**UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA**

Cu titlu de manuscris

C.Z.U.: 544.142.6:546.87(043)

**POPA NELEA**

# SINTEZA ȘI PROPRIETĂȚILE COMBINAȚIILOR HETEROMETALICE ALE LANTANIDELOR CU BISMUTUL(III)

**141.02. CHIMIE COORDINATIVĂ**

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

**CHIŞINĂU, 2023**

Teza a fost elaborată în laboratorul de cercetări științifice Materiale Avansate în Biofarmaceutică și Tehnică, Departamentul Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

**Conducător științific:**
**GULEA Aurelian** academician, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar, Om Emerit al RM

**Referenți oficiali:**
**PUI Aurel** doctor în științe chimice, profesor universitar, Universitatea ”Alexandru Ioan Cuza” din Iași, România
**DRAGANCEA Diana** doctor în științe chimice, conferențiar universitar, Institutul de Chimie organică și Supramoleculară C.D. Nenițescu, București, România

**Componența consiliului științific specializat:**

1. **LOZAN Vasile** – **președinte**, doctor habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător;
2. **SÎRBU Angela** – **secretar științific**, doctor în științe chimice, conferențiar universitar;
3. **BULHAC Ion** – doctor habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător;
4. **MELNIC Silvia** – doctor în științe chimice, conferențiar universitar;
5. **ȚAPCOV Victor** – doctor în științe chimice, conferențiar universitar;
6. **BOUROȘ Pavlina** – doctor în științe chimice, conferențiar cercetător.

Susținerea va avea loc la 20 decembrie 2023, ora $14^{00}$ (sala 317), în ședința Consiliului științific specializat D 141.02-23-50 din cadrul Universității de Stat din Moldova, str. A. Mateevici 60, Chișinău, MD-2009, Republica Moldova.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Universității de Stat din Moldova, str. A. Mateevici 60, Chișinău, MD-2009, Republica Moldova și pe pagina web a ANACEC (http://www.cnaa.md).

Rezumatul a fost expediat la “16” noiembrie 2023.

Secretar științific al Consiliului științific specializat,
SÎRBU Angela, dr. în științe chimice, conf. univ.

Conducător științific,
GULEA Aurelian, acad., dr. hab. în științe chimice, prof. univ.

Autor:
POPA Nelea

(©Popa Nelea, 2023)

**CUPRINS**

**REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII** ..... 4
**CONȚINUTUL TEZEI** ..... 8
**1. MATERIALE ANORGANICE ȘI PRECURSORI PE BAZĂ DE Ln(III) ȘI Bi(III)/Sb(III)** ..... 8
**2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CARACTERIZARE** ..... 8
**3. STUDIUL STRUCTURAL ȘI SPECTRE IR ALE COMBINAȚIILOR COORDINATIVE HETEROMETALICE** ..... 8
3.1. Complecși Ln(III)-Bi(III)-APC cu/fără ioni $NO_3^-$ ..... 9
3.2. Complecși Ln(III)-Bi(III)-APC-phen cu ioni $NO_3^-$, $NCS^-$ și $CH_3COO^-$ ..... 12
3.3. Complecși Pr(III)-Bi(III)-APC cu diferiți anioni ..... 13
**4. UNELE PROPRIETĂȚI ALE COMPLECȘILOR HETEROMETALICI ȘI ALE REZIDUURILOR OBȚINUTE LA TERMOLIZA LOR** ..... 16
4.1. Comportamentul termic al complecșilor ..... 17
4.2. Influența diferitor factori asupra compoziției și morfologiei reziduurilor la descompunerea termică a precursorilor ..... 20
4.3. Proprietăți luminescente ..... 22
4.4. Catalizatori în procesul de radioliză a apei ..... 24
**CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI**……..... 25
**BIBLIOGRAFIE** ..... 28
**LISTA PUBLICAȚIILOR AUTORULUI LA TEMA TEZEI**……... 29
**ADNOTARE**……..... 32
**АННОТАЦИЯ**……..... 33
**ANNOTATION**……..... 34

## REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

**Actualitatea și importanța temei abordate.** Domeniile de utilizare ale metalelor din blocul *4f*, numite lantanide, precum și ale compușilor acestora, în special speciile heterometalice, sunt foarte variate, acoperind practic toate sferele vitale din viața omului [1, 2].

Datorită proprietăților spectroscopice, magnetice și nucleare valoroase pe care le posedă compușii lantanidelor, deseori combinate în cadrul acelorași specii, generând materiale polifuncționale, aceștia pot fi utilizați în medicină, atât în calitate de *agenți de contrast în diagnostică* [3], cât și în calitate de *preparate terapeutice* eficiente [4] sau pe rol de preparate *teranostice,* care constituie o îmbinare a acestor două proprietăți [5]. O condiție importantă pentru a putea utiliza în medicină ionii Ln(III), cu scopul controlului biodistribuției selective a acestora *in vivo,* este prezența agenților de chelatare potriviți, ionii aminopolicarboxilat (APC) dovedindu-se candidați optimali pentru acest scop [6].

Nu mai puțin importanți din punct de vedere biologic sunt și compușii Bi(III), fiind folosiți practic în toate domeniile medicinei. Generalizarea acestor aplicații a început în 1999 cu articolele de sinteză ale lui Neil Burford [7] și Peter Sadler [8] și continuă până în prezent în publicații foarte prestigioase, indicând la valoarea aplicativă incontestabilă a compușilor Bi(III). Cel mai bine sunt cunoscute proprietățile antimicrobiene, printre care se evidențiază aplicațiile gastro-intestinale ale compușilor Bi(III), legate de iradicarea *Helicobacter Pylori* și, foarte actual, face de menționat proprietățile de inhibitori ai virusului SARS Cov-2 și de remediere a consecințelor acestuia. La fel de valoros este și potențialul anticancer al compușilor bismutului(III). Valoarea aplicativă a complecșilor de bismut(III), atât homo- cât și heterometalici în chimioterapie constă, de asemenea, în capacitatea lor de a reduce efectele secundare ale medicamentelor anticancerigene, cum ar fi *cis*-platina, fără a afecta activitatea anticanceroasă a preparatelor [9].

În afara aplicațiilor biomedicale, compușii Bi(III) și-au găsit diverse utilizări datorită proprietăților de stocare a energiei, de senzori fluorescenți, adsorbtive și de separare, catalitice și electronice. Foarte frecvent, combinațiile coordinative heterometalice ale Bi(III), inclusiv cele cu Ln(III), manifestă proprietăți fizice superioare, comparativ cu analogii homometalici. Combinarea într-un singur complex a ionilor Ln(III) și a unor ioni diamagnetici, din care face parte și Bi(III), poate duce și la obținerea complecșilor cu proprietăți magnetice remarcabile [10].

Un loc deosebit în clasa compușilor coordinativi ai Bi(III) îi revine complecșilor în baza liganzilor APC datorită stabilității foarte înalte ale acestora în soluții apoase, care face posibilă utilizarea lor în diverse domenii de aplicare. Astfel, speciile complexe în baza ionilor Bi(III) și liganzilor 1,4,7,10-tetraazaciclododecan-1,4,7,10-tetraacetat ($dota^{4-}$), dietilentriaminpentaacetat

($dtpa^{5-}$) s-au dovedit a fi agenți de contrast eficienți în tomografia computerizată. Mai mult, complecșii Bi(III) cu liganzii APC amplifică eficiența tratamentului împotriva *Helicobacter Pylori*.

Încă mai vaste domenii de utilizare cuprind materialele și compozitele, în special oxizii și oxohalogenurile, în baza lantanidelor și bismutului, datorită proprietăților performante ale acestora, deseori amplificate în speciile heterometalice. Printre aplicațiile cele mai valoroase ale materialelor în baza lantanidelor se numără cele de senzori de gaze, conductori ionici, fotocatalizatori, catodoluminescență, scintilatori pentru detectarea diferitor radiații, iar în baza bismutului face de menționat pe cele de fotocatalizatori, ecologice, optoelectronice/senzori, fotodetectori ș.a.

Materialele și compozitele în bază de lantanide și bismut, în special oxohalogenurile și oxizii, inclusiv reprezentanții heterometalici Ln(III)-Bi(III), sunt candidați ideali și pentru diverse aplicații biomedicale valoroase, printre care se regăsesc terapiile fototermală și fotodinamică și, combinarea acestor două, *teranostica*.

Metoda tradițională de obținere a oxizilor și oxohalogenurilor metalice este sinteza în fază solidă, care are la bază calcinarea oxizilor, carbonaților sau halogenurilor metalelor componente la temperaturi de peste 850 $^{o}$C și care necesită mojarări repetate și timp îndelungat de calcinare care, din cauza vitezei de reacție lente a componenților în fază solidă, poate varia de la zeci de ore până la săptămâni. Ca rezultat, materialele preconizate pot fi impurificate cu diferiți produși secundari nedoriți, care diminuează proprietățile materialelor.

O cale alternativă, folosită cu succes pentru sinteza materialelor anorganice, este metoda precursorilor moleculari de unică sursă (SSMP), care implică simpla calcinare a compușilor coordinativi cu rapoarte ale metalelor componente identice cu cele din oxizii preconizați. Cercetările au demonstrat că metoda SSMP este una dintre cele mai convenabile la obținerea oxizilor heterometalici.

Cercetările anterioare, efectuate în domeniul obținerii oxizilor micști Ln(III)-Bi(III) cu folosirea metodei precursorilor moleculari, sunt foarte puține. Numărul redus de publicații în acest domeniu ar putea fi explicat prin dificultatea obținerii complecșilor heteronucleari cu ioni ai metalelor așa de diferite din punct de vedere chimic cum sunt Ln(III) și Bi(III), ultimul având și tendință foarte pronunțată de a hidroliza.

Astfel, studiul comparativ al patru metode de obținere a oxizilor heterometalici Ln(III)-Bi(III), efectuat de grupul de cercetători condus de către profesorul Michael Devillers, a demonstrat că numai folosind metoda precursorilor moleculari de unică sursă se obțin materiale

oxidice preconizate pure, iar în celelalte cazuri produșii scontați sunt impurificați cu oxizi homometalici sau heterometalici nedoriți.

În teza de doctor prezentată, pe lângă La(III), care face parte din elementele *5d,* pentru sinteza complecșilor au fost folosite și săruri ale 11 lantanide(III) dintre cele 14, care sunt elemente *4f*. Razele ionilor Ln(III) sunt cuprinse în domeniul 1.160 - 0.985 Å pentru numărul de coordinare (NC) 8 și 1.216-1.042 Å pentru NC 9, cel mai des întâlnite numere de coordinare pentru ionii Ln(III) cu liganzi care conțin oxigen și azot în calitate de atomi donori. Ionul Bi(III) are raza egală cu 1.17 Å pentru NC 8, valoare foarte apropiată de cele ale ionilor Ln(III) cu NC 8 și 9, în special pentru cele de la începutul seriei. Acest lucru face posibilă asamblarea complecșilor heterometalici, cu diferit raport molar al metalelor componente, folosind liganzi polidentați, la care se referă și ionii aminopolicarboxilat (APC).

Strategia de sinteză a combinațiilor coordinative heterometalice Ln(III)-Bi(III)-APC s-a axat pe metoda pas-cu-pas, esența căreea constă în includerea consecutivă a ionilor metalelor componente în compoziția complecșilor. Ținând cont de valorile constantelor de stabilitate ale speciilor M(III)-APC, care sunt cu mult mai mari la Bi(III) (log K = 27 - 31) în comparație cu analogi cu Ln(III) (log K = 15 - 21), primii au fost coordinați la liganzii APC ionii Bi(III).

În afara liganzilor APC, pe rol de agent de complexare, în lucrare a fost folosită și 1,10-fenantrolina (*phen*) care a servit ca material suplimentar de combustie, ce poate să afecteze compoziția sau morfologia reziduurilor obţinute la calcinarea precursorilor. În afară de aceasta, compușii aromatici cu inele condensate de tipul *phen* pot fi utilizați pe rol de ”antenă” pentru amplificarea proprietăților fotoluminescente ale complecşilor cu ioni Ln(III). Mai mult ca atât, compușii coordinativi cu *phen* și cu derivații acesteea s-au dovedit a fi candidați cu activitate anticancer promițătoare.

În lumina celor expuse mai sus, **scopul lucrării** este sinteza și studiul unor proprietăți ale complecșilor cu formula generală Ln(III)-Bi(III)-APC-(phen)-(X) și utilizarea acestora în calitate de precursori moleculari pentru obținerea oxizilor și oxohalogenurilor heterometalice în rezultatul descompunerii termice (APC - aminopolicarboxilat, *phen* - 1,10-fenantrolina, X = $NO_3^-$; $NCS^-$; $Br^-$; $Cl^-$; $CH_3COO^-$; $CHCl_2COO^-$; $CCl_3COO^-$).

Pentru atingerea scopului au fost trasate următoarele **obiective**:

- stabilirea condițiilor optime de sinteză și obținerea complecșilor heterometalici cu raport al metalelor identic cu cel din oxizii micști sau oxohalogenurile preconizate;
- analiza influenței naturii lantanidelor, liganzilor APC/*phen* și a anionilor din sărurile inițiale de Ln(III) asupra spectrelor IR, compoziției și structurii combinațiilor coordinative;

- studiul comportamentului termic al compuşilor heterometalici sintetizaţi, utilizând analiza termogravimetrică şi metoda de difracţie a razelor X pe pulbere în funcţie de temperatură;
- determinarea condițiilor optime de calcinare a precursorilor moleculari, urmată de obținerea și identificarea oxizilor și oxohalogenurilor heterometalice rezultate;
- cercetarea influenței naturii anionilor (X) și a liganzilor APC, a prezenței liganzilor suplimentari (*phen*), precum și a vitezei de încălzire asupra compoziției și morfologiei reziduurilor anorganice;
- studiul proprietăților luminescente ale complecșilor și ale oxizilor heterometalici, precum și a proprietății de catalizator a oxizilor micști la descompunerea radiolitică a apei.

**Ipoteza de cercetare** constă în sinteza de noi combinații coordinative heterometalice de tip Ln(III)-Bi(III)-APC-X cu diferit raport al ionilor de metale care pot servi pe rol de precursori de unică sursă pentru accesarea prin calcinare a oxizilor și oxoclorurilor mixte. Atât complecșii cât și materialele anorganice prezintă interes în calitate de materiale fotoluminescente și catalitice.

**Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese.**

Complecșii heterometalici cu diferit raport al ionilor de metale au fost obținuți folosind metoda de introducere consecutivă a ionilor de metale, ținând cont atât de particularitățile acestora cât și de natura liganzilor aminopolicarboxilat. Pentru determinarea compoziției complecșilor au fost folosite mai multe metode complementare care au inclus analiza elementală (C, H, N), spectroscopia FTIR, analiza termogravimetrică și difracția razelor X pe monocristal, ultima făcând posibilă și determinarea structurilor cristaline pentru complecșii pentru care s-a reușit obținerea de monocristale. Difracția razelor X în dependență de temperatură a fost aplicată pentru monitorizarea dinamică a transformărilor de fază în materialul supus tratamentului termic. Descompunerea termooxidativă a precursorilor a fost efectuată în diferite atmosfere gazoase și la diferite viteze de încălzire cu scopul stabilirii condițiilor optime pentru obținerea oxizilor sau oxoclorurilor mixte în formă pură și de dimensiuni cât mai mici ale granulelor, lucru determinat cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM). Compoziția reziduurilor a fost confirmată utilizând difracția razelor X pe pulbere. Pentru elucidarea proprietăților optice atât a complecșilor heterometalici, cât și a reziduurilor obținute la termoliză, au fost înregistrate spectrele de fotoluminescență în domeniile UV-Vis și IR apropiat. Cantitățile produșilor de descompunere radiolitică a apei, catalizată de oxidul mixt $LaBiO_3$, au fost determinate prin metoda spectrometriei de masă.

## CONȚINUTUL TEZEI

Teza este expusă pe 130 pagini text dactilografiat, inclusiv 30 tabele, 85 figuri, o anexă şi constă din introducere, patru capitole ce reflectă studiul bibliografic (capitolul I) și rezultatele cercetărilor cu tratarea lor ştiinţifică, metodele de sinteză şi analiză chimică, analiza rezultatelor obţinute şi concluzii (capitolele II-IV), bibliografie cu 250 surse ştiinţifice citate, adnotările tezei în limbile română, rusă şi engleză şi lista abrevierilor utilizate în teză. Volumul total al tezei este de 162 pagini.

## 1. MATERIALE ANORGANICE ȘI PRECURSORI PE BAZĂ DE Ln(III) ȘI Bi(III)/Sb(III)

În **Capitolul 1** este prezentată literatura de specialitate studiată care include informații despre oxizi și oxohalogenuri ale Ln(III) și Bi(III), proprietățile lor utile, dar și studiul combinațiilor coordinative heterometalice în baza acizilor aminopolicarboxilici (APC), precum și analiza complecșilor heterometalici în calitate de precursori pentru obținerea materialelor oxidice.

## 2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ŞI CARACTERIZARE

În **Capitolul 2** sunt prezentate metodele de sinteză a 62 de compuși coordinativi noi ai La(III) și 11 lantanide(III) cu Bi(III) și patru aminopolicarboxilați (APC) ($edta^{4-}$, $cdta^{4-}$, $dtpa^{5-}$, $ttha^{6-}$) și diferiți anioni anorganici sau organici ($NO_3^-$, $ClO_4^-$, $NCS^-$, $Br^-$, $Cl^-$, $CH_3COO^-$, $CH_2ClCOO^-$, $CCl_3COO^-$). Determinarea compoziției și structurii complecșilor sintetizați a fost efectuată cu ajutorul diferitor metode de cercetare, precum analiza elementală, spectroscopia FTIR, termogravimetria și difracția razelor X pe monocristal. Studiul comportamentului termic al precursorilor a fost monitorizat folosind analiza termogravimetrică în diferite atmosfere gazoase și difracția razelor X pe pulbere în funcție de temperatură, iar identificarea și caracterizarea reziduurilor anorganice, rezultate la termoliza precursorilor heterometalici, a fost realizată cu difracția razelor X pe pulbere, microscopia electronică de baleiaj, spectroscopia de fotoluminescență.

## 3. STUDIUL STRUCTURAL ŞI SPECTRE IR ALE COMBINAȚIILOR COORDINATIVE HETEROMETALICE

Obţinerea compuşilor coordinativi heterometalici este destul de dificilă din cauza cerinţelor electronice şi de coordinare, de cele mai multe ori divergente, pe care le impun cele două sau mai multe specii metalice prezente în complexul preconizat. Acizii APC s-au dovedit a fi agenţi de complexare potriviți în sinteza combinaţiilor heterometalice. La interacţiunea acestor

acizi cu oxizii, hidroxizii sau acetații metalelor se obţin, în dependenţă de natura acidului şi condiţiile de reacţie, complecşi metalici cu proprietăți acide sau neutre. Aceștia, la rândul lor, pot genera combinaţii bimetalice la interacţiunea cu hidroxizii, carbonaţii sau sărurile diferitor metale.

### 3.1. Complecşi Ln(III)-Bi(III)-APC cu/fără ioni $NO_3^-$

Pentru obținerea acestor complecși, în calitate de reagenți inițiali au fost folosiți soluțiile apoase ale Bi($NH_4$edta), Bi($NH_4$cdta) sau Bi(($NH_4$)$_2$dtpa), obținute *în situ* la interacțiunea $BiH_yAPC$ (y = 4 sau 5) cu $NH_4HCO_3$. La soluțiile apoase au fost adăugați azotații de lantan(III) sau de lantanide(III) în raport molar Ln:Bi = 1:1.

Rezultatele analizei elementale au demonstrat că, în cazul speciilor cu liganzi $edta^{4-}$ și $dtpa^{5-}$ se obțin complecși cu formula generală $LnBi(edta)(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (n = 7 sau 7,22) și $LnBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ cu raport al metalelor Ln:Bi = 1:1 pentru toți ionii Ln(III) folosiți.

În cazul complecșilor cu ligandul $cdta^{4-}$, pentru Ln = $La^{3+}$, $Ce^{3+}$, $Pr^{3+}$, $Nd^{3+}$, $Sm^{3+}$, $Eu^{3+}$, $Gd^{3+}$ și $Tb^{3+}$, se obțin complecși cu formula generală $LnBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$, cu raport al metalelor Ln:Bi = 1:1, similar cu cel din complecșii cu analogul $edta^{4-}$. Surprinzător, pentru Ln = $Dy^{3+}$, $Ho^{3+}$, $Er^{3+}$ și $Yb^{3+}$, se obțin complecși cu raport al metalelor Ln:Bi = 1:3 având formula generală $Ln\{Bi(cdta)\}_3 \cdot 25H_2O$, chiar dacă, inițial, stoechiometria sărurilor de metale folosite în sinteză a fost de 1:1.

După cum a indicat și studiul IR (Tab. 3.1), complecșii cu Ce(III), Pr(III), Nd(III) și Gd(III), pentru care au fost determinate structurile cristaline, sunt izostructurali, fapt confirmat de către parametrii similari ai celulelor elementare ale acestora (Tab. 3.2).

**Tabelul 3.1. Maximurile ($cm^{-1}$) oscilațiilor caracteristice din spectrele IR ale unor complecși din cele două serii $LnBi(edta)(NO_3)_2 \cdot nH_2O$**

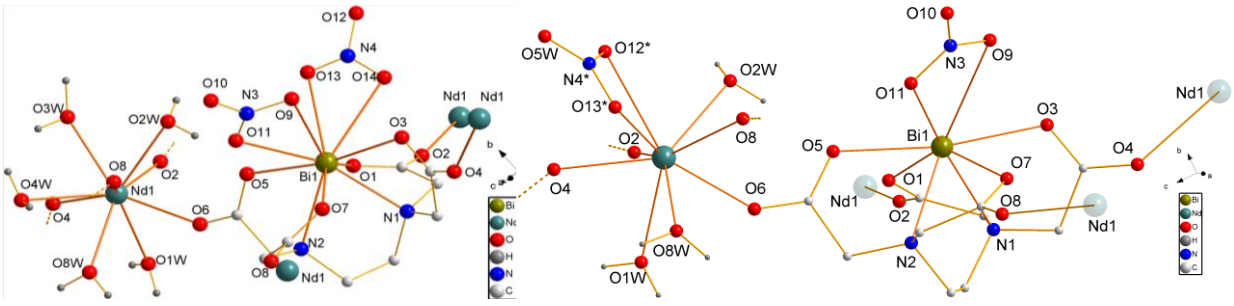
| Complexul | $\nu_{as}COO$ | $\nu_sCOO$ | $\Delta\nu_{as}$-$\nu_s$ | $\nu$N-O $NO_3$ | $\nu$C-N APC | $\nu$C-C $CH_2COO$ $CH_2$-$CH_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $LaBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(1)** | 1574 | 1395<br>1374<br>1364 | 179<br>200<br>210 | 1323 | 1107<br>1095<br>1080 | 928<br>854 |
| $CeBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(2)** | 1575 | 1394<br>1377<br>1365 | 179<br>200<br>210 | 1323 | 1107<br>1095<br>1080 | 928<br>854 |
| $PrBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(3)** | 1574 | 1394<br>1377<br>1365 | 180<br>197<br>209 | 1313 | 1107<br>1095<br>1080 | 928<br>854 |
| $NdBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$**(4)** | 1581 | 1393<br>1379<br>1366 | 188<br>202<br>215 | 1324 | 1106<br>1095<br>1080 | 929<br>855 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $SmBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$**(5)** | 1575 | 1392<br>1379<br>1366 | 183<br>196<br>209 | 1312 | 1107<br>1095<br>1081 | 929<br>855 |
| $EuBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(6)** | 1578 | 1393<br>1380<br>1367 | 185<br>198<br>211 | 1315 | 1107<br>1095<br>1081 | 929<br>855 |
| $GdBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$**(7)** | 1579 | 1394<br>1367 | 185<br>212 | 1315 | 1107<br>1096<br>1081 | 930<br>855 |
| $TbBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(8)** | 1579 | 1395<br>1367 | 184<br>212 | 1316 | 1107<br>1095<br>1081 | 930<br>855 |
| $DyBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ **(9)** | 1576 | 1381<br>1366 | 195<br>210 | 1311 | 1086 | 921<br>855 |
| $HoBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ **(10)** | 1568 | 1386 | 182 | 1307 | 1085 | 924<br>853 |
| $ErBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ **(11)** | 1567 | 1383 | 184 | 1305 | 1085 | 922<br>853 |
| $YbBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ **(12)** | 1576 | 1380 | 196 | 1309 | 1087 | 921<br>857 |

**Tabelul 3.2. Parametrii de bază ai celulelor elementare ale structurilor compleșilor din seria $LnBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$**

| Complexul | Ce(III) **(2)** | Pr(III) **(3)** | Nd(III) **(4)** | Gd(III) **(7)** |
|---|---|---|---|---|
| Grupul spațial | P $2_1/c$ | P $2_1/c$ | P $2_1/c$ | P $2_1/c$ |
| Singonia | monoclinic | monoclinic | monoclinic | monoclinic |
| a, Å | 12.7099(8) | 12.6671(7) | 12.6590(3) | 12.5691(4) |
| b, Å | 8.2568(6) | 8.2344(4) | 8.2470(2) | 8.1632(3) |
| c, Å | 23.8224(2) | 23.7195(1) | 23.7940(5) | 23.4878(7) |
| β, ° | 104.9910(1) | 105.05(0) | 105.8230(8) | 105.29(0) |
| V, $Å^3$ | 2414.9(3) | 2389.23(3) | 2389.94(1) | 2324.70(2) |

Rezultatele difracției razelor X pe monocristalul complexului **4** au demonstrat, că unul dintre ionii nitrat este delocalizat în două poziții cu raportul factorului de ocupare 0,74:0,26. Componentul majoritar în structură poate fi formulat ca $[(H_2O)_5Nd(edta)Bi(NO_3)_2] \cdot 3H_2O$ (Fig. 3.1a), iar cel minoritar ca $[(NO_3)(H_2O)_3Nd(edta)Bi(NO_3)] \cdot 2H_2O$ (Fig. 3.1b).




**(a)** **(b)**

**Fig. 3.1. Cele două entități ale structurii cristaline a $NdBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (4)**

Datele IR (Tab. 3.3) ale complecșilor cu liganzi $cdta^{4-}$, cu sau fără ioni nitrat, indică la prezența a două serii: La(III)-Tb(III) și Dy(III)-Yb(III), în care distribuția lantanidelor este similară cu cea din cele două serii ale complecșilor precedenți cu liganzi $edta^{4-}$, presupunere confirmată ulterior de difracția razelor X pe monocristal.

**Tabelul 3.3. Maximurile ($cm^{-1}$) oscilațiilor caracteristice din spectrele IR ale unor complecși din cele două serii Ln(III)-Bi(III)-cdta, cu sau fără ioni nitrat**

| Complexul | $\nu_{as}COO$ | $\nu_{s}COO$ | $\Delta\nu_{as}$-$\nu_{s}$ | $\nu$N-O $NO_3$ | $\nu$C-N APC | $\nu$C-C $CH_2COO$ (ciclohexan) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $LaBi(cdta)(NO_3)_2\cdot 6.5H_2O$ **(13)** | 1591 | 1380 | 211 | 1315 | 1097<br>1084 | 927<br>(880) |
| $CeBi(cdta)(NO_3)_2\cdot 6.5H_2O$ **(14)** | 1590 | 1379 | 211 | 1315 | 1098<br>1087 | 929<br>(880) |
| $PrBi(cdta)(NO_3)_2\cdot 6.5H_2O$ **(15)** | 1590 | 1376 | 215 | 1316 | 1097<br>1086 | 926<br>(880) |
| $NdBi(cdta)(NO_3)_2\cdot 6.5H_2O$ **(16)** | 1591 | 1376 | 215 | 1316 | 1097<br>1086 | 926<br>(880) |
| $SmBi(cdta)(NO_3)_2\cdot 6.5H_2O$ **(17)** | 1587 | 1359 | 228 | 1315 | 1096<br>1086 | 925<br>(880) |
| $EuBi(cdta)(NO_3)_2\cdot 6.5H_2O$ **(18)** | 1593 | 1376 | 217 | 1317 | 1097<br>1086 | 926<br>(880) |
| $GdBi(cdta)(NO_3)_2\cdot 6.5H_2O$ **(19)** | 1588 | 1372 | 216 | 1319 | 1087 | 927<br>(878) |
| $TbBi(cdta)(NO_3)_2\cdot 6.5H_2O$ **(20)** | 1591 | 1377 | 214 | 1320 | 1081 | 928<br>(878) |
| $Dy\{Bi(cdta)\}_3\cdot 25H_2O$ **(21)** | 1571 | 1383<br>1352 | 188<br>219 | - | 1101<br>1083 | 922<br>(881) |
| $Ho\{Bi(cdta)\}_3\cdot 25H_2O$ **(22)** | 1570 | 1383<br>1362 | 187<br>208 | - | 1101<br>1083 | 923<br>(880) |
| $Er\{Bi(cdta)\}_3\cdot 25H_2O$ **(23)** | 1575 | 1383<br>1350 | 192<br>225 | - | 1100<br>1083 | 922<br>(881) |
| $Yb\{Bi(cdta)\}_3\cdot 25H_2O$ **(24)** | 1575 | 1383<br>1351 | 192<br>224 | - | 1100<br>1084 | 922<br>(880) |

Cu toate că, inițial, raportul reagenților cu Ln(III) și Bi(III) a fost 1:1 pentru toate lantanidele, surprinzător, în cazul combinațiilor coordinative de la Dy(III) la Yb(III), raportul Ln(III):Bi(III) s-a dovedit a fi în final 1:3. La fel, din componența complecșilor lipsesc ionii nitrat, fapt confirmat și de dispariția benzii puternice de la 1315-1317 $cm^{-1}$ din spectrele IR, atribuită oscilațiilor $\nu$N-O din ionii $NO_3^-$.

