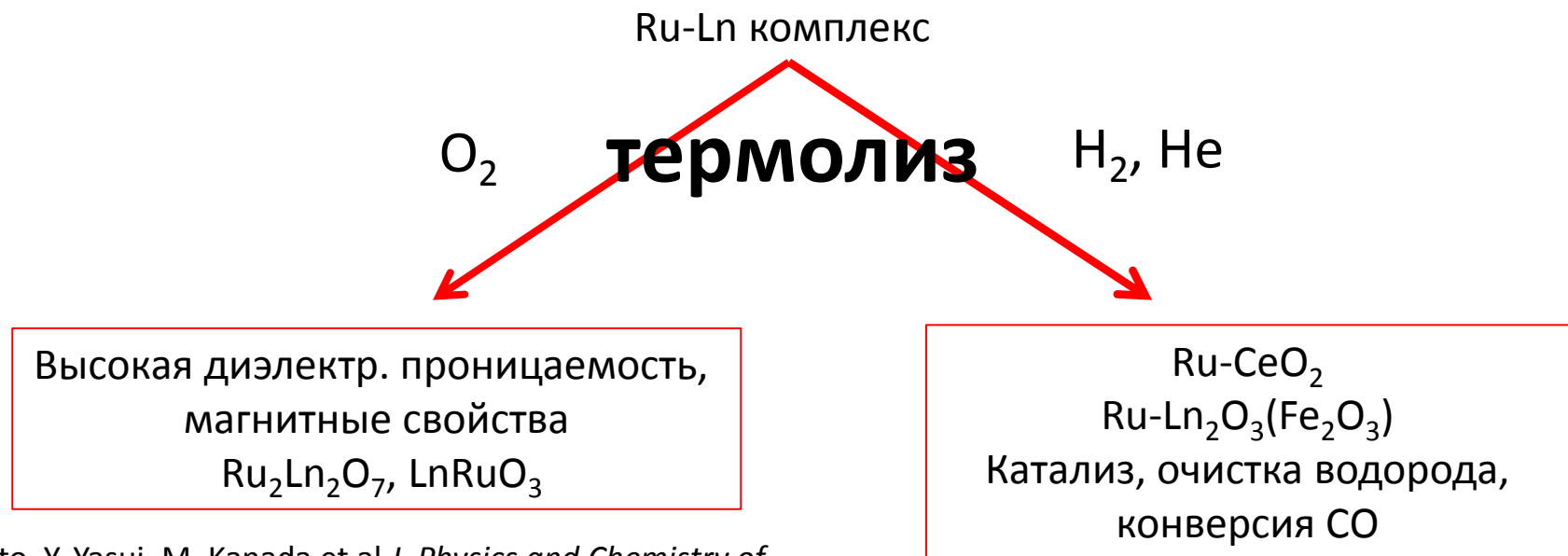


## ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ Ru/Ln - ТЕРМИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА.

Костин Г.А., Бородин А.О.

Институт неорганической химии им А.В. Николаева СО РАН

# Гетерометаллические комплексы Ru-Ln как прекурсоры

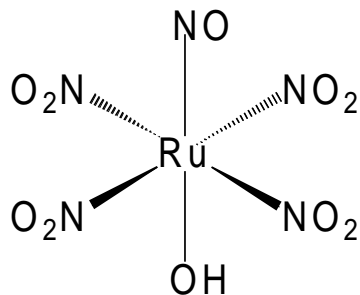


M. Ito, Y. Yasui, M. Kanada et al *J. Physics and Chemistry of Solids*. **2001**. P. 337-341.

C. Sakai, Y. Doi, Y. Hinatsu // *J. Alloys and Compounds*. **2006**. V. 408-412 P. 608-612.

O. Thionon, F. Diehl, P. Avenier, Y. Schuurman *Catalysis Today* **2008**. P. 29-35

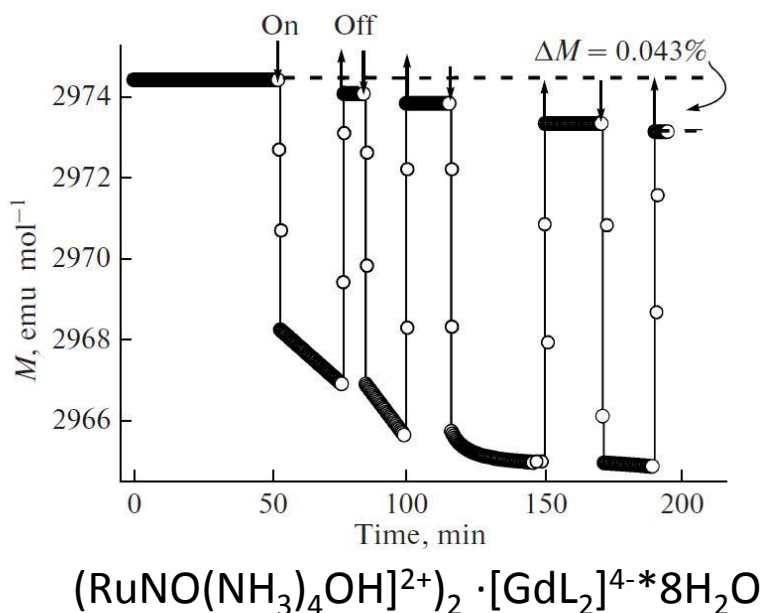
S. Petrovic *Applied Catalysis B: Environmental*. **2006** P. 249-257.



