

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Шуваева Ольга Васильевна

Новосибирск – 2021

Оглавление

Оглавление.....	2
Список используемых сокращений.....	5
Введение	6
ГЛАВА 1. Обзор литературы.....	12
1.1. Разделительные методы анализа	12
1.1.1. Высокоэффективная жидкостная хроматография	13
1.1.2. Капиллярный электрофорез.....	18
1.2. Гибридные методы анализа	22
1.2.1. Сочетание высокоэффективной жидкостной хроматографии с различными типами детекторов	22
1.2.2. Сочетание капиллярного электрофореза с различными типами детекторов ..	28
1.3. Полиядерные аква- и гидроксокомплексы родия(III)	30
1.3.1. Общая характеристика полиядерных аквагидроксокомплексов родия(III) и методы их исследования	32
1.3.2. Применение разделительных методов для исследования родия(III) и других металлов платиновой группы	38
1.3.3. Применение гибридных методов для исследования неорганических комплексных соединений	44
1.4. Полиоксометаллаты.....	49
1.4.1. Общая характеристика полиоксометаллатов	49
1.4.2. Методы исследования полиоксометаллатов в растворе	51
1.5. Заключение	56
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть	57
2.1. Оборудование	57
2.2. Реактивы и объекты исследования.....	57
2.3. Методики исследования	59
ГЛАВА 3. КЗЭ-УФ и КЗЭ-ИСП-МС для изучения смеси полиядерных комплексов родия(III).....	63
3.1. Пробоподготовка гидроксокомплексов родия(III) для проведения исследования методами КЗЭ и ВЭЖХ.....	63

3.2. Оптимизация состава электролита и условий проведения анализа методом капиллярного зонного электрофореза	64
3.2.1 Зависимость разделения от рН разделительного электролита.....	66
3.2.2. Зависимость разделения от приложенного напряжения.....	69
3.3. Идентификация олигомеров	71
3.3.1. Подтверждение гомогенности пиков.....	71
3.3.2. Идентификация по электронным спектрам поглощения.....	72
3.3.3. Идентификация в соответствии с электрофоретической подвижностью	73
3.3.4. Подтверждение корректности идентификации с применением метода добавок.....	78
3.4. Применение гибридного метода КЗЭ-ИСП-МС для исследования смеси полиядерных комплексов родия(III)	80
3.5. Исследование поликонденсации мономерного комплекса родия(III) с помощью капиллярного зонного электрофореза	81
3.6. Заключение к главе 3	82
ГЛАВА 4. Применение метода ВЭЖХ в сочетании с ИСП-АЭС и ЭСИ-МС для изучения смеси комплексов родия(III)	84
4.1. Оптимизация условий ВЭЖХ разделения.....	84
4.2. Применение гибридного метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС и КЗЭ-анализ фракций, отобранных в ходе ВЭЖХ-разделения	89
4.2.1. ВЭЖХ-ИСП-АЭС для исследования полиядерных комплексов родия(III)	89
4.2.2. КЗЭ-анализ фракций, отобранных в ходе хроматографического разделения.	90
4.3. Применение гибридного метода ВЭЖХ-ЭСИ-МС	91
4.4. Заключение к главе 4	96
ГЛАВА 5. Применение ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС для изучения состава различных типов полиоксометаллатов в растворе	97
5.1. Изучение состава компонентов смеси, полученных в процессе синтеза ПОМ с металлоорганическим фрагментом, содержащим рутений, методами ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС	97
5.1.1. Оптимизация условий ВЭЖХ-ИСП-АЭС для расчета атомных соотношений элементов в ПОМ с рутений-органическими фрагментами.....	98

5.1.2. Применение гибридного метода ВЭЖХ-ЭСИ-МС для определения структуры ПОМ с рутений-органическими фрагментами	103
5.2. Применение метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС для идентификации однокомпонентных и двухкомпонентных растворов МПГ-содержащих ПОМ	107
5.2.1. Однокомпонентный раствор ПОМ $[\text{Pt}\{\text{Sb}(\text{OH})_2\text{W}_5\text{O}_{22}\}]^{7-}$	108
5.2.2. Двухкомпонентный раствор ПОМ состава $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{5-}$ и $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	109
5.3. Применение метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС для идентификации трехкомпонентных растворов ПОМ	110
5.4. Заключение к главе 5	112
Заключение	114
Основные результаты и выводы	115
Благодарности	116
Список литературы	117
Приложение 1	142
Приложение 2	143

Список используемых сокращений

ACN – ацетонитрил

SDS – додецилсульфат натрия

SIM – мониторинг выделенных ионов (*selected-ion monitoring*)

ТВАОН – тетрабутиламмония гидроксид

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ВЭЖХ-ИСП-АЭС – высокоэффективная жидкостная хроматография с детектированием методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой

ВЭЖХ-ИСП-МС – высокоэффективная жидкостная хроматография с детектированием методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

ВЭЖХ-ЭСИ-МС – высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием с ионизацией электрораспылением (электроспрей)

ВЭЖХ-УФ – высокоэффективная жидкостная хроматография со спектрофотометрическим детектированием

ИП-ОФ-ВЭЖХ – ион-парная обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

КЗЭ – капиллярный зонный электрофорез

КЗЭ-УФ – капиллярный зонный электрофорез со спектрофотометрическим детектированием

МПГ – металлы платиновой группы

НФ – неподвижная фаза

ОФ-ВЭЖХ – обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПОМ – полиоксометаллат

ПФ – подвижная фаза

ЭОП – электроосмотический поток

ЭСИ-МС – масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением (электроспрей)

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

Введение

Актуальность темы исследования

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 спектроскопией 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**:

1. Оптимизация условий разделения смеси полиядерных гидроксокомплексов родия(III) методами капиллярного зонного электрофореза и высокоэффективной жидкостной хроматографии;
2. Применение КЗЭ-УФ для идентификации полиядерных комплексов родия(III) на основании электронных спектров поглощения и значений электрофоретической подвижности;
3. Оценка возможности применения гибридного метода ВЭЖХ-ЭСИ-МС для идентификации полиядерных форм родия(III);

4. Идентификация комплексных форм полиоксометаллатов в многокомпонентной смеси с применением метода ВЭЖХ-ЭСИ-МС;
5. 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 отсутствии индивидуальных соединений на примере полиядерных 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 полиядерных 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 полиядерные 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 полиядерных 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: $[\{(C_6H_6)Ru\}_xVNb_{12}O_{40}]^{n-}$, $[Pt\{Sb(OH)_2\}W_5O_{22}]^{7-}$, $[SiW_{11}O_{39}\{Ru(NO)\}]^{5-}$, $[PMo_{12-x}Nb_xO_{40}]^{n-}$ 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 полиядерных 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 полиядерных 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 (химические науки)

Диссертационная работа соответствует пункту 2 «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.)» и пункту 9 «Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения» паспорта специальности 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки).

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.

ГЛАВА 1. Обзор литературы

Развитие синтетической неорганической химии комплексных соединений привело к созданию ряда новых веществ и материалов, нашедших широкое применение в различных областях науки и техники, в том числе в качестве катализаторов. Однако в процессе синтеза часто образуется смесь комплексов, различающихся по составу, реакционной способности, стабильности и структуре. В связи с этим особое значение приобретают методы идентификации компонентов смеси как с целью выбора наиболее значимых из них, так и для формирования стратегии проведения синтеза.

Для рационального выбора подхода к идентификации компонентов сложной системы необходимо принимать во внимание особенности исследуемых объектов, а также возможности и ограничения методов анализа применительно к различным классам соединений. В связи с этим литературный обзор разбит на 2 основные части. Для обоснования выбора аналитических методов, используемых в настоящей работе, первая часть посвящена обсуждению методов разделения компонентов смесей в растворе (1.1), их преимуществ и недостатков; а также гибридных методов анализа (1.2). При этом особое внимание будет уделено особенностям реализации состыковки разделительных методов с различными типами детекторов. Во второй части будут рассмотрены объекты исследования: полиядерные гидроксокомплексы родия(III) (1.3) и полиоксометаллаты (1.4), их структурные особенности и методы изучения их состава.

1.1. Разделительные методы анализа

В течение последних десятилетий необходимость определения молекулярной структуры и химических форм элементов стала предметом внимания многих исследований. Причина этого интереса обусловлена тем, что определение общей концентрации элемента недостаточно достоверно для полного представления о его химической, биологической и токсикологической активности [1–3]. Разновидность химического анализа, выполняемого для идентификации и/или количественного определения одной или нескольких индивидуальных химических форм, в виде которых элемент присутствует в исследуемом образце, называется определением химических форм или вещественным анализом – «*speciation analysis*» [4]. Определение химических форм является одним из наиболее прогрессивных направлений современных аналитических исследований. Согласно рекомендациям ИЮПАК [4], под химической

формой изучаемого элемента подразумевается его изотопный состав [5–8]; электронное состояние или степени окисления элемента, например, Fe(II) и Fe(III), Co(II) и Co(III) [9–11]; неорганические или органические соединения и комплексы [12]; металлоорганические соединения и оксоанионы [13,14]; макромолекулярные соединения, например, металлопротеины [15,16].

Потребность в вещественном анализе и возможность однозначного количественного определения индивидуальных форм комплексных соединений имеют большое значение для многих областей применения, таких как гомогенный и гетерогенный катализ [17], токсикология [18,19], аффинаж металлов платиновой группы [20] и др. В частности, в отрасли переработки МПГ высокая стоимость платины, родия и других металлов требует максимальной эффективности извлечения, поэтому знание и контроль химического состава комплексов в растворах имеет первостепенное значение [20–23].

Когда в образце присутствует более одной индивидуальной формы, для определения различных форм элемента необходимо использовать как минимум два аналитических метода: один – для разделения компонентов смеси, другой – для их идентификации [24]. Методы разделения являются фундаментом определения химических форм элементов. Существуют селективные детекторы, которые могут предоставить информацию об элементе в составе аналита, однако идентифицировать различные формы конкретного элемента в многокомпонентном образце возможно только при сочетании какого-либо метода разделения с элемент- или масс-селективным детектором. При определении химических форм в растворе используются различные методы разделения: газовая хроматография (ГХ), жидкостная хроматография (ЖХ), капиллярный электрофорез (КЭ) и сверхкритическая жидкостная хроматография. Выбор метода разделения определяется физико-химическими свойствами аналита (летучесть, стабильность, заряд, растворимость, полярность и т.д.). Высокоэффективная жидкостная хроматография и капиллярный электрофорез стали наиболее востребованными методами разделения для исследования химических форм металлов и их комплексов [25–32].

1.1.1. Высокоэффективная жидкостная хроматография

Впервые метод жидкостной хроматографии для разделения комплексов металлов был применен Veening в 1969 г. [33]. Хроматографический анализ комплексов металлов

с помощью традиционной колоночной и тонкослойной хроматографии обычно затруднен из-за окислительной, гидролитической, термической или фотохимической нестабильности некоторых комплексов в течение продолжительной процедуры анализа данными методами. Однако ВЭЖХ позволяет преодолеть эти трудности, поскольку анализ выполняется быстро, при температуре окружающей среды, и система (колонок из нержавеющей стали, дегазированные подвижные фазы, инертные растворители и т. д.) достаточно эффективно предотвращает взаимодействие комплексов металлов с окружающей средой. По этим причинам ВЭЖХ приобрела значительную популярность в области анализа неорганических соединений [32,34].

Одним из наиболее важных преимуществ жидкостной хроматографии является разнообразие доступных механизмов разделения с использованием различных подвижных и стационарных фаз, что обеспечивает возможность разделения компонентов смеси любой сложной системы. Однако сохранение постоянства химического состава системы так же необходимо, как и хорошее разделение, что влияет на выбор механизма разделения и используемых реагентов. Многие стационарные фазы, элюенты и органические модификаторы могут вносить изменения в исходное состояние химических форм, поэтому очень важно учитывать все особенности исследуемого образца при выборе механизма разделения.

Хроматографические системы *нормально-фазовой хроматографии (НФ-ВЭЖХ)* состоят из полярной неподвижной фазы и неполярной подвижной фазы. Аналиты разделяются в НФ-ВЭЖХ, поскольку они обратимо сорбируются полярными функциональными группами неподвижной фазы. Одним из основных преимуществ этого метода является то, что он позволяет разделять аналиты, нерастворимые в полярных растворителях. НФ-ВЭЖХ редко применяется для определения химических форм комплексных соединений. Основным ограничением этого метода является неполярная подвижная фаза, которая несовместима с большинством элемент-селективных детекторов, используемых при вещественном анализе. Кроме того, многие аналиты, которые разделяются с использованием НФ-ВЭЖХ, при правильно подобранных условиях анализа можно разделить с помощью *ОФ-ВЭЖХ*, которая, в свою очередь, более адаптирована для сочетания с различными детекторами [35].

Обращенно-фазовая хроматография (ОФ-ВЭЖХ) – один из наиболее широко используемых методов жидкостной хроматографии. Этот метод используется для

разделения неполярных и слабополярных соединений. Стационарная фаза, как правило, представляет собой силикагель, поверхность которого модифицирована гидрофобными группами. Удерживание веществ растёт с увеличением их гидрофобности (неполярности). Чем больше содержание полярного органического растворителя в подвижной фазе, тем больше ее элюирующая способность. Оптимизировать разделение можно, изменяя множество параметров системы: функциональную группу стационарной фазы, состав подвижной фазы, pH, ионную силу, органический растворитель, используемый в подвижной фазе, программу градиента. В качестве полярной подвижной фазы используется вода или смесь воды и органического растворителя, например, метанола или ацетонитрила. Таким образом, аналиты должны быть кинетически инертны по отношению к органическим растворителям, кислотам и основаниям, используемым в качестве элюентов. ОФ-ВЭЖХ широко используется при определении металлоорганических соединений, например, для вещественного анализа металлопорфиринов [36], при исследованиях химических форм платины в химиотерапевтических препаратах [37] и оловоорганических соединений [38], для разделения химических форм хрома в азокрасителях [39].

Ион-парная обращенно-фазовая хроматография (ИП-ОФ-ВЭЖХ) – это вариант ОФ-ВЭЖХ, при котором к подвижной фазе добавляется ион-парный реагент. ИП-ОФ-ВЭЖХ используют для разделения образцов, содержащих как ионные, так и неионные формы. Ион-парные реагенты содержат в своем составе крупные гидрофобные ионы, которые взаимодействуют со стационарной фазой, и имеют заряд, противоположный заряду аналита. Для разделения катионов применяются ион-парные реагенты анионной природы, например, алкилсульфаты и алкилсульфонаты, а для разделения анионов – реагенты катионной природы, например, соли тетраалкиламмония. *ИП-ОФ-ВЭЖХ* реализуется двумя способами: (1) путем добавления ион-парного реагента в состав элюента (динамическое модифицирование); (2) предварительной модификацией обращенно-фазовой колонки ион-парным реагентом (предварительное модифицирование) [40]. Ион-парный реагент находится в равновесии с аналитами в подвижной фазе и в неполярной неподвижной фазе. Концентрация ион-парных реагентов обычно варьируется от 0,001 до 0,005 М [41]. Механизм разделения ионов в ИП-ВЭЖХ полностью не изучен: согласно одной теории, ион аналита притягивается к заряженному концу ион-парного реагента за счет электростатического взаимодействия, и образуется

«ионная пара», которая удерживается неполярной неподвижной фазой за счет гидрофобных взаимодействий. Другая теория состоит в том, что ион-парный реагент сорбируется на неподвижной фазе, таким образом, образуется «псевдоионообменная» стационарная фаза, заставляющая заряженные частицы, которые в противном случае не удерживались бы на колонке, взаимодействовать со стационарной фазой. Вероятнее всего, оба этих механизма реализуются во время разделения методом *ИП-ОФ-ВЭЖХ* [35].

Ионообменная хроматография используется для разделения свободных ионов и легко ионизируемых частиц. Метод широко применяется для определения химических форм элементов, поскольку исследуемые соединения часто встречаются в ионизированной форме. Ионообменную хроматографию подразделяют на катионообменную и анионообменную в зависимости от функциональных групп, присутствующих в стационарной фазе. Механизм ионообменной хроматографии основан на ионообменном равновесии между ионами аналита и противоположно заряженной поверхностью неподвижной фазы. Удерживание ионов зависит от pH среды, ионной силы подвижной фазы и природы обмениваемого иона. Важно отметить, что, поскольку подвижная фаза представлена элюентами с высокой ионной силой или буферными растворами с экстремальными значениями pH, возникают серьезные проблемы сочетания ионообменной хроматографии с элемент-селективными детекторами из-за высокой минерализации раствора [42].

Механизм разделения в *эксклюзионной* хроматографии основан не на химическом взаимодействии, как другие типы жидкостной хроматографии, а на способности аналита проникать в поры неподвижной фазы в зависимости от их размера. Молекулы малого размера будут проникать в поры неподвижной фазы в большей степени, чем крупные молекулы, поэтому крупные молекулы элюируются из колонки первыми. Эксклюзионная хроматография используется для вещественного анализа комплексов металлов, например для металлопротеинов [43] и метаболитов металлсодержащих лекарств [44]. Основным ограничением эксклюзионной хроматографии при сочетании с элемент-селективными детекторами является высокое содержание солей (например, NaCl) в некоторых используемых подвижных фазах, что может вызвать засорение распылителя, горелки и конусов спектрометра.

В литературе встречаются работы, посвященные применению ВЭЖХ как для изучения процесса синтеза и трансформации комплексов металлов, так и для

идентификации продуктов реакции. ВЭЖХ стала мощным инструментом мониторинга химических реакций по данным об уменьшении площади или высоты пиков реагентов и увеличении интенсивностей пиков продуктов реакции на хроматограмме [30]. Liao [45] применил ОФ-ВЭЖХ для характеристики комплексов рения(V), Grummon [46] продемонстрировал применение ВЭЖХ для идентификации оксокомплексов технеция(V), используемых в ядерной медицине, а также для изучения минорных компонентов, образующихся в ходе синтеза этих комплексов. Anderson [47] использовал ВЭЖХ для исследования противоопухолевой активности и химических свойств силлаплатина и комплексов платины(II) и платины(IV), полученных из β -силиламинов. Большой интерес представляет работа Moreira и Santiago [48], которые контролировали синтез комплекса $[(bpy)_2RuL_2]^{2+}$ (bpy =бипиридин) посредством ОФ-ВЭЖХ. При этом авторы продемонстрировали высокую информативность этого метода для идентификации и последующего выделения промежуточных продуктов реакции $[(bpy)_2Ru(H_2O)L]^{2+}$. Используя высокоэффективную ионообменную хроматографию в качестве одного из аналитических инструментов, Springborg [49] исследовал равновесие между мономерной формой $[Ir(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$ и димерными формами $[(H_2O(NH_3)_4Ir(OH)Ir(NH_3)_4(OH_2)]^{5+}$ и $[(NH_3)_4Ir(OH)_2Ir(NH_3)_4]^{4+}$. Mikola и Arpalahti [50] изучали кинетику комплексообразования $[PtCl_2(NH_3)_2]$ и продуктов его гидролиза $[PtCl(NH_3)_2(H_2O)]^+$ и $[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$ в водной среде методом ВЭЖХ.

В области анализа комплексов металлов обращенно-фазовая ВЭЖХ используется более широко, чем другие типы жидкостной хроматографии [30]. Кроме наиболее доступного спектрофотометрического детектирования [28,35], для анализа комплексов металлов применяются флуоресцентное, электрохимическое, амперометрическое и другие типы детектирования. Sutheimer и Cabaniss [51] разделили растворимые комплексы алюминия (фторид, цитрат, ацетат и силикат) от свободного алюминия, представленного Al^{3+} и его формами, образующимися в ходе гидролиза: $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$, $Al(OH)_4^-$, однако им не удалось выделить индивидуальные гидратированные формы. В режиме постколоночной реакции с люмогаллионом изучаемые комплексы были количественно определены с помощью флуоресцентного детектора. Метод ИП-ОФ-ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием был также успешно применен для определения комплексов алюминия в сыворотке крови [52]. Weber использовал импульсное амперометрическое детектирование для обнаружения

комплексов платины в экстракте травы и лактата железа(II) во фруктовом соке после разделения методом ВЭЖХ в присутствии коэлюирующих примесей [53]. Оптимизированные параметры импульса позволяют точно и селективно детектировать комплексы металлов даже в присутствии электроактивных соединений, таких как фенолы или серосодержащие пептиды.

1.1.2. Капиллярный электрофорез

Капиллярный электрофорез (КЭ) является одним из методов разделения, который имеет ряд преимуществ, а именно: высокую эффективность разделения, быстрое время анализа, широкие возможности оптимизации процесса разделения, малый расход образца и электролита, что делает этот метод перспективным для вещественного анализа образцов с ограниченным объемом, в том числе продуктов неорганического синтеза [54]. Капиллярный электрофорез не только дополняет традиционный метод ВЭЖХ, но и предлагает уникальные перспективы для вещественного анализа, поскольку при правильно выбранных условиях практически не влияет на существующее равновесие между химическими формами элемента в растворе, в первую очередь из-за отсутствия стационарной фазы [55,56].

Метод капиллярного электрофореза основан на разделении компонентов смеси в капилляре, заполненном раствором электролита, под действием электрического поля. Миграция разделяемых форм происходит при комбинированном воздействии электрофоретических и электроосмотических потоков, возникающих при приложении электрического поля к капилляру. Среди различных режимов КЭ наиболее широко распространенными являются: капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ) и мицеллярная электрокинетическая хроматография (МЭКХ). МЭКХ чаще используется для анализа нейтральных аналитов [57], при этом разделение осуществляется в растворе электролита, содержащего мицеллярную псевдостационарную фазу, представляющую собой поверхностно-активное вещество с концентрацией выше критической концентрации мицеллообразования.

Принцип разделения методом КЗЭ основан на различиях электрофоретической подвижности заряженных частиц, которая, в свою очередь, определяется соотношением заряда частицы к ее размеру. При наиболее распространенном варианте использования КЗЭ электроосмотический поток (ЭОП), связанный с движением диффузной части

двойного слоя, формирующегося относительно заряженной поверхности внутренней стенки капилляра, направлен к катоду, стенки капилляра заряжены отрицательно, а значит, только катионные формы перемещаются под действием электрического поля в том же направлении, что и ЭОП [58].

Отличительной особенностью ионов, заряженных комплексов и оксоанионов металлов является высокое отношение заряда к гидродинамическому радиусу, которое обуславливает высокую электрофоретическую подвижность, что, в свою очередь, должно приводить к быстрому разделению. Однако на практике, без учета особенностей аналита и специальных мер оптимизации электрофоретической системы, достичь высокой эффективности разделения зачастую не представляется возможным: так, например, различия в подвижностях катионов металлов, многие из которых близки по величине заряда и значению радиуса гидратированного иона, недостаточны для обеспечения желаемого разделения [56]. Напротив, многие анионные комплексы металлов теоретически должны демонстрировать хорошее разделение из-за существенных различий в электрофоретической подвижности, однако электрофоретические подвижности анионов и ЭОП имеют разные направления, что существенно осложняет исследование анионных аналитов методом КЗЭ [56]. Так, скорость высокоподвижных анионных комплексов металлов с неорганическими лигандами, например, цианидов цинка [59], может превышать противоположно направленный ЭОП и достигать детектора. С другой стороны, разделение медленных анионных комплексов с большими органическими лигандами при противоположном направлении электроосмотического потока занимает много времени, вплоть до полного отсутствия миграции аналита [60]. В таком случае целесообразно изменить направление электроосмотического потока с помощью катионных поверхностно-активных веществ. ПАВ образует двойной электрический слой на стенке капилляра и изменяет заряд поверхности капилляра, тем самым меняя направление электроосмотического потока [61]. Однако при таком подходе следует учитывать возможные взаимодействия комплексов металлов с ПАВ и избегать образования трудно растворимых соединений.

В 1991 году Swaile и Sepaniak [62] впервые применили капиллярный зонный электрофорез для исследования комплексов металлов. Ca(II), Mg(II) и Zn(II) в форме их хелатных комплексов были успешно разделены и детектированы с помощью лазерно-индуцированной флуоресценции. Данная работа в значительной степени стимулировала

интерес исследователей к применению КЗЭ для анализа комплексов металлов. Однако, как отмечает Cusinotta в своей статье, посвященной анализу неорганических комплексов железа и кобальта: «Несмотря на возрастающее использование капиллярного электрофореза в последние десятилетия, он до сих пор довольно редко используется для изучения комплексов металлов, поскольку химик-неорганик, как правило, не является активным пользователем разделительных методов и, следовательно, использует более традиционные методы исследования» [54]. Тем не менее в литературе есть ряд работ, посвященных изучению комплексов металлов методом капиллярного электрофореза, некоторые из них будут подробно рассмотрены в разделе 1.3.2.

Одним из основных направлений развития КЗЭ для исследования металлов и их комплексов является повышение чувствительности детектирования. Диаметр капилляра (25-75 мкм) обуславливает высокую эффективность КЗЭ-разделения, но также накладывает ограничение на чувствительность детектирования. Флуоресцентное детектирование используется для аналитов, которые флуоресцируют естественным образом или химически модифицированы флуорофором. Электрохимические принципы, используемые для детектирования при КЗЭ-анализе неорганических катионов и анионов, включают кондуктометрию, амперометрию и потенциометрию [63,64]. Однако во всех случаях высокое напряжение, приложенное к разделительному капилляру, может привести к значительному влиянию на величину детектируемого сигнала аналита [65]. К настоящему моменту потенциметрическое и амперометрическое детектирование для КЗЭ используются крайне редко.

Наиболее широко используемым детектором для определения химических форм неорганических соединений методом капиллярного электрофореза является проточный спектрофотометрический детектор (КЗЭ-УФ) [66]. Использование диодно-матричного детектора (ДМД) позволяет проводить детектирование в широком диапазоне длин волн от 190 нм. Однако малая длина оптического пути, ограниченная диаметром кварцевого капилляра, в значительной степени снижает чувствительность детектирования ряда аналитов; другой слабой стороной спектрофотометрического детектора является отсутствие селективности при анализе химических форм, спектры поглощения которых однотипны. Как следствие, это может привести к перекрыванию пиков из-за сложности оценки гомогенности аналитического сигнала и, следовательно, к некорректному отнесению пиков. Применение гибридных методов на основе сочетания КЗЭ и масс-

спектрометрии может предоставить более подробную информацию для идентификации неизвестных компонентов образца.

Заключение к разделу 1.1

Следует подчеркнуть, что ВЭЖХ и КЗЭ не являются конкурентами, наоборот, эти разделительные методы дополняют друг друга. В настоящее время как хроматографические, так и электрофоретические методы разделения используются для идентификации и определения химических форм металлов и их комплексов. В обоих методах могут использоваться схожие способы пробоподготовки и типы используемых детекторов, при этом ВЭЖХ и КЗЭ предоставляют широкие возможности для оптимизации процесса разделения, что является важнейшим этапом анализа: если система разделения не оптимизирована, отнесение пиков на электрофореграмме или хроматограмме будет выполнено некорректно из-за сложностей идентификации совместно мигрирующих компонентов, сдвигов времени миграции и уширения пиков.

КЗЭ демонстрирует уникальные перспективы для вещественного анализа: высокую эффективность разделения, приемлемую продолжительность анализа, а также низкий расход реактивов и анализата [25], что делает метод ценным для изучения многокомпонентных смесей продуктов неорганического синтеза. Кроме того, в отличие от ОФ-ВЭЖХ, отсутствие стационарной фазы минимизирует возможность нежелательного взаимодействия образца с внутренней поверхностью капилляра [56]. Однако, несмотря на преимущества, небольшой объем вводимой пробы приводит к низкой чувствительности, плохой воспроизводимости и предъявляет высокие требования к однородности образца, а низкая скорость потока разделительного электролита усложняет реализацию сочетания с элемент- и масс-селективными детекторами. Дополнительно необходимо учитывать возможность трансформации компонентов пробы под действием электрического поля [67]. ВЭЖХ считается более универсальным методом при сочетании со многими селективными детекторами из-за высокой рабочей скорости потока подвижной фазы. Кроме того, большой объем пробы позволяет осуществлять отбор фракций после хроматографического разделения с целью дальнейшего изучения выделенных индивидуальных форм в режиме off-line [45].

Использование традиционных спектрофотометрических, флуориметрических и электрохимических систем детектирования не всегда позволяет идентифицировать

компоненты сложной смеси, поэтому значительное внимание уделяется применению более информативных элемент- и масс-селективных детекторов в сочетании с разделительными методами.

1.2. Гибридные методы анализа

Термин «гибридные методы» (*hyphenated techniques*) впервые ввел Hirschfeld в 1980 [68] для обозначения сочетания метода разделения и одного или нескольких методов спектрометрического детектирования в режиме онлайн. В настоящее время гибридные методы применяются в качестве базовых для решения сложных аналитических задач. Для получения информации о составе соединения в смеси, необходимой для его идентификации, используются разделительные методы в сочетании с различными методами детектирования, например, инфракрасной спектроскопией, спектроскопией ядерного магнитного резонанса (ЯМР), а также масс-спектрометрией (МС), атомно-абсорбционной (ААС) и атомно-эмиссионной (АЭС) спектрометрией, что привело к появлению современных гибридных методов анализа, таких как, КЭ-МС, ВЭЖХ-МС, ВЭЖХ-АЭС и т.д. Гибридный метод может быть реализован и при сочетании более чем одного метода разделения или детектирования, например, ВЭЖХ-ЯМР-МС [16,69]. При выборе наиболее эффективного гибридного метода система детектирования должна быть совместима с процессом разделения. Поскольку при использовании гибридного метода анализа процесс разделения и детектирования компонентов происходит в режиме онлайн, необходимо обеспечить условие совместимости двух систем; нередко для реализации гибридного метода необходим специальный интерфейс [24].

1.2.1. Сочетание высокоэффективной жидкостной хроматографии с различными типами детекторов

Для вещественного анализа при сочетании с ВЭЖХ используются различные методы детектирования, такие как атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и с ионизацией электрораспылением и др. Suzuki [70] и Van Loon [71] были первыми, кто соединил хроматограф с элемент-селективным детектором. В начале 1970-х годов атомно-абсорбционная спектрометрия с пламенным атомизатором была единственным доступным методом атомной спектрометрии для

количественного элементного анализа. Позднее, когда высокоэффективная жидкостная хроматография заняла лидирующие позиции среди разделительных методов, пламенная ААС стала успешно применяться в сочетании с ВЭЖХ для вещественного анализа [70], например, для разделения и идентификации фторидных комплексов алюминия [72]. Преимущество приборов ААС в их низкой стоимости по сравнению с другими детекторами, такими как масс-спектрометры. Кроме того, в ходе анализа методом пламенной ААС раствор образца непрерывно распыляется в пламя, что делает данный метод легко совместимым с ВЭЖХ-системами. Однако обратной стороной такой простой системы состыковки является низкая чувствительность этого гибридного метода для решения определенных задач вещественного анализа, поэтому большинство исследований было сосредоточено на оптимизации пробоподготовки образцов с использованием предварительного концентрирования, а также повышении эффективности ввода пробы в пламя [73,74].

Появление атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ЭТА-ААС) привело к значительному снижению пределов обнаружения для всех элементов по сравнению с пламенной ААС. Однако комбинация ЭТА-ААС с разделительными методами требует серьезного технического усовершенствования, поэтому ЭТА-ААС в сочетании с ВЭЖХ для вещественного анализа чаще всего используется только в режиме off-line, при котором производится сбор фракций образца на выходе из хроматографической колонки для последующего анализа с помощью ЭТА-ААС [75]. Подобным образом Brinckman [76] реализовал сочетание ВЭЖХ с ЭТА-ААС для исследования металлоорганических соединений с помощью автоматической карусельной пробоотборной системы, которая помещалась в лоток для исследуемых образцов таким образом, чтобы автоматический пипеточный пробоотборник мог отбирать определенный объем (10, 20, 25 или 50 мкл) выходящего из ВЭЖХ колонки потока и вводить его в графитовую печь с выбранным интервалом времени. Далее отобранные фракции анализировали в обычном режиме элементного анализа. Хроматограммы, полученные с помощью ВЭЖХ-ЭТА-ААС, отличаются от хроматограмм, полученных при использовании других детекторов, позволяющих реализовать непрерывный ввод пробы в систему детектирования [77]. По этим причинам этот гибридный метод так и не получил дальнейшего развития для применения в вещественном анализе [78].

Развитие атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой стало большим шагом вперед в области вещественного анализа. Эти методы обладают рядом преимуществ по сравнению с ААС: низкие пределы обнаружения для большинства элементов, возможность одновременного многоэлементного детектирования и линейный динамический диапазон более пяти порядков. В спектрометрах с индуктивно-связанной плазмой как в ИСП-АЭС, так и в ИСП-МС стандартные системы ввода пробы идентичны: проба непрерывно вводится в плазму с помощью пневматического распылителя со скоростями потока, сравнимыми с обычно используемыми в ВЭЖХ (0,1–2,0 мл/мин). Сочетание системы ВЭЖХ с этими детекторами легко достигается с помощью соединения выхода разделительной колонки с распылителем детектора с помощью трубки из инертного материала, чаще всего из полиэфирэфиркетона (PEEK) [41]. Чтобы свести к минимуму уширение пиков, необходимо минимизировать длину (20–50 см) и диаметр соединительного тракта [35]. Однако прямое соединение выхода из колонки ВЭЖХ с пневматическим распылителем спектрометра приводит к низкой эффективности транспорта образца в плазму (обычно только 1–5% аэрозоля аналита достигает горелки). Для повышения эффективности распыления применяют ультразвуковые распылители [79] и распылители прямого ввода образца в плазму [80], однако пневматические распылители, такие как стеклянный концентрический распылитель и распылитель с поперечным потоком, по-прежнему остаются наиболее часто используемыми для ввода раствора пробы в индуктивно-связанную плазму.

При выборе подвижной фазы ВЭЖХ необходимо учитывать тип используемого детектора. Поскольку раствор образца вводится в плазму ИСП-МС и ИСП-АЭС с помощью распылителя, следует избегать подвижных фаз с высоким содержанием солей (общая минерализация > 0,2%), поскольку они могут засорять распылитель [81]. При работе с органическими растворителями, такими как метанол и ацетонитрил, часто используемыми в качестве элюентов ВЭЖХ, следует соблюдать особые меры предосторожности, потому что их попадание в индуктивно-связанную плазму может вызывать ее нестабильность вплоть до полного гашения. Кроме того, образующаяся при горении сажа может осаждаться на частях сэмплер- и скиммер-конусов ИСП-МС спектрометра [81], причем даже небольшое количество органического растворителя может снижать чувствительность детектора. Так, Olesik и Moore [82] показали, что

интенсивность сигналов эмиссии в ИСП-АЭС уменьшалась уже при концентрации органических растворителей $\geq 2\%$ в пробе. Смесь органических растворителей с водой оказывает меньшее влияние на стабильность плазмы, чем чистые органические растворители [82,83]. При использовании градиентного элюирования необходимо учитывать, что такой режим может вызывать изменение условий функционирования источника ионизации в ходе разделения, которые зависят от характера градиента и применяемых растворителей, поскольку изменяется состав подвижной фазы, вводимой в плазму [35]. Несмотря на подобный эффект, полностью исключить использование органических растворителей при сочетании ВЭЖХ с ИСП-АЭС и ИСП-МС невозможно, поскольку они необходимы для достижения эффективного разделения. Поэтому применяются разные подходы, чтобы минимизировать количество растворителя, достигающего плазмы, например, используют распылительные камеры с водяным и термоэлектрическим охлаждением до 5-10 °С или добавляют к потоку газа-носителя небольшие количества кислорода, который реагирует с углеродом органических растворителей с образованием углекислого газа [1,42,78]. Кроме того, проблемы, вызванные органическими растворителями, можно легко преодолеть за счет пост-колоночного разбавления элюата [84,85]. Однако подобный прием приводит и к разбавлению разделенных в ходе хроматографического анализа форм, поэтому не может применяться в случае низких содержаний аналита в растворе. Увеличение мощности плазмы также позволяет предотвратить ее гашение, связанное с присутствием органических растворителей [35].

Идентификация химических форм элемента методом ВЭЖХ-ИСП-МС или ВЭЖХ-ИСП-АЭС в большинстве случаев достигается благодаря использованию индивидуальных соединений (путем сравнения времен удерживания, методом добавок и т.д.). Однако в случае продуктов неорганического синтеза образец представляет собой смесь комплексных соединений неизвестного состава, что значительно усложняет их идентификацию. Масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением стала наиболее информативным методом изучения состава подобных образцов [78]. Разделенные компоненты смеси, выходящие из колонки ВЭЖХ, можно идентифицировать по масс-спектрам фрагментов, формирующихся в источнике ионизации. Молекулярная масса неизвестных соединений может быть определена из масс-спектров, зарегистрированных в ходе ВЭЖХ-разделения, а затем может быть установлен состав компонентов с учетом

наблюдаемой картины фрагментации. ЭСИ-МС – это метод «мягкой» ионизации, при котором высокое напряжение (обычно 3-5 кВ) подается на конец капиллярной трубки, через которую поступает жидкость. Под действием электрического поля в потоке инертного газа (азот) капля раствора распыляется с образованием мелких заряженных капель, которые попадают в масс-анализатор.

При выборе подвижной фазы для разделения необходимо учитывать, что не все компоненты подвижной фазы могут быть совместимы с источником электрораспыления (например, подвижные фазы с высокой минерализацией), что часто является причиной подавления сигнала аналита. Для гибридного метода ВЭЖХ-ЭСИ-МС наиболее предпочтительным вариантом является система ВЭЖХ с обращенной фазой с применением градиентного или изократического режима элюирования [69]. Элюент может содержать органический растворитель (метанол или ацетонитрил), концентрация которого существенно влияет на анализ: слишком высокая концентрация может привести к подавлению сигнала аналита при ионизации электрораспылением, а слишком низкая концентрация – к искажению формы пика и снижению эффективности разделения [86]. При реализации режима ион-парной обращенно-фазовой ВЭЖХ в сочетании с ЭСИ-МС большое внимание уделяется выбору ион-парного реагента. Одной из проблем ИП-ОФ-ВЭЖХ/ЭСИ-МС является образование большого числа кластерных ионов или аддуктов с компонентами подвижной фазы при ионизации, что значительно усложняет процедуру идентификации [35]. Ион-парные реагенты могут подавлять сигналы исследуемых веществ, а также приводить к загрязнению источника ионизации, что препятствует ионизации аналита. Однако исследования показали, что, например, низкие концентрации тетрабутиламмоний (ТВА) бромида (0,05-0,5 мМ) могут успешно применяться для анализа нуклеотидов с помощью ВЭЖХ-ЭСИ-МС без снижения интенсивности сигнала, связанного с загрязнением источника ионизации [87]; использование высоких концентраций (5-10 мМ) тетрабутиламмоний фосфата в качестве ион-парного агента хоть и привело к 5-кратному снижению чувствительности и образованию большого числа аддуктов, содержащих ТВА и аналит, однако позволило разделить и идентифицировать смесь пищевых красителей [88]. Для повышения интенсивности сигнала аналита в качестве ион-парных реагентов можно использовать более летучие третичные амины: так, например, трипропиламин и триэтиламин [89] успешно применяли для разделения нуклеотидов. Интенсивность сигнала аналита также увеличивается при использовании

меньшей концентрации ион-парного реагента в составе элюента, что может быть достигнуто за счет увеличения длины алкильной цепи амина [90].

При сочетании ЭСИ-МС с ВЭЖХ могут использоваться различные типы анализаторов ионов: квадрупольные, времяпролетные масс-спектрометры и приборы ион-циклотронного резонанса, которые предлагают различные возможности и степени точности определения массы соединения [69]. Наиболее широко применяются квадрупольные анализаторы, которые имеют два основных режима регистрации масс: режим сканирование диапазона масс (**SCAN**), при котором в каждой точке хроматограммы регистрируется соответствующий этой точке масс-спектр (т.е. регистрируются все ионы, находящиеся в заданном интервале), и мониторинг выделенных ионов (**SIM**) [91,92]. В режиме SIM параметры квадрупольного анализатора ориентированы на регистрацию ионов определенной массы, т.е. масс-анализатор поочередно регистрирует только выделенные значения m/z . Такой режим применяется для целевого анализа, т.к. значения m/z выбирают для конкретной формы, поэтому SIM демонстрирует высокую селективность для определенных соединений или их фрагментов.

Гибридные методы на основе сочетания высокоэффективной жидкостной хроматографии с элемент- и масс-селективными детекторами успешно применялись при анализе комплексных соединений. Например, ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрией использовали для разделения и характеристики биядерных комплексов железа общей формулы $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{Ph}_2\text{PXEPPh}_{2-p})(\text{Et}_2\text{C}_2(\text{CO})\text{C}_2\text{Et}_2)]$ ($X = \text{CH}_2$ или CH_2CH_2 , $E = \text{P}$ или As) [93] и для определения структуры металлоорганических соединений, таких как хром-карбеновые комплексы [94]. Ион-парная и ионообменная ВЭЖХ в сочетании с ИСП-МС и ИСП-АЭС были применены для разделения комплексов металлов с ЭДТА и пептидами [95]. Mazzucotelli и Rivaго применили ВЭЖХ-ИСП-АЭС для определения следовых количеств металлоорганических соединений в морской экосистеме [96]. Cairns с коллегами [97] использовали систему ВЭЖХ-ИСП-МС для определения металлоорганических соединений в чае, а Neudi – для разделения производных цисплатина в водных и биологических средах [98].

К менее распространенным детекторам, которые применяются для сочетания с ВЭЖХ, можно отнести спектроскопические методы (ИК, ЯМР). В настоящее время ВЭЖХ является одним из самых востребованных методов разделения, в свою очередь, инфракрасная спектроскопия (ИК) широко применяется для идентификации

органических и неорганических соединений, которые в средней инфракрасной области имеют много полос поглощения, характерных для конкретных функциональных групп. Тем не менее сочетание ВЭЖХ и ИК затруднено, поскольку полосы поглощения растворителя подвижной фазы ВЭЖХ настолько интенсивны в среднем ИК-диапазоне, что они часто перекрывают слабый сигнал от компонентов образца. Кроме того, ИК намного менее чувствителен по сравнению с другими детекторами, такими как спектрофотометрический детектор или масс-спектрометр [69].

Сочетание ВЭЖХ и ядерно-магнитного резонанса – один из наиболее поздних гибридных методов, который стал применяться в аналитических лабораториях лишь в конце 90-х. ЯМР не обладает высокой чувствительностью, однако считается лучшим спектроскопическим методом для подтверждения состава органических и неорганических соединений. Для ВЭЖХ-ЯМР чаще всего применяются обращенно-фазовые колонки, в которых используется смесь растворителей при изократическом элюировании. Подвижная фаза может создавать серьезные проблемы для получения корректного ЯМР спектра, поскольку спектрометр не может одновременно обрабатывать интенсивные сигналы элюентов и слабые сигналы аналита. Чтобы преодолеть эту проблему, применяются различные методы подавления сигнала растворителя. Несмотря на то, что метод ВЭЖХ-ЯМР существует уже более двух десятилетий, он не нашел широкого применения в вещественном анализе, в основном из-за его низкой чувствительности и высокой стоимости по сравнению с другими доступными методами [99].

1.2.2. Сочетание капиллярного электрофореза с различными типами детекторов

Сочетание элемент- и масс-селективных детекторов с КЗЭ обеспечивает высокую чувствительность и эффективность разделения, а также является более информативным с точки зрения идентификации исследуемых объектов, чем традиционно используемые спектрофотометрические детекторы.

В отличие от спектрофотометрического детектирования, которое осуществляется в самом капилляре, при состыковке со спектрометром разделительный электролит вместе с пробой должны переноситься из капилляра системы КЗЭ в распылительную систему спектрометра [100]. Для согласования скорости потока, выходящего из капилляра (\leq мкл/мин), со скоростью потока, необходимой для стабильной работы спектрометра

(\approx мл/мин), требуется использование специального интерфейса, который должен соответствовать ряду требований [67]. Во-первых, он должен обеспечивать электрический контакт с разделительным электролитом на выходе из капилляра, т.к. при соединении со спектрометром конец капилляра больше не погружен в раствор электролита. Во-вторых, интерфейс должен адаптировать скорость потока электролита к скорости потока распылителя, что обычно реализуется с помощью дополнительного подпитывающего раствора. В-третьих, интерфейс должен предотвращать ламинарный поток в разделительном капилляре, вызванный распылителем (эффект всасывания), что приводит к уширению пиков и снижению эффективности электрофоретического разделения. Поскольку капилляры системы КЗЭ представляют собой «системы с открытыми трубками», всасывание распылителя может увеличить скорость потока до 2 мкл/мин, что приблизительно в два раза больше объема обычно используемых капилляров (50 см \times 50 мкм) [55]. Наконец, интерфейс не должен снижать эффективность разделения, достигаемую в системе КЗЭ.