Structurile complecșilor cu ioni de la Ce(III) până la Eu(III), care fac parte din prima serie cu liganzi $cdta^{4-}$, au parametrii structurali similari.

Structurile constau din straturi bidimensionale, formate din dimeri centrosimetrici $\{Bi(cdta)(NO_3)\}_2^{4-}$,

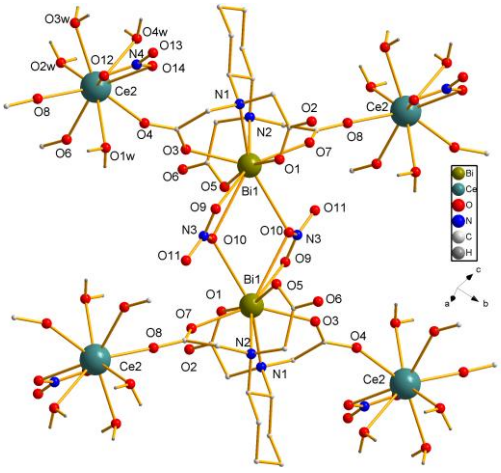



**Fig. 3.2. Un fragment al structurii cristaline a $CeBi(cdta)(NO_3)_2\cdot 6.5H_2O$ (14)**

asamblați prin intermediul ionilor nitrat-punte, coordinați tridentat la doi ioni de Bi(III) prin intermediul atomilor $O_9$ și $O_{10}$. Fiecare dimer este conectat cu ajutorul atomilor $O_4$ și $O_8$ la patru grupări ”cationice” complexe $\{Ce(H_2O)_3(NO_3)\}^{2+}$, generate prin simetrie (Fig. 3.2). Formula coordinativă a complecșilor din această serie poate fi prezentată ca $\{[Ln(NO_3)(H_2O)_4Bi(cdta)(NO_3)]\cdot 2.5H_2O\}_n$.

### 3.2. Complecși Ln(III)-Bi(III)-APC-phen cu ioni $NO_3^-$, $NCS^-$ și $CH_3COO^-$

1,10-fenantrolina (*phen*) a fost folosită pe rol de ligand suplimentar, pe lângă APC, cu scopul stabilirii impactului acesteea asupra structurilor cristaline precum și pentru majorarea cantității materialului de combustie, care la rândul său, poate afecta compoziția sau morfologia reziduurilor anorganice obținute în rezultatul procesului de calcinare.

Datele IR foarte asemănătoare (Tab. 3.4) ale complecșilor, având în compoziție liganzi *phen*/edta$^{4-}$ și Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) cu ioni nitrat, face posibilă afirmația despre izomorfismul acestora.

**Tabelul 3.4. Maximurile ($cm^{-1}$) oscilațiilor caracteristice din spectrele IR ale complecșilor din seriile Ln(III)-phen-Bi(III)-APC-X**

| Complexul | νC≡N NCS | $\nu_{as}$COO | $\nu_s$COO | $\Delta\nu_{as}$-$\nu_s$ | νN-O $NO_3$ | γC-H phen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ce(phen)_2Bi(edta)(NO_3)_2\cdot 5.75H_2O$ **(44)** | - | 1560 | 1393<br>1363 | 167<br>197 | 1315 | 853<br>717 |
| $Nd(phen)_2Bi(edta)(NO_3)_2\cdot 5.75H_2O$ **(45)** | - | 1561 | 1393<br>1363 | 163<br>195 | 1315 | 853<br>717 |
| $Sm(phen)_2Bi(edta)(NO_3)_2\cdot 5.75H_2O$ **(46)** | - | 1562 | 1393<br>1363 | 162<br>193 | 1317 | 855<br>718 |
| $Eu(phen)_2Bi(edta)(NO_3)_2\cdot 5.75H_2O$ **(47)** | - | 1556 | 1397<br>1368 | 165<br>194 | 1314 | 855<br>718 |
| $Pr(phen)_2Bi(edta)(NO_3)_2\cdot 5.75H_2O$ **(48)** | - | 1558 | 1393<br>1363 | 165<br>195 | 1315 | 852<br>717 |
| $Pr(phen)_2Bi(edta)(NCS)\times$<br>$\times(CH_3COO)\cdot 5H_2O$ **(49)** | 2051 | 1557 | 1400<br>1342 | 157<br>215 | - | 851<br>718 |
| $Pr(phen)_2Bi(cdta)(NO_3)_2\cdot 5H_2O$ **(50)** | - | 1567 | 1371 | 196 | 1325<br>1290 | 847<br>726<br>718 |
| $Nd(phen)_2Bi(cdta)(NO_3)_2\cdot 5H_2O$ **(51)** | - | 1566 | 1371 | 195 | 1328<br>1290 | 846<br>726<br>718 |
| $Pr(phen)_2Bi(cdta)(NCS)_2\cdot 9.5H_2O$ **(52)** | 2058<br>2045 | 1555 | 1400<br>1342 | 155<br>213 | - | 851<br>718 |

Asemănarea spectrelor IR ale complecșilor Pr(III)-Bi(III) cu liganzi *phen*/edta$^{4-}$, dar diferiți anioni ($NO_3^-$ și $NCS^-$/$CH_3COO^-$) (**48** și **49**), indică la analogii structurale ale acestora, fapt confirmat ulterior de difracția razelor X pe monocristal.

În complexul $Pr(phen)_2Bi(cdta)(NCS)_2 \cdot 10H_2O$ (**52**), semnalul caracteristic oscilațiilor νC≡N este scindat în două, indicând la inechivalența ionilor $NCS^-$. Această presupunere a fost confirmată ulterior de studiul structural, care a relevat prezența atât a ionilor $NCS^-$ coordinați la ionii Pr(III), cât și necoordinați.

După cum poate fi observat din tabelul 3.4, datele spectrale IR sunt practic identice pentru omologii $Ln(phen)_2Bi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$, cu liganzi $cdta^{4-}$, în care pe rol de Ln(III) au servit ionii Pr(III) și Nd(III). Acest lucru permite înaintarea ipotezei despre caracterul izomorf al acestor doi complecși.

Chiar dacă conțin anioni diferiți, structurile complecșilor cu ioni $edta^{4-}$, $Pr(phen)_2Bi(edta)(NO_3)_2 \cdot 5.75H_2O$ (**48**) (Fig. 3.3) și $Pr(phen)_2Bi(edta)(NCS)(CH_3COO) \cdot 5H_2O$ (**49**) (Fig. 3.4), sunt foarte asemănătoare și reprezintă lanțuri 1D infinite, asamblate prin intermediul atomilor de oxigen din grupările carboxilat-punte ale entităților $\{Bi(edta)\}^-$.

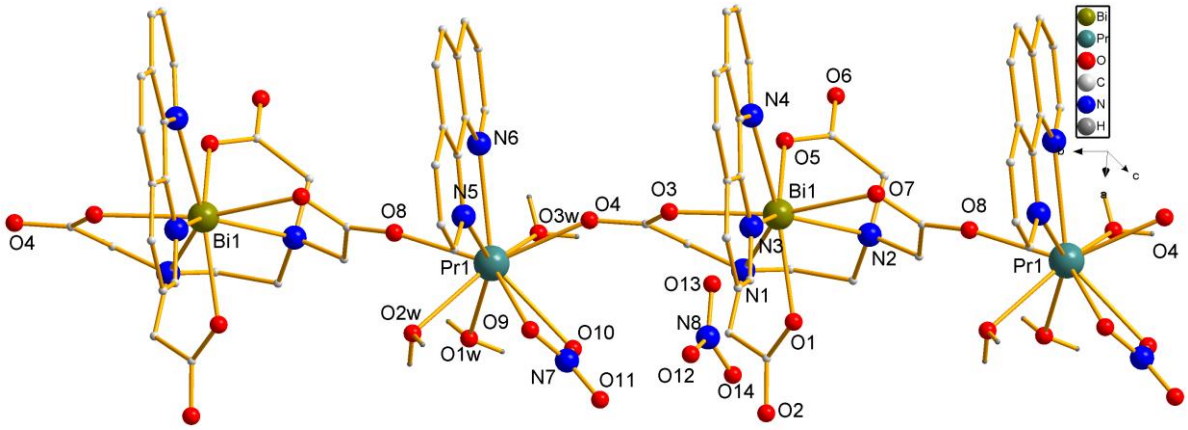



**Fig. 3.3. Un fragment al structurii cristaline a $Pr(phen)_2Bi(edta)(NO_3)_2 \cdot 5.75H_2O$ (48)**

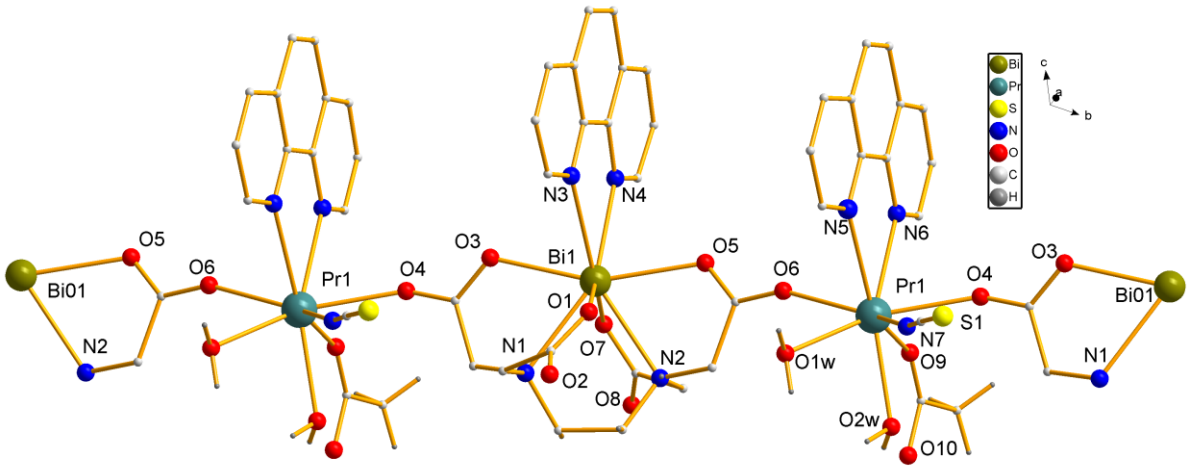



**Fig. 3.4. Un fragment al structurii cristaline a $Pr(phen)_2Bi(edta)(NCS)(CH_3COO) \cdot 5H_2O$ (49)**

### 3.3. Complecși Pr(III)-Bi(III)-APC cu diferiți anioni

În cazul complecșilor cu ioni Pr(III) a fost efectuată sinteza unei serii de combinații coordinative heterometalice folosind în calitate de liganzi aminopolicarboxilații $edta^{4-}$ și $cdta^{4-}$,

iar în calitate de compensatori de sarcină ioni $Br^-$ sau un șir de anioni care conțin clor sub diferite forme ($Cl^-$, $ClO_4^-$, $CHCl_2COO^-$, $CCl_3COO^-$). Obiectivul a fost de a efectua o analiză comparativă a spectrelor IR și a structurilor complecșilor și folosirea acestora pe rol de precursori moleculari pentru obținerea oxohalogenurilor heterometalice Ln-Bi-O-X (X = Cl sau Br).

În complecșii $PrBi(edta)(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (**53**) și $Pr\{Bi(cdta)\}_2ClO_4 \cdot 9H_2O$ (**54**), ionii perclorat au fost identificați prin prezența benzilor intense cu valori 1096 și 1078 $cm^{-1}$ corespunzător, condiționate de oscilațiile de valență νCl-O. Diferențele în aceste valori indică la natura diferită a ionilor perclorat, lucru confirmat ulterior de studiul structural (Fig. 3.5 și 3.6).

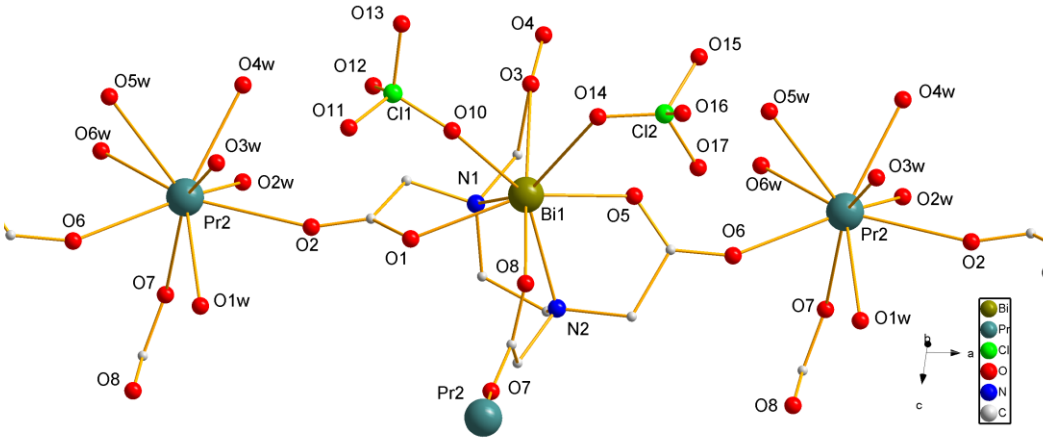



**Fig. 3.5. Un fragment al structurii cristaline a $PrBi(edta)(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (53)**

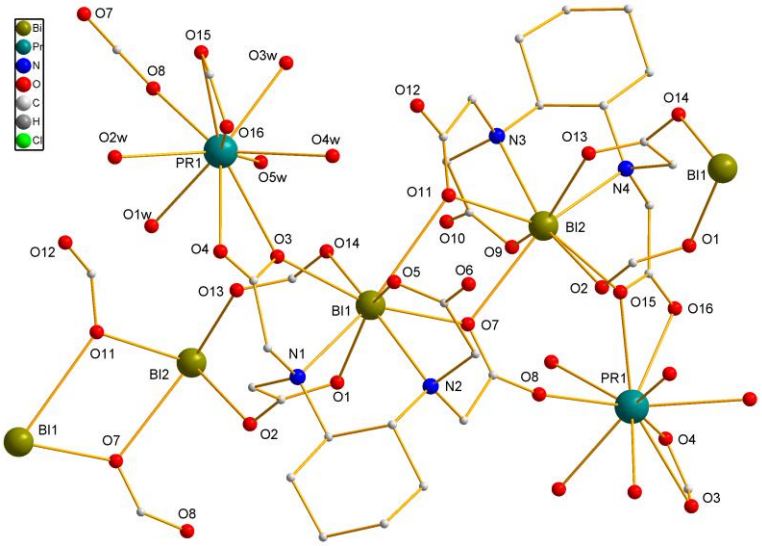



**Fig. 3.6. Un fragment al structurii cristaline a $Pr\{Bi(cdta)\}_2ClO_4 \cdot 9H_2O$ (54)**
**(ionii $ClO_4^-$ necoordinați au fost omiși pentru claritate)**

În structura complexului $Pr\{Bi(cdta)\}_2CHCl_2COO \cdot 2CHCl_2COOH \cdot 4.8H_2O$ (**55**) face de menționat prezența moleculelor necoordinate de acid dicloracetic, suplimentar la ionii dicloracetat, coordinați bidentat-chelat la ionii Pr(III) (Fig. 3.7).

