

На правах рукописи

ЖДАНОВ Артём Александрович

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ВЭЖХ И КАПИЛЛЯРНОГО
ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ В РАСТВОРАХ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

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

Официальные оппоненты:

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

кандидат химических наук, научный сотрудник
Патрушев Юрий Валерьевич
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук, г. Новосибирск

Ведущая организация

ФГБОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»
г. Красноярск

Защита состоится «18» ноября 2015 г. в 12.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте <http://store.niic.nsc.ru/institute/councils/disser/dissertations/>

Автореферат разослан «22» сентября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современные сепарационные аналитические методы являются незаменимым инструментом при исследовании широкого круга объектов от серийного промышленного и медицинского анализа до сложных биологических и природных образцов неизвестного состава. Принцип, на основе которого происходит разделение компонентов смеси, зависит от их природы и свойств. Такие сепарационные методы, как газовая хроматография (ГХ), жидкостная хроматография (ЖХ), различные разновидности капиллярного электрофореза (КЭ) прочно вошли в практику большинства современных аналитических лабораторий. Из всех перечисленных сепарационных техник наибольшее распространение к настоящему времени получила газовая хроматография, однако ее применение в ряде случаев ограничено исследованием летучих и термически устойчивых соединений. Для анализа объектов, которые не обладают достаточной летучестью или подвержены термической деструкции, наиболее подходящими являются высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) и капиллярный электрофорез. Методы ВЭЖХ незаменимы при изучении состава природных и биологических образцов, лекарственных препаратов и т. п. Капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ) широко используется для определения ионного состава объектов различной природы, а также для разделения биологических молекул в биохимических исследованиях.

Однако применение сепарационных методов для изучения смесей, в состав которых входят неорганические комплексные соединения с различной стехиометрией, весьма ограничено. К числу подобных систем следует отнести комплексные полиоксометаллаты (ПОМ). Химия ПОМ – одна из наиболее динамично развивающихся областей современной неорганической химии. Полиоксометаллаты представляют собой многоцентровые кластеры, построенные из оксоанионов переходных металлов, которые, благодаря многообразию своих форм и свойств, находят широкое применение во многих областях: как гомогенные и гетерогенные катализаторы окисления, как компоненты лекарственных препаратов, контрастирующие агенты для томографии и т. д. Традиционными методами изучения ПОМ являются такие методы, как ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия и рентгеноструктурный анализ, каждый из которых имеет свои ограничения и недостатки. Одной из наиболее важных проблем в химии ПОМ является изучение состава растворов, так как нередко отсутствует соответствие между составом раствора и выделенной из него твердой фазой. В этой связи особого внимания заслуживают методы, в основе которых лежит разделение компонентов смеси, т. е. сепарационные методы анализа. Так как большинство комплексных полиоксометаллатов растворимо в воде с образованием заряженных частиц, то методы ВЭЖХ и КЗЭ представляются весьма перспективными для исследования состояния ПОМ в растворах, характеризующихся

многообразием сосуществующих химических форм. Изучение состава растворов комплексных полиоксометаллатов является достаточно сложной и актуальной задачей современной неорганической химии, решение которой связано с развитием и совершенствованием сепарационных методов анализа.

Настоящая работа проводилась по плану НИР V.44.4.1 «Синтез, строение и функциональные свойства новых кластерных соединений, полиоксометаллатов и металлоорганических координационных полимеров», номер гос. регистрации: 01201351863, и в рамках проекта РНФ 14-03-00645.

Цель работы – развитие методов капиллярного электрофореза и ВЭЖХ применительно к изучению полиоксометаллатов в растворах.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

- оптимизация условий для изучения состава продуктов синтеза полиоксометаллатов $[PV_xMo_{12-x}O_{40}]^{-(3+x)}$ методами ВЭЖХ и капиллярного зонного электрофореза;

- применение метода ВЭЖХ с элемент-селективным детектированием при помощи атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (**ВЭЖХ-ИСП-АЭС**) для определения состава компонентов ПОМ в растворах;

- оценка возможности изучения ПОМ в растворе методом КЗЭ при проведении реакции непосредственно в капилляре (режим *in-capillary*). Изучение закономерностей формирования сигналов продуктов реакции в режиме *in-capillary*;

- идентификация компонентов смеси комплексных фосфованадомолибдатов с применением КЗЭ в режиме *in-capillary* на основании расчета их электрофоретических подвижностей.

Научная новизна. В рамках настоящей работы предложены подходы к исследованию растворов ПОМ различного типа методами ион-парной обращено-фазовой ВЭЖХ (**ИП-ОФ-ВЭЖХ**) и КЗЭ, которые реализованы на примере реальных смесей фосфованадомолибдатов, образующихся в ходе синтеза комплексов состава $[PV_xMo_{12-x}O_{40}]^{-(3+x)}$ с заданной стехиометрией. Методы позволяют разделять компоненты исследуемых смесей с высокой эффективностью (порядка 4000–5000 теоретических тарелок (теор. тар.) для ВЭЖХ и 30000–50000 теор. тар. для КЗЭ) и с разрешением $R_s \geq 1,5$. Рассмотрены возможности применения методов ВЭЖХ и КЗЭ для изучения упомянутых ПОМ в комплексе с другими физико-химическими методами, а именно: ЯМР-спектроскопией (на ядрах ^{51}V) путем сопоставления электрофореграмм (хроматограмм) и ЯМР-спектров растворов, а также с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (**ИСП-АЭС**) в качестве элемент-селективного детектора для ВЭЖХ. Результаты идентификации компонентов смеси с применением КЗЭ, ВЭЖХ и ЯМР находятся в хорошем соответствии между собой

и подтверждаются данными о составе, полученными с помощью ВЭЖХ-ИСП-АЭС.

Методом КЗЭ изучен ряд реальных смесей полиоксометалатов, образующихся в ходе синтеза различных ПОМ: комплексы на основе W и V состава $[(\text{SeM}_9\text{O}_{33})_2(\text{MO}_x(\text{H}_2\text{O})_y)_3]^{n-}$, комплексы на основе Nb состава $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-} + [\text{H}_2\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]^{14-}$, смеси ПОМ на основе Ru и Ta (политанталаты, содержащие рутений-органический фрагмент $([(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuTa}_6\text{O}_{19}]^{6-} + \{(\text{arene})\text{Ru}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19})^{4-}$). Показано, что метод КЗЭ позволяет получить качественное разделение компонентов смесей.

Показана принципиальная возможность применения КЗЭ для изучения продуктов синтеза ПОМ на основе фосфора, молибдена и ванадия путем проведения реакции непосредственно внутри капилляра (режим *in-capillary*) на примере реакций синтеза фосфомолибдат-иона $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ и фосфованадомолибдат-иона $[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$. Для расчета электрофоретических подвижностей компонентов реакционной смеси в режиме *in-capillary* предложен подход, основанный на известных данных о подвижностях реагентов и условиях проведения процесса *in-capillary*. Предложенный способ позволил рассчитать электрофоретические подвижности продуктов, образующихся в ходе реакции синтеза фосфованадомолибдат-аниона состава $[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ и провести идентификацию пиков продуктов, целевого комплекса $[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ и побочного продукта $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.

Практическая значимость работы:

1. Показана принципиальная возможность применения сепарационных методов ВЭЖХ и КЗЭ для изучения состава сложных реакционных смесей, формирующихся в процессе синтеза ПОМ различного состава.