## Магнетики + фотоиндукция

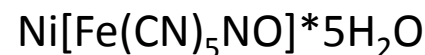
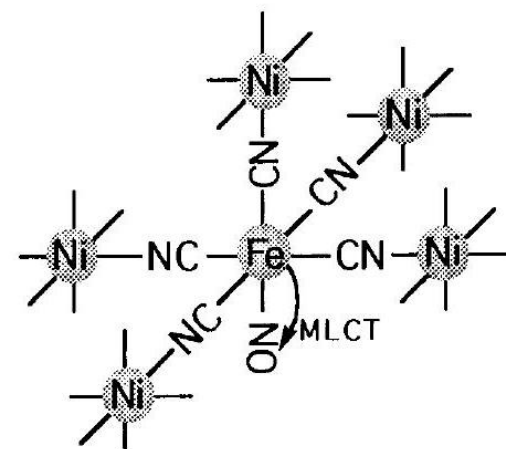


Фотоиндуцируемая изомеризация при низких температурах в сочетании с магнитными центрами может приводить к изменению магнитного момента



$\Delta M = 0.04\%$  при  $T = 3\text{ K}$

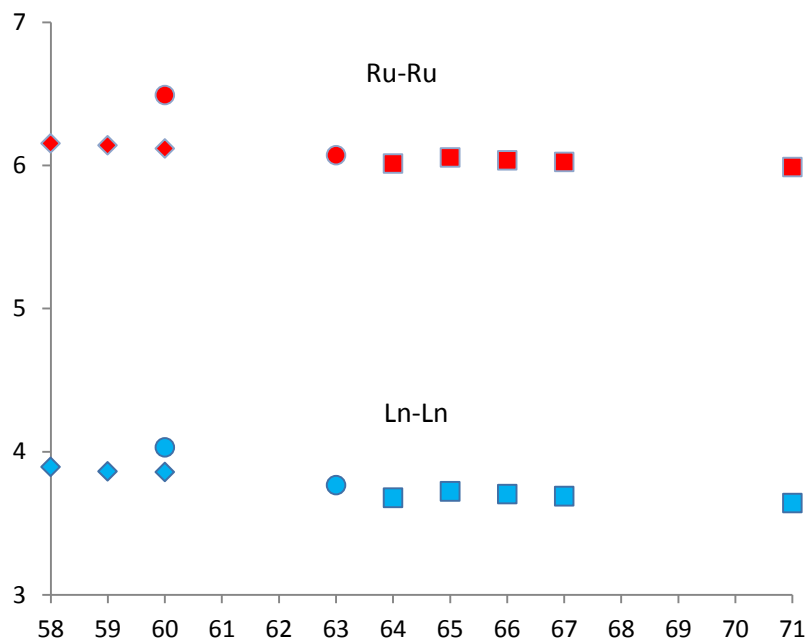
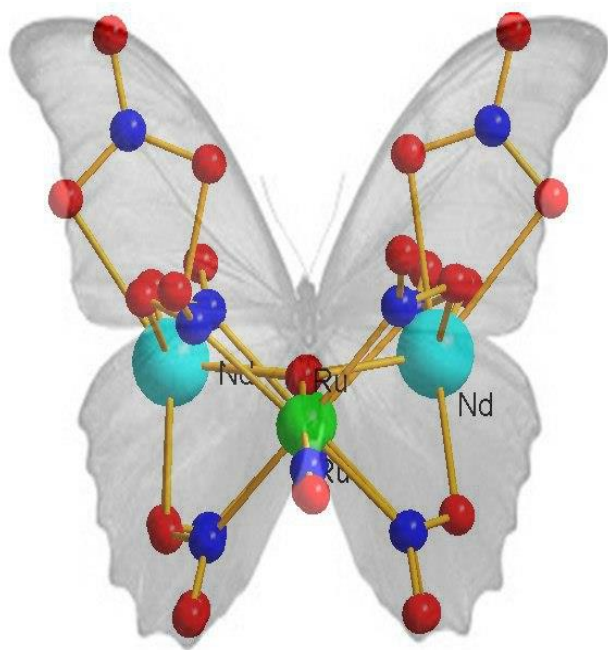
Р.Б. Моргунов, Физ. тв. тела. **2009**, 51, 1975