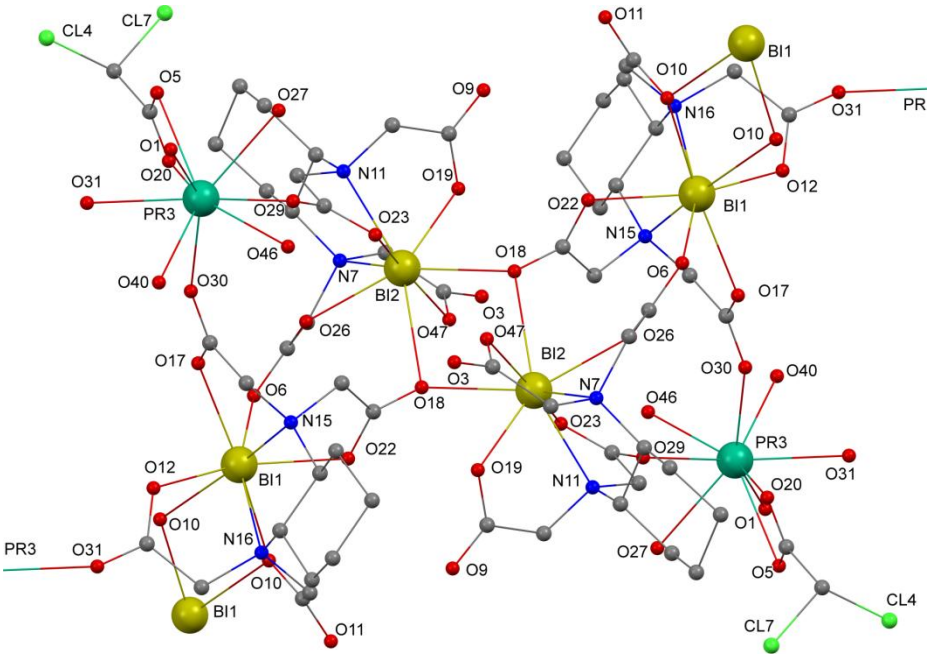



**Fig. 3.7 Un fragment al structurii cristaline a $Pr\{Bi(cdta)\}_2Cl_2CHCOO{\cdot}2Cl_2CHCOOH{\cdot}4.8H_2O$ (55)**

Structura analogului cu ioni tricloracetat (**56**) este foarte asemănătoare cu cea precedentă, cu ioni dicloracetat (**55**), deosebirile constând în prezența a patru ioni Bi(III), doi ioni de Pr(III) și doi ioni tricloracetat cristalografic independenți, precum și în numerele de coordinare diferite (nouă și opt, corespunzător) ale celor doi ioni de Pr(III).

Datele IR (Tab. 3.5) ale compușilor coordinativi cu diferiți liganzi APC și ioni $Br^-$ au demonstrat că complecșii ionilor Pr(III) și Nd(III) cu liganzi $cdta^{4-}$ sunt izomorfi, spectrele IR fiind practic identice.

**Tabelul 3.5. Maximurile ($cm^{-1}$) oscilațiilor caracteristice din spectrele IR ale complecșilor din seria Ln-Bi-APC-Br**

| Complexul | $\nu_{as}COO^-$ | $\nu_sCOO^-$ | $\Delta\nu_{as}$-$\nu_s$ | νC-N APC | νC-C $CH_2COO$ $CH_2$-$CH_2$ (ciclohexan) |
|---|---|---|---|---|---|
| $PrBi_2(cdta)Br_5{\cdot}5H_2O$ **(59)** | 1593 | 1372<br>1341 | 221<br>252 | 1099<br>1089 | 920<br>(878) |
| $NdBi_2(cdta)Br_5{\cdot}5H_2O$ **(60)** | 1594 | 1373<br>1341 | 221<br>253 | 1099<br>1089 | 920<br>(879) |
| $(NH_4)Pr\{Bi(edta)\}_2Br_2{\cdot}8.31H_2O$ **(61)** | 1568 | 1383<br>1323 | 185<br>245 | 1105<br>1083 | 924<br>848 |
| $Pr\{Bi(H_2dtpa)\}_2Br_3{\cdot}16H_2O$ **(62)** | 1552 | 1391<br>1370 | 161<br>182 | 1108<br>1079 | 927<br>$890_u$ |

Chiar dacă în complecșii cu unii APC aceștia sunt monoprotonați, iar în calitate de contraion a servit $Br^-$, poziția maximurilor pentru oscilațiile νC-C din grupările $CH_2COO$, $CH_2$-$CH_2$ și inelul ciclohexanic sunt similare cu cele ale reprezentanților din seriile cu ioni $NO_3^-$,

$ClO_4^-$, $NCS^-$, dicloracetat și tricloracetat. Acest lucru confirmă că aceste benzi pot fi folosite în calitate de semnal analitic calitativ pentru deosebirea complecșilor cu diferiți liganzi APC.

Structura complexului $PrBi_2(cdta)Br_5 \cdot 5H_2O$ **(59)** (Fig. 3.8) se deosebește de toate structurile prezentate în lucrare, prin prezența dimerilor centrosimetrici $\{Bi_2Br_{10}\}^{4-}$, lucru întâlnit în premieră la complecșii Bi(III) cu ioni $Br^-$, sinteza cărora a fost efectuată în mediu apos și care mai conțin și liganzi APC.

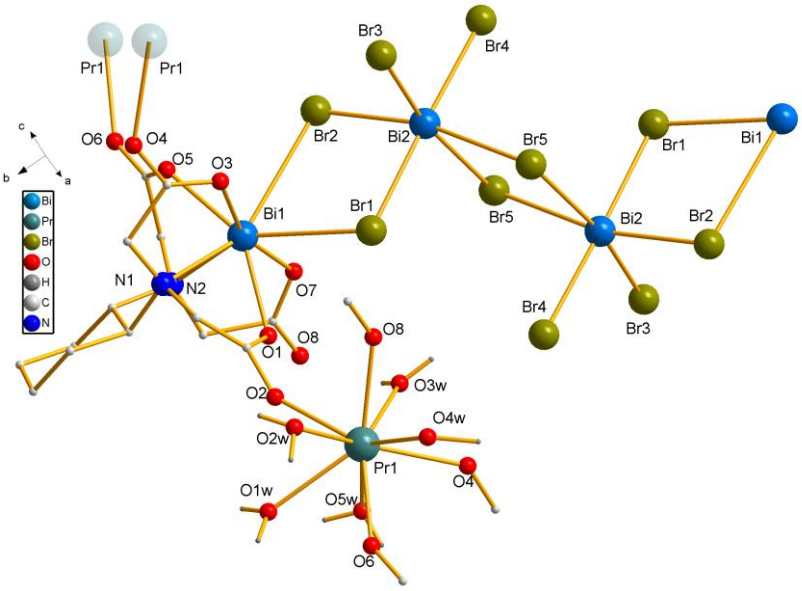



**Fig. 3.8. Un fragment al structurii $PrBi_2(cdta)Br_5 \cdot 5H_2O$ (59)**

Dimeri anionici $\{Bi_2Br_{10}\}^{4-}$, prin intermediul atomilor $Br_1$ și $Br_2$ (Fig. 3.8) asamblează agregatele heterometalice cationice $\{Pr(H_2O)_5Bi(cdta)\}^{2+}$ în rețele tridimensionale infinite.

## 4. UNELE PROPRIETĂȚI ALE COMPLECȘILOR HETEROMETALICI ȘI ALE REZIDUURILOR OBȚINUTE LA TERMOLIZA LOR

Această parte experimentală a lucrării a fost axată pe studiul comportamentului termic al compușilor coordinativi, caracterizați în capitolul precedent, cu scopul stabilirii regimului termic optimal pentru obținerea oxizilor și oxohalogenurilor heterometalice la termoliza precursorilor, precum și pe identificarea și caracterizarea reziduurilor. Pentru monitorizarea dinamică a descompunerii termice a precursorilor a fost folosită difracția razelor X la diferite temperaturi (HTXRD). Caracterizarea morfologiei reziduurilor anorganice rezultate la descompunerea termică a precursorilor a fost efectuată cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM).

Utilitatea combinațiilor coordinative, precum și a reziduurilor obținute la termoliza acestora, a fost încercată prin studiul proprietăților luminescente și a capacității de catalizatori în procesul de radioliză a apei, pentru obținerea hidrogenului.

### 4.1. Comportamentul termic al complecșilor

Rezultatele studiului termogravimetric, efectuat pentru complecșii cu ioni $NO_3^-$, în aer static, la viteza de încălzire 5 $^oC \cdot min^{-1}$, în intervalul de temperaturi 20-800 $^oC$, au demonstrat că procesul descompunerii termice a precursorilor cu toți cei trei liganzi APC ($edta^{4-}$, $cdta^{4-}$, $dtpa^{5-}$) constă din trei etape: eliminarea moleculelor de apă, termoliza liganzilor organici și eliminarea $CO_2$ din speciile carbonat (Tab. 4.1, 4.2, 4.3).

**Tabelul 4.1. Rezultatele studiului termogravimetric efectuat în aer static la viteza 5 $^oC \cdot min^{-1}$ pentru precursorii din seriile $LnBi(edta)(NO_3)_2 \cdot nH_2O$**

| Complexul | Deshidr. max.,$^oC$ | Termoliza lig., $^oC$ | | $-CO_2$, $^oC$ | % rezid. exp./calc. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | început | sfârșit | | |
| $LaBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(1)** | 100 | 230 | 370 | 370-590 | 40/44.5 |
| $CeBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(2)** | 120 | 210 | 270 | ...400 | 40/44.6 |
| $PrBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(3)** | 120 | 260 | 330 | 330-540 | 37/44.6 |
| $NdBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(4)** | 130 | 220 | 330 | 330-530 | 38/44.8 |
| $SmBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(5)** | 100 | 210 | 330 | 330-590 | 38/45.2 |
| $EuBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(6)** | 100 | 220 | 340 | 340-550 | 39/45.3 |
| $GdBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(7)** | 120 | 230 | 350 | 350-580 | 42/45.6 |
| $TbBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(8)** | 120 | 220 | 340 | 340-540 | 37/45.7 |
| $DyBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ **(9)** | 105 | 210 | 330 | 330-560 | 40/46.1 |
| $HoBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ **(10)** | 100 | 210 | 340 | 340-530 | 38/46.3 |
| $ErBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ **(11)** | 90 | 190 | 340 | 340-550 | 40/46.4 |
| $YbBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ **(12)** | 90 | 190 | 360 | 360-590 | 41/46.7 |

**Tabelul 4.2. Rezultatele studiului termogravimetric efectuat în aer static la viteza 5 $^oC \cdot min^{-1}$ pentru precursorii din seriile Ln-Bi-cdta-$(NO_3)$**

| Complexul | Deshidr. max.,$^oC$ | Termoliza lig., $^oC$ | | $-CO_2$, $^oC$ | % rezid. exp./calc. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | început | sfârșit | | |
| $LaBi(cdta)\ (NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ **(13)** | 120 | 220 | 300 | 300-540 | 40/42.5 |
| $CeBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ **(14)** | 150 | 220 | ... | 380 | 40/42.6 |
| $PrBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ **(15)** | 120 | 200 | 320 | 320-520 | 36/42.6 |
| $NdBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ **(16)** | 140 | 210 | 340 | 340-500 | 36/42.8 |
| $SmBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ **(17)** | 140 | 230 | 360 | 360-540 | 42/42.8 |
| $EuBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ **(18)** | 130 | 210 | 340 | 340-510 | 40/43.3 |
| $GdBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ **(19)** | 130 | 210 | 340 | 340-530 | 42/43.6 |
| $TbBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ **(20)** | 120 | 200 | 320 | 320-510 | 37/43.7 |
| $DyBi(cdta)_3 \cdot 25H_2O$ **(21)** | 80 | 250 | 340 | 340-460 | 38/39.1 |
| $HoBi(cdta)_3 \cdot 25H_2O$ **(22)** | 80 | 250 | 340 | 340-460 | 38/39.1 |
| $ErBi(cdta)_3 \cdot 25H_2O$ **(23)** | 90 | 250 | 320 | 320-460 | 39/39.2 |
| $YbBi(cdta)_3 \cdot 25H_2O$ **(24)** | 95 | 250 | 340 | 340-470 | 39/39.3 |

Procesul de eliminare a apei decurge cu un singur efect endotermic, având maximul în intervalul de temperaturi 80 - 150 $^oC$.

**Tabelul 4.3. Rezultatele studiului termogravimetric efectuat în aer static la viteza 5 $^{o}C \cdot min^{-1}$ pentru precursorii din seria $LnBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$**

| Complexul | Deshidr. max., $^{o}C$ | Termoliza lig., $^{o}C$ | | $-CO_2$, $^{o}C$ | % rezid. exp./calc. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | început | sfârșit | | |
| $LaBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(25)** | 90 | 240 | 350 | 350-530 | 36/40.5 |
| $CeBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(26)** | 90 | 230 | ... | ...370 | 38/40.5 |
| $PrBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(27)** | 90 | 230 | 340 | 340-530 | 37/40.6 |
| $NdBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(28)** | 90 | 230 | 320 | 320-530 | 36/40.8 |
| $SmBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(29)** | 90 | 240 | 330 | 330-540 | 34/41.2 |
| $EuBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(30)** | 90 | 220 | 360 | 360-560 | 40/41.3 |
| $GdBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(31)** | 90 | 260 | 350 | 350-560 | 40/41.6 |
| $TbBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(32)** | 80 | 250 | 360 | 360-540 | 38/41.7 |
| $DyBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(33)** | 90 | 240 | 360 | 360-570 | 36/41.9 |
| $HoBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(34)** | 80 | 250 | 350 | 350-580 | 38/42.0 |
| $ErBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(35)** | 80 | 220 | 340 | 340-570 | 38/42.1 |
| $YbBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(36)** | 85 | 240 | 360 | 360-570 | 40/42.5 |

Cele mai înalte valori ale maximului procesului de eliminare a apei sunt prezente la precursorii din prima serie (La(III)-Tb(III)) cu liganzi $cdta^{4-}$ (120 - 150 $^{o}C$), urmate cele ale complecșilor cu ioni $edta^{4-}$ (100 - 130 $^{o}C$), la fel, din prima serie. Una dintre explicațiile plauzibile pentru temperaturile mai înalte de eliminare a moleculelor de apă la precursorii din prima serie cu liganzi $cdta^{4-}$ ar putea fi lungimile legăturilor Pr-O cu moleculele de apă (2.438, 2.521, 2.539, 2.596 Å), care sunt mai mici, respectiv mai puternice, comparativ cu analogii ce conțin liganzi $edta^{4-}$ (2.542, 2.560, 2.566, 2.581, 2.617 Å).