Конструкция интерфейса CEI-100, предложенная Schaumlöffel и Prange [101], удовлетворяет всем вышеперечисленным критериям: интерфейс обеспечивает стабильное электрическое соединение, адаптирует скорость потока капилляра к скорости потока распылителя для эффективного переноса аналита к детектору, а распылительная камера малого объема предотвращает уширение сигналов. Этот интерфейс стал одним из наиболее популярных и коммерчески доступных: по оценкам Prange и Pröfrock [102,103] уже к 2005 году более 50% всех примеров применения КЗЭ в сочетании с ИСП-МС было реализовано с помощью этого интерфейса.

Масс-спектрометрия в сочетании с индуктивно-связанной плазмой в качестве детектора для КЗЭ имеет ряд преимуществ: низкие пределы обнаружения, многоэлементное детектирование (а значит, при исследовании смеси форм нескольких элементов зачастую не требуется достижения их полного разделения) [100]; кроме того, существенным преимуществом КЗЭ-ИСП-МС, в особенности перед ВЭЖХ-ИСП-МС, является бóльшая совместимость химического состава разделительного электролита с индуктивно-связанной плазмой ввиду отсутствия органических растворителей или ион-парных реагентов в его составе [104]. С другой стороны, при использовании элемент-селективного детектора ИСП-МС, как при сочетании с ВЭЖХ, так и с КЗЭ возможно лишь детектирование элемента в составе разделяемых компонентов смеси, а не

идентификация ее состава [67,100]. Следовательно, для получения корректной информации о составе аналита следует дополнительно использовать сочетание КЗЭ с ЭСИ-МС [55]. Однако основными ограничениями ЭСИ-МС в качестве детектора для КЗЭ являются низкая чувствительность детектирования в сравнении с ИСП-МС; плохая совместимость с разделительными электролитами, а также образование большого числа аддуктов электролита, что приводит к снижению интенсивности сигнала аналита [55,66,105]. Сочетание КЗЭ с ИСП-АЭС применял Olesik с соавторами [106] для разделения комплексов Sr(II) и Cr(III) и показал, что чувствительность этого гибридного метода на два порядка ниже, чем КЗЭ-ИСП-МС. По этой причине метод ИСП-АЭС не нашел широкого применения в качестве детектора для капиллярного электрофореза [65].

Заключение к разделу 1.2

Применение гибридных методов анализа, сочетающих методы разделения с последующим детектированием индивидуальных форм с помощью элемент- и масс-селективных детекторов являются основным инструментом при решении задач, связанных с идентификацией химических форм элементов в многокомпонентных смесях. Тем не менее зачастую использование только одного гибридного метода может не решить все проблемы идентификации компонентов сложной смеси. Поэтому для получения информации о ее составе необходимо использовать комплексный подход, сочетающий преимущества нескольких гибридных методов [107].

Вопрос об идентификации компонентов смеси, полученной в процессе неорганического синтеза, для каждой системы следует рассматривать как самостоятельную задачу, в которой учитываются особенности исследуемых аналитов, а именно: элементный состав, предполагаемый заряд, структура и т.д. В настоящей работе в качестве объектов исследования рассматриваются полиядерные гидроксокомплексы родия(III) и полиоксометаллаты.

1.3. Полиядерные аква- и гидроксокомплексы родия(III)

Комплексы металлов платиновой группы находят широкое применение в качестве эффективных гетерогенных катализаторов. При этом особый интерес представляют комплексы родия, поскольку аналитическая химия родия, включая ионный обмен, экстракцию, комплексообразование и катализ, является наименее изученной из всех

металлов платиновой группы. Известно, что в зависимости от окружения родий может существовать в виде различных комплексных форм, различающихся реакционной способностью [108]. Fujiwara обнаружил [109], что гидроксокомплексы родия(III) обладают каталитической активностью в реакциях перегруппировки альдоксимов и альдегидов в первичные амиды, что способствовало дальнейшему исследованию их каталитических свойств. Необходимо отметить, что катализаторы на основе гидроксокомплексов родия(III) получали при нагревании хлорида родия(III) в щелочной среде при pH 13,2 в присутствии оксида алюминия. Позднее, Hara [110] успешно продемонстрировал применение катализатора на основе слоистого двойного гидроксида Ni и Zn, интеркалированного гидроксокомплексом родия(III), который также был получен в щелочной среде (NaOH, 10 M) при нагревании гексахлорородиата (III) натрия (50 °C). Однако известно, что замещение хлоридных лигандов в щелочной среде сопровождается поликонденсацией $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, что приводит к образованию смеси полиядерных гидроксокомплексов [111,112]. Кроме того, показано, что каталитическая активность катализатора, содержащего смесь полиядерных комплексов, в три раза выше, чем у катализатора на основе моноядерного гидроксокомплекса родия(III) [113]. В связи с этим важно установить состав смеси полиядерных комплексов родия(III) с мостиковыми гидроксолигандами, образующихся при синтезе в щелочных условиях, что может послужить отправной точкой для оптимизации условий получения наиболее эффективных катализаторов на их основе.

Ограниченная информация о структуре полиядерных гидроксокомплексов родия(III) обусловлена непрерывным процессом полимеризации в щелочной среде с последующим образованием аморфного осадка $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [114], и, как следствие, сложностью выделения индивидуальных полиядерных форм из щелочных растворов. Только моноядерный гидроксокомплекс был получен в виде соли $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ при осаждении нитратом стронция из раствора, содержащего $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, синтезированном при выдерживании щелочного раствора $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ при температуре 20°C в течение 60 мин [115]. Для изучения полиядерных гидроксокомплексов родия ранее применялся подход, основанный на прямом подкислении щелочных растворов для остановки процесса полимеризации [116], в результате которого протонированию подвергаются только терминальные гидроксолиганды, и образуются полиядерные аквакомплексы с мостиковыми гидроксолигандами.

1.3.1. Общая характеристика полиядерных аквагидроксокомплексов родия(III) и методы их исследования

Полиядерные комплексы с мостиковыми гидроксолигандами представляют важный класс комплексных соединений из-за их специфических химических и физических свойств, обусловленных присутствием в составе двух или более металлических центров [117]. Гидролитическая полимеризация моноядерных аквакомплексов, инициируемая депротонированием акваиона, с образованием полимеров характерна для большинства переходных металлов. Так, например, наиболее подробно изучена гидролитическая полимеризация хрома(III), олигомеры которого выделены и охарактеризованы [118–120], а также проведены детальные кинетические исследования процесса полимеризации [121].

Первое упоминание о возможности существования полиядерных комплексов родия(III) с мостиковыми гидроксолигандами отмечалось более 60 лет назад. Forrester и Ayres при потенциометрическом титровании перхлората родия(III) предположили возможность образования биядерного акваиона [122]. Shukla при исследовании превращения $\text{Rh}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в $[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ методом электрофореза на бумаге обнаружил присутствие форм, предположительно многоядерных, заряд которых выше, чем у акваиона $[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ [123,124]. Moszner и Ziolkowski показали, что при пропускании воздуха через раствор биядерного акваиона $\text{Rh}(\text{II})$, $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Rh}-\text{Rh}(\text{OH}_2)_5]^{4+}$, образуются димерные или полимерные катионные формы $\text{Rh}(\text{III})$ с зарядом $> 3+$, согласно данным хроматографического исследования с катионообменной смолой Amberlite IR 120(H) [125]. Однако ни в одном из этих исследований предполагаемые полиядерные формы не были изолированы и полностью охарактеризованы, изучение полиядерных комплексов ограничивалось констатацией факта их существования.

Существенный вклад в исследование гидролитической полимеризации родия(III) внес Cervini, который в своей работе [116] с помощью ионообменной хроматографии подтвердил изменение состава раствора, содержащего мономерный акваион родия(III) при выдерживании раствора в щелочной среде в течение определенного времени, а также выделил фракцию димерной формы аквакомплекса родия(III). Разделение проводили по следующей методике: щелочной раствор перхлората родия(III) ($\text{pH} \approx 13$) выдерживали при комнатной температуре в течение 90 минут, подкисляли до $\text{pH} 1,5-2$ добавлением HClO_4 для превращения концевых гидроксолигандов в аквалиганды, пропускали через колонку ($\text{Ø}2 \times 10$ см) заполненную катионообменной смолой Sephadex SP C25 в H^+ форме.

При заместительном элюировании раствором 0,5 М NaClO₄ (с добавлением 0,02 М HClO₄ для подавления возможной полимеризации) была выделена фракция 1 и идентифицирована как мономерная форма на основании ее скорости элюирования при хроматографическом разделении и при сравнении ее спектра поглощения в УФ и видимой области со спектром раствора [Rh(OH)₂]³⁺ [122]. Определение фракции 2, выделенной при элюировании раствором 1 М NaClO₄, проводили двумя способами: путем сравнения закономерностей элюирования с димерной формой хрома(III) и последующим определением соотношения заряда к атому родия (заряд/Rh).

Первая методика успешно использовалась ранее научной группой под руководством Sykes для характеристики двух димеров иридия(III) [(H₂O)₄Ir(OH)₂Ir(H₂O)₄]⁴⁺ и [(H₂O)₅Ir(OH)Ir(H₂O)₅]⁵⁺ [126]. Так, поведение [Ir(H₂O)₅]³⁺ и двух димеров при совместном элюировании с мономерной и димерными формами Cr(III) предполагает заряд 4+ для первой (в порядке выхода из колонки) димерной формы и заряд 5+ для второй, поскольку мономер элюируется первым, затем Ir₂(μ-OH)₂⁴⁺ совместно с Cr₂(OH)₂⁴⁺, а Ir₂(μ-OH)₂⁵⁺ выходит последним. Аналогично Cervini сравнил поведение фракции 2 при элюировании в смеси с биядерным комплексом [Cr₂(μ-OH)₂(H₂O)₈]⁴⁺: желтая фракция Rh(III) элюировалась вместе с синей фракцией димера Cr(III) при добавлении 1 М NaClO₄, из чего авторы заключили, что заряд фракции 2 равен 4+.

Второй способ идентификации выделенной Cervini фракции 2 включает измерение соотношения заряд/Rh с помощью потенциометрического титрования раствором NaOH. Такой подход впервые был предложен Cadu и Connick [127] для определения соотношения заряд/Ru аквахлорокомплексов рутения, а затем адаптирован Finholt [120] для полимерных комплексов Cr(III). Титрование основано на количественном осаждении гидроксидов родия(III), которое происходит в диапазоне pH 6-10. По данным титрования рассчитывали количество кислоты, присутствующей в растворе, и кислоты, образующейся при депротонировании форм Rh(III) с образованием активных гидроксидов, исходя из чего определили соотношение заряд/Rh, которое составило 2,1±0,1 для фракции 2.

Комбинируя два вышеуказанных подхода, Cervini определил степень полимеризации для фракции 2, которая равна отношению заряда, определенного при совместном элюировании с димером хрома(III), к соотношению заряд/Rh, полученного

по данным титрования. Степень полимеризации составила $1,9 \pm 0,1$, что позволило авторам отнести данную фракцию к димерному комплексу.

Кроме того, Cervini удалось выделить димерный аквагидроксокомплекс $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)_4]\text{X}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в виде солей мезитилен- ($\text{X} = \text{dmtos}$) и толуолсульфоновых кислот ($\text{X} = \text{tos}$). Определение кристаллической структуры методом рентгеноструктурного анализа подтвердило образование биядерного иона, в котором два атома родия соединены двумя гидроксомостиками. Суммарное влияние гидрофобных и гидрофильных свойств сульфонатного противоиона имеет важное значение для кристаллизации. Гидрофильные отрицательно заряженные сульфонатные группы участвуют в сложных взаимодействиях по типу водородных связей и позволяют акваионам и кристаллизационной воде собираться в слои, в то время как взаимодействия между ароматическими фрагментами противоиона создают гидрофобный слой, который разделяет слои акваионов и способствует кристаллизации из раствора.

Исследование димерного комплекса Cervini стимулировало дальнейшее изучение гидролитической полимеризации Rh(III). Применяя аналогичные подходы, научная группа под руководством Spiccia [128] определила заряд $5+$ для тримерного комплекса родия(III) при совместном элюировании с $[\text{Cr}_3(\mu\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$ и соотношение заряд/Rh, равное $1,65 \pm 0,08$; сочетание двух методов позволило рассчитать степень полимеризации, которая составила $2,75 \pm 0,12$, что, как утверждают авторы, указывает на наличие трех атомов родия в олигомере. Спектры поглощения выделенных полимерных форм отличаются от мономера и имеют два максимума: полоса переноса заряда d-d около 400 нм ($\epsilon \approx 100 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) и интенсивная полоса переноса заряда от мостикового OH-лиганда к Rh(III) ($\epsilon \approx 2000 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) в диапазоне 240-250 нм [128,129], характерная для полиядерных комплексов.

В работах [130,131] оценивали возможность селективного связывания полиядерных комплексов родия с помощью сульфонатного производного каликсарена и краун-эфира в кислой среде. Супрамолекулярный подход позволил выделить тримерный и тетрамерный аквагидроксокомплексы родия(III) из водных растворов и охарактеризовать их методом рентгеноструктурного анализа. Метод рентгеноструктурного анализа подтвердил, что трехъядерный акваион Rh(III) имеет треугольную структуру. Структура четырехъядерного катиона $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ аналогична структуре тетрамера хрома(III) [132] и содержит два атома родия, которые

координированы двумя терминальными аква-лигандами и четырьмя мостиковыми гидроксидами, а также два атома родия, координированные четырьмя терминальными молекулами воды и двумя мостиковыми гидроксолигандами (Рисунок 1).

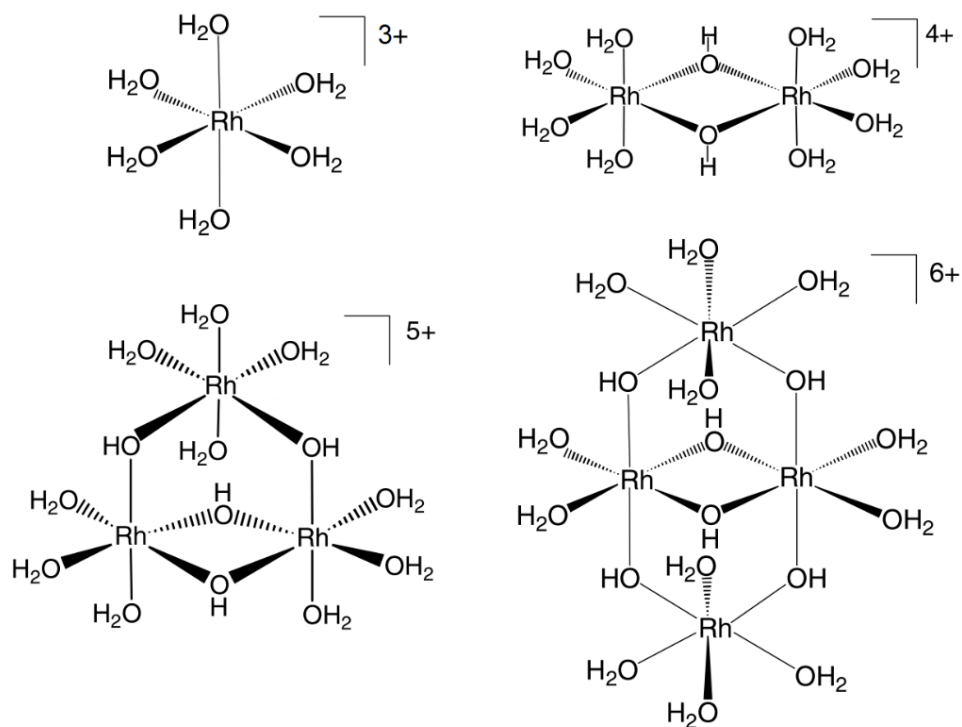


Рисунок 1. Полиядерные аквагидроxoкомплексы Rh(III), структуры которых описаны в работах [116,130–132]

Glaser [133] с соавторами исследовали структуры продуктов полимеризации $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ методом ^{103}Rh , ^{17}O и ^1H ЯМР, результаты которого позволили охарактеризовать димер и тример в растворе. Группа А.В. Беляева [134] детально исследовала акватацию сульфатных комплексов Rh(III) в присутствии $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ с последующим ионообменным разделением перхлоратного раствора родия, по результатам которого было установлено, что в системе присутствуют только катионные формы. Методом ^{103}Rh и ^{17}O ЯМР авторы показали, что выделенные фракции являются полимерными аквагидроxoкомплексами, спектры которых совпадают с полученными ранее Glaser для димера и тримера. Стоит отметить, что эти исследования продемонстрировали пригодность метода ^{103}Rh ЯМР для идентификации комплексов родия в растворе, несмотря на низкую чувствительность метода. Проблемы, встречающиеся в ЯМР спектроскопии для ядер со спином $I = \frac{1}{2}$, обычно связаны с продолжительной релаксацией и низкой чувствительностью из-за малой распространенности изотопа или низкого гиромагнитного отношения. Поскольку родий

имеет один природный изотоп (100%) ^{103}Rh ($I = \frac{1}{2}$), основная проблема возникает из-за отрицательного гиромагнитного отношения, которое в 31,8 меньше, чем у ^1H [135], что делает ^{103}Rh ЯМР сложной задачей из-за трудоемкости процесса регистрации спектров и ограничивает исследования относительно высокими концентрациями растворов ($> 0,5 \text{ M}$) [133,134,136–138]. По этой причине тетрамер и олигомеры с более высокой степенью полимеризации не были охарактеризованы, поскольку растворы, содержащие эти формы, невозможно получить в достаточно высоких концентрациях для проведения исследований методами ^{103}Rh и ^{17}O ЯМР [133].

Используя данные ^{17}O ЯМР, Glaser [133] при исследовании обмена молекул воды во внутренней координационной сфере для димерного комплекса Rh(III) установил факт высокой стабильности мостиковых гидроксолигандов, что впоследствии подтвердил Spiccia [139] при изучении их кинетической стабильности с помощью масс-спектрометрии с изотопной маркировкой ^{18}O . Отсутствие разрыва мостиковой связи согласуется с чрезвычайно медленным расщеплением олигомеров Rh(III) и тем фактом, что получение димерного комплекса Rh(III) с одним мостиковым лигандом, в отличие от аналогичного димерного аквагидроксокомплекса хрома, крайней затруднительно по причине большей кинетической инертности родия. Действительно, превращение $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ в димерную форму с одним гидроксомостиком происходит в течение 6 недель (1 M HClO_4), что примерно на 3 порядка медленнее, чем для соответствующего димера Cr(III) ($t_{1/2} \sim 1$ час) [116]. В случае тримерного комплекса Rh(III) с мостиковыми гидроксолигандами для получения даже небольших количеств продуктов деполимеризации (димера и мономера), общая концентрация родия в которых не превысила 10%, потребовалось нагревание при 80°C в течение длительного времени (> 1 недели) [128].

На основании рассмотрения опубликованных данных можно заключить следующее: наиболее широко используемым подходом для изучения полиядерных комплексов в растворах является хроматографическое разделение с последующими исследованием собранных фракций различными методами, такими как потенциометрия, оптическая спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и ЯМР спектроскопия [117,118]. Определить с высокой точностью степень полимеризации, то есть число атомов металла в полимерной форме, и заряд олигомера возможно при аккуратном проведении эксперимента с применением трудоемких «классических» методов.

Кроме вышеперечисленных методов может также применяться метод криоскопии, при котором по измерению понижения температуры замерзания раствора смеси сильного электролита (HClO_4 , 5,27 н), воды и полиядерной катионной формы можно определить молекулярную массу этого олигомера, и, следовательно, степень его полимеризации. Таким способом Ardon и Linnenberg [140] показали, что раствор, полученный при пропускании воздуха в течение 15 минут через раствор перхлората хрома, содержит полимерную форму с двумя атомами хрома, структура которой может быть как $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{CrOCr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$, так и $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$. Connick [120] методом криоскопии определил степень полимеризации, равную 3, для зеленой полимерной формы хрома(III), выделенной при заместительном элюировании на ионообменной колонке с применением перхлората тория(IV).

Число атомов металла в полиядерном комплексе может быть определено по соотношению заряда к атому металла с помощью ионообменной хроматографии; по скоростям элюирования также можно осуществить приближенную оценку соотношения заряда к химической форме. Таким образом, можно оценить значения x и y для $[\text{M}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_n]$, однако количество гидроксолигандов может оставаться неопределенным, например, $[\text{M}_2(\text{OH})_2]^{n+}$ может соответствовать депротонированному моногидроксо-, дигидроксо- или структуре с мостиковым кислородом: $[\text{M}(\text{OH})\text{M}(\text{OH})]^{n+}$, $[\text{M}(\text{OH})_2\text{M}]^{n+}$ или $[\text{M}-\text{O}-\text{M}]^{n+}$. Классическими методами, которые позволяют различить эти структуры, являются потенциометрическое кислотно-основное титрование и измерение электронных спектров поглощения в зависимости от pH. В совокупности все методы могут предоставить информацию о количестве терминальных аквалигандов и гидроксомостиков, а также о степени полимеризации.

Однако к неоспоримым недостаткам этих методов относятся длительное разделение и выделение фракций, сложности подтверждения их индивидуальности с последующим определением степени полимеризации с использованием трудоемких off-line-методов, а также необходимость использования высоких концентраций МПГ, что заставляет искать новые подходы к анализу таких систем. Поскольку образующиеся в процессе полимеризации олигомерные формы различаются по заряду и размерам, для их исследования представляется целесообразным применение разделительных методов анализа, таких как капиллярный зонный электрофорез и высокоэффективная жидкостная хроматография.

1.3.2. Применение разделительных методов для исследования родия(III) и других металлов платиновой группы

Капиллярный электрофорез является перспективным методом исследования неорганических комплексов, представленных в растворе различными химическими формами [56]. Неоспоримыми преимуществами КЗЭ является высокая эффективность разделения благодаря плоскому профилю потока и большому количеству параметров, которые можно варьировать для оптимизации процесса разделения [141].

Большинство исследований металлов платиновой группы в растворах методом КЗЭ сфокусированы на их разделении друг от друга [142]. Традиционным способом перевода в раствор МПГ является гидрохлорирование или растворение в царской водке, поэтому их определение, как правило, проводят в виде хлорокомплексов. Zhang и Hu [143] первыми показали возможность применения капиллярного зонного электрофореза для определения Pd(II) в присутствии хлоридных комплексов Rh(III), Ru(III), Os(III) и Ir(III). В качестве разделительного электролита использовалась смесь соляной кислоты и хлорида калия с добавкой поверхностно-активного вещества – 0,2 мМ цетилтриметиламмония бромида для модификации стенок капилляра. В таком случае электроосмотический поток меняет свое направление, отрицательно заряженные хлорокомплексы движутся в направлении ЭОП, тем самым сокращая время анализа. Авторам удалось достичь низких пределов обнаружения (менее 20 ppb) с использованием прямого спектрофотометрического детектирования.

Pirogov и Havel [144] при исследовании хлорокомплексов МПГ с использованием аналогичного электролита (KCl, 60 мМ) опровергли допустимость применения бромидов катионных ПАВ в качестве добавки к разделительному электролиту для анализа Pd(II) из-за образования малорастворимого бромидного комплекса палладия $[Pd(H_2O)_2Br_2]$, поэтому дальнейшие эксперименты проводились в кислой среде без использования модификаторов электроосмотического потока. Авторы показали, что высокая электрофоретическая подвижность хлорокомплексов МПГ, обусловленная высоким значением соотношения заряда комплексов к радиусу, в совокупности с практически полностью остановленным ЭОП при низких значениях pH используемых электролитов ($pH \leq 3,0$) обеспечивает приемлемое время анализа заряженных комплексов МПГ без модификации капилляра, что впоследствии подтвердили Thornton и Fritz при разделении хлорокомплексов МПГ при pH 2,0-2,4 [145].

Вышеупомянутые исследования сосредоточены на разделении МПГ друг от друга в виде анионных комплексов. Электрофоретическое разделение комплексных форм одного металла, упоминается в литературе значительно реже, несмотря на то, что в зависимости от кислотности среды, температуры, времени выдерживания раствора, концентрации галогенид-иона или металла в растворе могут существовать несколько различных форм – продуктов аквагидратации/анагидратации и протонирования/депротонирования [146]. Так, например, при совместном определении платины и палладия [144,147] для хлорокомплекса Pt(IV) были зарегистрированы 2 пика: основной – $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и второй, менее интенсивный пик, время выхода которого вдвое больше, чем у первого. Авторы предположили, что он может соответствовать продукту гидролиза, в котором один из хлоридных лигандов заменен на воду или гидроксильный ион. Аналогичное поведение наблюдалось для Ir(III) и Os(IV) [145]: на электрофореграммах комплексов обоих металлов присутствуют по два пика, причем, первый пик относится к гексахлориду, второй пик авторы приписывают $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и $[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$, соответственно. Тем не менее, точной идентификации выполнено не было, исследования ограничивались констатацией присутствия нескольких пиков на электрофореграммах, а компоненты равновесной смеси не были исследованы.

Havel с соавторами [148] одними из первых использовали термин «*speciation*» для исследования МПГ методом капиллярного электрофореза. Подробное исследование химических форм иридия(IV), образующихся при аквагидратации и гидролизе гексахлорокомплекса $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ выявило гораздо более сложную равновесную систему форм иридия(IV) в растворах соляной кислоты, чем предполагалось ранее в работе [145]. Так, на электрофореграммах, полученных с использованием смеси соляной кислоты и хлорида калия в качестве разделительного электролита при отрицательной полярности, обнаружено более 7 пиков, которые авторы соотнесли в соответствии с их электрофоретической подвижностью с $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$ и $[\text{Ir}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{2-}$, а также с двумя формами Ir(III), образующегося при восстановлении Ir(IV). Кроме того, авторы наблюдали появление уширенного пика, образование которого не зависит от метода приготовления раствора, и который присутствует на электрофореграмме всегда при растворении твердой соли Ir(IV) в 1 М HCl. Его и другие неидентифицированные пики авторы объясняют образованием димеров, связанных мостиковыми OH-лигандами, полученных при полимеризации аквагидратированных форм в растворе. Интересно отметить,

что это первое упоминание обнаружения димерных форм МПГ с мостиковыми гидроксолигандами методом капиллярного зонного электрофореза, однако это предположение основывается лишь на возможности существования этих форм в растворе в соответствии с литературными данными [117], а идентификация форм с использованием спектрофотометрического детектора оказалась затруднительной из-за их близких УФ-спектров.

КЗЭ впервые использовался этой же исследовательской группой для определения химических форм родия(III), образующихся при акватации его хлорокомплекса в растворе соляной кислоты [149] при pH 2-3. На полученных электрофореграммах обнаружено не менее 5 пиков, причем первый пик авторы относят к моногидратированной форме $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, предполагая отсутствие исходного пика $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ на электрофореграмме ввиду его быстрой акватации ($t_{1/2} = 4$ мин при 4 М Cl^- [150]), а наиболее интенсивный пик – $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. После завершения процесса разделения при промывке капилляра с помощью фонового электролита воспроизводимо выходил пик, который может относиться к нейтральной или положительно заряженной форме, скорость миграции которых в выбранных условиях разделения (отрицательная полярность, pH 2-3) не позволяет достичь детектора при практически остановленном электроосмотическом потоке. Предположение об образовании либо $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, либо $[\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ авторы подтверждают спектрофотометрическими измерениями, которые показывают, что комплекс с меньшим количеством хлоридных лигандов присутствует в исследуемой смеси. Неидентифицированные пики авторы приписывают возможному образованию олигомерных форм родия(III) с хлоро- и/или оксо-мостиковыми лигандами. Времяпролетная масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией подтвердила присутствие в растворе форм родия(III), которые авторы соотнесли с наблюдаемыми сигналами на электрофореграмме, кроме того были обнаружены дополнительные пики, в том числе димер $[\text{Cl}_2\text{RhO}(\text{OH})\text{RhCl}_2]^-$. Тем не менее, соотнесение пиков на электрофореграмме выполнено на основании теоретических предположений, к сожалению, авторы не использовали гибридный метод на основе сочетания КЗЭ и масс-спектрометрии для полной идентификации. Кроме того, авторы отмечают, что возможное изменение состава раствора при переводе аналита в газовую фазу может затруднять определение точного состава исследуемого образца.

Большой вклад в исследование химических форм родия(III) в растворах различных кислот методом КЗЭ внесла Алексенко С.С. с соавторами [151–153]. При изучении раствора Rh(III) в 0,1 М HCl с использованием смеси соляной кислоты и хлорида калия (10 мМ, рН 4) в качестве разделительного электролита, на электрофореграммах, полученных при положительной полярности, были обнаружены 2 сигнала, которые авторы отнесли к $[\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ в соответствии с их спектрами поглощения, зарегистрированными в ходе электрофоретического разделения. При отрицательной полярности детектируются два пика, не разделенных до базовой линии: $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ и возможный продукт его гидролиза $[\text{RhCl}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Авторы также показали, что изменение концентрации разделительного электролита от 10 до 70 мМ не оказывает существенного влияния на подвижность и форму пиков заряженных форм родия(III).

На примере модельных растворов родия(III), полученных термообработкой раствора $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 0,1 М HCl концентрированными хлорной или азотной кислотами с последующим разбавлением, авторы исследовали состояние родия(III) в растворах этих кислот. На электрофореграмме модельного раствора Rh(III) в 0,001 М хлорной кислоте присутствуют 2 пика, соответствующих положительно заряженным формам. Поскольку хлорная кислота не обладает комплексообразующими свойствами, авторы полагают, что катионные формы соответствуют акваиону $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. Действительно, ввиду отсутствия в ЭСП первой формы максимумов поглощения в диапазоне 220–260 нм, характерных для известных комплексов с хлоро- или мостиковыми гидроксолигандами, а также учитывая факт существования гексааквакомплекса Rh(III), подтвержденный литературными данными (см. пункт 1.3.1), пик с большей скоростью миграции может соответствовать форме $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Стоит отметить, что в качестве разделительного электролита использовался фосфатный буфер с рН 2,5. Однако в статье не приводятся данных об исследовании возможного комплексообразования гексааквакомплекса Rh(III) с фосфорной кислотой, которое в более поздних работах изучалось методом ЯМР группой Беляева А.В. [154,155]. Они показали, что возможно образование моноядерных комплексов состава $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{H}_2\text{PO}_4)_n]^{3-n}$, где доминирующей формой является $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{H}_2\text{PO}_4]^{2+}$.

Аналогичное электрофоретическое исследование солянокислого раствора Rh(III), полученного при обработке азотной кислотой показало присутствие катионной и

нейтральной формы Rh(III), идентификация которых оказалась затруднительной. Авторы объясняют появление этих форм возможным замещением аква- или хлоридных лигандов в координационной сфере родия(III) на нитратные. На электрофореграммах также было зарегистрировано несколько минорных пиков, идентификация которых не проводилась.

Необходимо отметить, что Алексенко С.С. исследовала формы родия(III) в образцах с концентрацией металла в среднем 5 мМ [151], Havel использовал еще более низкую концентрацию 0,35 мМ [149], что на 2-3 порядка меньше, чем концентрация, необходимая для традиционных методов исследования, включая ЯМР спектроскопию.

Определение химических форм металлов платиновой группы с помощью спектрофотометрических методов значительно упрощается при предварительном разделении компонентов раствора с помощью капиллярного зонного электрофореза. Однако времязатратные процессы, связанные с выбором оптимальных условий разделения, а также сложности однозначной идентификации пиков требуют дальнейшего развития подхода исследования МПГ с применением разделительных методов.

Высокоэффективная жидкостная хроматография является хорошей альтернативой для преодоления сложностей выделения фракций и трудностей количественного определения, с которыми сталкиваются другие методы. Хроматографическое разделение металлов платиновой группы в значительной степени сосредоточено на разделении анионных комплексов разных элементов, а не на определении химических форм одного из них [20]. Однако ВЭЖХ также может использоваться для изучения сложных равновесий МПГ в растворах, для идентификации комплексов в биологических объектах и противораковых препаратах, для определения химических форм элементов в разных степенях окисления, и т.д. [142].

В настоящее время широко распространенным методом исследования заряженных комплексов МПГ является ОФ-ВЭЖХ с химически модифицированными сорбентами в присутствии ион-парных реагентов. Sommer и Doležal [156] успешно применили ИП-ОФ-ВЭЖХ для разделения бромидных комплексов Rh(III), Ir(III), Ru(III), Pd(II), Os(IV) и Au(III) с использованием тетраметиламмоний бромида, тетрабутиламмоний гидроксида (**ТВАОН**) и цетилтриметиламмоний бромида в качестве ион-парных реагентов в изократическом режиме элюирования и ацетонитрилом или метанолом в качестве полярного растворителя. Haddad [157] разделил цианидные комплексы Pt(II) и Pd(II) в присутствие других металлов с помощью ИП-ОФ-ВЭЖХ с использованием ТВАОН и

показал, что разделение комплексов металлов зависит от их стабильности и заряда, но на удерживание также оказывает влияние концентрация ион-парного реагента, рН и ионная сила подвижной фазы.

Положительно заряженные комплексы металлов платиновой группы методом ВЭЖХ изучены в меньшей степени. Так, например, для разделения цисплатина, катионных продуктов его гидролиза и комплексов Pt(II) с метионином и другими аминокислотами использовали ИП-ОФ-ВЭЖХ с ион-парными реагентами, содержащими сульфонатные функциональные группы [158,159]. Равновесие между мономерными и димерными изомерами амминаква- и амминаквагидроксикомплексов иридия(IV) исследовал Springborg с соавторами [49]. Авторам удалось идентифицировать четыре из восьми аналитических сигналов по данным ВЭЖХ-УФ, тогда как оставшиеся формы авторы соотносят с мономерами в соответствии со скоростями их элюирования. Тем не менее, подобный способ отнесения пиков следует рассматривать с осторожностью, поскольку их однозначная идентификация не может быть достигнута с помощью ВЭЖХ только со спектрофотометрической идентификацией.

Обобщая вышесказанное, следует отметить, что большинство исследований МПГ с применением разделительных методов сосредоточено на разделении комплексов металлов разных элементов, а не на определении химических форм конкретного элемента. На примере подробно изученных в литературе равновесных систем аквахлорокомплексов, показано, что комплексы МПГ стабильны в кислых растворах, поэтому для электрофоретического разделения можно использовать электролиты при низких значениях рН, когда диссоциация силанольных групп кварцевого капилляра подавляется, а электроосмотический поток сводится к минимуму; хроматографическое разделение МПГ реализуется в режиме ИП-ОФ-ВЭЖХ с применением ион-парных реагентов катионной и анионной природы.

Поскольку родий(III) является одним из наиболее кинетически инертных МПГ, его комплексы стабильны в течение длительного времени, достаточного для проведения анализа методом КЗЭ (< 10 мин) или ВЭЖХ [151]. Однако применение капиллярного электрофореза продемонстрировано главным образом на примере его хлорокомплексов и лишь в одной статье упоминается возможное детектирование в растворе его полимерных форм с мостиковыми хлоро- или гидроксилигандами [149].

1.3.3. Применение гибридных методов для исследования неорганических комплексных соединений

Традиционно применяемые спектрофотометрические детекторы проточного типа существенно ограничивают аналитические возможности разделительных методов, в то время как сочетание КЗЭ и ВЭЖХ с элемент- и масс-селективными детекторами является наиболее перспективным для идентификации компонентов сложных смесей комплексных соединений, в том числе полиядерных форм Rh(III) [160–162].

Атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой широко используются для детектирования в режиме онлайн форм МПГ, разделенных с помощью КЗЭ и ВЭЖХ. Так, например, гибридные методы использовали для исследования форм платины в объектах окружающей среды: для определения хлорокомплексов $[PtCl_4]^{2-}$ и $[PtCl_6]^{2-}$ в пробах дорожной пыли [163,164] и почвы [165], подвергаемых воздействию Pt-содержащих автомобильных катализаторов. Исследования МПГ также включают определение противоопухолевых соединений платины, таких как цисплатин, карбоплатин и оксалиплатин с использованием ВЭЖХ-ИСП-МС [166], а также рутения методом КЗЭ-ИСП-МС [167,168]. Несмотря на преимущества разделительных методов в сочетании с ИСП-МС для разделения исходного лекарственного препарата и его метаболитов, авторы отмечают [168] необходимость использования масс-селективных детекторов для изучения механизма трансформации препаратов, поскольку индуктивно связанная плазма не дает возможности получить детальную информацию о составе при отсутствии индивидуальных соединений, превращая электрофореграммы в простые «элементограммы».

Отдельного внимания заслуживает работа Tu [169], посвященная исследованию промежуточных продуктов синтеза катализатора, содержащего родий(II), гибридными методами ВЭЖХ-ИСП-МС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС. Были разделены и идентифицированы 12 химических форм Rh(II) с органическими лигандами, включая изомеры, ди-, три- и тетразамещенные комплексы, которые ранее не удавалось обнаружить традиционными методами исследования. Несмотря на приоритет электроспрей ионизации при определении состава неизвестных компонентов, авторы отмечают уникальные преимущества использования ИСП-МС для исследования химических форм родия. Так, сравнение ВЭЖХ-ИСП-МС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС хроматограмм показало, что для ВЭЖХ-ИСП-МС характерна бóльшая чувствительность и эффективность разделения, тогда как в

случае ионизации электрораспылением на хроматограмме полного ионного тока пики не разделены до базовой линии. Кроме того, использование ИСП-МС позволило определить содержание отдельных форм, а также концентрацию родия в каждой из них, в то время как количественный анализ с помощью ВЭЖХ-ЭСИ-МС оказался затруднителен ввиду возможного подавления или усиления сигнала аналита из-за матричного эффекта; авторы не исключают эффект памяти и формирование новых форм в процессе электроспрей ионизации, которые также влияют на интенсивность сигнала.

Gerber и Koch с коллегами применяли ВЭЖХ в сочетании с элемент- и масс-селективными детекторами для разделения и количественного определения хлоридно-бромидных комплексов платины [21,23,170] после предварительной идентификации по данным ^{195}Pt ЯМР, а также для исследования форм родия $[\text{RhCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$, образующихся в процессе их аквафикации [22]. В присутствии двух различных галогенидов X и Y образуются смешанные галогенидные комплексы общей формулы $[\text{MX}_{6-n}\text{Y}_n]^{2-}$ ($n = 0-6$), которые могут претерпевать дальнейшие изменения, что приводит к появлению множества сложных форм в растворе. Первые исследования анионных форм $[\text{PtCl}_{6-n}\text{Br}_n]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_{4-n}\text{Br}_n]^{2-}$ проводили с помощью метода ИП-ОФ-ВЭЖХ-ИСП-МС в изократическом режиме элюирования [21]. Для этого в качестве ион-парного реагента использовали тетрабутиламмоний хлорид (9,0 мМ); стабильное горение плазмы было достигнуто при концентрации ацетонитрила 43% в составе подвижной фазы. Использование гибридного метода ВЭЖХ-ИСП-МС позволило измерить концентрацию всех форм платины, что в сочетании данными спектрофотометрического детектора, в свою очередь, позволило оценить коэффициент молярной экстинкции и максимумы поглощения для 10 форм хлоридно-бромидных комплексов платины. Однако однозначное отнесение хроматографических пиков к конкретным формам оказалось затруднительным, поскольку невозможно синтезировать индивидуальные формы $[\text{PtCl}_{6-n}\text{Br}_n]^{2-}$ для идентификации по временам удерживания.

В связи с этим авторы использовали ВЭЖХ-ИСП-АЭС [23] для прямого определения мольного соотношения лиганда к металлу (L : M) для точной идентификации всех химических форм хлоридно-бромидных комплексов платины в растворе при одновременном детектировании спектральных линий Pt (177,708 нм), Cl (134,724 нм) и Br (148,845 нм), что привело к однозначному определению всех компонентов сложной смеси. Использование ИСП-АЭС для определения галогенов ограничено из-за

относительно низкой чувствительности их линий в ультрафиолетовом и видимом диапазоне длин волн. Наиболее интенсивные спектральные линии для этих элементов находятся в спектральном диапазоне вакуумного ультрафиолета 125-180 нм. В отличие от современных широко распространенных ИСП-АЭС спектрометров, использующих эшелле-оптику, диапазон которых ограничен минимальным значением 170 нм, для своих исследований авторы использовали спектрометр Spectro ARCOS с оптической схемой Пашена-Рунге с применением линейных CCD детекторов, что обеспечивает доступ даже к дальней УФ-области (от 130 нм). Стоит отметить, что в качестве ион-парного реагента авторы использовали тетрабутиламмоний нитрат, а не хлорид, как в предыдущем исследовании, однако эта замена ПАВ не повлияла на эффективность разделения. Несмотря на преимущества данного подхода для однозначной идентификации всех форм, авторы отмечают, что из-за низкой чувствительности определения галогенов требуются высокие концентрации аналита, что может привести к перегрузке колонки ВЭЖХ.

Для снижения пределов обнаружения, а также для идентификации моноакватированных анионов $[\text{PtCl}_{5-n}\text{Br}_n(\text{H}_2\text{O})]^-$, концентрация которых в исследуемой смеси в 10 раз меньше, чем их неакватированных форм $[\text{PtCl}_{6-n}\text{Br}_n]^{2-}$ Gerber и Koch использовали сочетание ультра-ВЭЖХ с ЭСИ-МС высокого разрешения [170]. Использование трибутиламина в качестве ион-парного реагента в составе подвижной фазы ВЭЖХ обеспечивает низкий фон для оптимального ЭСИ-МС детектирования и идентификации форм на основании характеристической картины фрагментации.

Вещественный анализ соединений родия в литературе описан в значительно меньшей степени, так, например, только в одной работе представлено сочетание ВЭЖХ с ИСП-МС для исследования химических форм аквахлорокомплексов родия(III) $[\text{RhCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ [22]. Для разделения анионных комплексов Rh(III) авторы использовали обращенно-фазовую хроматографию с тетрабутиламмоний хлоридом (0,01 М) в качестве ион-парного реагента; сравнение кинетических исследований скорости обмена лигандов аквахлоридокомплексов Rh(III), полученных с помощью оптической спектроскопии и ВЭЖХ-ИСП-МС, позволило идентифицировать формы Rh(III) в смеси. В выбранных условиях катионные формы аквахлорокомплексов не удерживались на колонке и выходили одним интенсивным пиком с мертвым объемом.

Как уже отмечалось ранее, поведение Cr(III) в растворе аналогично Rh(III), который также подвергается полимеризации с образованием полиядерных комплексов с

мостиковыми лигандами [116]. Преимущества гибридного метода КЗЭ-ИСП-МС для исследования полимерных форм показаны на примере продуктов гидролитической полимеризации Cr(III) [171]. В результате исследования группе Stewart удалось разделить и детектировать мономерный и полимерные аквагидроксикомплексы Cr(III) с мостиковыми гидроксолигандами. Электрофоретическое разделение проводили при положительной полярности (+30 кВ), в качестве разделительного электролита использовали хлорид лантана. Авторы исследовали зависимость состава раствора, содержащего Cr(III), от времени выдерживания раствора и pH среды. Так, на электрофореграмме свежеприготовленного раствора Cr(III) присутствуют 2 пика, причем наиболее интенсивный пик авторы приписывают мономерному комплексу $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, поскольку его содержание в начальный момент времени в смеси доминирует. С течением времени интенсивность этого пика уменьшается, а второго пика, появление которого объясняется полимеризацией с образованием димера, растет; по прошествии 30 дней на электрофореграмме присутствуют уже 3 пика. При добавлении щелочи в свежеприготовленный раствор Cr(III) количество детектируемых пиков на электрофореграммах увеличивается, что объясняется ускорением процесса полимеризации при более высоких значениях pH.

Важно отметить, что наблюдалось существенное изменение времени миграции пиков соответствующих мономеру и димеру Cr(III) в зависимости от pH раствора пробы и разделительного электролита. Авторы провели детальное исследование электрофоретической подвижности олигомеров хрома при сравнении их с «ионами-маркерами»: Ce^{3+} , Y^{3+} и Co^{2+} (катионы указаны в порядке их выхода). В зависимости от pH мономер Cr(III) (pK_a 4,29 [119]) может существовать в протонированной и депротонированной форме. При pH 2,85 мономер Cr(III) присутствует в основном в форме гексааквакомплекса с номинальным зарядом 3^+ , на электрофореграмме он выходит раньше катиона Co^{2+} ; в то время как пик димера практически совпадает с Ce^{3+} . При увеличении pH до 4,0 скорость миграции форм хрома уменьшается: мономер выходит после Co^{2+} , поскольку равновесное распределение мономера сдвигается от аква-иона Cr(III) к его депротонированной форме $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, таким образом снижая общую подвижность мономера, что и приводит к увеличению времени миграции по сравнению с ионом Co^{2+} . Для димера, который мигрирует практически одновременно с

Co^{2+} , происходит аналогичный сдвиг в равновесном распределении форм в сторону увеличения концентрации депротонированной формы $[\text{Cr}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$.

