

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
ПОЛИЯДРЕННЫХ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III)В.В. Волчек

Научный руководитель: доцент, д.х.н. О.В. Шуваева

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, 630090

Новосибирский государственный университет

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, 630090

E-mail: volchek@niic.nsc.ruCAPILLARY ZONE ELECTROPHORESIS AS INFORMATIVE TOOL FOR STUDY OF RH(III)
HYDROXOCOMPLEXESV.V. Volchek

Scientific Supervisor: Associate Prof., Dr. O.V. Shuvaeva

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

Russia, Novosibirsk, Acad. Lavrentiev Ave., 3, 630090

Novosibirsk State University

Russia, Novosibirsk, Pirogova st., 2, 630090

E-mail: volchek@niic.nsc.ru

Abstract. Mono- and polynuclear hydroxocomplexes of Rh(III) have been studied in aqueous solutions of NaClO_4 as background electrolyte using capillary zone electrophoresis. The optimal parameters of good separation were achieved at +20 kV, the input parameter of 300 mbar·s and pH 2,8.

Введение. Гидрохсокомплексы родия(III), полученные щелочной обработкой его хлорокомплексов, можно использовать для приготовления эффективных гетерогенных и гомогенных катализаторов различных органических реакций [1]. Одним из способов нанесения родия на твердую подложку при приготовлении катализаторов является щелочное осаждение хлорида родия (III) в присутствии носителя. В щелочных условиях гидрохсокомплексы родия (III) (в особенности при повышенной температуре) способны поликонденсироваться, образуя различные смеси полиядерных комплексов с мостиковыми гидроксолигандами (рис. 1).

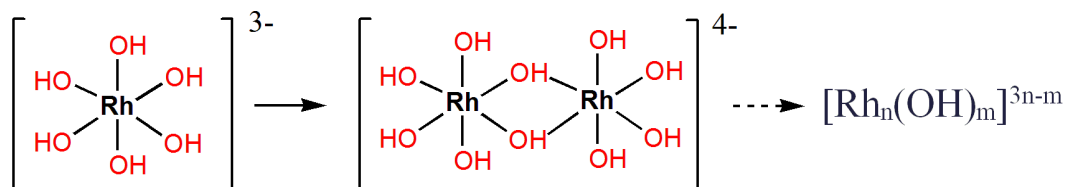


Рис. 1. Схема образование смесей полиядерных гидрохсокомплексов родия (III)

В результате получается смесь полиядерных и моноядерных комплексов родия (III), различающихся зарядом и радиусом, поэтому состав активных центров полученных таким образом катализаторов остается в настоящее время неустановленным.

Электронный спектр поглощения моноядерного комплекса характеризуется одним максимумом на длине волны 192 нм (полоса переноса заряда с OH- на Rh), для смеси полиядерных комплексов характерен максимум на длине волны ~250 нм. (полоса переноса заряда с мостиковых лигандов на Rh). Следует отметить, что для полиядерных комплексов со степенью полимеризации от 2 и выше, ЭСП мало различимы [2].

Для разделения комплексов родия(III) различной степени полимеризации и изучения многообразия комплексных форм в исследуемых растворах целесообразно применять метод капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ), который основан на разделении заряженных компонентов смеси в капилляре под действием приложенного электрического поля.

Экспериментальная часть. Анализ распределения родия по полиядерным формам в образцах $[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]^{3n-m}$ выполнен при помощи метода КЗЭ. Для исследований в работе применяли систему капиллярного электрофореза «Agilent G1600AX», оснащенную УФ-детектором на основе диодной матрицы с диапазоном длин волн 190–600 нм. Разделения проводили в кварцевом капилляре с внутренним диаметром 50 мкм длиной 57 см и эффективной длиной 49 см.

При выборе растворителя для КЗЭ учитывались следующие требования: отсутствие комплексообразования и учет pH диапазона стабильного существования комплекса родия (III). Образцы $[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]^{3n-m}$ растворяли в 0,1М растворе хлорной кислоты, при этом благодаря кинетической инертности комплексов родия сохраняется состоящий из {Rh-OH-Rh} звеньев каркас комплексов, а терминальные гидроксо-лиганды протонируются с образованием координированных молекул воды. Формирующиеся при этом положительно заряженные комплексы могут быть разделены в процессе КЗЭ на основании различий в скоростях их электрофоретической миграции во внешнем электрическом поле, зависящих от эффективного заряда частицы и гидродинамического радиуса.

Поскольку при растворении в кислотах образуются положительно заряженные частицы, КЗЭ разделение осуществляли при положительной полярности, без обращения электроосмотического потока, с применением пневматического ввода.