2. Изучен состав продуктов синтеза ранее не исследовавшихся ПОМ на основе вольфрама, ниобия и тантала с применением метода КЗЭ.

3. В результате сравнительной оценки возможностей и ограничений методов ВЭЖХ и КЗЭ для изучения комплексных полиоксометаллатов показано, что КЗЭ демонстрирует более высокую эффективность при меньшей селективности, что важно для разделения сложных многокомпонентных смесей. Для метода ОФ-ИП-ВЭЖХ характерна более высокая селективность, однако он имеет существенное ограничение, связанное с применением ион-парного реагента, ассоциаты которого с исследуемыми комплексными анионами склонны к образованию осадков.

4. Оптимизированы условия применения гибридного метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС для определения качественного и количественного состава продуктов синтеза комплексных ПОМ на примере фосфованадомолибдатов состава $[\text{PV}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}]^{-(3+x)}$.

5. Показано, что результаты исследований ПОМ состава $[\text{PV}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}]^{-(3+x)}$ с применением методов ВЭЖХ и КЗЭ согласуются с данными ^{51}V -ЯМР.

На защиту выносятся следующие основные положения диссертации:

- методология изучения состава смесей комплексных полиоксометаллатов с применением сепарационных методов ВЭЖХ и КЗЭ;
- оценка возможности исследования состава ПОМ при проведении реакции синтеза непосредственно в капилляре (в режиме *in-capillary*);
- закономерности формирования аналитических сигналов при проведении синтеза ПОМ в режиме *in-capillary*;
- способ расчета электрофоретических подвижностей компонентов смеси ПОМ в режиме *in-capillary*;
- результаты изучения состава продуктов синтеза новых ПОМ на основе вольфрама, ниобия и тантала методом КЗЭ.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на следующих всероссийских и международных конференциях: IX Научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего востока–2012» (Красноярск, 2012); 2-ая Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2013); Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная 110-летию академика А.В. Николаева (Новосибирск, 2012); Всероссийская конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов–2013». (Новосибирск, 2013).

Личный вклад автора. Автор самостоятельно проводил все эксперименты, связанные с применением сепарационных методов для анализа исследуемых объектов, обрабатывал результаты, активно участвовал в написании и подготовке к публикации научных статей и тезисов конференций. Постановка задач и интерпретация полученных данных осуществлялась вместе с научным руководителем и соавторами.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы отражены в 8 публикациях, включая 3 статьи в рецензируемых научных журналах, из них одна – в российском журнале, внесенном в перечень журналов ВАК, и две статьи в зарубежных журналах, входящих в систему Web of Science, и 5 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 139 страницах, состоит из введения, пяти глав и заключения. Список цитированной литературы включает 298 наименований. Диссертация проиллюстрирована 38 рисунками и 17 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы и задачи исследования, представлены научная и практическая значимость работы, а также основные положения, которые выносятся на защиту.

В **первой главе (литературном обзоре)** охарактеризованы объекты исследования – полиоксометаллаты, их химические и физико-химические свойства. Представлен критический обзор литературных данных по методам изучения продуктов синтеза ПОМ, сопоставлены их возможности и ограничения. Отмечается, что классические методы исследования, такие как рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия, ЯМР-спектроскопия, электрохимические методы не всегда позволяют учесть специфические особенности сложных многокомпонентных смесей, которые представляют собой растворы ПОМ. Для этих соединений характерно многообразие форм, склонных к протонированию, конденсации, перестройке структуры с отщеплением фрагментов и т. п. По этой причине для изучения всего многообразия существующих в растворе форм полиоксокомплексов представляется целесообразным применение сепарационных методов исследования, среди которых наиболее перспективны высокоэффективная жидкостная хроматография и капиллярный зонный электрофорез. К сожалению, число опубликованных работ, посвященных применению этих методов для изучения ПОМ, весьма невелико, причем большинство из них связано с объектами, качественный состав которых так или иначе известен либо представляет собой модельную смесь. В рамках данной главы обоснована целесообразность применения сепарационных методов ВЭЖХ и КЗЭ для исследования ПОМ, а также рассмотрены причины и проблемы ограниченного применения этих методов, обусловленного их специфическими особенностями. Описаны основные принципы методов КЗЭ и ВЭЖХ.

Во **второй главе** представлен перечень использованного оборудования, реагентов и исследуемых образцов, приведены методики модификации капилляров. Исследованные образцы предоставлены соавторами работ из Лаборатории химии кластерных и супрамолекулярных соединений ИХХ СО РАН (к.х.н. Абрамовым П.А.).

Третья глава посвящена изучению возможностей ВЭЖХ и капиллярного электрофореза для исследования состава реальных смесей полиоксометаллатов. Одной из основных проблем, связанных с изучением ПОМ, являются ограничения при выборе условий разделения, т.к. исследуемые комплексные соединения чаще всего существуют только в определенном диапазоне рН, ионной силы и т.д. При изменении этих условий может происходить их трансформация в другие формы. В случае КЗЭ наиболее критичным является состав разделительного электролита, который, с одной стороны, должен обеспечивать хорошее разделение компонентов смеси, а с другой – не должен приводить к деструкции или трансформации исследуемых комплексов.

Принимая во внимание тот факт, что большинство исследуемых нами полиоксометаллатов устойчиво в кислых средах, все исследования мы проводили при $pH \leq 4.0$. Для этой цели был апробирован ряд электролитических буферов на основе минеральных и органических кислот.

На рис. 1, а представлена электрофореграмма модельной смеси гетерополивольфраматов $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ ($X=Si, B, P$) в разделительном электролите на основе соляной кислоты. Видно, что близкие по структуре и свойствам ПОМ могут быть разделены методом КЗЭ с достаточной эффективностью на уровне около 20000–40000 теор. тар., однако существует проблема идентификации пиков, которая обусловлена тем, что многие исследуемые комплексы обладают практически идентичными спектрами поглощения в видимой и УФ-области, что ограничивает возможности применения спектрофотометрического детектора, которыми оснащено большинство приборов ВЭЖХ и КЗЭ. В качестве иллюстрации на рис. 1, б представлены спектры поглощения компонентов модельной смеси в УФ-диапазоне, которые демонстрируют близость максимумов их поглощения в доступном для измерений диапазоне длин волн.

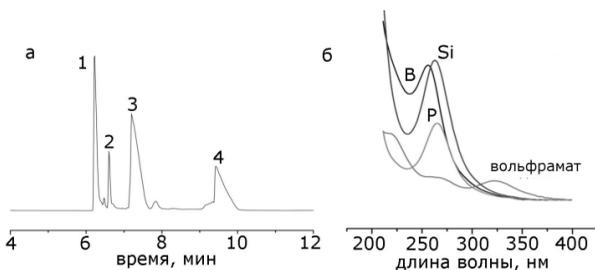


Рис. 1. Разделение смеси гетерополисоединений на основе вольфрама (а), УФ-спектры соединений модельной смеси (б). 1 – $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$, 2 – вольфрамат-анион, 3 – $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$, 4 – $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$.

Условия: 0,1М электролит на основе соляной кислоты, $pH=3,5$, $U=-12$ кВ, $\lambda=250$ нм, пневматический ввод пробы (300 мбар·с).

