

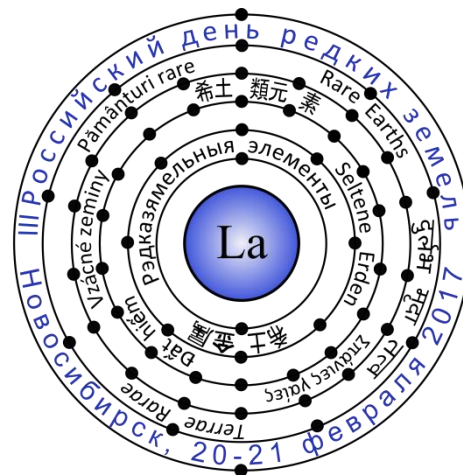
**Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)**

### III Российский день редких земель

# трис-ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТ ТЕРБИЯ: НЕИЗВЕСТНОЕ ОБ ИЗВЕСТНОМ

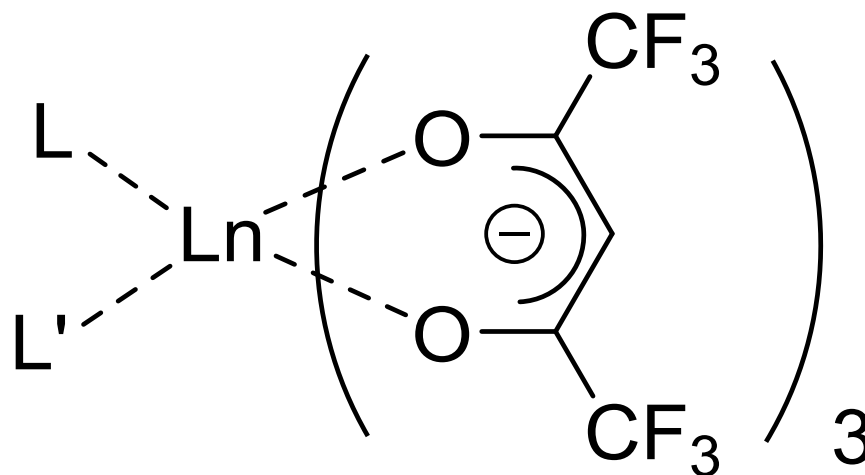


# Евгений В. Третьяков



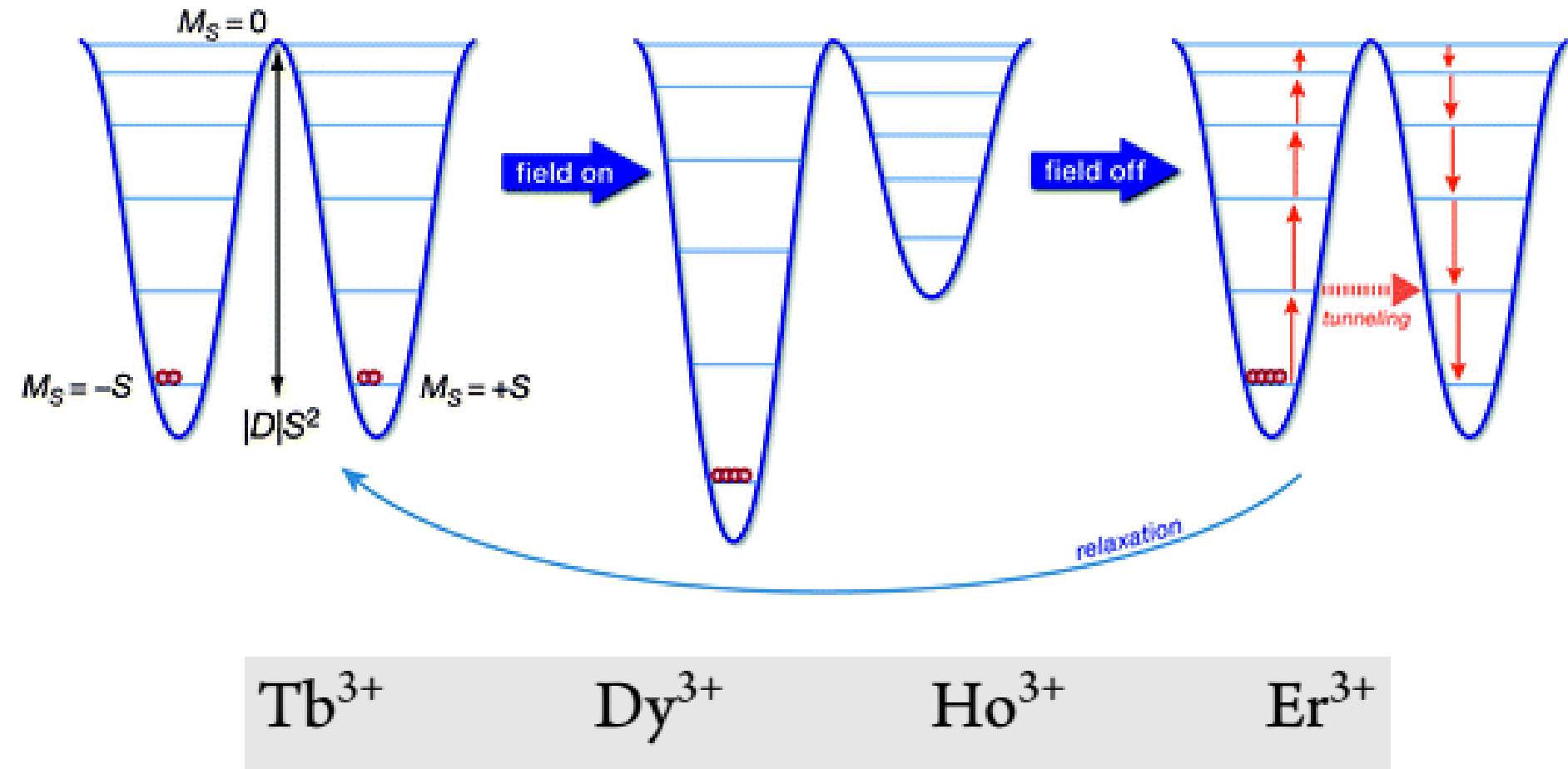
**Новосибирский институт органической химии  
им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской  
академии наук (НИОХ СО РАН)**

# ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ ЛАНТАНИДОВ



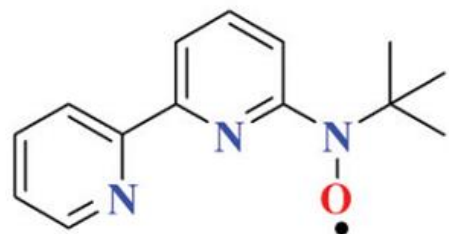
- Люминесцентные свойства
- Сдвигающие реагенты в методе ЯМР
- Газо-фазные процессы разделения, анализа, осаждения
- Магнитные свойства

# Anisotropic barrier ( $U_{\text{eff}}$ ) for magnetization reorientation

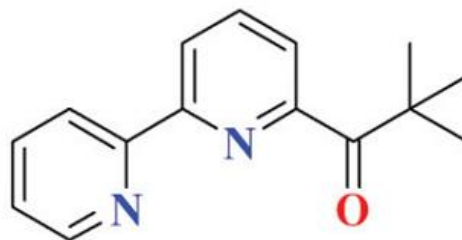


**Tb-SMMs provide the largest  $U_{\text{eff}}$  values**

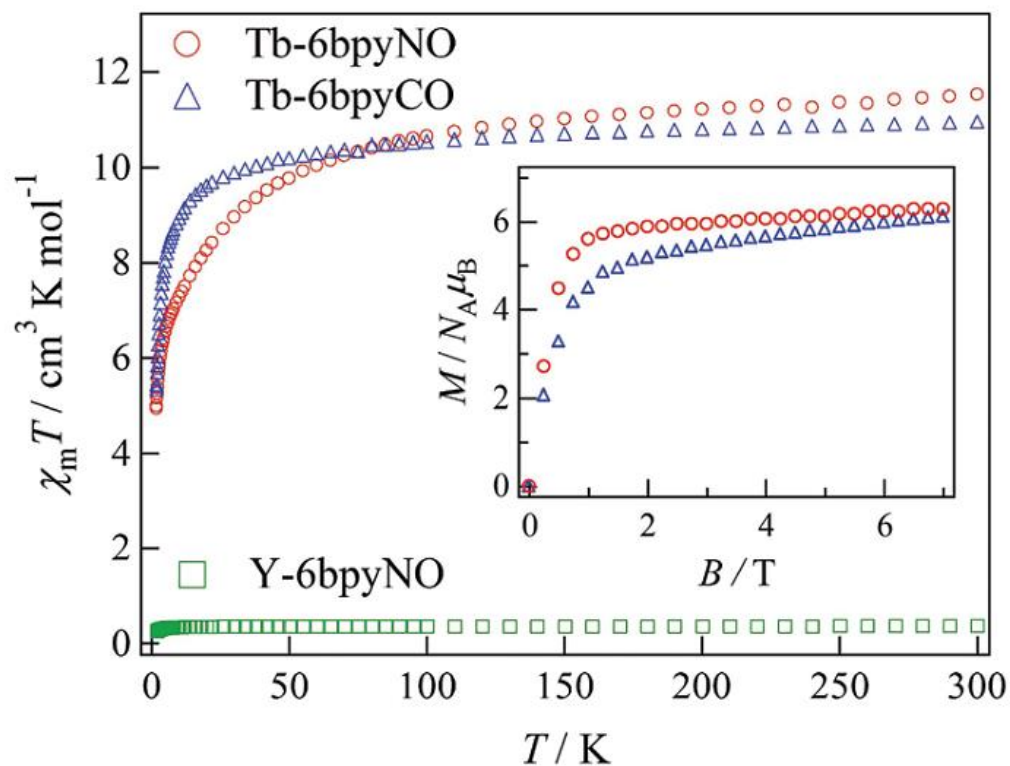
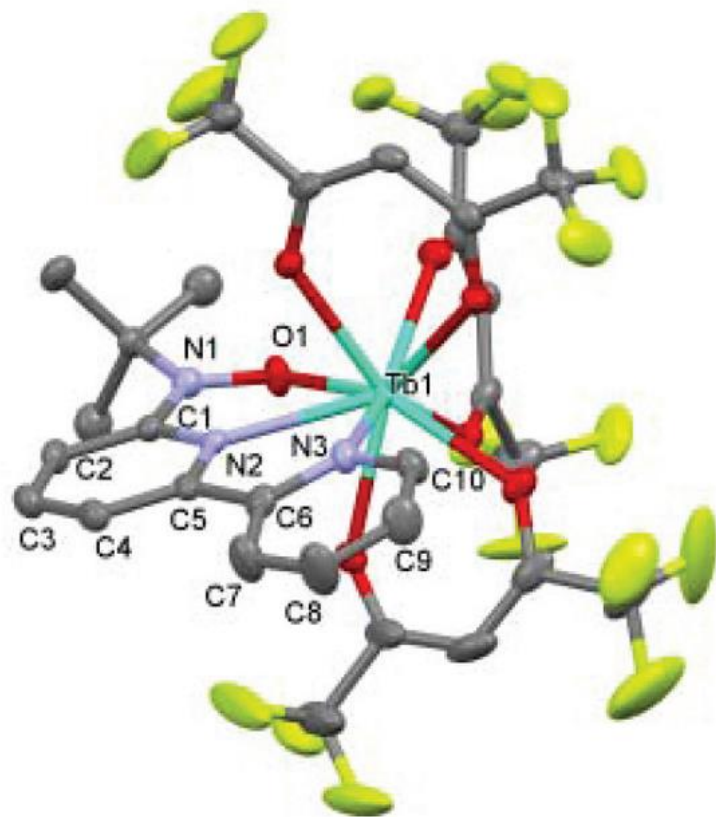
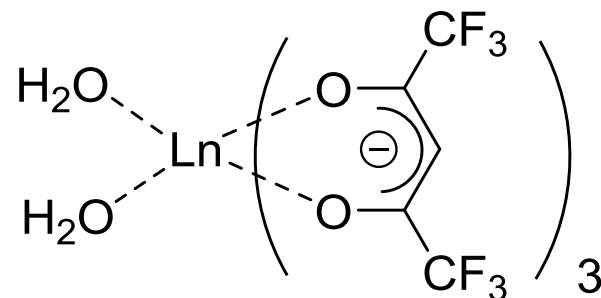
# Комплексы с нитроксилем и его диамагнитным аналогом



