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

Teză de doctor în ştiinţe chimice

Conducător ştiinţific: 

GULEA Aurelian
doctor habilitat în chimie,
profesor universitar,
academician AȘM

Autor: 

CHIŞINĂU, 2023

© Popa Nelea, 2023

CUPRINS

ADNOTARE.....5
АННОТАЦИЯ.....6
ANNOTATION.....7
LISTA TABELELOR.....8
LISTA FIGURILOR.....10
LISTA ABREVIERILOR.....14
INTRODUCERE.....15
1. MATERIALE ANORGANICE ȘI PRECURSORI PE BAZĂ DE Ln(III) ȘI Bi(III)/Sb(III).....21
1.1. Oxizi și oxohalogenuri ale lantanidelor(III) și bismutului(III).....21
1.2. Precursori pe bază de complecși heterometalici Ln(III) - ioni de metale *3d*.....27
1.3. Combinații coordinative ale Ln(III) și Bi(III)/Sb(III) în calitate de precursori pentru materiale oxidice.....38
1.4. Concluzii la capitolul 1 42
2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CARACTERIZARE.....44
2.1. Sinteza complecșilor Ln(III)-Bi(III)-APC cu/fără ioni NO_3^-.....46
2.2. Sinteza complecșilor Ln(III)-Bi(III)-APC-phen cu ioni NO_3^-, NCS^- și CH_3COO^-.....59
2.3. Sinteza complecșilor Pr(III)/Nd(III)-Bi(III)-APC cu diferiți anioni.....62
2.4. Metode de analiză și cercetare.....65
2.5. Concluzii la capitolul 2 67
3. STUDIUL STRUCTURAL ȘI SPECTRE IR ALE COMBINAȚIILOR COORDINATIVE HETEROMETALICE 68
3.1. Complecși Ln(III)-Bi(III)-APC cu/fără ioni NO_3^- 69
3.2. Complecși Ln(III)-Bi(III)-APC-phen cu ioni NO_3^-, NCS^- și CH_3COO^-.....83
3.3. Complecși Pr(III)-Bi(III)-APC cu diferiți anioni.....88
3.4. Concluzii la capitolul 3 100
4. UNELE PROPRIETĂȚI ALE COMPLECȘILOR HETEROMETALICI ȘI ALE REZIDUURILOR OBȚINUTE LA TERMOLIZA LOR 101
4.1. Comportamentul termic al complecșilor.....101
4.2. Influența diferitor factori asupra compoziției și morfologiei reziduurilor la descompunerea termică a precursorilor.....109
4.3. Proprietăți luminescente.....120

4.4. Catalizatori în procesul de radioliză a apei 123
4.5. Concluzii la capitolul 4.....126
CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI.....128
BIBLIOGRAFIE.....131
ANEXE.....158
Anexa 1. Ionii aminopolicarboxilat (APC) utilizați în lucrare 158
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII.....159
CURRICULUM VITAE.....160

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 complecșilor 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 complecșilor și ale oxizilor heterometalici precum și a proprietății de catalizator a oxizilor micști 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 complecșilor 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.

LISTA TABELELOR

Tabelul 1.1	Condițiile de sinteză a oxizilor micşti $LnMO_3$ din precursori moleculari Ln(III)-M*3d*-carboxilat	p. 29
Tabelul 1.2	Relația dintre raza ionilor Ln(III), temperaturile maximului (T_{max}) și finale (T_{final}) de formare a oxizilor la termoliza precursorilor în baza liganzilor tartrat	p. 32
Tabelul 1.3	Dimensiunea cristalitelor și suprafața specifică BET ale probelor obținute la calcinarea precursorului, obținut prin metoda sol-gel, la diferite temperaturi	p. 37
Tabelul 1.4	Dimensiunea cristalitelor și suprafața BET ale probelor obținute la calcinarea precursorului obținut prin metoda Pechini la diferite temperaturi	p. 37
Tabelul 1.5	Fazele oxidice obţinute prin intermediul diferitor metode şi condiţii de sinteză	p. 38
Tabelul 1.6	Suprafeţele specifice BET ale oxizilor obţinuţi folosind diferite metode şi condiţii	p. 39
Tabelul 3.1	Maximurile (cm^{-1}) oscilațiilor caracteristice din spectrele IR ale unor complecși din cele două serii $LnBi(edta)(NO_3)_2 \cdot nH_2O$	p. 71
Tabelul 3.2	Parametrii de bază ai celulelor elementare ale structurilor compleșilor din seria $LnBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$	p. 72
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	p. 75
Tabelul 3.4	Parametrii de bază ai celulelor elementare ale structurilor seriei $LnBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$	p. 76
Tabelul 3.5	Parametrii de bază ai celulelor elementare ale structurilor seriei $Ln\{Bi(cdta)\}_3 \cdot 25H_2O$	p. 78
Tabelul 3.6	Maximurile (cm^{-1}) oscilațiilor caracteristice din spectrele IR ale complecșilor din seria $LnBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$	p. 80
Tabelul 3.7	Maximurile (cm^{-1}) oscilațiilor caracteristice din spectrele IR ale complecșilor din seriile $LnBi(ttha) \cdot nH_2O$	p. 81
Tabelul 3.8	Influența naturii ionilor Ln(III) și a liganzilor APC asupra datelor IR (cm^{-1}) ale complecșilor din seriile Ln-Bi-APC-(NO_3)	p. 83
Tabelul 3.9	Maximurile (cm^{-1}) oscilațiilor caracteristice din spectrele IR ale complecșilor din seriile Ln(III)-phen-Bi(III)-APC-X	p. 84
Tabelul 3.10	Parametrii de bază ai celulelor elementare ale structurilor complecșilor $Pr(phen)_2Bi(edta)(NO_3)_2 \cdot 5.75H_2O$ (48) și $Pr(phen)_2Bi(edta)(NCS)(CH_3COO) \cdot 5H_2O$ (49)	p.85
Tabelul 3.11	Maximurile (cm^{-1}) oscilațiilor caracteristice din spectrele IR ale complecșilor din seria Pr(III)-Bi(III)-APC-Cl	p. 89
Tabelul 3.12	Maximurile (cm^{-1}) oscilațiilor caracteristice din spectrele IR ale complecșilor din seria Ln-Bi-APC-Br	p. 97
Tabelul 4.1	Rezultatele studiului termogravimetric efectuat în aer static la viteza $5^oC \cdot min^{-1}$ pentru precursorii din seriile $LnBi(edta)(NO_3)_2 \cdot nH_2O$	p.101

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) p.102
Tabelul 4.3 Rezultatele studiului termogravimetric efectuat în aer static la viteza $5^oC \cdot min^{-1}$ pentru precursorii din seria LnBi(dtpa)$NO_3 \cdot 10H_2O$ p.102
Tabelul 4.4 Rezultatele studiului HTXRD pentru precursorii din seriile Nd-Bi-APC-NO_3 p.105
Tabelul 4.5 Rezultatele studiului termogravimetric efectuat la diferite viteze de încălzire pentru precursorii din seriile Nd-Bi-APC-NO_3 p.106
Tabelul 4.6 Rezultatele studiului termogravimetric efectuat la 10 $^oC \cdot min^{-1}$ pentru precursorii din seriile Nd-Bi-APC-NO_3 cu sau fără *phen* p.107
Tabelul 4.7 Rezultatele descompunerii termice și aspectul exterior al reziduurilor obținute la termoliza precursorilor din seria Ln(dtpa)$NO_3 \cdot 10H_2O$ la 10 și la 0.5 $^oC \cdot min^{-1}$ p.110
Tabelul 4.8 Rezultatele descompunerii termice a precursorilor moleculari LnBi(ttha)$\cdot 7H_2O$ la diferite viteze de încălzire p.112
Tabelul 4.9 Rezultatele descompunerii termice a precursorilor moleculari LnBi(ttha)$\cdot 7H_2O$ la 0.5 $^oC \cdot min^{-1}$ p.113
Tabelul 4.10 Rezultatele descompunerii termice a precursorilor moleculari Ln-Bi-APC-Br la viteza de încălzire 0.5 $^oC \cdot min^{-1}$ p.117
Tabelul 4.11 Valorile intensităţilor picurilor din spectrul de masă al produşilor obţinuţi în urma radiolizei în prezenţa catalizatorilor şi randamentul radiolitic (G) al hidrogenului p.125
Tabelul 4.12 Concordanţa dintre cantităţile de oxigen teoretic şi practic la experimentele de radioliză a apei p.126

LISTA FIGURILOR

Figura 1.1 Structurile cristaline ale BiOHal (a) și Bi_2GdO_4Hal (b) (Hal = Cl^-, Br^-, I^-). Sferele violete, roșii, verzi și portocalii reprezintă atomii de Bi, O, Hal și Gd, respectiv p. 23

Figura 1.2 Imaginile PXRD ale Bi_2GdO_4Cl (S-BG, F-BG) și Bi_2NdO_4Cl (S-BN, F-BN), obținute prin sinteza în fază solidă (S) sau asistată prin flux de NaCl/KCl topite (F) p. 24

Figura 1.3 Imaginile SEM ale probelor de Bi_2GdO_4Cl (a) și Bi_2NdO_4Cl (b) obținute prin sinteza în fază solidă p. 24

Figura 1.4 Imaginile SEM ale probelor de Bi_2GdO_4Cl (a) și Bi_2NdO_4Cl (b) obținute prin sinteza asistată de flux de NaCl/KCl topite p. 24

Figura 1.5 Curbele de degradare fotocatalitică a albastrului de metilen în prezența Bi_2GdO_4Cl (BG) și Bi_2NdO_4Cl (BN), obținute prin sinteza în fază solidă (S) sau asistată prin flux de NaCl/KCl topite (F) p. 25

Figura 1.6 Curbele de degradare fotocatalitică a albastrului de metilen în prezența BiOCl, Bi_2EuO_4Cl și Bi_2NdO_4Cl la iradiere cu lumină din domeniul vizibil p. 26

Figura 1.7 Spectrele de fotoluminescență ale Bi_2EuO_4Cl și Bi_2NdO_4Cl p. 26

Figura 1.8 Imaginile PXRD ale Bi_2GdO_4Hal (Hal^- = Cl^-, Br^-, I^-) p. 27

Figura 1.9 Structura cristalină a $[YMn(dtpa)(H_2O)_5]_2 \cdot H_2O$ p. 28

Figura 1.10 Curbele TG, DTG și DTA a complecșilor $[MnDy(maleat)_3] \cdot 5H_2O$ (a), $(NH_4)[MnDy(tartrat)_3] \cdot 4H_2O$ (b) și $[MnDy(gluconat)_3] \cdot 12H_2O$ (c) p. 30

Figura 1.11 Imaginile PXRD ale reziduurilor generate la termoliza precursorilor $[MnDy(maleat)_3] \cdot 5H_2O$ (a), $(NH_4)[MnDy(tartrat)_3] \cdot 4H_2O$ (b) și $[MnDy(gluconat)_3] \cdot 12H_2O$ (c) p. 31

Figura 1.12 Imaginile PXRD ale reziduurilor oxidice generate la tratamentul termic timp de 1 oră la 800 ^oC a complecșilor în baza liganzilor tartrat: (a) Ln(III)-Fe(III) (Ln(III) = La, Pr, Nd, Gd) și (b) Eu (III) - Fe(III) p. 31

Figura 1.13 Curbele TG ale complecșilor de tip $[Fe_2Ln_2((OCH_2)_3CR)_2(O_2C^tBu)_6(H_2O)_4]$ (Ln = La (complecșii I și II) și Gd (complecșii III și IV); R = Me (complecșii I și III) și Et (complecșii II și IV)) p. 32

Figura 1.14 Imaginile PXRD ale oxizilor micști obținuți la descompunerea termică a complecșilor heterometalici: (1a) $LaFeO_3$ din complexul I, (2a) $LaFeO_3$ din complexul II, (1b) $GdFeO_3$ din complexul III și (2b) $GdFeO_3 + Gd_3Fe_5O_{12}$ din complexul IV. Liniile negre reprezintă poziția picurilor de difracție ale $LnFeO_3$ luate din baza de date cristalografice ICDD; cele două linii verzi corespund fazei $Gd_3Fe_5O_{12}$ (2b) p. 33