Descompunerea termică a compușilor anhidri (Tab. 4.1, 4.2, 4.3), care are loc la etapa a doua, nu depinde esențial de natura ligandului APC și decurge în două efecte exotermice în intervalul de temperaturi 190 - 360 $^{o}C$, finalizând cu formarea unor reziduuri anorganice, compoziția cărora ($LnBiO_3$ sau $Ln_{0.5}Bi_{1.5}O_3$) a fost presupusă și calculată reieșind din raportul metalelor din precursorii inițiali.

Cea de-a treia etapă include procesul de decarboxilare a speciilor carbonat și decurge în intervalul de temperaturi 320 - 590 $^{o}C$, cele mai joase valori (460 - 470 $^{o}C$) a sfârșitului acestui proces fiind înregistrate la compușii coordinativi cu liganzi $cdta^{4-}$ fără ioni nitrat, iar cele mai înalte (530 - 590 $^{o}C$) - la precursorii cu liganzi $edta^{4-}$.

Studiul de difracție a razelor X în funcție de temperatură pentru complecșii din seriile Nd(III)-Bi-APC-$NO_3$ a demonstrat, că temperatura obținerii și compoziția oxizilor micști depinde de natura ligandului APC din precursori (Fig. 4.1 - 4.3).

Astfel, pentru complecșii cu liganzi $edta^{4-}$ (Fig. 4.1) și $dtpa^{5-}$ (Fig. 4.3) se obține oxidul preconizat $NdBiO_3$ aproximativ la aceeași temperatură (500 $^{o}C$), în bună concordanță cu studiul

termogravimetric (530 $^{o}$C când sfârșește decarboxilarea (Tab. 4.1 și 4.3)). Acest oxid rămâne neschimbat până la sfârșitul procesului de descompunere termică (800 $^{o}$C).

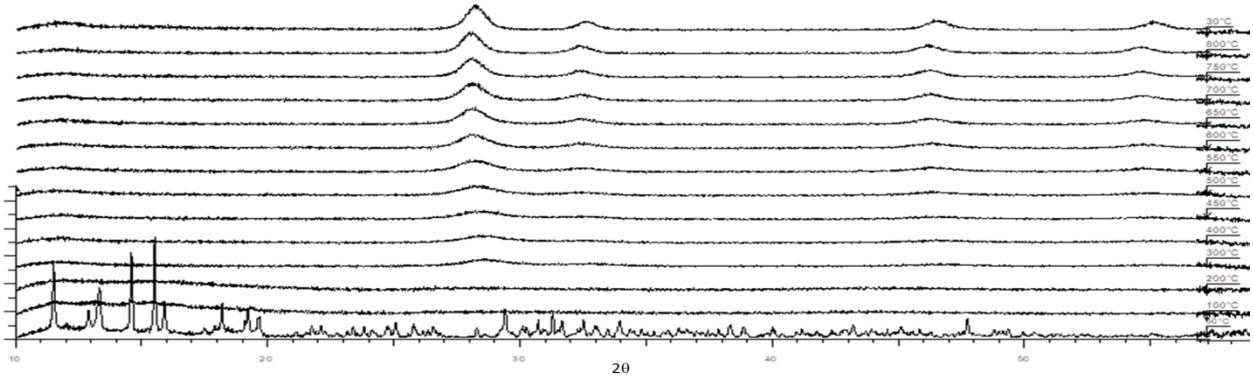



**Fig. 4.1. Imaginile HTXRD ale NdBi(edta)$(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (4)**

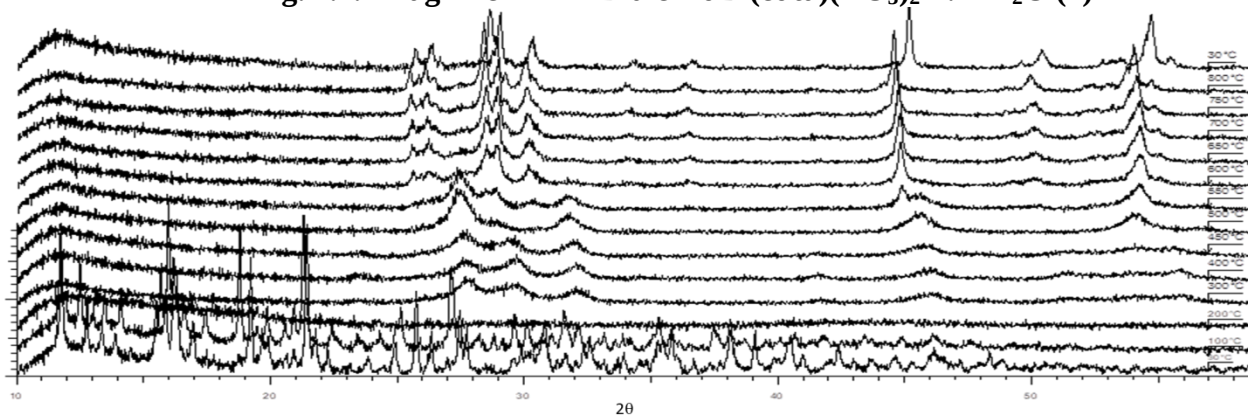



**Fig. 4.2. Imaginile HTXRD ale NdBi(cdta)$(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ (16)**

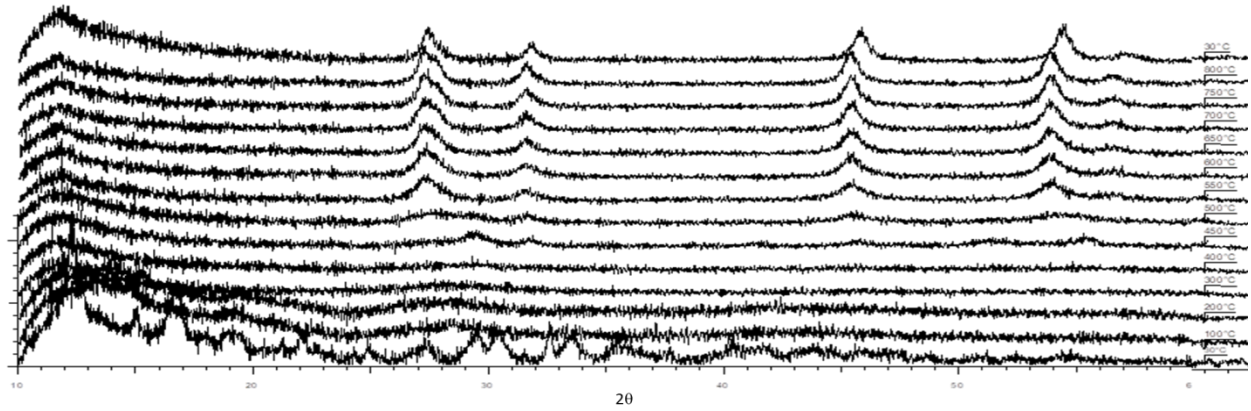



**Fig. 4.3. Imaginile HTXRD ale NdBi(dtpa)$NO_3 \cdot 10H_2O$ (28)**

Remarcabil, pentru precursorul cu ligandul $cdta^{4-}$ (Fig. 4.2), primul oxid care cristalizează la 450-550 $^{o}$C este $Bi_{1.858}Nd_{0.142}O_3$, fiind urmat de $Bi_{0.175}Nd_{0.225}O_{1.5}$, care fac parte din familiile de oxizi $Bi_{2-x}Ln_xO_3$ și $Bi_{1-x}Ln_xO_{1.5}$ corespunzător. Valorile temperaturilor sunt în bună concordanță cu cele înregistrate în cazul studiului termogravimetric, când reziduul oxidic se formează la 500 $^{o}$C (Tab. 4.2). Oxidul mixt preconizat ($BiNdO_3$), în acest caz, se obține numai după un tratament suplimentar al produsului de termoliză timp de două ore la 800 $^{o}$C.

Studiul termogravimetric, efectuat cu viteza de încălzire mai înaltă (10 $^{o}C \cdot min^{-1}$) a demonstrat că descompunerea termică completă, care coincide cu procesul decarboxilării, începe la temperaturi cu 160 - 180 $^{o}C$ mai înalte și sfârșește cu 110 - 140 $^{o}C$ mai târziu comparativ cu termoliza efectuată la viteza mai joasă (5 $^{o}C \cdot min^{-1}$).

Face de menționat și prezența unor procese endotermice, confirmate de curbele DTA, în intervalul 700-880 $^{o}C$, care decurg fără pierdere de masă, cel mai probabil, cauzate de reorganizări în rețelele cristaline ale oxizilor (Fig. 4.4).

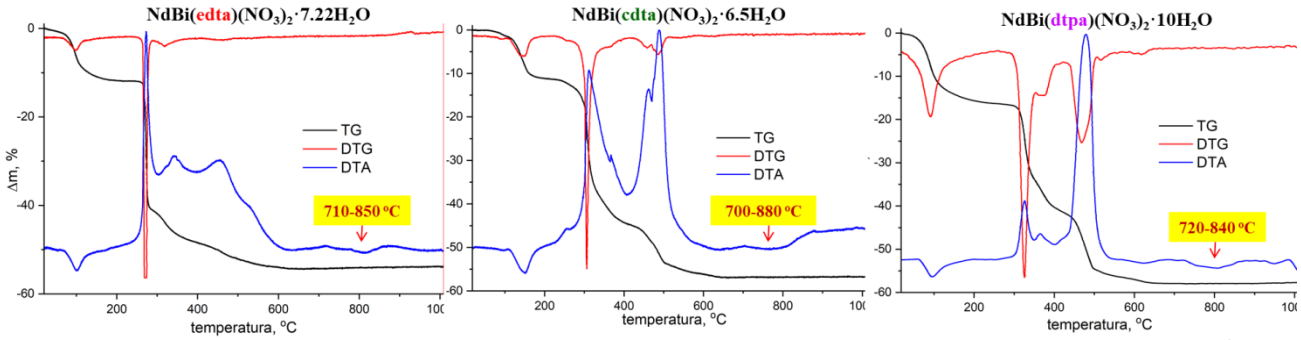



**Fig. 4.4. Derivatogramele precursorilor din seriile Nd-Bi-APC-$NO_3$ (10 $^{o}C \cdot min^{-1}$)**

Aceste procese, la viteza de 10 $^{o}C \cdot min^{-1}$, decurg la valori cu aproximativ 300 $^{o}C$ mai înalte comparativ cu datele difracției în funcție de temperatură (HTXRD), efectuată la viteza de încălzire mai mică (5 $^{o}C \cdot min^{-1}$). Rezultatele indică la avantajul folosirii unei viteze de încălzire mai joase pentru obținerea sistemelor oxidice la termoliza precursorilor moleculari.

Studiul termogravimetric, efectuat în flux de azot la 10 $^{o}C \cdot min^{-1}$ pentru compușii coordinativi $Er\{Bi(cdta)\}_3 \cdot 25H_2O$ (**23**) și $PrBi(ttha) \cdot 7H_2O$ (**38**), a demonstrat că oxigenul din compoziția APC nu este suficient pentru descompunerea oxidativă a liganzilor organici, scăderea de masă a produșilor procesului de termoliză continuând chiar și la temperatura de 850 $^{o}C$ pentru ambii precursori.

O situație diferită a fost depistată în flux de oxigen, când masa reziduurilor devine constantă și, în cazul precursorului $Er\{Bi(cdta)\}_3 \cdot 25H_2O$ (**23**), corespunde foarte bine cu oxidul mixt preconizat, generat la o temperatură cu peste 50 $^{o}C$ mai joasă în comparație cu descompunerea aceluiași precursor la viteza mai mică de încălzire (5 $^{o}C \cdot min^{-1}$) în aer static (Tab. 4.2). Aceste rezultate indică la avantajul folosirii fluxului de oxigen pentru descompunerea termică a precursorilor.

### 4.2. Influența diferitor factori asupra compoziției și morfologiei reziduurilor la descompunerea termică a precursorilor

În acest subcapitol sunt prezentate obținerea și identificarea materialelor oxidice și oxohalogenurilor, rezultate la descompunerea termică a precursorilor. Obiectivul principal în

acest caz a fost de a stabili impactul diferitor factori asupra compoziției și morfologiei reziduurilor generate la termoliza compușilor coordinativi, folosiți pe rol de precursori moleculari.

Un factor important care afectează masa, deci și compoziția reziduului final, s-a dovedit a fi *viteza de încălzire*. Astfel, pe exemplul precursorilor cu liganzi $dtpa^{5-}$, a fost determinat că, la viteză mai mică de încălzire (0.5 $^{o}C \cdot min^{-1}$), masele reziduurilor, determinate experimental, sunt în concordanță foarte bună cu valorile calculate pentru oxizii micști $BiLnO_3$ preconizați. La viteză mai înaltă (10 $^{o}C \cdot min^{-1}$) masa reziduurilor este puțin mai mare, indicând la prezența altor specii, cel mai probabil carbonat, pe lângă oxizii heterometalici preconizați.

Această presupunere a fost confirmată ulterior de difracția razelor X pe pulbere (PXRD). Astfel, la 0.5 $^{o}C \cdot min^{-1}$, difractogramele reziduurilor rezultate la termoliza precursorilor $LnBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ și $LnBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ (Ln = Pr(III) și Nd(III)) corespund oxizilor heterometalici $BiLnO_3$ puri pentru ambele lantanide și liganzi APC, pe când la viteză mai mare (10 $^{o}C \cdot min^{-1}$), suplimentar la oxidul mixt preconizat, a fost depistat și oxocarbonatul lantanidului respectiv. Situația este diferită în cazul precursorilor cu liganzi $ttha^{6-}$, unde masa reziduurilor nu depinde de viteza de încălzire, fiind în bună concordanță cu valorile calculate pentru oxizii micști corespunzători, atât la 0.5 $^{o}C \cdot min^{-1}$ cât și la 10 $^{o}C \cdot min^{-1}$.

Aceste rezultate confirmă influența naturii liganzilor APC din precursori asupra compoziției reziduurilor obținute la termoliză, ionul $ttha^{6-}$ fiind cel mai potrivit dintre cei patru folosiți în lucrare.

Difractogramele reziduurilor, obținute la calcinarea complecșilor din seriile Ln-Bi-APC- cu sau fără ioni $NO_3^-$, la viteza de încălzire 0.5 $^{o}C \cdot min^{-1}$, au demonstrat în toate cazurile formarea oxizilor micști corespunzători ($BiLnO_3$) sau ($Bi_{1.5}Ln_{0.5}O_3$) în formă pură, cu raport al metalelor identic cu cel din precursorii respectivi.