На практике чаще всего объектами исследования являются не модельные системы, а реальные смеси, образующиеся в результате синтеза ПОМ того или иного состава. При изучении соединений состава $[PV_xMo_{12-x}O_{40}]^{-(3+x)}$, образующихся в процессе стехиометрического синтеза комплексов с заданным числом атомов ванадия в структуре согласно методике, опубликованной в литературе, состав твердой фазы может отличаться от состава раствора. В отличие от рассмотренной ранее модельной системы гетерополивольфраматов, смесь фосфованадомолибдатов представляет собой реальный объект, состав которого неизвестен. Исследование подобных объектов сопряжено с рядом сложностей:

- отсутствие достоверной информации о количестве компонентов смеси и их природе;

- необходимость выбора условий разделения лишь на основании предположений или даже методом перебора;
- нередко отсутствие возможности выделения индивидуальных форм компонентов смеси, что затрудняет идентификацию соединений;
- практически идентичные спектры поглощения в видимой и УФ-областях для соединений, входящих в состав исследуемых смесей;
- ограниченная стабильность комплексов ПОМ, которая может накладывать существенные ограничения на выбор условий разделения.

С учетом вышеперечисленных проблем был предложен подход, основанный на сопоставлении результатов, полученных для так называемой «условно-модельной» смеси, в состав которой входили соединения, полученные ранее в результате стехиометрического синтеза комплексов состава $[PV_1Mo_{11}O_{40}]^{4-}$, $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$ и $[PV_3Mo_9O_{40}]^{6-}$. Первичную идентификацию компонентов условно модельной смеси проводили по данным ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{51}V (рис. 2, а). В дальнейшем эту систему использовали для оценки возможностей методов ВЭЖХ и КЗЭ в исследовании ПОМ. Оказалось, что данные ВЭЖХ (рис. 2, б) находятся в хорошем соответствии с данными ЯМР по числу и интенсивности сигналов на хроматограмме и в спектре ЯМР, что и позволило выполнить идентификацию пиков на хроматограммах.

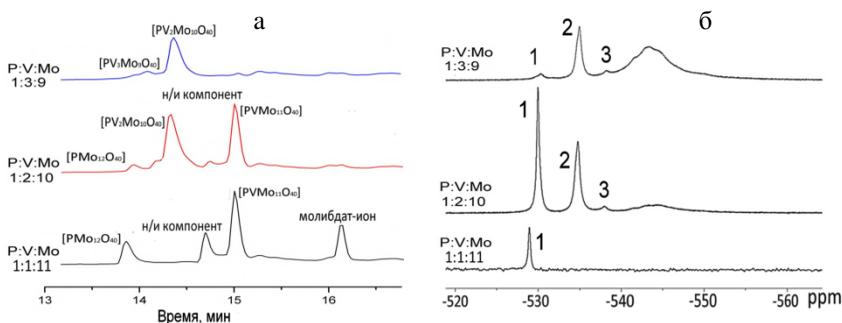


Рис. 2. ЯМР-спектры и хроматограммы компонентов условно-модельной смеси комплексов состава $[PV_xMo_{12-x}O_{40}]^{-(3+x)}$, полученных в результате стехиометрического синтеза:

(а) – хроматограммы растворов, содержащих продукты синтеза ПОМ при различных соотношениях V/Mo, (б) – ^{51}V -ЯМР-спектры тех же растворов.

Условия разделения: градиентное элюирование, элюент А – 0,04% ТБАГ в 1% уксусной кислоте (рН 2,7), элюент Б – ацетонитрил; градиент Б 20–80% (6,4%/мин Б); скорость потока 200 мкл/мин

Условия разделения и детектирования для метода КЗЭ оптимизировали путем подбора состава разделительного электролита, приложенного напряжения, длины волны детектирования и условий ввода пробы в капилляр. В случае ВЭЖХ варьировали состав подвижной фазы, рН, концентрацию и тип ион-парного реагента, скорость потока, профиль градиента, условия

ввода пробы и температуру разделения. Наилучшие результаты электрофоретического разделения были получены для электролитов на основе малоновой и монохлоруксусной кислот со значениями pH=2,8, а для ВЭЖХ – при использовании в качестве элюента ацетонитрила (АСН) (элюент Б) и 1% раствора уксусной кислоты, содержащего гидроксид тетрабутиламмония (ТБАГ) с массовой концентрацией 0,04% (элюент А) в градиентном режиме (20–100% элюента Б/15мин).

На рис. 3 представлены электрофореграмма и хроматограмма условно-модельной смеси фосфованадомолибдатов, содержащей комплексы $[PVxMo_{12-x}O_{40}]^{4-}$, $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$ и $[PV_3Mo_9O_{40}]^{6-}$. Идентификацию аналитических сигналов проводили путем сопоставления полученных данных с результатами ^{51}V ЯМР-спектров, представленных на рис. 2.

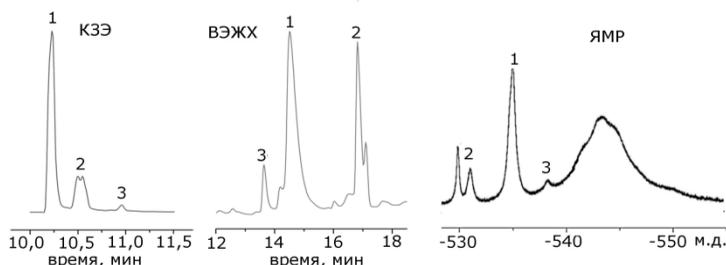


Рис. 3. Данные КЗЭ, ВЭЖХ и ^{51}V -ЯМР условно-модельной смеси комплексов состава $[PV_xMo_{12-x}O_{40}]^{(3+x)-}$, где $x=1, 2, 3$. 1 – $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$, 2 – $[PVMo_{11}O_{40}]^{4-}$, 3 – $[PV_3Mo_9O_{40}]^{6-}$

Корректность идентификации аналитических сигналов на электрофореграммах и хроматограммах была подтверждена методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС. Метод ВЭЖХ позволяет обеспечить эффективную состыковку системы разделения и детектирования вследствие достаточной скорости потока элюента на выходе из колонки, а значит, и достаточного для регистрации аналитического сигнала количества пробы, поступающей в плазму атомно-эмиссионного спектрометра. К сожалению, сочетание КЗЭ с каким-либо элемент-селективным детектором (в том числе, ИСП-АЭС) затруднительно из-за малых объемов пробы, вводимых в разделительный капилляр (~ нескольких нанолитров), и, соответственно, крайне малых количеств вещества, распыляемых в ИС-плазму.

Определение элементного состава компонентов смеси условно-модельных соединений методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС проводили в режимах *off-line* и *on-line*. В режиме *off-line* фракции отбирали на выходе из разделительной колонки и подвергали ИСП-АЭС-анализу по методу внешней градуировки. Оказалось, что содержание фосфора в отобранных фракциях ≤ 10 мг/л., что с учетом разбавления пробы для ИСП-АЭС-анализа соответствует пределу его обнаружения (~0,5 мг/л). По этой причине о составе

соединений судили по соотношению концентраций молибдена и ванадия. В результате проведенных расчетов были получены величины, которые близки к ожидаемым: так, для пика №1 (рис. 3) соотношение Mo/V составило $4,5 \pm 0,3$, что соответствует комплексу $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$, для пика №2 – $10,6 \pm 0,2$ ($[PVMo_{11}O_{40}]^{4-}$), а для пика №3 – $2,7 \pm 0,3$, что соответствует комплексу $[PV_3Mo_9O_{40}]^{6-}$. Отклонение экспериментально найденных соотношений от ожидаемых связано с погрешностью отбора фракций, который проводили вручную.