Figura 1.15 Imaginile SEM ale $LaFeO_3$ obținut la descompunerea complecșilor I (a) și II (b) și ale $GdFeO_3$ de la descompunerea complecșilor III (c) și IV (d) p. 34

Figura 1.16 Imaginile PXRD ale reziduurilor obținute prin calcinarea $[LaCr(C_2O_4)_3] \cdot 9H_2O$ la diferite temperaturi prin două metode (a). Curba TG a $[LaCr(C_2O_4)_3] \cdot 9H_2O$ încălzit în aer static (b) p. 34

Figura 1.17 Imaginile PXRD ale $LnCrO_4$ (stânga) și $LnCrO_3$ (dreapta) Ln(III) = La (a), Nd (b), Sm (c), Gd (d), Dy (e), Er (f), Yb (g) p. 35

Figura 1.18	Imaginile SEM ale $LnCrO_4$ (a) și $LnCrO_3$ (b) obținute prin metoda autocombustiei	p. 35
Figura 1.19	Curbele TGA și DTA ale precursorului obținut prin metoda sol-gel (a) și imaginile PXRD ale probelor calcinate la diferite temperaturi (b) (*corespunde fazei $LaCrO_4$)	p. 36
Figura 1.20	Imaginile SEM ale probelor de $LaCrO_3$, rezultate la calcinarea până la 800 și 1000 ^oC a precursorilor, obținuți prin metoda sol-gel	p. 36
Figura 1.21	Imaginile PXRD ale probelor calcinate la diferite temperaturi	p. 37
Figura 1.22	Curbele TG și DSC ale $LaSb_2(edta)_2NO_3 \cdot 8H_2O$ (a), $NdSb_2(edta)_2NO_3 \cdot 7H_2O$ (b), $DySb_2(edta)_2NO_3 \cdot 7H_2O$ (c)	p. 40
Figura 1.23	Curbele TG și DSC ale $EuSb_2(edta)_2NO_3 \cdot 8H_2O$ (a), $GdSb_2(edta)_2NO_3 \cdot 7H_2O$ (b), $TbSb_2(edta)_2NO_3 \cdot 7H_2O$ (c)	p. 40
Figura 1.24	Imaginile PXRD ale reziduurilor obținute la termoliza $EuSb_2(edta)_2NO_3 \cdot 8H_2O$ (a), $GdSb_2(edta)_2NO_3 \cdot 7H_2O$ (b), $TbSb_2(edta)_2NO_3 \cdot 7H_2O$ (c)	p. 40
Figura 1.25	Un fragment al structurii cristaline a $[Ho(H_2O)_4Sb_2(edta)_2]NO_3 \cdot 3.6H_2O$	p. 41
Figura 1.26	Proiecția de-a lungul axei *a* a straturilor 2D în structura complexului $[Ho(H_2O)_4Sb_2(edta)_2]NO_3 \cdot 3.6H_2O$	p. 41
Figura 1.27	Curba TG a $[Er(H_2O)_4Sb_2(edta)_2]NO_3 \cdot 4H_2O$ (a) și imaginea de difracție a razelor X a reziduului obținut la descompunerea termică a precursorului (b)	p. 42
Figura 2.1	Schema generală de sinteză a complecșilor heterometalici	p. 44
Figura 2.2	Schema de sinteză a complecșilor din seria Pr(III)-Bi(III)-APC cu diferit raport al metalelor	p. 45
Figura 2.3	Schema de sinteză a complecșilor din seria $Ln(phen)_2Bi(APC)X_2$	p. 46
Figura 3.1	Spectrele IR ale complecșilor $CeBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (2) și $EuBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (6)	p. 70
Figura 3.2	Spectrele IR ale complecșilor $HoBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ (10) și $ErBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ (11)	p. 70
Figura 3.3	Cele două entități ale structurii cristaline a $NdBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (4)	p. 72
Figura 3.4	Proiecție de-a lungul axei *b* a structurii cristaline a $NdBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$	p. 73
Figura 3.5	Fragmente din spectrele IR ale complecșilor $CeBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ (14) și $Er\{Bi(cdta)\}_3 \cdot 25H_2O$ (23)	p. 74
Figura 3.6	Proiecție de-a lungul axei *b* a structurii cristaline a $CeBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ (14)	p. 76
Figura 3.7	Un fragment al structurii cristaline a $CeBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ (14)	p. 77
Figura 3.8	Un fragment al structurii cristaline a $Er\{Bi(cdta)\}_3 \cdot 25H_2O$ (23)	p. 78
Figura 3.9	Proiecție de-a lungul axei *c* a structurii cristaline a $Er\{Bi(cdta)\}_3 \cdot 25H_2O$ (23)	p. 79
Figura 3.10	Spectrele IR ale reprezentanților complecșilor din cele două serii $LnBi(ttha) \cdot nH_2O$	p. 81
Figura 3.11	Spectrele IR ale complecșilor de tip Nd-Bi-APC-(NO_3)	p. 82
Figura 3.12	Spectrele IR ale complecșilor de tip Er-Bi-APC-(NO_3)	p. 82
Figura 3.13	Spectrele IR ale complecșilor $Pr(phen)_2Bi(edta)X_2$ cu diferiți anioni	p. 85

Figura 3.14	Un fragment al structurii cristaline a $Pr(phen)_2Bi(edta)(NO_3)_2 \cdot 5.75H_2O$ (48)	p. 86
Figura 3.15	Un fragment al structurii cristaline a $Pr(phen)_2Bi(edta)(NCS)(CH_3COO) \cdot 5H_2O$ (49)	p. 86
Figura 3.16	Structura moleculară a $Pr(phen)_2Bi(cdta)(NCS)_2 \cdot 9.5H_2O$ (52)	p. 87
Figura 3.17	Proiecția de-a lungul axei *b* a structurii cristaline a $PrBi(edta)(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (53)	p. 90
Figura 3.18	Un fragment al structurii cristaline a $PrBi(edta)(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (53)	p. 90
Figura 3.19	Proiecția de-a lungul axei *a* a structurii cristaline a $Pr\{Bi(cdta)\}_2ClO_4 \cdot 9H_2O$ (54)	p. 91
Figura 3.20	Un fragment al structurii cristaline a $Pr\{Bi(cdta)\}_2ClO_4 \cdot 9H_2O$ (54)	p. 91
Figura 3.21	Un fragment al structurii cristaline a $[Pr\{Bi(cdta)\}_2Cl_2CHCOO \cdot 2Cl_2CHCOOH \cdot 4.8H_2O$ (55)	p. 92
Figura 3.22	Proiecția de-a lungul axei *a* a structurii complexului 55	p. 93
Figura 3.23	Un fragment al structurii $Pr_2(CCl_3COO)_2\{Bi(cdta)\}_4 \cdot 2CCl_3COOH \cdot 21.25H_2O$ (56)	p. 94
Figura 3.24	Proiecția de-a lungul axei *a* a structurii complexului 56	p. 94
Figura 3.25	Un fragment al structurii $Pr\{Bi(cdta)\}_2CCl_3COO \cdot 12H_2O$ (57)	p. 95
Figura 3.26	Proiecția de-a lungul axei *a* a structurii complexului 57	p. 95
Figura 3.27	Spectrele IR ale complecșilor $LnBi_2(cdta)Br_5 \cdot 5H_2O$	p. 96
Figura 3.28	Un fragment al structurii $PrBi_2(cdta)(Br)_5 \cdot 5H_2O$ (59)	p. 97
Figura 3.29	Proiecția de-a lungul axei *a* a structurii complexului 59	p. 98
Figura 3.30	Poliedrele de coordinare ale ionilor $Bi2^{III}$ în structura complexului 59	p. 98
Figura 3.31	Un fragment al structurii $(NH_4)Pr\{Bi(edta)\}_2Br_2 \cdot 8.3H_2O$ (61)	p. 99
Figura 3.32	Proiecția de-a lungul axei *a* a structurii complexului 61	p.100
Figura 4.1	Imaginile HTXRD ale $CeBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ (14) înregistrate la 5 $^oC \cdot min^{-1}$	p.104
Figura 4.2	Imaginile HTXRD ale $NdBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (4)	p.104
Figura 4.3	Imaginile HTXRD ale $NdBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ (16)	p.104
Figura 4.4	Imaginile HTXRD ale $NdBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ (28)	p.105
Figura 4.5	Derivatogramele precursorilor din seriile Nd-Bi-APC-NO_3 (10 $^oC \cdot min^{-1}$)	p.106
Figura 4.6	Derivatogramele precursorilor din seriile Nd-Bi-APC-(phen)-NO_3 (10 $^oC \cdot min^{-1}$)	p.107
Figura 4.7	Curbele TG ale precursorilor 23 și 38 descompuși termic în diferite fluxuri gazoase (5 $L \cdot oră^{-1}$) la 10 $^oC \cdot min^{-1}$	p.108
Figura 4.8	Imaginile PXRD ale reziduurilor obținute la calcinarea precursorilor din seriile Ln-Bi-APC-NO_3 la 0.5 $^oC \cdot min^{-1}$	p.111
Figura 4.9	Imaginile PXRD ale reziduurilor obținute la calcinarea precursorilor din seriile Ln-Bi-APC-NO_3 la 10 $^oC \cdot min^{-1}$	p.111
Figura 4.10	Imaginile PXRD ale reziduurilor obținute la descompunerea precursorilor $LnBi(ttha) \cdot 7H_2O$ la diferite viteze de încălzire	p.112
Figura 4.11	Imaginile PXRD ale reziduurilor obținute la descompunerea precursorilor corespunzători $LnBi(ttha) \cdot 7H_2O$ la 0.5 $^oC \cdot min^{-1}$	p.114
Figura 4.12	Imaginile PXRD ale reziduurilor obţinute la calcinarea precursorilor din	p.114

seriile Ln-Bi-APC-(NO_3) cu viteza 0.5 $^oC \cdot min^{-1}$
Figura 4.13 Influența vitezei de încălzire și a liganzilor APC din precursori nemărunțiți asupra morfologiei reziduurilor obținute în rezultatul calcinării p.115
Figura 4.14 Aspectul exterior al reziduurilor obținute la diferite viteze de încălzire a precursorului EuBi(dtpa)$NO_3 \cdot 10H_2O$ (30) mărunțit p.115
Figura 4.15 Influența liganzilor suplimentari (*phen*) asupra morfologiei reziduurilor obținute la calcinarea precursorilor cu viteza 0.5 $^oC \cdot min^{-1}$ p.115
Figura 4.16 Aspectul exterior al reziduurilor obținute la calcinarea precursorilor cu diferită natură de clor p.116
Figura 4.17 Imaginile de difracție a razelor X pe pulberile reziduurilor ($LnBi_2O_4Br$) obținute la calcinarea precursorilor până la 800^oC cu viteza 0.5 $^oC \cdot min^{-1}$ p.117
Figura 4.18 Imaginile SEM la diferite rezoluții ale complexului 2 (a) și ale reziduului $CeBiO_3$ (b) obținut după calcinarea precursorului p.118
Figura 4.19 Imaginile SEM la diferite rezoluții ale reziduurilor obținute la descompunerea termică a precursorilor din seria Eu-Bi-APC-NO_3 p.119
Figura 4.20 Imaginile SEM la diferite rezoluții ale reziduurilor obținute la descompunerea termică a precursorilor din seria Eu-Bi-APC-NO_3 p.119
Figura 4.21 Spectrele de absorbție ale complecșilor Eu(III)-Bi(III)-APC-$NO_3 \cdot nH_2O$ p.121
Figura 4.22 Spectrele de fotoluminescență în domeniul vizibil ale complecșilor Eu(III)-Bi(III)-APC-$NO_3 \cdot nH_2O$ p.121
Figura 4.23 Spectrele de fotoluminescență în domeniile vizibil și IR apropiat ale complecșilor din seriile Ln(III)-Bi(III)-APC-(NO_3)$\cdot nH_2O$ p.122

LISTA ABREVIERILOR

APC – aminopolicarboxilat

HTXRD – difracția razelor X în dependență de temperatură

PXRD – difracţia razelor X pe pulbere

H_3nta – acid nitrilotriacetic

H_4edta – acid etilendiamintetraacetic

H_4cdta – acid ciclohexan-1,2-diamintetraacetic

H_5dtpa – acid dietilentriaminpentaacetic

H_6ttha – acid trietilentetraaminhexaacetic

IR – infraroşu

Ln – lantanid

NC – număr de coordinare

OAc – ion acetat

phen – 1,10-fenantrolina

SEM – microscopia electronică de baleiaj

SSMP – precursor molecular de unică sursă

TGA – analiza termogravimetrică

DTG – termogravimetria diferenţială

INTRODUCERE

Actualitatea și importanța temei abordate. Domeniile de utilizare ale metalelor din blocul *4f*, numite lantanide, precum și ale compușilor acestora [1], în special speciile heterometalice [2], sunt foarte variate, acoperind practic toate sferele vitale din viața omului, cele mai importante fiind aplicațiile catalitice [3, 4], magnetice [5, 6], luminescente [7, 8], optoelectronice [9] și, un domeniu care se confruntă cu probleme majore în ultimul timp, ecologia [10].

