text{пик}}}{S_{V, \text{пик}}} \times I_{V/Nb} \times \frac{M_V}{M_{Nb}}, \quad (3)$$

где  $S_{Nb, \text{пик}}$ ,  $S_{V, \text{пик}}$  – площади пиков на ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмме,  $I_{V/Nb}$  – соотношение интенсивностей линии для 1 ppm ванадия и 1 ppm ниобия,  $M_V$ ,  $M_{Nb}$  – атомные массы ванадия и ниобия.



**Рис. 12.** А – ВЭЖХ-УФ хроматограмма. Б – ВЭЖХ-ИСП-АЭС в координатах «время выхода – интенсивность ИСП-АЭС сигнала», линиями указаны атомные соотношения элементов (правая ось) в каждой точке ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограммы для всех пар детектируемых спектральных линий

на существование двух равновесных форм, которые могут быть отнесены к анионам  $[\{(C_6H_6)Ru\}_4 VNb_{12}O_{40}]^{7-}$  ( $Nb/Ru=3$ ) и  $[\{(C_6H_6)Ru\}_3 VNb_{12}O_{40}]^{9-}$  ( $Nb/Ru=4$ ).

На хроматограмме ВЭЖХ-ИСП-АЭС исследуемой смеси (рис. 12) регистрируются 2 пика, содержащих ниобий, ванадий и рутений в различных атомных соотношениях (табл. 4). Рассчитанное по формуле (3) соотношение ниобия к ванадию равно 12 и одинаково для обоих пиков, тогда как соотношение  $Nb/Ru$  различается, что указывает

Таблица 4

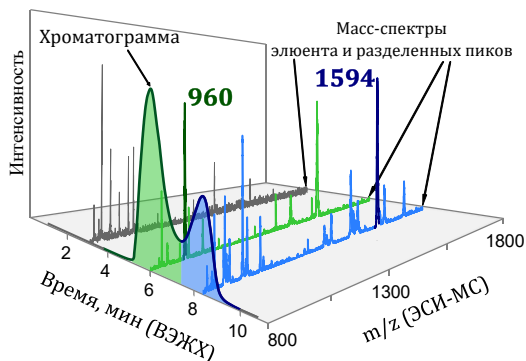
Отнесение сигналов ВЭЖХ-ЭСИ-МС для смеси полиядерных комплексов Rh(III)

№ пика	Форма	Nb/V	Nb/Ru	Ru/V
1	$[\{(C_6H_6)Ru\}_4 VNb_{12}O_{40}]^{7-}$	$12,0 \pm 0,5$	$3,0 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,4$
2	$[\{(C_6H_6)Ru\}_3 VNb_{12}O_{40}]^{9-}$	$12,0 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,3$

Для подтверждения правильности проведенной идентификации был применен гибридный метод ВЭЖХ-ЭСИ-МС.

### Применение гибридного метода ВЭЖХ-ЭСИ-МС для определения структуры ПОМ с рутений-органическими фрагментами

По аналогии с исследованиями полиядерных комплексов родия были зарегистрированы масс-спектры двух разделенных пиков, а также спектр подвижной фазы, чтобы исключить сигналы, принадлежащие элюенту и его аддуктам, содержащим ТВАОН и ацетонитрил, и выделить сигналы анионных аддуктов ПОМ (рис. 13).

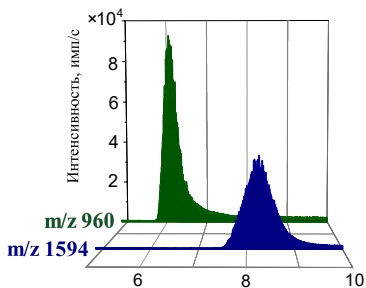


**Рис. 13.** ВЭЖХ-УФ-хроматограмма и масс-спектры в режиме полного сканирования, полученные методом ИП-ОФ-ВЭЖХ/ЭСИ-МС для фона – подвижной фазы ВЭЖХ (серая линия) и разделенных пиков ПОМ №1 ( $t_1 = 5,5 - 7$  мин, зеленая линия) и №2 ( $t_2 = 7,5 - 9$  мин, синяя линия)