Для реализации режима *on-line* выход из разделительной колонки хроматографа соединяли с распылительной системой ИСП-АЭС-спектрометра таким образом, чтобы поток элюента с компонентами пробы из колонки через УФ-детектор хроматографа попадал непосредственно в ИС-плазму. Это позволило записывать хроматограммы в координатах «время – интенсивность спектральной линии» для выбранного элемента.

Применение режима *on-line* для определения состава фосфованадомолибдатов методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС на выходе из колонки представляется более оправданным, однако при этом возникла проблема, обусловленная наличием в составе элюента органического растворителя, присутствие которого при выбранном способе формирования градиента приводило к дестабилизации и даже гашению плазмы. Экспериментально установлено, что гашение плазмы наблюдалось при содержании ACN в элюенте на уровне 50–70% об., в то время как снижение концентрации ACN до 50% значительно ухудшало разделение компонентов. По этой причине был предложен прием, суть которого состояла в разбавлении потока элюента на выходе из колонки деионизованной водой. Следует отметить, что наличие соединительного тракта между хроматографом и спектрометром не сопровождалось значительным уширением аналитических сигналов в сравнении с таковым для УФ-детектора (рис. 4, б). Содержание элементов в элюируемых фракциях,

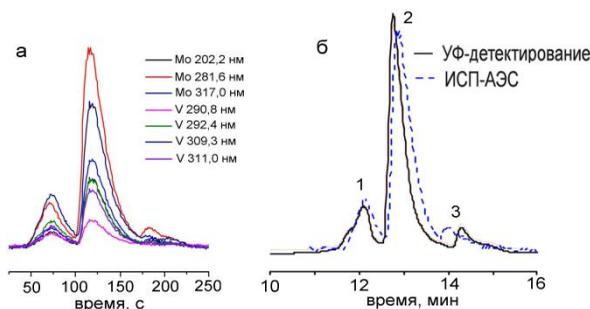


Рис. 4. Хроматограммы в координатах «время выхода пика - интенсивность спектральной линии элемента» (а) и в режимах УФ ($\lambda=250$ нм) и ИСП-АЭС детектирования для линии Mo 202,030 нм (б). 1 – $[PVMo_{11}O_{40}]^{4-}$, 2 – $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$, 3 – $[PV_3Mo_9O_{40}]^{6-}$

соответствующих компонентам исследуемой смеси, рассчитывали с применением внешней градуировки, по полученным данным оценивали атомные соотношения молибдена и ванадия. Результаты проведенных расчетов суммированы в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

**Атомное соотношение Mo:V,
рассчитанное с применением метода внешней калибровки**

№ пика	Экспериментально найденное соотношение Mo:V	Стехиометрический состав комплекса
1	3,0±0,3	PV ₃ Mo ₉
2	4,8±0,5	PV ₂ Mo ₁₀
3	10,6±0,8	PVMo ₁₁

Видно, что сопоставление результатов определения стехиометрических коэффициентов для компонентов изучаемой смеси фосфованадомолибдатов, полученных с применением ВЭЖХ-ИСП-АЭС в *off-line* и *on-line* режимах, демонстрирует удовлетворительное совпадение. Таким образом, применение элемент-селективного детектора ИСП-АЭС в сочетании с ВЭЖХ позволило установить состав комплексных фосфованадомолибдатов, формирующих исследуемую смесь, а именно [PV₂Mo₁₀O₄₀]⁵⁻, [PVMo₁₁O₄₀]⁴⁻ и [PV₃Mo₉O₄₀]⁶⁻.

При сопоставлении возможностей методов КЗЭ и ВЭЖХ на примере условно-модельной системы было установлено следующее:

- метод ВЭЖХ обеспечивает большую величину разрешения пиков компонентов по сравнению с методом КЗЭ, что может являться значительным преимуществом при анализе сложных многокомпонентных смесей;
- метод КЗЭ обеспечивает более высокую эффективность разделения по сравнению с ВЭЖХЖ;
- существенным ограничением обращенно-фазовой ион-парной ВЭЖХ является образование в растворе малорастворимых ассоциатов комплексных анионов с катионами четвертичных аммониевых оснований (цетилтриметиламмонием и тетрабутиламмонием), что приводит к необратимому снижению эффективности колонки даже при градиентном режиме элюирования ацетонитрилом (от 10 до 100%, 9,6%/мин) и уменьшает срок эксплуатации колонки;
- важным достоинством ВЭЖХ является возможность состыковки с элемент-селективным детектором (ИСП-АЭС) в режиме *on-line* без применения специального интерфейса, необходимого для сочетания ИСП-АЭС и КЗЭ;
- метод ВЭЖХ характеризуется более высокой воспроизводимостью времен удерживания по сравнению с КЗЭ. Одна из причин подобного явления связана с техническими сложностями воспроизводимого ввода малых объемов пробы, типичных для КЗЭ;

• метод КЗЭ, в принципе, может быть применен также для оценки некоторых физических характеристик разделяемых компонентов. Так, например, на основании экспериментальных данных о величинах электрофоретических подвижностей аналитов можно оценить величины их гидродинамических радиусов, полагая, что заряды комплексов в растворе близки к их номинальным значениям (см. табл. 2).

Т а б л и ц а 2
Оценочные значения гидродинамических радиусов исследуемых ПОМ

Комплекс	z/r	r (нм)
$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	$6,02 \cdot 10^9$	0,83
$[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$	$5,63 \cdot 10^9$	0,71
$[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{2-}$	$5,47 \cdot 10^9$	0,55
$[\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}]^{6-}$	$5,82 \cdot 10^9$	1,03

* z – заряд комплекса в растворе, r – гидродинамический радиус частицы

Тем не менее, при разделении комплексных фосфованадомолибдатов метод КЗЭ продемонстрировал эффективность 20000–30000 теор. тар., что ниже ожидаемой, при разрешении $< 1,5$ для пар соседних пиков компонентов изучаемой смеси. Можно предположить, что причиной подобного явления является формирование затянутого заднего фронта для аналитических сигналов полиоксометаллатов, как следствие адсорбции комплексов на поверхности кварцевого капилляра. Следует ожидать, что модификация поверхности капилляра неполярными

группами приведет к ослаблению такого рода взаимодействий, т.к. при этом уменьшится взаимодействие аналитов с поверхностью кварца, что позволит устранить эффект сорбции на поверхности из-за частичного экранирования.

Применение КЗЭ для исследования новых полиоксометаллатов различного типа. Несмотря на определенные недостатки, метод КЗЭ обладает одним несомненным преимуществом при изучении ПОМ, а именно, отсутствием необходимости применения ион-парных реагентов, что снимает ограничения, связанные с образованием малорастворимых соединений. Для иллюстрации возможностей метода КЗЭ был изучен ряд реальных смесей комплексов различной природы, которые охватывают широкий спектр всевозможных типов ПОМ. Объектами исследования являлись:

- смешанные ПОМ состава $[(\text{SeM}_9\text{O}_{33})_2(\text{MO}_x(\text{H}_2\text{O})_y)_3]^{n-}$, $M=W, V$ (IV, V),
- гетерополисоединения на основе Nb,

• ПОМ на основе Ta и Ru, комплексы Кеплера (M_{132}) с различными мостиковыми фрагментами. Одним из достоинств сепарационных методов, и, в частности, капиллярного электрофореза, является возможность прямого наблюдения временной динамики изменения состава анализируемого раствора. Представленные на рис. 5 электрофореграммы иллюстрируют динамику изменения состава комплекса $[(\text{SeM}_9\text{O}_{33})_2(\text{MO}_x(\text{H}_2\text{O})_y)_3]^{n-}$ в растворе в тече-

ние месяца хранения. Видно, что, исследуемый комплекс разлагается во времени с образованием более простых фрагментов $[M_6O_{19}]^{n-}$.