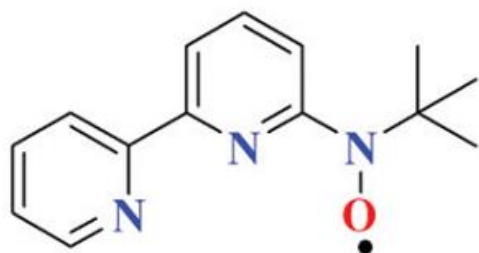
6bpyNO



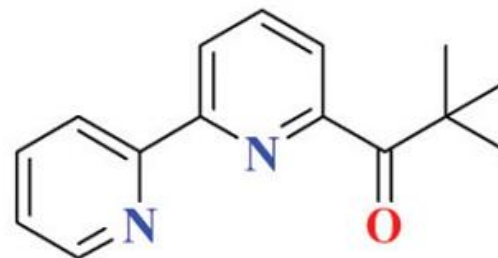
6bpyCO



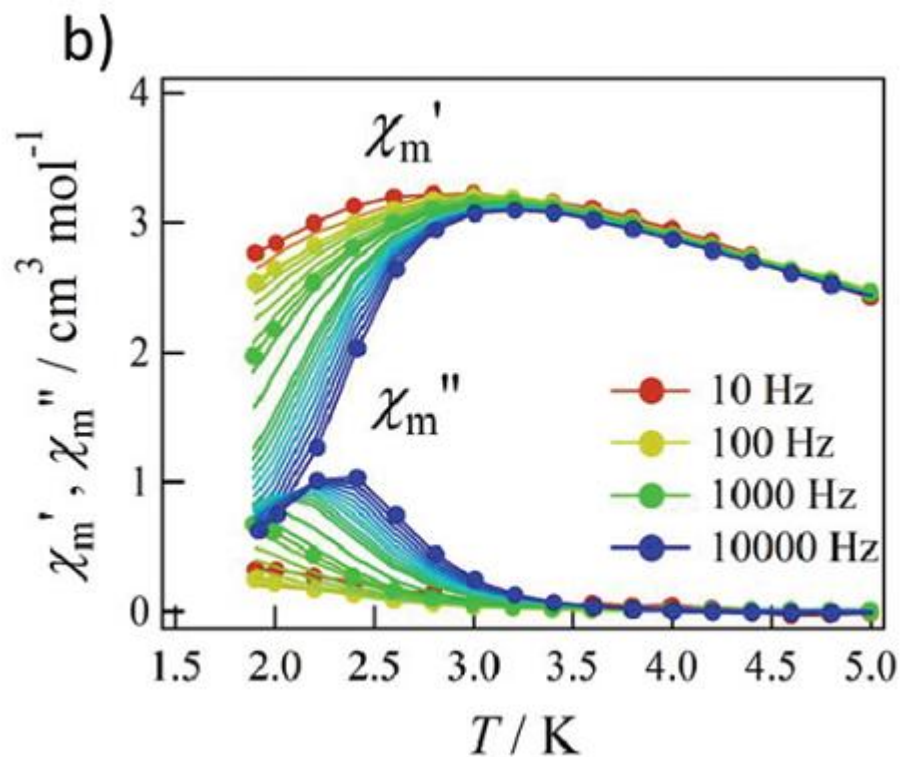
# Динамические магнитные свойства



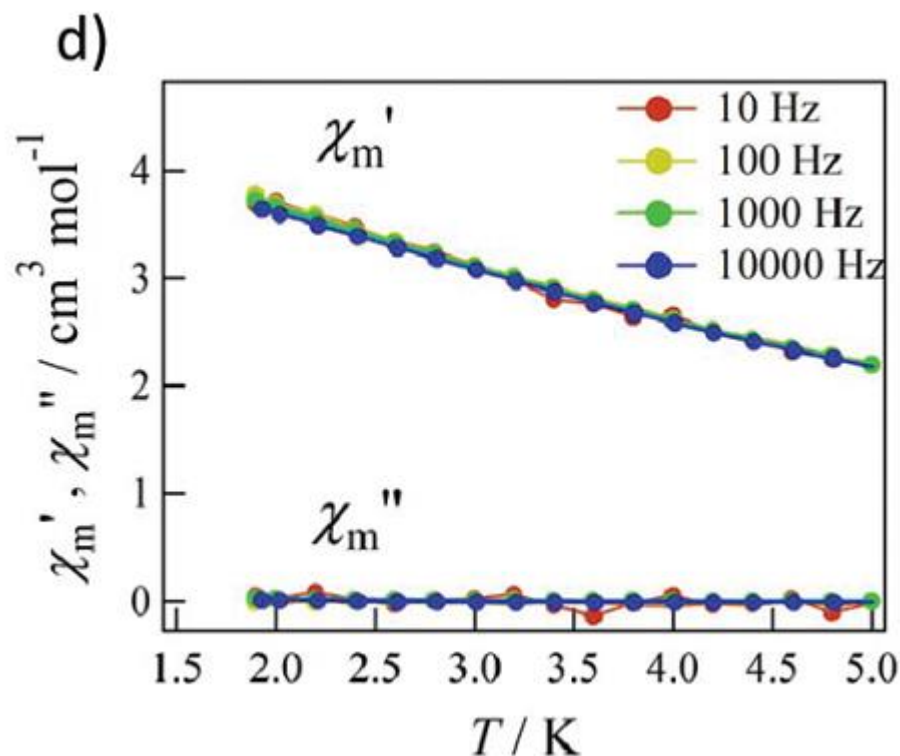
6bpyNO



6bpyCO

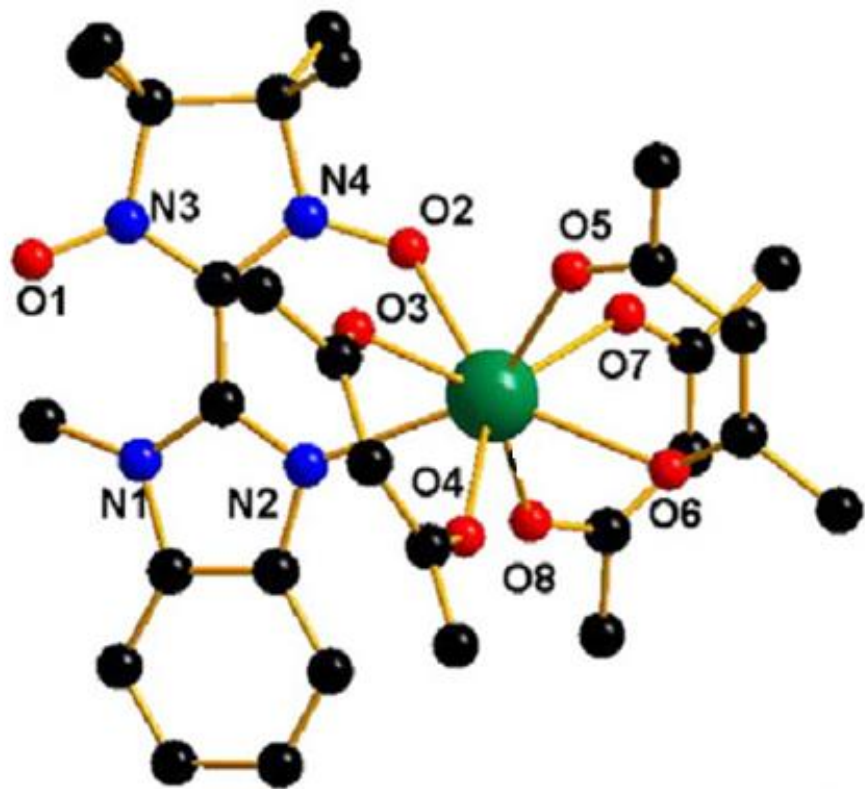


$$U_{\text{eff}}/k_B = 21.1(8) \text{ K}$$

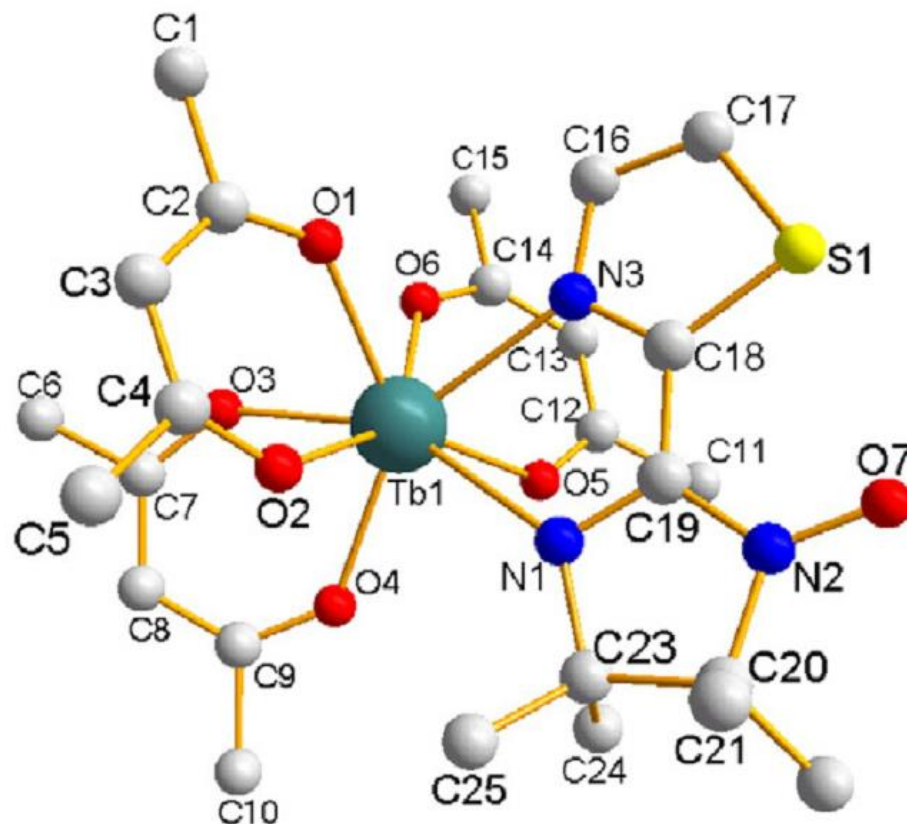


Takuya Kanetomo et al., Inorg. Chem. Front., 2015, 2, 860.