Выбор разделительного электролита осуществлялся в соответствии со следующими критериями:

1. Отсутствие взаимодействия электролита с аналитом
2. Минимальное УФ-поглощение на детектируемых волнах
3. Обеспечение условий стабильности исследуемых комплексов
4. Ограничения по концентрации разделительного электролита (величина предельного тока < 200 мкА)

Таким образом, в качестве электролита целесообразно использование соли хлорной кислоты, применяемой при растворении гидроксокомплексов, для обеспечения одинаковой электропроводности на всем участке разделения.

Результаты и выводы. Наилучшие результаты с точки зрения эффективности разделения были получены для электролитов на основе смеси перхлората натрия и хлорной кислоты pH=2,8 (рис. 2).

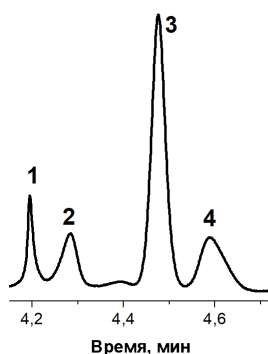


Рис. 2. Электрофореграмма $[Rh_y(OH)_m(H_2O)^{z-m}]^{3y-m}$; разделительный электролит: $NaClO_4$ 0,01 M + $HClO_4$, pH = 2.8; Ввод пробы: 30 мбар·10с; Напряжение +20 кВ, λ : 195 nm

В ходе электрофоретического разделения были зарегистрированы электронные спектры поглощения форм, соответствующие четырем пикам на электрофореграмме (рис. 3).

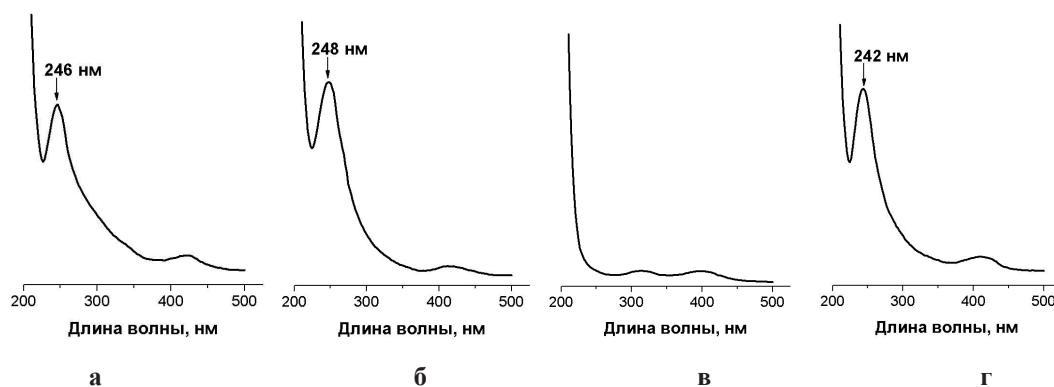


Рис. 3. УФ-спектры поглощения а-г для пиков 1-4 раствора $[Rh_y(OH)_m(H_2O)^{z-m}]^{3y-m}$, соответственно

По данным электрофоретического разделения видно, что в смеси полиядерных комплексов присутствуют четыре формы, разделенные до базовой линии, причем ЭСП пиков 1, 2 и 4 характеризуются максимумом на длинах волн 246 нм, 248 нм и 242 нм, что соответствуют максимуму поглощения полиядерных форм комплекса родия (III). Тогда как пик № 3, согласно данным ЭСП, представляет собой мономерную форму комплекса родия (III).

Таким образом, показано, что в процессе синтеза гидроксокомплексов родия образуется смесь мономерных и полимерных форм разной степени полимеризации. Оптимизированы условия для разделения и идентификации моноядерных и полиядерных комплексов родия (III). Мономерная форма идентифицируется по ЭСП, для остальных форм требуется дальнейшее исследование с применением элемент-селективного детектора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujiwara, H., Ogasawara, Y., Yamaguchi, K., Mizuno, N. A One-Pot Synthesis of Primary Amides from Aldoximes or Aldehydes in Water in the Presence of a Supported Rhodium Catalyst // *Angewandte Chemie*. – 2007. – V. 46. – N 27. – P. 5202–5205.
2. Vasilchenko, D. B., Berdyugin, S. N., Korenev, S. V., O’Kennedy, S., Gerber, W. J. Spectroscopic and DFT Study of RhIII Chloro Complex Transformation in Alkaline Solutions // *Inorganic chemistry*. – 2017. – V. 56. – P. 10724–10734.