$\Delta M = 18-20\%$  при  $T = 3-5\text{ K}$

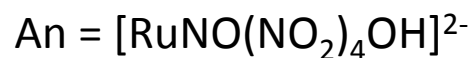
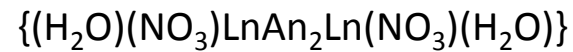
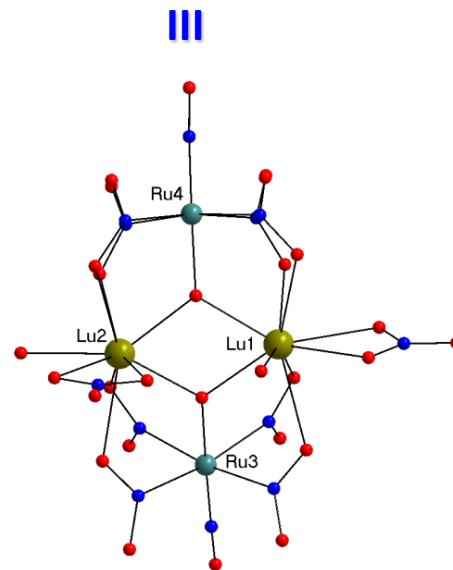
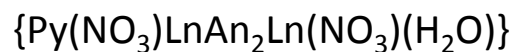
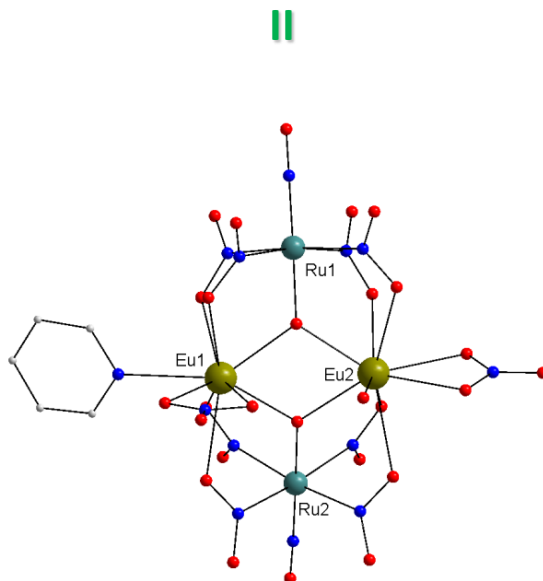
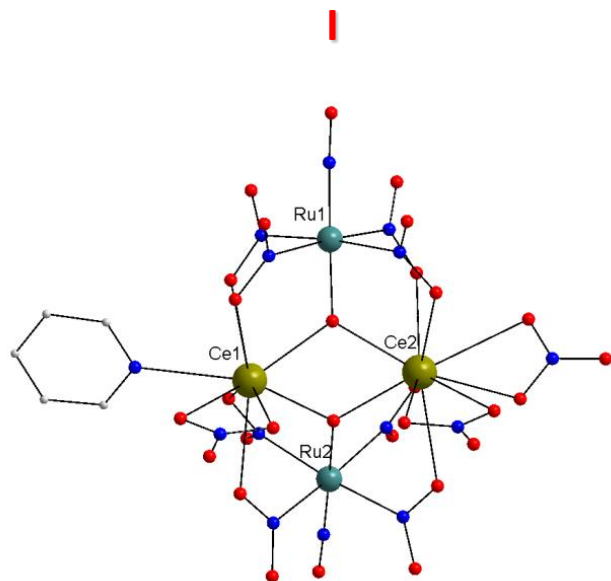
Z.-Z. Gu, J. Phys. Chem. **1996**, 100, 18289

# Строение гетерометаллических комплексов



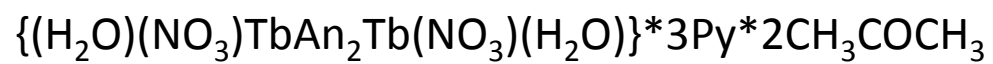
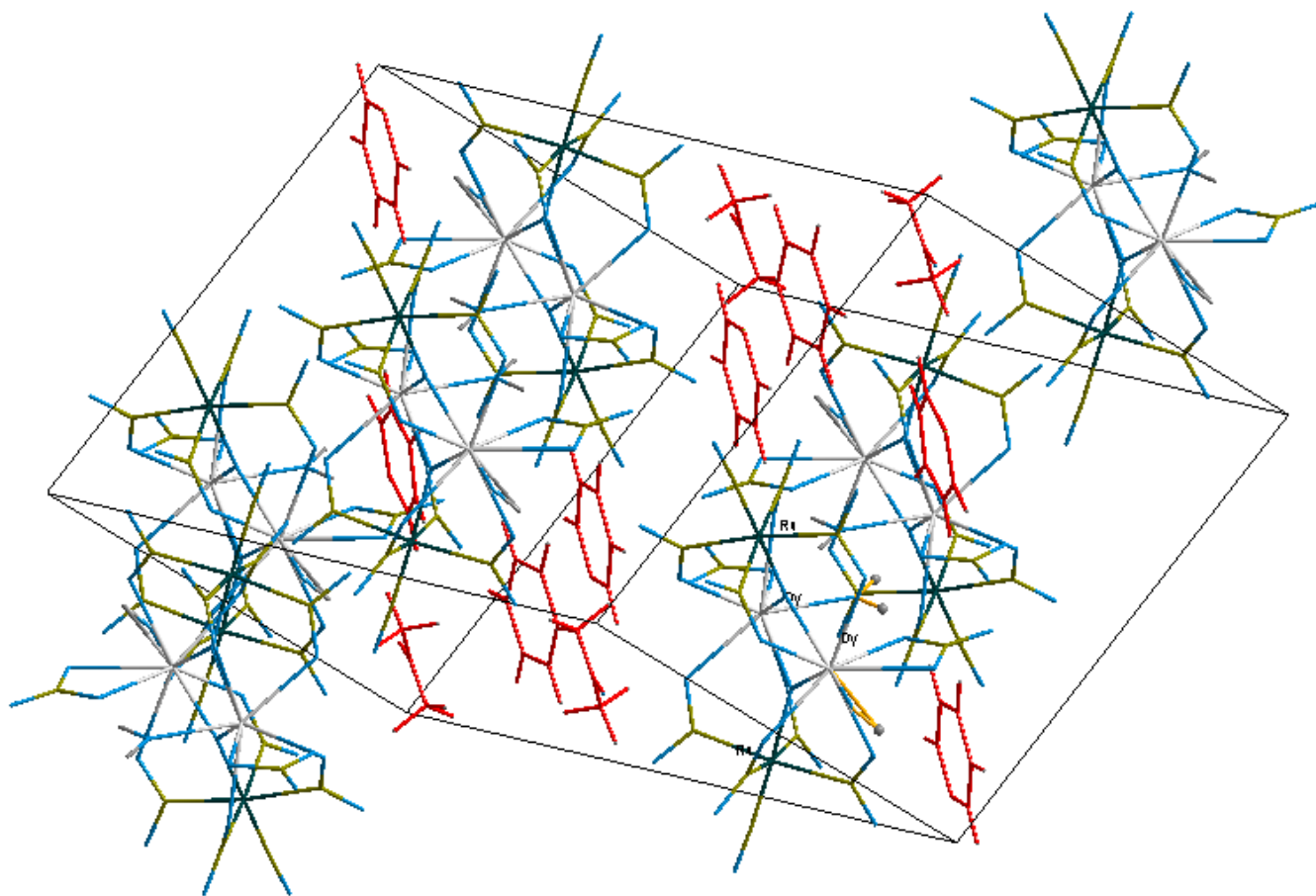
|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|