Datorită proprietăților spectroscopice, magnetice și nucleare valoroase pe care le posedă compușii lantanidelor, deseori combinate în cadrul acelorași specii, generând materiale polifuncționale [11 - 14], aceștia pot fi utilizați în medicină, atât în calitate de *agenți de contrast în diagnostică* [15 - 17], cât și în calitate de *preparate terapeutice* eficiente [18 - 21] sau pe rol de preparate *teranostice,* care constituie o îmbinare a acestor două proprietăți [22 - 23]. O condiție importantă pentru a putea utiliza în medicină ionii Ln(III) (razele cărora scad de la La(III) la Yb(III)), cu scopul controlului biodistribuției selective a acestora *in vivo* [24], este prezența agenților de chelatare potriviți [25], ionii aminopolicarboxilat (APC) (Anexa 1) dovedindu-se candidați optimali pentru acest scop [26]. Datorită valorilor apropiate ale razelor ionice ale Ln(III) și a ionilor Ca^{2+}, compușii coordinativi ai lantanidelor(III) se folosesc cu succes și în strategiile de regenerare a oaselor [27, 28].

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 [29] și Peter Sadler [30], care au fost urmați de alți autori [31, 32], și continuă până în prezent în publicații foarte prestigioase [33], indicând la valoarea aplicativă incontestabilă a compușilor Bi(III). Cel mai bine sunt cunoscute proprietățile antimicrobiene [34 - 36], printre care se evidențiază aplicațiile gastro-intestinale ale compușilor Bi(III), legate de iradicarea *Helicobacter Pylori* [37, 38] și, foarte actual, face de menționat proprietățile de inhibitori ai virusului SARS Cov-2 și de remediere a consecințelor acestuia [39 - 41]. La fel de valoros este și potențialul anticancer al compușilor bismutului(III) [42]. Remarcabil, un complex al bismutului(III) a prezentat o rată de inhibiție de 82 % a celulelor canceroase la concentrația de 0,25 μM. IC_{50} al complexului este de 41 nM, ceea ce este de aproximativ 100 de ori mai eficient decât *cis*-platina [43]. Valoarea aplicativă a complecșilor de bismut(III), atât homo- [44] cât și heterometalici [45] 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.

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 [46], catalitice [47, 48] și electronice [49]. Foarte frecvent, combinațiile coordinative heterometalice ale Bi(III) [50], inclusiv cele cu Ln(III) [51, 52], 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 [53, 54].

Un loc deosebit în clasa compușilor coordinativi ai Bi(III) îi revine complecșilor în baza liganzilor APC [55] 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 ($dota^{4-}$) [56], dietilentriaminpentaacetat ($dtpa^{5-}$) [57] s-au dovedit a fi agenți de contrast eficienți în tomografia computerizată. Mai mult, complecșii Bi(III) cu liganzii APC, $edta^{4-}$ [58] și nta^{3-} [59, 60], amplifică eficiența tratamentului împotriva *Helicobacter Pylori*.

Încă mai vaste domenii de utilizare cuprind materialele și compozitele, în special oxizii și oxohalogenurile, în baza lantanidelor [61] și bismutului [62], datorită proprietăților performante ale acestora, deseori amplificate în speciile heterometalice [63 - 66]. Printre aplicațiile cele mai valoroase ale materialelor în baza lantanidelor se numără cele de senzori de gaze [67, 68], conductori ionici [69, 70], fotocatalizatori [71], catodoluminescență [72], scintilatori pentru detectarea diferitor radiații [73], iar în baza bismutului face de menționat pe cele de fotocatalizatori [74-80], ecologice [81-86], optoelectronice/senzori [87, 88], fotodetectori [89] ș.a.

Materialele și compozitele în bază de lantanide [90, 91] și bismut [92 - 95], în special oxohalogenurile [96] și oxizii [97 - 100], inclusiv reprezentanții heterometalici Ln(III)-Bi(III) [101 - 102], sunt candidați ideali și pentru diverse aplicații biomedicale valoroase, printre care se regăsesc terapiile fototermală [23, 103] și fotodinamică [104 - 105] și, combinarea acestor două, *teranostica* [106 - 108].

Metoda tradițională de obținere a oxizilor și oxohalogenurilor metalice este sinteza în fază solidă [109 - 112], 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) [113, 114], 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 [115].

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 [116, 117].

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 [118]. Ionul Bi(III) are raza egală cu 1.17 Å pentru NC 8 [119], 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 [55]) în comparație cu analogi cu Ln(III) (log K = 15 - 21 [120]), primii au fost coordinați la complexonii 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 obținute la calcinarea precursorilor [121]. 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) [122 - 124]. Mai mult ca atât, compușii coordinativi cu *phen* și cu derivații acesteea s-au dovedit a fi candidați cu activitate anticancer promițătoare [125, 126].

În lumina celor expuse mai sus, **scopul lucrării** este sinteza și studiul unor proprietăți ale complecşilor 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. Cantităţile produşilor de descompunere radiolitică a apei, catalizată de oxidul mixt $LaBiO_3$, au fost determinate prin metoda spectrometriei de masă.

Sumarul compartimentelor 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.

În **Introducere** (6 pag.) sunt prezentate actualitatea și importanța temei abordate, făcând referire la 126 de surse bibliografice, marea majoritate a cărora sunt din ultimii cinci ani. Tot în acest compartiment sunt formulate scopul lucrării, obiectivele cercetării, ipoteza de cercetare, sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese și sumarul compartimentelor tezei.

Capitolul 1 (23 pag.) include studiul investigațiilor efectuate de alți cercetători în domenii adiacente tezei date. Acestea se referă la importanța oxizilor și oxohalogenurilor atât homo- cât și heterometalici ai Ln(III) și Bi(III). Tot aici sunt descrise metodele de sinteză și analiză a complecșilor heterometalici Ln(III)-metal *d* sau Ln(III)-metal *p,* cunoscuți în literatura de specialitate până la moment, care pot fi utilizați pe rol de precursori moleculari pentru generarea oxizilor micști.

Capitolul 2 (24 pag.) conține o descriere detaliată a sintezelor compușilor homometalici ai Ln(III) și Bi(III), folosiți ulterior pentru asamblarea dirijată a combinațiilor coordinative heterometalice în baza diferitor ioni aminopolicarboxilat, precum și a 1,10-fenantrolinei. La fel, sunt expuse rezultatele analizelor elementale, cele mai importante semnale din spectrele IR ale

complecșilor, metodologia de stabilire a structurilor și a proprietăților, precum și o descriere informativă a echipamentului și tehnicilor utilizate în procesul de analiză.

Capitolul 3 (33 pag.) este axat pe studiul structural și spectrele IR ale combinațiilor coordinative heterometalice, care includ complecși Ln(III)-Bi(III)-APC cu sau fără ioni NO_3^- precum și complecși cu ioni NO_3^-, NCS^- și CH_3COO^- care, suplimentar la liganzii APC mai conțin și 1,10-fenantrolină. Tot aici este prezentat un studiu comparativ al structurilor și spectrelor IR ale complecșilor heterometalici ai Pr(III) cu Bi(III), liganzi APC și diferiți anioni anorganici sau organici.

Capitolul 4 (27 pag.) face accent pe analiza comportamentului termic al compușilor coordinativi, caracterizați în capitolul 3, pentru a stabili regimul termic optimal pentru obținerea oxizilor și oxohalogenurilor heterometalice la termoliza precursorilor, precum și pe identificarea și caracterizarea reziduurilor. Pentru monitorizarea în regim dinamic a termolizei precursorilor a fost folosită difracția razelor X în dependență de temperatură (HTXRD), care, pe lângă înregistrarea periodică a imaginilor de difracție, permite și identificarea reziduurilor. În continuare este analizată influența diferitor factori asupra compoziției și morfologiei reziduurilor la descompunerea termică a precursorilor. Printre aceștia se numără viteza de încălzire, atmosfera gazoasă folosită în timpul termolizei, natura liganzilor APC și prezența sau absența liganzilor suplimentari, precum și natura halogenilor și a raportului metalelor componente din precursori. Cu scopul stabilirii impactului naturii ionilor Ln(III) și a liganzilor APC din precursori, cât și pentru analiza comparativă a proprietăților luminescente ale complecșilor și ale reziduurilor obținute la calcinarea acestora, au fost înregistrate și analizate spectrele de fotoluminescență ale probelor solide în domeniul vizibil și IR apropiat. Capitolul finalizează cu testarea oxidului mixt $LaBiO_3$ pe rol de catalizator la descompunerea radiolitică a apei.

Fiecare capitol al lucrării include concluziile de rigoare.

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

1.1. Oxizi și oxohalogenuri ale lantanidelor(III) și bismutului(III)

Oxizi. Fazele oxidice heterometalice posibile care se pot forma în sistemul Bi_2O_3-Ln_2O_3, dintre care cele mai răspândite sunt $Bi_{1-x}Ln_xO_{1.5}$, notate și ca $(Bi_2O_3)_{1-x}(Ho_2O_3)_x$ ($0 < x < 1$) sau ca $Bi_{2-x}Ln_xO_3$ ($0.5 < x < 2$), au fost analizate detaliat de către Michel Drache și colaboratorii într-un articol de sinteză [127]. De regulă, aceste faze oxidice sunt obținute folosind reacții în stare solidă dintre Bi_2O_3 și Ln_2O_3 la aproximativ 800 °C, timp de câteva ore, însoțite de măcinări repetate. Alte metode, cum ar fi co-precipitarea [128] sau metoda combustiei [129] au fost, de asemenea, folosite pentru a sintetiza sistemele oxidice $Bi_{1-x}Ln_xO_{1.5}$.

Datorită conductibilității ionice înalte, soluțiile solide de tip Bi_2O_3-Ln_2O_3 sunt candidați ideali pentru electroliți în pilele de combustie cu electroliți oxizi solizi [130], operabile la temperaturi relativ scăzute. A fost demonstrat că modificația δ-Bi_2O_3, care este cel mai bun conductor ionic cunoscut până acum (stabil la ~ 800 ^oC), poate fi stabilizat la temperaturi mai joase prin adăugarea de cationi ale căror raze ionice sunt mai mici decât cea a Bi^{3+} [131]. Dapcevic și colaboratorii [132] au demonstrat că sistemul $(Bi_{0,80}Tm_{0,20})_2O_3$ prezintă o conductibilitate ridicată ($0{,}117 \cdot S \cdot cm^{-1}$ la 550 ^oC), cu energii de activare de 0,38 eV peste 550 ^oC și 1,27 eV la temperatura mai mică de 550 ^oC. Jaiswal și colaboratorii [133] au obținut, folosind metoda autocombustiei, pulberi nanodimensionate de $Bi_{0.8}Er_{0.2}O_{1.5}$, cu valoare a conductibilității egală cu $1{,}41 \cdot 10^{-2}$ $S \cdot cm^{-1}$ la 600 ^oC. Vasundhara și colaboratorii [134] au obținut valoarea conductibilității egală cu $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ $S \cdot cm^{-1}$ la 627 ^oC și energia de activare de 1,01 eV pentru sistemul $Yb_{0.50}Bi_{0.50}O_{1.50}$. Ermis și colaboratorii [135] au studiat diferite probe de Bi_2O_3 dopate cu Tb_4O_7 și Eu_2O_3 care au fost obținute prin sinteza în fază solidă. Cea mai înaltă conductibilitate ionică ($7{,}28 \cdot 10^{-1}$ $S \cdot cm^{-1}$; E^a = 0,64 eV) a fost determinată pentru sistemul $(Bi_2O_3)_{0,90}(Tb_4O_7)_{0,05}(Eu_2O_3)_{0,05}$ la 850 ^oC. Durmus și colaboratorii [136] au înregistrat pentru oxidul mixt $(Bi_2O_3)_{0,75}(Ho_2O_3)_{0,20}(Tm_2O_3)_{0,05}$ o valoare a conductibilității egală cu $5{,}31 \cdot 10^{-1}$ $S \cdot cm^{-1}$ la 1000 ^oC.