Таким образом авторы утверждают, что: 1) протонированная и депротонированная формы выходят в виде одного пика; 2) в электрофоретическую подвижность мономерной или олигомерной формы хрома(III) вносят вклад соответствующая протонированная и депротонированная формы ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ для мономера, $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ и $[\text{Cr}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ для димера), поэтому скорость миграции пика меняется в зависимости от pH разделительного электролита. Эти выводы, однако, отчасти противоречат интерпретации электрофореграммы комплексов Rh(III) в работе [151], согласно которой две детектируемые катионные формы соответствуют протонированной и депротонированной мономерной форме родия(III).

Полимерные формы хрома(III) также исследовали методом ВЭЖХ-ИСП-МС в объектах окружающей среды при выщелачивании хрома из древесины, обработанной консервантом – хромированным арсенатом меди [172]. Разделение проводили с использованием смеси этилендиаминтетрауксусной кислоты и ТВАОН в качестве элюента для превращения катионных аквагидроксикомплексов хрома(III) в анионную форму $[\text{Cr}(\text{III})\text{-ЭДТА}]^-$. Однако авторы отмечают, что элемент-селективный детектор предоставляет лишь ограниченную информацию о химических формах хрома(III), поэтому для достоверной идентификации в своем исследовании они провели прямой анализ с помощью ЭСИ-МС.

Заключение к разделу 1.3

Идентификация химических форм представляет особый интерес для платиновых металлов, химические соединения которых отличаются большим многообразием за счет склонности к комплексообразованию и гидролизу в растворах, возможности существования в нескольких степенях окисления и к кинетической инертности. Особенностью химии родия является склонность к образованию полиядерных форм, различающихся реакционной способностью. Традиционные методы исследования таких соединений имеют ряд недостатков: необходимость использования высоких концентраций родия, длительное время анализа, сложность выделения индивидуальных форм.

Разделительные и гибридные методы исследования позволяют одновременно проводить разделение сложных смесей и корректную идентификацию всех компонентов. Однако в литературе отсутствуют работы, посвященные изучению полиядерных комплексов родия(III) с мостиковыми гидроксолигандами в растворах с помощью разделительных методов в сочетании с элемент- и масс-селективными детекторами. Тем не менее, в ряде работ, продемонстрировано успешное применение разделительных методов для исследования анионных комплексов различных МПГ и олигомеров хрома(III), поэтому развитие подхода, основанного на применении КЗЭ и ВЭЖХ в сочетании с различными типами детекторов, представляется весьма перспективным для разделения и идентификации полиядерных гидроксокомплексов родия(III).

1.4. Полиоксометаллаты

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют широкий класс неорганических полиядерных оксокомплексов переходных металлов (W, Mo, V, Nb, Ta), примечательных своим структурным многообразием и уникальными физико-химическими свойствами, что делает их перспективными в связи с потенциальным применением в областях медицины, катализа и материаловедения [173–175]. Первые исследования полиоксометаллатов относятся к началу XIX века: принято считать, что первое соединение этого класса (аммониевая соль $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) было открыто Berzelius еще в 1826 году [176].

В растворах ПОМ образуют многокомпонентные смеси отрицательно заряженных комплексов различной нуклеарности, состав которых зависит от концентрации, pH среды, времени выдерживания раствора и других факторов [177]. Для идентификации компонентов ПОМ в таких сложных полианионных системах требуется множество экспериментальных методов, необходимых для тщательной интерпретации результатов исследования.

1.4.1. Общая характеристика полиоксометаллатов

Со структурной точки зрения полиоксометаллаты можно рассматривать как полиядерные анионные комплексы, образованные атомами переходных металлов, связанных мостиковыми атомами кислорода. Комплексы, состоящие из структурных блоков одного металла, например, $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$, являются изополианионами. Отличительным

свойством полиоксометаллатов является возможность выступать в качестве полидентатного лиганда и координировать гетероатомы с образованием комплексов различного состава и строения [174].

Структуры ПОМ различаются своим разнообразием в зависимости от электронной конфигурации атома металла и гетероатома, а также условий синтеза. Гетерополианион самого простого строения – структура Андерсона-Эванса – состоит из шести связанных ребрами октаэдров $[MO_6]$, образующих полость, содержащую центральный гетероатом (Рисунок 2А).

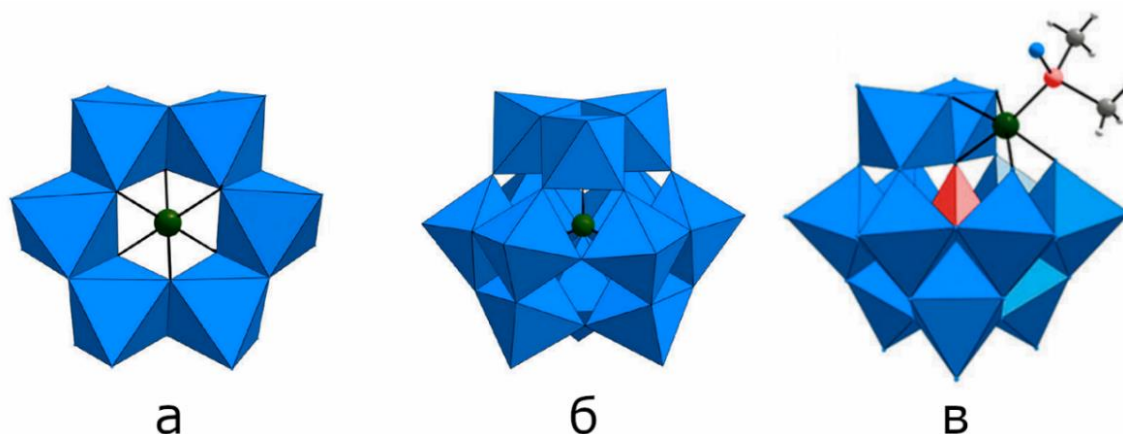


Рисунок 2. Типы структур полиоксометаллатов: А – структура Андерсона-Эванса $[XM_6O_{24}]^{n-}$, Б – структура Кеггина $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, В – монозамещенная структура Кеггина $SiW_{11}O_{39}Ru(dmsol)_5^{5-}$ [178].

Наиболее распространенным структурным типом ПОМ является анион типа Кеггина, состоящий из двенадцати октаэдров $[MO_6]$, которые связаны ребрами в четыре триплетные группы $[M_3O_{13}]$, вершинами связанные между собой и формирующие центральную тетраэдрическую полость, занятую гетероатомом (Рисунок 2Б). Удаление одного или нескольких октаэдрических фрагментов приводит к образованию лакунарных структур. Лакунарные ПОМ склонны реагировать с любыми потенциальными аддендами, заполняя свободные в структуре места [179], например, с образованием монозамещенных структур Кеггина (Рисунок 2В), у которых гетероатом имеет одно координационное место [178]. Другим классическим примером является замена в структуре Кеггина одного или нескольких атомов переходного металла на другой, например, атома молибдена в фосфомолибдате $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ на атом ванадия с образованием многокомпонентной смеси $[PMo_{12-x}V_xO_{40}]^{-3-x}$, $x=1-3$ [174,180,181].

Традиционно используемым методом характеристики полиоксометаллатов является рентгеноструктурный анализ монокристаллов их солей, причем, по результатам, полученных для твердых соединений, исследователи формируют представление о

химическом составе смеси продуктов синтеза в растворе [182]. Однако в растворе ПОМ относительно лабильны, склонны к структурным превращениям и могут образовывать различные химические формы, которые находятся в равновесии друг с другом. Состав таких многокомпонентных систем зависит от условий среды: рН, концентрации металла и гетероатома, времени выдерживания раствора, типа противоиона и т.д. [182,183]. Возрастающее число примеров потенциального применения растворов ПОМ в различных областях катализа [175], биологии и медицины [184–186], влечет за собой необходимость исследования химического состава растворов ПОМ и анализа фундаментальной взаимосвязи между структурным поведением ПОМ в твердом соединении и в растворе [182].

1.4.2. Методы исследования полиоксометаллатов в растворе

Потенциометрическое титрование – один из первых методов исследования состава полиоксометаллатов [173]. Этот метод основан на измерении концентрации ионов водорода в растворах полианионов в зависимости от добавленной кислоты или основания и общей концентрации ионов металла [187]. Значения констант образования и стехиометрические коэффициенты определяют по данным титрования, которые требуют сложных итерационных расчетов для каждой формы в присутствии других равновесных форм. На данный момент потенциометрия практически не используется в связи с наличием других, более современных методов, позволяющих получить точное представление о процессах в растворе.

Электронная спектроскопия практически не дает информации о структуре, однако является одним из наиболее простых способов оценки стабильности ПОМ в растворе [188]. Например, при рН 1 для ПОМ структуры Кеггина $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ на спектре поглощения присутствуют два максимума на 200 и 263 нм, отвечающие полосе переноса заряда от терминального иона кислорода к иону вольфрама и полосе переноса заряда от мостикового кислорода к иону вольфрама, соответственно [189]. При рН 3,5 максимум полосы поглощения при 263 нм сдвигается до 252,5 нм, соответствующий монолакунарной форме $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$, что указывает на разложение исходной формы $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ при увеличении рН среды. Стоит отметить, что спектры поглощения полиоксометаллатов схожей структуры и строения, например, $[PMo_{12-x}V_xO_{40}]^{-3-x}$, $x=1-3$, практически идентичны [180], что делает идентификацию анионов ПОМ только по данным спектрофотометрического детектирования практически невозможной.

Инфракрасная и рамановская спектроскопия могут использоваться для подтверждения идентичности структуры ПОМ в растворе и в твердой фазе в соответствии со сходством положения спектральных полос, их формы и относительной интенсивности. Характерная область спектра: $1000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ – область валентных колебаний металл – кислород. Рамановская спектроскопия чаще используется для исследования ПОМ в водных растворах [190,191], а ИК-спектроскопия – для исследований как в водных, так и в неводных растворителях [192].

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса уже с 70-х годов прошлого века является широко используемым методом исследования структуры и динамики превращений ПОМ в растворах, содержащих ЯМР-активные ядра, например, ^{31}P , ^{51}V , ^{17}O , ^1H , ^{29}Si , ^{95}Mo , ^{183}W , ^{93}Nb и др. [193,194]. Для надежной идентификации химических форм ПОМ в растворе методом ЯМР можно использовать все ЯМР-активные ядра в составе ПОМ. Однако использование ЯМР для исследования полиоксометаллатов осложняется их склонностью к протонированию, гидролизу и непредсказуемой трансформации в растворах, что затрудняет интерпретацию регистрируемых спектров. Тем не менее, данный метод остается одним из наиболее универсальных при идентификации многих неорганических соединений.

Масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением требует значительно меньших объемов образца и менее тщательных процедур очистки, чем ЯМР [195], и в последние десятилетия стала одним из наиболее применяемых методов исследования ПОМ в растворах [196,197]. ЭСИ-МС широко используется для исследования многих типов полиоксометаллатов, включая ванадаты, ниобаты, танталаты, хроматы, молибдаты, вольфраматы и ренаты [198–204]. Кроме того, возможность применения ЭСИ-МС для исследования сложных смесей ПОМ была продемонстрирована на примере каталитических исследований при наблюдении трансформации субстрата и образовании реакционных интермедиатов [205]. Однако для многокомпонентных растворов комплексных соединений переходных металлов ионизация электрораспылением может приводить к сложным спектрам с большим числом сигналов, которые обусловлены разнообразием химических форм в растворе. Кроме того, возможны различные реакции в газовой фазе, а именно, протонирование, десольватация и фрагментация, из-за чего детектируемые химические формы в масс-спектрах могут отличаться от форм в растворе [201,206,207]. Например, Ни с соавторами [206] методами ЯМР и спектроскопии

комбинационного рассеяния показали, что продукт поликонденсации, анион $[W_7O_{24}]^{6-}$, является доминирующей формой в равновесной смеси при $pH \leq 7$, однако этот анион не удалось детектировать методом ЭСИ-МС из-за его индуцированной электрораспылением диссоциации с образованием $[W_6O_{19}]^{2-}$. Это исследование также показывает, что ЭСИ-МС в основном применим к стабильным полиоксоанионам, и при выборе метода исследования следует учитывать особенности конкретного изучаемого полиоксометаллата. Таким образом, анализ полиоксометаллатов с помощью прямого ЭСИ-МС является перспективным, однако сложности, связанные с реакциями в газовой фазе при исследовании многокомпонентных растворов, требуют критического анализа при интерпретации данных исследования. Для упрощения анализа сложной смеси с применением ЭСИ-МС можно использовать ее сочетание с разделительными методами, например, ВЭЖХ или КЗЭ [208].

Большинство исследований полиоксометаллатов с помощью *разделительных методов* сосредоточено на определении ряда элементов в виде гетерополикислот (ГПК) [209]. В растворе ГПК достаточно стабильны и имеют высокие коэффициенты экстинкции (10^3 - 10^4 л·моль⁻¹·см⁻¹), что позволяет использовать спектрофотометрические детекторы для их определения [210]. Таким способом Braungart и Russel [211] разделили и количественно определили фосфор, мышьяк, кремний и германий в виде молибденовых гетерополикислот в ион-парном режиме ВЭЖХ с использованием 0,2% триоктиламина. Шпигун [209] с соавторами использовали бромид тетрабутиламмония (0,1-5 мМ) для определения молибденовых гетерополикислот фосфора и кремния в виде ионных ассоциатов в изократическом режиме элюирования ОФ-ВЭЖХ.

Методом *капиллярного электрофореза* Nimeno с коллегами определил P(V) [212], As(V) [213], а также две формы ванадия V(V) и (IV) [214] в виде полиоксомолибдат-иона структуры Кеггина $[XMo_{12}O_{40}]^{3-}$, где X – исследуемый элемент. В виде полиоксовольфраматов аналогичной структуры одновременно определили Sb(III) и Bi(III) [215], и Zr(IV) и Hf(IV) [216] с использованием малонатного и монохлорацетатного буферного электролита. Deblonde применил метод КЗЭ для анализа тантала и ниобия в виде гексаниобата ($H_xNb_6O_{19}^{x-8}$) и гексатанталата ($H_xTa_6O_{19}^{x-8}$). Разделение Nb и Ta было выполнено за 5 минут, а в качестве разделительного электролита смесь 10 мМ LiOH и 35 мМ LiCH₃COO [217,218].

Изучению химических форм полиоксометаллатов посвящено меньшее число работ. Большим вкладом в развитие разделительных методов для вещественного анализа ПОМ является работа Kirk [219], который в 1989 году впервые с помощью *ИП-ОФ-ВЭЖХ* разделил смесь отрицательно заряженных анионов $[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}]^{4-}$, $[\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$, $[\text{PW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]^{6-}$ и $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{O}_{68}]^{10-}$; идентификацию которых проводили путем сопоставления с данными ЯМР ^{51}V . Для разделения Kirk использовал градиентный режим элюирования с динамической модификацией колонки и показал, что такой подход для анализа сложных смесей ПОМ имеет существенное преимущество – большое количество параметров, которые можно варьировать для оптимизации разделения, а именно: длина алкильной цепи ион-парного реагента, состав элюентов, рН, условия градиента, что дает методу значительный потенциал для дальнейшего развития. Nettiarachchi [177] исследовал смесь вольфрамата натрия и его изополианионов и показал, что в ион-парной *ОФ-ВЭЖХ* высокая концентрация органического модификатора (ацетонитрила) в подвижной фазе стабилизирует ПОМ во время хроматографического разделения.

В 2003 году Himeno и Kitazumi [220] изучили равновесие в системе изополивольфраматов в водных и водно-ацетонитрильных средах с использованием *капиллярного электрофореза*, идентификацию пяти разделенных компонентов проводили по спектрам поглощения, записанным в ходе электрофоретического разделения, путем сопоставления со спектрами индивидуальных форм. Среди недавних исследований ПОМ методом КЗЭ можно отметить работу Sun [221], который с коллегами изучил стабильность полиоксомолибдата структуры Страндберга, разделил три равновесные формы ПОМ и идентифицировал их в соответствии с электрофоретической подвижностью на основании предположения, что отношение заряда к размеру уменьшается в ряду $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-} > [(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_2\text{Mo}_5\text{O}_{15}]^{4-} > [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$. Он также исследовал влияние различных условий (изменение концентрации, противоиона, рН) на это равновесие и показал возможность применения КЗЭ для изучения взаимодействия ПОМ с аминокислотами и циклодекстрином.

В литературе описаны всего 3 примера применения *гибридных методов* для исследования состава полиоксометаллатов. Первые два относятся к исследованию гигантских полиоксометаллатов высокой степени нуклеарности [208,222]. Ito и Yamase [208] использовали капиллярный электрофорез в сочетании с ЭСИ-МС для обнаружения промежуточных продуктов, участвующих в фотохимическом синтезе системы

многоядерных кластеров $\{Mo_{154}\}$ с кольцевым строением. Гибридный метод КЭ-ЭСИ-МС позволил разделить и идентифицировать все интермедиаты при образовании $\{Mo_{154}\}$ с количеством кластеров от $\{Mo_{37}\}$ до $\{Mo_{42}\}$ ($m/z = 5750-6550$). Cronin с коллегами [222] при изучении процесса самосборки макроциклических полиоксопалладатов $\{Pd_{72}\}$ и $\{Pd_{84}\}$ методом масс-спектрометрии столкнулись с проблемой использования этого метода для исследования процесса в реакционных растворах из-за подавления сигналов ионов аналита, возникающего из-за высокой минерализации исходного раствора. Поэтому авторы применили этап «деминерализации» с использованием эксклюзионной хроматографии для разделения форм в зависимости от их размера перед масс-спектрометрическим детектированием. В таком случае авторам удалось избежать подавления сигналов исследуемых соединений.

В работе [180] показано применение гибридного метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС на примере анализа модельной многокомпонентной смеси фосфованадомолибдатов состава $[PV_xMo_{12-x}O_{40}]^{-x-3}$ для оценки атомных соотношений элементов в компонентах смеси, соответствующих пикам на ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмме, что позволило идентифицировать три формы фосфованадомолибдатов формирующиеся в процессе синтеза. Авторы показали, что полученные данные ВЭЖХ-ИСП-АЭС анализа ПОМ хорошо коррелируют с данными ЯМР ^{51}V .

Заключение к разделу 1.4.

Особенностью полиоксометаллатов является склонность к образованию многокомпонентных растворов, содержащих отрицательно заряженные комплексы. Для их изучения применяют широкий спектр разнообразных методов исследования, однако, имеющих существенные ограничения. Наиболее часто применяемыми методами являются ЯМР и ЭСИ-МС, однако в случае низкой чувствительности ЯМР-активного ядра или сложности интерпретации масс-спектра многокомпонентной смеси, однозначная идентификация становится довольно сложной проблемой.

Разделительные методы применяются для изучения равновесных форм ПОМ весьма ограниченно. Стоит отметить, что во всех работах, в которых для анализа ПОМ используют КЭЭ или ВЭЖХ, не стоял острый вопрос идентификации разделенных компонентов: соотнесение пиков на электрофореграммах или хроматограммах идентификация проводилось на основании предположений о порядке

миграции/элюирования компонентов, а также путем сравнения со спектрами поглощения индивидуальных соединений. Тем не менее, зачастую компоненты смеси в индивидуальной форме недоступны или их выделение труднозатратно и нерационально. Таким образом, существует большая потребность в поиске новых подходов к определению состава ПОМ в сложных многокомпонентных смесях.

Гибридный метод ВЭЖХ-ИСП-АЭС позволяет рассчитать стехиометрическое соотношение элементов в составе компонентов смеси полиоксоанионов, однако для получения однозначной структурной информации необходимо привлечение методов, не приводящих к разрушению молекул до атомарного состояния. Таким методом может стать ВЭЖХ-ЭСИ-МС, который ранее для исследования ПОМ не применялся.

1.5. Заключение

Обзор литературных данных показал, что особенностью химии родия и полиоксометаллатов является склонность к образованию многокомпонентных растворов, содержащих заряженные комплексы. Традиционные методы исследования таких соединений имеют ряд недостатков: необходимость использования высоких концентраций аналита, длительное время анализа, сложная интерпретация данных и необходимость выделения индивидуальных форм. Таким образом, существует большая потребность в поиске новых подходов к исследованию неорганических комплексов в растворах.

Число работ, посвященных изучению полиядерных комплексов родия(III) и полиоксометаллатов в растворах разделительными и гибридными методами ограничено. Тем не менее именно гибридные методы позволяют одновременно проводить разделение компонентов сложных смесей и их идентификацию с применением элемент- и масс-селективных детекторов, поэтому развитие подхода, основанного на применении КЗЭ и ВЭЖХ в сочетании с различными типами детекторов, представляется весьма перспективным для разделения и идентификации полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и полиоксометаллатов, особенно в отсутствие или при ограниченной доступности индивидуальных соединений.

ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

2.1. Оборудование

Для исследований методом капиллярного зонного электрофореза использовали систему КЗЭ «Agilent G1600AX» (Agilent Technologies, США) со спектрофотометрическим детектором на основе диодной матрицы с диапазоном длин волн 190–600 нм. Разделение проводили в кварцевом капилляре с внутренним диаметром 50 мкм длиной 51 см (длина 42,5 см до детектора). Для сочетания капиллярного электрофореза с масс-спектрометрическим детектированием в работе было использовано следующее оборудование: масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой «Agilent 8800» (Agilent Technologies, США) и интерфейс «CEI-100» (Teledyne CETAC Technologies, США) для состыковки капиллярного электрофореза с ИСП-МС. Для гибридного метода КЗЭ-ИСП-МС использовали кварцевый капилляр с внутренним диаметром 50 мкм длиной 110 см.

Эксперименты по разделению с применением ВЭЖХ проводили на хроматографе «Миллихром А-02» (ЭкоНова, Россия), снабженном колонкой Ø2×75 мм, заполненной сорбентом ProntoSIL 120-5-C18AQ. Для реализации гибридного метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС применяли атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой «iCap 6500 Duo» (Thermo Scientific, USA). Обработку полученных результатов проводили с помощью программного обеспечения «iTeve» (Thermo Scientific, США). В качестве масс-селективного детектора для ВЭЖХ применяли масс-спектрометр «Agilent 6130 MS» (Agilent Technologies, США) с электрораспылением в качестве метода ионизации. Экспериментальные данные значений m/z сравнивали со значениями m/z , рассчитанными с помощью программного обеспечения mMass [223].

Для измерения рН растворов применяли ионометр «Анион 4100» (Инфраспек-Аналит, Россия) с комбинированным электродом ESK-10602.

2.2. Реактивы и объекты исследования

Реактивы

Для приготовления разделительных электролитов для КЗЭ использовали хлорную кислоту (осч), перхлорат натрия (осч), гидроксид натрия (осч) («Реахим», Россия). В качестве метки электроосмотического потока использовали ацетон (осч) («Реахим», Россия). Для приготовления элюентов для ВЭЖХ использовали: додецилсульфат натрия

(SDS) $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ (осч) («Люмэкс», Россия), ацетонитрил (ACN) (осч) («Криохром», Россия), CH_3COOH (осч), тетрабутиламмоний гидроксид (ТВАОН) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ (Chemapol, CzechRepublic).

Все растворы готовили с использованием деионизованной воды, очищенной на установке «UltraClear» (Германия). Фильтрацию растворов осуществляли с применением мембранных фильтров «Durapore» («Merck Millipore Ltd», США) с диаметром пор 0,45 мкм.

Полиядерные гидроксокомплексы родия(III)

Исследуемые комплексы родия(III), а именно мономерный гидроксокомплекс и смесь полимерных гидроксокомплексов родия(III), полученная при нагревании в щелочной среде мономерного комплекса, осажденные в виде гидроксородиатов(III) стронция, а также димерный гидроксокомплекс в виде нитрата были синтезированы коллегами (Бердюгин С.Н.) из Лаборатории химии редких платиновых металлов института неорганической химии им. А.В. Николаева по методикам, описанным в работах [112,113] и предоставлены для проведения исследований. Схема синтеза исследуемых комплексов родия(III) представлена на Рисунке 3.

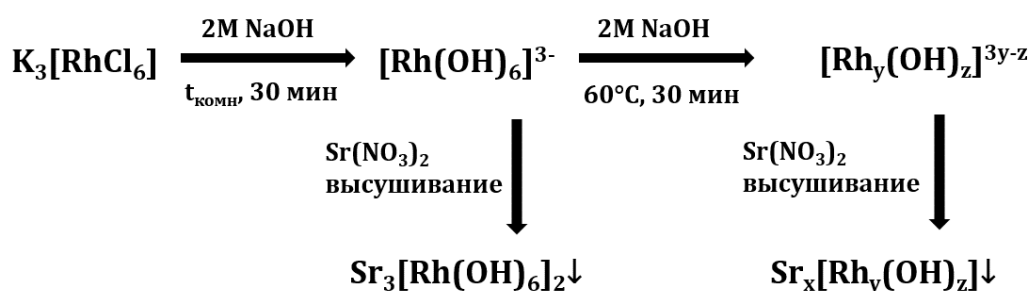


Рисунок 3. Схема получения моноядерного и полиядерных гидроксокомплексов родия (III)

Для исследования методом КЗЭ общая концентрация родия в растворе составила 0,005 М; для хроматографического разделения использовали раствор родия(III) с общей концентрацией родия 0,017 М.

Полиоксометаллаты

Исследуемые полиоксометаллаты $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_x\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, $[\text{Pt}\{\text{Sb}(\text{OH})_2\}\text{W}_5\text{O}_{22}]^{7-}$, $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{5-}$, $[\text{PMo}_{12-x}\text{Nb}_x\text{O}_{40}]^{n-}$ были синтезированы коллегами (Абрамов П.А., Мухачева А.А.) из Лаборатории синтеза комплексных соединений института неорганической химии им. А.В. Николаева по методикам, описанным в работах [224–227].

2.3. Методики исследования

Капиллярный зонный электрофорез

Для кондиционирования капилляра использовали 0,1 М раствор хлороводородной кислоты и 0,1 М раствор гидроксида натрия. Перед началом работы капилляр промывали по следующей схеме: деионизованная вода (3-5 мин), раствор NaOH (3-5 мин), деионизованная вода (5-7 мин), а затем заполняли разделительным электролитом (10 мин). После каждого эксперимента капилляр промывали разделительным электролитом в течение 3-5 минут. По завершении работы капилляр промывали раствором NaOH (5 мин) и деионизованной водой (10 мин). Оптимальные условия электрофоретического разделения комплексов Rh(III) представлены в Таблице 1.

Поскольку электрокинетический ввод пробы может вызвать несоответствие между исходным составом образца и введенной при приложенном напряжении пробы в капилляр из-за зависимости этого типа ввода от подвижности компонентов смеси, для анализа полиядерных комплексов родия(III) использовали гидродинамический ввод.

Таблица 1

Условия электрофоретического разделения смеси полиядерных комплексов родия(III)

Разделительный электролит	NaClO ₄ 0,01 М + HClO ₄ , pH 2,6
Напряжение	+20 кВ
Ввод	Гидродинамический ввод, 30 мбар · 10с
Температура	25°C (кассета капилляра)
Длина волны	195 нм, 248 нм

КЗЭ-ИСП-МС

Для исследований с применением гибридного метода КЗЭ-ИСП-МС систему капиллярного электрофореза Agilent G1600AX и масс-спектрометр Agilent 8800 состыковывали при помощи интерфейса CEI-100. Принципиальная схема состыковки системы капиллярного электрофореза и ИСП-МС спектрометра представлена на Рисунке 4, рабочие параметры гибридного метода КЗЭ-ИСП-МС приведены в Таблице 2.

Для мониторинга стабильности работы системы в подпитывающий раствор вводили внутренний стандарт (⁸⁹Y), сигнал которого контролировали в процессе всего эксперимента.

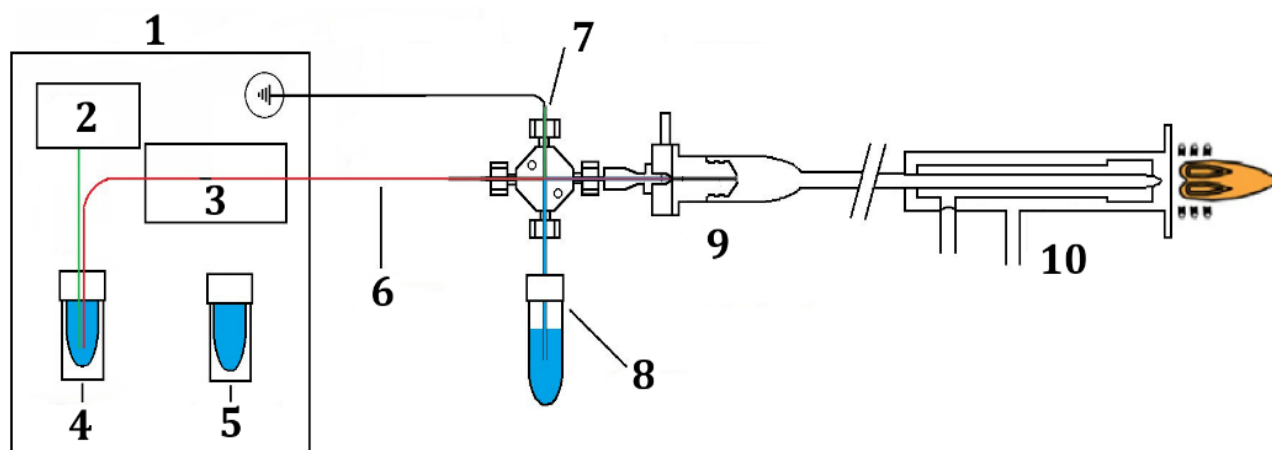


Рисунок 4. Схема состыковки капиллярного электрофореза и масс-спектрометра:

1 – система капиллярного электрофореза, 2 – блок высокого напряжения, 3 – спектрофотометрический детектор, 4 – разделительный электролит, 5 – проба, 6 – капилляр, 7 – платиновый электрод, 8 – подпитывающий раствор, 9 – распылитель, 10 – горелка спектрометра

Таблица 2

Параметры ИСП-МС и интерфейса для гибридного метода КЗЭ-ИСП-МС

Интерфейс КЭ-ИСП-МС	СЕТАС СЕИ-100
Распылитель	DS-5 Microflow
Скорость потока распылительной жидкости	Самораспыление, 5мкл/мин
Подпитывающий раствор (<i>make-up liquid</i>)	NaClO ₄ 0,01 М + HClO ₄ , pH 2,6
Конус	Сэмплер – Pt, Скиммер – Pt
Мощность генератора	1600 W
Скорость потока плазмообразующего газа (аргон)	15 л/мин
Скорость потока газа-носителя (аргон)	1 л/мин
Детектируемые элементы	¹⁰³ Rh
Внутренний стандарт	⁸⁹ Y

ИП-ОФ-ВЭЖХ

Оптимальные условия хроматографического разделения для полиядерных комплексов родия(III) и полиоксометаллатов представлены в Таблицах 3,4.

Таблица 3

Условия разделения смеси полиядерных комплексов родия(III) методом ИП-ОФ-ВЭЖХ

Состав элюента А	1мМ HClO ₄ + 1мМ SDS, pH 3,0
Состав элюента В	ацетонитрил
Программа градиентного элюирования	0–6 мин, 30–40% В; 6–11 мин, 40–55% В; 11–16 мин, 55% В
Скорость потока элюента	0,2 мл/мин
Объем пробы	10 мкл
Температура колонки	25 °С
Длина волны	194 нм, 248 нм

Условия разделения смесей полиоксометаллатов методом ИП-ОФ-ВЭЖХ

Состав элюента А	0,04% ТВАОН
Состав элюента В	ацетонитрил
Программа градиентного элюирования	0–2,4 мин, 0–30% В; 2,4–4,8 мин, 30% В; 4,8–9,3 мин, 30-45% В; 9,3–10,6 мин, 45-55% В
Скорость потока элюента	0,25 мл·мин ⁻¹
Объем пробы	5-10 мкл
Температура колонки	25 °С
Длина волны	230, 250 нм

ВЭЖХ-ИСП-АЭС

Оптимальные параметры работы ИСП-АЭС спектрометра: мощность источника – 1150 Вт, скорость распылительного потока аргона – 0,70 л/мин, скорость вспомогательного потока аргона – 0,50 л/мин, скорость охлаждающего потока аргона – 12 л/мин. Для элемент-селективного детектирования полиядерных комплексов родия(III) была выбрана спектральная линия Rh 343,4 нм. Для полиоксометаллатов выбранные спектральные линии элементов указаны в Главе 5. Для измерения соотношения интенсивностей спектральных линий элементов методом ИСП-АЭС (с целью дальнейшего расчета атомных соотношений элементов в составе полиоксометаллатов по данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС) использовали многоэлементные стандартные растворы («Скат», Россия).

Как отмечалось в литературном обзоре, при работе сочетания ОФ-ВЭЖХ с ИСП-АЭС, следует минимизировать количество органического растворителя (ацетонитрил), достигающего плазмы, потому что его использование может вызывать нестабильность плазмы вплоть до ее полного гашения. Высокие концентрации исследуемых компонентов смеси допускают разбавление деионизованной водой элюата на выходе из колонки хроматографа перед подачей в распылительную камеру АЭС для стабильного горения плазмы. Для обеспечения оптимального разбавления использовался тройник из полиэфирэфиркетона, в котором происходило смешивание потока элюата и воды, разбавленный раствор поступал через выходной конец тройника в распылитель спектрометра. Стабильное состояние плазмы и оптимальные значения величин аналитических сигналов были достигнуты при скорости потока элюента 0,20-0,25 мл/мин и разбавителя – 3,0 мл/мин. При этих условиях наблюдалось стабильное горение плазмы

даже при максимальных в используемом градиентном профиле значениях концентрации ацетонитрила (55%).

ВЭЖХ-ЭСИ-МС

Масс-спектрометрические данные получали на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 6130 MS. В качестве источника ионизации использовали электрораспыление. Анализ проводили в диапазоне масс 100–3000 а.е.м. как для положительно, так и для отрицательно заряженных ионов в режиме SCAN. Осушителем служил поток газообразного азота, температура 150°C для комплексов родия(III) и 350°C для полиоксометаллатов, скорость потока 7 л/мин; давление на распылителе (азот) 60 фунтов на кв. дюйм; напряжение на капилляре 4000 В и оптимальное значение для фрагментации ионов 100 В. В режиме SIM мониторинг массы каждого компонента осуществлялся в течение всего хроматографического анализа. Раствор аналитов (полиядерных комплексов родия(III) или ПОМ) в подвижной фазе (10 мкл) вводили в распылительную камеру со скоростью потока 0,2 мл/мин, где происходило распыление и ионизация. После каждого эксперимента подвижную фазу, содержащую ион-парный реагент, тщательно вымывали, чтобы не допустить загрязнения системы с течением времени.

ГЛАВА 3. КЗЭ-УФ и КЗЭ-ИСП-МС для изучения смеси полиядерных комплексов родия(III)

3.1. Пробоподготовка гидроксокомплексов родия(III) для проведения исследования методами КЗЭ и ВЭЖХ

Как отмечалось в литературном обзоре, гидроксокомплексы родия образуются из хлорокомплексов родия(III) путем замещения хлоридных лигандов в щелочной среде. Прямое изучение щелочных растворов гидроксокомплексов родия(III) разделительными методами не представляется возможным вследствие процесса поликонденсации в щелочной среде, а также высокой концентрации щелочи (pH 12-14), которая повреждает кварцевый капилляр системы КЗЭ и разделительную колонку ВЭЖХ. В диапазоне pH 5–10 родий(III) образует нерастворимый гидратированный оксид, неприменимый для анализа [228], поэтому единственным возможным вариантом для проведения исследования состава смеси является использование кислых растворов, в которых гидроксокомплексы, осажденные в виде гидроксородиатов(III) стронция, превращаются в аквагидроксокомплексы $[\text{Rh}_y(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$ с концевыми аквалигандами (Рисунок 5) и мостиковыми гидроксолигандами, стабильность которых в кислой среде подтверждена в [128,133,139]. Для приготовления раствора аквагидроксокомплексов гидроксородиаты(III) стронция необходимо растворять в кислоте, не склонной к комплексообразованию и соответствующей диапазону pH их стабильного существования, чтобы избежать постепенного изменения состава смеси вследствие поликонденсации.

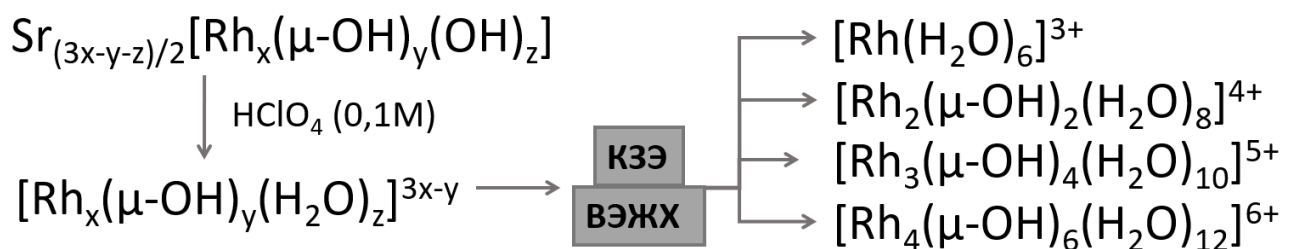


Рисунок 5. Схема приготовления раствора смеси аквакомплексов $[\text{Rh}_y(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$ для ВЭЖХ и КЗЭ анализа

Электронный спектр поглощения свежеприготовленного раствора смеси полиядерных аквагидроксокомплексов $[\text{Rh}_y(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$ (Рисунок 6) характеризуется максимумом поглощения в области 250 нм ($\epsilon \approx 2000\text{-}2400 \text{ л}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$), отвечающим,

согласно литературных данным [128], полосе переноса заряда от мостикового ОН-лиганда к Rh(III), характерной для полиядерных комплексов с мостиковыми гидроксолигандами. Второй максимум, соответствующий полосе переноса заряда около 400 нм, характеризуется низким значением коэффициента молярной экстинкции ($\epsilon \approx 100 \text{ л}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$) в видимой области, что не позволяет использовать соответствующую длину волны для идентификации форм родия(III). Поэтому для КЗЭ-УФ и ВЭЖХ-УФ анализа полиядерных форм в качестве диапазонов длин волн для детектирования выбраны 248-250 нм, а также 194-195 нм, где как мономерный, так и смесь полимерных комплексов имеют интенсивное поглощение.

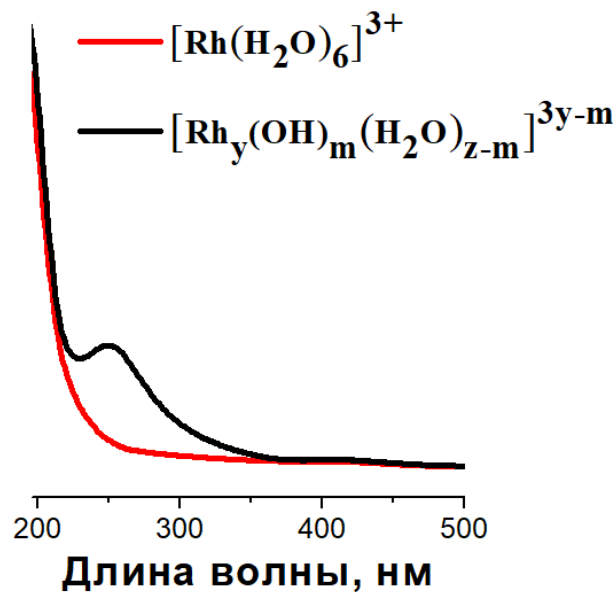


Рисунок 6. Электронные спектры поглощения моноядерного и смеси полиядерных аквагидроксокомплексов Rh(III) в HClO_4 0,1M

3.2. Оптимизация состава электролита и условий проведения анализа методом капиллярного зонного электрофореза

Выбор разделительного электролита для КЗЭ-разделения комплексов родия(III) проводили в соответствии со следующими критериями:

1. стабильность комплексов в течение всего времени проведения исследования;
2. отсутствие взаимодействия между разделительным электролитом и аналитом;
3. минимальное УФ-поглощение в выбранном диапазоне длин волн;
4. близкие значения электрофоретической подвижности аналита и ко-иона разделительного электролита.

На первом этапе исследования КЗЭ-эксперименты проводили с моноядерным комплексом: $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2$ растворяли в серной кислоте (0,1 М), в качестве электролита использовали смесь серной кислоты и сульфата натрия, варьируя концентрацию и соблюдая $\text{pH} < 4$. Аквагидроксикомплексы родия(III) присутствуют в растворе в виде катионов, поэтому разделение проводили при положительной полярности. Однако в процессе проведения разделения в течение длительного времени на электрофореграмме не наблюдалось появления пиков, тогда как при промывке капилляра под давлением воспроизводимо регистрировался сигнал. Поэтому целесообразно было провести анализ со сменой полярности.

При отрицательной полярности было зарегистрировано несколько интенсивных пиков с отрицательным зарядом, однако ни один из них не мог быть отнесен ни к мономерному, ни к полимерным комплексам родия с мостиковыми гидроксолигандами в соответствии с электронными спектрами поглощения и временем миграции при отрицательной полярности электрода, что согласуется с исследованиями, полученными Алексенко С.С. при изучении химических форм родия(III) в кислых средах [151]. Такое поведение родия(III) в растворе авторы объясняют возможным образованием сульфатных комплексов родия(III), содержащих во внутренней координационной сфере сульфат-, гидросульфат- или гидроксосульфатные ионы. Наличие отрицательно заряженных сульфатных комплексов родия(III) также отмечалось в литературе при изучении моноядерных сульфатов $\text{Rh}(\text{III})$ методом ЯМР ^{103}Rh [229].

При растворении моноядерного комплекса в хлорной кислоте (0,1 М) и применении разделительного электролита на основе сульфата натрия (Na_2SO_4 0,01 М, $\text{pH} \leq 4,0$), картина существенно меняется – на электрофореграмме регистрируется 1 интенсивный пик ($t_m = 5,5$ мин), который в соответствии с электронным спектром поглощения предположительно можно отнести к мономерному комплексу. Для данного электролита было изучено поведение смеси полиядерного комплекса, растворенного в хлорной кислоте. При этом электрофореграмма представлена четырьмя пиками, не разделенными до базовой линии, в число которых входит мономер (пик №2, $t_m = 5,5$ мин) (Рисунок 7).

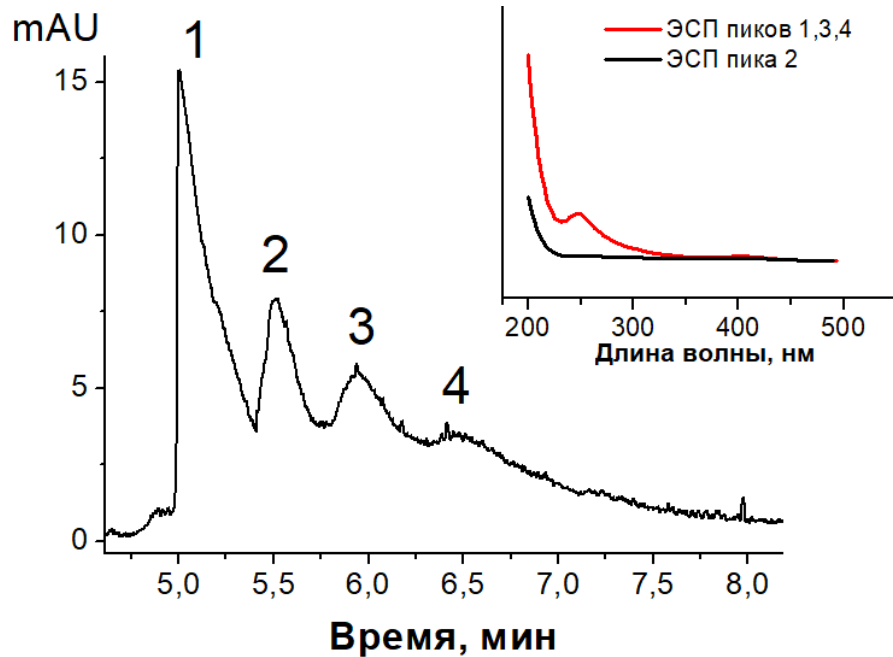


Рисунок 7. Электрофореграмма смеси полиядерных гидроксокомплексов родия(III) в хлорной кислоте (0,1 М). Фоновый электролит: 0,01 М $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ (рН 4,0). Длина волны 195 нм, напряжение +20 кВ. На врезке: спектры поглощения фракций, зарегистрированные онлайн в ходе электрофоретического разделения.