# Тербий-нитроксильные мономолекулярные магниты

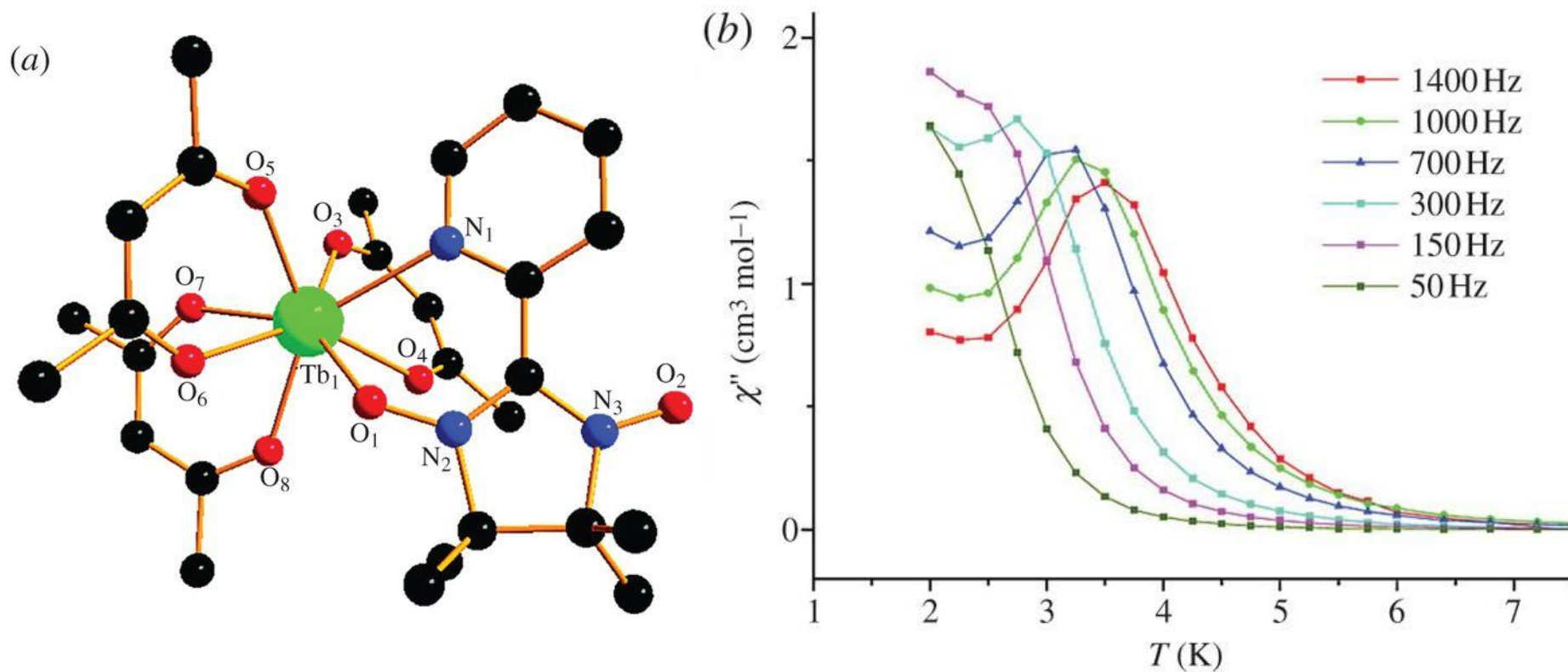


Peng Hu et al. *Inorg. Chem. Commun.* 59 (2015) 91–94



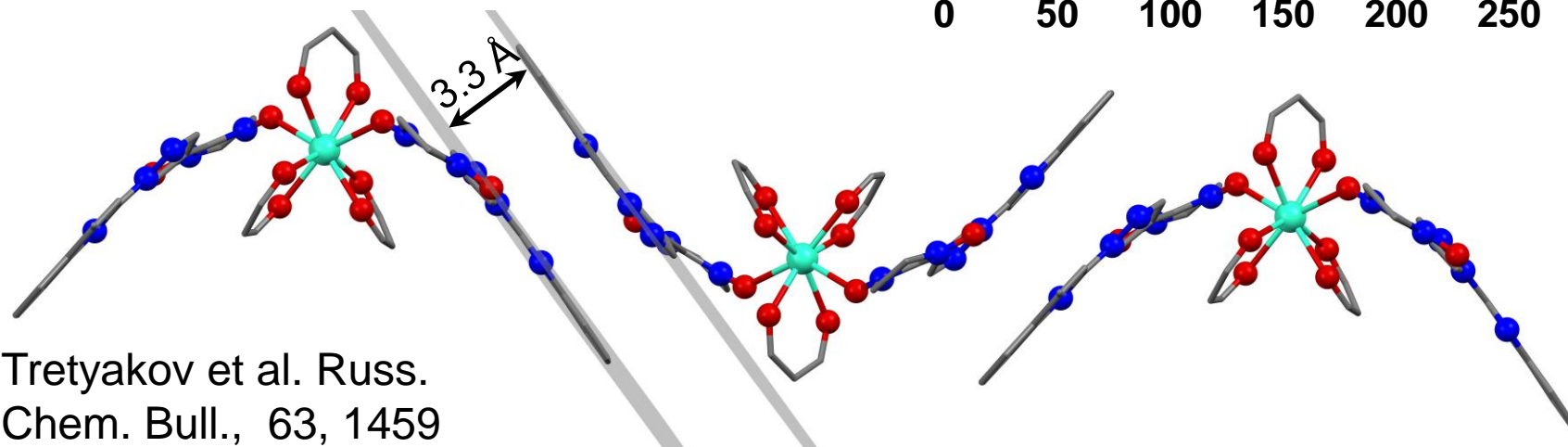
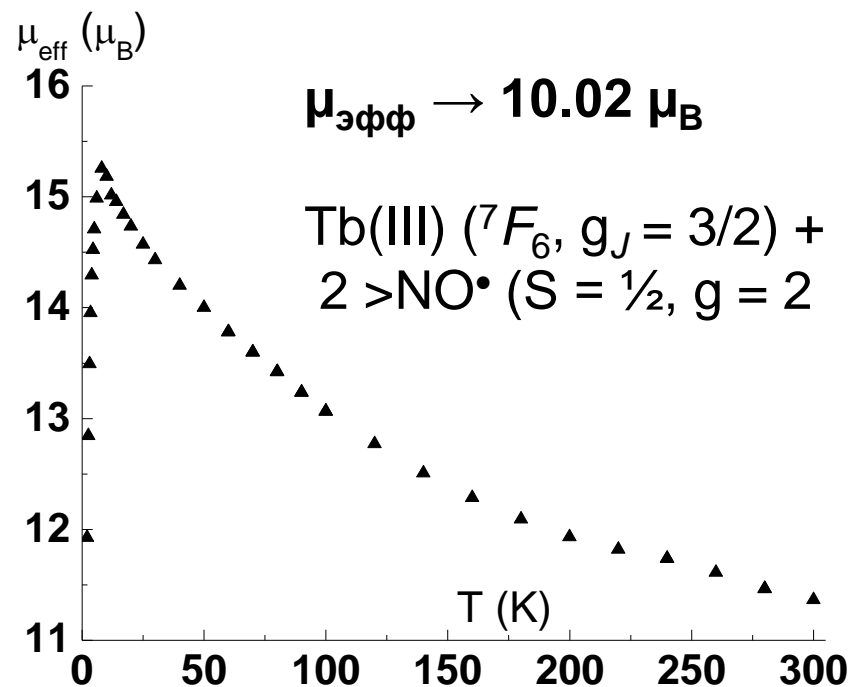
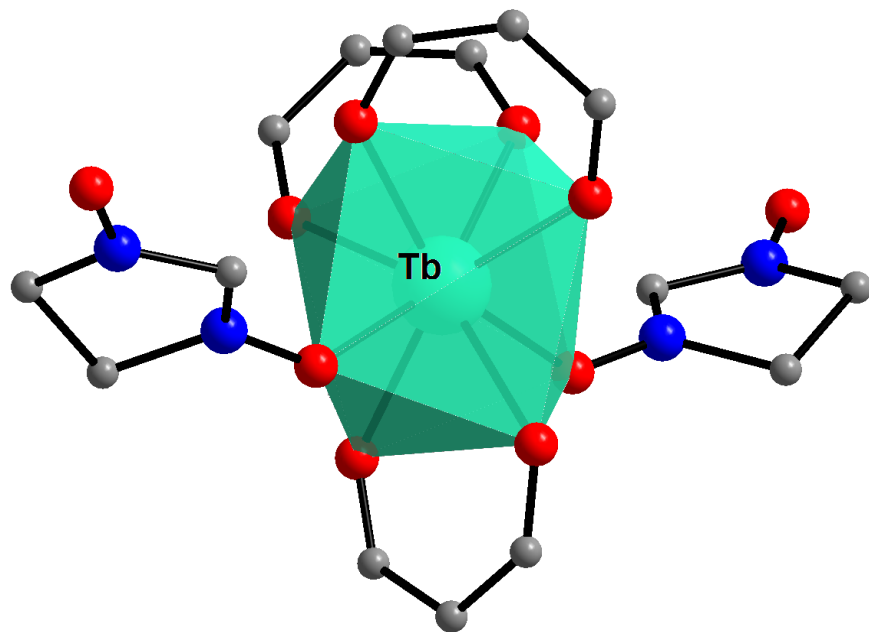
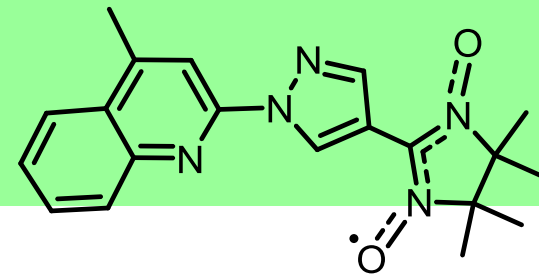
Xiao-Ling Wang et al. *Inorg. Chem. Commun.* 14 (2011) 1728–1731

# SMM with an effective anisotropy barrier $U_{\text{eff}}/k_B=17.1$ K



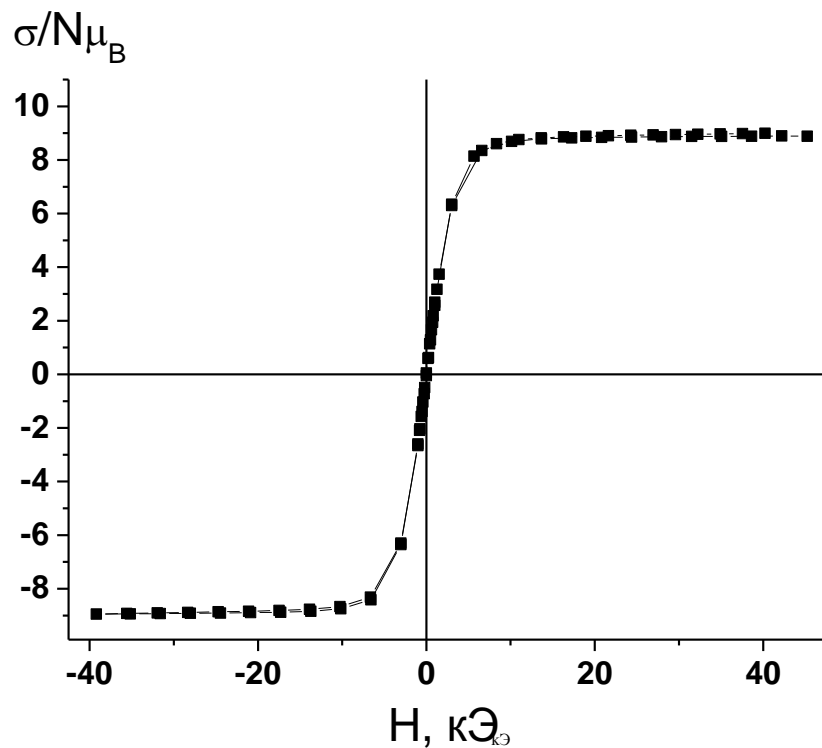
Wang X-L, Li L-C, Liao D-Z. Inorg. Chem. 2010 **49**, 4735–4737.

# Комплекс Tb(hfa)<sub>3</sub> с нитроксилем



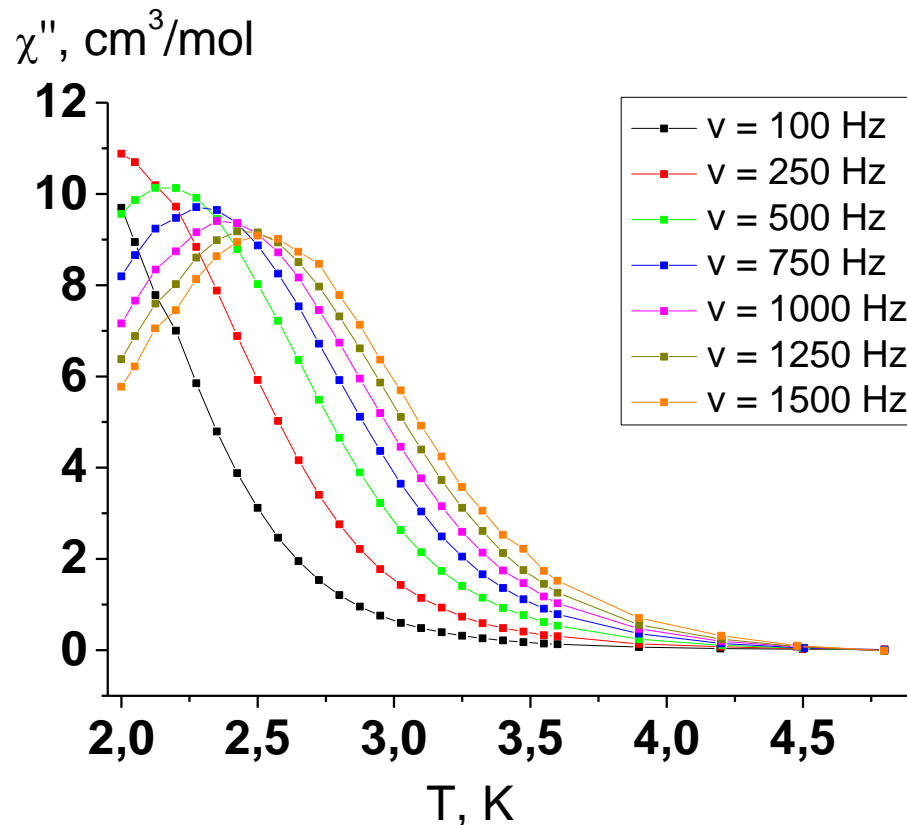
Tretyakov et al. Russ.  
Chem. Bull., 63, 1459