Un domeniu important de utilizare a oxizilor micști Bi_2O_3-Ln_2O_3 este cataliza. Aceștia pot fi folosiți cu succes pe rol de catalizatori în cuplarea oxidativă a metanului [137] sau fotocatalizatori eficienți în nanotehnologia ”verde” [138]. Fotocatalizatorii, numiți astfel deoarece acționează pe baza energiei solare, oferă o cale nouă și mai ecologică pentru multe domenii, cum ar fi descompunerea apei, celule solare, purificarea apei și a aerului, reducerea CO_2, degradarea poluanților organici, atât din mediul ambiant, cât și din emisiile industriale

[139]. Autorii articolului [140] au demonstrat că fotocatalizatorii pe bază de CeO_2, dopați cu ioni Bi(III), posedă activitate fotocatalitică superioară în procesul de reducere a 4-nitroanilinei până la p-fenilendiamină la iradiere cu lumină din domeniul vizibil, comparativ cu CeO_2 pur sau cu TiO_2, folosit ca standard comercial.

O altă aplicare utilă a oxizilor micști din sistemul Bi_2O_3-Ln_2O_3 este cea de pigmenți anorganici ecologici [141]. Majoritatea pigmenților anorganici sunt utilizați în vopsele și lacuri, materiale plastice, cerneluri, materiale de construcție, hârtie, sticlă și ceramică. Astfel, rezultatele studiului de reflectanță difuză au demonstrat că sistemele $(Bi_2O_3)_{1-x}(Ln_2O_3)_x$ (Ln(III) = Ce, Nd, Sm, Dy, Ho, Er, Lu) pot fi folosite în calitate de pigmenți, având paleta de culori de la galben la roșu-portocaliu, în dependență de raportul ionilor metalelor componente (x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 și 0,5) [142 - 146]. Avantajul acestor pigmenți constă, în primul rând, în toxicitatea redusă, comparativ cu pigmenții pe bază de plumb și crom, folosiți până nu demult. Alt factor important, care face avantajoasă folosirea acestor pigmenți anorganici heterometalici, este temperatura lor de topire [147], care depășește 1000 ^oC (pentru comparație, temperatura de topire a oxidului homometalic, Bi_2O_3, este de numai 820 ^oC). Acest fapt face posibilă utilizarea acestora pentru colorarea glazurilor ceramice, folosite la temperaturi înalte.

O utilizare nu mai puțin importantă a pigmenților din clasa Bi_2O_3-Ln_2O_3 este cea de materiale reflectoare, care sunt utilizate pentru acoperirea suprafețelor (acoperișurile clădirilor, mașinilor) care reflectă radiația cu lungimi de undă din regiunea IR-apropiat și reduce supraîncălzirea încăperilor în perioadele călduroase ale anului [148]. Autorii lucrării [149] au obținut și caracterizat o nouă serie de pigmenți anorganici cu indicele de reflecție de ~ 93 % a radiației solare din domeniul IR-apropiat. Pigmenții au fost sintetizați prin reacție în fază solidă, substituind parțial ionii Bi(III) sau Ce(III) din oxidul mixt $Bi_2Ce_2O_7$ cu ioni Tb(III) sau Y(III).

Oxohalogenuri. Capacitatea de a converti eficient energia incidentă în lumină vizibilă face posibilă utilizarea compușilor LnOHal pe rol de candidați promițători, atât pentru tehnologiile de detecție, comunicații și imagistică, cât și în confecționarea monitoarelor performante [61].

Grație proprietăților fotocatalitice valoroase, oxohalogenurile bismutului(III), BiOHal, sunt folosite cu succes în protecția mediului înconjurător [150-153] și în tehnologia energiei verzi [154-156].

Datorită efectelor sinergice, cauzate de prezența concomitentă a ioni de metale diferite, încă mai valoroase sunt oxohalogenurile heterometalice Bi(III)-Ln(III)-O-Hal. Acestea sunt derivate ale clasei $Bi_{6-x}La_xO_8Hal_2$ (x = 1; 2; 3; 4) (echivalentă cu $Bi_{3-x}La_xO_4Hal$ (x = 0,75; 1; 1,5;

2)) (Hal^- = Cl^-, Br^-, I^-) [157]. Din această serie derivă oxocloruri cu rapoarte molare Bi:Ln sau Ln:Bi de la 1:1 până la 5:1, la care se referă și $Bi_3La_3O_8Hal_2$, $NdBi_5O_8Br_2$ sau Bi_2LaO_4Hal.

O altă clasă de oxohalogenuri heterometalice, cu conținut mai înalt de halogen, este $Bi_{1-x}Ln_xOHal$ (x = 0,25; 0,5; 0,75) [158, 159].

În figura 1.1 sunt reprezentate structurile cristaline ale oxoclorurilor homometalice BiOHal și heterometalice Bi_2GdO_4Hal [160].

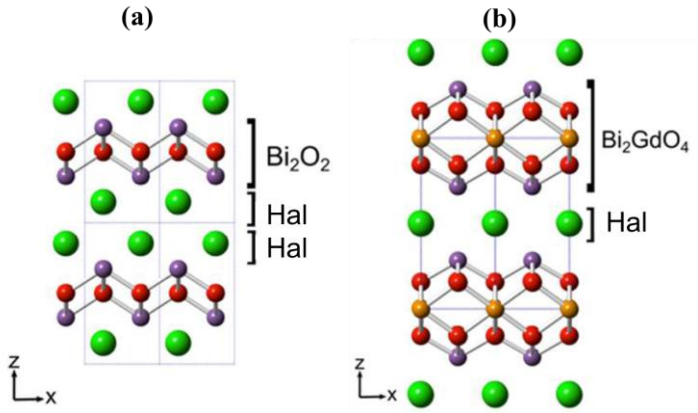


Fig. 1.1. Structurile cristaline ale BiOHal (a) și Bi_2GdO_4Hal (b) (Hal = Cl^-, Br^-, I^-). Sferele violete, roșii, verzi și portocalii reprezintă atomii de Bi, O, Hal și Gd, respectiv [160]

Structura BiOHal (Fig. 1.1a) constă din straturi alternante de $[Bi_2O_2]^{2+}$, poziționate între straturi duble de ioni halogenură $[Hal_2]^{2-}$. Structura Bi_2GdO_4Hal (Fig. 1.1b) este formată din straturi alternante de $[Bi_2GdO_4]^+$ și mono-straturi de $[Hal]^-$.

Oxoclorurile heterometalice, de regulă, se obțin prin metoda reacțiilor în fază solidă, care necesită timp îndelungat, operații repetate și, deseori, duce în final la formarea produșilor impuri sau, chiar, nedoriți. Astfel, Bi_2EuO_4Cl și Bi_2NdO_4Cl au fost sintetizate, folosind BiOCl, Bi_2O_3, Eu_2O_3 și Nd_2O_3 în calitate de substanțe inițiale [161]. Acestea au fost amestecate în raporturi stoechiometrice și măcinate timp îndelungat în mojar. Pulberile omogenizate au fost calcinate la 800 °C timp de 4 ore, apoi măcinate din nou și calcinate repetat.

Oxoclorurile Bi_2GdO_4Hal (Hal = Cl^-, Br^-) au fost obținute în rezultatul calcinării unui amestec de Bi_2O_3, Gd_2O_3 și BiOX în raport molar de 1:1:2.4 într-un flux de Ar (30 mL/min) la 800 °C timp de 4 ore [160]. Face de menționat că calcinarea amestecului stoechiometric a generat, pe lângă produșii de bază (Bi_2GdO_4Hal) și o cantitate mică de Gd_2O_3, care a fost atribuită volatilității parțiale a BiOCl.

Cu scopul comparării proprietăților catalitice, sistemele Bi_2LnO_4Cl (Ln(III) = Nd și Gd) au fost obținute, atât prin sinteza în fază solidă, cât și prin metoda asistată de flux constituit din amestec de săruri topite NaCl/KCl [162]. După cum se observă din figura 1.2, singurii produși,

obținuți în rezultatul ambelor metode de sinteză, au fost Bi_2GdO_4Cl și Bi_2NdO_4Cl, iar semnalele înguste de difracție indică la gradul înalt de cristalinitate al probelor.

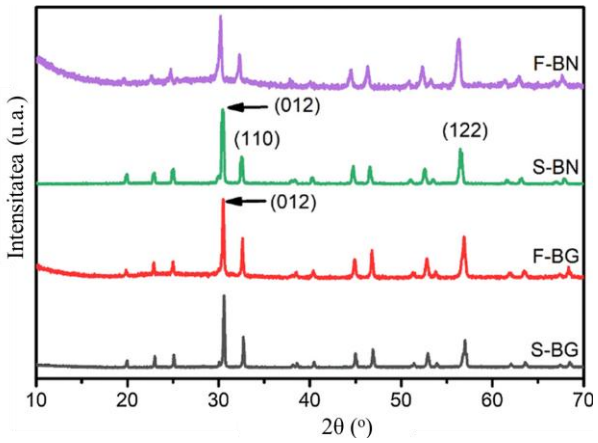


Fig. 1.2. Imaginile PXRD ale Bi_2GdO_4Cl (S-BG, F-BG) și Bi_2NdO_4Cl (S-BN, F-BN), obținute prin sinteza în fază solidă (S) sau asistată prin flux de NaCl/KCl topite (F) [162]

Morfologia probelor sintetizate prin cele două procedee este diferită. În cazul sintezei în fază solidă acestea reprezintă niște conglomerate de particule cu formă neregulată (Fig. 1.3). În cazul probelor obținute prin metoda asistată de flux de săruri topite, pentru Bi_2GdO_4Cl, se obțin plăci cu grosimea de ~ 50-90 nm și dimensiunea de ~ 110-400 nm (Fig. 1.4a) sau, în cazul Bi_2NdO_4Cl, au fost depistate prisme tetragonale cu grosimea ~80-240 nm și lungimea de ~ 130-500 nm (Fig. 1.4b).