В целях повышения эффективности разделения компонентов исследуемой смеси варьировали напряжение, концентрацию электролита и рН, что, однако, не привело к существенному улучшению разрешения пиков при использовании разделительного электролита на основе смеси сульфата натрия и серной кислоты.

При переходе к разделительному электролиту на основе хлорной кислоты и перхлората натрия, исключающего возможность комплексообразования с аквагидроксокомплексами родия, на электрофореграмме моноядерного комплекса зарегистрирован 1 интенсивный пик, идентификация которого подтверждена по данным спектров поглощения. Дальнейшие эксперименты проводили с использованием разделительного электролита на основе $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$. Для обеспечения наилучшего разделения аналитов условия электрофоретического разделения были оптимизированы путем изменения состава фонового электролита (рН и концентрации перхлората натрия), а также величины приложенного напряжения.

3.2.1 Зависимость разделения от рН разделительного электролита

Известно, что величина рН разделительного электролита оказывает большое влияние на разделение комплексов металлов [57], определяет скорость

электроосмотического потока (ЭОП), а также влияет на стабильность комплексов и протекание возможных процессов протонирования, депротонирования, гидролиза или аквакации. Как отмечалось в обзоре литературы, исследуемые аквагидроксикомплексы стабильны в кислой среде, поэтому влияние рН изучали с использованием фонового электролита, содержащего 0,01 М NaClO₄ и HClO₄ в диапазоне рН 3,5–2,0 (в данном диапазоне рН влияние ЭОП на миграцию аналитов минимально). Использование разделительных электролитов с рН < 2,0 приводило к возрастанию шумов на электрофореграмме и к снижению воспроизводимости результатов, по-видимому, из-за увеличения силы тока, что соотносится с наблюдениями, отмечаемыми в литературе [145,151]. В указанном диапазоне рН на электрофореграммах регистрировались 4 основных пика, качество разделения которых оценивали по величине разрешения пар соседних пиков 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 пика у основания [230].

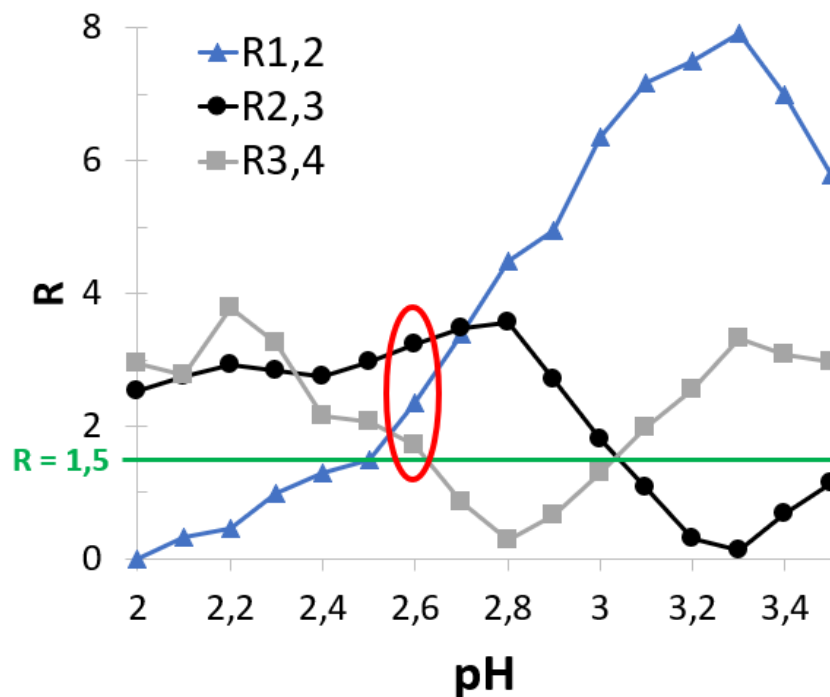


Рисунок 8. Зависимость разрешения пар пиков от рН разделительного электролита, нумерация в порядке выхода пика на электрофореграмме

Как видно из Рисунка 8 наилучшее разрешение для всех 4 пиков ($R \geq 1,5$) достигается при рН 2,6. При уменьшении рН разделительного электролита происходит наложение пиков 1 и 2 вплоть до полного отсутствия разделения. Более подробное изучение поведения четырех компонентов показало, 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 онлайн в ходе электрофоретического разделения. Наиболее значительные изменения наблюдались в диапазоне рН от 3,5 до 2,7, приводящие к сдвигу пиков на электрофореграмме (Рисунок 9).

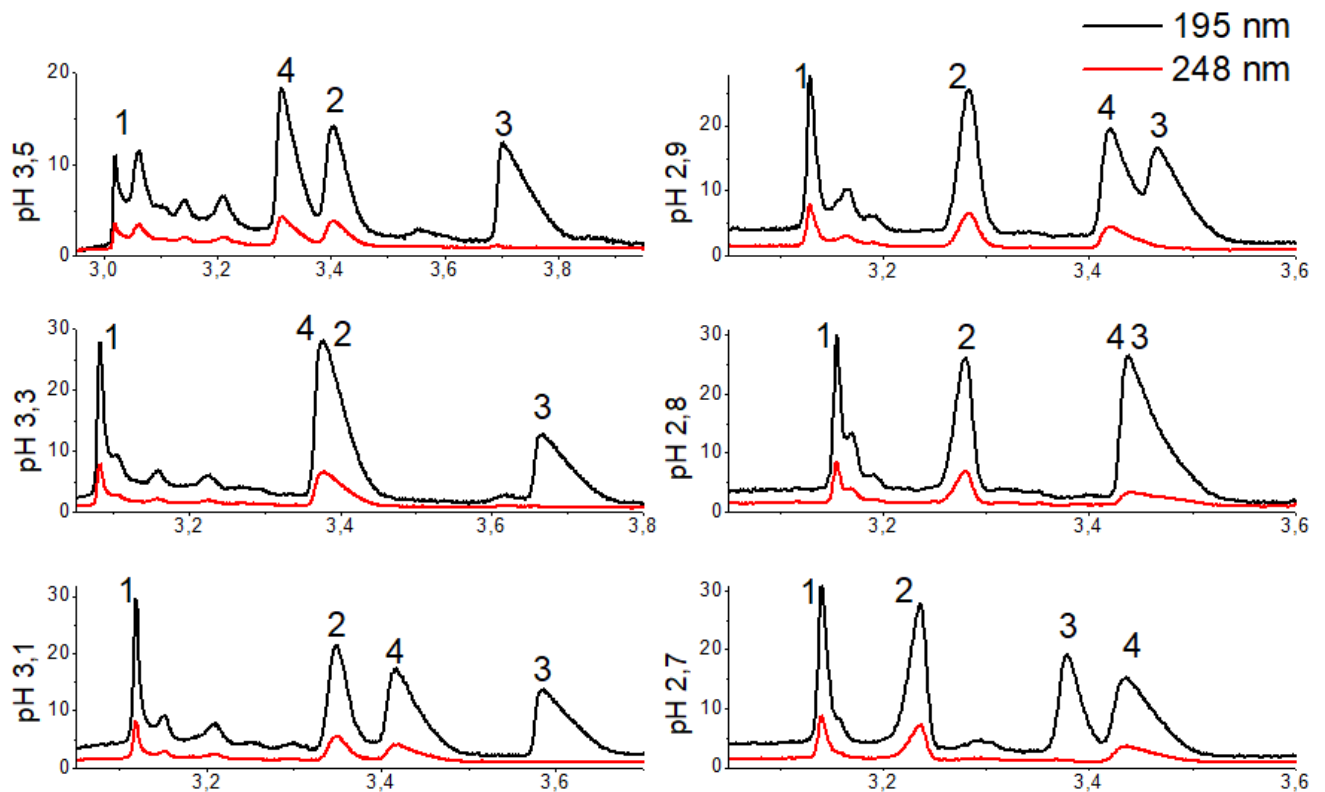


Рисунок 9. Электрофореграммы смеси $[\text{Rh}_y(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$ в диапазоне рН от 3,5 до 2,7; нумерация в соответствии с порядком выхода пиков для рН = 2,7 и 2,6

Существенное изменение положения и времен миграции пиков 1-4 (Рисунок 10) на электрофореграммах объясняется неконтролируемыми процессами протонирования-депротонирования концевых аквалигандов и соответствующим изменениям зарядов и степени гидратации форм. Подобное поведение для мономерного гексааквакомплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ описывалось в работе Stewart и Olesik [171], в которой авторы наблюдали изменение скорости миграции формы хрома(III) в зависимости от рН разделительного электролита и пробы из-за изменения кислотно-основного равновесного распределения протонированной и депротонированной мономерной формы. Подробное исследование видимых изменений на электрофореграммах обсуждается в разделе 3.3.3.

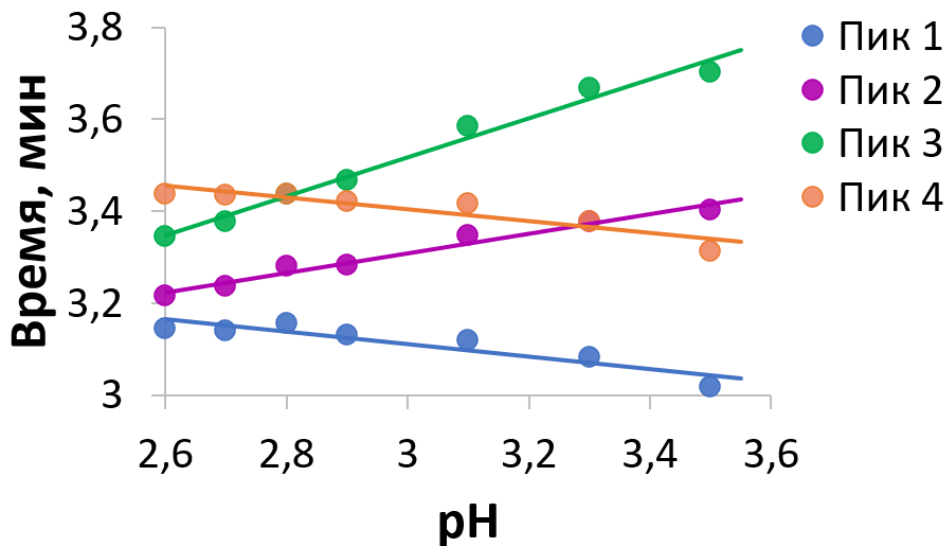


Рисунок 10. Влияние pH разделительного электролита на время миграции компонентов смеси

$[\text{Rh}_y(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$, нумерация в соответствии с порядком выхода пиков для pH = 2,6

Как видно из Рисунка 9, разделение до базовой линии для всех 4 пиков наблюдалось при использовании фонового электролита с pH выше и ниже 2,8, однако при более высоких значениях pH в диапазоне времен удерживания 3,0 - 3,2 мин дополнительно регистрировались сигналы низкой интенсивности. Изменение концентрации разделительного электролита $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$ в диапазоне 5 - 50 мМ не оказывает существенного влияния на картину разделения, что согласуется с литературными данными, полученными при изучении хлорокомплексов родия [151].

3.2.2. Зависимость разделения от приложенного напряжения

Обычно увеличение напряжения приводит к возрастанию скорости электроосмотического потока, уменьшению времени миграции и повышению эффективности разделения [26]. С другой стороны, увеличение напряжения может вызвать разогрев жидкости в капилляре вследствие выделения джоулева тепла, что приводит к уширению пиков и ухудшению разрешения. Кроме того, при избыточном выделении тепла существует возможность образования пузырьков воздуха, что может привести к нарушению электропроводности во время проведения анализа.

Влияние приложенного напряжения на разрешение пиков было исследовано в диапазоне 5-30 кВ, результаты представлены на Рисунке 11. 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.

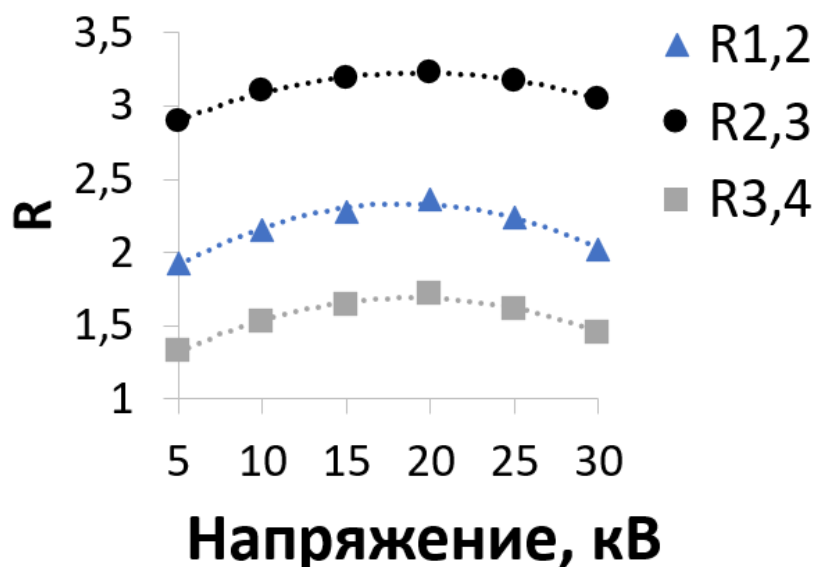


Рисунок 11. Влияние приложенного напряжения на разрешения пар соседних пиков, нумерация в соответствии с порядком выхода пиков для $\text{pH} = 2,6$

В результате последовательного варьирования параметров электрофоретического разделения установлено, что оптимальными для разделения компонентов смеси полиядерных комплексов родия(III) являются следующие условия: разделительный электролит на основе $0,01 \text{ M NaClO}_4 + \text{HClO}_4$; $\text{pH} 2,6$; напряжение $+20 \text{ кВ}$. Время анализа в данных условиях не превышает 4 минут. Между экспериментами капилляр промывали раствором фонового электролита в течение 3 минут, в таком случае, несмотря на использование небуферного электролита, достигается хорошая воспроизводимость времен миграции (относительное стандартное отклонение RSD не превышает 1,6%). В выбранных условиях на электрофореграмме были зарегистрированы четыре пика, разделенные до базовой линии (Рисунок 12).

После завершения процесса разделения при промывке капилляра разделительным электролитом, а также при смене полярности электродов не наблюдалось появления новых сигналов, поэтому можно утверждать, что 1) в выбранных условиях разделения детектируются все компоненты пробы, 2) все формы являются положительно заряженными.

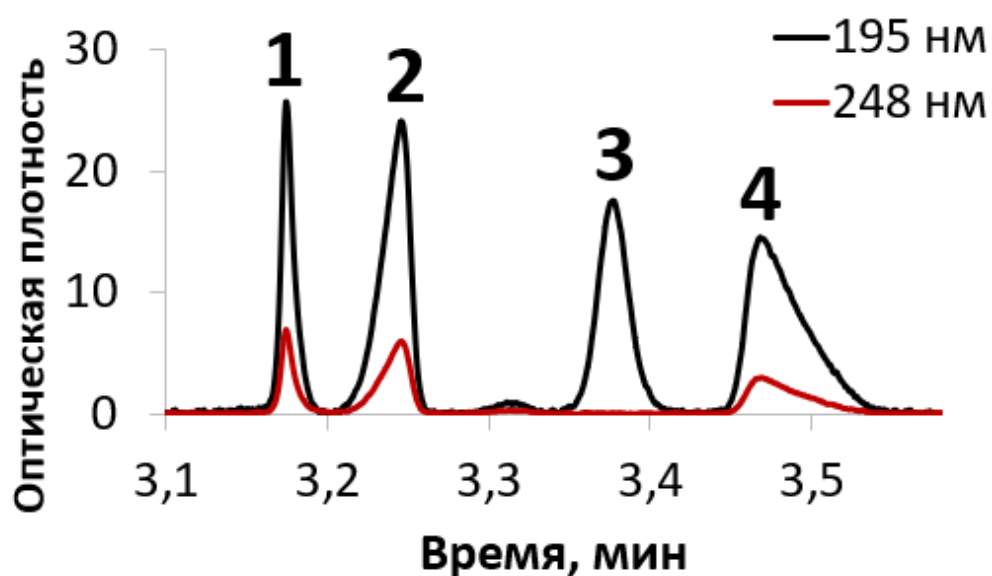


Рисунок 12. Электрофореграмма смеси полиядерных комплексов родия(III) $[\text{Rh}_y(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$.
Фоновый электролит: NaClO_4 0,01 М + HClO_4 , pH 2,6, $U = +20$ кВ.

3.3. Идентификация олигомеров

Идентификация полимерных форм родия(III) в смеси является наиболее сложной задачей исследования. В данной работе использовался подход, основанный на электронных спектрах поглощения полиядерных комплексов родия(III) и закономерностях электрофоретической миграции этих форм.

3.3.1. Подтверждение гомогенности пиков

Прежде чем проводить идентификацию необходимо подтвердить спектральную чистоту (гомогенность) хроматографических пиков 1-4, соответствующих моноядерной и полиядерным формам на электрофореграмме (Рисунок 12). «Контроль чистоты пика» (Peak Purity Control) является общепринятым подходом для отнесения аналитического сигнала к индивидуальному соединению при использовании методов разделения со спектрофотометрическим детектором. Детектор на основе диодной матрицы позволяет не только контролировать поглощение на фиксированной длине волны, но и непрерывно регистрировать электронный спектр поглощения в каждой точке пика для каждого компонента [231,232]. Если пик относится к индивидуальному соединению, то все спектры, зарегистрированные во время миграции соответствующего ему компонента, должны быть идентичными и гомогенность пика может быть подтверждена величиной коэффициента подобия, в основе которого лежит совпадение спектров в каждой точке

пика. Коэффициент подобия равный 0 указывает на отсутствие совпадения, 1000 — указывает на полную идентичность спектров. В настоящем эксперименте чистота пика была подтверждена с помощью программного пакета Agilent ChemStation. Полученные результаты (Таблица 5) показывают, что все пики представляют собой индивидуальные соединения, для всех форм коэффициент подобия ≥ 990 .

Таблица 5

Коэффициенты подобия для оценки чистоты пиков на электрофореграмме, представленной на Рисунке 12

Пик	1	2	3	4
Коэффициент подобия	997	990	992	991

3.3.2. Идентификация по электронным спектрам поглощения

Первичная идентификация четырех пиков на электрофореграмме была выполнена по электронным спектрами поглощения фракций, соответствующих конкретному пику, зарегистрированными онлайн в ходе электрофоретического разделения. Фракции 1, 2 и 4 имеют максимумы поглощения в диапазоне 240-250 нм, что согласно данным, полученными группой Spiccia, соответствует полосе переноса заряда $\text{OH} \rightarrow \text{Rh}$ [114,116,128]. В соответствии с электронными спектрами поглощения, пики 2 и 4 могут быть отнесены к тримеру и димеру (Таблица 6). Пик 1 был отнесен к тетрамерному комплексу $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$, поскольку предполагалось, что он является продуктом поликонденсации и присутствует в смеси [130]; однако спектр этой формы не был зарегистрирован ранее. В спектре поглощения фракции, соответствующей пику 3, отсутствует максимум, характерный для полосы переноса заряда между металлом и $\mu\text{-OH}$; согласно литературным данным для акваиона родия $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [124,151], этот пик можно отнести к мономерному комплексу [114].

Таблица 6

Значения длин волн максимумов поглощения аквагидроксикомплексов родия(III)

№ пика	Олигомер	Комплекс	Экспериментальные данные, λ , нм	Данные литературы [114,116,128,129], λ , нм
2	тример	$[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$	248; 410	248; 408
3	мономер	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	310; 393	311; 396
4	димер	$[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$	242; 409	242; 408

Как видно из Таблицы 6 расхождения максимумов полос поглощения не превышают 2-3 нм даже для низкоинтенсивных полос d-d перехода родия с максимумом на длине волны 408 нм для димера и тримера, коэффициенты экстинкции которых в 20-30 раз меньше [129], чем у интенсивной полосы переноса заряда с мостикового гидроксолиганда на металл в диапазоне 240-250 нм.

3.3.3. Идентификация в соответствии с электрофоретической подвижностью

При рассмотрении форм родия с точки зрения скорости миграции в капилляре, важно учитывать, что скорость миграции пропорциональна заряду и обратно пропорциональна радиусу гидратированной формы, т.е. определяется общей плотностью заряда иона [141]. Следует также отметить, что степень гидратации зависит как от заряда, так и от размера частицы: чем больше заряд и меньше радиус, тем выше удельная плотность заряда и тем сильнее гидратируемость аналита [233], за счет чего гидратные оболочки удерживаются силами электростатического притяжения. Размеры полиядерных форм родия меняются в ряду: тетрамер > тример > димер > мономер, в то время как их номинальный заряд увеличивается в ряду: мономер < димер < тример < тетрамер. При положительной полярности КЗЭ сначала детектируются формы с наибольшей плотностью катионного заряда. Если исходить из номинальных зарядов комплексов, то можно ожидать следующий порядок миграции: тетрамер, затем тример, димер и мономер. Однако по данным электрофоретического разделения порядок выхода оказался следующим: тетрамер, затем тример, мономер и в конце – димер, скорость миграции которого оказалась меньше, чем у мономера.

Такое поведение мономера можно объяснить зависимостью скорости электрофоретической миграции от pH (Рисунок 10): при $\text{pH} \geq 2,8$ в хлорной кислоте доля депротонированной формы $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ увеличивается (pK_a 3,2 [234]), пик мономерного комплекса выходит последним. Можно оценить теоретическое распределение протонированной и депротонированной формы мономера и димера, а также средний номинальный заряд, вклад в который вносят и протонированная, и депротонированная формы (Таблица 7).

Теоретическое соотношение протонированной и депротонированной формы и средний номинальный заряд мономера и димера в зависимости от рН разделительного электролита

Мономер: $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow [\text{Rh}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}^+$, pK_a 3,2 [234]								
рН	3,5	3,3	3,1	2,9	2,8	2,7	2,6*	2,5
2+/3+	2,0	1,3	0,8	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2
заряд	2,3	2,4	2,6	2,7	2,7	2,8	2,8	2,8
Димер: $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+} \rightarrow [\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} + \text{H}^+$, pK_a 1,6 [139]								
рН	3,5	3,3	3,1	2,9	2,8	2,7	2,6*	2,5
3+/4+	79,4	50,1	31,6	20,0	15,8	12,6	10,0	7,9
заряд	3,0	3,0	3,0	3,0	3,1	3,1	3,1	3,1

* оптимальное значение рН разделительного электролита (см. раздел 3.2.1)

Очевидно, что номинальный, и, следовательно, эффективный заряд мономерного комплекса меняется в зависимости от рН разделительного электролита, что и приводит к изменению положения пика мономера на электрофореграмме. Для димерного комплекса pK_a 1,6 [139], форма $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ является доминирующей во всем исследованном диапазоне рН. Таким образом, при выбранных условиях электрофоретического разделения номинальные заряды мономера и димера близки, однако размеры димера больше, следовательно, для мономерного комплекса соотношение заряда к радиусу больше и скорость миграции выше. Для подтверждения этой теории можно оценить радиус гидратированного мономера.

Радиус гидратированного иона представляет собой сумму ионного радиуса элемента и гидратной оболочки из координированных к нему молекул воды [235,236]. Аквакомплексы высокозарядных ионов металлов, например, трехвалентных Cr, Al и т.д., в свою очередь также могут быть гидратированы [237], т.е. имеют четко определенную вторую гидратную оболочку, образованную молекулами воды, связанными водородной связью с первой оболочкой. Caminiti и Cussa [238] первыми исследовали гексааквакомплекс родия(III) $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ с помощью рентгеновской дифракции и показали, что расстояние Rh-O_I в первой гидратной сфере равно 2,03 Å, кроме того, на дифрактограмме обнаружены признаки наличия второй гидратной оболочки с длиной связи Rh-O_{II} равной 4,02 Å. Позднее Read подтвердил полученные результаты по данным LAXS и EXAFS-спектроскопии [239].

Радиус (r) гидратированного иона можно оценить при исследовании методом КЗЭ в соответствии с его электрофоретической подвижностью (μ):

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

где q – заряд частицы, η – вязкость раствора.

Электрофоретическую подвижность частицы можно определить экспериментально (Таблица 8):

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

где $L_{\text{общ}}$ – общая длина капилляра, $L_{\text{эфф}}$ – эффективная длина капилляра от входного конца до окна детектора, t – время миграции, т.е. время, необходимое частице для прохождения эффективной длины капилляра, U – приложенное напряжение.

При оптимальных условиях проводимого в работе эксперимента (рН фонового электролита 2,6) вклад электроосмотического потока в скорость миграции компонентов оказался пренебрежимо мал: $\mu_{\text{ЭОП}} < 0,02 \text{ см}^2/(\text{кВ}\cdot\text{с})$ (электрофоретическую подвижность ЭОП оценивали по скорости движения нейтрального компонента – ацетона).

Таблица 8

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

№ пика	1	2	3	4
Олигомер	Тетрамер	Тример	Мономер	Димер
μ , $\text{см}^2/(\text{кВ}\cdot\text{с})$	$0,574 \pm 0,004$	$0,562 \pm 0,004$	$0,540 \pm 0,003$	$0,525 \pm 0,006$

Используя формулы 1 и 2, можно оценить величину радиуса гидратированного мономера Rh(III) исходя из времени его миграции до детектора, который составил примерно 4,73 Å. Нужно отметить, что полученное значение радиуса сопоставимо с радиусом гидратированного мономерного комплекса хрома $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, который был рассчитан аналогичным способом по данным КЗЭ Friese с соавторами и равен $\sim 4.69 \text{ Å}$ [240]. Подобное сопоставление радиусов гидратированных родия(III) и хрома(III) представляется обоснованным, поскольку значения длин связей в их однотипных комплексах соизмеримы (Таблица 9), к тому же для них обоих характерно образование полиядерных комплексов с мостиковыми лигандами [116,118].

Обобщение литературных данных о структуре гидратированных ионов Cr^{3+} и Rh^{3+}

M^{3+}	$\text{M}^{3+}/\text{\AA}$	$\text{M}-\text{O}_I^a/\text{\AA}$	$\text{M}-\text{O}_{II}^b/\text{\AA}$	$\text{M}-\text{H}_{II}^c/\text{\AA}$	$\text{O}_I \cdots \text{O}_{II}^d/\text{\AA}$	$\text{M} \cdots \text{M}^e/\text{\AA}$	$\text{M}-\text{O}^e/\text{\AA}$
Cr^{3+}	0,62 [237]	1,96 [241]	4,08 [241]	4,66 [242]	2,73 [241]	3,01 [243]	1,94 [243]
Rh^{3+}	0,70 [237]	2,04 [237]	4,02 [239]	–	2,63 [116]	3,03 [116]	2,00 [116]

^a Расстояние между ионом металла и атомами кислорода O_I первой гидратной оболочки. ^b Расстояние между ионом металла и атомами кислорода O_{II} второй гидратной оболочки. ^c Расстояние между ионом металла и атомами водорода H_{II} второй гидратной оболочки. ^d Расстояние между атомами кислорода первой O_I и второй O_{II} гидратной оболочки. ^e Расстояние между атомами двух металлов димерного комплекса. ^e Расстояние между атомом металла и мостиковым кислородом в димерном комплексе.

Рассчитанное значение радиуса гидратированного мономера родия(III) по данным электрофоретической миграции (4,73 Å) несколько превышает известные данные, полученные с помощью LAXS и EXAFS-спектроскопии для расстояния между Rh(III) и кислородом второй гидратной оболочки (4,02 Å, Таблица 9). Аналогичное заключение для Cr(III) получил Friese: расстояние Cr– O_{II} составило 4,69 Å по данным электрофоретического разделения и 4,08 Å – по данным EXAFS [240]. Однако, если учесть расстояние между Cr(III) и атомом водорода второй гидратной оболочки (4,66 Å, Таблица 9), то данные капиллярного электрофореза и LAXS и EXAFS-спектроскопии соизмеримы. Интересно отметить, что теоретический расчет, предложенный Nightingale 60 лет назад на основе эмпирической поправки к закону Стокса, для гидратированного иона хрома(III) близок к экспериментальному значению Friese и составляет 4,61 Å [244]. Для родия(III) информация о расстоянии Rh– H_{II} в литературе отсутствует.

Кроме того, опубликованные данные EXAFS учитывают наличие второй гидратной оболочки для Rh(III), однако не содержат информации о возможных взаимодействиях за ее пределами. Несмотря на то, что третья гидратная оболочка в большинстве случаев слишком диффузна, ее существование установлено для Al(III) [245], причем расстояние между атомами кислорода второй и третьей гидратной оболочкой $\text{O}_{II} \cdots \text{O}_{III}$ равно 2,81 Å, что превышает расстояние $\text{O}_I \cdots \text{O}_{II}$ (2,68 Å) [246]. Для хрома также показано наличие условно определенной третьей гидратной оболочки, значение Cr– O_{III} приближенно составило 6,0 Å (6,7 Å для Cr– H_{III}) [242]. Таким образом, третья гидратная оболочка также может вносить вклад в радиус гидратированного родия(III), что увеличивает кажущийся размер мономерного комплекса родия.

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 димерного комплекса составило 6,47 Å, что больше рассчитанного по данным КЗЭ радиуса для мономера на 1,74 Å.

Интересно также отметить, что наблюдаемый порядок выхода и форма пиков олигомеров родия (тетрамер > тример > мономер > димер) на электрофореграмме совпадает с порядком выхода олигомеров хрома(III), полученным Friese в ходе электрофоретического разделения с применением α -гидроксиизомасляной кислоты в качестве разделительного электролита и N,N-диметилбензиламин в качестве хромофора для реализации косвенного детектирования [240]. Используя формулы 1 и 2, можно оценить отношения значений эффективного заряда к радиусу для олигомеров для всего диапазона рН разделительного электролита (Рисунок 13).

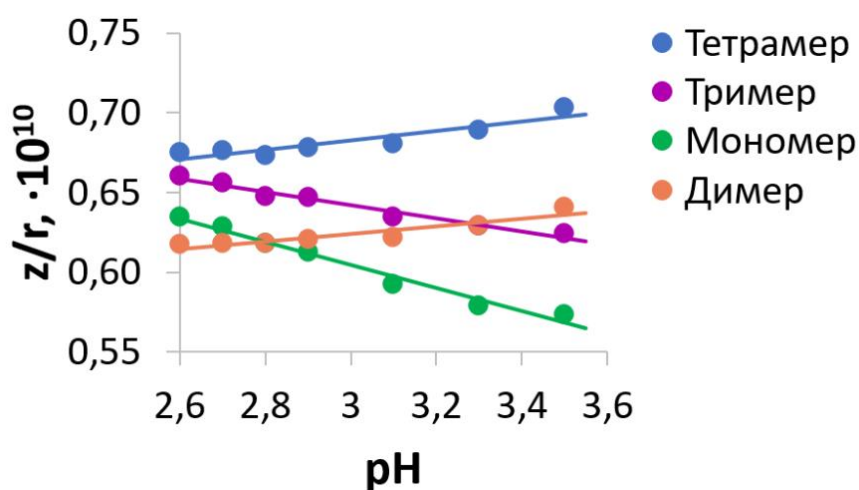


Рисунок 13. Отношения z/r для олигомеров Rh(III) в зависимости от pH разделительного электролита

В результате проведенных исследований наблюдается следующая зависимость: соотношение заряда к радиусу для димера и тетрамера незначительно увеличивается с увеличением pH электролита, а для мономера и тримера, наоборот, уменьшается. Изменение соотношения z/r в исследованном диапазоне pH 2,6-3,6 составило $\sim 0,02 \cdot 10^{10}$ для димера и тетрамера, $0,03 \cdot 10^{10}$ для тримера; для мономера изменение z/r наибольшее в сравнении с остальными олигомерами и составляет $0,06 \cdot 10^{10}$. Как уже упоминалось ранее, в исследуемом диапазоне pH для димера преобладает депротонированная форма и его номинальный заряд практически не изменяется. Для мономера при увеличении pH происходит диссоциация гексааквакомплекса $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ с образованием пентааквакомплекса $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ с уменьшением номинального заряда, чем и

объясняется значимое уменьшение соотношения z/r . Последнее подтверждает высказанное нами предположение о том, что эффективный заряд мономерного комплекса меняется в зависимости от рН разделительного электролита.

Для тримерного комплекса *Spiccia* изучал возможность существования трех структурных форм [128], заряд которых меняется в от 4+ до 6+ в зависимости от рН и времени выдерживания раствора, причем при уменьшении рН предполагается, что тримерный гидроксокомплекс родия(III) с тремя μ -ОН лигандами, и четырьмя молекулами воды, завершающими октаэдрическую конфигурацию, превращается в тримерный гидроксокомплекс родия (III), в структуре которого четыре гидроксолиганда. Такое изменение структуры может вносить вклад в эффективный заряд тримерной формы, и, следовательно, изменять соотношение z/r .

Стоит отметить, что в литературе отсутствуют значения констант диссоциации для олигомеров родия(III) более высокой степени полимеризации, однако известны значения pK_{a1} для полиядерных аквагидроксокомплексов хрома(III), имеющих аналогичную структуру: pK_{a1} 4,39, 3,68, 4,35 и 2,55 для мономера, димера, тримера и тетрамера хрома(III), соответственно [247]; при этом константы диссоциации мономера и тримера близки, а димера и тетрамера на 1-2 порядка меньше. Если предположить, что такое же поведение олигомеров характерно для полиядерных комплексов родия(III), это может объяснить аналогичное уменьшение соотношения z/r димера и тетрамера родия(III) при изменении рН из-за процессов протонирования/депротонирования концевых аквалигандов.

3.3.4. Подтверждение корректности идентификации с применением метода добавок

Дополнительное подтверждение идентификации мономерного комплекса можно показать при сравнении электрофореграмм мономерного, димерного и смеси полимерных комплексов (Рисунок 14): очевидно, что в образце мономерного комплекса родия(III) присутствует один интенсивный пик №3, время миграции и форма которого совпадает с пиком №3 на электрофореграмме, полученной в ходе разделения смеси полиядерных комплексов родия (III).

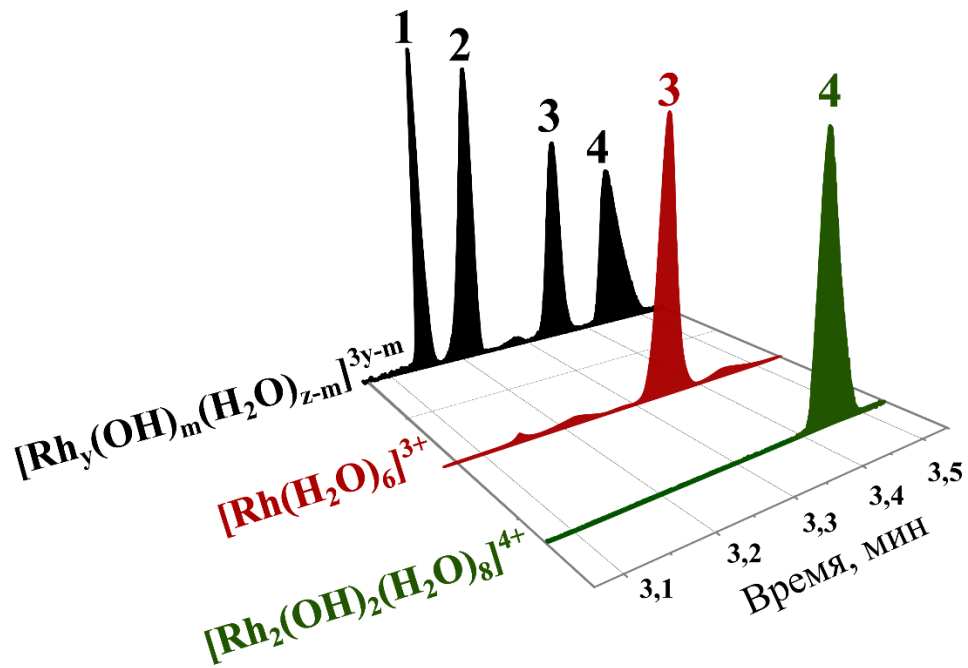


Рисунок 14. Электрофореграммы растворов мономера, димера и смеси полиядерных комплексов родия(III)

Корректность предложенной идентификации димера была подтверждена методом добавки предварительно синтезированного [112] 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. Наблюдаемый прирост сигнала на электрофореграммах подтверждает правильность выполненной идентификации (Рисунок 15).

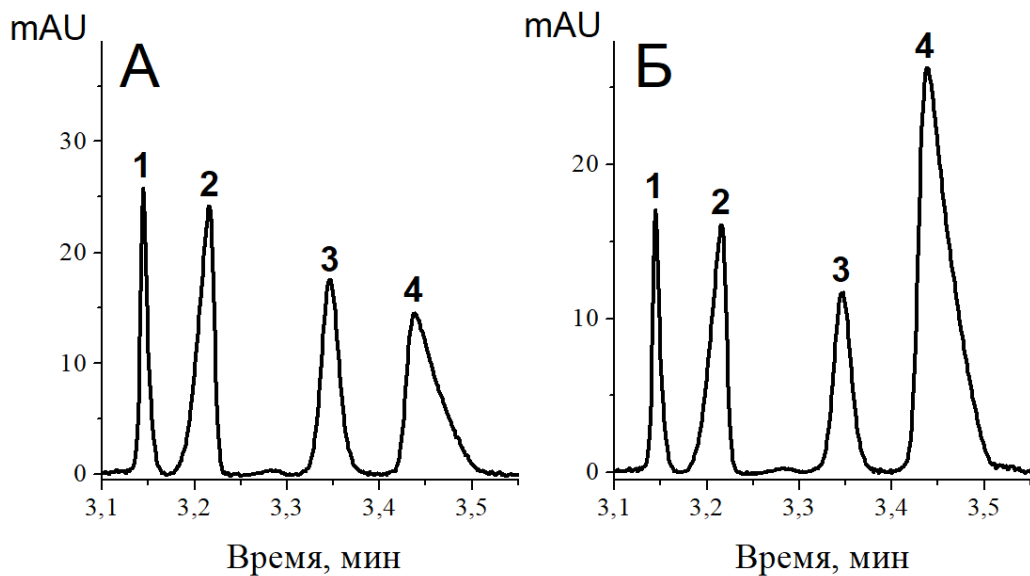


Рисунок 15. Электрофореграммы растворов: А – смесь полиядерных комплексов родия(III), Б – смесь полиядерных комплексов родия(III) после введения в исследуемую смесь димерного комплекса $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Отнесение сигналов тетрамерного и тримерного комплексов было сделано в соответствии с литературными данными [129], а также на основании закономерностей электрофоретической миграции этих соединений. Следует отметить, что из-за сходства спектров поглощения точная идентификация полиядерных форм родия с использованием только спектрофотометрического детектирования неоднозначна. Однако при отсутствии индивидуальных соединений тримера и тетрамера этот подход представляется вполне оправданным. Тем не менее, нельзя абсолютно исключить возможность появления артефактов (системных пиков), а также вероятность формирования каких-либо гипотетических образований, не содержащих родий, под действием электрического поля в процессе проведения КЗЭ. Поэтому для подтверждения отнесения пиков 1 и 2 на электрофореграмме к формам, содержащим родий, было использовано сочетание КЗЭ с элемент-селективным детектором, а именно, масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой.

3.4. Применение гибридного метода КЗЭ-ИСП-МС для исследования смеси полиядерных комплексов родия(III)

При использовании ИСП-МС в качестве элемент-селективного детектора для КЗЭ на электрофореграммах регистрируются 4 пика, содержащих родий, разделенных до базовой линии. Тем не менее применение гибридного метода на основе сочетания капиллярного электрофореза с масс-спектрометрией позволяет подтвердить, что все регистрируемые на электрофореграмме сигналы содержат родий, но не дает информации об атомных соотношениях Rh:H и Rh:O, необходимых для оценки стехиометрических соотношений элементов в компонентах исследуемой смеси. Полученная электрофореграмма представлена на Рисунке 16. Рассчитанные значения электрофоретической подвижности по данным КЗЭ (Таблица 10) при использовании капилляра длиной 110 см, необходимой для сочетания с масс-спектрометром, коррелируют с результатами, полученными ранее (Таблица 8).

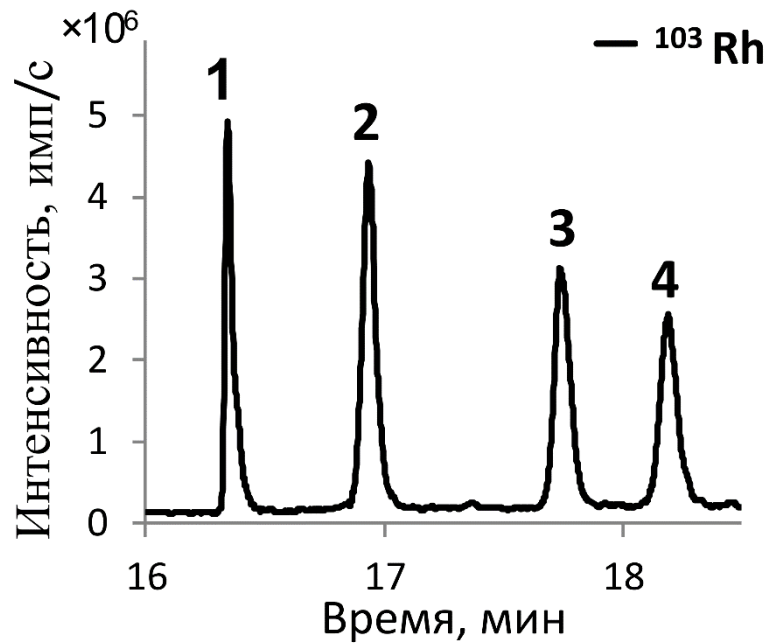


Рисунок 16. КЗЭ-ИСП-МС электрофореграмма смеси полиядерных комплексов родия(III)

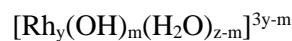


Таблица 10

Расчитанные значения электрофоретической подвижности компонентов смеси полиядерных комплексов родия(III) по данным КЗЭ при сочетании с ИСП-МС детектором

№ пика	1	2	3	4
μ , см ² /(кВ*с)	0,580±0,007	0,560±0,004	0,534±0,006	0,520±0,005

3.5. Исследование поликонденсации мономерного комплекса родия(III) с помощью капиллярного зонного электрофореза

Серия растворов с разной степенью полимеризации была приготовлена при нагревании исходного раствора, содержащего мономерный гидроксокомплекс, при 60 °С в течение 60 мин с шагом 10 мин. Полученные электрофореграммы представлены на Рисунке 17. Во время нагревания происходит полимеризация мономера, на электрофореграммах появляются пики полимерных форм, вклад которых растёт с увеличением продолжительности нагрева. По мере нагревания происходит снижение интенсивности всех сигналов из-за образования олигомеров более высокой степени полимеризации и, затем, аморфного осадка оксида родия(III).

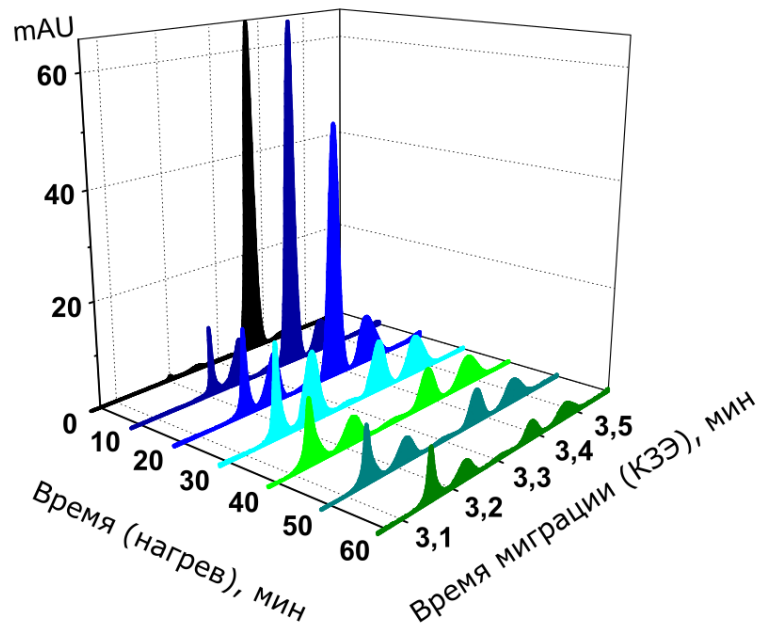


Рисунок 17. Влияние времени нагрева на образование полиядерных гидроксокомплексов родия(III)

Данная информация представляется важной, поскольку каталитическая активность зависит от структуры активного центра катализатора, следовательно, изучение влияния условий синтеза на состав смеси полиядерных комплексов родия(III) с мостиковыми гидроксолигандами, образующимися при гидролитической полимеризации, актуально, поскольку открывает путь к управлению этим процессом. Капиллярный зонный электрофорез позволяет проводить быстрый анализ состава многокомпонентной смеси комплексов Rh(III), полученной при изменении различных условий на стадии синтеза, а именно: времени или температуры нагрева, концентрации родия и щелочи и т.д., что позволит оптимизировать условия синтеза для получения смеси полиядерных комплексов родия с преобладанием той или иной олигомерной формы для дальнейших каталитических исследований.