# Строение гетерометаллических комплексов

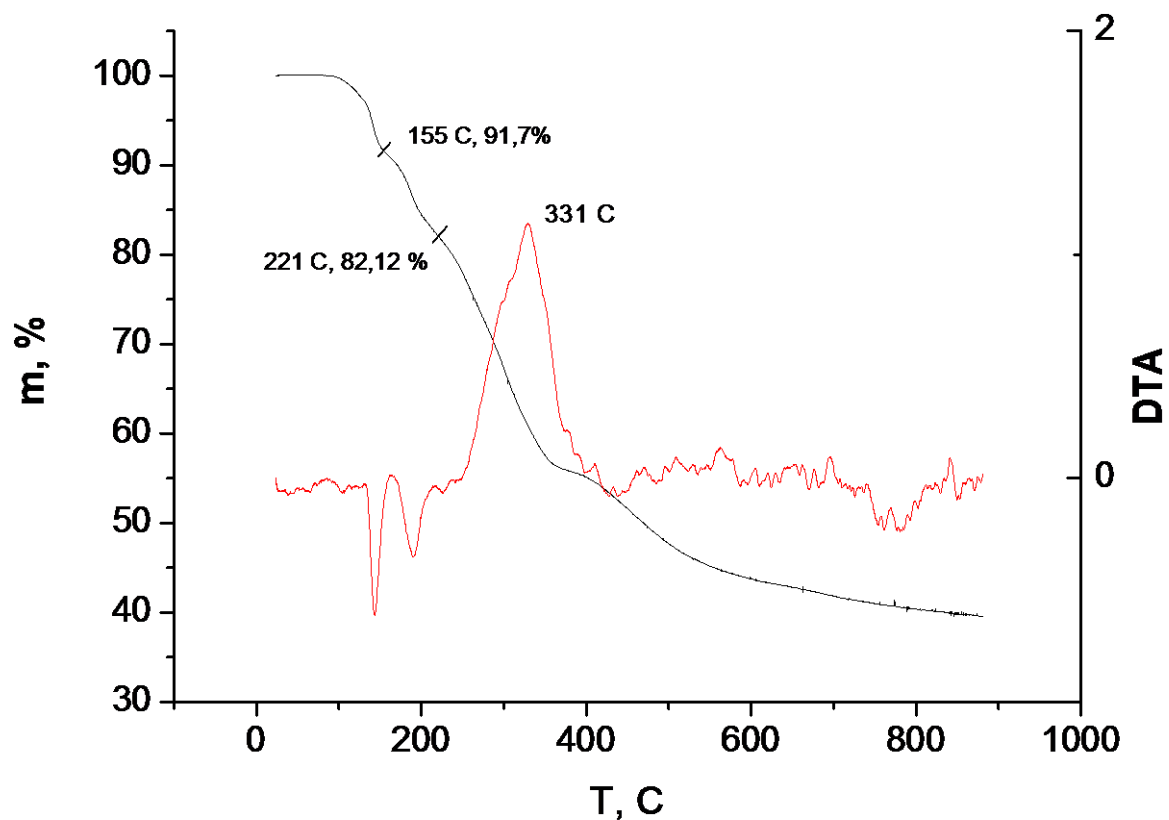


|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|

## Строение гетерометаллических комплексов



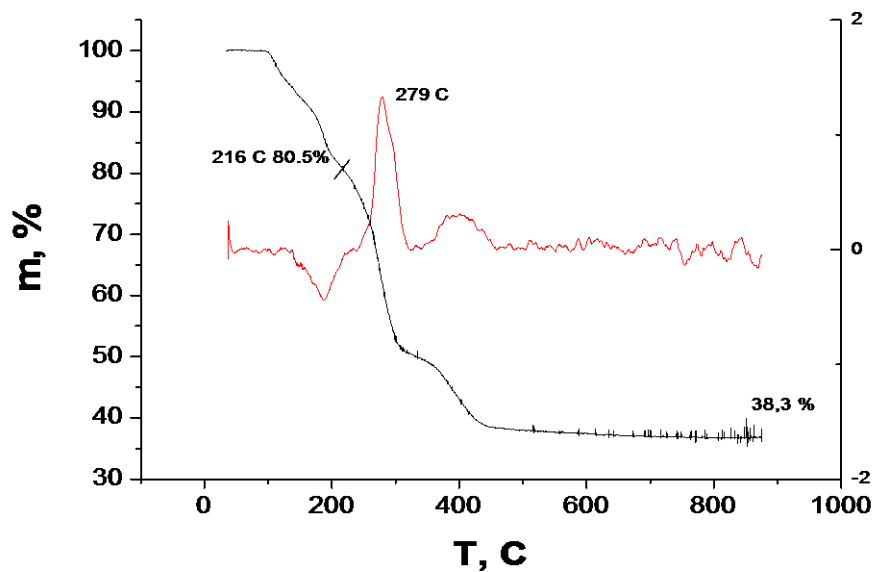
## Термолиз гетерометаллических комплексов