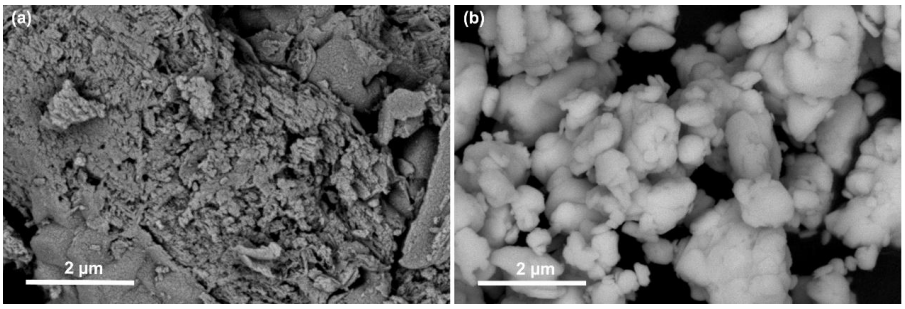


Fig. 1.3. Imaginile SEM ale probelor de Bi_2GdO_4Cl (a) și Bi_2NdO_4Cl (b) obținute prin sinteza în fază solidă [162]

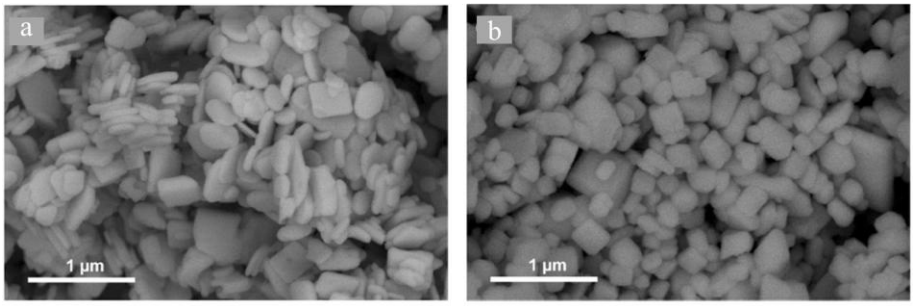


Fig. 1.4. Imaginile SEM ale probelor de Bi_2GdO_4Cl (a) și Bi_2NdO_4Cl (b) obținute prin sinteza asistată de flux de NaCl/KCl topite [162]

Proprietatea fotocatalitică a probelor a fost evaluată prin fotodegradarea albastrului de metilen la iradiere cu lumină vizibilă (λ > 420 nm) [162]. După cum se observă din figura 1.5, eficiența fotodegradării albastrului de metilen este neglijabilă în absența fotocatalizatorului (curba Blank). După iradiere cu lumină din domeniul vizibil timp de 90 de minute, aproximativ 96,22 % și 62,59 % din albastrul de metilen a fost degradat în prezența probelor obținute prin sinteza asistată prin flux de săruri topite (F-BG și F-BN, respectiv) și numai 54,27 % și 56,58 % când au fost utilizate probele sintetizate prin metoda în fază solidă (S-BG și S-BN, respectiv). Astfel, proba F-BG (Bi_2GdO_4Cl obținut prin metoda asistată prin flux de săruri topite) a prezentat cea mai înaltă eficiență fotocatalitică pentru degradarea albastrului de metilen, care poate fi atribuită atât dimensiunilor mai mici ale nanoparticulelor (Fig. 1.4a), cât și a naturii diferite a ionilor Ln(III).

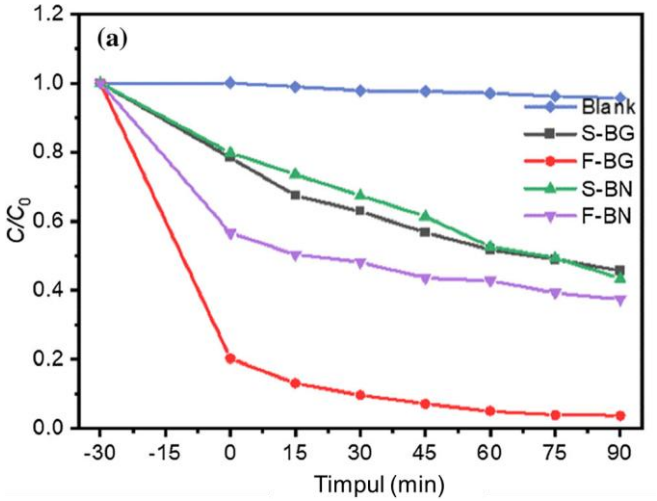


Fig. 1.5. Curbele de degradare fotocatalitică a albastrului de metilen în prezența Bi_2GdO_4Cl (BG) și Bi_2NdO_4Cl (BN), obținute prin sinteza în fază solidă (S) sau asistată prin flux de NaCl/KCl topite (F) [162]

În lucrarea [161] a fost evaluată capacitatea fotocatalitică a două oxocloruri, Bi_2EuO_4Cl și Bi_2NdO_4Cl, la fel, prin degradarea soluției apoase de albastru de metilen, la iradiere timp de 10 ore cu lumină din domeniul vizibil al spectrului (λ > 420 nm). În calitate de referință a servit oxoclorura BiOCl. După cum se observă din figura 1.6, albastrul de metilen nu este supus fotodegradării la iradiere cu lumină din domeniul vizibil al spectrului în absența fotocatalizatorului, chiar și peste 10 ore.

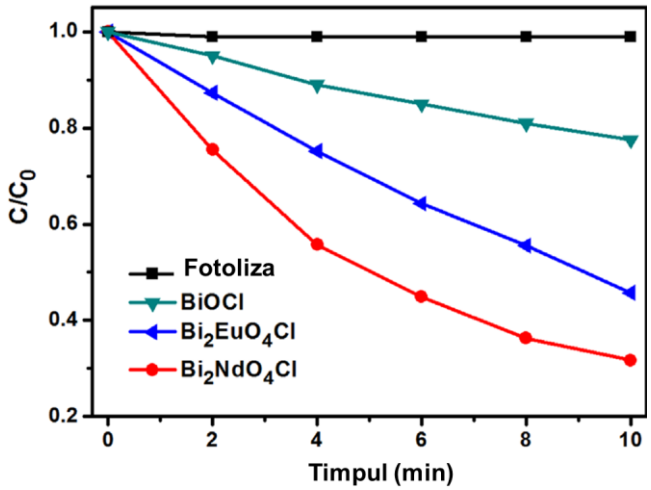


Fig. 1.6. Curbele de degradare fotocatalitică a albastrului de metilen în prezența BiOCl, Bi_2EuO_4Cl și Bi_2NdO_4Cl la iradiere cu lumină din domeniul vizibil [161]

La iradiere în prezența oxoclorurilor heterometalice Bi_2EuO_4Cl și Bi_2NdO_4Cl, albastrul de metilen s-a descompus în proporție de 55 % și 70 %, corespunzător. Pentru comparație, doar 20 % albastrul de metilen este degradat în prezența oxoclorurii homometalice BiOCl, în aceleași condiții. Aceste rezultate indică fără echivoc la eficiența superioară a oxoclorurilor heterometalice comparativ cu speciile homometalice în calitate de fotocatalizatori. Activitatea fotocatalitică mai înaltă a oxoclorurii Bi_2EuO_4Cl, comparativ cu analogul neodimului(III), a fost atribuită naturii diferite a ionilor Ln(III). Astfel, spectrele de fotoluminescență în domeniul 35 - 600 nm ale probelor Bi_2EuO_4Cl și Bi_2NdO_4Cl au ambele maxime poziționate la aproximativ 425 nm, dar intensitatea de emisie a Bi_2NdO_4Cl este mai joasă comparativ cu specia cu Eu(III) (Fig. 1.7) [161], și, ca rezultat, Bi_2EuO_4Cl manifestă o activitate fotocatalitică mai înaltă (Fig. 1.6).

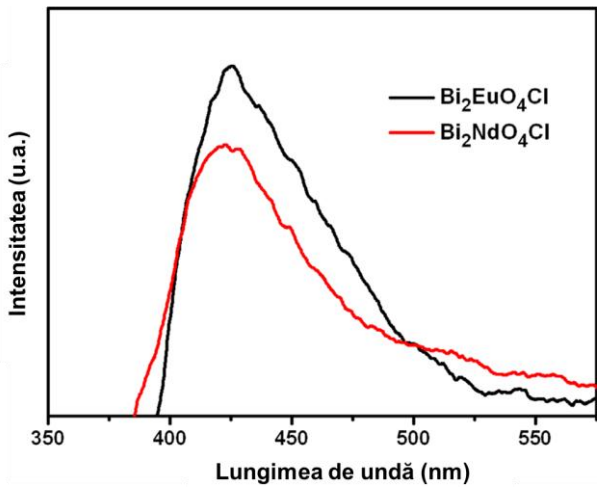


Fig. 1.7. Spectrele de fotoluminescență ale Bi_2EuO_4Cl și Bi_2NdO_4Cl [161]

În lucrarea [163], ionii de clor din Bi_2GdO_4Cl au fost parțial substituiți prin ioni de brom sau de iod. Aceasta nu a dus la deosebiri esențiale în imaginile PXRD ale probelor, fiind bine cunoscut faptul că oxoclorurile Bi_2LnO_4X (X = Cl^-, Br^-, I^-) au date de difracție foarte asemănătoare (Fig. 1.8).

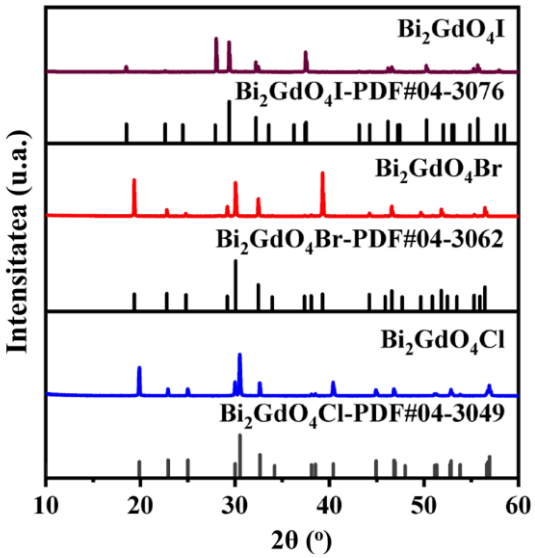


Fig. 1.8. Imaginile PXRD ale Bi_2GdO_4Hal (Hal = Cl^-, Br^-, I^-) [163]

Este notabil, că substituția ionilor Cl^- cu ioni de I^- din Bi_2GdO_4Cl a dus, în final, la creșterea de patru ori a proprietăților fotocatalitice a oxohalogenurii mixte Bi_2GdO_4Cl/I în procesul de obținere a O_2 prin descompunerea apei [163].

1.2. Precursori pe bază de complecși heterometalici Ln(III) - ioni de metale *3d*

Deoarece informația, ce ține de determinarea structurii cristaline și folosirea combinațiilor complexe heterometalice Ln(III)-Bi(III) în calitate de precursori moleculari de unică sursă pentru obținerea sistemelor oxidice mixte la termoliză, este foarte restrânsă, în subcapitolul dat vor fi prezentate rezultatele studiului structural, analizei comportamentului termic, precum și identificarea și caracterizarea reziduurilor obținute la descompunerea termică a precursorilor pe bază de complecși heterometalici ai ionilor Ln(III) cu ioni de metale *3d*.

După cum a fost menționat anterior, acizii aminopolicarboxilici (H_xAPC) s-au dovedit a fi agenţi de coordinare convenabili în prepararea precursorilor heterometalici pentru diferite sisteme oxidice mixte ale Bi(III) [114]. Și complecşii din seria Ln-Metal*3d*-APC au fost anterior utilizaţi cu succes în obţinerea oxizilor heterometalici. Astfel, oxizii Gd_2CuO_4 [164], La_2CuO_4 [165], $LaCoO_3$ [166, 167] și sistemele oxidice omologe dopate La-Sr-Co-O [168] au fost obţinute în rezultatul descompunerii termice a precursorilor, obţinuţi la interacţiunea hidroxizilor sau nitraţilor metalelor respective cu acizii H_5dtpa și H_4edta.

Alte exemple cu folosirea precursorilor în baza liganzilor APC includ prepararea fazelor oxidice $LaNiO_3$ [169, 170] și $La_2NiO_{4+\delta}$ [171], pentru care în calitate de liganzi în precursori au servit ionii $dtpa^{5-}$ și nta^{3-}. În lucrarea [172] a fost efectuat studiul comparativ de obținere a oxidului mixt $LaNiO_3$ folosind metoda Pechini (agent de complexare acid citric) și cea cu implicare a liganzilor $edta^{4-}$ în amestec cu celuloză. În altă lucrare [173] au fost făcute încercări de a obține pelicule subțiri de $LaNiO_3$ pe substrat de argint. Pentru îmbunătățirea calității peliculelor de $LaNiO_3$, pe rol de aditiv a fost folosit polietilenglicolul.

În toate aceste cazuri precursorii au fost obţinuți la dizolvarea cantităţilor stoechiometrice de carbonaţi sau hidroxizi ai metalelor respective în soluţii de acizi aminopolicarboxilici sau la interacţiunea sărurilor de metale cu soluţii amoniacale ale aminopolicarboxilaților, urmată de eliminarea solventului prin evaporare, în final obţinându-se materiale amorfe sticloase sau sub formă de praf, adică fără separare din soluţie a complecșilor cu compoziţii moleculare strict determinate.