3.6. Заключение к главе 3

В результате проведенных исследований оптимизированы условия разделения смеси полиядерных комплексов родия(III) с мостиковыми гидроксолигандами с применением метода капиллярного зонного электрофореза. Первичную идентификацию полиядерных форм проводили по спектрам поглощения фракций, соответствующих аналитическим сигналам, зарегистрированным в ходе электрофоретического разделения, которую затем подтверждали, используя закономерности электрофоретической

миграции, а также методом добавок для тех аналитов, которые были доступны в виде индивидуальных соединений.

Применение гибридного метода на основе сочетания КЗЭ с ИСП-МС подтверждает наличие в смеси четырех аналитов, содержащих родий, однако не дает возможности оценить стехиометрические соотношения элементов для определения состава полиядерных форм. Перечисленные недостатки КЗЭ-ИСП-МС заставили искать другие подходы для идентификации полиядерных комплексов родия(III) в растворе.

ГЛАВА 4. Применение метода ВЭЖХ в сочетании с ИСП-АЭС и ЭСИ-МС для изучения смеси комплексов родия(III)

Простота интерфейса 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 смесей, в том числе и полиядерных комплексов родия(III).

При выборе элюентов для ВЭЖХ необходимо исключить взаимодействие форм Rh(III) с подвижной фазой. Поскольку олигомеры Rh(III) в водных растворах имеют положительный заряд, для их разделения целесообразно использовать анион-парную обращенно-фазовую ВЭЖХ.

4.1. Оптимизация условий ВЭЖХ разделения

Для проведения ВЭЖХ разделения, как и в случае КЗЭ анализа, гидроксородиаты(III) стронция растворяли в HClO₄ (0,1 М) с образованием смеси аквагидроксокомплексов $[Rh_y(OH)_m(H_2O)_z]^{3y-m}$. Условия для разделения смеси полиядерных комплексов родия 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, рН и режима элюирования.

Поскольку исследуемая смесь представлена положительно заряженными комплексами, для ее разделения целесообразно применять метод ИП-ОФ-ВЭЖХ с ион-парным реагентом анионной природы. При выборе ион-парного реагента учитывались следующие критерии: его противоион должен быть одновалентным, он должен быть растворимым в подвижной фазе и апротонным, а также не должен приводить к деградации хроматографической системы и аналита. Кроме того, добавление ион-парного реагента в состав подвижной фазы может изменить рН и, как следствие, повлиять на гидрофобные взаимодействия, регулирующие разделение, что может привести к значительным изменениям на хроматограмме [41,42]. Поэтому важно контролировать рН при изменении концентрации противоиона, чтобы избежать появления множественных пиков или их размывания. В качестве анионного поверхностно-активного вещества был выбран додецилсульфат натрия (SDS), который уже продемонстрировал целесообразность применения для определения катионов методом ВЭЖХ, а также был

предложен в качестве подходящего элюента для быстрого скрининга белков и других катионных аналитов при сочетании ВЭЖХ с ЭСИ-МС [248]. Тем не менее, ввиду сложностей применения ион-парного реагента в условия ОФ-ВЭЖХ, первые эксперименты проводились без додецилсульфата натрия в составе подвижной фазы. Однако оказалось, что в отсутствии SDS комплексы не удерживаются на колонке и выходят вместе с мертвым объемом без разделения. Влияние ион-парного реагента на неподвижную фазу разделительной колонки представляет особую проблему для ИП-ОФ-ВЭЖХ. Известно, что ион-парные реагенты, в том числе, алкилсульфаты, сорбируются на поверхности колонок, что затрудняет их регенерацию после эксперимента. Однако Bidlingmeier с соавторами показали, что использование изократического режима хроматографии с подвижной фазой, содержащей SDS и органический растворитель (например, метанол или ацетонитрил), значительно снижает адсорбцию SDS на поверхности колонки C₁₈ [249]. Поэтому дальнейшие эксперименты проводились с использованием SDS в составе элюента.

В зависимости от режима подачи элюента режим элюирования ВЭЖХ может быть двух типов: изократический и градиентный. В случае изократического режима соотношение двух элюентов (водного раствора – элюент А и органического растворителя – элюент В) остается постоянным в течение всего хроматографического разделения. При градиентном элюировании состав подвижной фазы программируемо изменяется в течение анализа, профиль градиента может быть как линейным (например, от 0% до 100% элюента В при постоянной скорости потока), так и ступенчатым. При изократическом режиме ИП-ОФ-ВЭЖХ с применением ацетонитрила (элюент В) в качестве органического растворителя при 30% содержании ацетонитрила в составе подвижной фазы аналиты сильно удерживались и не элюировались из колонки. При увеличении концентрации ацетонитрила до 40% наблюдалась низкая интенсивность и значительное уширение пиков комплексов родия(III) на хроматограмме. Кроме того, в предложенных условиях (изократический режим, 40% ацетонитрила в ПФ) четвертый пик не элюировался из колонки из-за высокого сродства комплекса к неподвижной фазе (Рисунок 18). Дальнейшее увеличение концентрации ацетонитрила при изократическом режиме приводит к ухудшению разделения сигналов и уменьшению удерживания вплоть до полного его отсутствия.

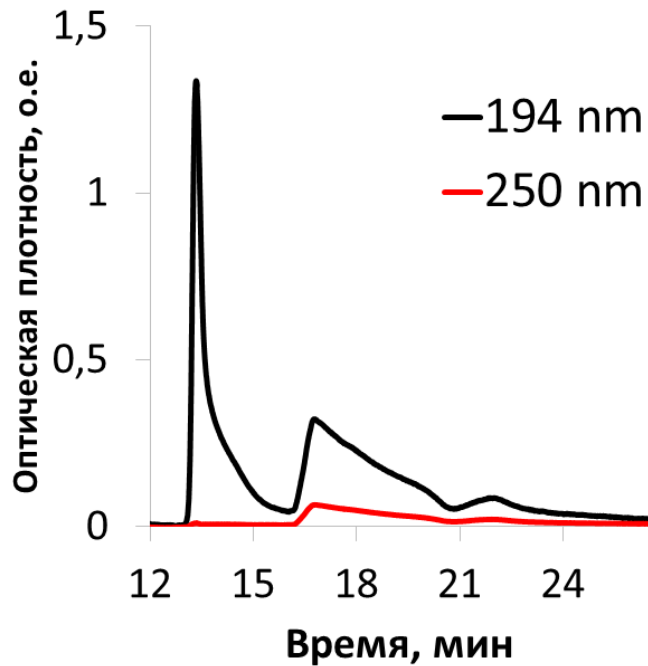


Рисунок 18. Хроматограмма смеси полиядерных комплексов родия(III). Изократический режим: элюент А (60%) – 1mM HClO₄ + 1mM SDS, элюент В (40%) – ацетонитрил.

Для того, чтобы улучшить форму пиков и добиться максимального разрешения, уменьшения времени анализа и увеличения скорости элюирования сильно удерживающихся компонентов, применялся градиентный режим ВЭЖХ, разделение при котором зависит от правильного выбора профиля градиентного элюирования. Нужно отметить, что в таком случае, проблема адсорбции SDS нивелируется, т.к. ион-парный реагент вымывается с поверхности колонки в процессе возрастания концентрации органического растворителя в подвижной фазе, что подтверждалось в работах Уокоуама с соавторами [250,251]. Однако при реализации простого линейного профиля градиента с увеличением содержания ацетонитрила от 0% до 100% в течение всего времени хроматографирования образец элюируется лишь при достижении 65-70% ацетонитрила в виде одного размытого пика без разделения. Очевидно, что подобный профиль градиента при отсутствии ацетонитрила в подвижной фазе в начале хроматографирования не оптимален. Уменьшение угла наклона кривой градиента (т.е. более плавное увеличение концентрации ацетонитрила в составе подвижной фазы), приводит к увеличению времени удерживания (> 25 мин при скорости потока 200 мкл/мин) вплоть до невозможности элюирования компонентов из колонки из-за ограничения объема шприцевого насоса хроматографической системы, применяемой в настоящем исследовании. Кроме того высокая концентрация органического растворителя непригодна для сочетания ВЭЖХ с

ИСП-АЭС, поскольку приводит к дестабилизации и гашению плазмы [180]. По этим причинам профиль градиента был выбран таким образом, чтобы в начале хроматографирования содержание ацетонитрила составляло 30%, так как ранее для изократического режима было показано, что при данной концентрации компоненты пробы еще удерживаются на колонке. Дальнейшее увеличение содержания ацетонитрила в элюенте в соответствии с кусочно-линейным профилем градиента при максимальном его содержании 55% оказалось оптимальным. Для обеспечения воспроизводимости времен удерживания всех компонентов пробы перед началом каждого эксперимента была включена стадия промывки колонки подвижной фазой с содержанием элюентов, соответствующим начальной точке профиля градиента: элюент А (70%), элюент В (30%). Таким образом, профиль градиента элюирования был оптимизирован для достижения быстрого и эффективного разделения, а также с учетом ограничений для реализации сочетания с элемент-селективным детектором.

Концентрация ион-парного реагента, в качестве которого использовался додецилсульфат натрия, оказывает не менее существенное влияние на разделение. Поэтому для оптимизации процесса разделения всех компонентов пробы концентрацию SDS изменяли при постоянстве остальных параметров хроматографической системы. При этом основной задачей оптимизации было улучшение разрешения (R_s) и формы пиков при условии достижения приемлемого времени анализа. Концентрацию SDS варьировали в диапазоне 0,25-2 мМ. При градиентном элюировании одновременно на хроматограмме регистрировались четыре пика, причем при увеличении концентрации SDS разрешение первых двух пиков улучшается, а уменьшение концентрации SDS приводит к затягиванию задних фронтов пиков 1 и 2 вплоть до их раздвоения. Для третьего и четвертого пика, наоборот, увеличение содержания SDS в элюенте сопровождается размыванием пиков и увеличением времени удерживания до полного отсутствия элюирования. Компромисс между эффективностью разделения этих пар пиков был достигнут при использовании концентрации SDS равной 1 мМ (Таблица 11). Изменение рН подвижной фазы в диапазоне 2,5-3,5 не приводит к видимым изменениям на хроматограмме.

Влияние концентрации SDS на разрешение и время выхода пиков

Концентрация SDS, мМ	$R_{s1,2}$	$R_{s2,3}$	$R_{s3,4}$	Время выхода последнего пика, мин
0,25	0,6	1,4	1,3	8,0
0,5	0,8	1,3	1,3	10,7
0,75	0,9	1,2	1,2	12,2
1*	1,1	1,2	1,2	12,6
1,25	1,1	1,1	1,0	15,7
1,5	1,2	0,8	0,7	22,5
1,75	1,5	0,5	-	>25,0
2	1,9	-	-	>25,0

* оптимальное значение концентрации SDS

Таким образом, градиентное элюирование с использованием в качестве элюента А раствора хлорной кислоты (1 мМ) с добавкой додецилсульфата натрия (1 мМ) и элюента В – ацетонитрила оказалось оптимальным по совокупности разрешения пиков и времени анализа. Оптимизированные условия разделения представлены в Таблице 3. Типичная хроматограмма со спектрофотометрическим детектированием приведена на Рисунке 19.

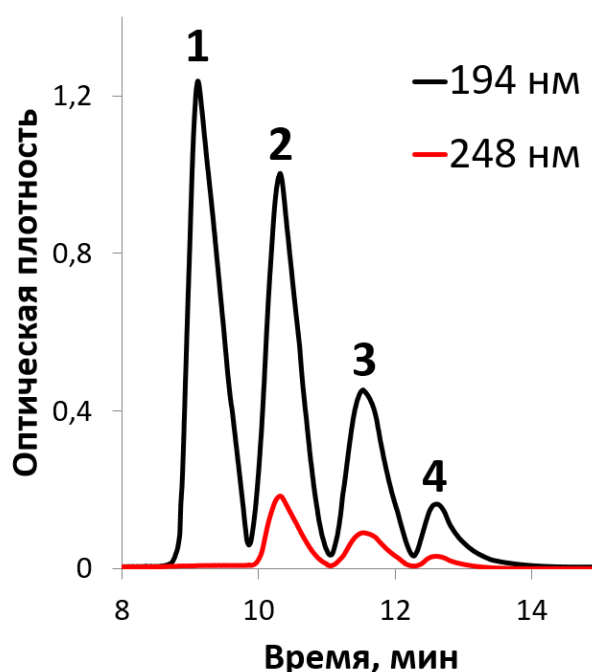


Рисунок 19. Хроматограмма смеси комплексов родия(III) $[\text{Rh}_y(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_{z-m}]^{3y-m}$

Предварительная идентификация пиков, как и в случае с КЗЭ, была проведена в соответствии с электронными спектрами поглощения [116,128,129] аквагидроксикомплексов родия(III). При этом наблюдаемый порядок выхода комплексов из колонки был следующим: $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – 1, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ – 2,

$[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$ – 3 и $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ – 4. Следует отметить, что времена удерживания и порядок выхода исследуемых комплексов согласуются с ожидаемым в соответствии с гидрофобностью формирующихся ионных пар комплексов родия(III) с ион-парным реагентом SDS.

Следовало ожидать, что для повышения информативности идентификации исследуемых форм родия принципиальным моментом может стать замена универсального детектора (ВЭЖХ-УФ) на элемент- (ИСП-АЭС) или масс-селективный (ЭСИ-МС). Тем не менее, ввиду сложного состава подвижной фазы ВЭЖХ предварительно следует подтвердить отсутствие трансформации аналита в ходе хроматографического разделения.

4.2. Применение гибридного метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС и КЗЭ-анализ фракций, отобранных в ходе ВЭЖХ-разделения

С целью подтверждения отсутствия трансформации олигомеров родия(III) в процессе ИП-ОФ-ВЭЖХ разделения использовался подход, основанный на сочетании хроматографического разделения с ИСП-АЭС детектированием [180], а также с последующим вводом каждой из фракций, соответствующей хроматографическому пику, в капилляр системы КЗЭ.

4.2.1. ВЭЖХ-ИСП-АЭС для исследования полиядерных комплексов родия(III)

Хроматограммы, зарегистрированные с применением спектрофотометрического (Рисунок 19) и ИСП-АЭС детекторов (Рисунок 20) практически идентичны, в выбранных условиях не происходит размывания элюируемых пиков, факторы разрешения для всех пар пиков совпадают с определенными ранее в ходе ВЭЖХ-УФ разделения. Применение ИСП-АЭС в качестве детектора также подтверждает, что все зарегистрированные пики содержат родий, тем не менее эти данные не дают возможности получить информацию о составе олигомеров, поскольку кислород и водород не могут детектироваться при использовании ИСП-АЭС, а значит, расчет атомных соотношений элементов для каждого из пиков не представляется возможным.

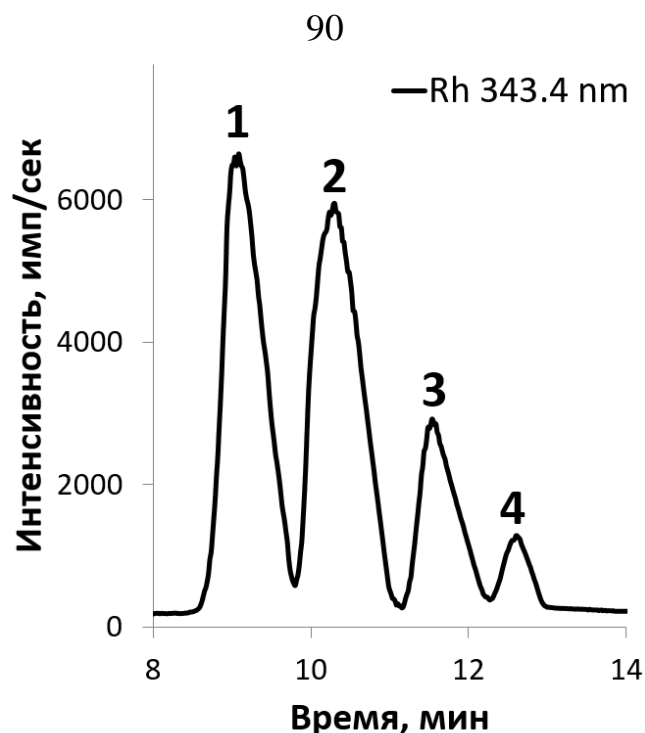


Рисунок 20. ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмма смеси $[\text{Rh}_y(\mu\text{-OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$ в координатах «время выхода — интенсивность ИСП-АЭС сигнала»

4.2.2. КЗЭ-анализ фракций, отобранных в ходе хроматографического разделения

Отбор фракций на выходе из капилляра системы КЗЭ для дальнейших off-line исследований практически невозможно реализовать, принимая во внимание объем вводимой в капилляр пробы (на уровне десятков нл) и разбавление пробы раствором электролита в ходе разделения [252]. Кроме того, в отличие от ВЭЖХ, на электрофореграммах можно наблюдать минорные формы, являющимися продуктами акватации/анаии или протонирования/депротонирования, что может усложнить полученную электрофореграмму и способствовать появлению артефактов, затрудняющих идентификацию [142].

Однако использование КЗЭ в качестве дополнительного средства контроля качества разделения и подтверждения отсутствия возможных трансформаций аналитов в ходе ВЭЖХ-анализа вследствие разбавления или возможного взаимодействия с подвижной фазой ВЭЖХ представляется вполне обоснованным [55].

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. Электрофореграммы

выделенных фракций, представленные на Рисунке 21, 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 (Рисунок 12). Таким образом, было подтверждено отсутствие трансформации исследуемых комплексов в ходе ВЭЖХ разделения, что позволяет использовать данный метод не только для анализа, но и для препаративных целей. Незначительное смещение времен миграции каждого из комплексов объясняется наличием ион-парного реагента, который неизбежно присутствовал в растворе каждого из аналитов.

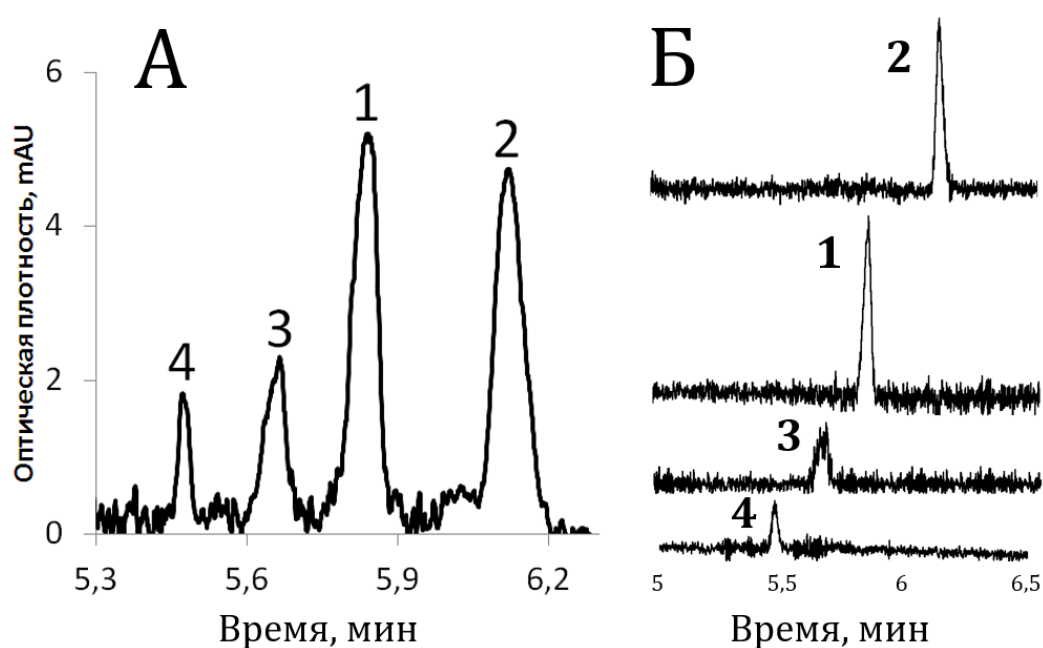


Рисунок 21. А – электрофореграмма раствора смеси $[\text{Rh}_y(\mu\text{-OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$ после ВЭЖХ разделения, Б – электрофореграммы индивидуальных аквагидрокомплексов родия(III) выделенных после ВЭЖХ разделения, нумерация пиков в порядке их элюирования при хроматографическом разделении: 1 – мономер, 2 – димер, 3 – тример, 4 – тетрамер.

4.3. Применение гибридного метода ВЭЖХ-ЭСИ-МС

В то время как ИСП-МС и ИСП-АЭС могут предоставить информацию о содержании конкретного элемента в образце, масс-спектры, полученные с помощью масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ЭСИ-МС), предоставляют информацию о молекулярной массе соединения и характере фрагментации его молекул. «Мягкая» ионизация электрораспылением приводит к образованию молекулярных ионов без значительной фрагментации, в большинстве случаев при ионизации образуются однозарядные ионы [253]. Сочетание ВЭЖХ-ЭСИ-МС позволяет разделить исследуемые

формы в режиме онлайн с последующей идентификацией аналитов без применения для этой цели индивидуальных соединений [254]. ЭСИ-МС широко используется для изучения химических форм в растворе и успешно применяется для изучения комплексов металлов [255–259].

Для получения наиболее точной информации о составе аквагидроксикомплексов родия(III) было реализовано сочетание ВЭЖХ с масс-спектрометром, в котором в качестве источника ионов используется электрораспыление. Основная проблема, которая возникает при ионизации электрораспылением для комплексов платиновых металлов — это возможность их трансформации (разложения) в ионизационной камере. Чтобы избежать этой проблемы, условия эксперимента в данной работе были оптимизированы по аналогии с исследованиями хлороаквакомплексов платины и палладия Ромашова Л.В. с коллегами [207], согласно которым для ионизации была выбрана достаточно низкая температура (150°C), поскольку при ее повышении происходило разложение аквагидроксикомплексов, что приводило к снижению интенсивности целевых сигналов и появлению множества других. При такой температуре в масс-спектрах регистрируются только катионы с зарядом $+1$. Аналогичная картина наблюдалась для солянокислых растворов хлорокомплексов платины(II) и палладия(II) [207], при низкотемпературной ионизации регистрировались как однозарядные кластерные ионы с соляной кислотой и ацетонитрилом, так и с ионами калия, присутствовавшими в растворе. Образование множества кластерных ионов приводило к появлению большого количества сигналов разной интенсивности в масс-спектрах, причем, чем сложнее был состав кластера, тем ниже была интенсивность его пика. Ионов, имеющих заряд $+2$ и выше, в мягких условиях проведения ионизации зарегистрировано не было, а в области регистрации анионов были обнаружены только кластерные ионы фонового раствора.

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 (SCAN) были зарегистрированы масс-спектры для четырех компонентов пробы онлайн в ходе хроматографического разделения (Рисунок 22).

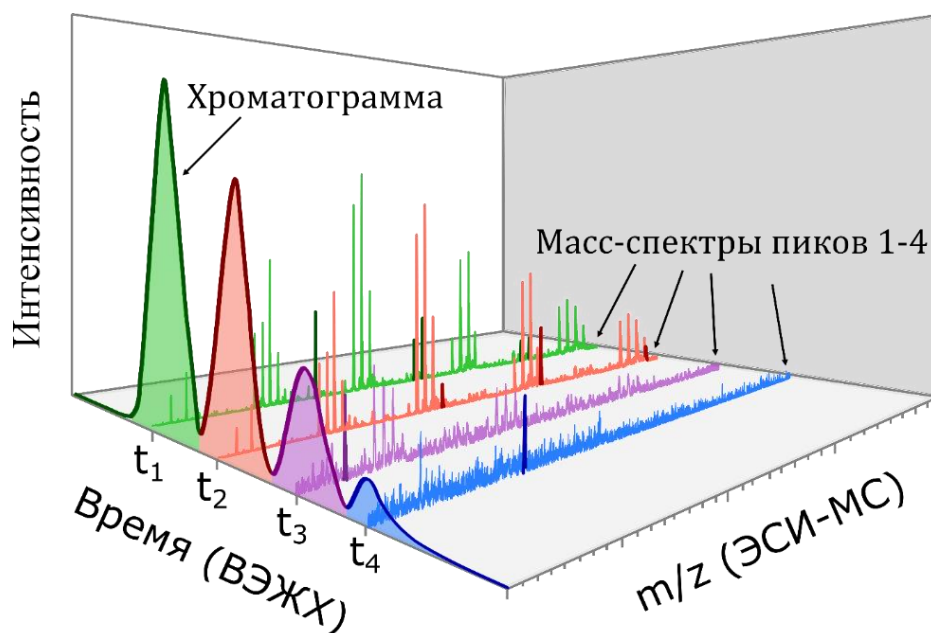


Рисунок 22. ИП-ОФ-ВЭЖХ/ЭСИ-МС спектры, зарегистрированные в ходе хроматографического разделения, темным выделены сигналы аддуктов родия с компонентами подвижной фазы

Для разделения положительно заряженных аквагидроксикомплексов Rh(III) ($[\text{Rh}_y(\mu\text{-OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$) в качестве ионной пары применялся додецилсульфат-анион $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4]^-$ (DS^-), поэтому зарегистрированные масс-спектры характеризуются наличием множества сигналов аддуктов с ион-парным реагентом и компонентами подвижной фазы, соответствующих SDS, SDS-Na^+ , SDS-ACN и другим кластерным ионам, содержащим додецилсульфат (DS^-) (Рисунок 23). Масс-спектр смеси комплексов Rh(III) также усложнялся из-за образования аддуктов комплексов родия с додецилсульфатом в различных соотношениях, возникающих на стадии фрагментации в интервале 9-14 мин. Присутствие подобных кластерных ионов белков с SDS также наблюдалось группами Ishihama и Fridriksson при применении сочетания ВЭЖХ-ЭСИ-МС с использованием анионного поверхностно-активного вещества в подвижной фазе для скрининга катионных аналитов [248,260]. Чтобы отсеять сигналы аддуктов подвижной фазы, содержащие SDS, хлорную кислоту и ацетонитрил и выделить целевые сигналы кластерных ионов комплексов родия(III), был зарегистрирован масс-спектр фона, т.е. спектр элюента в режиме сканирования без ввода комплексов родия в колонку ВЭЖХ. После сравнения масс-спектра четырех пиков и спектра фона, были определены пики, относящиеся к ассоциатам комплексов родия (например, для первых двух пиков — сигналы с $m/z = 741$ и 913). Аналогично были записаны масс-спектры для пиков 3 и 4. Полученные сигналы были идентифицированы, экспериментальные и рассчитанные значения m/z всех сигналов ЭСИ-МС приведены в Приложении 1.

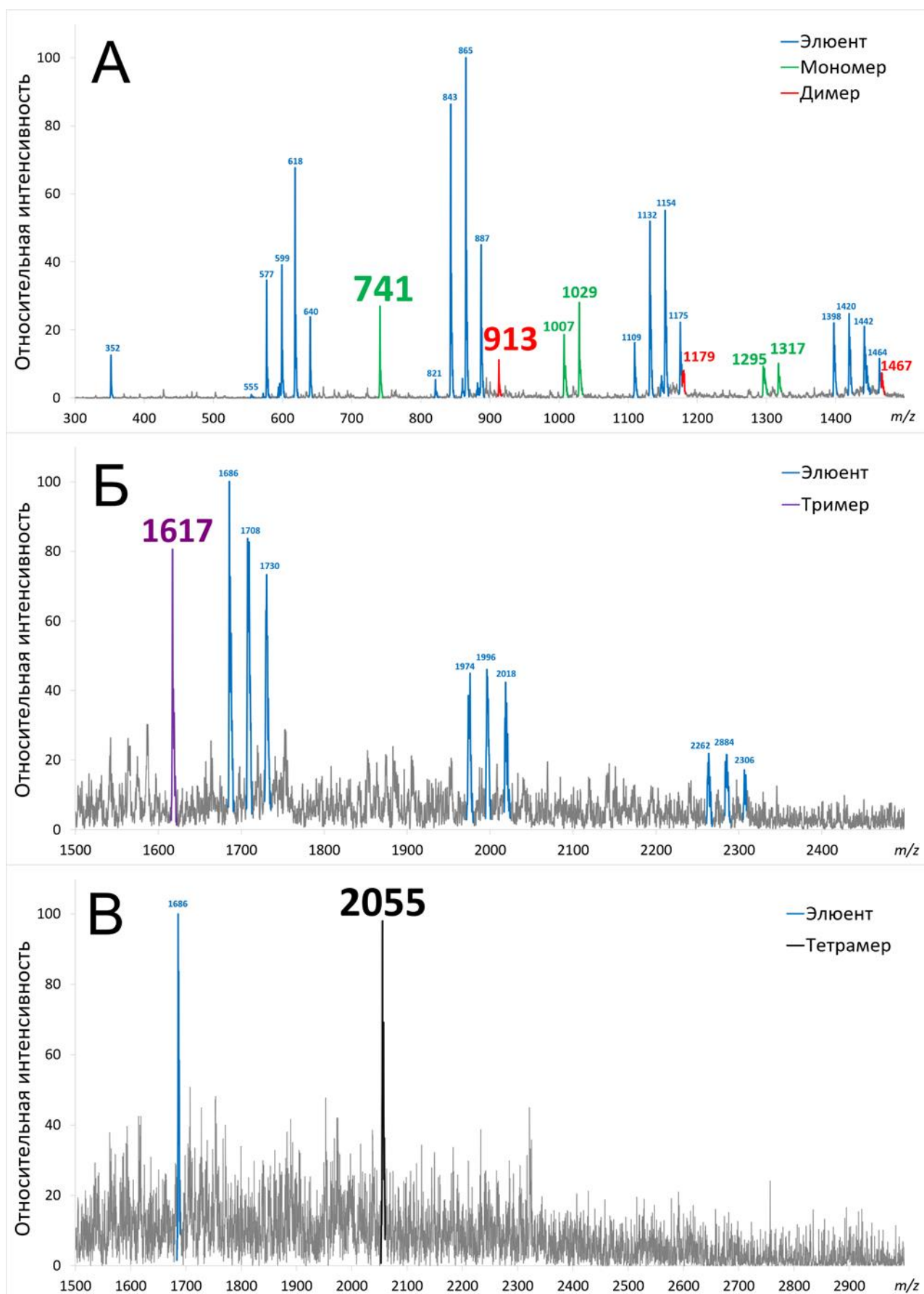


Рисунок 23. ИП-ОФ-ВЭЖХ/ЭСИ-МС спектры, зарегистрированные в ходе хроматографического разделения: (А) — диапазон времени 9-11 мин, (Б) — 11-12 мин, (С) — 12-14 мин. Пики, соответствующие комплексам и элюенту указаны в легенде.

Установлено, что для каждой фракции, выходящей из колонки, наблюдается характерный масс-спектр, причем каждый пик ВЭЖХ соответствует строго одной полиядерной форме родия, присутствующей в растворе. Порядок выхода полиядерных комплексов по рассчитанным массам, совпадает с полученным при предварительных экспериментах со спектрофотометрической идентификацией фракций, что подтверждает корректную идентификацию анализов. Рассчитанные массы коррелируют с экспериментальными данными (Таблица 12, Рисунок 24).

Таблица 12

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

№	m/z _{эксп}	m/z _{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

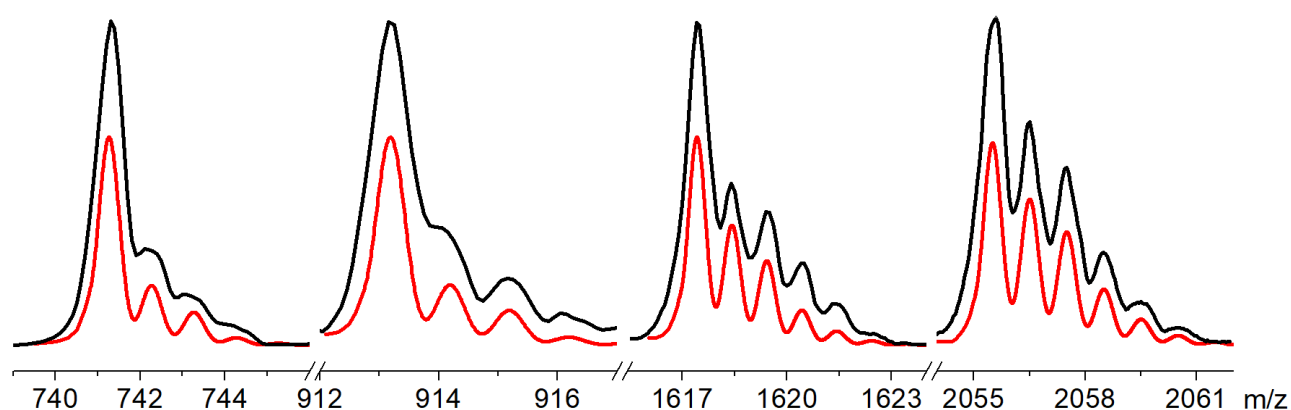


Рисунок 24. Фрагмент масс-спектра аквагидрохсокомплексов родия(III). Экспериментальные данные (черная линия) и теоретические (красная линия) для $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6 + 2\text{DS}]^+$, $[\text{Rh}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_7 + 2\text{DS}]^+$, $[\text{Rh}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10} + 4\text{DS}]^+$ и $[\text{Rh}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12} + 5\text{DS}]^+$, соответственно

Как видно из масс-спектров на Рисунке 23, для мономера и димера было зарегистрировано несколько кластерных ионов. Для построения хромато-масс-спектра (Рисунок 25) в режиме мониторинга выделенных ионов (SIM — Selected-Ion Monitoring) 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.

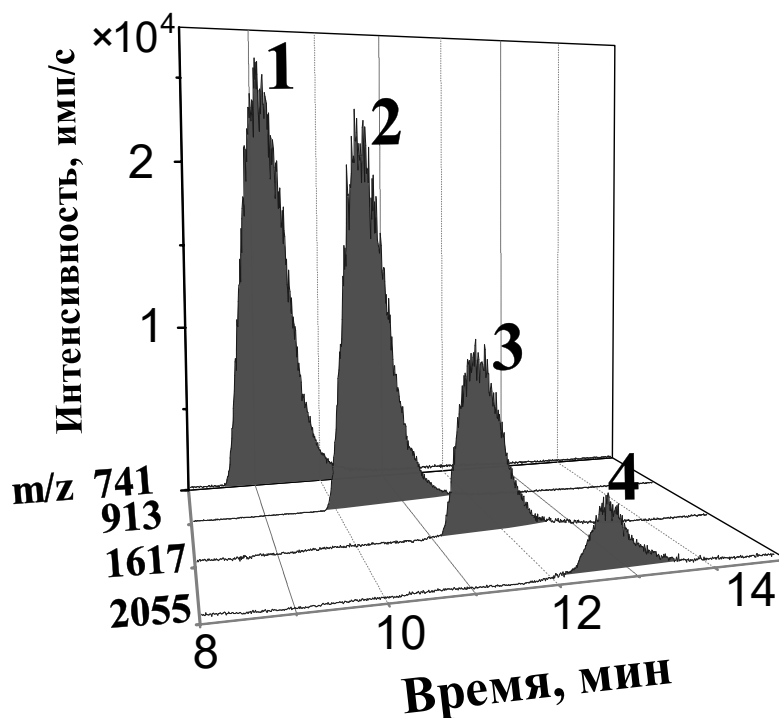


Рисунок 25. ВЭЖХ-ЭСИ-МС смеси полиядерных комплексов родия(III) в режиме мониторинга выделенных ионов

4.4. Заключение к главе 4

Предложен подход для изучения состава смеси полиядерных форм родия с применением ВЭЖХ в сочетании с различными методами детектирования. Оптимизированы условия разделения и детектирования смеси $[\text{Rh}_y(\mu\text{-OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$ методами ВЭЖХ-УФ и ВЭЖХ-ИСП-АЭС. Оптимизированный режим градиентного элюирования ВЭЖХ позволяет избежать нежелательной модификации неподвижной фазы анион-парным реагентом, приводящим к потере эффективности колонки.

Применение гибридного метода, сочетающего хроматографическое разделение с масс-селективным детектированием ВЭЖХ-ЭСИ-МС позволило идентифицировать все формы в смеси полиядерных комплексов родия(III) без использования стандартных образцов, благодаря мягкой ионизации, сохраняющей состав комплексов.

Полученные данные о составе комплексов согласуются с результатами исследования смеси полиядерных комплексов родия(III), полученных с применением методов капиллярного зонного электрофореза и ВЭЖХ-ИСП-АЭС.

ГЛАВА 5. Применение ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС для изучения состава различных типов полиоксометаллатов в растворе

Как отмечалось в литературном обзоре, особенностью химии полиоксометаллатов является их склонность к образованию многокомпонентных смесей отрицательно заряженных комплексов в растворе. По этой причине для их разделения целесообразно использовать обращенно-фазовую ВЭЖХ с ион-парным реагентом катионной природы, например, тетрабутиламмония гидроксидом (ТВАОН), успешное применение которого уже продемонстрировано для анионных комплексов различного строения [219,261].

5.1. Изучение состава компонентов смеси, полученных в процессе синтеза ПОМ с металлоорганическим фрагментом, содержащим рутений, методами ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС

Химия полиоксокомплексов ниобия – сложная, быстро развивающаяся область химии полиоксометаллатов. Полиоксониобаты имеют уникальную структуру и реакционную способность, а также склонны к образованию множества равновесных химических форм в растворе [262]. Координация металлоорганических фрагментов, например, $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ к полиоксониобатам, приводит к образованию смешанных типов ПОМ, которые представляют интерес благодаря наличию рутения в их структуре, и, как следствие, их уникальных каталитических свойств. В частности, установлено, что рутений-содержащие полиоксометаллаты перспективны в качестве фото- и электрокатализаторов (например, в процессе разложения воды [263,264]).

Прямая реакция аниона со структурой Кеггина $[VNb_{12}O_{40}]^{15-}$ с $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$ в соотношении 1 к 4 и последующая диффузия паров ацетона в раствор реакционной смеси 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 [265]. 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 ЯМР. Поэтому для их исследования целесообразно использовать методы разделения, например, ВЭЖХ, с последующей идентификацией при онлайн сочетании с элемент- и масс-селективным детектором.

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

Оптимизация состава подвижной фазы при хроматографическом разделении

В первую очередь при выборе условий хроматографического разделения учитывался тот факт, что синтезированная смесь анионов $[\{(C_6H_6)Ru\}_x VNb_{12}O_{40}]^{n-}$ растворима в метаноле. Поэтому в качестве элюента В (органического растворителя) вместо традиционно используемого ацетонитрила был выбран метанол. Однако оказалось, что такая замена при ОФ-ВЭЖХ анализе полиоксометаллатов приводит к снижению эффективности разделения, увеличению времени элюирования, а также возрастанию рабочего давления в системе по причине более высокой вязкости метанола, которая в 1,5 раза выше вязкости ацетонитрила. Снижения давления в хроматографической системе можно достигнуть при уменьшении скорости потока элюента, что, однако, приводит к увеличению разбавления при дальнейшем сочетании ВЭЖХ и ИСП-АЭС, и, следовательно, снижению интенсивности регистрируемых сигналов.

По этим причинам для исследования смеси полиоксонииобатов с рутений-органическим фрагментом в качестве ион-парного реагента использовали ТВАОН (элюент А) в режиме градиентного элюирования с увеличением концентрации ацетонитрила (элюент В); схема градиента представлена в Таблице 4. При использовании 0,04% ТВАОН для анализа двухкомпонентной смеси ПОМ на хроматограмме зарегистрированы 2 пика, разделенных до базовой линии (Рисунок 26). Однако при попытке сочетания ВЭЖХ и ЭСИ-МС (см. раздел 5.1.2) оказалось, что такая концентрация ПАВ в подвижной фазе ВЭЖХ полностью подавляет сигналы исследуемых аналитов. Поэтому необходимо было найти компромисс между концентрацией ион-парного реагента, необходимого для разделения двух пиков и для реализации успешного сочетания ВЭЖХ и ЭСИ-МС, и оценить минимально допустимую концентрацию ТВАОН при хроматографическом разделении. Снижение концентрации ТВАОН до 0,01% привело, с одной стороны, к уменьшению времени анализа в 2 раза в сравнении с 0,04% ТВАОН и снижению эффективности разделения, но с другой – к увеличению интенсивности сигнала анионов ПОМ в масс-спектре, хотя фоновые сигналы, относящиеся к подвижной фазе, содержащей ТВА и АСН, все еще наблюдались (см. раздел 5.1.2). При концентрации 0,01% ТВАОН сохранял свойства ион-парного реагента,

тем не менее дальнейшее снижение его концентрации в составе элюента привело к полному отсутствию удерживания и разделения двух форм, поэтому концентрация 0,01% ТВАОН была выбрана в качестве оптимальной для дальнейших экспериментов.

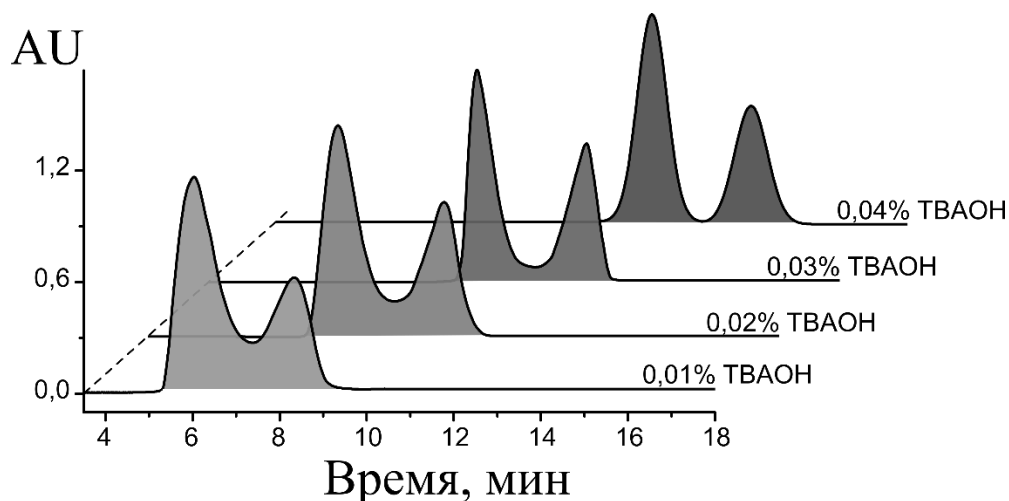


Рисунок 26. Влияние концентрации ТВАОН на хроматографическое разделение полиоксометаллатов

Расчет атомных соотношений элементов и оценка гомогенности пиков на ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмме

Преимуществом атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой является одновременное многоэлементное детектирование, что в совокупности с предварительным хроматографическим разделением позволяет рассчитать атомное соотношение элементов, входящих в состав ПОМ, для всех детектируемых пиков.

В предыдущих работах нашей лаборатории (Жданов А.А.) [180] при исследовании фосфованадомолибдатов структуры Кеггина $[PV_xMo_{12-x}O_{40}]^{-x-3}$ для оценки атомных соотношений элементов Mo/V определяли содержание молибдена и ванадия для каждой формы по методу внешнего стандарта. Для этого готовили три серии градуировочных растворов на основе модельных смесей молибдата и ванадата в соотношениях, соответствующих предполагаемой стехиометрии исследуемых комплексов, а именно, $PVMo_{11}$, PV_2Mo_{10} и PV_3Mo_9 . Затем по градуировочным графикам определяли концентрации элементов для всех пиков на ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмме и рассчитывали мольные соотношения элементов для каждой детектируемой формы. Преимуществом такого подхода является точное измерение концентрации элемента в химической форме ПОМ с учетом разбавления пробы при ВЭЖХ анализе, поскольку градуировка также осуществляется в режиме онлайн сочетания ВЭЖХ-ИСП-АЭС, однако

по этой же причине такой подход является достаточно времязатратным, и может применяться для химических форм ПОМ только с известным (или предполагаемым) строением.