# Свойства мономолекулярного магнита



при  $\sim 10$  кЭ  $\rightarrow 8.9 N\mu_B$   
( $50.3$  кГс $\cdot$ см $^3$ /моль)

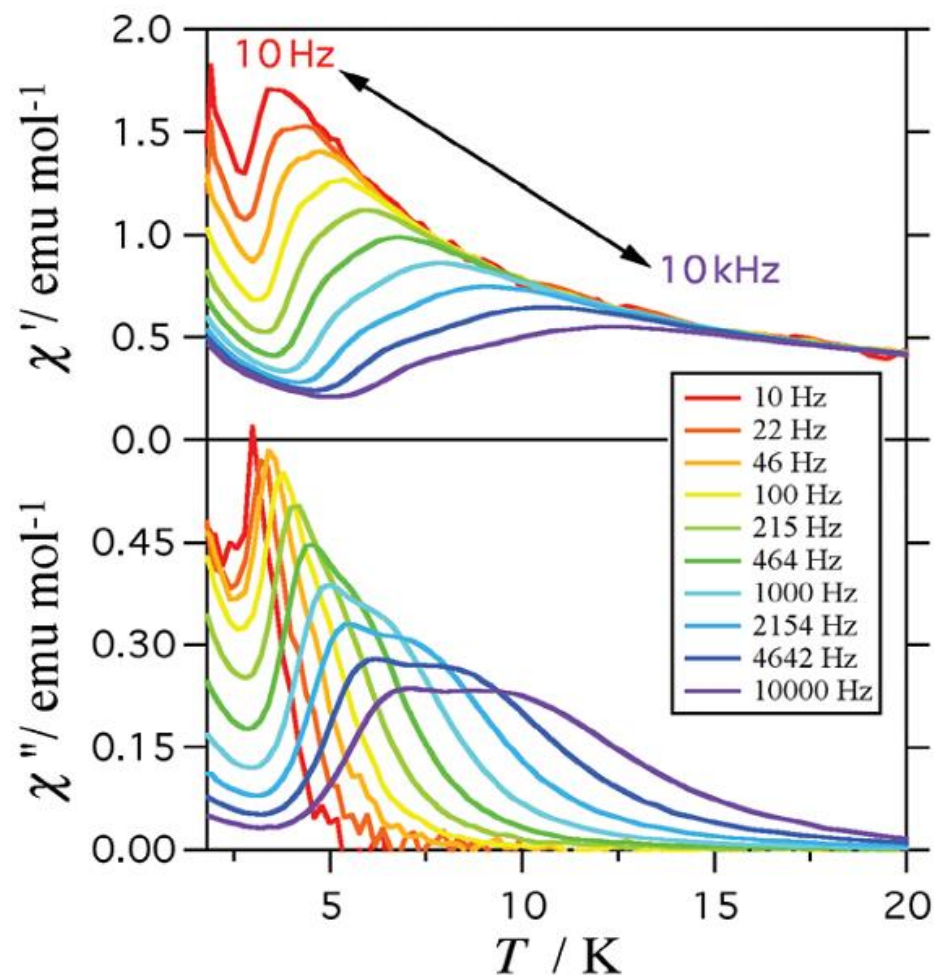
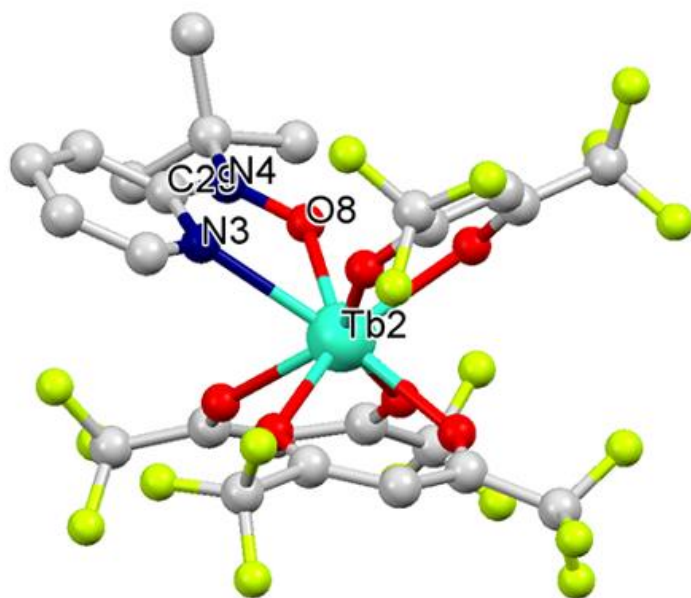
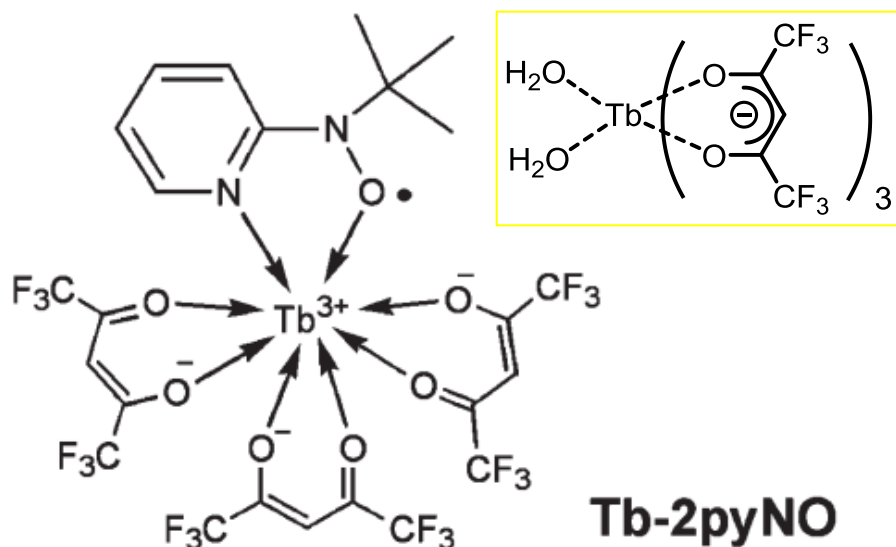
$\sim 9 N\mu_B$  для Tb(III)



$$U_{\text{eff}} = 17.6 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tau_0 = 6 \cdot 10^{-7} \text{ s}$$

# Комплекс с трет-бутилнитроксилом

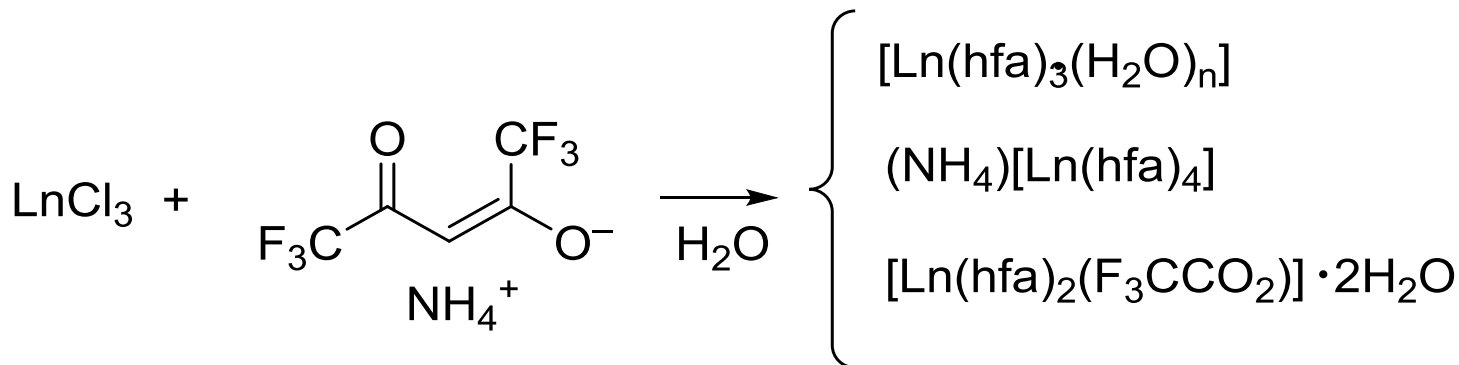


$$U_{\text{eff}}/k_B = 39.2(3) \text{ and } 36(2) \text{ K}$$

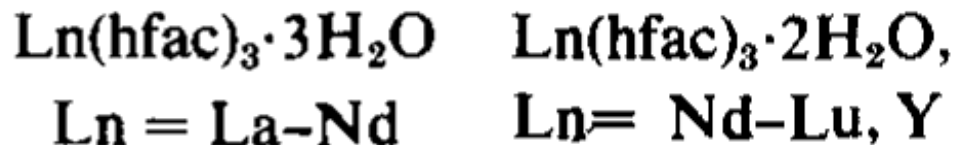
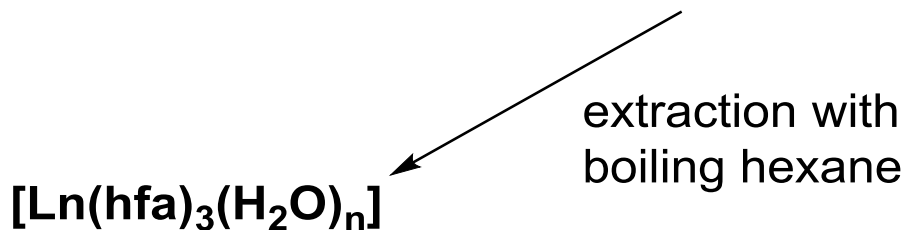
# RARE-EARTH TRISHEXAFLUOROACETYLACETONATES AND RELATED COMPOUNDS\*

MARY FRANCES RICHARDSON†, WILLIAM F. WAGNER and DONALD E. SANDS  
Department of Chemistry, University of Kentucky Lexington, Kentucky 40506

*J. Inorg. Nucl. Chem.* (1968) **30**, 1275–1289.

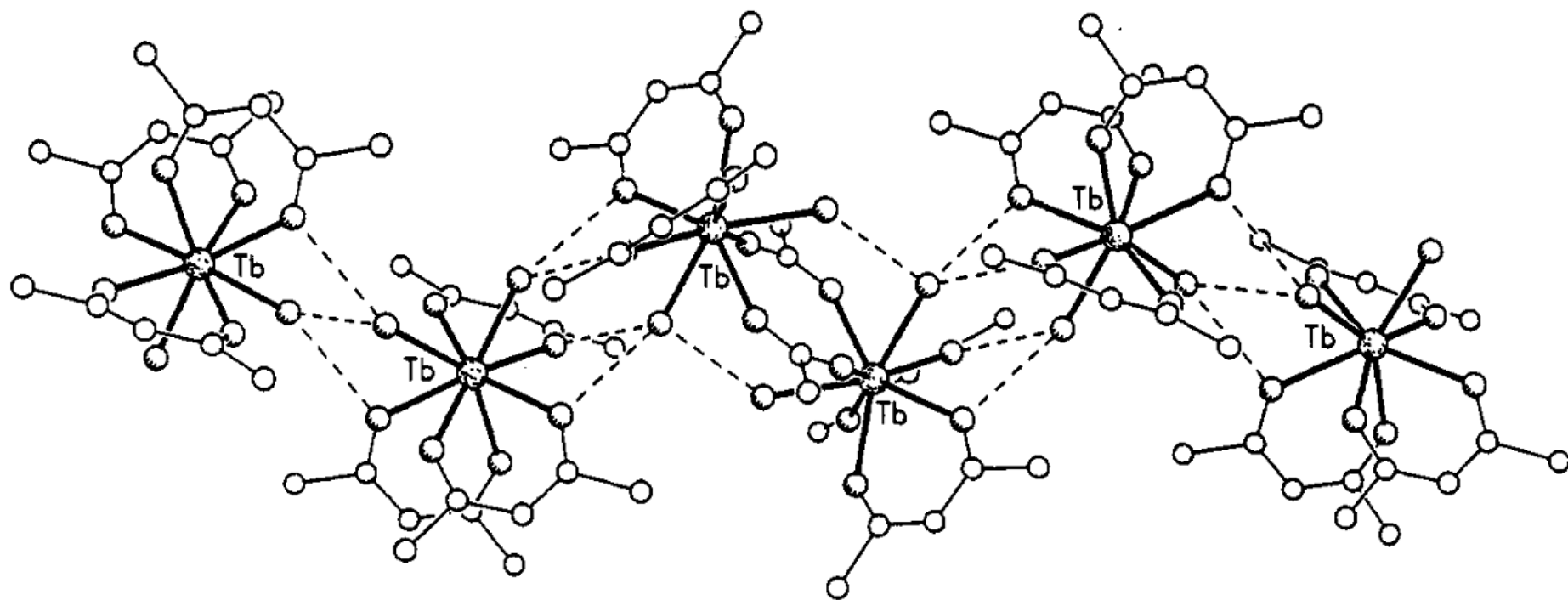
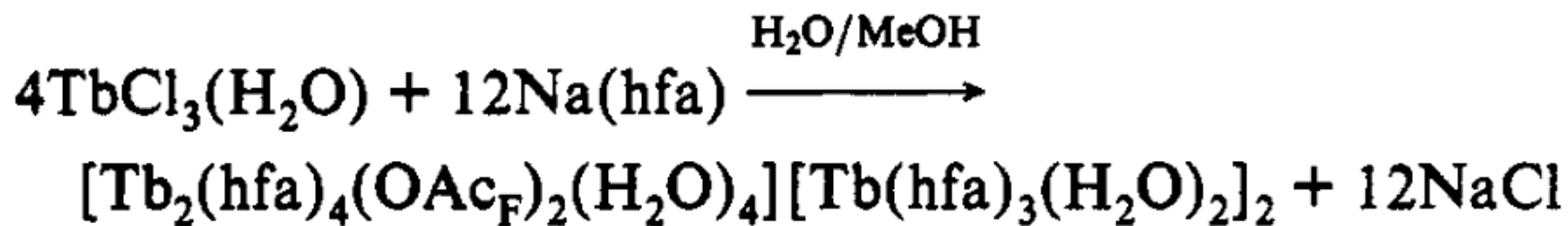