Unicul caz când, pentru precursorii din seria Ln(III) - ioni de metale *3d*, în baza liganzilor APC, s-a reușit determinarea structurilor cristaline a fost seria izostructurală $[LnMn(dtpa)(H_2O)_5]_2 \cdot H_2O$ (Ln(III) = Gd, Er și Y) [174]. Structura complexului cu Y(III) constă din specii anionice $\{Y(dtpa)(H_2O)\}^{2-}$, conectate în lanțuri infinite cu ajutorul unităților cationice $\{Mn(H_2O)_4\}^{2+}$. Numerele de coordinare sunt nouă pentru Ln(III) și șase pentru Mn(II), iar poliedrele de coordinare reprezintă o antiprismă tetragonală monopiramidală și octaedrală, respectiv (Fig. 1.9).

Mai frecvent ca liganzii APC, la sinteza precursorilor heterometalici ai ionilor Ln(III) cu cei ai metalelor *3d*, au fost folosiți diverși carboxilați, la care se referă ionii oxalat, acetat, pivalat, malonat, gluconat, tartrat ș.a.

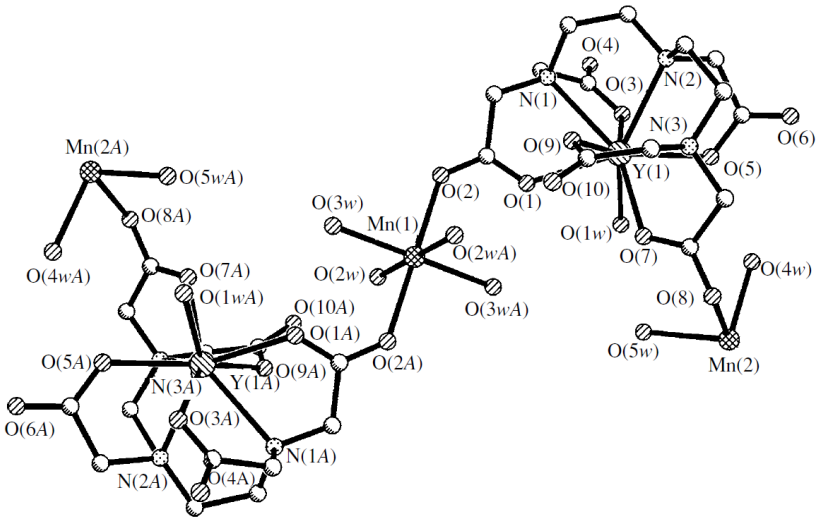


Fig. 1.9. Structura cristalină a $[YMn(dtpa)(H_2O)_5]_2 \cdot H_2O$ [174]

Într-un articol recent [175] a fost sistematizată informația referitoare la sinteza și comportamentul termic ale complecșilor de tip Ln(III)-M*3d*-carboxilat, precum și posibilitatea de folosire a acestora pe rol de precursori moleculari de unică sursă pentru obținerea sistemelor corespunzătoare de oxizi micști. Generalizarea acestor date este prezentată în tabelul 1.1.

Tabelul 1.1. Condițiile de sinteză a oxizilor micști $LnMO_3$ din precursori moleculari Ln(III)-M*3d*-carboxilat

Precursorul	Condițiile de formare a oxidului	Oxidul identificat	Referința
$Cr[La(C_2O_4)_3]\cdot 10H_2O$ $Co[La(C_2O_4)_3]\cdot 7H_2O$	Aer, 1000ºC	$LaCrO_3$ $LaCoO_3$	[176]
$[Co_2Sm(Piv)_7(2,4\text{-}Lut)_2]$	Argon, 2 ºC/min, 500 ºC	$SmCoO_3$	[177]
$[(bpy)CoLn(Piv)_5(H_2O)]$ Ln = Sm, Gd	Aer, 1000ºC	$LnCoO_3$	[178]
$[Ni(mosalen)Ln(piv)_3]\cdot(C_2H_5OH)_{2.5}$	Depunere pe substrat de $SrTiO_3$	$NdNiO_3$	[179]
$\{Gd(H_2O)_3Co[C_5NH_3(COO)_2]_3\}_n$	Aer, 700ºC	$GdCoO_3$	[180]
$[MnDy(maleat)_3]\cdot 5H_2O$ $[MnDy(gluconat)_3]\cdot 12H_2O$	Aer, 1000ºC, 4 ore	$DyMnO_3$ ortorombic $DyMnO_3$ hexagonal	[181]
$[MnDy(maleat)_3]\cdot 5H_2O$ $(NH_4)[MnDy(tartrat)_3]\cdot 4H_2O$ $[MnDy(gluconat)_3]\cdot 12H_2O$	Aer, 500ºC, 1 oră; 1000ºC, 4 ore	$DyMnO_{3+0.07}$ ortorombic $DyMnO_{3+0.13}$ Ortorombic + hexagonal $DyMnO_{3+0.20}$ hexagonal	[182]
$(NH_4)_3[LnFe(C_4O_6H_4)_3(OH)_3]$ Ln = La, Eu $(NH_4)_2[PrFe(C_4O_6H_4)_3(OH)_2]$ $(NH_4)[LnFe(C_4O_6H_4)_3(OH)]\cdot 3H_2O$ Ln = Nd, Gd	Aer, 800ºC, 1 oră	$LaFeO_3$ $EuFeO_3$ + $Eu_3Fe_5O_{12}$ $LnFeO_3$ Ln = Nd, Gd	[183]
$[Ln_2(OOCCym)_4(NO_3)_2(DME)_2]$ Ln = Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb	Aer, 10 ºC/min, 5 min la 900 ºC	$GdMn_2O_5$ $HoMn_2O_5$ $DyMn_2O_5$	[184]
$[Ln(CymCO_2)_2(OAc)(MeOH)]_n$ Ln = Nd, Gd, Dy $[Ln_2(O_2CCym)_4(OAc)_2(H_2O)_4]\cdot 5H_2O$ Ln = Ho, Er, Tm	Aer, 3 ºC/min până la 900 ºC, palier 10 ore	$DyMn_2O_5$ $ErMn_2O_5$	[185]
$[Ln(CymCO_2)(acac)_2(H_2O)]$ (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)	Aer,3 ºC/min până la 900 ºC, 7 ore	Ortorombic $EuMnO_3$, $GdMnO_3$, $TbMnO_3$ și $DyMnO_3$	[186]
$[Fe_2Ln_2((OCH_2)_3CR)_2(O_2C^tBu)_6(H_2O)_4]$	650 °C, 30 min 750 °C, 18 ore	$LaFeO_3$ $GdFeO_3$	[187]
$Cr[La(C_2O_4)_3]\cdot 9H_2O$	Aer, 500ºC, microunde	$LaCrO_3$	[188]

Autorii lucrării [182] au analizat *influența naturii ligandului carboxilat* asupra descompunerii termice a complecșilor și asupra compoziției reziduurilor obținute la termoliză. Pentru aceasta au fost sintetizate trei combinații complexe, în baza ionilor Mn(III) și Dy(III), cu diferiți liganzi carboxilat cu formulele $[MnDy(maleat)_3]\cdot 5H_2O$, $(NH_4)[MnDy(tartrat)_3]\cdot 4H_2O$ și $[MnDy(gluconat)_3]\cdot 12H_2O$.

Studiul termogravimetric a demonstrat că, până la 200 ^oC, sunt eliminate cu efecte endotermice moleculele de apă. La temperaturi mai mari de 300 ^oC încep procesele de degradare termo-oxidativă care duc la formarea speciilor oxocarbonat, formulele cărora sunt indicate în figura 1.10.

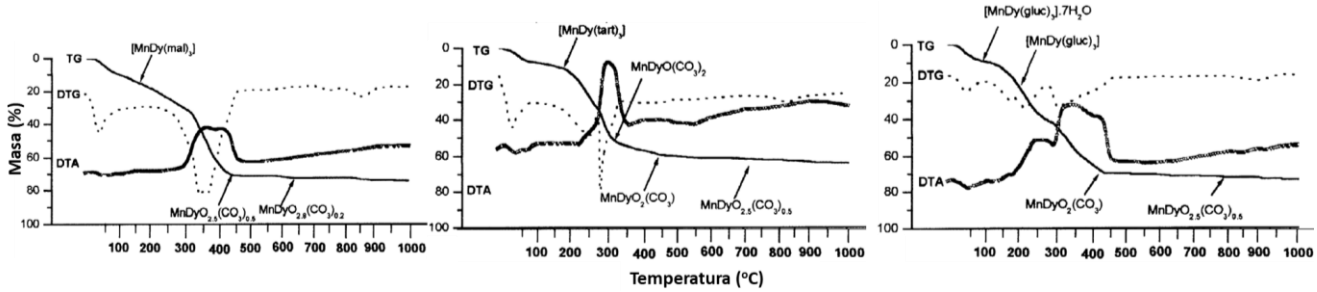


Fig. 1.10. Curbele TG, DTG și DTA a complecșilor $[MnDy(maleat)_3]\cdot 5H_2O$ (a), $(NH_4)[MnDy(tartrat)_3]\cdot 4H_2O$ (b) și $[MnDy(gluconat)_3]\cdot 12H_2O$ (c) [182]

La ridicarea ulterioară a temperaturii, aceste specii devin mai sărace în ioni carbonat, datorită eliminării CO_2. Descompunerea termică finalizează cu formarea oxizilor micști $MnDyO_{3+\delta}$ cu structură ortorombică sau hexagonală (Fig. 1.11).

Studiul PXRD al reziduurilor rezultate la termoliza precursorilor a demonstrat că, în cazul precursorului cu ligand maleat, $[MnDy(maleat)_3]\cdot 5H_2O$, reziduul final reprezintă oxidul mixt $MnDyO_{3+0.07}$, cu structură ortorombică, unde prevalează Mn(III) (Fig. 1.11a).

Precursorul cu liganzi gluconat, $MnDy(gluconat)_3]\cdot 12H_2O$, generează, în final, faza oxidică $MnDyO_{3+0.20}$, cu structură hexagonală (Fig. 1.11b) în care conținutul Mn(IV) este considerabil. La descompunerea termică a complexului cu liganzi tartrat, $(NH_4)[MnDy(tartrat)_3]\cdot 4H_2O$, reziduul reprezintă un amestec de forme ortorombică și hexagonală ale fazei $MnDyO_{3+0.13}$, precum și un produs neidentificat (notat cu +) (Fig. 1.11c).

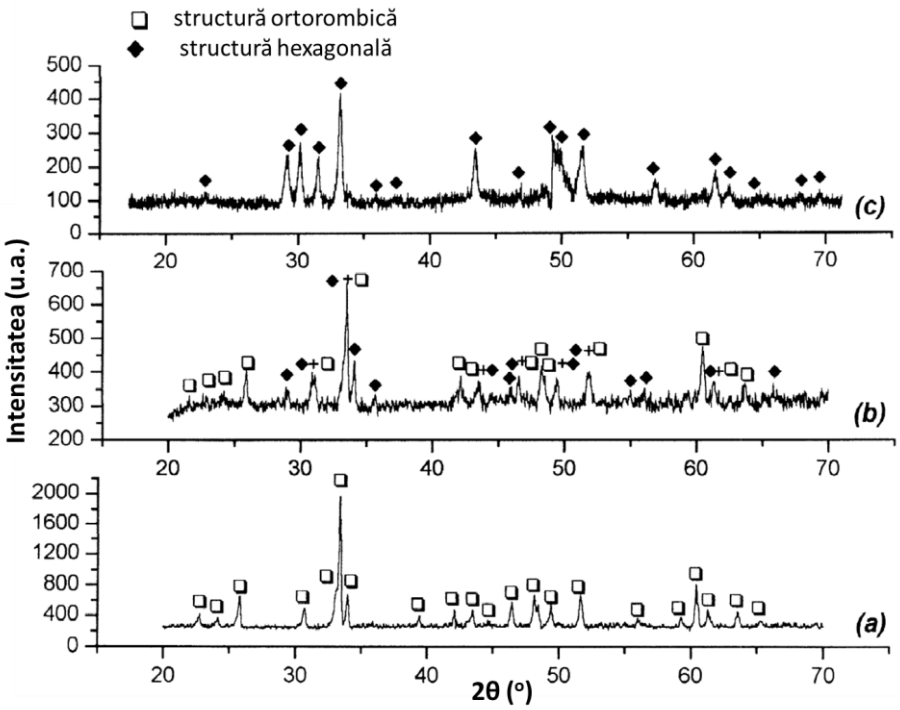


Fig. 1.11. Imaginile PXRD ale reziduurilor generate la termoliza precursorilor $[MnDy(maleat)_3]\cdot 5H_2O$ (a), $(NH_4)[MnDy(tartrat)_3]\cdot 4H_2O$ (b) și $[MnDy(gluconat)_3]\cdot 12H_2O$ (c) [182]

În altă lucrare [183], a fost cercetat *impactul naturii ionilor Ln(III)* în cinci complecși cu același ligand carboxilat (tartrat = $C_4O_6H_4$) cu formulele $(NH_4)_3[LnFe(C_4O_6H_4)_3(OH)_3]$ (Ln(III) = La și Eu), $(NH_4)_2[PrFe(C_4O_6H_4)_3(OH)_2]$ și $(NH_4)[LnFe(C_4O_6H_4)_3(OH)]\cdot 3H_2O$ (Ln(III) = Nd și Gd) asupra procesului de termoliză și asupra naturii produșilor obținuți în rezultatul descompunerii termice.