В данной работе мы оптимизировали подход к расчету атомных соотношений, который основан на постоянстве соотношения интенсивностей линий двух элементов для ИСП-АЭС анализа. Такой подход не требует приготовления большого количества градуировочных растворов: для градуировки требуется приготовление одного раствора, содержащего два (или более) элемента известной концентрации, в котором по данным элементного анализа методом ИСП-АЭС измеряется соотношение интенсивностей линий двух элементов при одной концентрации (для 1 ppm). Зная это соотношение и рассчитывая соотношение площадей для двух линий детектируемых на ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмме элементов с учетом их молярных масс, можно рассчитать атомное соотношение этих элементов.

В формуле (3) качестве примера приведен расчет атомных соотношений ниобия к ванадию для одного пика в исследуемой смеси $[(C_6H_6)Ru]_xVNb_{12}O_{40}]^{n-}$:

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

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} – молярные массы ванадия и ниобия.

Такой подход не требует учета разбавления пробы элюентом при хроматографическом разделении и точного определения концентрации элемента в составе исследуемого комплекса, поскольку атомное соотношение для пары элементов остается неизменным вне зависимости от разбавления, что значительно ускоряет процедуру анализа.

При исследовании фосфованадомолибдатов, в состав которых входят P, V и Mo, расчет атомных соотношений возможен только для двух элементов Mo/V, поскольку интенсивность регистрируемых линий фосфора ниже предела обнаружения [180]. В исследуемых нами ванадониобатах с координированным рутений-органическими фрагментами интенсивность линий V, Nb и Ru, даже с учетом разбавления пробы при сочетании ВЭЖХ с ИСП-АЭС, позволяет рассчитать атомные соотношения для всех пар детектируемых элементов, что дает более подробную информацию для идентификации ПОМ по данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС.

Данные ВЭЖХ-ИСП-АЭС (Рисунок 27) указывают на присутствие двух пиков, содержащих ниобий, ванадий и рутений в различных атомных соотношениях (Таблица 13). Рассчитанное по формуле (3) соотношение ниобия к ванадию равно 12 и одинаково для обоих пиков, тогда как соотношение Nb/Ru различается (3 для первого пика и 4 для второго), что указывает на существование двух равновесных форм, которые могут быть отнесены к анионам $[(C_6H_6)Ru]_4VNb_{12}O_{40}]^{7-}$ (Nb/Ru=3) и $[(C_6H_6)Ru]_3VNb_{12}O_{40}]^{9-}$ (Nb/Ru=4).

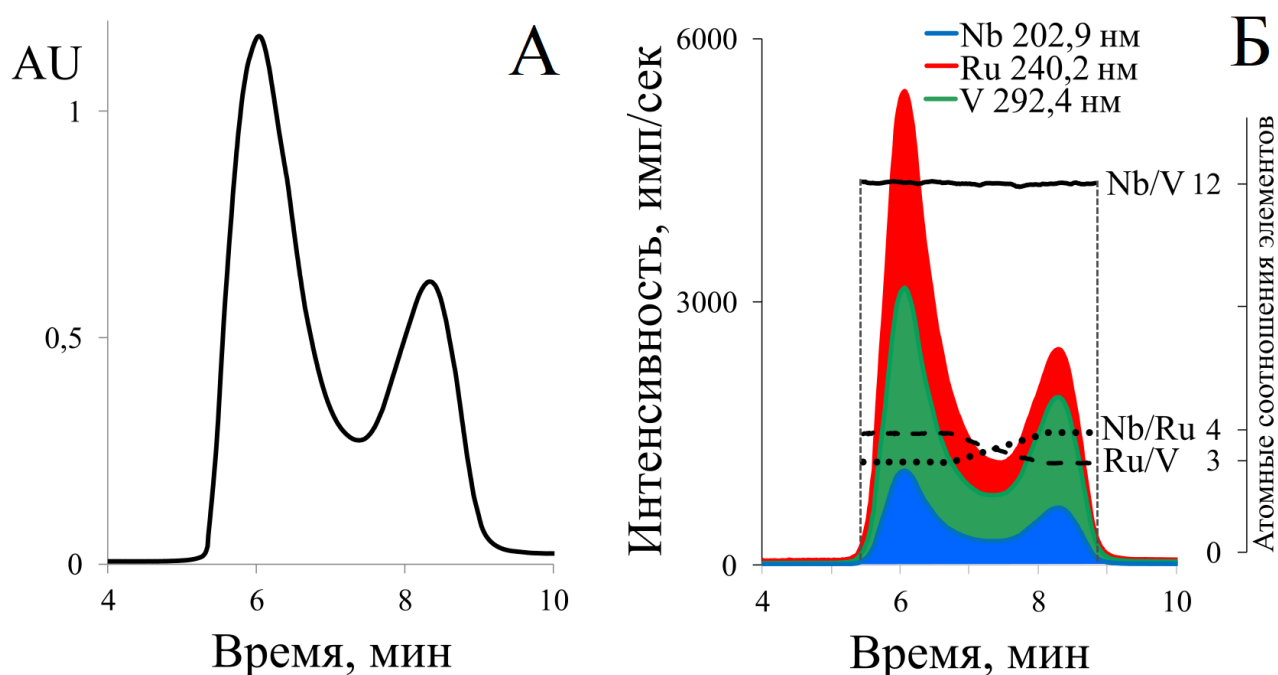


Рисунок 27. А – ВЭЖХ-УФ хроматограмма. Б – ВЭЖХ-ИСП-АЭС в координатах «время выхода – интенсивность ИСП-АЭС сигнала», линиями указаны атомные соотношения элементов (правая ось) в каждой точке ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограммы для всех пар детектируемых спектральных линий

Для расчета атомных соотношений использовали следующие спектральные линии: Nb 202,9 нм, 313,0 нм, 316,3 нм и 319,4 нм; V 290,8 нм, 292,4 нм, 309,3 нм; Ru 240,2 и 266,1 нм. В качестве экспериментально установленных соотношений приведены средние значения для всех пар спектральных линий Nb/V и Nb/Ru (Таблица 13). Для наглядности представления данных выбраны наименее интенсивные линии ниобия и ванадия (Рисунок 27Б), чтобы обеспечить соответствие масштаба для всех детектируемых элементов. Наиболее интенсивную спектральную линию рутения 267,8 нм не использовали при расчете из-за спектрального наложения ниобия.

Атомные соотношения элементов для смеси ПОМ $[(C_6H_6)Ru]_xV Nb_{12}O_{40}]^{n-}$

№ пика	Форма	Nb/V	Nb/Ru	Ru/V
1	$[(C_6H_6)Ru]_4V Nb_{12}O_{40}]^{7-}$	12,0±0,5	3,0±0,3	4,0±0,4
2	$[(C_6H_6)Ru]_3V Nb_{12}O_{40}]^{9-}$	12,0±0,5	4,0±0,3	3,0±0,3

Стоит отметить, что такой подход, основанный на постоянстве соотношения интенсивностей линий двух элементов, можно использовать для оценки гомогенности детектируемых пиков.

Способы оценки гомогенности пика по данным спектрофотометрического детектирования существуют и используются исследователями уже более 50 лет. Использование абсорбционных соотношений (т.е. соотношения значений поглощения для двух детектируемых длин волн) для характеристики хроматографических пиков является показательным способом благодаря простоте реализации и восприятия. Ostojic [266] показал, что для любого индивидуального соединения соотношение поглощений, детектируемых при двух разных длинах волн, должно оставаться постоянным в каждой точке контура пика. Vyřina [267] при мониторинге абсорбционных соотношений на протяжении элюирования всего хроматографического пика показала, что если пик представлен индивидуальным соединением (т.е. является гомогенным), то графическое изображение профиля абсорбционного соотношения должно соответствовать прямой линии, причем отклонение указывает на присутствие примеси.

В настоящее время современные приборы КЗЭ и ВЭЖХ оснащены спектрофотометрическим детектором на основе диодной матрицы, поэтому такой подход используется редко, ему на смену пришел контроль спектральной чистоты пика по оценке подобия электронных спектров поглощения, регистрируемых онлайн в ходе электрофоретического/хроматографического разделения в точках пика в заданном диапазоне волн (см. раздел 3.3.1), [268].

Тем не менее, подобно этому методу подтверждения гомогенности пиков при ВЭЖХ или КЗЭ анализе со спектрофотометрическим детектором, включающему наложение сигналов для сравнения профилей пиков, в то время как гомогенность пика подтверждается тем фактом, что соотношение оптических плотностей на двух или более длинах волн должно оставаться постоянным на протяжении всего контура хроматографического пика, мы можем использовать спектральные линии, чтобы

обнаружить неоднородность пика на ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмме. Любая примесь, выходящая вместе с основными пиками, вызовет отклонение от горизонтальной линии рассчитанного атомного соотношения.

Для подтверждения чистоты наблюдаемых пиков, было рассчитано атомное соотношение элементов в каждой точке ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограммы для всех пар детектируемых спектральных линий (Рисунок 27Б), формула (4). Атомные соотношения пар спектральных линий Nb/V и Nb/Ru были постоянными по ходу всего профиля элюции для обоих пиков; следовательно, можно утверждать, что они не содержат примесей и в смеси полиоксометаллатов присутствуют только две равновесные формы.

$$\text{атомное соотношение } \frac{Nb}{V} = \frac{I_{Nb, \text{пик}}}{I_{V, \text{пик}}} \times I_{V/Nb} \times \frac{M_V}{M_{Nb}}, \quad (4)$$

В этом случае, для расчета соотношения использовали не площадь пика (т.е. интегральную интенсивность линии), а значение интенсивности ИСП-АЭС сигнала $I_{Nb, \text{пик}}$, $I_{V, \text{пик}}$ в каждой точке ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограммы. Примечательно, что при отсутствии пика на хроматограмме, атомное соотношение, полученное по формуле (4) не будет равно нулю, поскольку в таком случае соотношение интенсивностей по данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС $\frac{I_{Nb, \text{пик}}}{I_{V, \text{пик}}}$ будет равно 1, и величина будет зависеть от соотношения интенсивностей линий для 1 ppm ванадия и ниобия $I_{V/Nb}$, и молярных масс соответствующих элементов, т.е. величина – характерная для выбранной пары элементов при ИСП-АЭС анализе.

Таким образом, были рассчитаны атомные соотношения детектируемых элементов, при этом соотношение ниобия к ванадию одинаково для обоих пиков, тогда как соотношение Nb/Ru различается, что указывает на существование двух равновесных форм, которые могут быть отнесены к анионам $[(C_6H_6)Ru]_4VNb_{12}O_{40}]^{7-}$ и $[(C_6H_6)Ru]_3VNb_{12}O_{40}]^{9-}$. Для подтверждения правильности идентификации мы обратились к уже зарекомендовавшему себя при изучении полиядерных комплексов родия(III) гибриднему методу ВЭЖХ-ЭСИ-МС.

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

Масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением широко используется для изучения состава различных типов полиоксометаллатов [196,206,269]. Мягкие условия

ионизации, используемые в ЭСИ-МС, подходят для исследования даже очень больших молекул ПОМ с высокой нуклеарностью. Однако одновременное присутствие нескольких форм ПОМ в растворе ограничивает применение прямого метода ЭСИ-МС, поскольку, чем больше компонентов в смеси присутствует, тем сложнее спектры с перекрывающимися изотопным распределением для различных форм, и тем сложнее становится интерпретация ЭСИ-МС данных. В связи с этим, применение гибридного метода ВЭЖХ-ЭСИ-МС к многокомпонентным смесям ПОМ имеет большое преимущество из-за предварительного разделения компонентов пробы с последующей масс-спектральной идентификацией аналитов в режиме онлайн.

Мы использовали метод ВЭЖХ-ЭСИ-МС для исследования двухкомпонентной смеси ПОМ, содержащей, по данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС, формы $[\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40}]^{7-}$ и $[\{(C_6H_6)Ru\}_3VNb_{12}O_{40}]^{9-}$. Применение гибридного метода ВЭЖХ-ЭСИ-МС усложняется из-за присутствия ион-парного реагента в подвижной фазе ВЭЖХ, необходимого для разделения отрицательно заряженных частиц ПОМ, что приводит к подавлению сигналов аналита [270]. Однако ТВАОН успешно применялся ранее для исследования нуклеотидов методом ВЭЖХ-ЭСИ-МС в режиме регистрации отрицательных ионов с применением низких концентраций поверхностно-активного вещества [87].

Ранее мы оптимизировали условия ВЭЖХ-разделения и определили оптимальную концентрацию ТВАОН 0,01% для ВЭЖХ-разделения и ЭСИ-МС-детектирования. При исследовании полиядерных комплексов родия(III) было показано (см. раздел 4.3), что при использовании ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрией с ионизацией электрораспылением могут образовываться различные аддукты аналита с водой, органическим растворителем, протонами и т.д., что часто рассматривается как один из основных недостатков метода, поскольку он приводит к сложным спектрам. Однако преимущество гибридного метода ВЭЖХ-ЭСИ-МС заключается в том, что соответствующий масс-спектр записывается в каждой точке хроматограммы в режиме онлайн во время хроматографического разделения, что позволяет выделить масс-спектр каждого пика и идентифицировать все предварительно разделенные в ВЭЖХ-колонке компоненты смеси.

Таким образом, были зарегистрированы спектры обоих разделенных пиков, а также спектр подвижной фазы, чтобы исключить сигналы элюентов, содержащих ТВАОН и ацетонитрил, и выделить сигналы анионных аддуктов ПОМ (Рисунок 28).

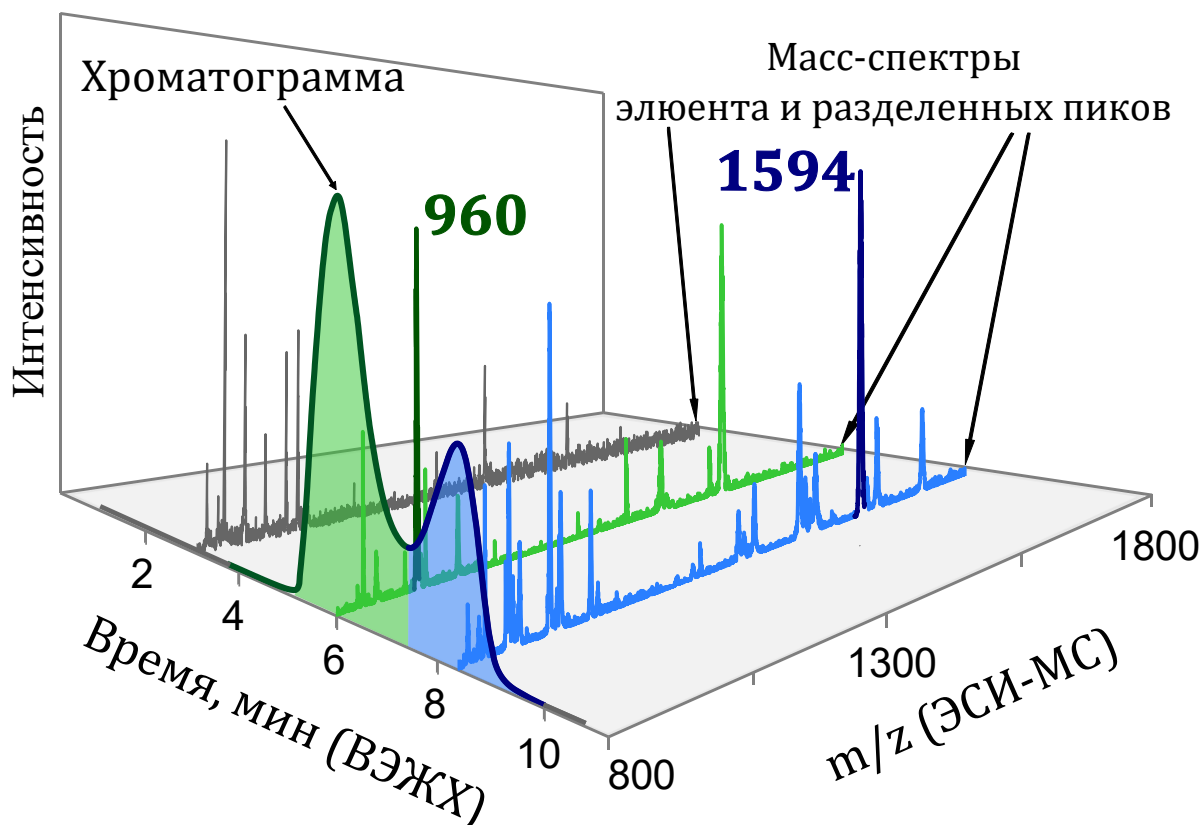


Рисунок 28. ВЭЖХ-УФ-хроматограмма и масс-спектры в режиме полного сканирования, полученные методом ИП-ОФ-ВЭЖХ/ЭСИ-МС для фона – подвижной фазы ВЭЖХ (серая линия) и разделенных пиков ПОМ №1 ($t_1 = 5,5 - 7$ мин, зеленая линия) и №2 ($t_2 = 7,5 - 9$ мин, синяя линия). Темным цветом (m/z 960, 1594) обозначены сигналы, выбранные для анализа в SIM режиме ИП-ОФ-ВЭЖХ/ЭСИ-МС

ЭСИ-МС спектр элюентов (подвижная фаза ВЭЖХ без аналита) в режиме регистрации отрицательных ионов содержит 13 сигналов (Рисунок 29, серая линия), наиболее интенсивный сигнал (m/z 854) соответствует однозарядному аддукту $[3\text{TVA} + 4\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^-$ ($m/z_{\text{теор}}$ 853,9). Сигналы подвижной фазы, которые также присутствуют в спектрах разделенных пиков, соответствующих анионам ПОМ, были исключены из процедуры отнесения пиков для упрощения интерпретации масс-спектров (Приложение 2).

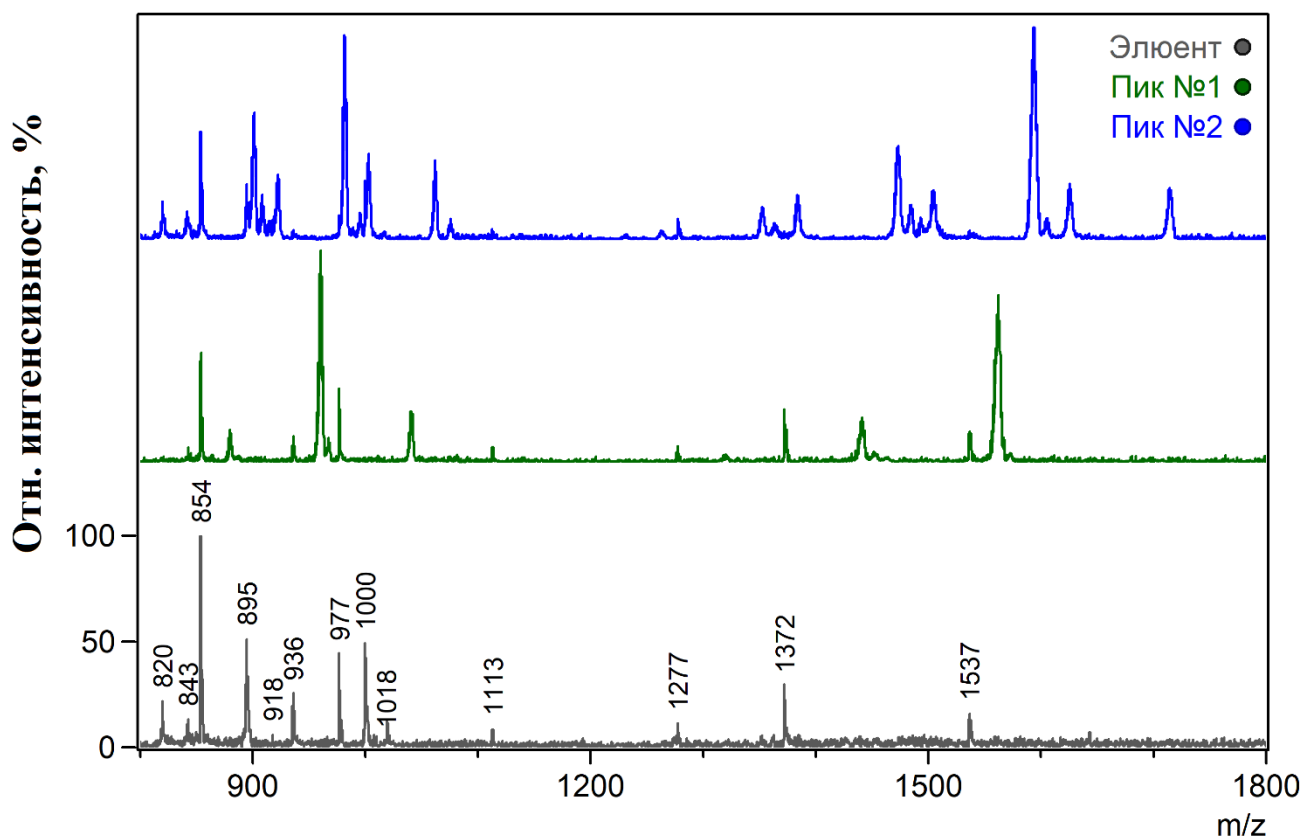


Рисунок 29. Масс-спектры в режиме полного сканирования, полученные методом ИП-ОФ-ВЭЖХ/ЭСИ-МС для фона и разделенных пиков ПОМ

Все основные сигналы ВЭЖХ-ЭСИ-МС спектров для пиков 1 и 2 (см. приложение 2) можно соотносить в соответствии с их значениям m/z . Таким образом, 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 $[\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40} + Na + 2H + TBA + CH_3OH + CH_3CN + H_2O]^{3-}$ (Таблица 14).

Таблица 14

Идентификация форм по данным ВЭЖХ-ЭСИ-МС

№ пика	$M_{теор}$	Кластерный ион
1	960,4	$[\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40} + Na + 2H + TBA + CH_3OH + CH_3CN + H_2O]^{3-}$
2	1593,9	$[\{(C_6H_6)Ru\}_3VNb_{12}O_{40} + Na + 3H + 3TBA + CH_3OH + CH_3CN + H_2O]^{2-}$

Аналогичное поведение наблюдается для второго пика: масс-спектр показывает серию 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 $[\{(C_6H_6)Ru\}_3VNb_{12}O_{40} + Na + 3H + 3TBA + CH_3OH + CH_3CN + H_2O]^{2-}$. Интересно отметить, при элюировании второго пика образуются аддукты, содержащие две молекулы ацетонитрила. По-видимому, это можно объяснить увеличением концентрации ацетонитрила при хроматографическом разделении с градиентным элюированием (от 30% при элюировании первого пика до 45% для второго пика).

Значения m/z 960 и 1594, соответствующие наиболее интенсивному сигналу для каждой формы и не перекрывающиеся с аддуктами подвижной фазы, были выбраны для анализа в режиме регистрации выделенных отрицательных ионов (Рисунок 30).

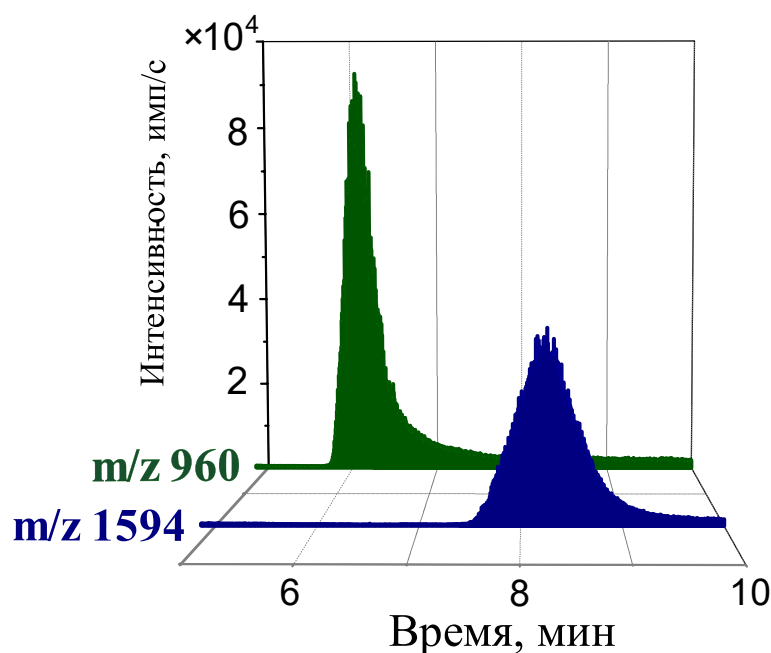


Рисунок 30. ВЭЖХ-ЭСИ-МС хроматограмма в режиме SIM для двух форм $[\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40}]^{7-}$ (m/z 960) и $[\{(C_6H_6)Ru\}_3VNb_{12}O_{40}]^{9-}$ (m/z 1594)

Таким образом, методами ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС идентифицированы продукты реакции аниона $[VNb_{12}O_{40}]^{15-}$ 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.

5.2. Применение метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС для идентификации однокомпонентных и двухкомпонентных растворов МПГ-содержащих ПОМ

Полиоксометаллаты, содержащие ионы благородных металлов, таких как рутений, осмий, родий, палладий, платина, серебро и золото, представляют интерес из-за структурного разнообразия, реакционной способности и потенциального применения в катализе [174].

5.2.1. Однокомпонентный раствор ПОМ $[\text{Pt}\{\text{Sb}(\text{OH})_2\text{W}_5\text{O}_{22}\}]^{7-}$

Для апробации применения метода расчета атомных соотношения и оценки гомогенности пика метод ВЭЖХ-ИСП-АЭС был применен для идентификации полиоксометаллатов структуры Андерсона-Эванса (Рисунок 2). Взаимодействие $[\text{SbW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ с $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ по данным РСА [225] приводит к образованию единственного продукта – $\text{K}_6\text{Na}_2[\text{Pt}\{\text{Sb}(\text{OH})_2\}\text{W}_5\text{O}_{22}](\text{NO}_3)_{0,1}(\text{OH})_{0,9} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

На ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмме (Рисунок 31) присутствует симметричный пик, соответствующий одной форме ПОМ в растворе, содержащей Pt, Sb и W в атомном соотношении 1:1:5 (Таблица 15).

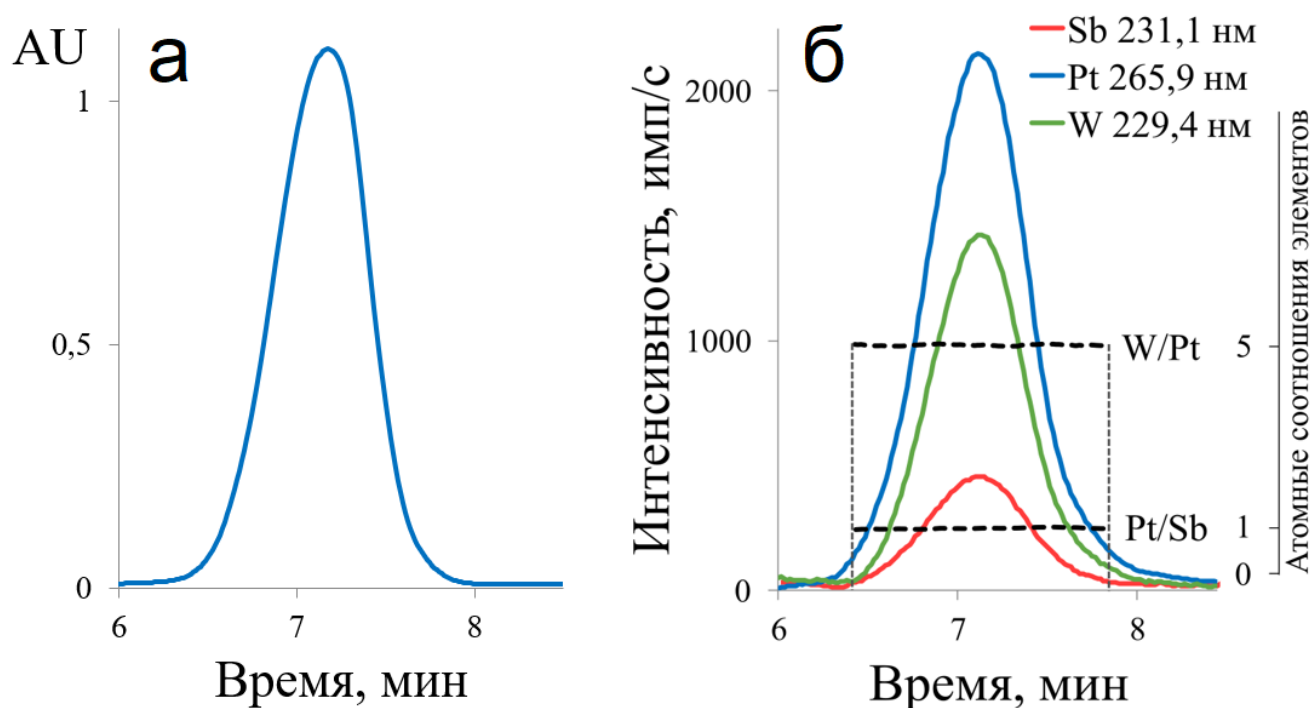


Рисунок 31. А – ВЭЖХ-УФ хроматограмма. Б – ВЭЖХ-ИСП-АЭС в координатах «время выхода – интенсивность ИСП-АЭС сигнала», линиями указаны атомные соотношения элементов (правая ось) в каждой точке ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограммы для пар детектируемых спектральных линий W 229,4 нм/ Pt 265,9 нм и Pt 265,9 / Sb 231,1 нм

Таблица 15

Атомные соотношения элементов для однокомпонентного раствора ПОМ $[\text{Pt}\{\text{Sb}(\text{OH})_2\}\text{W}_5\text{O}_{22}]^{7-}$

Форма	W/Pt	W/Sb	Pt/Sb
$[\text{Pt}\{\text{Sb}(\text{OH})_2\}\text{W}_5\text{O}_{22}]^{7-}$	$5,0 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,3$

Атомные соотношения пар спектральных линий W/Pt и Pt/Sb были постоянными по ходу всего профиля элюции пика на ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмме (Рисунок 31Б) следовательно, можно утверждать, что пик не содержит примесей и ПОМ присутствует в растворе в одной анионной форме $[\text{Pt}\{\text{Sb}(\text{OH})_2\}\text{W}_5\text{O}_{22}]^{7-}$.

5.2.2. Двухкомпонентный раствор ПОМ состава $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{5-}$ и $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$

Методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС были исследованы продукты реакции $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ и лакунарного полиоксоаниона $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{34}]^{8-}$. На ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмме (Рисунок 32) исследуемого раствора зарегистрированы два пика, причем первый содержит три детектируемых элемента: W, Ru и Si, тогда как в составе второго рутений отсутствует.

Рассчитанные по формуле (3) соотношения элементов в составе двух детектируемых форм представлены в Таблице 16. Первая форма содержит W, Ru и Si в атомном соотношении 11:1:1 и может быть отнесена к монозамещенной структуре Кеггина, у которого один атом вольфрама замещен на гетероатом (рутений) с внешним лигандом. Вторая форма содержит W и Si в атомном соотношении 12:1, что указывает на присутствие в смеси незамещенного вольфрамосиликат-аниона $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

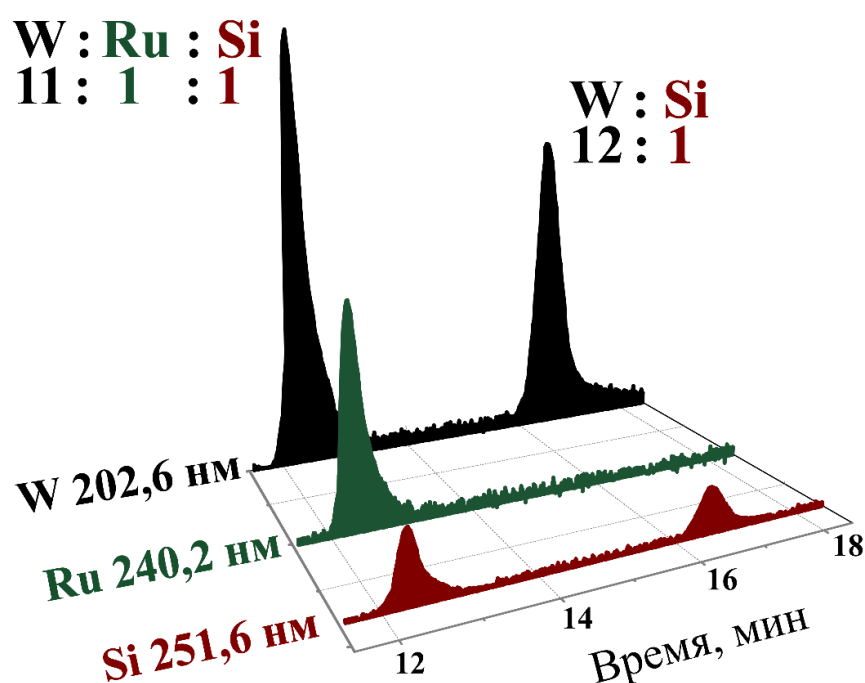


Рисунок 32. ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмма: 1 пик – $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{5-}$, 2 пик – $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

Атомные соотношения элементов для двухкомпонентного раствора ПОМ $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{5-}$ и $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$

Форма	W/Ru	W/Si	Ru/Si
$[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{5-}$	11,1±0,3	11,1±0,4	1,1±0,2
$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	–	12,3±0,5	–

5.3. Применение метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС для идентификации трехкомпонентных растворов ПОМ

Ниобийсодержащие полиоксометаллаты представляют одно из наиболее перспективных направлений в химии ПОМ. Фосфованадомолибдаты и фосфониобовольфраматы подробно исследованы в литературе [271]. В то время как достоверной информации о химических формах фосфониобомолибдатов в растворе до сих пор не представлено.

Гибридный ВЭЖХ-ИСП-АЭС применяли для исследования многокомпонентной смеси фосфониобомолибдатов $[\text{PNb}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}]^{-x-3}$, полученной при реакции фосфомолибденовой кислоты $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ с комплексом ниобия $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, причем соотношение реагентов, содержащих атомы переходных металлов (Mo/Nb) варьировалось на стадии синтеза (Рисунок 33).

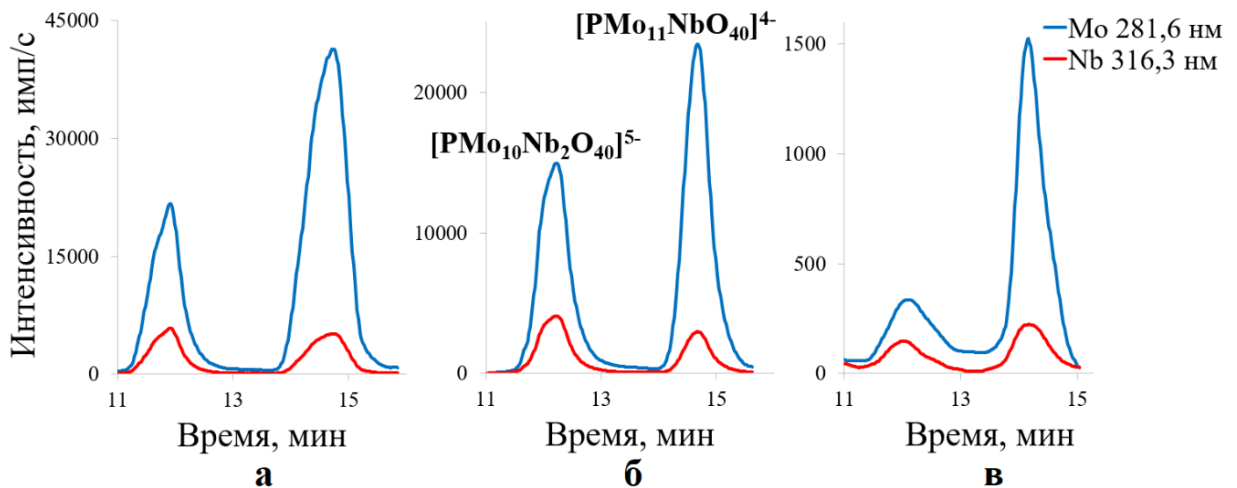


Рисунок 33. ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограммы смесей ПОМ. Соотношение исходных реагентов $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ меняется от 12:1 до 12:3 (а,б,в соответственно)

По данным, полученным с помощью ВЭЖХ-ИСП-АЭС (Рисунок 33), были рассчитаны атомные соотношения Mo/Nb для всех детектируемых пиков (Таблица 17).

Оказалось, что при использовании фосфомолибденовой кислоты и комплекса ниобия $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ продуктами реакции являются только анионы $[\text{PMo}_{11}\text{NbO}_{40}]^{4-}$ и $[\text{PMo}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}]^{5-}$ вне зависимости от соотношения исходных реагентов. Однако, увеличение концентрации ниобия вызывает разрушение структуры ПОМ, чем и объясняется резкое снижение интенсивности ВЭЖХ-ИСП-АЭС сигналов молибдена и ниобия (Рисунок 33В).

Таблица 17

Атомные соотношения элементов для смеси ПОМ $[\text{PNb}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}]^{x-3}$

№ пика	Форма	Мо/Nb (теор)	Исходные реагенты:	
			$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (Рисунок 33)	$\text{Na}_2\text{MoO}_4/[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (Рисунок 34)
			Мо/Nb	Мо/Nb
1	$[\text{PNb}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}]^{6-}$	3	-	$3,0 \pm 0,4$
2	$[\text{PNb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$	5	$4,9 \pm 0,3$	$5,2 \pm 0,4$
3	$[\text{PNbMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$	11	$11,2 \pm 0,4$	$11,3 \pm 0,4$

Замена исходных реагентов на молибдат натрия Na_2MoO_4 и фосфорную кислоту приводит к образованию трехкомпонентной смеси $[\text{PMo}_{11}\text{NbO}_{40}]^{4-}$, $[\text{PMo}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}]^{5-}$, $[\text{PMo}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}]^{6-}$ (Рисунок 34). Такая информация по данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС может помочь скорректировать методики направленного синтеза для получения ПОМ с заданными характеристиками. Из приведенных на рисунке хроматограмм видно, что синтез ПОМ может приводить к многокомпонентным смесям различного состава в зависимости от концентрации и природы реагентов.

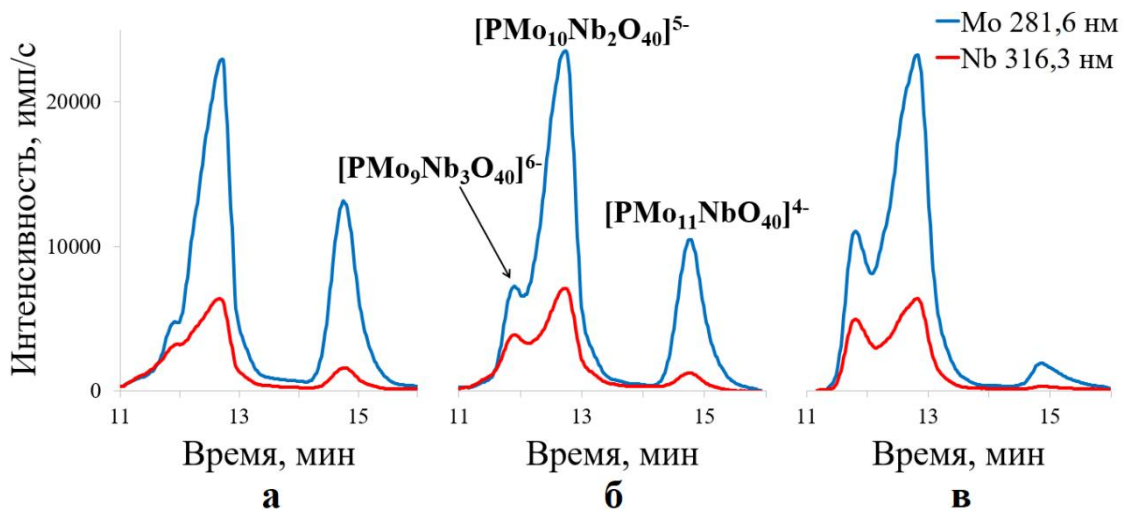


Рисунок 34. ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограммы смесей ПОМ. Соотношение исходных реагентов $\text{Na}_2\text{MoO}_4/[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ меняется от 12:1 до 12:3 (а,б,в соответственно).

Чтобы подтвердить чистоту пиков регистрируемых на хроматограммах трехкомпонентной смеси, мы использовали описанный в разделе 5.1 подход и рассчитали атомное соотношение молибдена и ниобия в каждой точке ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограммы (Рисунок 35). При этом атомное соотношение Mo/Nb было постоянным по ходу всего профиля элюции для каждого из трех пиков, включая пик №1 и №2, неразделенные до базовой линии. Подобное наблюдение в значительной степени расширяет информативность данного подхода благодаря возможности подтверждения гомогенности пиков даже при их неполном разделении.

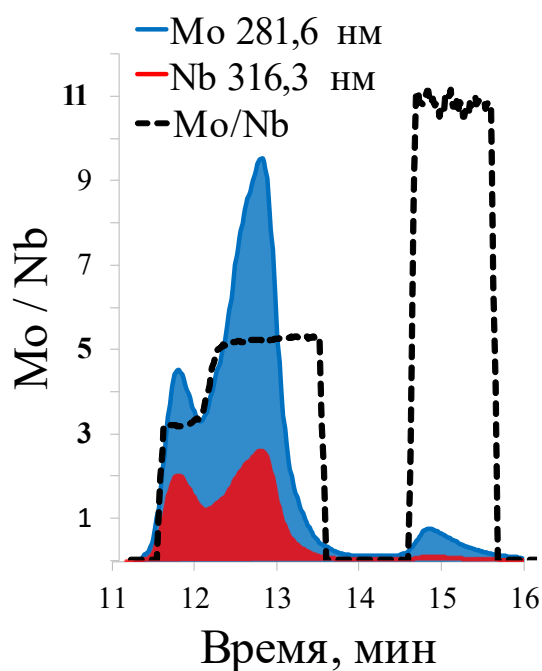


Рисунок 35. ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмма, пунктирными линиями указано атомное соотношение Mo/Nb в каждой точке детектируемых пиков на хроматограмме

5.4. Заключение к главе 5

Благодаря применению ВЭЖХ-ИСП-АЭС с помощью модифицированного подхода были определены атомные соотношения элементов для следующих полиоксометаллатов:

- $[(C_6H_6)Ru]_4VNb_{12}O_{40}]^{7-}$ ($Nb/V = 12,0 \pm 0,5$; $Nb/Ru = 3,0 \pm 0,3$; $Ru/V = 4,0 \pm 0,4$) и $[(C_6H_6)Ru]_3VNb_{12}O_{40}]^{9-}$ ($Nb/V = 12,0 \pm 0,5$; $Nb/Ru = 4,0 \pm 0,3$; $Ru/V = 3,0 \pm 0,3$);
- $[Pt\{Sb(OH)_2\}W_5O_{22}]^{7-}$, $Sb:Pt:W = 1:1:5$ ($W/Pt = 5,0 \pm 0,2$; $W/Sb = 5,0 \pm 0,3$; $Pt/Sb = 1,1 \pm 0,3$);
- $[SiW_{11}O_{39}\{Ru(NO)\}]^{5-}$, $W:Ru = 11,1 \pm 0,3$;

- $[\text{PMo}_{11}\text{NbO}_{40}]^{4-}$, $[\text{PMo}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}]^{5-}$, $[\text{PMo}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}]^{6-}$, Mo:Nb = 11:1, 5:1, 3:1, соответственно.

На примере смеси $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ и $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{9-}$ в растворе установлено, что применение гибридного метода ВЭЖХ-ЭСИ-МС в значительной степени упрощает идентификацию ПОМ без использования для этой цели индивидуальных соединений даже в присутствии ион-парного. При этом показано, что использование малых содержаний ион-парного реагента (ТВАОН 0,01%) хоть и не дает возможности избежать образования аддуктов подвижной фазы с исследуемыми анионными комплексами, тем не менее позволяет выделить сигналы, соответствующие комплексным полиоксометаллатам.

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.

Установлены оптимальные условия проведения электрофоретического анализа полиядерных форм родия(III) и предложены подходы для их идентификации, основанные на:

- значениях максимумов электронных спектров поглощения, зарегистрированных в ходе электрофоретического разделения;
- закономерности электрофоретической миграции форм родия(III) в капилляре;
- сочетании КЗЭ-ИСП-МС, подтверждающее, что все регистрируемые сигналы относятся к формам, содержащим родий.