Tb-Ru – TG и ДТА в He

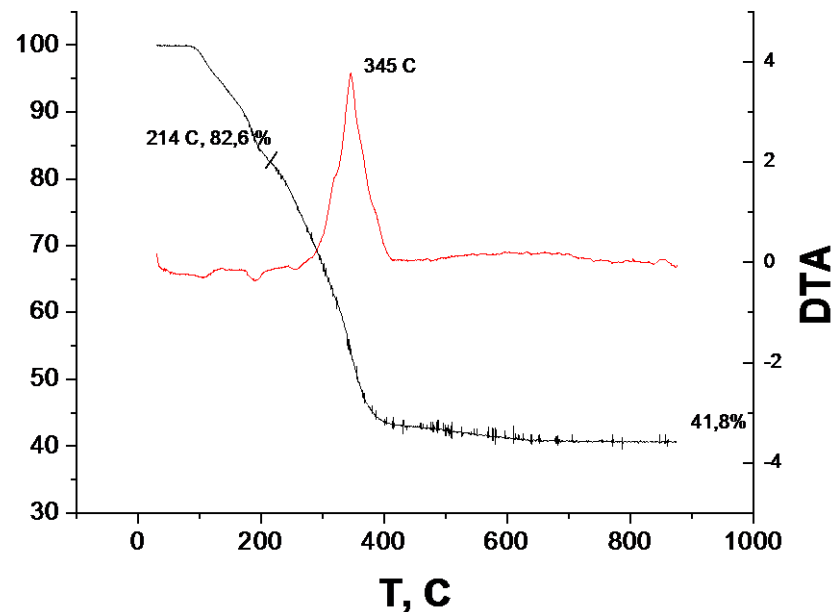
155°C и 221°C – удаление сольватных молекул. Расчетная потеря массы – 19.1 %

# Термолиз гетерометаллических комплексов



$\text{Tb}_2\text{O}_3 + \text{Ru} - 38.2 \%$

$\text{H}_2/\text{He}$



$\text{Tb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 - 41.9 \%$

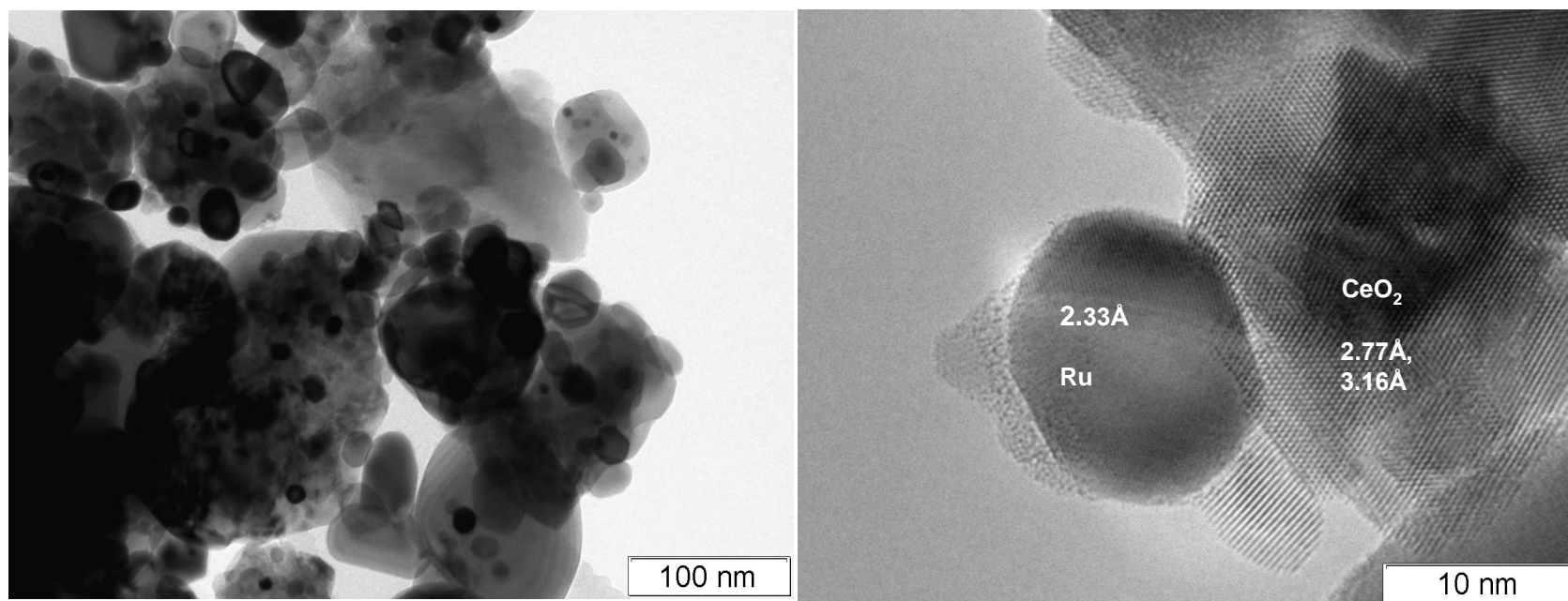
$\text{O}_2/\text{Ar}$

$\text{H}_2 (279^{\circ}\text{C}) < \text{He} (331^{\circ}\text{C}) < \text{O}_2 (345^{\circ}\text{C})$