Viteza de încălzire afectează și morfologia reziduurilor, la viteză mai mică obținându-se conglomerate mai mici, atât în cazul precursorilor nemărunțiți, cât și în cazul precursorilor mojarați.

Și prezența 1,10-fenantrolinei, în calitate de ligand suplimentar în complecșii cu APC, afectează aspectul exterior al reziduurilor. Astfel, prafuri mai fine se obțin din precursorii cu *phen* pentru același ligand APC și viteză de încălzire.

Descompunerea termică a precursorilor cu ioni bromură duce la formarea oxobromurilor heterometalice, lucru confirmat atât de rezultatele analizei gravimetrice, unde masele obținute experimental corespund bine cu cele calculate pentru $LnBi_2O_4Br$, cât și de difracția razelor X pe

pulbere, care a demonstrat că, indiferent de natura ionilor Ln(III), se obține aceeași oxobromură heterometalică $LnBi_2O_4Br$.

Din imaginile SEM ale reziduurilor, rezultate la calcinarea precursorilor din seria Eu-Bi-APC-$NO_3$, se observă că morfologia și dimensiunea granulelor produșilor finali depind de natura liganzilor APC din complecșii inițiali (Fig. 4.5).

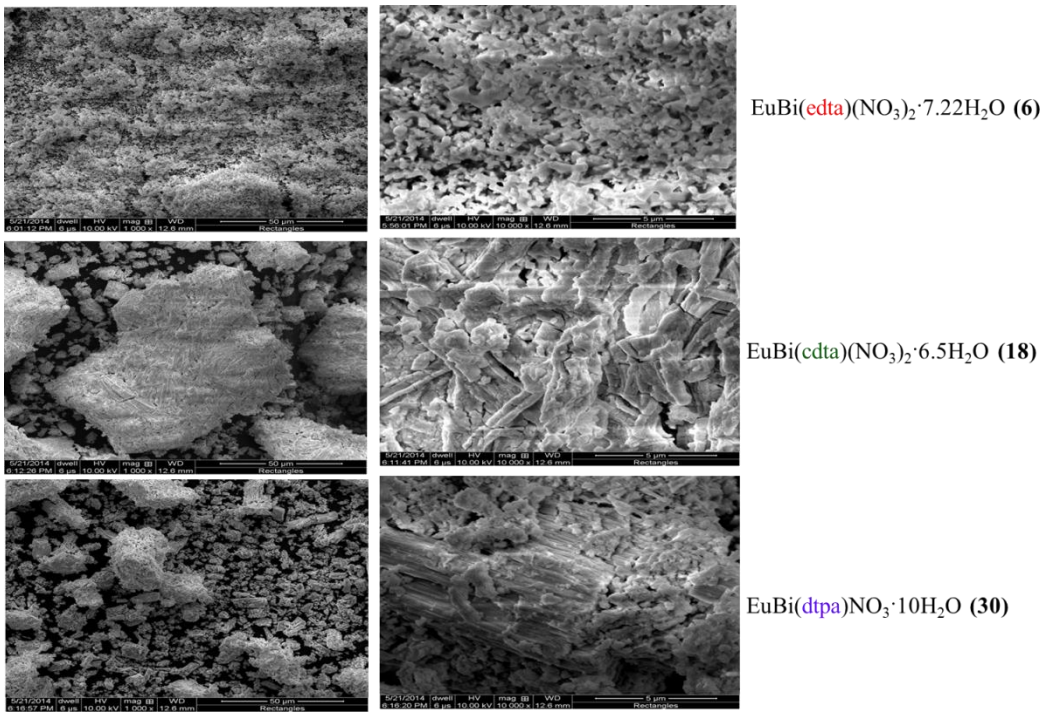



**Fig. 4.5. Imaginile SEM la diferite rezoluții ale reziduurilor obținute la descompunerea termică a precursorilor din seria Eu-Bi-APC-$NO_3$**

Astfel, dacă conglomeratele au aspect similar, atunci forma și dimensiunea granulelor diferă în dependență de natura liganzilor APC din precursori. Cele mai mici granule (200 - 900 nm) au fost depistate în reziduul obținut din precursorul cu ligadul $edta^{4-}$. Reziduurile obținute din precursorii cu liganzi $cdta^{4-}$ și $dtpa^{5-}$ au morfologii asemănătoare, care reprezintă amestecuri de granule ovale și fire sudate între ele, dimensiunea maximă a cărora ajunge până la 5 μm.

### 4.3. Proprietăți luminescente

Cu scopul stabilirii impactului naturii ionilor Ln(III) și a liganzilor APC din precursori, cât și analizei comparative a proprietăților luminescente ale complecșilor heterometalici Ln(III)-Bi(III) și ale sistemelor oxidice mixte, obținute la calcinarea acestora, în lucrarea dată au fost înregistrate spectrele de fotoluminescență ale probelor *solide* în domeniul vizibil și IR apropiat.

În spectrele de fotoluminescență *în domeniul vizibil* ale tuturor celor trei complecși din seria Eu(III)-Bi(III)-APC-$NO_3 \cdot nH_2O$ (Fig. 4.6), înregistrate la temperatura camerei cu $\lambda_{excitare}$ = 360 nm, sunt prezente două semnale cu maximuri la 590 și 615 nm. Acestea corespund

tranzițiilor din starea excitată $^5D_0$ la starea singlet fundamentală $^7F_J$ (J = 0 - 4). Semnalul mai intens, care corespunde tranziției $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ cu $\lambda_{emisie}$ = 615 nm este mai puternic decât cel al tranziției $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ($\lambda_{emisie}$ = 590 nm), lucru caracteristic ionilor Eu(III).

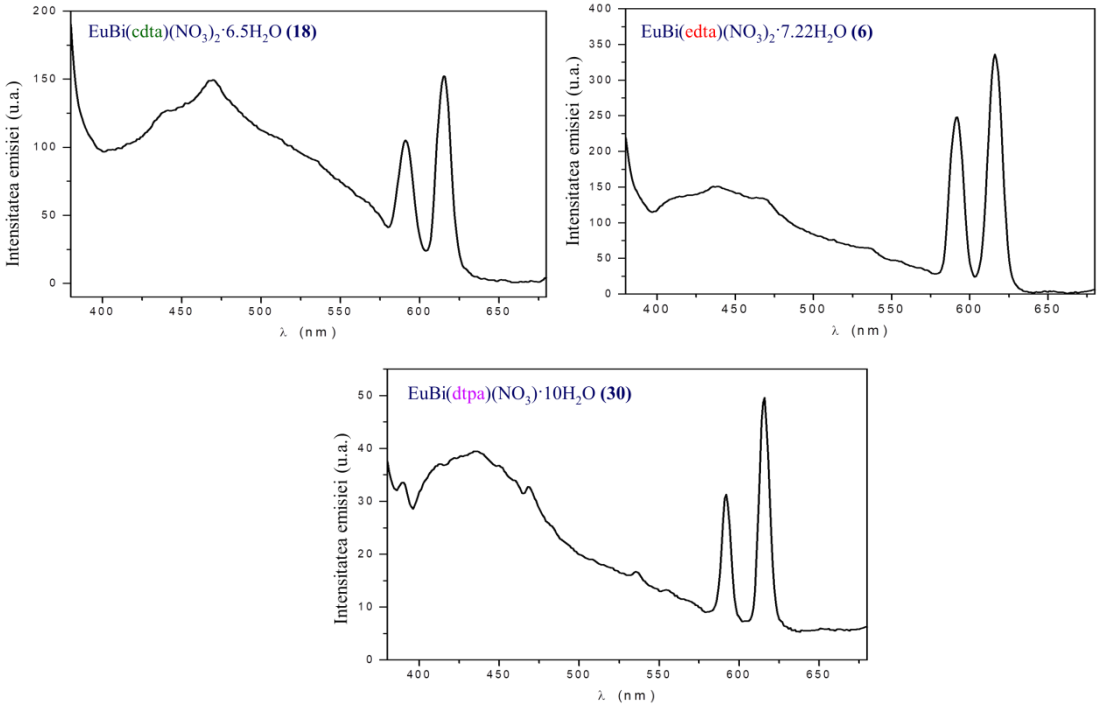
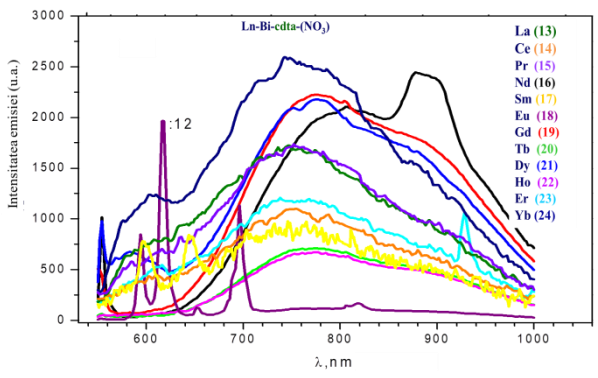


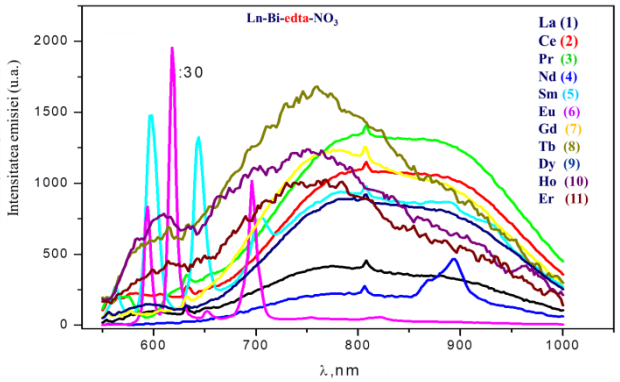

**Fig. 4.6. Spectrele de fotoluminescență în domeniul vizibil ale complecșilor Eu(III)-Bi(III)-APC-$NO_3 \cdot nH_2O$**

Diferențele în spectrele complecșilor sunt condiționate de prezența unor benzi de emisie foarte largi cu maximuri în domeniul 435 - 485 nm cauzate, cel mai probabil, de tranziții electronice intraligand. Intensitatea semnalelor este funcție de natura liganzilor APC și descrește în ordinea $cdta^{4-} > dtpa^{5-} > edta^{4-}$.

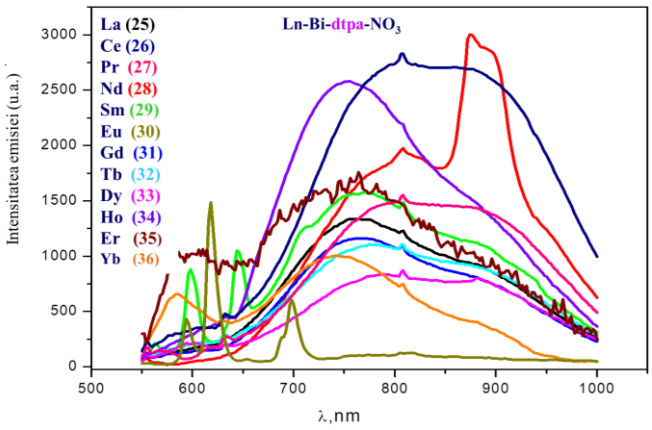
În spectrele de fotoluminescență *în domeniul IR apropiat* (Fig. 4.7) sunt prezente benzi foarte largi de emisie cu maximuri în domeniul 750 - 900 nm.




în IR: Tb>Pr>Gd~Ho>Ce>Er>Sm>Dy>La>Yb>Nd>Eu




în IR: Yb>Nd >Gd~Dy>La~Pr>Er>Ce>Sm>Tb~Ho>Eu




în IR: Nd>Ce>Ho>Er~Sm>Pr>La>Gd~Tb>Yb>Dy>Eu

**Fig. 4.7. Spectrele de fotoluminescență în domeniile vizibil și IR apropiat ale complecșilor din seriile Ln(III)-Bi(III)-APC-$(NO_3)\cdot nH_2O$**

În cadrul fiecărei serii de complecși cu un anumit APC, intensitatea semnalelor de emisie descreşte în ordinea prezentată sub fiecare serie de spectre. Intensități cele mai mari, în seriile cu liganzi $cdta^{4-}$ și $dtpa^{5-}$, prezintă complecșii cu Nd(III), Gd(III) și Ho(III). Face de remarcat intensitatea fotoluminescentă cea mai slabă în domeniul IR apropiat pentru complecșii cu Eu(III), cu toate că, după cum se observă din figura 4.6, în domeniul vizibil la 590 și 615 nm acestea prezintă cele mai intense benzi de emisie.

### 4.4. Catalizatori în procesul de radioliză a apei

În calitate de catalizator la descompunerea radiolitică a apei, în lucrarea dată, a fost utilizat oxidul mixt $LaBiO_3$, obținut în rezultatul descompunerii termice a complexului $LaBi(edta)NO_3\cdot 7.22H_2O$ **(1)** până la temperatura de 800 $^oC$. Randamentul radiolitic al hidrogenului în acest caz creşte de 46,85 ori în comparaţie cu apa necatalizată şi de 1,33 ori în comparaţie cu prototipul $LaCoO_3$ (Tab. 4.4).