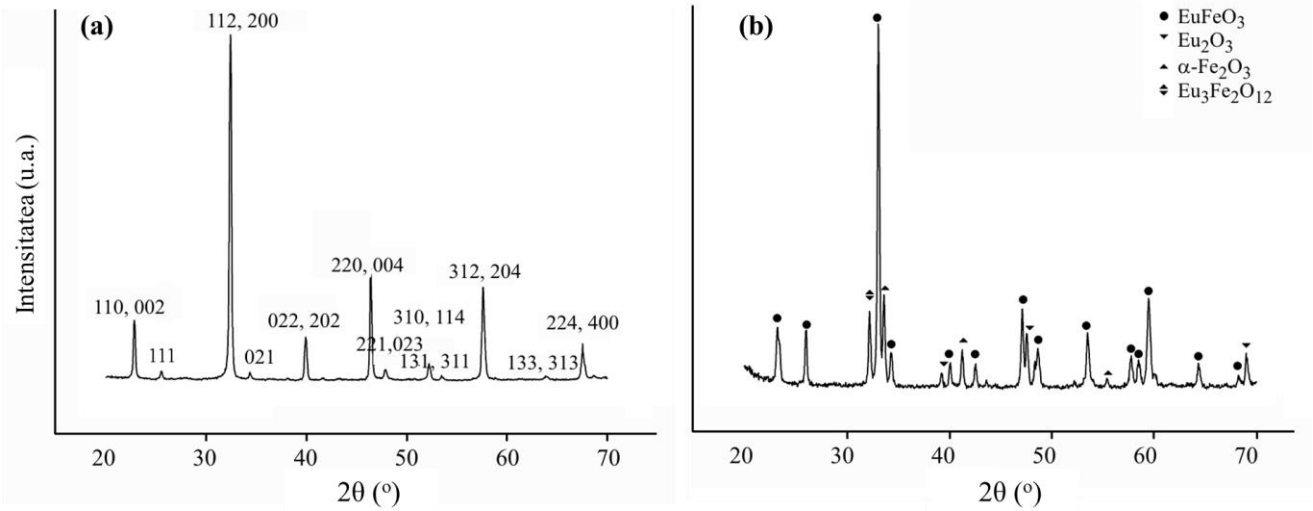


Fig. 1.12. Imaginile PXRD ale reziduurilor oxidice generate la tratamentul termic timp de 1 oră la 800 °C a complecșilor în baza liganzilor tartrat: (a) Ln(III)-Fe(III) (Ln(III) = La, Pr, Nd, Gd) și (b) Eu (III) - Fe(III) [183]

Rezultatele studiului au scos în evidență faptul că descompunerea termo-oxidativă a liganzilor tartrat decurge în intervalul 200 - 400 °C, ducând la formarea speciilor oxalat și apoi oxocarbonat în domeniul de temperaturi 400 - 600 °C, ca la final, în jur de 650 °C să se formeze reziduuri oxidice. Acestea au fost identificate ca fiind $LnFeO_3$ pur în cazul când Ln(III) = La, Pr, Nd, Gd (Fig. 1.12a) și ca un amestec mecanic format din doi oxizi micști, $EuFeO_3$ și $Eu_3Fe_2O_{12}$, ultimul fiind în cantități mici, și din oxizii homometalici α-Fe_2O_3 și Eu_2O_3 (Fig. 1.12b). A fost stabilit că descreșterea razei ionice a ionilor Ln(III) duce la o majorare a temperaturilor maximului (T_{max}) și a celei finale (T_{final}) de formare a fazelor oxidice (Tab. 1.2).

Tabelul 1.2. Relația dintre raza ionilor Ln(III), temperaturile maximului (T_{max}) și finale (T_{final}) de formare a oxizilor la termoliza precursorilor în baza liganzilor tartrat

Lantanidul	La^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}
Raza ionului, Å *	1,061	1,013	0,995	0,950	0,938
T_{maxDTG}, °C	872,7	901,0	938,0	980,0	999,0
T_{final}, °C	900,7	917,0	960,4	1009,6	1018,0

* Valoarea razei ionice la NC Ln(III) = 6

În lucrarea [188] au fost sintetizați și analizați patru carboxilați complecși omologi, cu formula generală $[Fe_2Ln_2((OCH_2)_3CR)_2(O_2C^tBu)_6(H_2O)_4]$ (Ln(III) = La sau Gd; R = CH_3 sau C_2H_5; $O_2C^tBu^-$ = ion pivalat) pe rol de precursori pentru oxidul mixt $LnFeO_3$. Scopul a fost de a stabili influența, atât a naturii ionilor Ln(III), cât și a ligandului, asupra compoziției și morfologiei reziduurilor.

Analiza termogravimetrică a precursorilor a fost efectuată în atmosferă de azot până la 1000 °C. Descompunerea termică a complecșilor cu La(III) decurge în patru etape și sfârșește la 600 °C. Părțile de masă experimentale ale reziduurilor generate de cei doi complecși au constituit 36 % și 34 %, valori comparabile cu cele calculate (37 % și 36 %, respectiv) pentru $LaFeO_3$ (Fig. 1.13a).

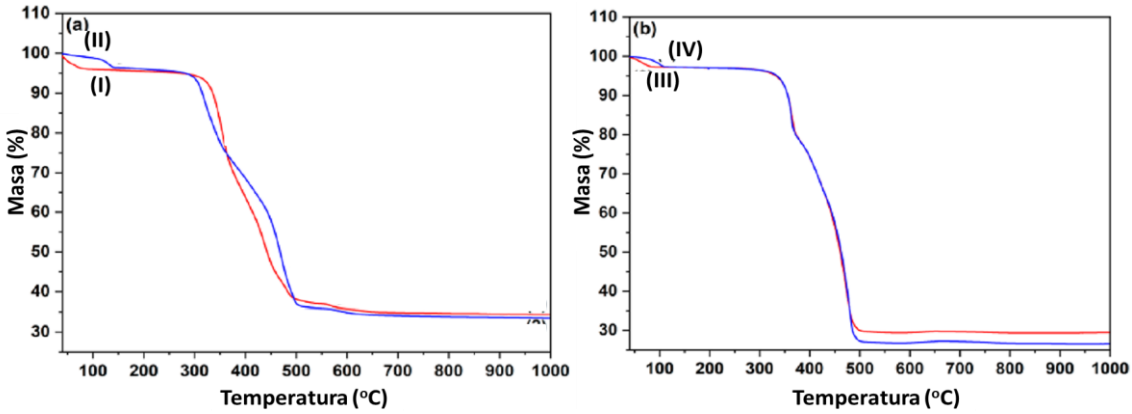


Fig. 1.13. Curbele TG ale complecșilor de tip $[Fe_2Ln_2((OCH_2)_3CR)_2(O_2C^tBu)_6(H_2O)_4]$ (Ln = La (complecșii I și II) și Gd (complecșii III și IV); R = Me (complecșii I și III) și Et (complecșii II și IV)) [188]

Degradarea termică a complecșilor în bază de Gd(III) decurge în trei etape și finalizează la aproximativ 500 ^{o}C (Fig. 1.13b). Pierderile de masă experimentale (30 % și 28 %), însă, diferă de cele calculate teoretic pentru $GdFeO_3$ (39 % și 38 %). Cauza a fost explicată de formarea unui amestec de oxizi micști $GdFeO_3$ și $Gd_3Fe_5O_{12}$, confirmată ulterior de difracția razelor X pe pulbere. Pentru aceasta, complecșii cu La(III) au fost calcinați la 650 °C timp de 30 de minute, iar complecșii cu Gd(III) au fost calcinați la 750 °C timp de 18 ore în atmosferă de N_2. La temperaturi mai scăzute și timp de încălzire mai mic, materialele produse din descompunerea precursorilor cu Gd(III) s-au dovedit a fi amorfe. Creșterea timpului și temperaturii de descompunere în cazul complecșilor gadoliniului(III) a fost considerată ca o consecință a razei ionice mai mici a ionilor Gd(III), care implică interacțiuni mai puternice cu liganzi în comparație cu compușii La(III). În cazurile complecșilor cu La(III), reziduurile au fost indexate ca fază perovskit $LnFeO_3$ pură (Fig. 1.14a). În condiții mai rigide de descompunere pentru complecșii cu Gd(III), pe lângă compusul de bază $GdFeO_3$, au apărut încă două semnale slabe la aproximativ 36,73 ° și 44,9 °, atribuite fazei $Gd_3Fe_5O_{12}$ (Fig. 1.14b).

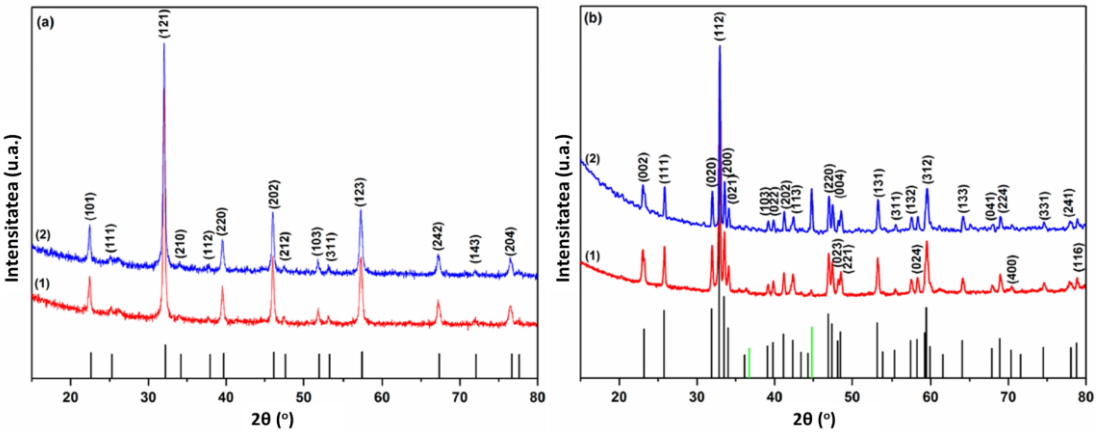


Fig. 1.14. Imaginile PXRD ale oxizilor micști obținuți la descompunerea termică a complecșilor heterometalici: (1a) $LaFeO_3$ din complexul I, (2a) $LaFeO_3$ din complexul II, (1b) $GdFeO_3$ din complexul III și (2b) $GdFeO_3$ + $Gd_3Fe_5O_{12}$ din complexul IV. Liniile negre reprezintă poziția picurilor de difracție ale $LnFeO_3$ luate din baza de date cristalografice ICDD; cele două linii verzi corespund fazei $Gd_3Fe_5O_{12}$ (2b) [188]

Studiul SEM a elucidat faptul că granulele cu morfologie cuboidală de $LaFeO_3$, obținute la descompunerea precursorilor cu La(III), se încadrează în scara nanometrică (Fig. 1.15a și Fig. 1.15b), iar omologul cu ioni Gd(III) generează granule de $GdFeO_3$, având forma ovală-neregulată, cu dimensiuni în domeniul 150 - 500 nm (Fig. 1.15c și Fig. 1.15d), fapt explicat de temperatura mai înaltă la care a fost obținut $GdFeO_3$ (750 ^{o}C), vizavi de omologul cu La(III) (650 ^{o}C) (Tab. 1.1). Și natura fragmentului R din $(OCH_2)_3CR$ pare să influențeze morfologia reziduurilor, dimensiuni de 2-3 ori mai mici obținându-se în cazul precursorilor cu R = CH_3 (Fig.