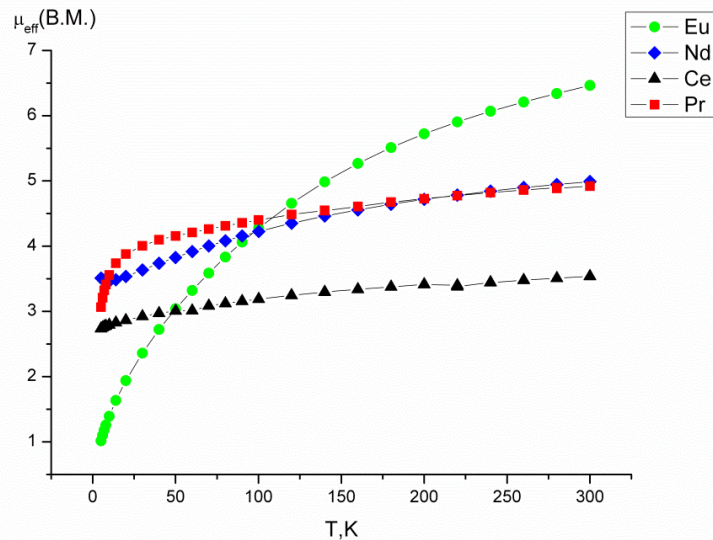
## Продукты термоллиза гетерометаллических комплексов

| Ln        | атмосфера      | % m (эксперимент/расчет*) | Фазовый состав   | ОКР Ru, нм |
|-----------|----------------|---------------------------|--|------------|
| <b>Ce</b> | H <sub>2</sub> | 33.8/34.0                 | Ru + CeO <sub>2</sub>  | 15         |
| <b>Pr</b> | H <sub>2</sub> | 34.2/-                    | Ru + Pr <sub>x</sub> O <sub>y</sub>  | 24         |
| <b>Nd</b> | H <sub>2</sub> | 33.0/32.5                 | Ru+Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ia-3)   | 14         |
| <b>Eu</b> | H <sub>2</sub> | 34.2/33.6                 | Ru+Eu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Ia-3) +Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C2/m)    | 12         |
| <b>Gd</b> | H <sub>2</sub> | 37,5/37,8                 | Ru + Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ia-3) + Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C2/m) | 29         |
|           | He             | 39,8/37,8                 | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ia-3)+ Ru  | 22         |
|           | O <sub>2</sub> | 42,2/42,1                 | Gd <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                     | -          |
| <b>Tb</b> | H <sub>2</sub> | 38,2/38,0                 | Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ia-3) + Ru   | 22         |
|           | He             | 39,6/38,0                 | Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ia-3)+ Ru  | 14         |
|           | O <sub>2</sub> | 41,9/42,3                 | Tb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                     | -          |
| <b>Dy</b> | H <sub>2</sub> | 38,6/38,2                 | Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ia-3) + Ru   | 17         |
|           | He             | 39,4/38,2                 | Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ia-3)+ Ru  | 16         |
|           | O <sub>2</sub> | 42,3/42,5                 | Dy <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                     | -          |
| <b>Ho</b> | He             | 40,2/38,6                 | Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ia-3) + Ru   | 26         |
|           | O <sub>2</sub> | 43,1/42,8                 | Ho <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                     | -          |

## Продукты термоллиза гетерометаллических комплексов Ru-Ce



# Магнитные свойства гетерометаллических комплексов



$\mu_{\text{эфф}}$  при 300 К – эксп.(теор.)

3,54(3.62)

Ru-Ce,

4,92(5,11)

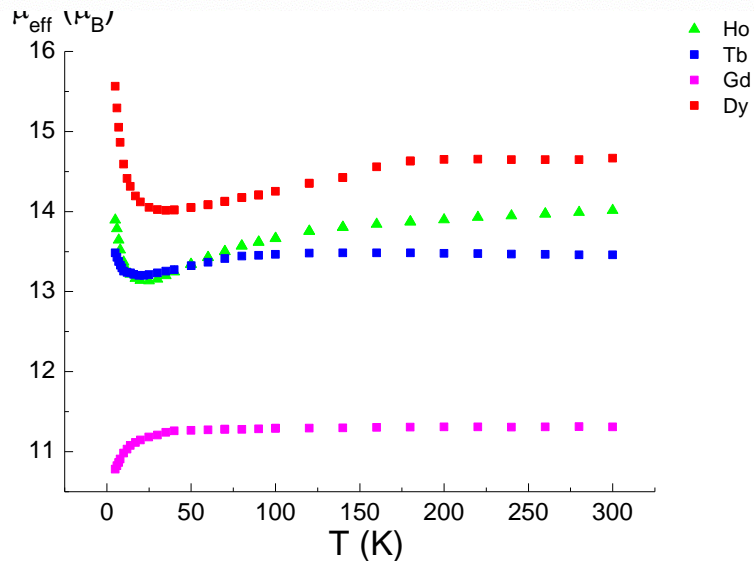
Ru-Tb,

5,05(5,20)

Ru-Nd,

6,46

Ru-Eu



14,62(14,85)

Ru-Ho,

13,50(13,72)