Evgeny 1968

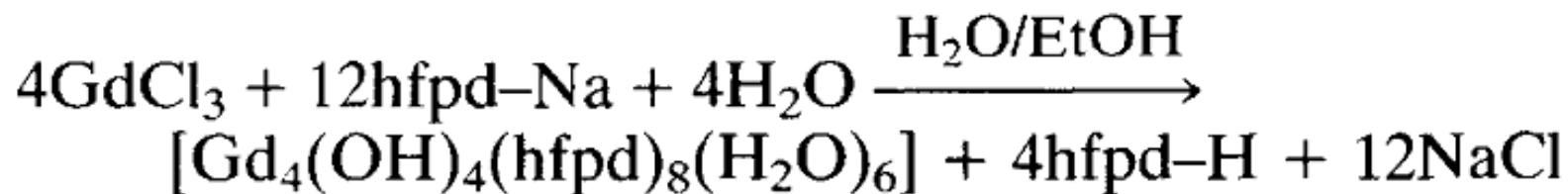


# Analytical data for the tris chelate hydrates, Ln(hfac)<sub>3</sub>-nH<sub>2</sub>O

Ln	n	% Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		% H <sub>2</sub> O		% C		% H		% F	
		Calc.	Found	Calc.	Found*	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found
La	3	20.01	19.82	6.64	7.02	22.13	22.31	1.11	0.78		
Pr	3	20.80†	20.97	6.62	6.46	22.04	22.35	1.10	0.70		
Nd	3	20.55	20.58	6.60	6.43					41.8	41.7
Nd	2	20.98	21.09								
Sm	2	21.61	21.64	4.46	4.64						
Eu	2	21.77	21.90	4.45	4.49	22.26	21.92	0.87	0.59	42.3	38.9
Gd	2	22.26	22.32	4.43	4.48	22.13	21.94	0.86	0.71		
Tb	2	22.90†	22.97	4.42	4.53						
Dy	2	22.74	22.70	4.39	4.47						
Ho	2	22.98	23.07	4.38	4.56	21.90	21.96	0.85	0.74		
Er	2	23.22	23.32	4.36	4.37	21.79	22.06	0.85	0.87		
Yb	2	23.72	23.81	4.34	4.39						
Y	2	15.14	15.23	4.82	4.86	24.15	24.20	0.84	0.68		

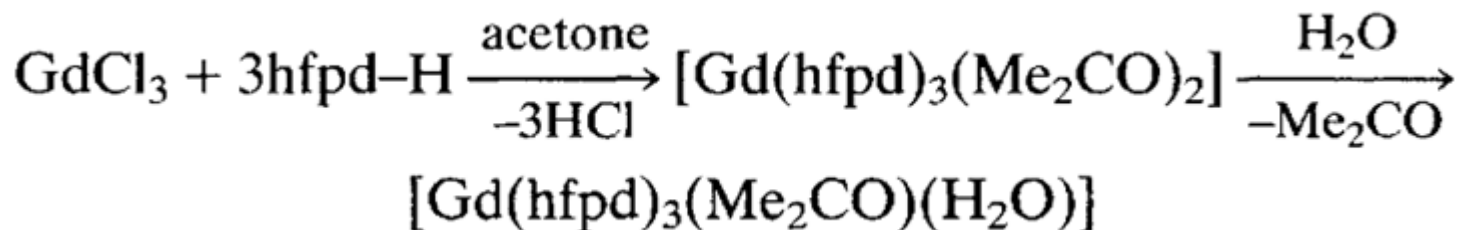
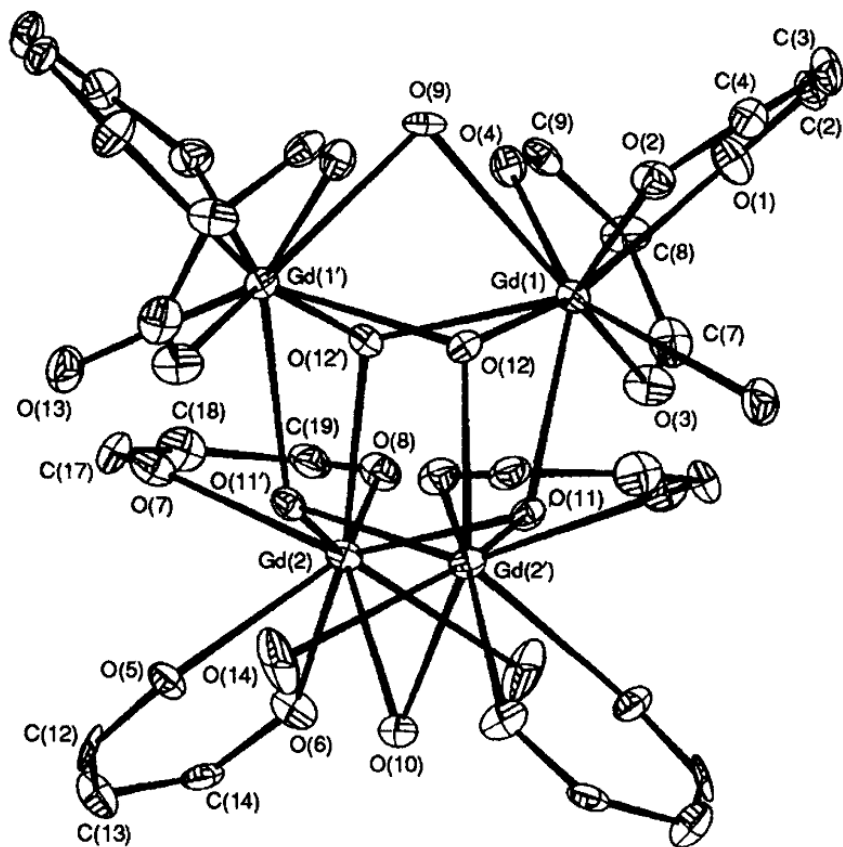


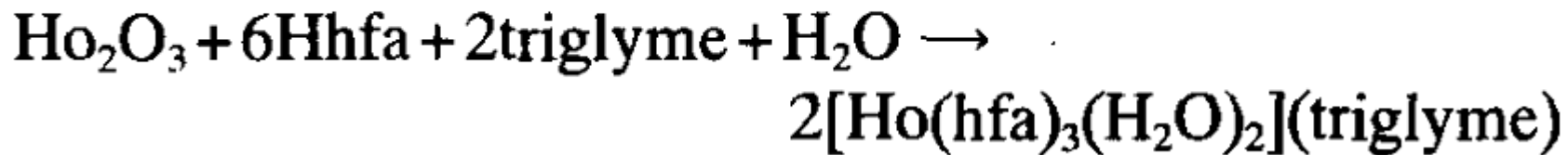
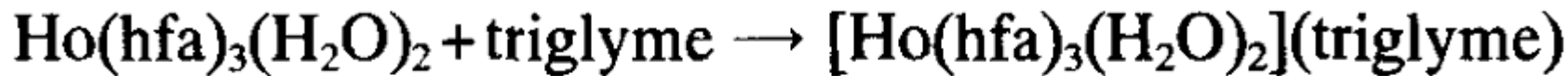
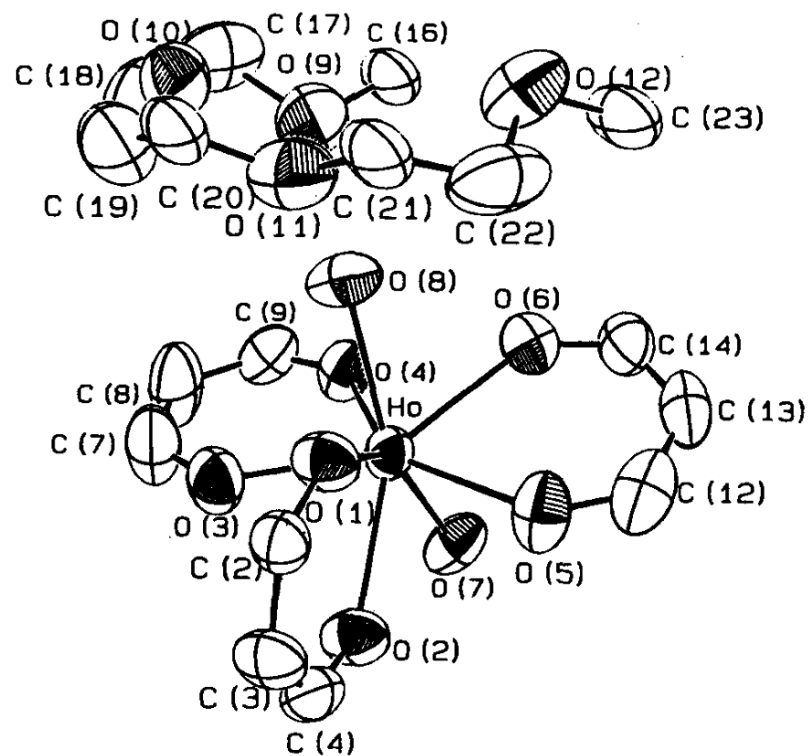
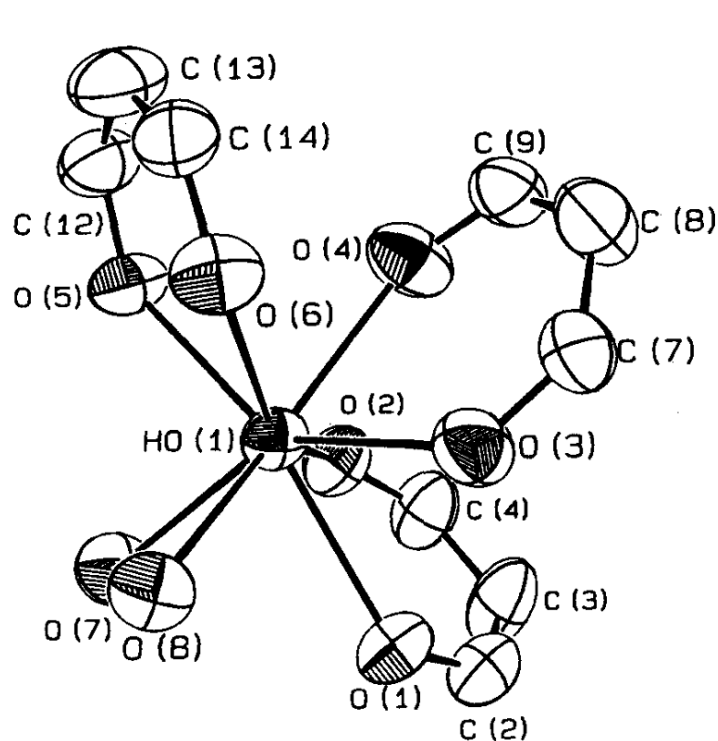
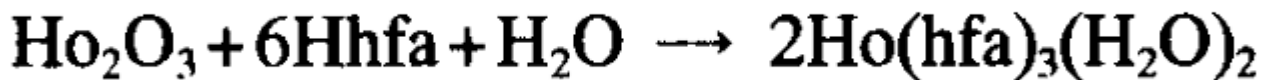
Drake, S. R., Lyons, A., Otway, D. J., Williams, D. J.  
*Inorg. Chem.* (1994). **33**, 1230.