При этом для каждого из исследуемых растворов был установлен состав путем сопоставления данных КЗЭ с данными других методов (масс-спектрометрии, ЯМР), показана возможность разделения близких по свойствам комплексов, для ряда ПОМ проведен расчет электрофоретических подвижностей и проведена оценка гидродинамических радиусов в приближении, что частицы в растворе имеют заряд, близкий к номинальному. Таким образом, полученные в работе результаты продемонстрировали возможности метода КЗЭ для изучения полиоксометаллатов различной природы, в состав которых входят оксоанионы с разными центральными атомами металла. Кроме того, метод капиллярного электрофореза пригоден для изучения временной динамики изменения состава растворов ПОМ.

Однако более перспективным представляется подход, суть которого заключается в изучении самого процесса синтеза и последующих превращений полиоксометаллатов непосредственно в капилляре. Очевидно, что для протекания реакции необходимо, чтобы зоны реагентов в ходе миграции пересеклись. Это возможно либо в том случае, когда они движутся противоположно (навстречу друг другу), либо сонаправленно, но при этом одна из зон «догоняет» другую и происходит их перемешивание. В обоих описанных случаях для проведения реакции внутри капилляра важно правильно выбрать порядок ввода реагентов в зависимости от направлений и величин скоростей их миграции. В зависимости от соотношения подвижностей μ_1 (подвижность реагента, вводимого первым) и μ_2 (подвижность реагента, вводимого в капилляр вторым) и условий разделения, скорости движения зон будут различаться. Так, если $\mu_2 > \mu_1 > 0$, зона реагента с μ_2 в определенный момент времени пересечется с зоной реагента с μ_1 , и произойдет реакция.

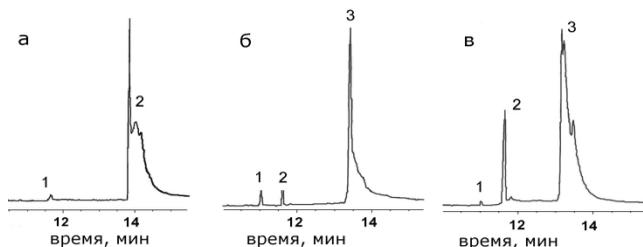


Рис. 5. Электрофореграммы раствора смеси комплексов $[(SeM_9O_{33})_2(MO_x(H_2O)_y)_3]^{n-}$: свежеприготовленного раствора (а), спустя неделю хранения при комнатной температуре (б), спустя месяц хранения при комнатной температуре (в).
1, 2 – ионы $[M_6O_{19}]^{n-}$, 3 – формы $[(SeM_9O_{33})_2(MO_x(H_2O)_y)_3]^{n-}$

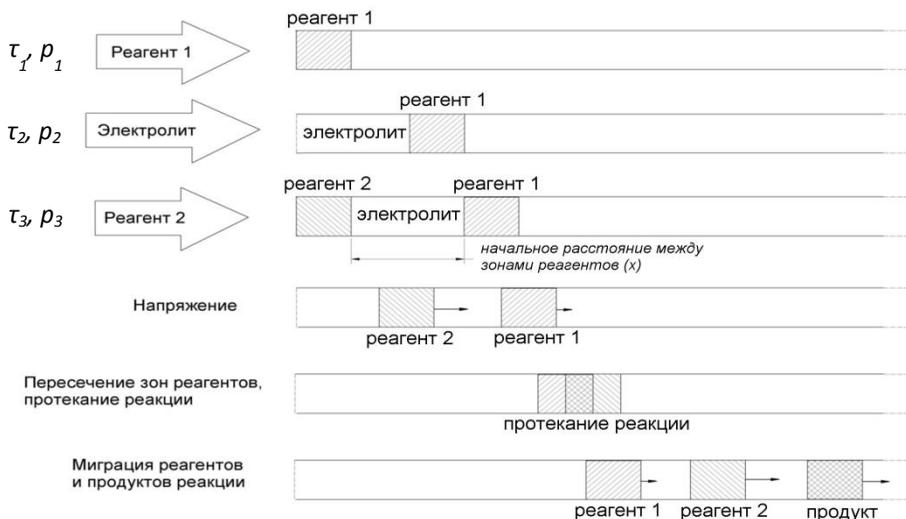


Рис. 6. Принципиальная схема проведения реакции в режиме *in-capillary* при сонаправленном движении реагентов: τ_i – время ввода i -ой зоны в капилляр, p_i – давление, при котором вводится i -ая зона в капилляр

Если $\mu_2 > 0$, $\mu_1 < 0$, то есть первый реагент движется по направлению от детектора, а второй – к детектору, то пересечение зон произойдет в любом случае. При этом важно правильно выбрать полярность приложенного напряжения, так, чтобы продукт реакции мигрировал к детектору.

Для оптимизации условий протекания процесса в режиме *in-capillary*, варьировали величину приложенного электрического поля, время реакции (продолжительность контакта зон, которое в свою очередь зависит от напряжения), а также соотношение количеств реагентов за счет изменения времен ввода или концентраций. О качестве разделения компонентов смеси в режиме *in-capillary* судили по величине эффективности (числу теоретических тарелок) и коэффициентам симметрии пиков ($Ps = a/b$, где b – полуширина пика на заднем фронте пика, a – полуширина пика на переднем фронте пика). Помимо указанных характеристик оценивали также площади пиков, которые пропорциональны количествам соответствующих компонентов в системе. Изучение зависимости вышеперечисленных параметров от условий проведения реакции в капилляре позволило выявить наиболее критичные из них, варьирование которых оказывает существенное влияние на разделение компонентов исследуемых смесей.

Реализацию схемы *in-capillary* проводили следующим образом: сначала в капилляр вводили реагент, обладающий в данных условиях (электролит на основе монохлоруксусной кислоты, $pH=2,7$) меньшей электрофоретиче-

ской подвижностью, затем вводили зону разделительного электролита, и, наконец, реагент с большей электрофоретической подвижностью, после чего подавали напряжение на электроды (табл. 3). Экспериментально было установлено, что наличие или отсутствие замыкающей «пробки» электролита, вводимой за зоной последнего реагента, не оказывало влияния на картину разделения, также как и время ожидания Δt до подачи напряжения на электроды. Во всех экспериментах ввод компонентов (зон реагентов и разделительного электролита) проводили при постоянном давлении, равном 30 мбар ($p_1=p_2=p_3=p_4=30$ мбар). Очевидно, что при этом длина зоны разделительного электролита между зонами реагентов пропорциональна времени ввода.