**Tabelul 4.4. Valorile intensităţilor picurilor din spectrul de masă al produşilor obţinuţi în urma radiolizei în prezenţa catalizatorilor şi randamentul radiolitic (G) al hidrogenului**

| Nr. | Catalizator | Intensitatea picului (unităţi arbitrare) | | | | | | G ($H_2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 2 [$H_2$] | 16 [O] | 17 [$HO^*$] | 32 [$O_2$] | 14 [N] | 28 [$N_2$] | |
| 1. | Apă necatalizată | 124476 | 30980 | 85480 | 418010 | 810040 | 1761285 | 0,40 |
| 2. | Apă neiradiată | 4260 | 1860 | 7980 | 54650 | 84220 | 1781000 | - |
| 3. | Calibrarea spectrometrului[c] | 630 | 9500 | 1500 | 25060 | 17530 | 117300 | - |
| 4. | $LaCoO_3$ (prototipul) | 1433020 | 40630 | 151450 | 104970 | 40020 | 719670 | 14,08 |
| 5. | $LaBiO_3$ | 1906620 | 36950 | 147060 | 53690 | 39330 | 652560 | 18,74 |

## CONCLUZII GENERALE ŞI RECOMANDĂRI

1. Au fost stabilite condiţiile optime de sinteză, obţinuţi şi caracterizaţi 62 de complecşi heterometalici noi ai lantanului(III) şi ai 11 lantanide de tip Ln(III)-Bi(III)-APC-(phen)-(X) cu raport al metalelor identic cu cel din oxizii sau oxohalogenurile heterometalice preconizate. Raportul metalelor a fost ajustat modificând ligandul APC, pH-ul amestecului reactant, sarea iniţială de lantanid(III) sau folosind 1,10-fenantrolina în calitate de ligand suplimentar. În cazul liganzilor $edta^{4-}$, $dtpa^{5-}$ şi $ttha^{6-}$ se obţin, de regulă, complecşi cu raport Ln:Bi = 1:1, indiferent de anionul sării Ln(III). Pentru complecşii cu ligandul $cdta^{4-}$ acest raport poate fi 1:1 ($X = NO_3^-$, $Cl^-$), 1:2 ($X = Br^-$, $ClO_4^-$, $CHCl_2COO^-$, $CCl_3COO^-$) sau 1:3, când în calitate de sare iniţială de Ln(III) sunt folosite acetatul sau monocloracetatul. În toţi complecşii cu 1,10-fenantrolina raportul metalelor este 1:1.
2. Analiza comparativă a spectrelor IR şi a 21 de structuri cristaline ale complecşilor heterometalici a demonstrat că, în cazul speciilor cu liganzi $edta^{4-}$ şi $cdta^{4-}$ şi ioni $NO_3^-$, sunt prezente câte două serii izomorfe, care includ aceleaşi lantanide (prima: La(III)-Tb(III) şi a doua: Dy(III)-Yb(III)); pentru combinaţiile cu ligandul $ttha^{6-}$ - la fel sunt prezente două serii, deosebirea de primele două serii fiind poziţia complexului cu Dy(III) (La(III)-Dy(III) şi Ho(III)-Yb(III)), iar pentru complecşii cu ligandul $dtpa^{5-}$ a fost depistată o singură serie izomorfă.
3. Rezultatele difracţiei razelor X pe monocristal au demonstrat că toate structurile cristaline ale complecşilor fără 1,10-fenantrolină reprezintă polimeri coordinativi bi- sau tridimensionali, asamblaţi atât cu ajutorul atomilor de oxigen-punte ai grupărilor carboxilat ale APC, cât şi prin intermediul anionilor $NO_3^-$, $Cl^-$ sau $Br^-$. Introducerea moleculelor de 1,10-fenantrolină în compoziţia complecşilor duce la formarea lanţurilor unidimensionale sau a moleculelor separate. Numărul de coordinare al ionilor Ln(III) este opt sau nouă, iar al ionilor Bi(III) - opt, nouă sau zece. În fragmentele dimerice $\{Bi_2Br_{10}\}^{4-}$ numărul de coordinare al ionilor Bi(III) este şase.
4. Rezultatele studiului termogravimetric al precursorilor, completat cu datele difracţiei razelor X în funcţie de temperatură, au demonstrat că temperaturile începutului şi sfârşitului proceselor de deshidratare, degradare oxidativă, decarboxilare şi de formare a oxizilor micşti depind de natura ligandului APC. În cazul complecşilor cu Ce(III), oxizii micşti se obţin la temperaturi cu 200 $^oC$ mai joase în comparaţie cu precursorii celorlalte lantanide. Dintre cele trei atmosfere gazoase (aer static, flux de oxigen sau de azot), cea mai coborâtă temperatură de finalizare a descompunerii termice a fost înregistrată în flux de oxigen. Termoliza

precursorilor efectuată cu viteza de încălzire de 5 $^{o}C \cdot min^{-1}$ duce la formarea reziduurilor anorganice la temperaturi cu 110 - 140 $^{o}C$ mai joase comparativ cu descompunerea termică efectuată la viteza de 10 $^{o}C \cdot min^{-1}$, indicând la avantajul folosirii vitezei mai joase de încălzire pentru obținerea sistemelor oxidice.

5. Difracția razelor X pe pulberile, rezultate la calcinarea precursorilor cu diferite viteze de încălzire, a demonstrat că viteza optimală pentru obținerea oxizilor micști în stare pură este de 0.5 $^{o}C \cdot min^{-1}$. Astfel, în cazul precursorilor cu liganzi APC, cu sau fără ioni nitrat, pentru toate lantanidele, la această viteză, se obțin în formă pură oxizii preconizați $BiLnO_3$ sau $Bi_{1.5}Ln_{0.5}O_3$, în dependență de raportul metalelor din complecșii inițiali. Din contra, la viteza de 10 $^{o}C \cdot min^{-1}$, oxizii micști sunt impurificați cu specii carbonat. În cazul calcinării precursorilor cu anioni care conțin clor sub diferite forme sau ioni $Br^-$, se obțin oxocloruri sau oxobromuri heterometalice.
6. Studiul SEM al reziduurilor, obținute la calcinarea precursorilor, a demonstrat că morfologia și dimensiunea granulelor produșilor termolizei depind de natura liganzilor APC din complecșii inițiali. Cele mai mici granule (200-900 nm) au fost depistate în reziduurile obținute din precursorii cu ligandul $edta^{4-}$. Reziduurile generate de precursorii cu liganzi $cdta^{4-}$ și $dtpa^{5-}$ au dimensiunea granulelor în domeniul 200 nm - 5 μm. Morfologia reziduurilor este influențată și de prezența 1,10-fenantrolinei în calitate de ligand suplimentar în precursori, în acest caz obținându-se pulberi mai fine. Alt factor care afectează aspectul exterior al reziduurilor este viteza de încălzire, la viteză mai joasă rezultând conglomerate mai mici.
7. Studiul proprietăților fotoluminescente ale complecșilor heterometalici, efectuat în domeniul vizibil și IR apropiat, a demonstrat că acestea depind atât de natura lantanidelor, cât și a liganzilor APC, cele mai înalte intensități ale benzilor de emisie fiind înregistrate la combinațiile complexe cu ligandul $cdta^{4-}$. Analiza comparativă a spectrelor de fotoluminescență ale complecșilor-precursori și ale oxizilor micști, obținuți la calcinarea acestora, a demonstrat că, indiferent de natura ligandului APC din precursori, oxizii $BiLnO_3$ sau $Bi_{1.5}Ln_{0.5}O_3$ manifestă proprietăți luminescente mai pronunțate în comparație cu complecșii corespunzători. Dintre oxizii micști, cele mai mari intensități de emisie le prezintă probele obținute din precursorii cu ligandul $edta^{4-}$.
8. Studiul proprietăților catalitice în procesul de descompunere radiolitică a apei în prezența oxidului mixt $BiLaO_3$, rezultat la termoliza precursorului $LaBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (**1**), a demonstrat că randamentul de obținere a hidrogenului este de 46,85 ori mai înalt în comparație cu procesul necatalizat și de 1,33 ori mai mare ca în cazul prototipului $LaCoO_3$.

***În baza cercetărilor efectuate se propun următoarele RECOMANDĂRI***:

1. Investigarea mai sistematică a proprietăților luminescente ale compușilor heterometalici obținuți și ale produșilor de descompunere ai acestora pentru a stabili cele mai valoroase materiale. Atât combinațiile coordinative heterometalice din seriile Ln(III)-Bi(III)-APC-(X), în special cele cu 1,10-fenantrolina, cât și produșii de termoliză a lor pot găsi aplicații potențiale în dispozitivele elasto-optice datorită proprietăților lor fotoluminescente promițătoare. Materialele oxidice sunt, de asemenea, foarte atractive din punct de vedere aplicativ datorită prezenței proprietăților luminescente dependente de dimensiune, care sunt adesea distincte de omologii lor microdimensionali.
2. Realizarea studiului magnetic al combinațiilor coordinative heterometalice direcționat spre determinarea impactului diferitor factori asupra proprietăților magnetice ale acestora.
3. Efectuarea unui screening al proprietăților biologice ale complecșilor heterometalici cu scopul stabilirii influenței următorilor factori:
    a. natura ionilor Ln(III);
    b. natura ligandului APC;
    c. raportul stoechiometric al metalelor din complecși;
    d. natura contranionilor ($NO_3^-$, $Cl^-$, $Br^-$ ș.a.);
    e. prezența sau absența 1,10 - fenantrolinei.

## BIBLIOGRAFIE


1. DAS, V., KAUSHIK, R., HUSSAIN, F. Heterometallic 3d-4f polyoxometalates: an emerging field with structural diversity to multiple applications. In: *Coordination Chemistry Reviews.* 2020, vol. 143, p. 213271. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213271.
2. ZINATLOO-AJABSHIR, S. Lanthanide-based compounds for environmental remediation. In: KHARISSOVA, O. V., TORRES-MARTÍNEZ, L. M., KHARISOV, B. I. (Eds.). Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications. In: *Springer, Cham*. 2021, pp. 1269-1289. DOI: 10.1007/978-3-030-36268-3_117.
3. NING, Y., ZHU, M., ZHANG, J.-L. Near-infrared (NIR) lanthanide molecular probes for bioimaging and biosensing. In: *Coordination Chemistry Reviews.* 2019, vol. 399, p. 213028. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.213028.
4. FRICKER, S.P. The therapeutic application of lanthanides. In: *Chemical Society Reviews*. 2006, vol. 35, pp. 524-533. DOI: 10.1039/B509608C.
5. JIN, G.-Q., CHAU, C.V., ARAMBULA, J.F., GAO, S., SESSLER, J.L., ZHANG, J.-L. Lanthanide porphyrinoids as molecular theranostics. In: *Chemical Society Reviews.* 2022, vol. 51, pp. 6177-6209. DOI: 10.1039/D2CS00275B.
6. AMOROSO, A.J., FALLIS, I.A., POPE, S.J. Chelating agents for radiolanthanides: applications to imaging and therapy. In: *Coordination Chemistry Reviews.* 2017, vol. 340, pp. 198-219. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.01.010.
7. BRIAND, G., BURFORD, N. Bismuth compounds and preparations with biological or medicinal relevance. In: *Chem. Rev.* 1999, vol. 99, pp. 2601-2657. DOI: 10.1021/cr980425s.
8. SADLER, P.J., LI, H., SUN, H. Coordination chemistry of metals in medicine: target sites for bismuth. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 1999, vol. 185, pp. 689-709. DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00018-1.
9. WANG, X., ZHANG, X., LIN, J., CHEN, J., XU, Q., GUO, Z. DNA-binding property and antitumor activity of bismuth(III) complex with 1, 4, 7, 10-tetrakis(2-pyridylmethyl)-1, 4, 7, 10-tetraazacyclododecane. In: *Dalton Transactions*. 2003, vol. 12, pp. 2379-2380. DOI: 10.1039/B305290G.
10. BATRICE, R.J., AYSCUE, R.L., ADCOCK, A.K., SULLIVAN, B.R., HAN, S.Y., PICCOLI, P.M., BERTKE, J.A., KNOPE, K.E. Photoluminescence of visible and NIR-emitting lanthanide doped bismuth organic materials. In: *Chemistry A European Journal*. 2018, vol. 24(21), pp. 5630-5636. DOI: 10.1002/chem.201706143.

## LISTA PUBLICAȚIILOR AUTORULUI LA TEMA TEZEI

**Articole în reviste științifice:**

1. STAVILA, V., GULEA, A., **POPA, N.**, SHOVA, S., MERBACH, A., SIMONOV, Yu.A., LIPKOWSKI, J. A novel 3D Nd(III) – Bi(III) coordination polymer generated from EDTA ligand. In: *Inorganic Chemistry Communications*. 2004, nr. 7, pp. 634-637. DOI: 10.1016/j.inoche.2004.03.003, **IF: 1.826**.
2. **POPA, N**. Dietilentriaminpentaacetatobismutați(III) de lantanide(III) în calitate de precursori pentru oxizi heterometalici. In: *Studia Universitatis Moldaviae*, Seria "Științe reale și ale naturii". 2021, nr. 1 (141), pp. 187-194. DOI: 10.5281/zenodo.4981509, (categoria B).
3. **POPA, N**., BULIMESTRU, I., GULEA, A. Complecși Ln(III)-Bi(III) în baza ionilor trietilentetraaminhexaacetat - precursori moleculari pentru oxizii micști $BiLnO_3$. In: *Studia Universitatis Moldaviae*, Seria "Științe reale și ale naturii". 2020, nr. 1 (131), pp. 24-31. DOI: 10.5281/zenodo.3953803, (categoria B).

**Teze în culegeri științifice:**

1. **POPA, N**., BULIMESTRU, I. Aminopolicarboxilați heterometalici ai Bi(III) cu metale 3d și lantanide în calitate de precursori moleculari pentru materiale oxidice. In: *Conferința științifică națională cu participare internațională "Materiale avansate în biofarmaceutică și tehnică"*, dedicată aniversării a 75-a de la nașterea acad. A. Gulea și de la fondarea USM. Chișinău, Moldova, 26 mai, 2021, pp. 211-217. ISBN 978-9975-89-216-2.
2. GULEA, A., STAVILA, V., **POPA, N**., BULIMESTRU, I., CULIUC, L., SIMINEL, A., KULIKOVA, O., WHITMIRE, K.H. New materials based on bismuth-lanthanide coordination compounds. In: *38th International Conference on Coordination Chemistry*. Jerusalem, Israel, July 20-25, 2008, p. 431.
3. STAVILA, V., WHITMIRE, K., **POPA, N**., BULIMESTRU, I., GULEA, A. New bismuth(III)-lanthanide(III) coordination compounds as molecular precursors for heterometallic oxide materials. In: *The XXIII International Chiugaev Conference on Coordination Chemistry*. Odessa, Ukraine, September 4-7, 2007, pp. 668-669. ISBN 966-594-948-9.
4. **POPA, N**., GULEA, A. Modul de distribuţie al ionilor $NO_3^-$ în sistemele Ln(III) – Bi(III). In: *A XXVIII-a Conferinţă Naţională de Chimie,* secţia „Chimie şi Tehnologie Anorganică". Călimăneşti-Căciulata, Vâlcea, România, 6-8 octombrie, 2004, p. 157. ISBN 973-8488-74-5.
5. STAVILA, V., GULEA, A., **POPA, N**., SHOVA, S., MERBACH, A., SIMONOV, Yu. A., LIPKOWSKI, J. Two novel 3d Nd(III) – Bi(III) aminopolycarboxylate coordination

polimers. In: *V-th International Conference on f-elements.* Geneva, Switzerland, August 24-29, 2003, CO-P23, p. 219.