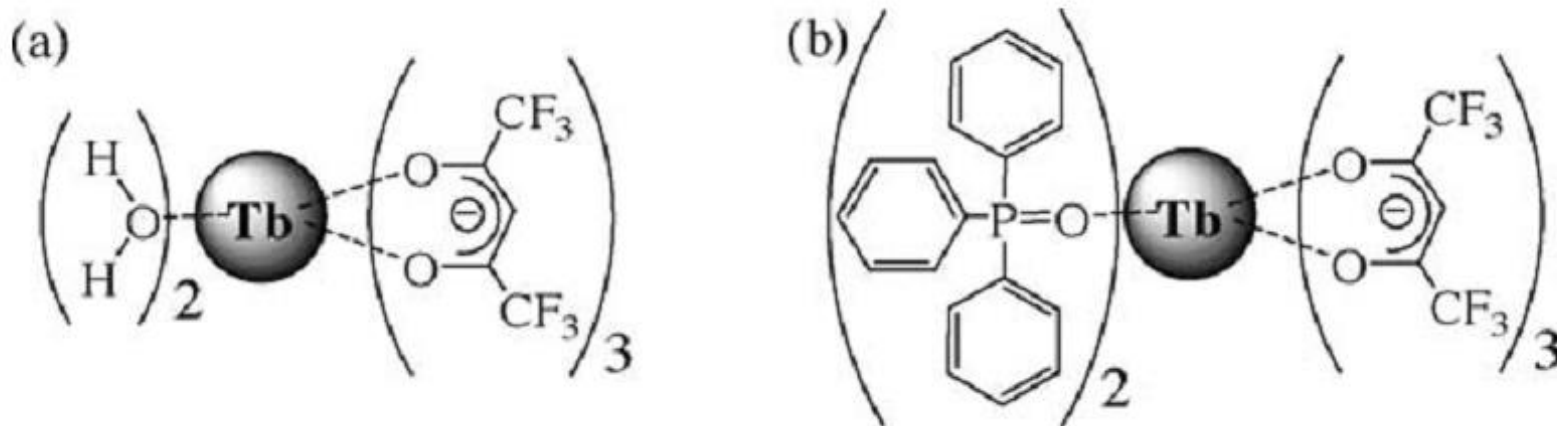
Plakatouras, J. C., Baxter, I.,  
Hursthouse, M., Abdul Malik, K.  
M., McAleesea, J., Drake, S. R.

*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*  
(1994). 2455–2456.



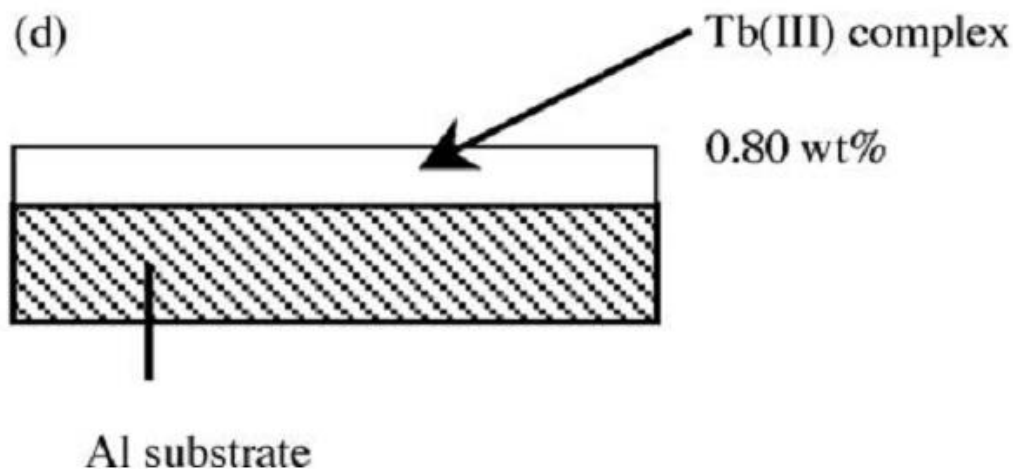


# Термометрия поверхности



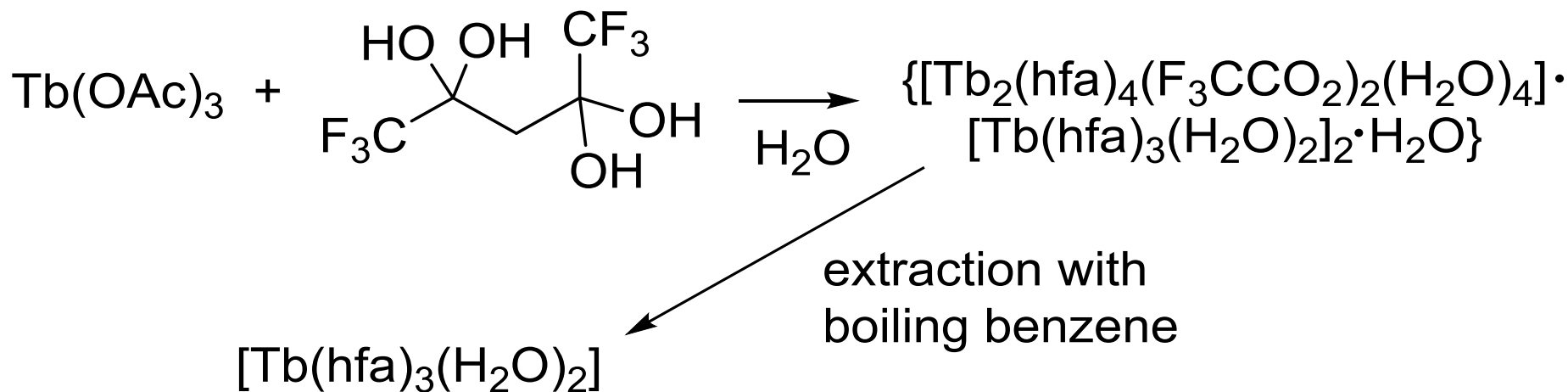
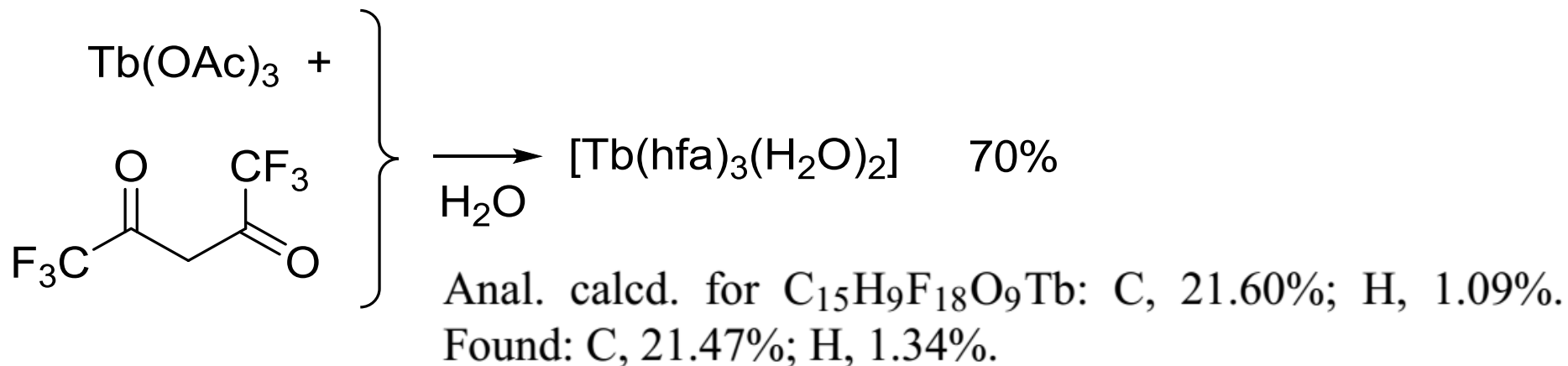
as a thermo-sensor

1.35%/ °C



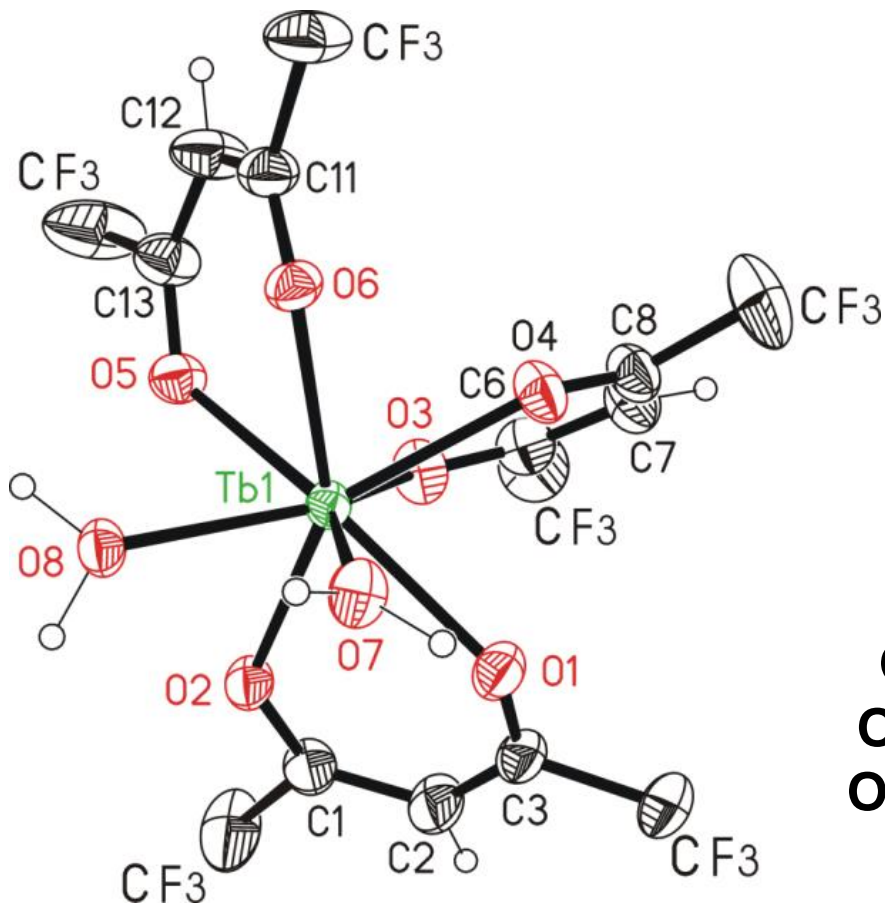
Shinya Katagiri, Yasuchika Hasegawa, Yuji Wada, Kazunori Mitsuo, Shozo Yanagida.  
Journal of Alloys and Compounds 408–412 (2006) 809–812

# Схема синтеза Tb(hfa)<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O



<sup>19</sup>F NMR (acetone-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz), δ<sub>F</sub>: 112.7 (s, CF<sub>3</sub>) ppm. Anal. calcd. for C<sub>15</sub>H<sub>7</sub>F<sub>18</sub>O<sub>9</sub>Tb (%): C, 22.08; H, 0.86; F, 41.90. Found: C, 22.31; H, 0.85; F, 40.62.