Т а б л и ц а 3

Схема эксперимента при проведении реакции *in-capillary*

№ стадии	Действие	Вводимый реагент	Давление ввода, мбар	Продолжительность ввода, с
1	Ввод 1	Реагент 1	p_1	τ_1
2	Ввод 2	Электролит	p_2	τ_2
3	Ввод 3	Реагент 2	p_3	τ_3
4	Ввод 4	Электролит	p_4	τ_4
5	Ожидание, с	Δt		
6	Напряжение, кВ	$U=(E \cdot L)^*$		

* E – напряженность электрического поля (В/см), L – общая длина капилляра (см)

Оптимизацию условий режима *in-capillary* проводили на примере реакций образования фосфомолибдат- и фосфованадомолибдат-ионов. Порядок ввода реагентов в капилляр был выбран на основании литературных данных о подвижностях для молибдат-иона ($-74,0 \cdot 10^{-9}$ м²/В·с) и дигидрофосфат-иона ($-55,0 \cdot 10^{-9}$ м²/В·с), в соответствии с которыми первым в капилляр вводили дигидрофосфат-, а затем молибдат-ион. Значение электроосмотического потока (ЭОП) для электролита на основе 0,1М раствора монохлоруксусной кислоты при рН 2,8 не оказывало существенного влияния на скорость миграции компонентов. Оказалось, что электрофореграммы, полученные при проведении реакции вне капилляра (*pre-capillary*) и в режиме *in-capillary* практически идентичны, что указывает на аналогичный характер протекания реакции образования фосфомолибдата в объеме и в капилляре.

Зависимость параметров аналитического сигнала продукта от условий проведения реакции образования $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ в режиме *in-capillary*. Очевидно, что приложенное в ходе разделения напряжение влияет на скорости миграции как реагентов, так и продуктов реакции, и, соответственно, на ширину и форму соответствующих пиков. При этом ширина пика продукта реакции зависит от исходной протяженности зон реагентов и от степени уширения сформированной в процессе миграции зоны продукта. С другой стороны, количество образовавшегося продукта (продуктов) зависит от скоро-

сти протекания реакции, которая, в свою очередь, зависит от концентраций реагентов в соответствующих зонах. Тогда, при всех прочих равных условиях скорость реакции будет тем выше, чем уже и интенсивнее пики, соответствующие исходным реагентам. Следовательно, профиль пика продукта будет зависеть от соотношения скоростей миграции компонентов, а также от распределения концентраций реагентов по длине зоны в капилляре. Из экспериментально найденных зависимостей параметров пика продукта от приложенного напряжения (рис. 7, а) видно, что максимум эффективности разделения смещен в сторону меньших значений напряжения, в то время как площадь и симметрия пика монотонно возрастают с ростом напряжения и не имеют выраженных экстремумов.

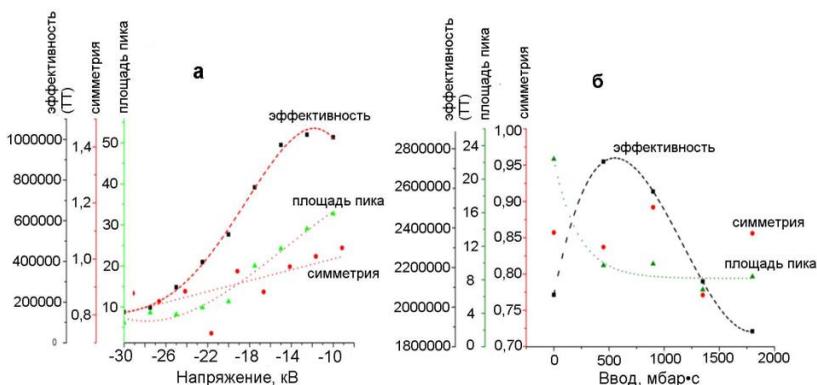


Рис. 7. Зависимости параметров пика продукта реакции в режиме *in-capillary* (эффективности, симметрии, площади) от напряжения (а), и длины зоны разделительного электролита между зонами реагентов (б)

Из общих соображений можно предположить, что зависимость площади пика, то есть количества образующегося продукта, от приложенного напряжения может иметь сложный характер, так как, с одной стороны, из-за уширения зон при медленной миграции возрастает время реакции (время контакта зон), а с другой – за счет уменьшения концентрации реагентов в соответствующей зоне снижается скорость реакции. Приведенная зависимость параметров пика продукта от ширины вводимой зоны электролита между зонами реагентов (рис. 7, б) демонстрирует явно выраженное снижение его площади при возрастании длины промежуточной зоны.

Из результатов проведенного исследования можно заключить, что:

1) подход *in-capillary* представляется достаточно информативным, так как в принципе позволяет получить данные о промежуточных и побочных продуктах реакции, а также о некоторых промежуточных процессах, например, о расходе реагента.

2) для исследуемой реакции условия, отвечающие формированию сигнала продукта, характеризующегося оптимальными значениями эффективности и разрешения, соответствуют минимальному расстоянию между зонами вводимых реагентов. Тем не менее, несмотря на то, что максимальная эффективность достигается при минимальной величине напряженности приложенного поля, глубина протекания процесса и симметрия пика продукта с ростом напряжения возрастают. По этой причине для оптимизации параметров аналитического сигнала продукта реакции необходимо подбирать компромиссные условия. Так, для реакции образования комплекса $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ в качестве оптимально-компромиссных условий были выбраны напряжение -18 кВ и $\tau_2 = 30$ с (давление 30 мбар). Для расширения возможностей подхода *in-capillary* представлялось целесообразным изучение более сложной реакции образования фосфованадомолибдатов состава $[\text{PV}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}]^{-(3+x)}$, условно-модельная смесь которых исследовалась ранее.

Реакция образования комплекса $[\text{PV}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}]^{-(3+x)}$ в режиме *in-capillary*. Предварительно нами было экспериментально установлено, что молибдат-ион обладает большей скоростью миграции, чем любой из компонентов смеси дигидрофосфат – метаванадат, поэтому с учетом их подвижностей был выбран следующий порядок ввода (рис. 6): смесь дигидрофосфат- и метаванадат-анионов в качестве реагента 1 вводили в капилляр первой, а молибдат-ион (реагент 2) – вторым.

При сопоставлении электрофореграмм, полученных при проведении реакции синтеза ПОМ состава $[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ в режимах *pre-* (рис. 8, а) и *in-capillary* (рис. 8, б) в выбранных оптимально-компромиссных условиях, на электрофореграммах наблюдались сигналы, отвечающие двум продуктам, один из которых соответствует фосфомолибдат-иону. Следует отметить, что при проведении реакции внутри капилляра на электрофореграмме регистрируется большее число компонентов по сравнению с режимом *pre-capillary*, причем среди них обнаружены также и исходные компоненты.

Идентификацию аналитических сигналов на электрофореграммах проводили путем сопоставления значений электрофоретических подвижностей, рассчитанных на основе экспериментальных данных, с таковыми для компонентов условно-модельной системы (рис. 2 и 3).

При этом принимали во внимание следующие моменты:

– расстояние, на которое мигрируют продукты реакции в капилляре, отличается от его эффективной длины и равно расстоянию от детектора до точки пересечения зон реагентов, где собственно и протекает химическая реакция;

– необходимо учитывать, что миграция более медленного компонента, вводимого первым, начинается не от входного конца капилляра, а на расстоянии от него, равном сумме длин зоны разделительного электролита и зоны второго реагента (τ_2 и τ_3 соответственно, табл. 3).