Оптимизированы условия разделения полиядерных комплексов родия(III) с применением ВЭЖХ-УФ. Показано, что применение ВЭЖХ для разделения комплексов родия(III) в сочетании с ЭСИ-МС-детектированием представляет собой наиболее информативный метод для их идентификации даже в отсутствии индивидуальных соединений. Установлен состав смеси полиядерных комплексов родия, формирующихся в процессе поликонденсации в щелочной среде, содержащей следующие формы: $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$, $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$.

Показано, что для комплексных полиоксометаллатов, которые содержат два и более детектируемых в ИСП-АЭС элементов, гибридный метод ВЭЖХ-ИСП-АЭС позволяет идентифицировать компоненты смеси путем расчета атомных соотношений элементов в пиках на ВЭЖХ-ИСП-АЭС-хроматограмме без использования индивидуальных соединений.

Показано, что применение гибридного метода, сочетающего хроматографическое разделение с масс-селективным детектированием ВЭЖХ-ЭСИ-МС в значительной степени упрощает идентификацию ПОМ.

Возможности этих гибридных методов для определения структуры и состава химических форм не ограничиваются комплексами Rh(III) и ПОМ и в дальнейших исследованиях могут быть расширены на смеси комплексов других металлов 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, pH 2,6 и приложенное напряжение +20 кВ; для ВЭЖХ – состав элюента: 1 мМ SDS, 1 мМ 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.

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. Всем коллективу Аналитической лаборатории за полезные советы и помощь при обсуждении полученных результатов.

Отдельная благодарность коллегам из Лаборатории синтеза комплексных соединений ИХХ СО РАН д.х.н. **Абрамову Павлу Александровичу** и **Мухачевой Анне Андреевне**, а также коллегам из Лаборатории химии редких платиновых металлов ИХХ 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.

Список литературы

1. Michalke, B. Element speciation definitions, analytical methodology, and some examples // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2003. – V. 56. – N. 1. – P. 122–139.
2. Majidi, V., Miller-Ihli, N.J. Two simple interface designs for capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry // *Analyst.* – 1998. – V. 123. – P. 803–808.
3. González, E.B., Alfredo, S. Liquid chromatographic techniques for trace element speciation analysis // *Comprehensive Analytical Chemistry* / ed. Caruso J.A., Sutton K.L., Ackley K.L. – Amsterdam: Elsevier Science, – 2000. – V. 33. – P. 81–121.
4. Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.G., Muntau, H., van Leeuwen, H.P., Lobinski, R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000) // *Pure Appl. Chem.* – 2000. – V. 72. – N. 8. – P. 1453–1470.
5. Maring, H., Settle, D.M., Buat-Ménard, P., Dulac, F., Patterson, C.C. Stable lead isotope tracers of air mass trajectories in the Mediterranean region // *Nature.* – 1987. – V. 300. – P. 154–156.
6. Sturges, W.T., Barrie, L.A. Stable lead isotope ratios in arctic aerosols: evidence for the origin of arctic air pollution // *Atmos. Environ.* – 1989. – V. 23. – N. 11. – P. 2513–2519.
7. Blum, J., Erel, Y. A silicate weathering mechanism linking increases in marine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ with global glaciation // *Nature.* – 1995. – V. 373. – P. 415–418.
8. Zhang, W., Liu, C., Wang, Z., Zhang, L., Luo, X. Speciation and Isotopic Composition of Sulfur in Limestone Soil and Yellow Soil in Karst Areas of Southwest China: Implications of Different Responses to Acid Deposition // *J. Environ. Qual.* – 2014. – V. 43. – N. 3. – P. 809–819.
9. Pozdniakova, S., Padaruskas, A. Speciation of metals in different oxidation states by capillary electrophoresis using pre-capillary complexation with complexones // *Analyst.* – 1998. – V. 123. – P. 1497–1500.
10. Bürgisser, C.S., Stone, A.T. Determination of EDTA, NTA, and other amino carboxylic acids and their Co(II) and Co(III) complexes by capillary electrophoresis // *Environ. Sci. Technol.* – 1997. – V. 31. – P. 2656–2664.
11. Timerbaev, A.R., Semenova, O.P., Fritz, J.S. Advanced possibilities on multi-element separation and detection of metal ions by capillary zone electrophoresis using precapillary complexation. I. Separation aspects // *J. Chromatogr. A.* – 1996. – V. 756. – P. 300–306.

12. Rosseland, B.O., Blakar, I.A., Bulger, A., Kroglund, F., Kvellstad, A., Lydersen, E., Oughton, H., Salbu, B., Staurnes, M., Vogt, R. The mixing zone between limed and acidic river waters: complex aluminium chemistry and extreme toxicity for salmonids // *Environ. Pollut.* – 1992. – V. 78. – P. 3–8.
13. Edmonds, J.S., Shibata, Y., Francesconi, K.A., Yoshinaga, J., Morita, M. Arsenic lipids in the digestive gland of the western rock lobster *Panulirus cygnus*: an investigation by HPLC ICP-MS // *Sci. Total Environ.* – 1992. – V. 122. – P. 321–335.
14. Li, K., Li, S.F.Y. Speciation of selenium and arsenic compounds in natural waters by capillary zone electrophoresis after on-column preconcentration with field-amplified injection // *Analyst.* – 1995. – V. 120. – P. 361–366.
15. Szpunar, J., Lobinski, R. Species-selective analysis for metal-biomacromolecular complexes using hyphenated techniques // *Pure Appl. Chem.* – 1999. – V. 71. – N. 5. – P. 899–918.
16. Szpunar, J. Bio-inorganic speciation analysis by hyphenated techniques // *Analyst.* – 2000. – V. 125. – N. 5. – P. 963–988.
17. Chen, H., Tagore, R., Olack, G., Vrettos, J.S., Weng, T.C., Penner-Hahn, J., Crabtree, R.H., Brudvig, G.W. Speciation of the catalytic oxygen evolution system: $[\text{Mn}^{\text{III/IV}}_2(\mu\text{-O})_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 + \text{HSO}_5^-$ // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – P. 34–43.
18. Persson, D.P., Hansen, T.H., Holm, P.E., Schjoerring, J.K., Hansen, H.C.B., Nielsen, J., Cakmak, I., Husted, S. Multi-elemental speciation analysis of barley genotypes differing in tolerance to cadmium toxicity using SEC-ICP-MS and ESI-TOF-MS // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2006. – V. 21. – P. 996–1005.
19. Yu, J., Wai, C.M. Chromatographic Separation of Arsenic Species with Sodium Bis(trifluoroethyl)dithiocarbamate Chelation // *Anal. Chem.* – 1991. – V. 63. – P. 842–845.
20. Bernardis, F.L., Grant, R.A., Sherrington, D.C. A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes // *React. Funct. Polym.* – 2005. – V. 65. – N. 3. – P. 205–217.
21. Van Wyk, P., Gerber, W.J., Koch, K.R. A robust method for speciation, separation and photometric characterization of all $[\text{PtCl}_{6-n}\text{Br}_n]^{2-}$ ($n=0-6$) and $[\text{PtCl}_{4-n}\text{Br}_n]^{2-}$ ($n=0-4$) complex anions by means of ion-pairing RP-HPLC coupled to ICP-MS/OES, validated by high resolution ^{195}Pt NMR spectroscopy // *Anal. Chim. Acta.* – 2011. – V. 704. – P.

- 154–161.
22. Gerber, W.J., Koch, K.R., Rohwer, H.E., Hosten, E.C., Geswindt, T.E. Separation and quantification of $[\text{RhCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ ($n=0-6$) complexes, including stereoisomers, by means of ion-pair HPLC-ICP-MS // *Talanta*. – 2010. – V. 82. – N. 1. – P. 348–358.
 23. Van Wyk, P.H., Gerber, W.J., Koch, K.R. Direct determination of metal to halide mole ratios in platinum complex anions $[\text{PtCl}_{6-n}\text{Br}_n]^{2-}$ ($n=0-6$) by means of HPLC-ICP-OES using Cl, Br and Pt emissions of all separated species // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2012. – V. 27. – N. 4. – P. 577–580.
 24. Greenway, G.M. *Hybrid Methods of Speciation // Chemical Speciation in the Environment II (Second Edition)* / ed. Ure A.M., Davidson C.M. – Oxford: Blackwell Science, – 2002. – P. 67–88.
 25. Ali, I., Aboul-Enein, H.Y. *Speciation of Metal Ions by Capillary Electrophoresis // Crit. Rev. Anal. Chem.* – 2002. – V. 32. – N. 4. – P. 337–350.
 26. Ali, I., Gupta, V.K., Aboul-Enein, H.Y. Metal ion speciation and capillary electrophoresis: Application in the new millenium // *Electrophoresis*. – 2005. – V. 26. – P. 3988–4002.
 27. Robards, K., Starr, P., Patsalides, E. Metal Determination and Metal Speciation by Liquid Chromatography // *Analyst*. – 2006. – V. 116. – P. 1247–1273.
 28. Shepherd, R.E. Chromatographic and related electrophoretic methods in the separation of transition metal complexes or their ligands // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. – V. 247. – P. 147–184.
 29. Timerbaev, A.R. Strategies for selectivity control in capillary electrophoresis of metal species // *J. Chromatogr. A*. – 1997. – V. 792. – P. 495–518.
 30. Wang, P., Lee, H.K. Recent applications of high-performance liquid chromatography to the analysis of metal complexes // *J. Chromatogr. A*. – 1997. – V. 789. – P. 437–451.
 31. Liu, W., Liu, Q. Study on the retention behaviour of platinum metal complexes in reversed-phase high-performance liquid chromatography // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1994. – V. 350. – P. 671–673.
 32. Willeford, B.R., Veening, H. High-performance liquid chromatography: applications to organometallic and metal coordination compounds // *J. Chromatogr. A*. – 1982. – V. 251. – N. 1. – P. 61–88.
 33. Veening, H., Greenwood, J.M., Shanks, W.H., Willeford, B.R. Liquid chromatography of some arene tricarbonylchromium complexes // *Chem. Commun.* – 1969. – N. 22. – P.

- 1305a.
34. Casoli, A., Mangia, A., Predieri, G., Sappa, E., Volante, M. Applications of High-Performance Liquid Chromatography to Metal Carbonyl and Cluster chemistry // *Chem. Rev.* – 1989. – V. 89. – N. 2. – P. 407–418.
 35. Ackley, K.L., Caruso, J.A. Separation Techniques: Liquid Chromatography // *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology* / ed. Cornelis R. – Chichester: John Wiley & Sons, – 2003. – P. 147–162.
 36. Rivaro, P., Frache, R. Determination of trace amounts of vanadyl porphyrin in marine mussel tissues by high-performance liquid chromatography with both ultraviolet/visible and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric detection // *Analyst.* – 1997. – V. 122. – P. 1069–1072.
 37. Cairns, W.R.L., Ebdon, L., Hill, S.J. A high performance liquid chromatography - inductively coupled plasma-mass spectrometry interface employing desolvation for speciation studies of platinum in chemotherapy drugs // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1996. – V. 355. – P. 202–208.
 38. Rivas, C., Ebdon, L., Evans, E.H., Hill, S.J. An evaluation of reversed-phase and ion-exchange chromatography for use with inductively coupled plasma-mass spectrometry for the determination of organotin compounds // *Appl. Organomet. Chem.* – 1996. – V. 10. – N. 1. – P. 61–68.
 39. Zoorob, G.K., Caruso, J.A. Speciation of chromium dyes by high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection // *J. Chromatogr. A.* – 1997. – V. 773. – N. 1–2. – P. 157–162.
 40. Сапрыкин, Л.В. Динамическое модифицирование в практике ВЭЖХ // *Химический Анализ.* – 2005. – N. 1. – P. 20–36.
 41. Sutton, K., Sutton, R.M.C., Caruso, J.A. Inductively coupled plasma mass spectrometric detection for chromatography and capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.* – 1997. – V. 789. – N. 1–2. – P. 85–126.
 42. Michalke, B. The coupling of LC to ICP-MS in element speciation: I. General aspects // *Trends Anal. Chem.* – 2002. – V. 21. – N. 2. – P. 142–153.
 43. Mason, A.Z., Storms, S.D. Applications of directly coupled SE-HPLC/ICP-MS in environmental toxicology studies: A study of metal-ligand interactions in cytoplasmic samples // *Mar. Environ. Res.* – 1993. – V. 35. – N. 1–2. – P. 19–23.

44. Matz, S.G., Elder, R.C., Tepperman, K. Liquid chromatography with an inductively coupled plasma mass spectrometric detector for simultaneous determination of gold drug metabolites and related metals in human blood // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1989. – V. 4. – N. 8. – P. 767–771.
45. Liao, F., Wang, S., Lin, C., Huang, S. Rhenium(V) Complexes of N,N'-Ethylenebis(2-mercaptopropanamide). Synthesis, Characterization, and X-ray Crystal Structures // *J. Chinese Chem. Soc.* – 1994. – V. 41. – P. 557–564.
46. Grummon, G., Rajagopalan, R., Palenik, G.J., Koziol, A.E., Nosco, D.L. Synthesis, Characterization and Crystal Structures of Technetium(V)-Oxo Complexes Useful in Nuclear Medicine. 1. Complexes of Mercaptoacetylglycylglycylglycine (MAG₃) and Its Methyl Ester Derivative (MAG₃OMe) // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34. – P. 1764–1772.
47. Anderson, W., Kasliwal, R., Houston, D.M., Wang, Y., Narayanan, V., Haugwitz, R., Plowman, J. Synthesis, Antitumor Activity, and Chemical Properties of Silaplatin and Related Platinum(II) and Platinum(IV) Complexes Derived from β -Silyl Amines // *J. Med. Chem.* – 1995. – V. 38. – N. 19. – P. 3789–3797.
48. Moreira, I.S., Santiago, M.O. Identification of the [(bpy)₂Ru(Im)(H₂O)]²⁺ complex as a reaction intermediate by reversed-phase high-performance liquid chromatography // *Chromatographia.* – 1996. – V. 43. – N. 5–6. – P. 322–326.
49. Galsbøl, F., Kaas, K., Nielsen, B., Springborg, J. Formation and Cleavage of Hydroxo-Bridged Dinuclear Iridium(III) Ammine and 1,2-Ethanediamine Complexes // *Acta Chem. Scand.* – 1995. – V. 49. – P. 44–52.
50. Mikola, M., Arpalhti, J. Kinetics and Mechanism of the Complexation of trans-Diamminedichloroplatinum(II) with the Purine Nucleoside Inosine in Aqueous Solution // *Inorg. Chem.* – 1994. – V. 33. – N. 20. – P. 4439–4445.
51. Sutheimer, S.H., Cabaniss, S.E. Aqueous Al(III) Speciation by High-Performance Cation Exchange Chromatography with Fluorescence Detection of the Aluminum-Lumogallion Complex // *Anal. Chem.* – 1995. – V. 67. – N. 14. – P. 2342–2349.
52. Wu, J., Zhou, C.Y., Chi, H., Wong, M.K., Lee, H.K., Ong, H.Y., Ong, C.N. Determination of serum aluminium using an ion-pair reversed-phase high-performance liquid chromatographic-fluorimetric system with lumogallion // *J. Chromatogr. B.* – 1995. – V. 663. – P. 247–253.
53. Weber, G. Selective detection of metal species in HPLC and FIA by means of Pulsed

- Amperometric Detection // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1996. – V. 356. – P. 242–246.
54. Cucinotta, V., Caruso, R., Giuffrida, A., Messina, M., Maccarrone, G., Torrisi, A. Separation and quantitation of metal ions by 4-(2-pyridylazo) resorcinol complexation in capillary electrophoresis – electrospray ionisation mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* – 2008. – V. 1179. – N. 1. – P. 17–23.
 55. Michalke, B. Separation Techniques: Capillary electrophoresis in speciation analysis // *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology* / ed. Cornelis R. – Chichester: John Wiley & Sons, – 2003. – P. 201–223.
 56. Dabek-Zlotorzynska, E., Lai, E., Timerbaev, A.R. Capillary electrophoresis: the state-of-the-art in metal speciation studies // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – V. 359. – N. 1–2. – P. 1–26.
 57. Liu, B.F., Liu, L. Bin, Cheng, J.K. Analysis of inorganic cations as their complexes by capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.* – 1999. – V. 834. – N. 1–2. – P. 277–308.
 58. Harvanová, J., Bloom, L. Capillary electrophoresis technique for metal species determination: A review // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* – 2015. – V. 38. – N. 3. – P. 371–380.
 59. Aguilar, M., Huang, X., Zare, R.N. Determination of metal ion complexes in electroplating solutions using capillary zone electrophoresis with uv detection // *J. Chromatogr. A.* – 1989. – V. 480. – P. 427–431.
 60. Timerbaev, A.R. Element speciation analysis by capillary electrophoresis // *Talanta.* – 2000. – V. 52. – P. 573–606.
 61. Majidi, V. Capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry // *Microchem. J.* – 2000. – V. 66. – P. 3–16.
 62. Swaile, D.F., Sepaniak, M.J. Determination of Metal Ions by Capillary Zone Electrophoresis with On-Column Chelation Using 8-Hydroxyquinoline-5-sulfonic Acid // *Anal. Chem.* – 1991. – V. 63. – N. 2. – P. 179–184.
 63. Lee, Y.T., Whang, C.W. Capillary electrophoresis of triorganotin compounds with indirect fluorescence detection // *J. Chromatogr. A.* – 1996. – V. 746. – N. 2. – P. 269–275.
 64. Polesello, S., Valsecchi, S.M. Electrochemical detection in the capillary electrophoresis analysis of inorganic compounds // *J. Chromatogr. A.* – 1999. – V. 834. – N. 1–2. – P. 103–116.

65. Timerbaev, A.R., Buchberger, W. Prospects for detection and sensitivity enhancement of inorganic ions in capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.* – 1999. – V. 834. – N. 1–2. – P. 117–132.
66. Olesik, J.W. Capillary electrophoresis for elemental speciation studies // *Comprehensive Analytical Chemistry* / ed. Caruso J.A., Sutton K.L., Ackley K.L. – Amsterdam: Elsevier Science, – 2000. – V. 33. – P. 151–211.
67. Michalke, B. Capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry: A report on technical principles and problem solutions, potential, and limitations of this technology as well as on examples of application // *Electrophoresis.* – 2005. – V. 26. – N. 7–8. – P. 1584–1597.
68. Hirschfeld, T. The Hy-phen-ated Methods // *Anal. Chem.* – 1980. – V. 52. – N. 2. – P. 297A–312A.
69. Patel, K.N., Patel, J.K., Patel, M.P., Rajput, G.C., Patel, H.A. Introduction to hyphenated techniques and their applications in pharmacy // *Pharm. Methods.* – 2010. – V. 1. – N. 1. – P. 2–13.
70. Suzuki, K.T. Direct connection of high-speed liquid chromatograph (equipped with gel permeation column) to atomic absorption spectrophotometer for metalloprotein analysis: Metallothionein // *Anal. Biochem.* – 1980. – V. 102. – N. 1. – P. 31–34.
71. Van Loon, J.C. Metal Speciation by Chromatography/Atomic Spectrometry // *Anal. Chem.* – 1979. – V. 51. – N. 11. – P. 1139A-1150A.
72. Frankowski, M., Ziola-Frankowska, A., Siepak, J. New method for speciation analysis of aluminium fluoride complexes by HPLC-FAAS hyphenated technique // *Talanta.* – 2010. – V. 80. – N. 5. – P. 2120–2126.
73. Ebdon, L., Alonso, J.G., Hill, S., Hopkins, A. Versatile Computer Controlled Interface System for Directly Coupled High-performance Liquid Chromatography - Flame Atomic Absorption Spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1988. – V. 3. – P. 395–399.
74. Tsalev, D.L. Hyphenated vapour generation atomic absorption spectrometric techniques // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1999. – V. 14. – N. 2. – P. 147–162.
75. Soldado Cabezuelo, A.B., Blanco González, E., Sanz-Medel, A. Quantitative studies of aluminium binding species in human uremic serum by fast protein liquid chromatography coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry // *Analyst.* – 1997. – V. 122. – P. 573–577.

76. Brinckman, F.E., Blair, W.R., Jewett, K.L., Iverson, W.P. Application of a Liquid Chromatograph Coupled with a Flameless Atomic Absorption Detector for Speciation of Trace Organometallic Compounds // *J. Chromatogr. Sci.* – 1977. – V. 15. – N. 11. – P. 493–503.
77. Pergantis, S.A., Cullen, W.R., Chow, D.T., Eigendor, G.K. Liquid chromatography and mass spectrometry for the speciation of arsenic animal feed additives // *J. Chromatogr. A.* – 1997. – V. 764. – N. 2. – P. 211–222.
78. Wang, T. Liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (LC-ICP-MS) // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* – 2007. – V. 30. – N. 5–7. – P. 807–831.
79. Mazzucotelli, A., Bavastello, V., Magi, E., Rivaro, P., Tomba, C. Analysis of gadolinium polyaminopolycarboxylic complexes by HPLC–ultrasonic nebulizer–ICP-AES hyphenated technique // *Anal. Proc. Incl. Anal. Commun.* – 1995. – V. 32. – P. 165–167.
80. Emteborg, H., Bordin, G., Rodriguez, A.R. Speciation of organic and inorganic selenium in a biological certified reference material based on microbore ion-exchange chromatography coupled to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry via a direct injection nebulizer or coupled to AAS // *Analyst.* – 1998. – V. 123. – P. 245–253.
81. Zoorob, G.K., McKiernan, J.W., Caruso, J.A. ICP-MS for Elemental Speciation Studies // *Mikrochim. Acta.* – 1998. – V. 128. – P. 145–168.
82. Olesik, J.W., Moore, A.W. Influence of Small Amounts of Organic Solvents in Aqueous Samples on Argon Inductively Coupled Plasma Spectrometry // *Anal. Chem.* – 1990. – V. 62. – N. 8. – P. 840–845.
83. Boorn, A.W., Browner, R.F. Effects of Organic Solvents in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry // *Anal. Chem.* – 1982. – V. 54. – N. 8. – P. 1402–1410.
84. Chassaigne, H., Lobiński, R. Determination of cobalamins and cobinamides by microbore reversed-phase HPLC with spectrophotometric, ion-spray ionization MS and inductively coupled plasma MS detection // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – V. 359. – N. 3. – P. 227–235.
85. Chassaigne, H., Szpunar, J. The coupling of size-exclusion HPLC with ICP-MS in bioinorganic analysis // *Analisis.* – 1998. – V. 26. – N. 6. – P. 48–51.
86. Banks, J., Whitehouse, C. Electrospray Ionization Mass Spectrometry // *Methods Enzymol.* – 1996. – V. 270. – P. 486–519.
87. Witters, E., Van Dongen, W., Esmans, E.L., Van Onckelen, H.A. Ion-pair liquid chromatography-electrospray mass spectrometry for the analysis of cyclic nucleotides //

- J. Chromatogr. B Biomed. Appl. – 1997. – V. 694. – N. 1. – P. 55–63.
88. Siu, K.W.M., Guevremont, R., Le Blanc, J.C.Y., Gardner, G.J., Berman, S.S. Electrospray interfacing for the coupling of ion-exchange and ion-pairing chromatography to mass spectrometry // J. Chromatogr. A. – 1991. – V. 554. – N. 1–2. – P. 27–38.
89. Apffel, A., Chakel, J.A., Fischer, S., Lichtenwalter, K., Hancock, W.S. New procedure for the use of high-performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry for the analysis of nucleotides and oligonucleotides // J. Chromatogr. A. – 1997. – V. 777. – N. 1. – P. 3–21.
90. Auriola, S., Frith, J., Rogers, M.J., Koivuniemi, A., Mönkkönen, J. Identification of adenine nucleotide-containing metabolites of bisphosphonate drugs using ion-pair liquid chromatography-electrospray mass spectrometry // J. Chromatogr. B Biomed. Appl. – 1997. – V. 704. – N. 1–2. – P. 187–195.
91. Мирошниченко, И.И., Федотов, Ю.А., Горшкова, Е.В., Иващенко, А.А. Хроматомасс-спектрометрия в фармакокинетических исследованиях // Клиническая фармакокинетика. – 2008. – V. 3. – P. 29–36.
92. Рыжов, М., Прошенкина, О. Масс-спектрометры для органического анализа // Аналитика. – 2013. – V. 8. – N. 1. – P. 28–39.
93. Careri, M., Mangia, A., Manini, P., Predieri, G., Sappa, E. Applications of HPLC-MS to carbonyl clusters of the iron triad. The behaviour of dinuclear “flyover-bridged” iron compounds // J. Organomet. Chem. – 1994. – V. 476. – N. 2. – P. 127–132.
94. Careri, M., Mangia, A., Manini, P., Predieri, G., Licandro, E., Papagni, A. Characterization of chromium-carbene complexes by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry with particle beam interface // J. Chromatogr. A. – 1996. – V. 730. – N. 1–2. – P. 231–240.
95. Schöppenthau, J., Dunemann, L. Hyphenated HPLC/ICP-MS and HPLC/ICP-OES techniques for the characterization of metal and non-metal species // Fresenius J. Anal. Chem. – 1994. – V. 349. – P. 794–799.
96. Mazzucotelli, A., Rivaro, P. Determination of Trace Amounts of Metallorganics in Marine Ecosystem by High-Pressure Liquid Chromatography Followed by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Detection // Microchem. J. – 1995. – V. 51. – P. 231–237.
97. Cairns, W.R.L., Hill, S.J., Ebdon, L. Directly coupled high performance liquid

- chromatography - inductively coupled plasma-mass spectrometry for the determination of organometallic species in tea // *Microchem. J.* – 1996. – V. 54. – P. 88–110.
98. Heudi, O., Cailleux, A., Allain, P. Interactions between cisplatin derivatives and mobile phase during chromatographic separation // *Chromatographia.* – 1997. – V. 44. – N. 1–2. – P. 19–24.
 99. Albert, K. *On-Line LC-NMR and Related Techniques.* – Chichester: John Wiley & Sons, – 2002. – 290 p.
 100. Liu, Y., Cheng, J.K. Elemental speciation analysis in capillary electrophoresis // *Electrophoresis.* – 2003. – V. 24. – N. 12–13. – P. 1993–2012.
 101. Schaumlöffel, D., Prange, A. A new interface for combining capillary electrophoresis with inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1999. – V. 364. – P. 452–456.
 102. Prange, A., Profrock, D. Application of CE-ICP-MS and CE-ESI-MS in metalloproteomics: challenges, developments, and limitations // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2005. – V. 383. – P. 372–389.
 103. Timerbaev, A.R. Recent trends in CE of inorganic ions: From individual to multiple elemental species analysis // *Electrophoresis.* – 2007. – V. 28. – P. 3420–3435.
 104. Kannamkumarath, S.S., Wrobel, K., Wrobel, K., B'Hymer, C., Caruso, J.A. Capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry: an attractive complementary technique for elemental speciation analysis // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – V. 975. – N. 2. – P. 245–266.
 105. Timerbaev, A.R. Element Speciation Analysis Using Capillary Electrophoresis: Twenty Years of Development and Applications // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113. – P. 778–812.
 106. Olesik, J.W., Kinzer, J.A., Olesik, S.V. Capillary Electrophoresis Inductively Coupled Plasma Spectrometry for Rapid Elemental Speciation // *Anal. Chem.* – 1995. – V. 67. – N. 1. – P. 1–12.
 107. Timerbaev, A.R., Pawlak, K., Aleksenko, S.S., Foteeva, L.S., Matczuk, M., Jarosz, M. Advances of CE-ICP-MS in speciation analysis related to metalloproteomics of anticancer drugs // *Talanta.* – 2012. – V. 102. – P. 164–170.
 108. Timerbaev, A.R., Küng, A., Keppler, B.K. Capillary electrophoresis of platinum-group elements: Analytical, speciation and biochemical studies // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – V. 945. – N. 1–2. – P. 25–44.

109. Fujiwara, H., Ogasawara, Y., Kotani, M., Yamaguchi, K., Mizuno, N. A supported rhodium hydroxide catalyst: Preparation, characterization, and scope of the synthesis of primary amides from aldoximes or aldehydes // *Chem. An Asian J.* – 2008. – V. 3. – N. 8–9. – P. 1715–1721.
110. Hara, T., Fujita, N., Ichikuni, N., Wilson, K., Lee, A.F., Shimazu, S. Efficient 1,4-addition of enones and boronic acids catalyzed by a Ni-Zn hydroxyl double salt-intercalated anionic rhodium(III) complex // *ACS Catal.* – 2014. – V. 4. – N. 11. – P. 4040–4046.
111. Vasilchenko, D., Berdyugin, S., Korenev, S., O’Kennedy, S., Gerber, W. Spectroscopic and DFT Study of RhIII Chloro Complex Transformation in Alkaline Solutions // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – N. 17. – P. 10724–10734.
112. Berdyugin, S.N., Vasilchenko, D.B., Baidina, I.A., Korenev, S.V., Korolkov, I.V. Crystal Structure and Properties of $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\mu\text{-OH})_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *J. Struct. Chem.* – 2018. – V. 59. – N. 3. – P. 664–668.
113. Berdyugin, S., Volchek, V., Asanova, T., Kolesov, B., Gerasimov, E., Filatov, E., Vasilchenko, D., Korenev, S. Benzaldoxime to benzamide rearrangement catalysed by rhodium(III) hydroxocomplexes: The influence of polynuclear species // *Appl. Catal. A Gen.* – 2019. – V. 587. – P. 117242.
114. Crimp, S.J., Spiccia, L. Characterization of Three ‘Active’ Rhodium(III) Hydroxides // *Aust. J. Chem.* – 1995. – V. 48. – N. 3. – P. 557–566.
115. Ivanov-Ehmin, B.N., Nevskaya, N.A., Zajtsev, B.E., Tsirel’nikov, V.I. Synthesis and investigation of strontium hexahydroxorhodate // *Zhurn. Neorg. Khim.* – 1983. – V. 28. – N. 4. – P. 982–984.
116. Cervini, R., Fallon, G.D., Spiccia, L. Hydrolytic Polymerization of Rhodium(III). 1. Preparation, Solution Studies, and X-ray Structure of the Doubly Bridged Dimer $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)_4](\text{dmtos})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chem.* – 1991. – V. 30. – N. 4. – P. 831–836.
117. Springborg, J. Hydroxo-Bridged Complexes of Chromium(III), Cobalt(III), Rhodium(III), and Iridium(III) // *Adv. Inorg. Chem.* – 1988. – V. 32. – P. 55–169.
118. Thompson, M., Connick, R.E. Hydrolytic Polymerization of Chromium(III). 1. Two Dimeric Species // *Inorg. Chem.* – 1981. – V. 20. – N. 7. – P. 2279–2285.
119. Stunzi, H., Marty, W. Early Stages of the Hydrolysis of Chromium(III) in Aqueous Solution. 1. Characterization of a Tetrameric Species // *Inorg. Chem.* – 1983. – V. 22. –

- N. 15. – P. 2145–2150.
120. Finholt, J.E., Thompson, M.E., Connick, R.E. Hydrolytic Polymerization of Chromium (III). 2. A Trimeric Species // *Inorg. Chem.* – 1981. – V. 20. – N. 12. – P. 4151–4155.
 121. Rotzinger, F.P., Stünzi, H., Marty, W. Early Stages of the Hydrolysis of Chromium(III) in Aqueous Solution. 3. Kinetics of Dimerization of the Deprotonated Aqua Ion // *Inorg. Chem.* – 1986. – V. 25. – N. 4. – P. 489–495.
 122. Forrester, J.S., Ayres, G.H. Rhodium(III) in aqueous solutions // *J. Phys. Chem.* – 1959. – V. 63. – N. 11. – P. 1979–1981.
 123. Shukla, S.K. Etude des Complexes du Rhodium en Solution aqueuse // *Ann. Chem.* – 1961. – V. 6. – P. 1383–1443.
 124. Shukla, S.K., Lederer, M. A study of rhodium(III) perchlorate by paper electrophoresis and spectrophotometry // *J. Less Common Met.* – 1959. – V. 1. – P. 202–205.
 125. Moszner, M., Ziolkowski, J.J. Studies on Reaction of Dirhodium(II) Aqua Cation with Dioxygen // *Inorganica Chim. Acta.* – 1988. – V. 145. – P. 299–302.
 126. Castillo-Blum, S.E., Richens, D.T., Sykes, A.G. Oxidation of Hexaaquairidium(III) and Related Studies: Preparation and Properties of Iridium(III), Iridium(IV), and Iridium(V) Dimers as Aqua Ions // *Inorg. Chem.* – 1989. – V. 28. – N. 5. – P. 954–960.
 127. Cady, H.H., Connick, R.E. The Determination of the Formulas of Aqueous Ruthenium (III) Species by Means of Ion-exchange Resin: Ru^{+3} , RuCl^{+2} and RuCl_2^+ // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – V. 80. – N. 11. – P. 2646–2652.
 128. Spiccia, L., Aramini, J.M., Crimp, S.J., Drljaca, A., Lawrenz, E.T., Tedesco, V., Vogel, H.J. Hydrolytic polymerization of rhodium(III). Characterization of various forms of a trinuclear aqua ion // *Dalt. Trans.* – 1997. – N. 23. – P. 4603–4609.
 129. Spiccia, L. Homopolynuclear and heteropolynuclear Rh(III) aqua ions - a review // *Inorganica Chim. Acta.* – 2004. – V. 357. – N. 10. – P. 2799–2817.
 130. Drljaca, A., Hardie, M.J., Ness, T.J., Raston, C.L. Rhodium(III) aqua ion salts of ambivalent self assembled superanion capsules // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2000. – V. 2000. – N. 10. – P. 2221–2229.
 131. Hardie, M.J., Raston, C.L. Russian doll assembled superanion capsule-metal ion complexes: combinatorial supramolecular chemistry in aqueous media // *Dalt. Trans.* – 2000. – N. 15. – P. 2483–2492.
 132. Drljaca, A., Hardie, M.J., Raston, C.L., Spiccia, L. Self-assembled superanions: Ionic

- capsules stabilized by polynuclear chromium(III) aqua cations // *Chem. A Eur. J.* – 1999. – V. 5. – N. 8. – P. 2295–2299.
133. Read, M.C., Glaser, J., Sandstrom, M., Toth, I. Hydrolytic Oligomers of Rhodium(III): A Multinuclear NMR Study of the Doubly Hydroxobridged Dimer and Trimer in Aqueous Solution // *Inorg. Chem.* – 1992. – V. 31. – N. 20. – P. 4155–4159.
134. Шагабутдинова, С.Н., Федотов, М.А., Беляев, А.В. Исследование процессов индуцированной акватации сульфатных комплексов родия(III) // *Координационная химия.* – 2007. – V. 33. – N. 2. – P. 146–150.
135. Ernsting, J.M., Gaemers, S., Elsevier, C.J. ^{103}Rh NMR spectroscopy and its application to rhodium chemistry // *Magn. Reson. Chem.* – 2004. – V. 42. – P. 721–736.
136. Read, M.C., Glaser, J., Sandström, M. A ^{103}Rh nuclear magnetic resonance study of rhodium(III) bromide complexes in aqueous solution // *Dalt. Trans.* – 1992. – N. 2. – P. 233–240.
137. Belyaev, A. V., Fedotov, M.A., Khramenko, S.P., Emel'yanov, V.A. Forms of Rh(III) in Nitric Acid Solutions // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2001. – V. 27. – N. 12. – P. 855–864.
138. Беляев, А.В., Федотов, М.А., Шагабутдинова, С.Н. Состояние родия(III) в сернокислых растворах // *Координационная химия.* – 2007. – V. 33. – P. 141–145.
139. Drljaca, A., Spiccia, L., Krouse, H.R., Swaddle, T.W. Kinetics of Water Exchange on the Dihydroxo-Bridged Rhodium(III) Hydrolytic Dimer // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35. – N. 4. – P. 985–990.
140. Ardon, M., Linenberg, A. Cryoscopic determination of molecular weights in aqueous perchloric acid // *J. Phys. Chem.* – 1961. – V. 65. – N. 8. – P. 1443–1444.
141. Engelhardt, H., Beck, W., Schmitt, T. *Capillary Electrophoresis: Methods and Potentials.* – Berlin: Springer-Verlag, – 1996. – 215 p.
142. Sommer, L., Vlačánková, R. A survey of the potential of the high performance liquid chromatography and capillary zone electrophoresis for the determination of platinum and platinum group metals // *Chromatographia.* – 2000. – V. 52. – P. 692–702.
143. Zhang, H., Jia, L., Hu, Z. Determination of palladium(II) as chloro complex by capillary zone electrophoresis // *J. Chromatogr. A.* – 1995. – V. 704. – N. 1. – P. 242–246.
144. Pirogov, A. V., Havel, J. Determination of platinum, palladium, osmium, iridium, rhodium and gold as chloro complexes by capillary zone electrophoresis // *J. Chromatogr. A.* – 1997. – V. 772. – N. 1–2. – P. 347–355.

145. Thornton, M.J., Fritz, J.S. Separation of inorganic anions in acidic solution by capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.* – 1997. – V. 770. – N. 1–2. – P. 301–310.
146. Buslaeva, T.M., Simanova, S.A. Platinum Metals in Aqueous Hydrochloric and Chloride Solutions: Palladium, Platinum, Rhodium, and Iridium // *Russ. J. Coord. Chem.* – 1999. – V. 25. – P. 151–161.
147. Baraj, B., Sastre, A., Martínez, M., Spahiu, K. Simultaneous determination of chloride complexes of Pt(IV) and Pd(II) by capillary zone electrophoresis with direct UV absorbance detection // *Anal. Chim. Acta.* – 1996. – V. 319. – N. 1–2. – P. 191–197.
148. Sánchez, J.M., Salvadó, V., Havel, J. Speciation of iridium (IV) in hydrochloric acid medium by means of capillary zone electrophoresis and spectrophotometry // *J. Chromatogr. A.* – 1999. – V. 834. – P. 329–340.
149. Sánchez, J.M., Hidalgo, M., Havel, J., Salvadó, V. The speciation of rhodium(III) in hydrochloric acid media by capillary zone electrophoresis // *Talanta.* – 2002. – V. 56. – N. 6. – P. 1061–1071.
150. Robb, W., Harris, G.M. Some Exchange and Substitution Reactions of Hexachlororhodium(III) and Pentachloroaurorhodium(III) Ions in Aqueous Acid Solutions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1965. – V. 87. – N. 20. – P. 4472–4476.
151. Aleksenko, S.S., Gumenyuk, A.P., Mushtakova, S.P., Timerbaev, A.R. Speciation studies by capillary electrophoresis - Distribution of rhodium(III) complexed forms in acidic media // *Fresenius. J. Anal. Chem.* – 2001. – V. 370. – P. 865–871.
152. Aleksenko, S.S., Gumenyuk, A.P., Mushtakova, S.P. Study of the Speciation of Rhodium(III) in a Hydrochloric Acid Solution by Capillary Electrophoresis // *J. Anal. Chem.* – 2002. – V. 57. – N. 3. – P. 215–220.
153. Aleksenko, S.S., Gumenyuk, A.P., Mushtakova, S.P., Kozhina, L.F., Timerbaev, A.R. Investigations into the catalytic activity of rhodium(III) in red-ox reactions by capillary zone electrophoresis // *Talanta.* – 2003. – V. 61. – N. 2. – P. 195–202.
154. Федотов, М.А., Беляев, А.В. Первое наблюдение методом ЯМР (^{31}P , ^{17}O , ^{103}Rh) комплексообразования родия(III) с фосфорной кислотой // *Журнал Неорганической Химии.* – 2008. – V. 53. – N. 5. – P. 826–829.
155. Беляев, А.В., Воробьева, С.Н., Федотов, М.А., Компаньков, Н.Б. Комплексообразование иона $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ с фосфорной кислотой по данным ЯМР ^{31}P // *Журнал Неорганической Химии.* – 2014. – V. 59. – N. 5. – P. 673–677.

156. Dolezal, J., Sommer, L. HPLC of Platinum Metals and Gold Based on Their Bromo Complexes // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1997. – V. 62. – P. 1029–1042.
157. Huang, Q., Paull, B., Haddad, P.R. Optimisation of selectivity in the separation of metallo-cyanide complexes by ion-interaction liquid chromatography // J. Chromatogr. A. – 1997. – V. 770. – N. 1–2. – P. 3–11.
158. Riley, C.M., Sternson, L.A., Repta, A.J., Slyter, S.A. Monitoring the reactions of cisplatin with nucleotides and methionine by reversed-phase high-performance liquid chromatography using cationic and anionic pairing ions // Anal. Biochem. – 1983. – V. 130. – N. 1. – P. 203–214.
159. Macka, M., Borák, J., Kiss, F. Separation of some platinum(II) complexes by ionic strength gradient on a solvent-generated ion-exchange sorbent // J. Chromatogr. A. – 1991. – V. 586. – N. 2. – P. 291–295.
160. Ponce De León, C.A., Montes-Bayón, M., Caruso, J.A. Elemental speciation by chromatographic separation with inductively coupled plasma mass spectrometry detection // J. Chromatogr. A. – 2002. – V. 974. – N. 1–2. – P. 1–21.
161. Seubert, A. On-line coupling of ion chromatography with ICP-AES and ICP-MS // Trends Anal. Chem. – 2001. – V. 20. – N. 6–7. – P. 274–287.
162. Ziola-Frankowska, A., Kuta, J., Frankowski, M. Application of a new HPLC-ICP-MS method for simultaneous determination of Al^{3+} and aluminium fluoride complexes // Heliyon. – 2015. – V. 1. – N. 2. – P. e00035.
163. Nischwitz, V., Michalke, B., Kettrup, A. Investigations on extraction procedures for Pt species from spiked road dust samples using HPLC–ICP–MS detection // Anal. Chim. Acta. – 2004. – V. 521. – P. 87–98.
164. Standler, A., Koellensperger, G., Buchberger, W., Stingeder, G., Hann, S. Determination of chloroplatinates by CE coupled to inductively coupled plasma sector field MS // Electrophoresis. – 2007. – V. 28. – N. 19. – P. 3492–3499.
165. Lustig, S., Michalke, B., Beck, W., Schramel, P. Platinum speciation with hyphenated techniques: High performance liquid chromatography and capillary electrophoresis on-line coupled to an inductively coupled plasma-mass spectrometer - application to aqueous extracts from a platinum treated soil // Fresenius J. Anal. Chem. – 1998. – V. 360. – P. 18–25.
166. Hann, S., Stefánka, Z., Lenz, K., Stingeder, G. Novel separation method for highly

- sensitive speciation of cancerostatic platinum compounds by HPLC-ICP-MS // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2005. – V. 381. – P. 405–412.
167. Polec-Pawlak, K., Abramski, J.K., Semenova, O.P., Hartinger, C.G., Timerbaev, A.R., Keppler, B.K., Jarosz, M. Platinum group metallodrug-protein binding studies by capillary electrophoresis – inductively coupled plasma-mass spectrometry : A further insight into the reactivity of a novel antitumor ruthenium(III) complex toward human serum proteins // *Electrophoresis.* – 2006. – V. 27. – N. 5–6. – P. 1128–1135.
168. Aleksenko, S.S., Matczuk, M., Lu, X., Foteeva, L.S., Pawlak, K., Timerbaev, A.R., Jarosz, M. Metallomics for drug development: an integrated CE-ICP-MS and ICP-MS approach reveals the speciation changes for an investigational ruthenium(III) drug bound to holo-transferrin in simulated cancer cytosol // *Metallomics.* – 2013. – V. 5. – P. 955–963.
169. Tu, Q., Wang, T., Welch, C.J., Wang, P., Jia, X., Raab, C., Bu, X., Bykowski, D., Hohenstaufen, B., Doyle, M.P. Identification and characterization of isomeric intermediates in a catalyst formation reaction by means of speciation analysis using HPLC-ICPMS and HPLC-ESI-MS // *Anal. Chem.* – 2006. – V. 78. – P. 1282–1289.
170. Van Wyk, P.H., Van Dyk, J.B., Gerber, W.J., Stander, M., De Villiers, A., Koch, K.R. Speciation of $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_{6-n}\text{Br}_n]^{2-}$ ($n=0-6$) and some of their mono-aquated $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_{5-n}\text{Br}_n(\text{H}_2\text{O})]^-$ ($n=0-5$) anions in solution at low concentrations by means of ion-pairing reversed-phase UHPLC coupled to ESI-Q-TOFMS // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2014. – V. 28. – N. 5. – P. 505–519.
171. Stewart, I.I., Olesik, J.W. Investigation of Cr(III) hydrolytic polymerisation products by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* – 2000. – V. 872. – N. 1–2. – P. 227–246.
172. Hu, L., Cai, Y., Jiang, G. Occurrence and speciation of polymeric chromium(III), monomeric chromium(III) and chromium(VI) in environmental samples // *Chemosphere.* Elsevier Ltd, – 2016. – V. 156. – P. 14–20.
173. Pope, M.T. *Heteropoly and Isopoly Oxomeralates.* – Berlin: Springer-Verlag, – 1983. – 285 p.
174. Putaj, P., Lefebvre, F. Polyoxometalates containing late transition and noble metal atoms // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255. – N. 15–16. – P. 1642–1685.
175. Wang, S.S., Yang, G.Y. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions // *Chem. Rev.* – 2015. – V. 115. – N. 11. – P. 4893–4962.