Ru-Tb,

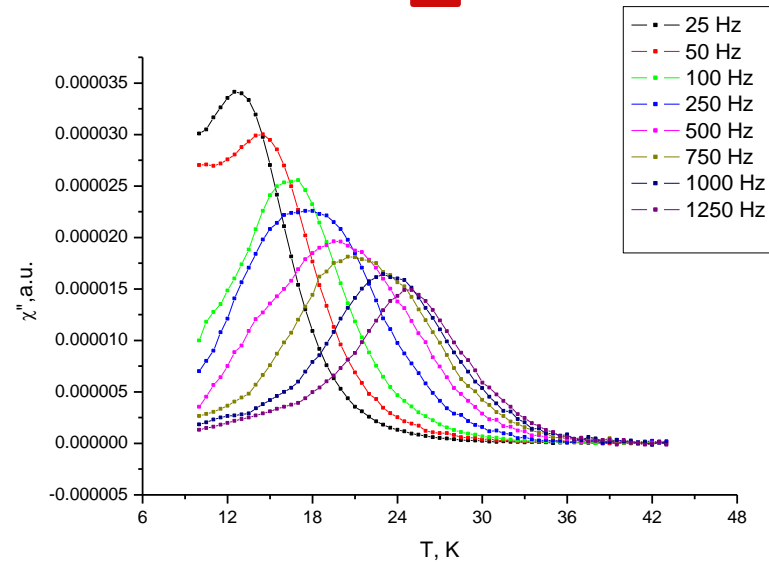
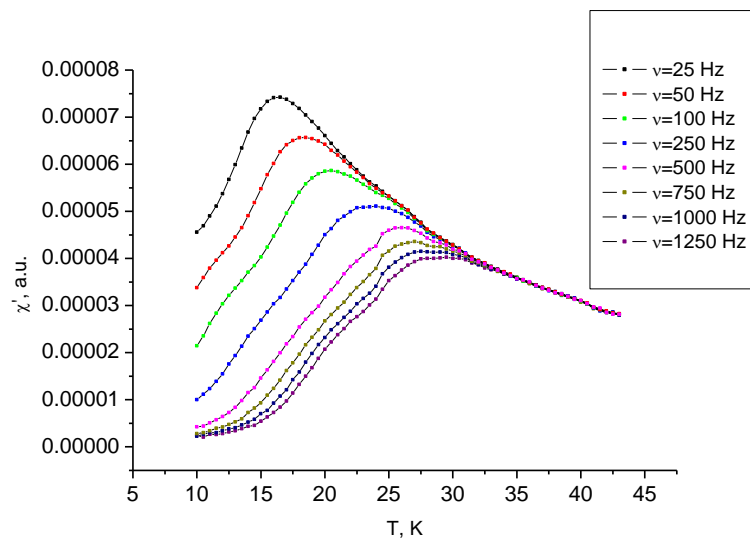
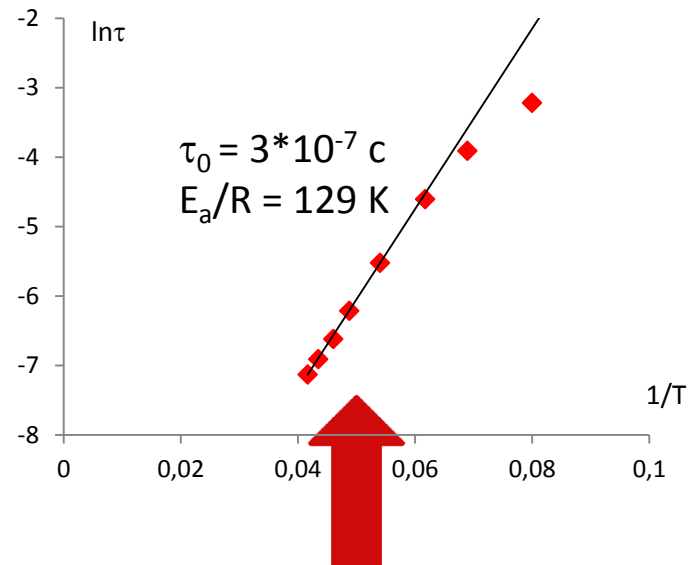
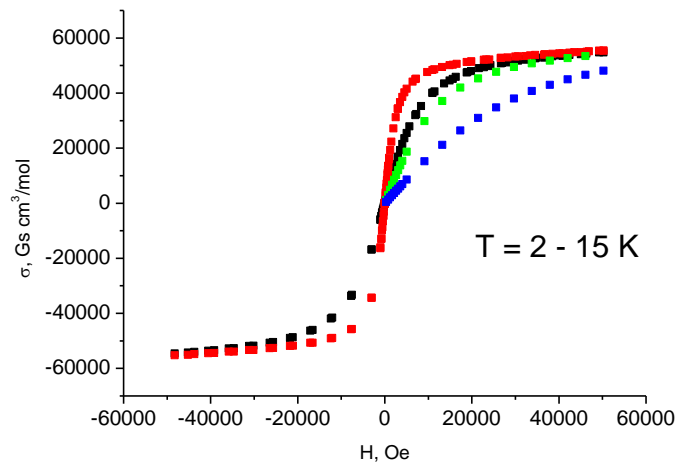
11,30(11,22)

