

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49: 541.6: 543.422.25

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ТЕРМОМЕТРИЧЕСКИЕ ЯМР СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ИОННЫХ ПАР ЛАНТАНИДОВ(III) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ В СЛАБОПОЛЯРНЫХ НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2008 С.П. Бабайлов*

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

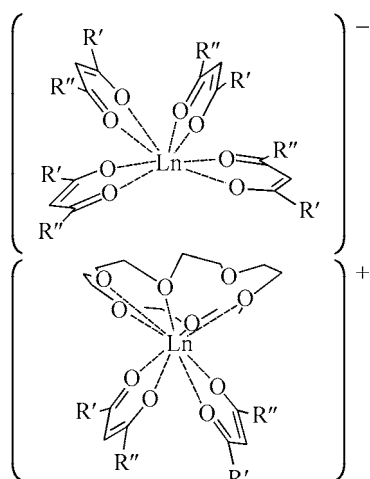
Статья поступила 8 августа 2007 г.

Для определения температуры растворов предлагается использовать существенную температурную зависимость парамагнитных лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС) в спектрах ЯМР на ядрах лигандов в комплексных ионных парах $[\text{Ln}(\text{ПТА})_2(18\text{-краун-6})]^+[\text{Ln}(\text{ПТА})_4]^-$, формирующихся в слабополярных растворителях типа CCl_4 , CDCl_3 , CD_2Cl_2 , $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$ и $\text{C}_2\text{D}_3\text{N}$, где Ln = La, Ce, Pr, Nd, Eu, ПТА — анион пивалоилтрифторацетоната. Экспериментально обнаружено, что наиболее подходящими наноразмерными ($\approx 1,1$ нм) зондами для определения температуры в неводных средах оказались молекулы комплексных катионов $[\text{Ln}(\text{ПТА})_2(18\text{-краун-6})]^+$, где Ln = Ce и Pr. Установлено, что наблюдается линейная зависимость ЛИС на ядрах ^1H различных групп, а также разности ЛИС, соответствующих группам CH_2 молекул 18-краун-6 и группам CH анионов ПТА, от обратного значения температуры ($1/T$). Необходимо отметить, что для контроля температуры в образце могут использоваться ЛИС индивидуальных сигналов различных групп парамагнитных комплексов Ln (взятые относительно сигналов диамагнитных аналогов, например La или Lu), хотя меньшая погрешность измерения температуры ($\leq 0,04$ К) достигается именно при использовании разности ЛИС групп CH_2 и CH . Высокая термодинамическая и кинетическая стабильность в сочетании с малыми размерами молекул $[\text{Ln}(\text{ПТА})_2(18\text{-краун-6})]^+[\text{Ln}(\text{ПТА})_4]^-$ в неводных средах создают предпосылки использования этих соединений в качестве термометрических ЯМР сенсоров непосредственно в реакционных средах для *in situ* контроля температуры.

Ключевые слова: лантанид-индуцированные сдвиги, температурная зависимость ЛИС, молярная парамагнитная восприимчивость, лантаниды, ЯМР, магниторезонансная томография, неводные растворы, термометрические ЯМР сенсоры, ионные пары.

Комплексы β -дикетонатов лантанидов(III) (Ln) с макроциклическими полиэфирами используются в микроэлектронике в качестве фоторезистов [1, 2]. Ранее при исследовании взаимодействия *трис*-пивалоилтрифторацетонатов (ПТА) лантанидов с 18-краун-6 в слабополярных растворителях типа CCl_4 , CDCl_3 , CD_2Cl_2 , $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$ и $\text{C}_2\text{D}_3\text{N}$ было обнаружено, что наряду с образованием комплексов стехиометрического соотношения 1:1 формируются комплексные ионные пары (ИП) $[\text{Ln}(\text{ПТА})_2(18\text{-краун-6})]^+[\text{Ln}(\text{ПТА})_4]^-$ (см. схему, где $\text{R}_1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}_2 = \text{CF}_3$, а Ln = La, Ce, Pr, Nd и Eu) [3]. Кроме того, на примере ИП Ce, Nd и Eu была изучена внутримолекулярная динамика, обусловленная инверсией молекул 18-краун-6 [3], а также было установлено, что температурная зависимость парамагнитных лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС) в спектрах ЯМР на ядрах лигандов хорошо аппроксимируется линейной зависимостью от $1/T$ в диапазоне температур от 260 до 400 К [2], где T — температура. Однако результаты исследования температурной зависимости парамагнитных ЛИС для ИП Pr не были опублико-