176. Berzelius, J.J. The preparation of the phosphomolybdate ion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ // *Pogg. Ann.* – 1826. – V. 6. – P. 369–371.
177. Hettiarachchi, K., Ha, Y., Tran, T., Cheung, A.P. Application of HPLC and CZE to the analysis of polyoxometalates // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 1995. – V. 13. – N. 4–5. – P. 515–523.
178. Izarova, N. V., Pope, M.T., Kortz, U. Noble metals in polyoxometalates // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – N. 38. – P. 9492–9510.
179. Rusu, M. Spectrophotometric and paper electrophoretic studies of uranium(IV) polyoxotungstogermanate complexes // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2000. – V. 245. – N. 2. – P. 353–356.
180. Shuvaeva, O. V., Zhdanov, A.A., Romanova, T.E., Abramov, P.A., Sokolov, M.N. Hyphenated techniques in speciation analysis of polyoxometalates: identification of individual $[\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}]^{-3-x}$ ($x=1-3$) in the reaction mixtures by high performance liquid chromatography and atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma // *Dalt. Trans.* – 2017. – V. 46. – N. 11. – P. 3541–3546.
181. Pettersson, L., Andersson, I., Selling, A., Grate, J.H. Multicomponent Polyanions. 46. Characterization of the Isomeric Keggin Decamolybdodivanadophosphate Ions in Aqueous Solution by ^{31}P and ^{51}V NMR // *Inorg. Chem.* – 1994. – V. 33. – N. 5. – P. 982–993.
182. Gumerova, N.I., Rompel, A. Polyoxometalates in solution: Speciation under spotlight // *Chem. Soc. Rev.* – 2020. – V. 49. – P. 7568–7601.
183. Zhang, C., Howell, R.C., Scotland, K.B., Perez, F.G., Todaro, L., Francesconi, L.C. Aqueous speciation studies of europium(III) phosphotungstate // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – N. 24. – P. 7691–7701.
184. Bijelic, A., Rompel, A. Ten Good Reasons for the Use of the Tellurium-Centered Anderson-Evans Polyoxotungstate in Protein Crystallography // *Acc. Chem. Res.* – 2017. – V. 50. – N. 6. – P. 1441–1448.
185. Bijelic, A., Aureliano, M., Rompel, A. The antibacterial activity of polyoxometalates: Structures, antibiotic effects and future perspectives // *Chem. Commun.* – 2018. – V. 54. – P. 1153–1169.
186. Bijelic, A., Aureliano, M., Rompel, A. Polyoxometalates as potential next-generation metallodrugs in the combat against cancer // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2019. – V. 58. –

- N. 10. – P. 2980–2999.
187. Crans, D.C., Woll, K.A., Prusinskas, K., Johnson, M.D., Norkus, E. Metal speciation in health and medicine represented by iron and vanadium // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – N. 21. – P. 12262–12275.
188. Yang, P., Lin, Z., Alfaro-Espinoza, G., Ullrich, M.S., Raṭ, C.I., Silvestru, C., Kortz, U. 19-Tungstodiarsenate(III) Functionalized by Organoantimony(III) Groups: Tuning the Structure-Bioactivity Relationship // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – N. 1. – P. 251–258.
189. Holclajtner-Antunović, I., Bajuk-Bogdanović, D., Todorović, M., Mioč, U.B., Zakrzewska, J., Uskoković-Marković, S. Spectroscopic study of stability and molecular species of 12-tungstophosphoric acid in aqueous solution // *Can. J. Chem.* – 2008. – V. 86. – P. 996–1004.
190. Häufe, P. Raman-spectrophotometric determination of the tungstate anion and its isopolyanions in aqueous systems // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1982. – V. 310. – P. 388–391.
191. Cabrera, R., Firth, S., Blackman, C.S., Long, D.L., Cronin, L., McMillan, P.F. Spectroscopic studies of sulfite-based polyoxometalates at high temperature and high pressure // *J. Solid State Chem.* – 2012. – V. 186. – P. 171–176.
192. Klemperer, W.G., Shum, W. Synthesis and Interconversion of the Isomeric α - and β - $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ Ions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. – V. 98. – N. 25. – P. 8291–8293.
193. Fedotov, M.A., Maksimovskaya, R.I. NMR Structural Aspects of the Chemistry of V, Mo, W Polyoxometalates // *J. Struct. Chem.* – 2006. – V. 47. – N. 5. – P. 952–978.
194. Chen, Y.G., Gong, J., Qu, L.Y. Tungsten-183 nuclear magnetic resonance spectroscopy in the study of polyoxometalates // *Coord. Chem. Rev.* – 2004. – V. 248. – N. 1–2. – P. 245–260.
195. Rosen, A.L., Hieftje, G.M. Inductively coupled plasma mass spectrometry and electrospray mass spectrometry for speciation analysis: applications and instrumentation // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* – 2004. – V. 59. – N. 2. – P. 135–146.
196. Miras, H.N., Wilson, E.F., Cronin, L. Unravelling the complexities of inorganic and supramolecular self-assembly in solution with electrospray and cryospray mass spectrometry // *Chem. Commun.* – 2009. – N. 11. – P. 1297–1311.
197. Cameron, J.M., Vilà-Nadal, L., Winter, R.S., Iijima, F., Murillo, J.C., Rodríguez-Fortea, A., Oshio, H., Poblet, J.M., Cronin, L. Investigating the Transformations of

- Polyoxoanions Using Mass Spectrometry and Molecular Dynamics // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – N. 28. – P. 8765–8773.
198. Miras, H.N., Long, D.L., Kögerler, P., Cronin, L. Bridging the gap between solution and solid state studies in polyoxometalate chemistry: Discovery of a family of $[V_1M_{17}]$ -based cages encapsulating two $\{V^VO_4\}$ moieties // *Dalt. Trans.* – 2008. – N. 2. – P. 214–221.
199. Walanda, D.K., Burns, R.C., Lawrance, G.A., von Nagy-Felsobuki, E.I. New isopolyoxovanadate ions identified by electrospray mass spectrometry // *Inorg. Chem. Commun.* – 1999. – V. 2. – N. 10. – P. 487–489.
200. Sahureka, F., Burns, R.C., Von Nagy-Felsobuki, E.I. Isopolyoxorhenates observed by positive ion electrospray mass spectrometry // *Inorg. Chem. Commun.* – 2002. – V. 5. – N. 1. – P. 23–27.
201. Bonchio, M., Bortolini, O., Conte, V., Sartorel, A. Electrospray behavior of lacunary Keggin-type polyoxotungstates $[XW_{11}O_{39}]^P$ (X = Si, P): Mass spectrometric evidence for a concentration-dependent incorporation of an MO^{n+} (M = W^{VI} , Mo^{VI} , V^V) unit into the polyoxometalate vacancy // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – N. 4. – P. 699–704.
202. Mayer, C.R., Roch-Marchal, C., Lavanant, H., Thouvenot, R., Sellier, N., Blais, J.C., Sécheresse, F. New organosilyl derivatives of the Dawson polyoxometalate $[\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}(RSi)_2O]^{6-}$: Synthesis and mass spectrometric investigation // *Chem. A Eur. J.* – 2004. – V. 10. – P. 5517–5523.
203. Tuoi, J.L.Q., Muller, E. Electrospray mass spectrometry on a magnetic sector instrument applied to heteropolyacids // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 1994. – V. 8. – N. 9. – P. 692–694.
204. Dablemont, C., Proust, A., Thouvenot, R., Afonso, C., Fournier, F., Tabet, J.C. Functionalization of polyoxometalates: From Lindqvist to Keggin derivatives. 1. Synthesis, solution studies, and spectroscopic and ESI mass spectrometry characterization of the rhenium phenylimido tungstophosphate $[PW_{11}O_{39}\{ReNC_6H_5\}]^{4-}$ // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – N. 11. – P. 3514–3520.
205. Waters, T., O’Hair, R.A.J., Wedd, A.G. Catalytic gas phase oxidation of methanol to formaldehyde // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – N. 11. – P. 3384–3396.
206. Fan, L., Cao, J., Hu, C. What can electrospray mass spectrometry of paratungstates in an equilibrating mixture tell us? // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – N. 101. – P. 83377–83382.
207. Romashov, L.V., Rukhovich, G.D., Ananikov, V.P. Analysis of model Pd- and Pt-

- containing contaminants in aqueous media using ESI-MS and the fragment partitioning approach // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – N. 130. – P. 107333–107339.
208. Ito, T., Yamase, T. Investigation of intermediates involved in the photochemical formation of Mo-Blue Nanoring by Capillary electrophoresis-mass spectrometry // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – V. 2009. – N. 34. – P. 5205–5210.
209. Крохин, О.В., Дубовик, Д.Б., Иванов, А.В., Шпигун, О.А. Определение Кремния и Фосфора В Виде Молибденовых Гетерополиоксидов Методом Ион-Парной Обращеннофазовой Высокоэффективной Жидкостной Хроматографии // *Вестник Московского Университета.* – 2002. – V. 43. – N. 1. – P. 20–24.
210. Шевченко, Д.С., Баянов, В.А., Рахимова, О.В. Применение гетерополиоксидов в фотометрических методах анализа // *Известия СПбГЭТУ.* – 2016. – V. 8. – P. 92–97.
211. Braungart, M., Rüssel, H. Separation of molybdoheteropoly acids of phosphorus, arsenic, silicon and germanium as ion-associates by HPLC. Application to quantitative determination in water // *Chromatographia.* – 1984. – V. 19. – P. 185–187.
212. Nakashima, Y., Goto, T., Kitazumi, I., Himeno, S. Capillary electrophoretic determination of phosphate based on the formation of a Keggin-type $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ complex // *Electrophoresis.* – 2001. – V. 22. – N. 16. – P. 3377–3381.
213. Sano, K., Himeno, S. Capillary electrophoretic determination of As(V) and As(III) based on the formation of a Keggin-type $[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ complex // *J. Sep. Sci.* – 2002. – V. 25. – P. 438–442.
214. Kitazumi, I., Nakashima, Y., Himeno, S. Simultaneous electrophoretic determination of vanadium(V) and vanadium(IV) based on the complex formation with a Mo(VI)-P(V) reagent // *J. Chromatogr. A.* – 2001. – V. 939. – N. 1–2. – P. 123–129.
215. Himeno, S., Kitazumi, I., Takamoto, M., Nakashima, Y. Simultaneous capillary electrophoretic determination of Sb(III) and Bi(III) based on the complex-formation with a W(VI)-P(V) reagent // *Talanta.* – 2003. – V. 61. – N. 5. – P. 591–596.
216. Himeno, S., Kitano, E., Chaen, N. Simultaneous determination of Zr(IV) and Hf(IV) by CE using precolumn complexation with a $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ ligand // *Electrophoresis.* – 2007. – V. 28. – N. 10. – P. 1525–1529.
217. Deblonde, G.J.P., Chagnes, A., Cote, G., Vial, J., Rivals, I., Delaunay, N. Development of a capillary electrophoresis method for the analysis in alkaline media as polyoxoanions

- of two strategic metals: Niobium and tantalum // *J. Chromatogr. A.* – 2016. – V. 1437. – P. 210–218.
218. Deblonde, G.J.P., Delaunay, N., Lee, D., Chagnes, A., Cote, G., Gareil, P. First investigation of polyoxoniobate and polyoxotantalate aqueous speciation by capillary zone electrophoresis // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – N. 79. – P. 64119–64124.
219. Kirk, A.D., Riske, W., Lyon, D.K., Rapko, B., Finke, R.G. Rapid, High-Resolution, Reversed-Phase HPLC Separation of Highly Charged Polyoxometalates Using Ion-Interaction Reagents and Competing Ions // *Inorg. Chem.* – 1989. – V. 28. – N. 4. – P. 792–797.
220. Himeno, S., Kitazumi, I. Capillary electrophoretic study on the formation and transformation of isopolyoxotungstates in aqueous and aqueous-CH₃CN media // *Inorganica Chim. Acta.* – 2003. – V. 355. – P. 81–86.
221. Sun, S., Liu, X., Yang, L., Tan, H., Wang, E.B. Capillary Zone Electrophoresis as a Tool to Monitor the Stability and Hydrolytic Equilibria of Strandberg-Type Polyoxometalates in Aqueous Solution // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – V. 2016. – N. 26. – P. 4179–4184.
222. Christie, L.G., Asche, S., Mathieson, J.S., Vilà-Nadal, L., Cronin, L. Investigating the Formation of Giant {Pd₇₂}^{Prop} and {Pd₈₄}^{Gly} Macrocycles Using NMR, HPLC and Mass Spectrometry // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – V. 140. – N. 30. – P. 9379–9382.
223. Strohalm, M., Kavan, D., Novák, P., Volný, M., Havlíček, V. mMass 3: A cross-platform software environment for precise analysis of mass spectrometric data // *Anal. Chem.* – 2010. – V. 82. – N. 11. – P. 4648–4651.
224. Mukhacheva, A.A., Volcheck, 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 [VNb₁₂O₄₀]¹⁵⁻ // *Dalt. Trans.* – 2021. – V. 50. – N. 20. – P. 7078–7084.
225. Mukhacheva, A.A., Volchek, V.V., Yanshole, 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? // *Inorg. Chem.* – 2020. – V. 59. – N. 4. – P. 2116–2120.
226. 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 J. Chem.* – 2018. – V. 42. – N. 10. – P. 7949–7955.
227. Shmakova, A.A., Volchek, V. V., Abramov, P.A., Sokolov, M.N. Reaction of

- $K_2[Ru(NO)Cl_5]$ with $K_8[\gamma-SiW_{10}O_{36}]$ Under Hydrothermal Conditions: Synthesis of $[SiW_{11}O_{39}\{Ru(NO)\}]^{5-}$ // *J. Struct. Chem.* – 2018. – V. 59. – N. 6. – P. 1427–1432.
228. Ayres, G.H., Forrester, J.S. The preparation of rhodium(III) perchlorate hexahydrate // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1957. – V. 3. – N. 6. – P. 365–366.
229. Беляев, А.В., Федотов, М.А., Воробьева, С.Н. Образование моноядерных сульфатов Rh(III) по данным ЯМР ^{103}Rh и ^{17}O // *Координационная химия.* – 2009. – V. 35. – N. 8. – P. 587–591.
230. Gilar, M., Fountain, K.J., Budman, Y., Neue, U.D., Yardley, K.R., Rainville, P.D., Russell, R.J., Gebler, J.C. Ion-pair reversed-phase high-performance liquid chromatography analysis of oligonucleotides: Retention prediction // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – V. 958. – N. 1–2. – P. 167–182.
231. Stahl, M. Peak purity analysis in HPLC and CE using diode-array technology // *Agil. Technol.* – 2003. – V. 8. – P. 16.
232. Rutan, S.C., Venkatramani, C.J., Stoll, D.R. Peak Purity in Liquid Chromatography, Part I: Basic Concepts, Commercial Software, and Limitations // *LC GC NORTH Am.* – 2018. – V. 36. – N. 2. – P. 100–111.
233. Tanganov B.B. About sizes of the hydrated salt ions - the components of sea water // *Eur. J. Nat. Hist.* – 2013. – V. 1. – P. 36–37.
234. Plumb, W., Harris, G.M. Kinetics of the Exchange of Water between Oxygen-18-Labeled Solvent and Aquorhodium(III) Cation // *Inorg. Chem.* – 1964. – V. 3. – P. 542–545.
235. Yang, G., Neretnieks, I., Holmboe, M. Atomistic simulations of cation hydration in sodium and calcium montmorillonite nanopores // *J. Chem. Phys.* – 2017. – V. 147. – N. 8. – P. 084705.
236. Trompette, J.L., Arurault, L., Fontorbes, S., Massot, L. Influence of the anion specificity on the electrochemical corrosion of anodized aluminum substrates // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V. 55. – N. 8. – P. 2901–2910.
237. Persson, I. Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? // *Pure Appl. Chem.* – 2010. – V. 82. – N. 10. – P. 1901–1917.
238. Caminiti, R., Cucca, P. An X-ray diffraction study of Rh(III) coordination in a dilute aqueous solution of $Rh(ClO_4)_3$ // *Chem. Phys. Lett.* – 1984. – V. 108. – N. 1. – P. 51–57.
239. Read, M.C., Sandström, M. Second-Sphere Hydration of Rhodium(III) and Chromium(III) in Aqueous Solution. A Large-Angle X-Ray Scattering and EXAFS Study

- // Acta Chem. Scand. – 1992. – V. 46. – P. 1177–1182.
240. Friese, J.I., Ritherdon, B., Clark, S.B., Zhang, Z., Rao, L., Rai, D. Chromatographic separation and characterization of hydrolyzed Cr(III) species // Anal. Chem. – 2002. – V. 74. – N. 13. – P. 2977–2984.
241. Lindqvist-Reis, P., Muñoz-Páez, A., Díaz-Moreno, S., Pattanaik, S., Persson, I., Sandström, M. The Structure of the Hydrated Gallium(III), Indium(III), and Chromium(III) Ions in Aqueous Solution. A Large Angle X-ray Scattering and EXAFS Study // Inorg. Chem. – 1998. – V. 37. – N. 26. – P. 6675–6683.
242. Bleuzen, A., Foglia, F., Furet, E., Helm, L., Merbach, A.E., Weber, J. Second coordination shell water exchange rate and mechanism: Experiments and modeling on hexaaquachromium(III) // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – V. 118. – P. 12777–12787.
243. Spiccia, L., Stoeckli-Evans, H., Marty, W., Giovanoli, R. A New “Active” Chromium(III) Hydroxide: $\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Characterization and Use in the Preparation of Salts of the $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4^{4+}$ Ion. Crystal Structure of $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4][(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_3]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Inorg. Chem. – 1987. – V. 26. – P. 474–482.
244. Nightingale, E.R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions // J. Phys. Chem. – 1959. – V. 63. – N. 9. – P. 1381–1387.
245. Bylaska, E.J., Valiev, M., Rustad, J.R., Weare, J.H. Structure and dynamics of the hydration shells of the Al^{3+} ion // J. Chem. Phys. – 2007. – V. 126. – N. 10. – P. 104505.
246. Bergström, P.Å., Lindgren, J., Read, M., Sandström, M. Infrared Spectroscopic Evidence for Second-Sphere Hydration in Aqueous Solutions of Al^{3+} , Cr^{3+} , and Rh^{3+} // J. Phys. Chem. – 1991. – V. 95. – N. 20. – P. 7650–7655.
247. Torapava, N., Radkevich, A., Davydov, D., Titov, A., Persson, I. Composition and Structure of Polynuclear Chromium (III) Hydroxo Complexes // Inorg. Chem. – 2009. – V. 48. – P. 10383–10388.
248. Ishihama, Y., Katayama, H., Asakawa, N. Surfactants usable for electrospray ionization mass spectrometry // Anal. Biochem. – 2000. – V. 287. – N. 1. – P. 45–54.
249. Grohs, R.A., Warren, F.V., Bidlingmeyer, B.A. Analysis of Drugs in the Presence of Serum Albumin by Liquid Chromatography with Eluents Containing Surfactants // Anal. Chem. – 1991. – V. 63. – N. 4. – P. 384–390.
250. Yokoyama, Y., Amaki, T., Horikoshi, S., Sato, H. Optimum Combination of Reversed-Phase Column Type and Mobile-Phase Composition for Gradient Elution Ion-Pair

- Chromatography of Amino Acids // *Anal. Sci.* – 1997. – V. 13. – P. 963–967.
251. Yokoyama, Y., Ozaki, O., Sato, H. Separation and determination of amino acids, creatinine, bioactive amines and nucleic acid bases by dual-mode gradient ion-pair chromatography // *J. Chromatogr. A.* – 1996. – V. 739. – N. 1–2. – P. 333–342.
252. Helmja, K., Borissova, M., Knjazeva, T., Jaanus, M., Muinasmaa, U., Kaljurand, M., Vaher, M. Fraction collection in capillary electrophoresis for various stand-alone mass spectrometers // *J. Chromatogr. A.* – 2009. – V. 1216. – N. 17. – P. 3666–3673.
253. Stewart, I.I. Electrospray mass spectrometry: a tool for elemental speciation // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* – 1999. – V. 54. – N. 12. – P. 1649–1695.
254. Rosenberg, E. The potential of organic (electrospray- and atmospheric pressure chemical ionisation) mass spectrometric techniques coupled to liquid-phase separation for speciation analysis // *J. Chromatogr. A.* – 2003. – V. 1000. – N. 1–2. – P. 841–889.
255. Chowdhury, S., Katta, V., Chait, B. Probing Conformational Changes in Proteins by Mass Spectrometry // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – P. 9012–9013.
256. Colton, R., Traeger, J.C. The application of electrospray mass spectrometry to ionic inorganic and organometallic systems // *Inorganica Chim. Acta.* – 1992. – V. 201. – N. 2. – P. 153–155.
257. Bergen, A. Van Den, Colton, R., Percy, M., West, B. Electrospray mass spectrometric study of $[M_3O(RCOO)_6L_3]^+$ cations ($M = Cr, Fe; L = H_2O, MeOH, py$) // *Inorg. Chem.* – 1993. – V. 32. – N. 16. – P. 3408–3411.
258. Curtis, J., Derrick, P., Schnell, A., Constantin, E., Gallagher, R., Chapman, J. Electrospray mass spectrometry of of Lanthanide β -Diketone Complexes. II - Ligand-exchange Processes Involving Acetate Ions and $Ln(tfc)_3$ Complexes // *Org. Mass Spectrom.* – 1992. – V. 27. – N. 11. – P. 1176–1180.
259. Hopfgartner, G., Piguet, C., Henion, J.D. Ion spray-tandem mass spectrometry of supramolecular coordination complexes // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* – 1994. – V. 5. – P. 748–756.
260. Fridriksson, E.K., Baird, B., McLafferty, F.W. Electrospray mass spectra from protein electroeluted from sodium dodecylsulfate polyacrylamide gel electrophoresis gels // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* – 1999. – V. 10. – P. 453–455.
261. Zhdanov, A.A., Shuvaeva, O.V. A study of complex phosphovanadomolybdates $[PV_xMo_{12-x}O_{40}]^{-(3+x)}$ by reversed-phase HPLC and capillary zone electrophoresis // *J.*

- Anal. Chem. – 2015. – V. 70. – N. 6. – P. 757–764.
262. Sahureka, F., Burns, R.C., von Nagy-Felsobuki, E.I. Electrospray ionisation mass spectroscopic characterisation of isopolyoxo-niobates and -tantalates // *Inorganica Chim. Acta.* – 2003. – V. 351. – P. 69–78.
263. Fielden, J., Sumliner, J.M., Han, N., Geletii, Y. V., Xiang, X., Musaev, D.G., Lian, T., Hill, C.L. Water splitting with polyoxometalate-treated photoanodes: Enhancing performance through sensitizer design // *Chem. Sci.* – 2015. – V. 6. – P. 5531–5543.
264. Liu, Y.P., Zhao, S.F., Guo, S.X., Bond, A.M., Zhang, J., Zhu, G., Hill, C.L., Geletii, Y. V. Electrooxidation of Ethanol and Methanol Using the Molecular Catalyst $[\{\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – N. 8. – P. 2617–2628.
265. Абрамов, П.А. Полиядерные оксокомплексы металлов 5 и 6 групп: синтез, реакционная способность и новые методы исследования в растворах: дис. док. хим. наук: 02.00.01 / Абрамов Павел Александрович. – ИХХ СО РАН, Новосибирск, – 2019. – 346 с.
266. Ostojic, N. New Approach to Chromatogram Interpretation by Multiple Detection // *Anal. Chem.* – 1974. – V. 46. – N. 12. – P. 1653–1659.
267. Bylina, A., Sybilska, D., Grabowski, Z., Koszewski, J. Rapid-scanning spectrophotometry as a new detection system in chromatography // *J. Chromatogr. A.* – 1973. – V. 83. – P. 357–362.
268. Эпштейн, Н.А. Валидация хроматографических методик: контроль чистоты пиков и специфичности методик с использованием диодно-матричных детекторов // *Разработка и регистрация лекарственных средств.* – 2020. – V. 9. – P. 129–136.
269. Wilson, E.F., Miras, H.N., Rosnes, M.H., Cronin, L. Real-time observation of the self-assembly of hybrid polyoxometalates using mass spectrometry // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – N. 16. – P. 3720–3724.
270. García, M.C. The effect of the mobile phase additives on sensitivity in the analysis of peptides and proteins by high-performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometry // *J. Chromatogr. B.* – 2005. – V. 825. – P. 111–123.
271. Abramov, P.A., Davletgildeeva, A.T., Moroz, N.K., Kompankov, N.B., Santiago-Schübel, B., Sokolov, M.N. Cation-dependent self-assembly of vanadium polyoxoniobates // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – N. 24. – P. 12807–12814.

Приложение 1

Таблица П1

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

Кластерный ион	m/z эксперимент	m/z расчет
$[\text{Na}^+ + 3\text{ACN}]^+$	146	146,0
$[\text{DS}^- + \text{H}^+ + \text{Na}^+ + \text{ACN}]^+$	330	330,2
$[\text{DS}^- + 2\text{Na}^+ + 2\text{ACN}]^+$	339	339,2
$[\text{SDS} + \text{Na}^+ + \text{ACN}]^+$	352	352,1
$[2\text{DS}^- + 2\text{H}^+ + \text{Na}^+]^+$	555	555,3
$[2\text{SDS} + \text{H}^+]^+$	577	577,3
$[2\text{SDS} + \text{Na}^+]^+$	599	599,3
$[\text{SDS} + \text{Na}^+ + \text{ACN} + \text{DS}^- + \text{H}^+]^+$	618	618,3
$[2\text{SDS} + \text{Na}^+ + \text{ACN}]^+$	640	640,3
$[2\text{SDS} + \text{H}^+ + \text{Na}^+ + \text{ClO}_4^-]^+$	699	699,2
$[2\text{SDS}^- + \text{Na}^+ + 3\text{ACN}]^+$	722	722,3
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6 + 2\text{DS}^-]^+$	741	741,3
$[3\text{DS}^- + 3\text{H}^+ + \text{Na}^+]^+$	821	821,5
$[2\text{DS}^- + 2\text{H}^+ + \text{Na}^+ + \text{SDS}]^+$	843	843,4
$[3\text{SDS} + \text{H}^+]^+$	865	865,4
$[3\text{SDS} + \text{Na}^+]^+$	887	887,4
$[\text{Rh}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_7 + 2\text{DS}^-]^+$	913	913,2
$[3\text{SDS} + \text{H}^+ + \text{Na}^+ + \text{ClO}_4^-]^+$	987	987,3
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6 + 3\text{DS}^- + \text{H}^+]^+$	1007	1007,4
$[3\text{SDS}^- + \text{Na}^+ + 3\text{ACN}]^+$	1010	1010,5
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6 + 2\text{DS}^- + \text{SDS}]^+$	1029	1029,4
$[3\text{DS}^- + 3\text{H}^+ + \text{Na}^+ + \text{SDS}]^+$	1109	1109,6
$[2\text{DS}^- + 2\text{H}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{SDS}]^+$	1132	1131,6
$[4\text{SDS} + \text{H}^+]^+$	1154	1153,6
$[4\text{SDS} + \text{Na}^+]^+$	1175	1175,5
$[\text{Rh}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_7 + 3\text{DS}^- + \text{H}^+]^+$	1179	1179,3
$[4\text{SDS} + \text{H}^+ + \text{Na}^+ + \text{ClO}_4^-]^+$	1275	1275,5
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6 + 3\text{DS}^- + \text{H}^+ + \text{SDS}]^+$	1295	1295,6
$[4\text{SDS}^- + \text{Na}^+ + 3\text{ACN}]^+$	1298	1298,6
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6 + 2\text{DS}^- + 2\text{SDS}]^+$	1317	1317,5
$[3\text{DS}^- + 3\text{H}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{SDS}]^+$	1398	1397,7
$[2\text{DS}^- + 2\text{H}^+ + \text{Na}^+ + 3\text{SDS}]^+$	1420	1419,7
$[5\text{SDS} + \text{H}^+]^+$	1442	1441,7
$[5\text{SDS} + \text{Na}^+]^+$	1464	1463,7
$[\text{Rh}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_7 + 3\text{DS}^- + \text{H}^+ + \text{SDS}]^+$	1467	1467,5
$[5\text{SDS} + \text{H}^+ + \text{Na}^+ + \text{ClO}_4^-]^+$	1563	1563,6
$[5\text{SDS}^- + \text{Na}^+ + 3\text{ACN}]^+$	1587	1586,8
$[\text{Rh}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10} + 4\text{DS}^-]^+$	1617	1617,4
$[3\text{DS}^- + 3\text{H}^+ + \text{Na}^+ + 3\text{SDS}]^+$	1685	1685,9
$[2\text{DS}^- + 2\text{H}^+ + \text{Na}^+ + 4\text{SDS}]^+$	1707	1707,9
$[6\text{SDS} + \text{H}^+]^+$	1730	1729,8
$[3\text{DS}^- + 3\text{H}^+ + \text{Na}^+ + 4\text{SDS}]^+$	1974	1974,0
$[2\text{DS}^- + 2\text{H}^+ + \text{Na}^+ + 5\text{SDS}]^+$	1996	1996,0
$[7\text{SDS} + \text{H}^+]^+$	2018	2018,0
$[\text{Rh}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12} + 5\text{DS}^-]^+$	2055	2055,5

Приложение 2

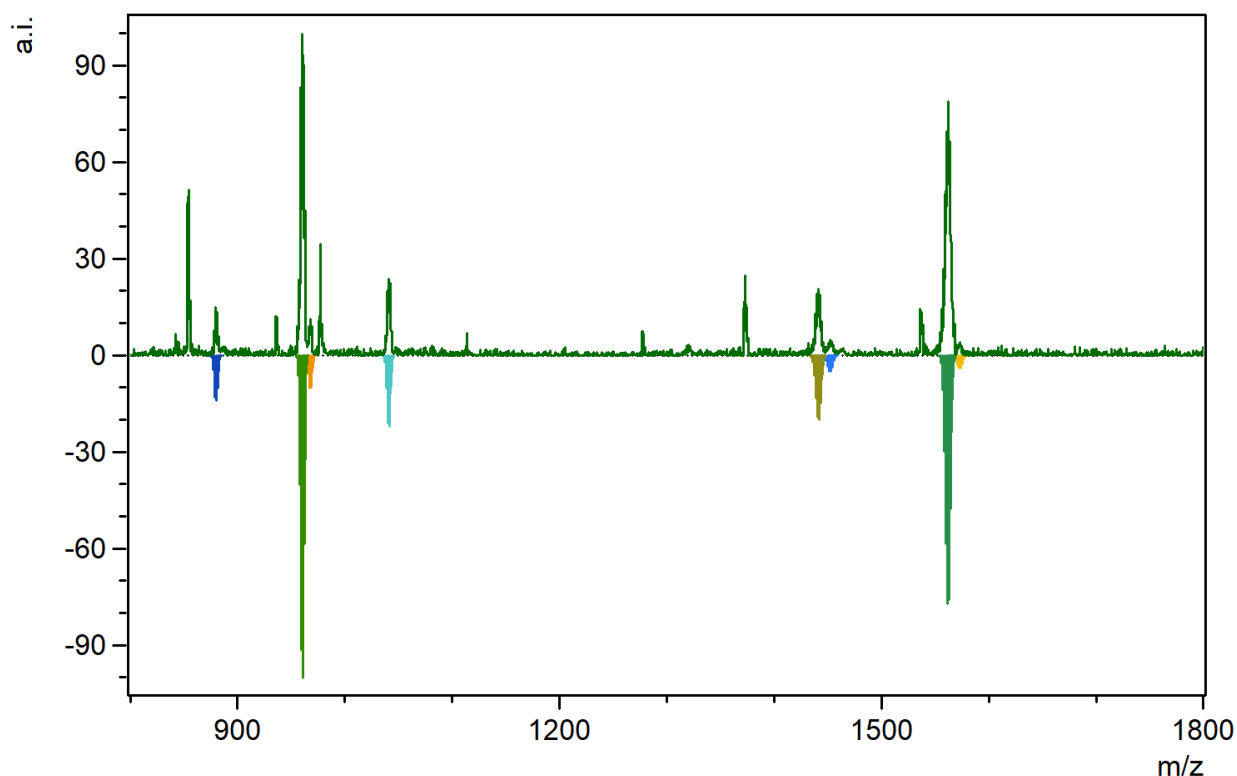


Рисунок П1. Масс-спектр в режиме полного сканирования, полученный методом ИП-ОФ-ВЭЖХ/ЭСИ-МС для пика №1 на хроматограмме (Рисунок 28) (время элюирования 5,5 - 7 мин). Рассчитанные кластерные ионы имеют отрицательную интенсивность. Исключенные из отнесения пики относятся к аддуктам подвижной фазы

Таблица П2

Отнесение сигналов ВЭЖХ-ЭСИ-МС для пика №1 на хроматограмме (Рис. П1-П2)

Кластерный ион	m/z эксперимент	m/z расчет
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + \text{Na} + 3\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{3-}$	880	879,9
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + \text{Na} + 2\text{H} + \text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{3-}$	960	960,4
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + 2\text{Na} + \text{H} + \text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{3-}$	968	967,7
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + \text{Na} + \text{H} + 2\text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{3-}$	1041	1040,8
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + \text{Na} + 3\text{H} + \text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{2-}$	1441	1441,0
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + 2\text{Na} + 2\text{H} + \text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{2-}$	1452	1452,0
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + \text{Na} + 2\text{H} + 2\text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{2-}$	1562	1561,8
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + 2\text{Na} + \text{H} + 2\text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{2-}$	1573	1572,8

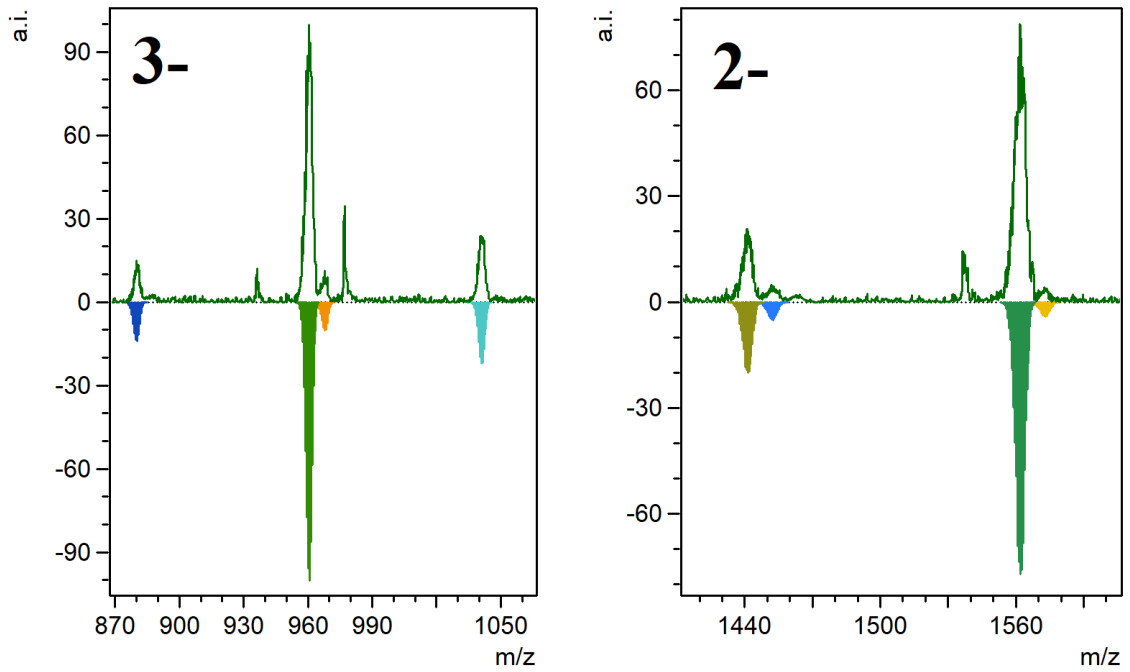


Рисунок П2. Фрагмент масс-спектра ИП-ОФ-ВЭЖХ/ЭСИ-МС для пика №1

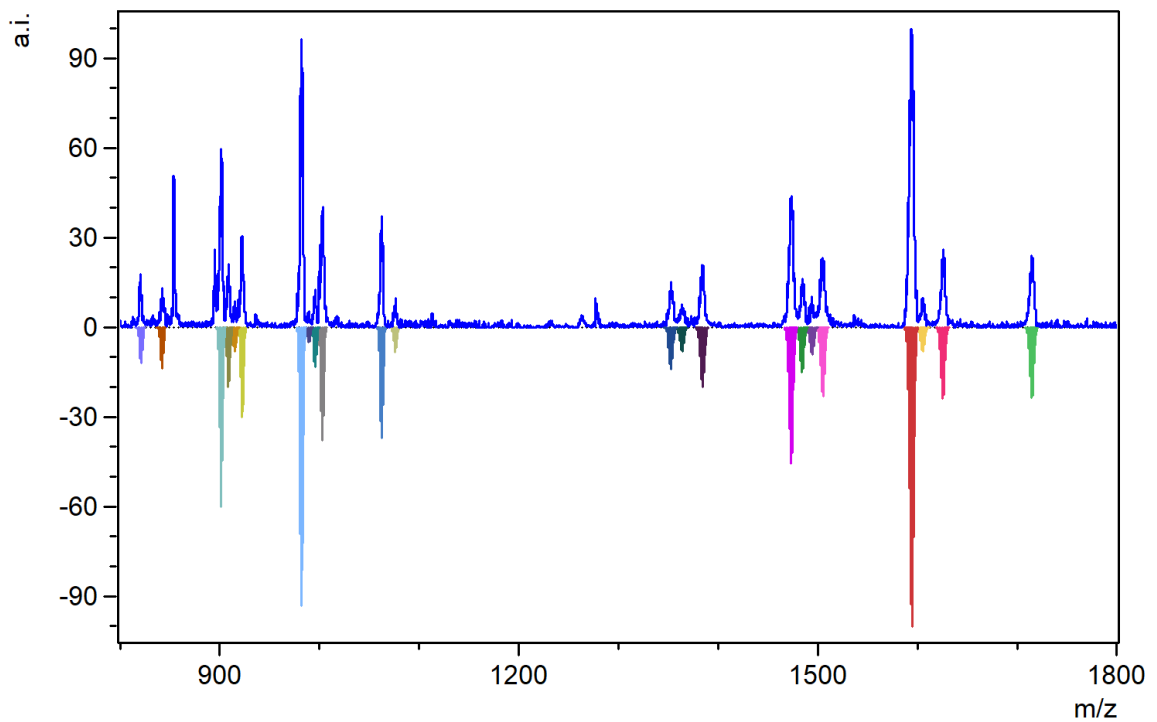


Рисунок П3. Масс-спектр в режиме полного сканирования, полученный методом ИП-ОФ-ВЭЖХ/ЭСИ-МС для пика №2 на хроматограмме (Рисунок 28) (время элюирования 7,5 – 9 мин). Рассчитанные кластерные ионы имеют отрицательную интенсивность. Исключенные из отнесения пики относятся к аддуктам подвижной фазы.

Отнесение сигналов ВЭЖХ-ЭСИ-МС для пика №2 на хроматограмме (Рис. ПЗ-П4)

Кластерный ион	m/z эксперимент	m/z расчет
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + \text{Na} + 5\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{3-}$	821	820,8
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + 2\text{Na} + 4\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{3-}$	842	841,8
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + \text{Na} + 4\text{H} + \text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{3-}$	901	901,3
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + 2\text{Na} + 3\text{H} + \text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{3-}$	909	908,6
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + \text{Na} + 4\text{H} + \text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{3-}$	915	914,9
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + 2\text{Na} + 3\text{H} + \text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{3-}$	922	922,3
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + \text{Na} + 3\text{H} + 2\text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{3-}$	982	981,8
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + 2\text{Na} + 2\text{H} + 2\text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{3-}$	989	989,1
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + \text{Na} + 3\text{H} + 2\text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{3-}$	995	995,5
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + 2\text{Na} + 2\text{H} + 2\text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{3-}$	1003	1002,8
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + \text{Na} + 2\text{H} + 3\text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{3-}$	1062	1062,3
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + \text{Na} + 2\text{H} + 3\text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{3-}$	1076	1076,0
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + \text{Na} + 5\text{H} + \text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{2-}$	1352	1352,5
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + 2\text{Na} + 4\text{H} + \text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{2-}$	1363	1363,5
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + 2\text{Na} + 4\text{H} + \text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{2-}$	1384	1384,0
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + \text{Na} + 4\text{H} + 2\text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{2-}$	1473	1473,2
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + 2\text{Na} + 3\text{H} + 2\text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{2-}$	1484	1484,2
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + \text{Na} + 4\text{H} + 2\text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{2-}$	1494	1493,7
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + 2\text{Na} + 3\text{H} + 2\text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{2-}$	1505	1504,7
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + \text{Na} + 3\text{H} + 3\text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{2-}$	1594	1593,9
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + 2\text{Na} + 2\text{H} + 3\text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{2-}$	1605	1604,9
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + 2\text{Na} + 2\text{H} + 3\text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{2-}$	1625	1625,4
$[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + \text{Na} + 2\text{H} + 4\text{TBA} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^{2-}$	1715	1714,6

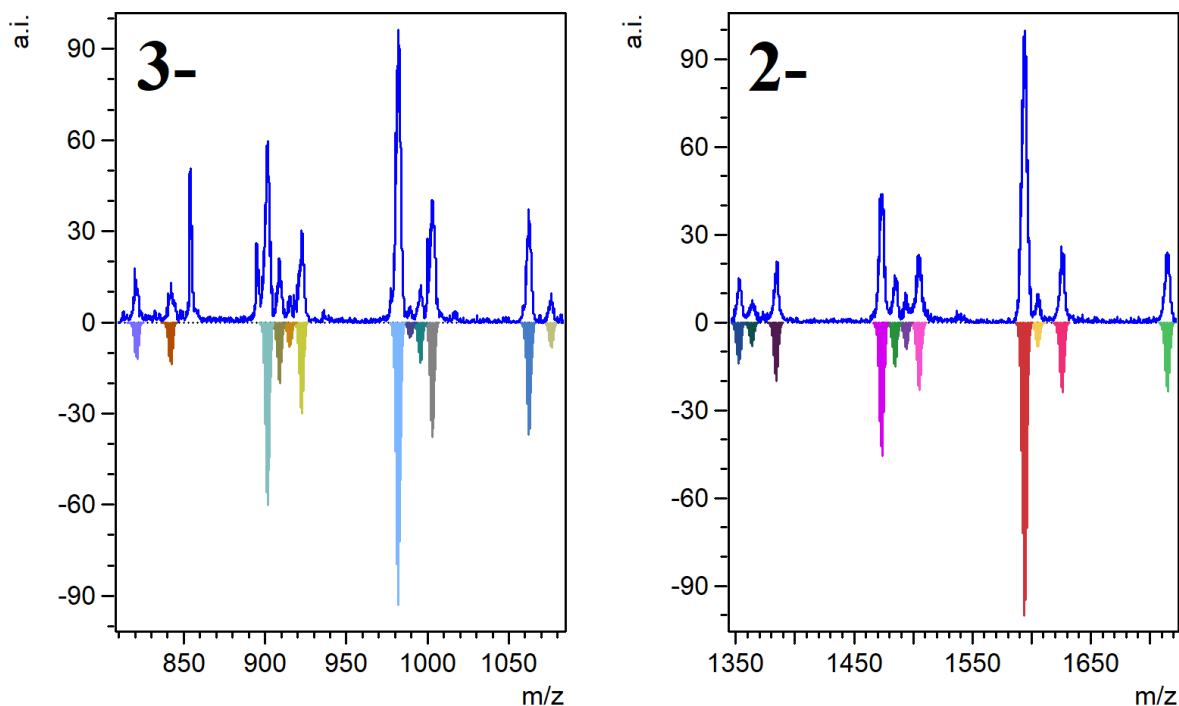


Рисунок П4. Фрагмент масс-спектра ИП-ОФ-ВЭЖХ/ЭСИ-МС для пика №2