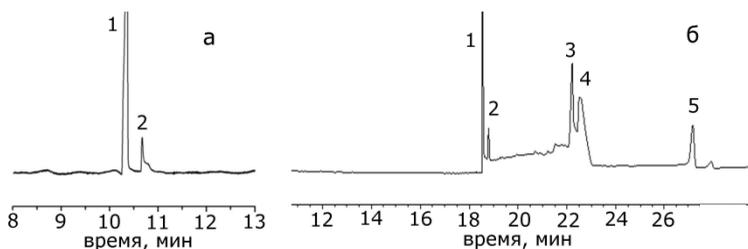


Рис. 8. Электрофореграммы комплекса $[PVMo_{12}O_{40}]^{4-}$, полученного в режиме *pre-capillary* (а), и *in-capillary* (б).

1, 2 – продукты синтеза, 3, 4 – формы молибдат-иона, 5 – смесь комплексов $\{VO_3^- + H_2PO_4^-\}$

Для расчета электрофоретических подвижностей компонентов смеси в режиме *in-capillary* предложен подход, основанный на приближениях о том, что реакция протекает мгновенно и по всему объему реакционных зон, а вязкость электролита примерно равна вязкости воды. При этом реакцию в капилляре рассматривали как процесс, состоящий из трех стадий:

- 1) миграция исходных веществ (реагентов) вдоль капилляра,
- 2) перемешивание зон реагентов на определенном участке капилляра, сопровождающееся их взаимодействием,
- 3) миграция и разделение не вступивших в реакцию исходных веществ и продуктов реакции.

Тогда, зная значения электрофоретических подвижностей исходных компонентов реакционной смеси и принимая во внимание условия проведения КЗЭ, можно рассчитать значения подвижностей образующихся в капилляре продуктов реакции по уравнению:

$$\mu = \left(L - \frac{pr^2(\tau_3 + \tau_2)}{8L(\mu_2 - \mu_1)} \mu_1 \right) / \left(t_{pr} - \frac{pr^2(\tau_3 + \tau_2)}{8LE(\mu_2 - \mu_1)} \right) \quad (1),$$

где μ_i – подвижность i -го компонента, t_{pr} – время выхода продукта, r – внутренний радиус капилляра.

Рассчитанные по уравнению 1 значения электрофоретических подвижностей продуктов реакции, регистрируемых в режиме *in-capillary* (рис. 8, б), нормированные на подвижность молибдат-иона, представлены в табл. 4. Полученные значения были сопоставлены с таковыми для условно-модельных комплексов фосфованадомолибдатов. Таким образом, на основании данных расчета электрофоретических подвижностей установлено, что при проведении реакции синтеза фосфомолибдованатадов $[PV_xMo_{12-x}O_{40}]^{-(3+x)}$ непосредственно в капилляре, как и в случае *pre-capillary*, основными продуктами являются комплексы $[PVMo_{11}O_{40}]^{4-}$ и $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$.

Подход *in-capillary* представляется перспективным для изучения процессов комплексообразования в растворе. Тем не менее, для получения корректных результатов необходим тщательный подбор условий проведения реакции,

**Значения электрофоретических подвижностей компонентов смеси
в режиме *in-capillary***

Условно-модельная смесь в режиме <i>pre-capillary</i>		Продукты реакции синтеза $[PVMo_{11}O_{40}]^{4-}$ в режиме <i>in-capillary</i>		
Компонент	Электрофоретическая подвижность*	№ пика	Электрофоретическая подвижность*	Отнесение пиков
$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	0,605(\pm 0,007)	2	0,590(\pm 0,003)	$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$
$[PVMo_{11}O_{40}]^{4-}$	0,630(\pm 0,011)	1	0,630(\pm 0,003)	$[PVMo_{11}O_{40}]^{4-}$
$[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$	0,650(\pm 0,006)			
$[PV_3Mo_9O_{40}]^{6-}$	0,610(\pm 0,003)			

*подвижности нормированы на подвижность молибдат-иона

а идентификация продуктов, образующихся в капилляре, требует специального подхода. Для оценки перспективных возможностей применения режима *in-capillary* при изучении образования ПОМ на примере фосфованадомолибдат-иона были рассмотрены варианты проведения реакций при различных соотношениях реагентов.

Так, для режимов *pre-* и *in-capillary* реализованы три схемы проведения процесса: 1) при избытке молибдат-иона, 2) при избытке смеси $\{VO_3^- + H_2PO_4^-\}$, 3) при стехиометрическом соотношении реагентов согласно уравнению реакции $(MoO_4^{2-}:VO_3^-:H_2PO_4^- = 11:1:1)$.

При этом для каждого из представленных вариантов избыток реагента обеспечивали либо путем ввода одинаковых по объему зон реагентов с разными концентрациями, либо путем ввода зон реагентов с равными концентрациями, но разного объема. Оказалось, что наибольшая информативность результатов, а именно, формирование выраженных сигналов продуктов реакции и исходных компонентов, в ходе эксперимента была достигнута при вводе зон реагентов разного объема с одинаковыми концентрациями. На всех электрофореграммах (рис. 9), полученных при проведении реакции с различным соотношением реагентов, наблюдали выраженные сигналы, отвечающие продуктам реакции и исходным компонентам, причем даже при избытке одного из них были зарегистрированы пики реагента, взятого в недостатке. Аналогично, при стехиометрическом соотношении реагентов на электрофореграмме наблюдали пики исходных компонентов, что указывает на неполноту протекания реакции, возможно, вследствие недостаточного времени контакта зон. Для объяснения подобного эффекта можно предположить следующее: известно, что скорость реакции образования фосфованадомолибдатов достаточно велика, то есть время, необходимое для протекания реакции, может быть меньше, чем время, необходимое для разделения компонентов смеси. Оценить время контакта зон реагентов в первом приближении можно по ширине пиков на электрофореграмме,

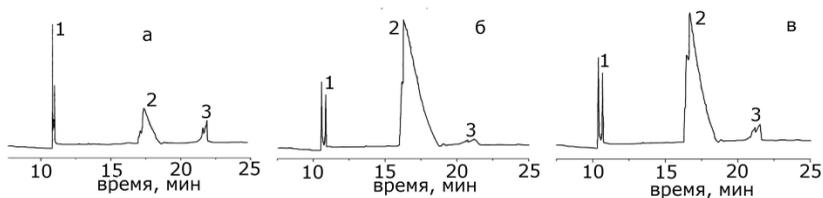


Рис. 9. Электрофореграммы, полученные при проведении реакции синтеза фосфованадомолибдата при различном соотношении реагентов: стехиометрическом (а), избыток молибдат-иона (б), избыток смеси дигидрофосфат- и метаванадат-ионов (в).
1 – продукты реакции, 2 – молибдат-ион, 3 – смесь $\{VO_3^- + H_2PO_4^-\}$

отвечающих продуктам реакции. Оказалось, что по такой оценке оно соответствует 20–30с. В то же время образование гетерополимолибдатов в режиме *pre-capillary* происходит практически мгновенно, поэтому можно предположить, что скорость протекания реакции в режиме *in-capillary* в значительной мере зависит от скорости поперечной диффузии молекул реагентов в пределах капилляра, а значит, определяется диффузионным фактором. Для оценки времен диффузии сольватированных ионов в поперечном сечении капилляра можно применить уравнения Стокса-Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, η – вязкость среды, r – радиус частицы, D – коэффициент диффузии из уравнения, отражающего связь времени миграции частицы в поперечном сечении капилляра с коэффициентом диффузии:

$$x^2 = 2Dt, \quad (3)$$

где x – расстояние, которое проходит частица за время t (соотношение Эйнштейна для броуновской частицы). Коэффициенты диффузии для фосфованадомолибдатов и одного из исходных реагентов были рассчитаны по уравнению Стокса-Эйнштейна из значений радиусов сольватированных ионов (табл. 3). Тогда характерное время миграции компонента в поперечном сечении капилляра на расстояние, равное его внутреннему диаметру, можно определить как $t = \frac{x^2}{2D}$. Оказалось, что рассчитанные значения времен миграции вполне соизмеримы с характерным временем контакта зон реагентов (20–30с), т. к. различаются не более чем в пределах одного порядка (табл. 5), что согласуется с предположением о существенном вкладе поперечной диффузии в процесс образования фосфованадомолибдатов. Можно предположить, что благодаря сравнительно медленной поперечной диффузии компонентов во время протекания реакции в капилляре, существует потенциальная возможность наблюдать продукты, образующиеся на начальных стадиях реакции, что более вероятно в том случае, если они мигрируют за пределы реакционной зоны до того, как успеют вступить во взаимодействие с другими компонентами смеси.