исключены из рассмотрения в процессе отнесения пиков для упрощения интерпретации масс-спектров. Все основные сигналы ВЭЖХ-ЭСИ-МС спектров для пиков 1 и 2 можно соотнести в соответствии с их значениям  $m/z$ . Масс-спектр первого пика представлен серией трех- и двухзарядных аддуктов:  $\{[(C_6H_6)Ru]_4VNb_{12}O_{40} + xNa + yH + zTBA + CH_3OH + CH_3CN + H_2O\}^{3-}$  и  $\{[(C_6H_6)Ru]_4VNb_{12}O_{40} + xNa + yH + zTBA + CH_3OH + CH_3CN + H_2O\}^{2-}$  ( $x = 1-2, y = 1-3, z = 0-2$ ), основной сигнал ( $m/z$  960) соответствует  $\{[(C_6H_6)Ru]_4VNb_{12}O_{40} + Na + 2H + TBA + CH_3OH + CH_3CN + H_2O\}^{3-}$ . Аналогичное поведение наблюдается и для второго пика: в масс-спектре регистрируется серия трех- и двухзарядных аддуктов:  $\{[(C_6H_6)Ru]_3VNb_{12}O_{40} + xNa + yH + zTBA + CH_3OH + nCH_3CN + H_2O\}^{3-}$  и  $\{[(C_6H_6)Ru]_3VNb_{12}O_{40} + xNa + yH + zTBA + CH_3OH + nCH_3CN + H_2O\}^{2-}$  ( $x = 1-2, y = 2-5, z = 0-4, n = 1-2$ ), основной сигнал ( $m/z$  1594) соответствует  $\{[(C_6H_6)Ru]_3VNb_{12}O_{40} + Na + 3H + 3TBA + CH_3OH + CH_3CN + H_2O\}^{2-}$ .

Значения  $m/z$ , соответствующие наиболее интенсивному сигналу для каждой формы и не перекрывающиеся с аддуктами подвижной фазы, были выбраны для регистрации в режиме выделенных ионов (рис. 14). Таким образом, комбинация методов ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС обеспечила надежную идентификацию продуктов реакции  $[VNb_{12}O_{40}]^{15-}$  с  $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$ , приводящей к образованию равновесной смеси двух химических форм  $\{[(C_6H_6)Ru]_4VNb_{12}O_{40}\}^{7-}$  и  $\{[(C_6H_6)Ru]_3VNb_{12}O_{40}\}^{9-}$  в растворе.

ЭСИ-МС спектр элюентов (подвижная фаза ВЭЖХ без аналита) в режиме регистрации отрицательных ионов содержит 13 сигналов, из которых наиболее интенсивный ( $m/z$  854) соответствует однозарядному аддукту  $[3TBA + 4OH + CH_3CN + H_2O]^-$  ( $m/z_{теор}$  853,9). Сигналы подвижной фазы, которые также присутствуют в спектрах разделенных пиков, соответствующих анионам ПОМ, были исключены из рассмотрения в процессе отнесения пиков для упрощения интерпретации масс-спектров.



**Рис. 14.** ВЭЖХ-ЭСИ-МС хроматограмма в режиме SIM для двух форм  $\{[(C_6H_6)Ru]_4VNb_{12}O_{40}\}^{7-}$  ( $m/z$  960) и  $\{[(C_6H_6)Ru]_3VNb_{12}O_{40}\}^{9-}$  ( $m/z$  1594)

## Применение метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС для идентификации одно-, двух- и трехкомпонентных растворов ПОМ

Подход, в основе которого лежит расчет атомных соотношений методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС, был применен для идентификации полиоксометаллата, полученного при реакции  $[\text{SbW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$  с  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ . На ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмме (рис. 15) зарегистрирован симметричный пик, содержащий Pt, Sb и W в атомном соотношении 1:1:5, соответствующей *единственному* продукту реакции –  $[\text{Pt}\{\text{Sb}(\text{OH})_2\}\text{W}_5\text{O}_{22}]^{7-}$ . Атомные соотношения элементов W/Pt и Pt/Sb были постоянными в каждой точке контура пика, что подтверждает его гомогенность.

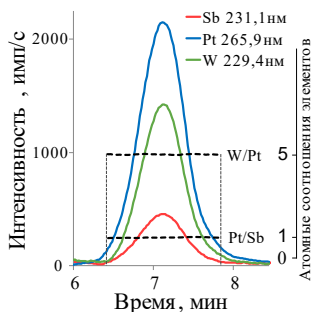


Рис. 15. ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмма  $[\text{Pt}\{\text{Sb}(\text{OH})_2\}\text{W}_5\text{O}_{22}]^{7-}$

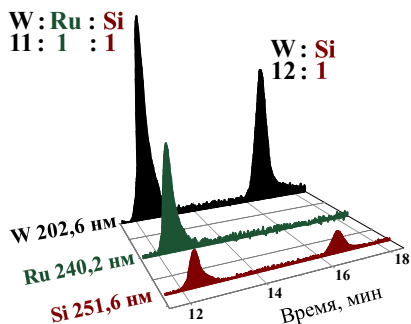


Рис. 16. ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмма:

- 1 пик –  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{5-}$ ,
- 2 пик –  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ .

шени 12:1, что указывает на присутствие в смеси незамещенного вольфрамосиликат-аниона  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ .

Метод ВЭЖХ-ИСП-АЭС был также применен для исследования многокомпонентной смеси фосфонибомолибдатов  $[\text{PNb}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}]^{x-3}$ , полученной при реакции фосфорной кислоты и молибдата натрия с комплексом ниобия  $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ . По результатам расчета атомных соотношений установлен состав *трехкомпонентной* смеси полиоксометаллатов:  $[\text{PMo}_{11}\text{NbO}_{40}]^{4+}$ ,  $[\text{PMo}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}]^{5-}$ ,  $[\text{PMo}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}]^{6-}$ . При этом было установлено, что замена исходных реагентов на фосфомолибденовую кислоту приводит к образованию только двух анионов  $[\text{PMo}_{11}\text{NbO}_{40}]^{4+}$ ,  $[\text{PMo}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}]^{5-}$ .

Полученная информация указывает на возможность применения ВЭЖХ-ИСП-АС для проведения скрининговых исследований, которые позволят скорректировать методики синтеза для получения ПОМ с заданными характеристиками.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей работы предложен комплексный подход для исследования многокомпонентных растворов неорганических комплексных соединений, в основе которого лежит применение гибридных методов, сочетающих разделение (КЗЭ, ВЭЖХ) с последующим элемент- и масс-селективным детектированием. Установлен состав смеси полиядерных комплексов родия, формирующихся в процессе поликонденсации в щелочной среде, содержащей следующие формы:  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ ,  $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$ ,  $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ .

Установлено, что для комплексных полиоксометаллатов, которые содержат два и более детектируемых методом ИСП-АЭС элементов, гибридный метод ВЭЖХ-ИСП-АЭС позволяет идентифицировать компоненты смеси путем расчета атомных соотношений элементов в регистрируемых на ВЭЖХ-ИСП-АЭС-хроматограмме пиках без использования индивидуальных соединений. Показано, что применение гибридного метода, сочетающего хроматографическое разделение с масс-селективным детектированием (ВЭЖХ-ЭСИ-МС) в значительной степени упрощает идентификацию компонентов смеси ПОМ.

Следует отметить, что возможности вышеперечисленных гибридных методов для определения состава компонентов сложных смесей в растворе не ограничиваются комплексами родия(III) и ПОМ и могут быть распространены на соединения, содержащие другие металлы и неметаллы, для получения информации об их вещественном составе.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложена методология изучения состава полиядерных комплексов родия(III) и полиоксометаллатов в растворах с применением гибридных методов на основе сочетания КЗЭ и ВЭЖХ с элемент- и масс-селективными детекторами.
2. Показана возможность идентификации полиядерных комплексов родия(III) с применением метода КЗЭ-УФ по данным электронных спектров поглощения и рассчитанным значениям электрофоретической подвижности.
3. Оптимизированы условия электрофоретического и хроматографического разделения полиядерных комплексов родия(III), в результате чего достигнуто разделение всех компонентов с наилучшим разрешением. Для КЗЭ определен оптимальный состав электролита:  $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$  0,01 М, рН 2,6 и приложенное напряжение +20 кВ; для ВЭЖХ – состав элюента: 1 мМ SDS, 1 мМ  $\text{HClO}_4$  и градиентный режим элюирования.
4. Установлено, что гибридный метод ВЭЖХ-ЭСИ-МС наиболее информативен для идентификации полиядерных форм родия(III) в растворе. Этим методом определен состав смеси полиядерных

комплексов родия(III):  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ ,  $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$ ,  $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ .

5. Впервые для изучения состава смеси полиоксометаллатов применен гибридный метод ВЭЖХ-ЭСИ-МС. Для двухкомпонентной смеси  $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$  и  $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{9-}$  выбраны оптимальные условия проведения эксперимента (ТВАОН 0,01%), которые обеспечивают наилучшее сочетание ВЭЖХ разделения и ЭСИ-МС детектирования.
6. Методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС определены атомные соотношения для новых полиоксометаллатов:  $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_x\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ ,  $[\text{Pt}\{\text{Sb}(\text{OH})_2\}\text{W}_5\text{O}_{22}]^{7-}$ ,  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{5-}$ ,  $[\text{PMo}_{12-x}\text{Nb}_x\text{O}_{40}]^{n-}$  без применения индивидуальных соединений для их идентификации.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Volchek, V.V., Shuvaeva, O.V., Berdyugin, S.N., Vasilchenko, D.B., Korenev, S.V. The study of Rh (III) hydroxocomplexes using capillary zone electrophoresis with a UV-Vis detector: the development of the method // Dalton Transactions. – 2019. – V. 48. – N. 33. – P. 12707-12712.
2. Volchek, V.V., Berdyugin, S.N., Shuvaeva, O.V., Sheven, D.G., Vasilchenko, D.B., Korenev, S.V. Rh(III) hydroxocomplexes speciation using HPLC-ESI-MS // Analytical Methods. – 2020. – V. 12. – N. 20. – P. 2631-2637.
3. Mukhacheva, A.A., Volchek, V.V., Sheven, D.G., Yanshole, V.V., Kompankov, N.B., Haouas, M., Abramov, P.A., Sokolov, M.N. Coordination capacity of Keggin anions as polytopic ligands: case study of  $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$  // Dalton Transactions. – 2021. – V. 50. – P. 7078-7084.
4. Mukhacheva, A.A., Volchek, V.V., Yanshole, V.V., Kompankov, N.B., Gushchin, A.L., Benassi, E., Abramov, P.A., Sokolov, M.N. Is It Possible To Prepare a Heterometal Anderson-Evans Type Anion? // Inorganic chemistry. – 2020. – V. 59. – N. 4. – P. 2116-2120.
5. Шмакова, А.А., Волчек, В.В., Абрамов, П.А., Соколов, М.Н. Реакция  $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  с  $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$  в гидротермальных условиях: синтез  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]_5$  // Журнал структурной химии. – 2018. – Т. 59. – N. 6. – С. 1480-1485.
6. Abramov, P.A., Romanova, T.E., Volchek, V.V., Mukhacheva, A.A., Kompankov, N.B., Sokolov, M.N. Combined HPLC-ICP-AES technique as an informative tool for the study of heteropolyniobates // New Journal of Chemistry. – 2018. – V. 42. – N. 10. – P. 7949-7955.
7. Волчек В.В., Шуваева О.В. Применение гибридных методов анализа для изучения состава неорганических комплексов в растворах // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 9–13 сентября 2019. – Санкт-Петербург, 2019. Т. 4. С. 248.
8. Volchek V.V., Shuvaeva O.V., Berdyugin S.N. The use of hyphenated techniques (CZE-ICP-MS, HPLC-ICP-OES) for the study of inorganic complexes // European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (EWCP-2019). 3–8 February 2019. – Pau, France, 2019. P. 482.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н., доценту **Шуваевой Ольге Васильевне** за постановку задачи, помощь при выполнении работы, ценные замечания и наставления, а также за возможность проведения самостоятельных исследований. Всему коллективу Аналитической лаборатории за полезные советы и помощь при обсуждении полученных результатов.

Отдельная благодарность коллегам из Лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН д.х.н. **Абрамову Павлу Александровичу** и **Мухачевой Анне Андреевне**, а также коллегам из Лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН к.х.н. **Бердюгину Семену Николаевичу** и к.х.н. **Васильченко Даниле Борисовичу** за продуктивное сотрудничество, предоставление интересных объектов для исследования, всестороннюю поддержку, помощь в интерпретации полученных результатов и оформлении их в виде статей.

Особую благодарность автор выражает к.х.н. **Шевеню Дмитрию Григорьевичу** за неоценимую помощь в реализации сочетания ВЭЖХ и ЭСИ-МС.

ВОЛЧЕК Виктория Викторовна

## ПРИМЕНЕНИЕ ГИБРИДНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА ПОЛИЯДЕРНЫХ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III) И ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ В РАСТВОРАХ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Подписано в печать 18.08.2021 г. Печать офсетная.  
Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16. Усл. печ. 1,4 л  
Тираж 100 экз. Заказ № 670

Отпечатано в типографии «АЛЕКСПРЕСС»  
ИП Малыгин Алексей Михайлович  
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 6/1, оф.104  
Тел. (383) 217-43-46