# Молекулярная структура Tb(hfa)<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O



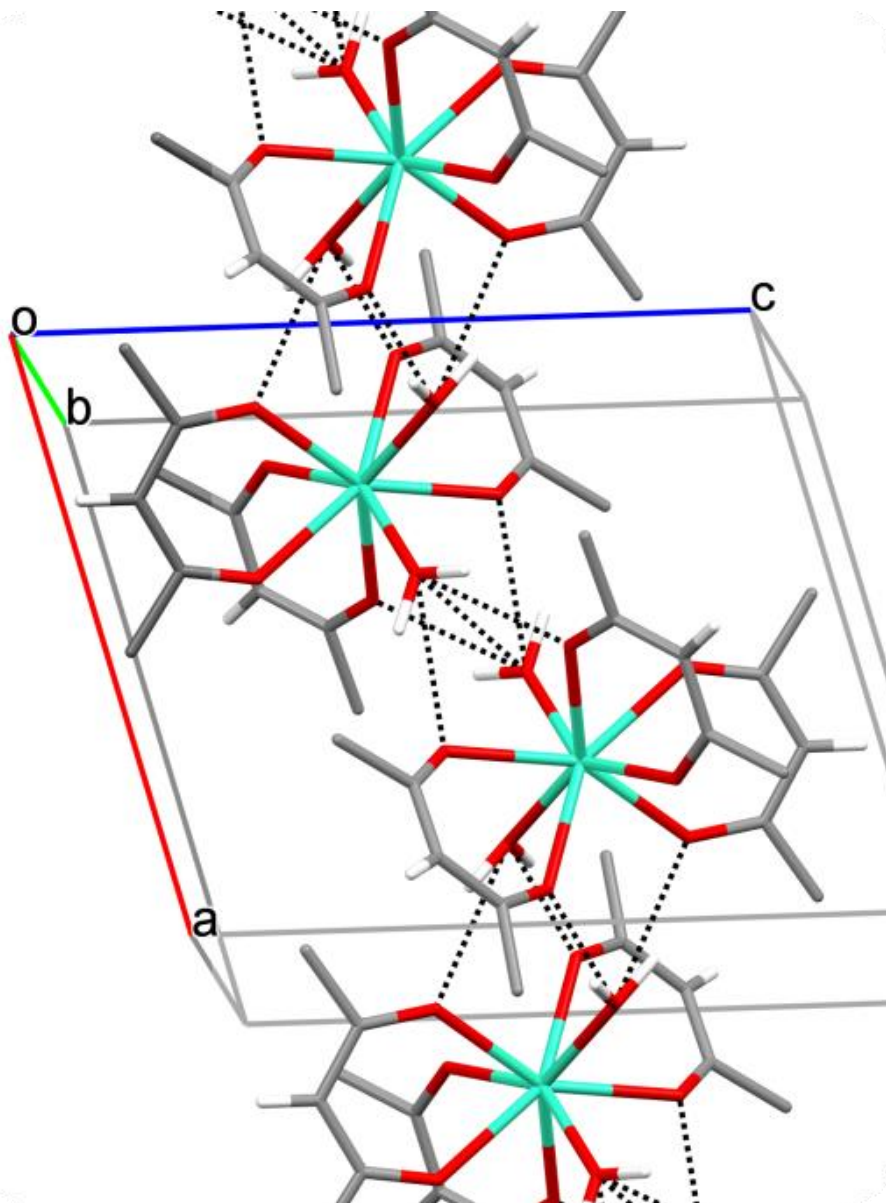
**Tb-O1 2.350; Tb-O2 2.369;**  
**Tb-O3 2.309; Tb-O4 2.374;**  
**Tb-O5 2.384; Tb-O6 2.389;**

**Tb–O7 2.374; Tb–O8 2.398 Å**

O2–C1 1.267(3); O3–C6 1.241(3)  
O4–C8 1.248(3); O5–C13 1.242(3)  
O6–C11 1.250(3); O1–C3 1.244(3) Å

**O–Tb–O    71.1 – 72.7 °**

# Кристаллическая структура Tb(hfa)<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O

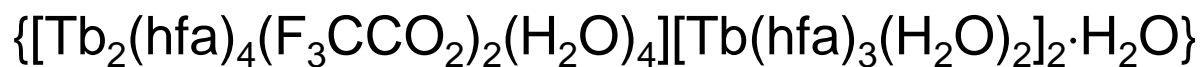
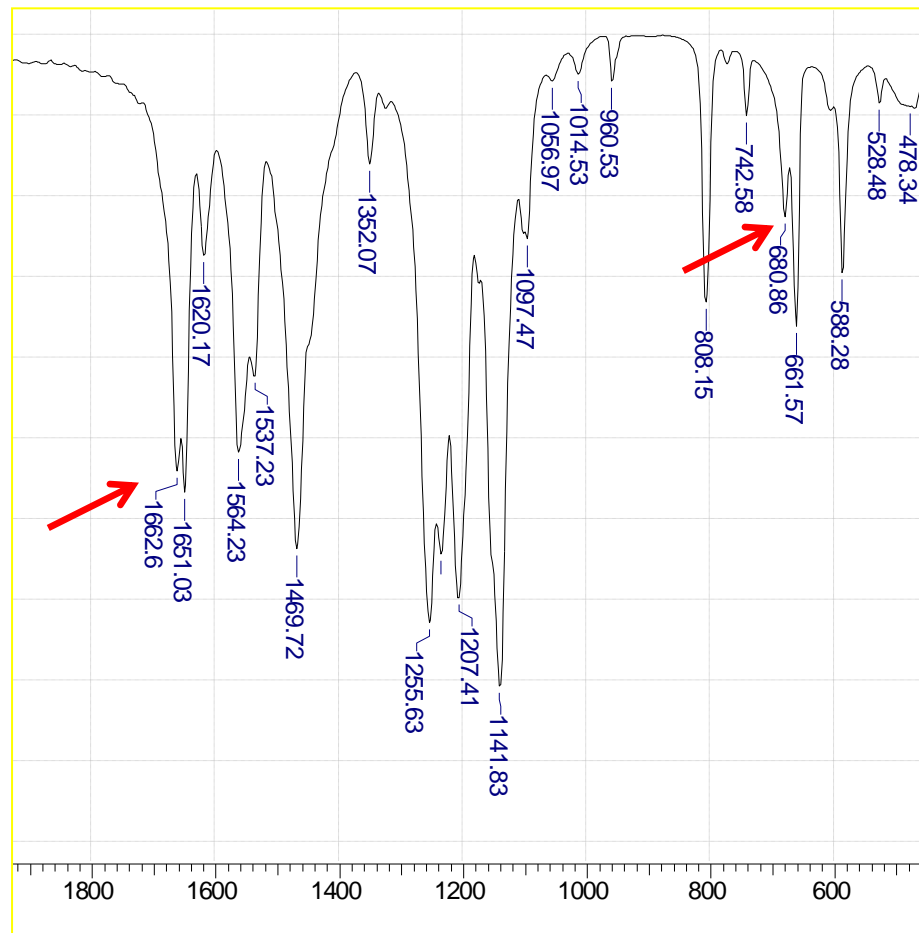
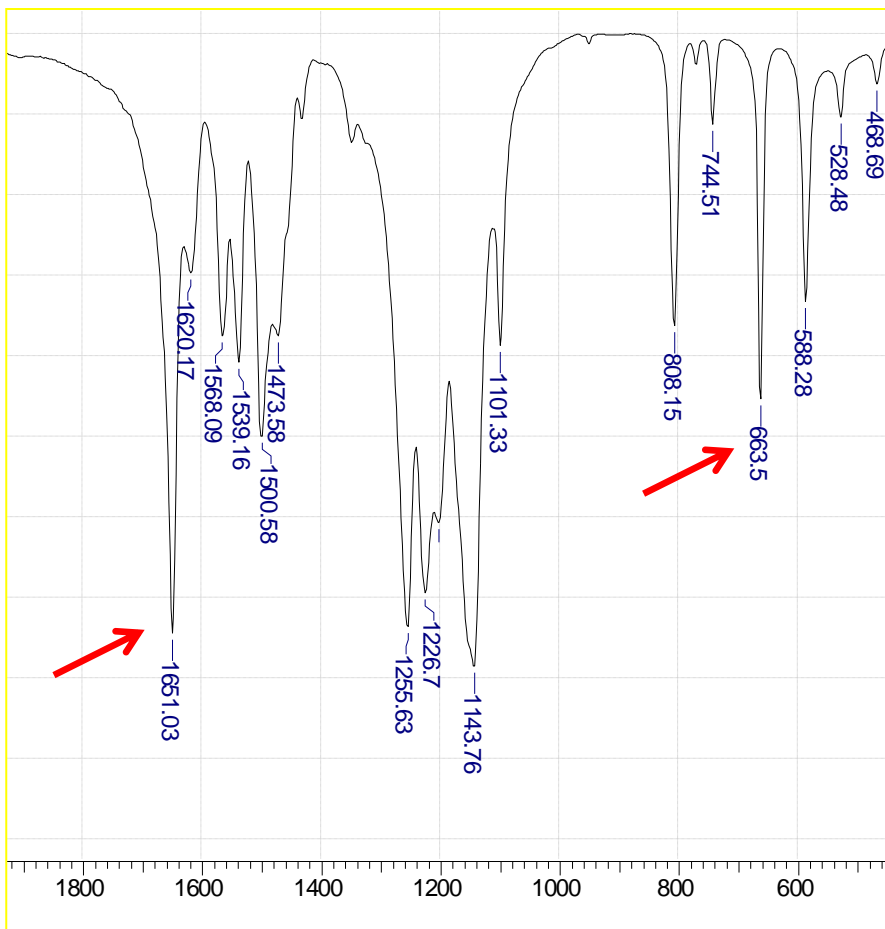


O8...O2 2.941(2),  
O8...O5 2.884(3),  
O7...O4 3.008(3),  
O7... O6 2.979(3) Å

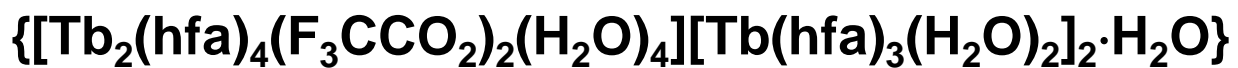
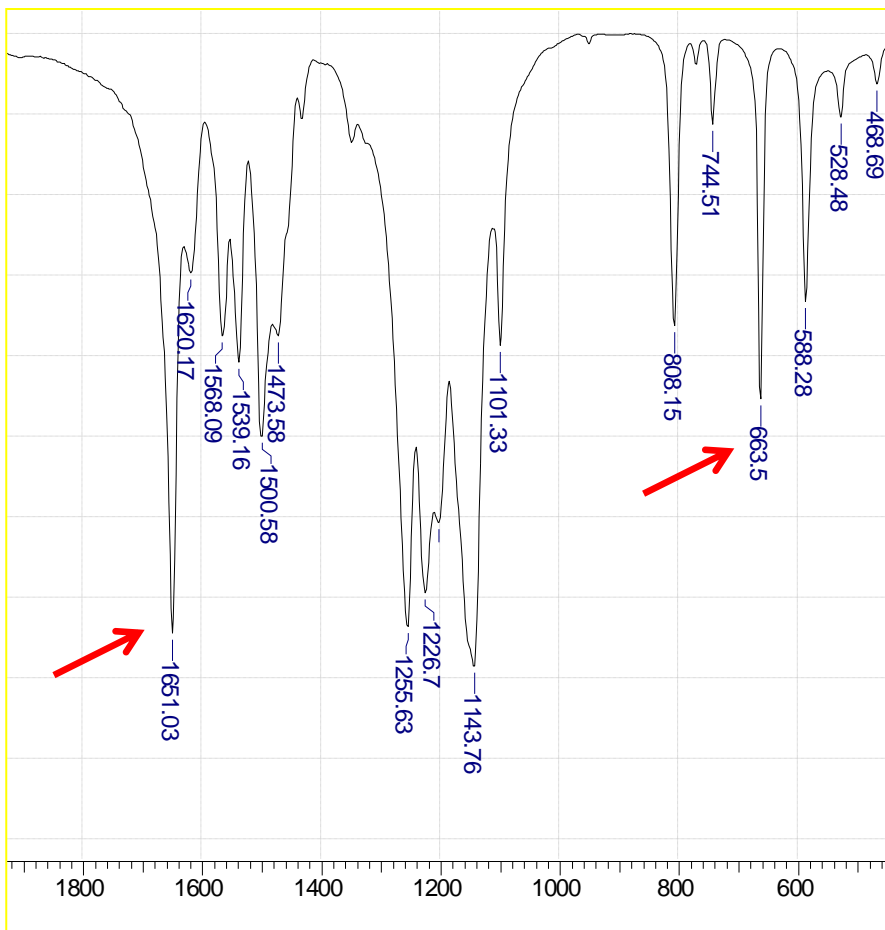
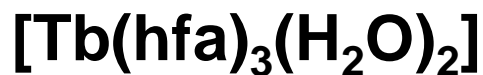
**Tb...Tb**  
**5.831(1) and 5.891(1) Å.**

# ИК-спектры Tb(hfa)<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O и предшественника

[Tb(hfa)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]