**Гидродинамические радиусы (r), коэффициенты (D) и времена (t)
диффузии частиц в пределах поперечного сечения капилляра**

Комплекс	r (м)	D (м ² /с)	t ($d=50$ мкм), с
$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	$8,3 \cdot 10^{-8}$	$2,83 \cdot 10^{-10}$	4,41
$[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$	$7,1 \cdot 10^{-8}$	$3,30 \cdot 10^{-10}$	3,78
$[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	$4,26 \cdot 10^{-10}$	2,94
$[\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}]^{6-}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$2,28 \cdot 10^{-10}$	5,49
Формы молибдат-иона	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$2,00 \cdot 10^{-10}$	6,24

Таким образом, можно полагать, что режим *in-capillary* в КЗЭ представляется перспективным подходом для изучения собственно процесса протекания реакций комплексообразования, в т.ч. образования ПОМ, в растворах. Проведение реакций непосредственно в капилляре может существенно упростить исследование, так как оба процесса (взаимодействие реагентов и разделение продуктов) происходят практически одновременно. Кроме этого, подход, основанный на проведении химических реакций непосредственно в капилляре, по сути, дает возможность наблюдать процесс *in situ*, т. е. «изнутри», и фиксировать продукты, образующиеся на начальной стадии процесса.

ВЫВОДЫ

1. Впервые для изучения компонентов смеси фосфованадомолибдатов состава $[\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}]^{-(3+x)}$ были применены сепарационные методы исследования. Для идентификации компонентов были сопоставлены результаты ВЭЖХ, КЗЭ и данные ЯМР-спектроскопии на ядрах ⁵¹V, которые согласуются между собой.

2. Проведено сравнение возможностей методов КЗЭ и ВЭЖХ применительно к изучению состава комплексных полиоксометаллатов на примере смеси фосфованадомолибдатов состава $[\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}]^{-(3+x)}$. Установлено, что ВЭЖХ при более низкой эффективности разделения демонстрирует более высокие значения разрешений для пар соседних пиков, в то время как для КЗЭ наблюдается обратная ситуация, т.е. большая эффективность и меньшее разрешение. Существенным ограничением ИП-ОФ-ВЭЖХ является возможность образования труднорастворимых ассоциатов с ион-парными реагентами, что осложняет разделение и ухудшает эксплуатационные свойства используемых хроматографических колонок.

3. Правильность идентификации компонентов смеси фосфованадомолибдатов подтверждена данными о составе, полученными методом ИП-ОФ-ВЭЖХ-ИСП-АЭС. Полученные результаты согласуются с данными ЯМР спектроскопии.

4. Идентифицированы новые, не исследовавшиеся ранее, полиоксометаллаты с применением метода КЗЭ, а именно:

- смешанные ПОМ состава $[(\text{SeM}_9\text{O}_{33})_2(\text{MO}_x(\text{H}_2\text{O})_y)_3]^{n-}$, $M=W/V(\text{IV},\text{V})$,

- гетерополисоединения на основе ниобия состава $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ и гетерополисоединения состава $[\text{V}_3\text{Nb}_{24}\text{O}_{72}]^{9-}$,
- ПОМ на основе тантала состава $\{(\text{arene})\text{Ru}\}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}$.

5. Предложен новый подход к исследованию комплексных ПОМ состава $[\text{PV}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}]^{-(3+x)}$ ($x=0, 1$) в растворе путем проведения реакции синтеза непосредственно в разделительном капилляре. Установлена связь между параметрами пиков и условиями разделения (приложенное напряжение, расстояние между зонами реагентов). Выбраны оптимально-компромиссные условия проведения эксперимента, которых обеспечивают наилучшее сочетание эффективности разделения, симметрии и площади регистрируемых сигналов.

6. Предложен способ идентификации продуктов реакции образования ПОМ на основе расчета электрофоретических подвижностей компонентов смеси в режиме *in-capillary*.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Zdanov A.A., Shuvaeva O.V. The study of polyoxometalates formation processes using capillary zone electrophoresis // *Electrophoresis*. – 2014. – V. 35. – P. 2566-2572.

2. Жданов А.А., Шуваева О.В. Применение методов капиллярного электрофореза и высокоэффективной жидкостной хроматографии для изучения комплексных полиоксометаллатов // *Журн. структур. химии*. – 2014. – Т. 55. – С. 1239-1244.

3. Abramov P.A., Sokolov M.N., Floquet S., Haouas M., Taulelle F., Cadot E., Peryskina E.V., Virovets A.V., Vicent C., Kompankov N.B., Zhdanov A.A., Shuvaeva O.V. and Fedin V.P. Coordination-Induced Condensation of $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$: Synthesis and Structure of $[(\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru})_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{4-}$ and $[(\text{C}_6\text{H}_6\text{RuTa}_6\text{O}_{18})_2(\mu\text{-O})]^{10-}$ // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – P. 12791-12798.

4. Жданов А.А., Шуваева О.В. Применение метода капиллярного электрофореза для изучения химии комплексных полиоксометаллатов // *Аналитика Сибири и Дальнего востока-2012. Материалы конференции, Красноярск, 2012.* С. 139.

5. Жданов А.А., Шуваева О.В. Применение методов капиллярного электрофореза и высокоэффективной жидкостной хроматографии для изучения химии полиоксометаллатов // *Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез»: Тез. докл. Краснодар, 2013.* С. 65.

6. Жданов А.А., Шуваева О.В. Исследование возможностей проведения реакций в режиме *in-capillary* для изучения химии полиоксометаллатов методом капиллярного электрофореза // *Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез»: Тез. докл. Краснодар, 2013.* С. 66.

7. Жданов А.А., Шуваева О.В. Применение методов капиллярного электрофореза и высокоэффективной жидкостной хроматографии для изучения состава комплексных полиоксометаллатов // *Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная 110-летию академика А.В.Николаева: Тез. докл. Новосибирск, 2012.* С. 56.

8. Жданов А.А., Шуваева О.В. Применение методов капиллярного электрофореза и высокоэффективной жидкостной хроматографии для изучения комплексных полиоксометаллатов // *Научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов – 2013»: Тез. докл. Новосибирск, 2013.* С. 225-226.

ЖДАНОВ Артём Александрович

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ВЭЖХ И КАПИЛЛЯРНОГО
ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ В РАСТВОРАХ**

Автореф. диссертации на соискание уч. степени кандидата химических наук
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 11.09.2015.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 149
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090