6. ERHAN, V., **POPA, N**., BULIMESTRU, I. Ln(III)-Bi(III) coordination compounds as molecular precursors for $LnBiO_3$ mixed oxides. In: *International Conference „Achievements and perspectives of modern chemistry",* dedicated to the 60th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry. Chisinau, Republic of Moldova, October 9-11, 2019, p. 139. ISBN 978-9975-62-428-2.
7. **POPA, N**. Heterometallic Pr(III) – Bi(III) coordination compounds with 1,2-cyclohexanediaminetetraacetate ligand and chlorine - containing anions. In: *The XVIII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry",* dedicated to the memory of the professor Constantin Turta and professor Mihail Revenco. Chisinau, Moldova, October 8-9, 2015, p. 124. ISBN 978-9975-71-692-5.
8. BULIMESTRU, I., **POPA, N**., SHOVA, S., GULEA, A. Heterometallic lanthanide(III)-bismuth(III) polyaminopolycarboxylate complexes: synthesis and crystal structure. In: *The XVII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry"*. Chişinău, Moldova, October 24-26, 2012, pp. 75-76. ISBN 978-9975-62-327-8.
9. SIMINEL, A., KULIKOVA, O., RACU, A., BULIMESTRU, I., **POPA, N**., GULEA, A. Luminescent properties of $Ln_xBi_{2-x}O_3$ oxide systems generated from polyaminopolycarboxylate-based molecular precursors. In: *5th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics and Symposium "Electrical Methods of Materials Treatment"* in memoriam of acad. Boris Lazarenko. Chisinau, Moldova, September 13-17, 2010, p. 158. ISBN 978-9975-66-190-4.
10. **POPA, N**., GULEA, A., RACU, A., SIMINEL, A., KULIKOVA, O., KULYUK, L., STAVILA, V., WHITMIRE, K.H., BULIMESTRU, I. Luminescence properties of heterometallic Ln(III)-Bi(III) complexes and their mixed-oxide systems. In: *The International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*. Chisinau, Republic of Moldova, May 26-28, 2009, p. 104. ISBN 978-9975-62-258-5.
11. GULEA, A., STAVILA, V., **POPA, N**., BULIMESTRU, I., KULYUK, L., SIMINEL, A., KULIKOVA, O., WHITMIRE, K.H. Luminescence properties of bismuth-lanthanide coordination compounds. In: *4th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*. Chişinău, Moldova, September 23-26, 2008, CPPP 72 P.
12. **POPA, N**., BULIMESTRU, I. Combinaţii coordinative Pr(III)-Bi(III)-aminopolicarboxilat în calitate de precursori moleculari pentru materiale anorganice. In: *Conferinţa Ştiinţifică*

*Naţională cu participare internaţională „Integrare prin Cercetare şi Inovare”*, Științe ale naturii și exacte. Chişinău, Republica Moldova, 28-29 septembrie, 2016, pp. 209-211. ISBN 978-9975-71-814-1.

13. **POPA, N**., BULIMESTRU, I. Noi materiale în baza combinațiilor heterometalice Pr(III)-Bi(III) cu liganzi poliaminopolicarboxilat. In: *Conferinţa ştiinţifică naţională cu participare internaţională „Interferențe universitare – integrare prin cercetare și inovare”,* Științe naturale, exacte și inginerești. Chișinău, Moldova, 25-26 septembrie, 2012, pp. 102-104. ISBN 978-9975-71-267-5.
14. **POPA, N**., CECAL, A., PARASCHIVESCU, A., TSAPCOV, V., GULEA, A. New catalysts for obtaining pure ecological fuel. In: *Conferinţa fizicienilor din Moldova*. Chişinău, R. Moldova, 19-20 octombrie, 2005, p. 121.
15. **POPA, N**., STĂVILĂ, V., GULEA, A. Noi combinaţii heteronucleare Bi-Ln cu liganzi aminopolicarboxilici. In: *Conferinţa corpului didactico-ştiinţific „Bilanţul activităţii ştiinţifice a USM în anii 2000-2002”*. Chişinău, Moldova, 30 septembrie-6 octombrie, 2003, pp. 9-10. ISBN 9975-70-266-X.

**Brevet de invenții**

1. GULEA, Aurelian, CECAL, Alexandru, PARASCHIVESCU, Andrei, STĂVILĂ, Vitalie, ŢAPCOV, Victor, **POPA, Nelea**. *Bismutatul de lantan în calitate de catalizator de radioliză a apei.* Brevet de invenţie Nr. 2673 (13) F1. Universitatea de Stat din Moldova. Nr. depozit a2004 0024. Data depozit 29.01.2004. Publicat 31.01.2005. In: BOPI. 2005, nr. 1, pp. 41-42.

**Materiale la saloanele de invenţie**

1. PARASCHIVESCU, A., CECAL, Al., GULEA, A., **POPA, N**. Catalysts for obtaining ecological fuel. *6th International Exibition (SuZhou) of Inventions*. China. 2008. Medalie de argint.
2. GULEA, A., **POPA, N**., BULIMESTRU, I., CECAL, Al., ŢAPCOV, V., PARASCHIVESCU, A. Catalizatorul bismutului pentru radioliza apei. *Expoziţia internaţională specializată INFOINVENT*. Chişinău, Moldova. 2005. Diplomă de menţiune.
3. GULEA, A., CECAL, Al., PARASCHIVESCU, A., STAVILĂ, V., ŢAPCOV, V., **POPA, N**. Catalizatori pentru descompunerea radiolitică a apei. *Salonul Internaţional al Invenţiilor, Cercetării şi Transferului Tehnologic, Inventica-2002*. Iaşi, România. 2002. Medalie de aur cu mențiune.
4. **POPA, N.** Coordinations compounds of Bi(III) with *f* elements. *44th International Exhibition of Inventions Geneva - 2016*. April 13-17, Geneva, 2016. Diplomă.

## ADNOTARE

**Popa Nelea ”Sinteza și proprietățile combinațiilor heterometalice ale lantanidelor cu bismutul(III)”, teză de doctor în științe chimice, la specialitatea 141.02 ”Chimie Coordinativă”, Chișinău, 2023**

**Structura tezei:** lucrarea constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 250 de surse, 130 pagini de text de bază, 85 figuri și 30 tabele. Rezultatele obținute la tema tezei au fost publicate în 18 lucrări științifice, inclusiv 3 articole, 15 rezumate la conferințe și un brevet de invenție.

**Cuvinte-cheie:** lantanide(III), bismut(III), complecși heterometalici, aminopolicarboxilat (APC), precursori moleculari, comportament termic, oxizi și oxohalogenuri mixte, difracția razelor X, luminescență, catalizatori.

**Scopul lucrării:** sinteza și studiul unor proprietăți ale complecşilor de tip Ln(III)-Bi(III)-APC-(phen)-(X) și utilizarea acestora în calitate de precursori moleculari pentru obținerea oxizilor și oxohalogenurilor heterometalice în rezultatul descompunerii termice.

**Obiectivele cercetării:** sinteza și cercetarea complecşilor heterometalici Ln(III)-Bi(III) cu raport prestabilit al metalelor; studiul comportamentului termic al compuşilor heterometalici sintetizați și determinarea condițiilor optime pentru obținerea oxizilor și oxohalogenurilor heterometalice preconizate; analiza influenței diferitor factori asupra compoziției și morfologiei reziduurilor anorganice; studiul proprietăților luminescente ale complecşilor și ale oxizilor heterometalici precum și a proprietății de catalizator a oxizilor micşti la descompunerea radiolitică a apei.

**Noutatea și originalitatea științifică:** sinteza a 62 combinații coordinative heterometalice cu raport al metalelor componente egal cu 1:1, 1:2 și 1:3, identic cu cel din oxizii sau oxohalogenurile heterometalice preconizate.

**Problema ştiinţifică soluționată:** elucidarea factorilor care permit ajustarea raportului ionilor metalelor din complecși și utilizarea acestora pe rol de precursori moleculari de unică sursă pentru accesarea materialelor anorganice în condiții mai avantajoase și de calitate superioară (puritate, dimensiuni, proprietăți) comparativ cu cele obținute prin metode clasice.

**Semnificaţia teoretică:** rezultatele obținute vor contribui la extinderea informației axate pe sinteza dirijată a complecşilor heterometalici și la completarea rezultatelor ce țin de corelarea datelor spectroscopiei IR cu cele cristalografice ale combinațiilor coordinative.

**Valoarea aplicativă:** compuşii coordinativi heterometalici sintetizaţi pot fi folosiţi în calitate de materiale fotoluminescente sau de precursori moleculari pentru obținerea oxizilor sau oxohalogenurilor heterometalice cu proprietăți de conductori ionici, feroelectrici, catalizatori sau pigmenţi anorganici.

**Implementarea rezultatelor ştiinţifice:** a fost brevetat oxidul mixt $LaBiO_3$ în calitate de catalizator de radioliză a apei în prezența căruia randamentul de obținere a hidrogenului creşte de 46,85 ori în comparaţie cu apa necatalizată şi de 1,33 ori în comparaţie cu prototipul $LaCoO_3$. Rezultatele cercetării au fost incluse în cadrul cursului ”Sinteza și caracterizarea materialelor anorganice” de la programul de master ”Materiale Avansate în Chimie și Biofarmaceutică”, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică, Universitatea de Stat din Moldova.

## АННОТАЦИЯ

**Попа Неля „Синтез и свойства гетерометаллических соединений лантаноидов с висмутом(III)”, диссертация на соискание учёной степени доктора химических наук, по специальности 141.02 „Координационная химия”, Кишинёв, 2023**

**Структура диссертации:** работа состоит из введения, 4 глав, общих выводов и рекомендаций, библиографии из 250 источников, 130 основных текстовых страниц, 85 рисунков и 30 таблиц. Результаты, полученные по теме диссертации, опубликованы в 18 научных работах, в том числе 3 статъях, 15 тезисах докладов на конференциях и один патент.

**Ключевые слова:** лантаноиды(III), висмут(III), гетерометаллические комплексы, аминополикарбоксилаты (АРС), молекулярные прекурсоры, термическое поведение, смешанные оксиды и оксогалогениды, рентгеноструктурный анализ, люминесценция, катализаторы.

**Цель работы:** синтез и исследование некоторых свойств комплексов типа Ln(III)-Bi(III)-APC-(phen)-(X) и их использование в качестве молекулярных прекурсоров для получения гетерометаллических оксидов и оксогалогенидов в результате термического разложения.

**Задачи исследования:** синтез и изучение гетерометаллических комплексов Ln(III)-Bi(III) с заданным соотношением металлов; изучение термического поведения синтезированных гетерометаллических соединений и определение оптимальных условий для получения необходимых гетерометаллических оксидов и оксогалогенидов; анализ влияния различных факторов на состав и морфологию неорганических остатков; исследование люминесцентных свойств комплексов и гетерометаллических оксидов, а также каталитических свойств смешанных оксидов в процессе радиолитического разложении воды.

**Научная новизна и оригинальность:** синтез 62 гетерометаллических координационных соединений с соотношением металлов 1:1, 1:2 и 1:3, идентичное с соотношением в ожидаемом гетерометаллическом оксиде или оксогалогениде.

**Решаемая научная задача:** выяснение факторов, позволяющих подстраивать соотношение ионов металлов в комплексах и использовать их в качестве молекулярных прекурсоров из единого источника для получения неорганических материалов в более выгодных условиях и более высокого качества (чистоты, размеров, свойств) по сравнению с образцами полученными с помощью класссических методов.

**Теоретическая значимость:** полученные результаты способствуют расширению сведений о направленном синтезе гетерометаллических комплексов и накоплению результатов связанных с корреляцией данных ИК-спектроскопии и кристаллографии координационных соединений.

**Прикладное значение:** синтезированные гетерометаллические координационные соединения могут быть использованы в качестве фотолюминесцентных материалов или молекулярных прекурсоров для получения гетерометаллических оксидов или оксогалогенидов со свойствами ионных проводников, сегнетоэлектриков, катализаторов или неорганических пигментов.

**Внедрение научных результатов:** запатентован смешанный оксид $LaBiO_3$ в качестве катализатора радиолиза воды, в присутствии которого выход получения водорода увеличивается в 46,85 раза по сравнению с некатализированной водой и в 1,33 раза по сравнению с прототипом $LaCoO_3$. Результаты исследования включены в курс „Синтез и характеристика неорганических материалов” программы мастерата „Передовые материалы в химии и биофармацевтике”, Факультет Химии и Химической Технологии, Молдавский Государственный Университет.

## ANNOTATION

**Popa Nelea „Synthesis and properties of heterometallic compounds of lanthanides with bismuth(III)", PhD thesis in chemical science, in specialty 141.02 „Coordinatination Chemistry", Chisinau, 2023**

**Thesis structure:** the work consists of introduction, 4 chapters, general conclusions and recommendations, bibliography of 250 sources, 130 pages of basic text, 85 figures and 30 tables. The results obtained on the field of the thesis have been published in the shape of 18 scientific papers, including 3 articles, 15 conference abstracts and one patent.

**Keywords:** lanthanides(III), bismuth(III), heterometallic compounds, aminopolycarboxylate (APC), molecular precursors, thermal behavior, mixed oxides and oxohalides, X-ray diffraction, luminescence, catalysts.

**The aim of the work:** synthesis and investigation of some properties of Ln(III)-Bi(III)-APC-(phen)-(X) type complexes and their use as molecular precursors for obtaining heterometallic oxides and oxohalides upon thermal decomposition.

**Research objectives:** synthesis and investigation of Ln(III)-Bi(III) heterometallic compounds with desired ratio of metals; study of thermal behavior of the synthesized heterometallic compounds and determination of the optimal conditions for obtaining the expected heterometallic oxides and oxohalides; analysis on the influence of different factors on the composition and morphology of inorganic residues; study of the luminescent properties of complexes and heterometallic oxides as well as of the catalytic property of the mixed oxides in radiolytic decomposition of water.

**Scientific novelty and originality:** synthesis of 62 heterometallic coordination compounds with the ratio of the component metals equal to 1:1, 1:2 and 1:3, identical to the one in the expected heterometallic oxides or oxohalides.

**The scientific problem solved:** elucidation of the factors that allow the adjustment of the ratio of metal ions in the complexes and their use as molecular precursors from a single source for accessing inorganic materials in more advantageous conditions and of higher quality (purity, dimensions, properties) compared to materials obtained by classic methods.

**Theoretical significance:** the obtained results will contribute to the expansion of the information based on the directed synthesis of heterometallic complexes and to the enlargment of the data related to the correlation of the IR spectroscopy and crystallographic results of the coordination compounds.

**Application value:** the synthesized heterometallic coordination compounds can be used as photoluminescent materials or molecular precursors to obtain heterometallic oxides or oxohalides with properties of ionic conductors, ferroelectrics, catalysts or inorganic pigments.

**Implementation of scientific results:** the mixed oxide $LaBiO_3$ was patented as a catalyst in water radiolysis when the yield of hydrogen production is 46,85 times higher compared to the non-catalyzed process and 1,33 times more effective compared to the $LaCoO_3$ prototype. The research results were included in the course „Synthesis and characterization of inorganic materials" of the master program „Advanced Materials in Chemistry and Biopharmaceutics", Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Moldova State University.

**POPA NELEA**

# SINTEZA ȘI PROPRIETĂȚILE COMBINAȚIILOR HETEROMETALICE ALE LANTANIDELOR CU BISMUTUL(III)

## 141.02. CHIMIE COORDINATIVĂ

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice


| | |
|---|---|
| Aprobat spre tipar: 07.11.2023 | Formatul hârtiei 60×84 1/16 |
| Hârtie ofset. Tipar ofset. | Tiraj 30 ex. |
| Coli de tipar: 1,6 coli de autor | Comanda nr. |

Centrul Editorial-Poligrafic al Universității de Stat din Moldova

Str. A. Mateevici, 60, MD-2009, Chișinău, Republica Moldova