* E-mail: babailov@che.nsk.su



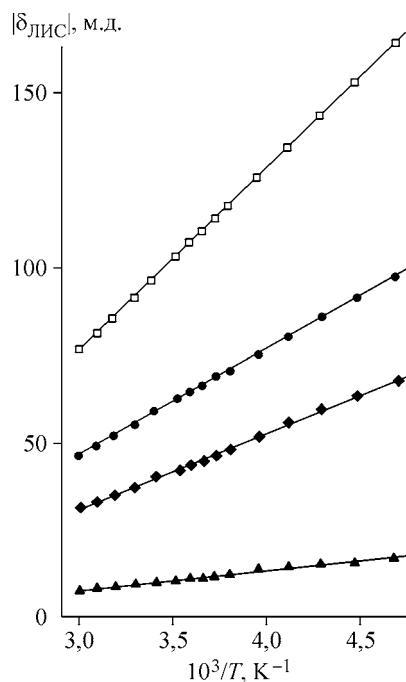
Схема

ваны. Вместе с тем именно в комплексах Pr наблюдаются наиболее существенные ЛИС по сравнению с другими лантанидами цериевой подгруппы, при этом лантанид-индуцированное увеличение скоростей спин-решеточной релаксации на ядрах лигандов незначительно (по сравнению, например, с комплексами Nd), что создает предпосылки практического использования ИП Pr для определения температуры образца.

В настоящей работе нами предлагается использовать существенную температурную зависимость парамагнитных ЛИС в спектрах ЯМР на ядрах лигандов в комплексных ИП $[\text{Ln}(\text{ПТА})_2(18\text{-краун-6})]^+[\text{Ln}(\text{ПТА})_4]^-$, формирующихся в слабополярных растворителях, для определения температуры растворов. Особенностью этих химических соединений является координационная насыщенность катиона лантанида и кинетическая стабильность катионных фрагментов ионных пар $[\text{Ln}(\text{ПТА})_2(18\text{-краун-6})]^+$, в результате чего в широком диапазоне температур отсутствует обмен лигандов с другими формами комплексов и сохраняется молекулярная структура, которая детально описана в работах [2, 3].

Экспериментально обнаружено, что наиболее подходящими наноразмерными ($\approx 1,1$ нм) зондами для определения температуры (или термометрическими ЯМР сенсорами) в неводных средах оказались молекулы комплексных катионов $[\text{Ln}(\text{ПТА})_2(18\text{-краун-6})]^+$, где Ln = Ce и Pr. Как видно из рисунка, наблюдается существенная зависимость ЛИС на ядрах ^1H различных групп, а также разности ЛИС, соответствующих группам CH_2 молекул 18-краун-6 и группам CH анионов ПТА, от обратного значения температуры. Представленные на рисунке зависимости хорошо описываются линейной аппроксимацией от $1/T$.

Необходимо отметить, что для контроля температуры в образце могут использоваться ЛИС индивидуальных сигналов различных групп парамагнитных комплексов Ln (взяты относительно сигналов диамагнитных аналогов, например La или Lu), хотя меньшая погрешность измерения температуры ($\leq 0,04$ К) достигается именно при использовании разности ЛИС групп CH_2 и CH . Высокая термодинамическая и кинетическая стабильность [1—3] в сочетании с малыми размерами молекул $[\text{Ln}(\text{ПТА})_2(18\text{-краун-6})]^+[\text{Ln}(\text{ПТА})_4]^-$ в неводных средах создают предпосылки использования этих соединений в качестве термометрических ЯМР сенсоров непосредственно в реакционных средах (для *in situ* контроля температуры при изучении обрати-



Зависимость модуля ЛИС в 100 МГц ^1H ЯМР спектрах комплексных ионных пар $[\text{Pr}(\text{ПТА})_2(18\text{-краун-6})]^+[\text{Pr}(\text{ПТА})_4]^-$ для групп CH_2 молекул 18-краун-6 (\square), групп CH (\bullet) и CH_3 (\blacktriangle) анионов ПТА от $1/T$ относительно соответствующих сигналов $[\text{La}(\text{ПТА})_2(18\text{-краун-6})]^+[\text{La}(\text{ПТА})_4]^-$, а также температурная зависимость разностного сигнала групп CH и CH_2 (\square); растворитель — CD_2Cl_2 ; концентрация 10^{-2} М $^{-1}$

мых и необратимых фотохимических реакций [4], процессов, протекающих с выделением или поглощением тепла), а также в магниторезонансной томографии для трехмерного картографирования распределения температуры в жидких средах и в перспективе в некоторых пористых соединениях. Так, например, для спектроскопии ЯМР в ходе *in situ* исследования какой-либо фотохимической реакции в ампуле диаметром 5 мм при лазерном световом воздействии сверху, в условиях, когда оптическая плотность образца D близка к единице, вполне возможен неравномерный нагрев исследуемого образца (так как свет поглощается в соответствии с законом Ламберта—Берра, а КПД фотохимических процессов, как правило, меньше 100 %) [4]. Этот фотоиндуцированный градиент температуры в образце вполне возможно контролировать с помощью предлагаемых термометрических ЯМР сенсоров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартынова Т.Н. Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок. – Новосибирск: Наука, 1988. – С. 130 – 140.
2. Babailov S.P. // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. – 2008. – **52**, N1. – P. 1 – 21.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.pnmrs.2007.04.002>
3. Бабайлов С.П., Кригер Ю.Г. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 3. – С. 657 – 659.
4. Бабайлов С.П. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2006. – № 10. – С. 1631 – 1641.