# COMBINAŢII COORDINATIVE Pr(III)-Bi(III)-AMINOPOLICARBOXILAT ÎN CALITATE DE PRECURSORI MOLECULARI PENTRU MATERIALE ANORGANICE

*Nelea POPA, Ion BULIMESTRU*

Cercetările direcţionate spre sinteza compuşilor coordinativi heterometalici ai lantanidelor(III) cu bismut(III) sunt argumentate de posibilitatea utilizării lor în calitate de precursori moleculari pentru obţinerea materialelor oxidice bimetalice. Acestea prezintă interes din punctul de vedere al aplicaţiilor utile în calitate de conductori ionici (Bi-La-O, Bi-Nd-O, Bi-Sm-O), feroelectrici (Bi-Sm-O, Bi-La-O) sau pigmenţi anorganici (Bi-Ho-O) [1]. Materialele oxidice obţinute la descompunerea termică a precursorilor heterometalici, de regulă, sunt mai omogene şi au o suprafaţă specifică mai mare în comparaţie cu aceleaşi sisteme accesate prin metoda ceramică, care implică calcinarea oxizilor sau carbonaţilor metalelor componente [2].

Liganzii aminopolicarboxilat (APC) s-au dovedit a fi candidaţi potriviţi pentru asamblarea complecşilor heterometalici cu rapoarte stoechiometrice ale metalelor componente identice cu cele din oxizii micşti vizaţi. Acest fapt se explică prin capacitatea de coordinare mare şi bazicitatea variată ale acestor agenţi de complexare. Complecşii heterometalici Ln(III)-Bi(III) în baza liganzilor APC au început să fie studiaţi recent şi până la moment au fost obţinute numai câteva combinaţii din această serie (Ln = La, Ce, Pr, Nd) cu ionii nitrilotriacetat ($nta^{3-}$), etilendiamintetraacetat ($edta^{4-}$), 1,2-*trans*-ciclohexandiamintetraacetat ($cdta^{4-}$), dietilentriaminpentaacetat ($dtpa^{5-}$) şi trietilentetraaminhexaacetat ($ttha^{6-}$) [3, p.4].

Pornind de la cele relatate, scopul lucrării a vizat sinteza şi studiul termic al complecşilor heterometalici ai praseodimului(III) cu bismut(III) în baza ionilor aminopolicarboxilat. Drept rezultat al cercetărilor efectuate au fost sintetizate şi caracterizate o serie de combinaţii coordinative ale praseodimului(III) cu bismut(III) pe baza ionului 1,2-ciclohexandiamintetraacetat ($cdta^{4-}$) cu formula generală $Pr\{Bi(cdta)\}_{3-y}X_y \cdot nH_2O$ (X = $CH_2ClCOO^-$, $CHCl_2COO^-$; $CCl_3COO^-$ ;$ClO_4^-$; $Cl^-$; y = 1 sau 2; n = 1, 2). Compoziţia compuşilor a fost determinată în baza analizei elementelor, studiului termogravimetric, spectroscopiei IR şi difracţiei razelor X.

În spectrele IR ale complecşilor cu ionii diclor- şi tricloracetat, benzile de la 1726 $cm^{-1}$ şi 1763 $cm^{-1}$ indică prezenţa moleculelor de acizi nedeprotonaţi. Presupunerile făcute au fost confirmate ulterior de studiul de difracţie a razelor X pe monocristale.

Pentru a stabili posibilitatea de utilizare a complecşilor obţinuţi în calitate de precursori pentru accesarea oxizilor micşti şi a cerceta influenţa naturii liganzilor suplimentari asupra compoziţiei şi morfologiei reziduurilor, a fost efectuată descompunerea termică a patru dintre complecşi. Descompunerea a fost efectuată la viteza de încălzire de 0,5$^oC \cdot min^{-1}$.

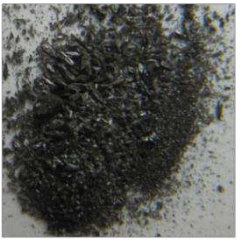
După cum se observă din imagini (Fig.), aspectul exterior al reziduurilor este diferit, în funcţie de natura sursei de clor din precursorul folosit la descompunere. Analiza gravimetrică a demonstrat că masele reziduurilor obţinute sunt în bună concordanţă cu compoziţia precursorilor şi a oxizilor micşti presupuşi. Este de remarcat faptul că, în unele cazuri, se obţin oxocloruri heterometalice, iar în altele – numai oxizi micşti.



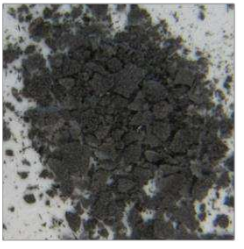
$\{Pr(H_2O)_6Bi(cdta)Cl\}_2Cl_2 \cdot 3H_2O$
43.20% exp.(43.00% calc. pentru $PrBiO_3$)



$[Pr\{Bi(cdta)\}_2(CCl_2COO)] \cdot 2CCl_2COOH \cdot 11H_2O$
38.15 exp.(37.59% calc. pentru $PrBi_2O_{3.5}Cl_2$)



$[Pr\{Bi(cdta)\}_2(CCl_3COO)] \cdot 2CCl_3COOH \cdot 14{,}5H_2O$
36.01% exp.(35.77% calc. pentru $PrBi_2O_3Cl_3$)



$[Pr\{Bi(cdta)\}_2]CCl_3COO \cdot 9H_2O$
40.32% exp. (40.24% calc. pentru $PrBi_2O_{4.5}$)

Fig. Aspectul exterior şi rezultatele analizei termogravimetrice ale reziduurilor obţinute la calcinarea precursorilor până la 800$^o$C la viteza 0,5$^oC \cdot min^{-1}$

Pentru stabilirea exactă a compoziţiei reziduurilor va fi ulterior efectuat studiul de difracţie a razelor X pe pulberi, iar pentru stabilirea dimensiunilor particulelor reziduurile vor fi supuse investigaţiilor SEM.

***Referinţe:***


1. SAMMERS, N., TOMPSETT, G., NAFE, H., ALDINGER, F. In: *J. Eur. Chem. Soc*., 1999, 19, p. 1801.
2. MEHRING, M. *Coord. Chem. Rev.*, 2007, 251, p. 974.
3. STAVILA, V., GULEA, A., POPA, N. et. al. *Inorg. Chem. Comm*, 2004, 7, p. 634.
4. BACHMAN, R., WHITMIRE, K., THURSTON, J., GULEA, A. et. al. *Inorg. Chim. Acta*, 2003, 346, p. 249.