# ИК-спектры Tb(hfa)<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O и предшественника

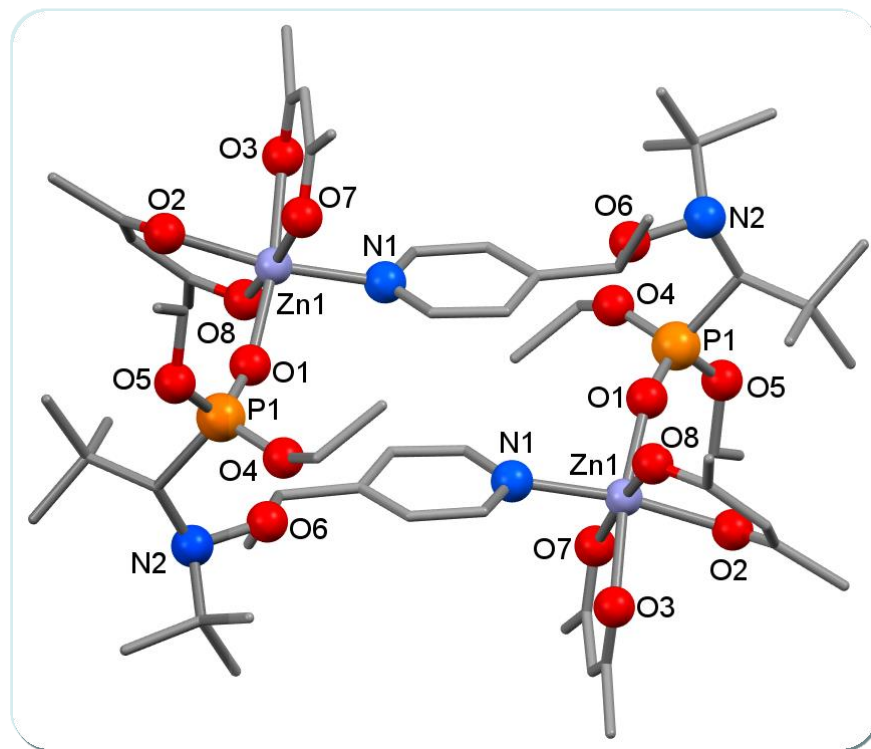
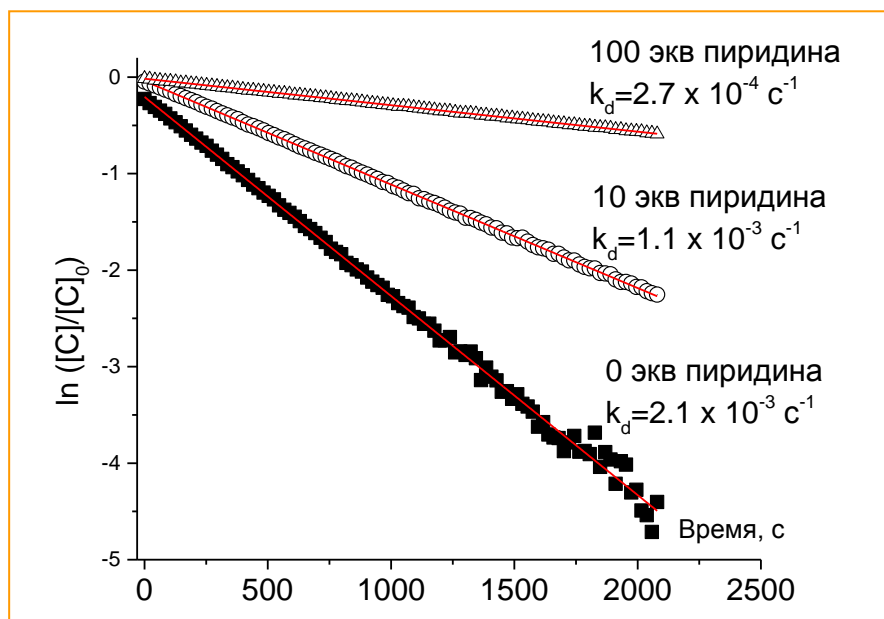
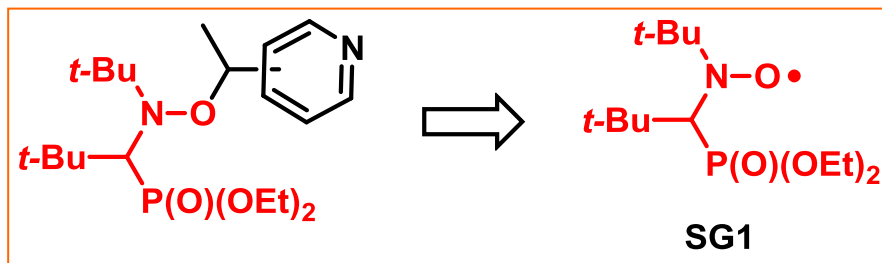


# РАДИКАЛЬНАЯ КОНТРОЛИРУЕМАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ:

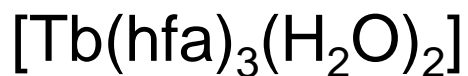
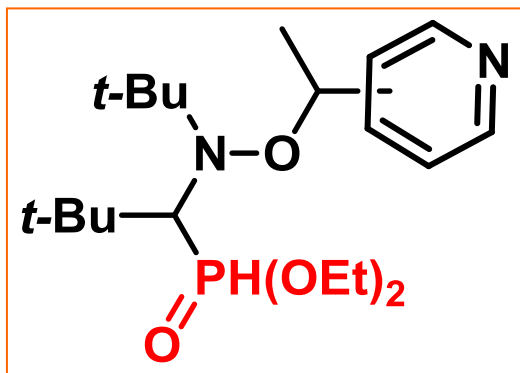
## Новый способ эффективной активации гомолиза алкоксиаминов

Разработан синтез и установлено строение комплексов ионов металлов с алкоксиаминами – производными нитроксила **SG1**.

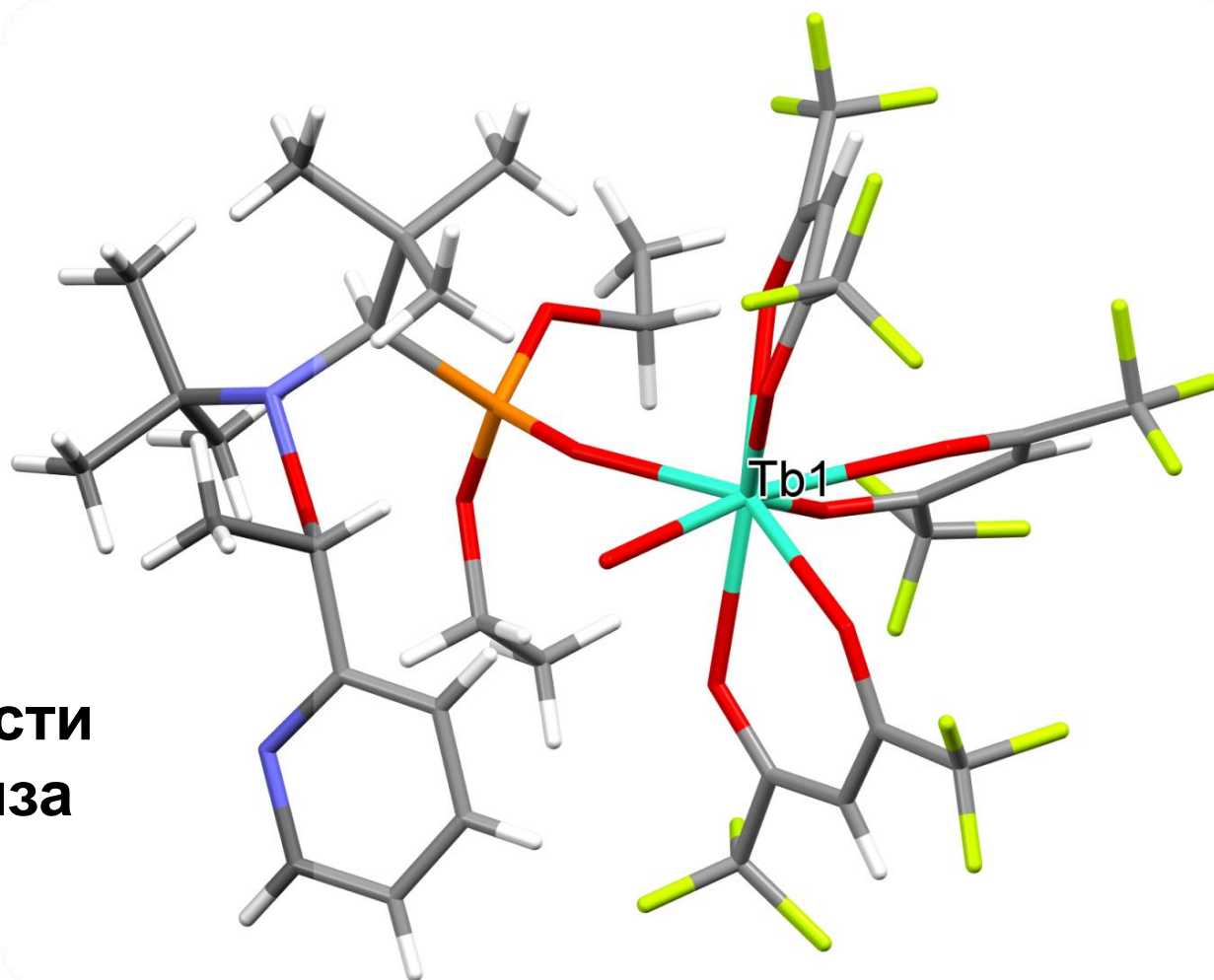
Изучение комплексов в растворе выявило случаи **30-кратного! увеличения** скорости реакции гомолиза связи NO–C по сравнению с таковой исходного алкоксиамина.



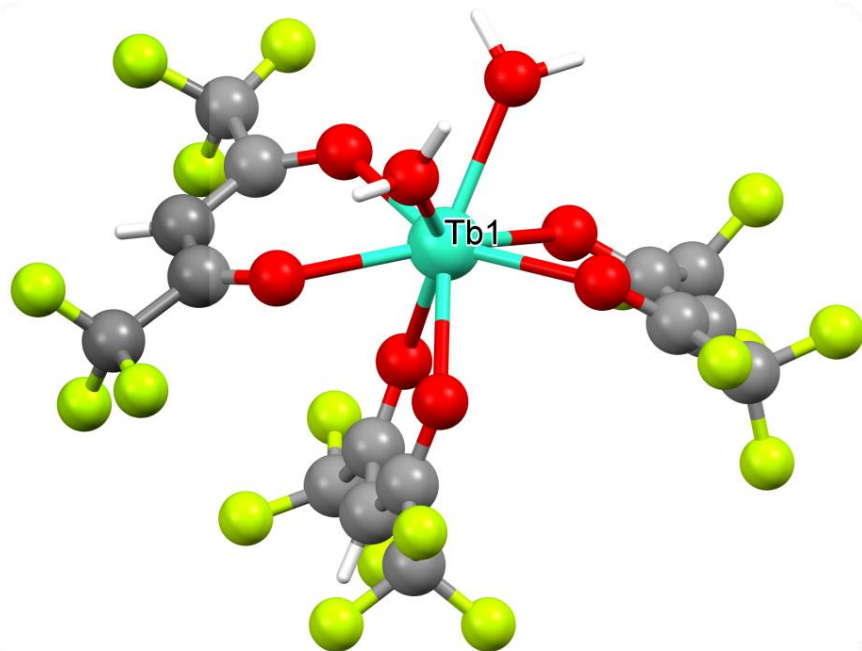
# Стабилизация алкоксиаминов



**10-кратное  
снижение скорости  
реакции гомолиза  
связи NO–C**



# Благодарности



**Институт “Международный  
томографический центр”**

**А. О. Ткачева**

**А. С. Богомяков**

**С. В. Фокин**

**Г. В. Романенко**

**Е. М. Зуева**

**В. И. Овчаренко**

**Институт неорганической  
химии им. А.В. Николаева**

**С. В. Ларионов**

**Новосибирский институт  
органической химии  
им. Н.Н. Ворожцова**

**Е. Г. Багрянская**

**М. В. Еделева**

**Д. А. Пархоменко**

**С. А. Попов**

**Aix Marseille Univ**  
**Sylvain R. A. Marque**

**Российский фонд фундаментальных  
исследований  
Российский научный фонд**