Ru-Gd,

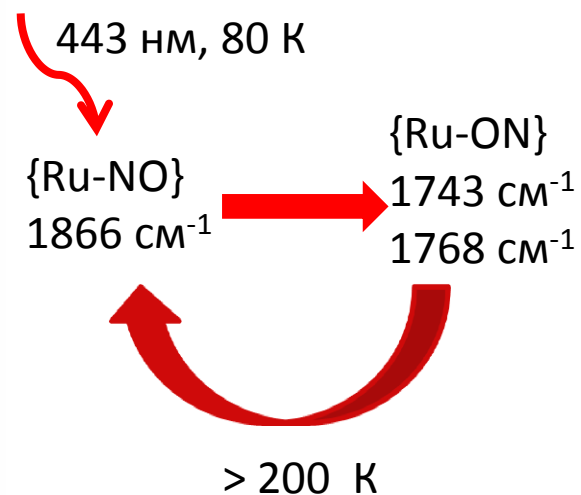
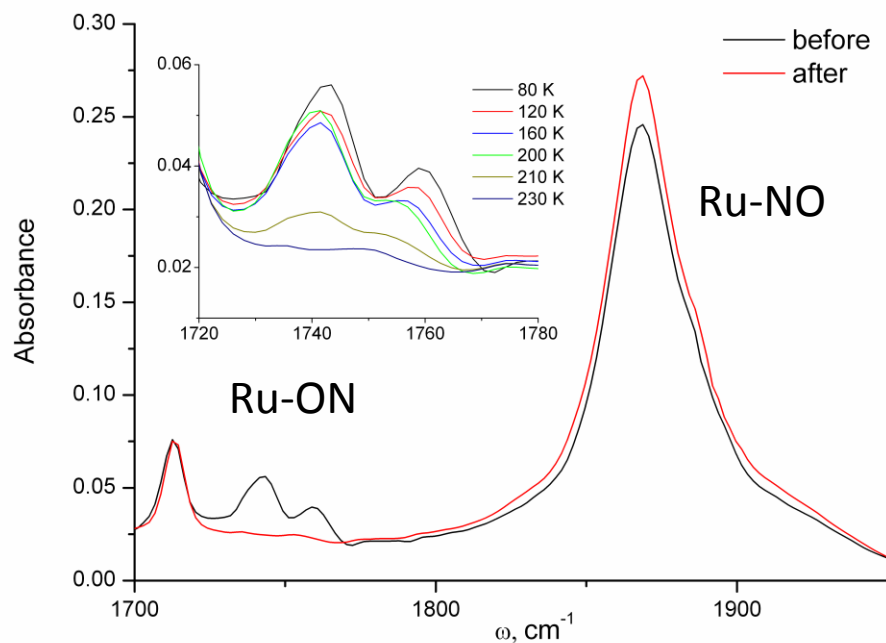
14,78(14,85)

Ru-Dy

# Магнитные свойства гетерометаллического комплекса Ru-Dy



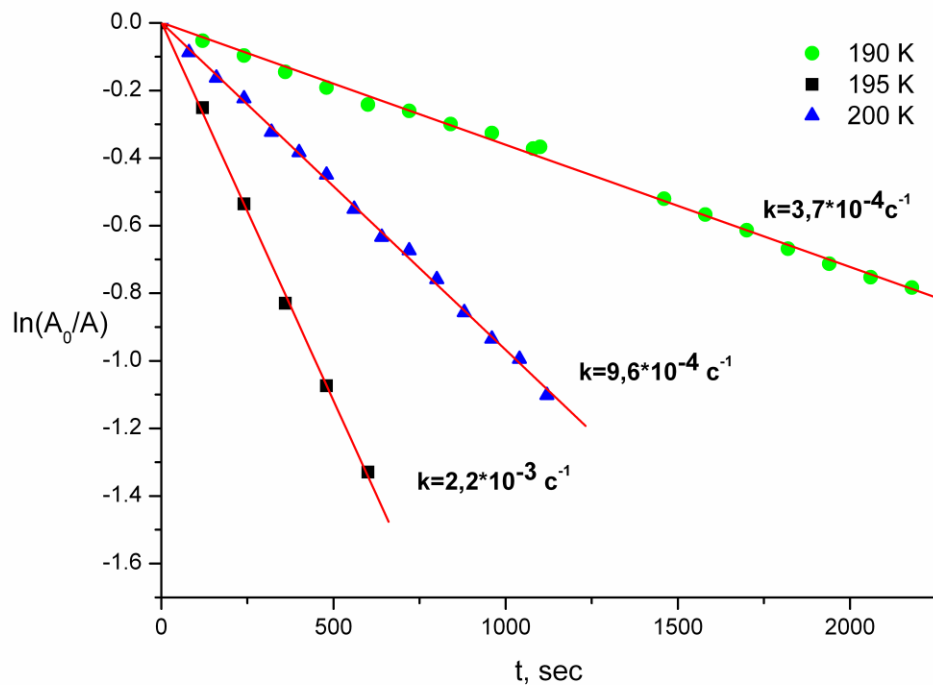
## Фотоизомеризация Ru-NO



Достигаемая заселенность метастабильного состояния 12-18 %.  
Время насыщения около 40 мин (443 нм,  $I = 100 \text{ мВт}$ )

# Фотоизомеризация Ru-NO

## Изотермическая кинетика распада



$$A = A_{\infty} + A_0 e^{-kt}$$



$E_a = 57 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ ,  $\lg k_0 = 12,3 \pm 0,5$ ,  
 $T_d = 195 \text{ K}$

Благодарность:  
к.х.н. Куратьева Н.В., к.х.н. Плюснин П.Е., к.х.н. Филатов Е.Ю., к.х.н. Богомяков А.С.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