1.15a și Fig. 1.15c), comparativ cu cei cu R = C_2H_5 (Fig. 1.15b și Fig. 1.15d), indiferent de natura ionilor Ln(III).

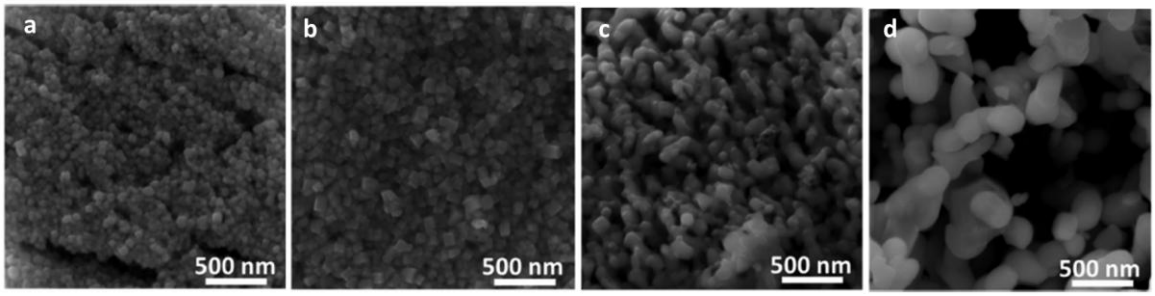


Fig. 1.15. Imaginile SEM ale $LaFeO_3$ obținut la descompunerea complecșilor I (a) și II (b) și ale $GdFeO_3$ de la descompunerea complecșilor III (c) și IV (d) [188]

Unul dintre cei mai importanți factori care *au impact major* asupra compoziției materialelor rezultate la descompunerea termică a precursorilor *este metoda de sinteză* [189].

Autorii lucrării [190] au folosit pe rol de SSMP complexul $[LaCr(C_2O_4)_3]\cdot 9H_2O$ pentru obținerea oxidului mixt $LaCrO_3$, atât prin calcinare prin sinteza clasică în fază solidă, cât și la încălzire cu microunde. Rezultatele studiului PXRD au demonstrat că, la calcinarea clasică a precursorului, oxidul heterometalic preconizat se obține la 900 ^oC, în concordanță bună cu alt studiu [176]. Metoda asistată de microunde duce la generarea aceluiași oxid la o temperatură cu 400 ^oC mai joasă (Fig. 1.16a). Ca rezultat, suprafața specifică BET este mai mare (2,8 $m^2\cdot g^{-1}$) în cazul metodei cu microunde, comparativ cu cea clasică (1,2 $m^2\cdot g^{-1}$).

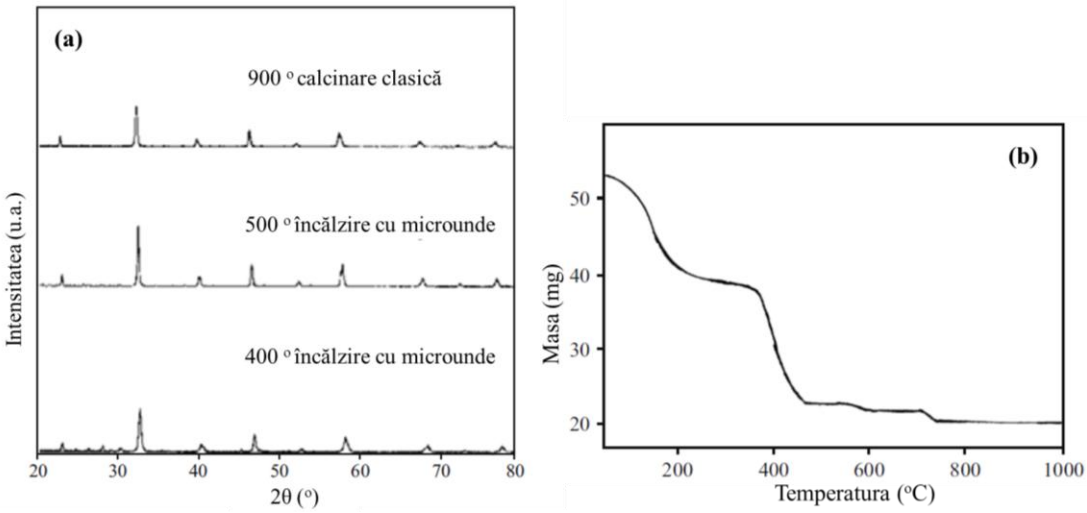


Fig. 1.16. Imaginile PXRD ale reziduurilor obținute prin calcinarea $[LaCr(C_2O_4)_3]\cdot 9H_2O$ la diferite temperaturi prin două metode (a). Curba TG a $[LaCr(C_2O_4)_3]\cdot 9H_2O$ încălzit în aer static (b) [190]

Studiul termogravimetric (Fig. 1.16b), efectuat cu viteza de încălzire 10 $^oC\cdot min^{-1}$, a demonstrat că distrugerea oxidativă a liganzilor oxalat sfârșește în jur de 500 ^oC cu formarea speciilor carbonat. La aproximativ 600 ^oC are loc eliminarea lui CO_2 cu formarea oxidului mixt

$LaCrO_4$, care la aproximativ la 700 ^oC elimină oxigen și se transformă în oxidul preconizat $LaCrO_3$ [190].

Altă metodă folosită cu succes pentru accesarea sistemelor oxidice este metoda autocombustiei. Astfel, folosind această metodă, au fost obținuți oxizii micști $LnCrO_3$ sau $LnCrO_4$, ajustând raportul dintre oxidant (nitratul de lantanid) și combustibil (glicina), care joacă și rolul de agent de complexare [191]. La folosirea unei cantități mai mici de glicină, cu raport nitrați de metale:glicină egal cu 1:1,5 se obțin oxizii $LnCrO_4$ (Fig 1.17 stânga), care la calcinare ulterioară generează oxizii $LnCrO_3$ (Fig 1.17 dreapta). Ultimii pot fi obținuți și la folosirea unei cantități mai mare de combustibil (glicină) (raport 1:2 sau mai mare) [192].

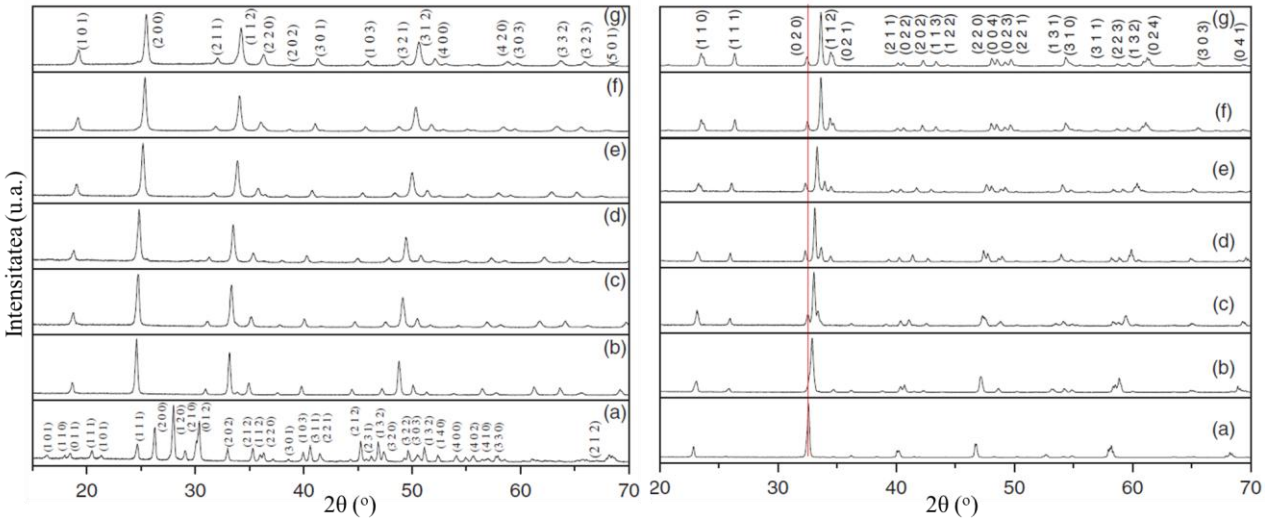


Fig. 1.17. Imaginile PXRD ale $LnCrO_4$ (stânga) și $LnCrO_3$ (dreapta) Ln(III) = La (a), Nd (b), Sm (c), Gd (d), Dy (e), Er (f), Yb (g) [192]

Unul dintre avantajele folosirii metodei autocombustiei este obținerea materialelor poroase (Fig. 1.18) cu suprafață specifică mare, lucru foarte important în cazul catalizatorilor.

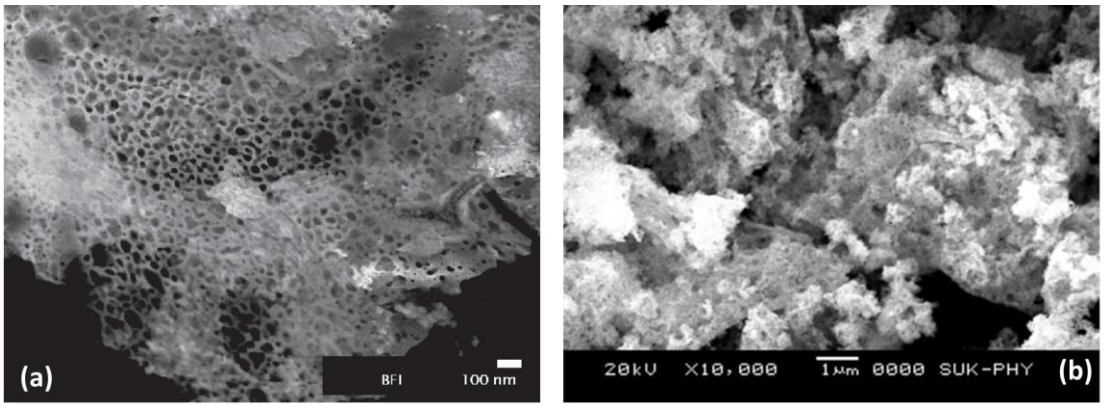


Fig. 1.18. Imaginile SEM ale $LnCrO_4$ (a) [193] **și $LnCrO_3$ (b) obținute prin metoda autocombustiei** [192]

Încă o strategie, utilizată pe larg în procesul de accesare a materialelor oxidice, este metoda sol-gel, în care pe rol de agenți de complexare se folosesc frecvent diferiți acizi carboxilici. Conform acestui protocol, au fost efectuate încercări de a obține $LaCrO_3$, din material precursor obținut la interacțiunea nitraților metalelor componente și acidul citric [194]. Analiza termogravimetrică combinată (TGA-DTA) a pulberii, obținute în rezultatul procesului de gelifiere/uscare la 80 - 90 ^oC, a demonstrat că aceasta reprezintă mai degrabă un carbonat mixt al celor două metale, care s-a format, cel mai probabil în timpul procesului de gelifiere/uscare. Această presupunere este confirmată de pierderea de masă foarte mică (~ 6 %) (Fig. 1.19a), în loc de cea preconizată de peste 50 %, dacă precursorul ar conține ioni citrat în compoziția sa. Scăderea masei de ~ 5 %, în intervalul de temperaturi 675 - 750 ^oC, corespunde pierderii oxigenului de către $LaCrO_4$, care duce la formarea oxidului $LaCrO_3$.

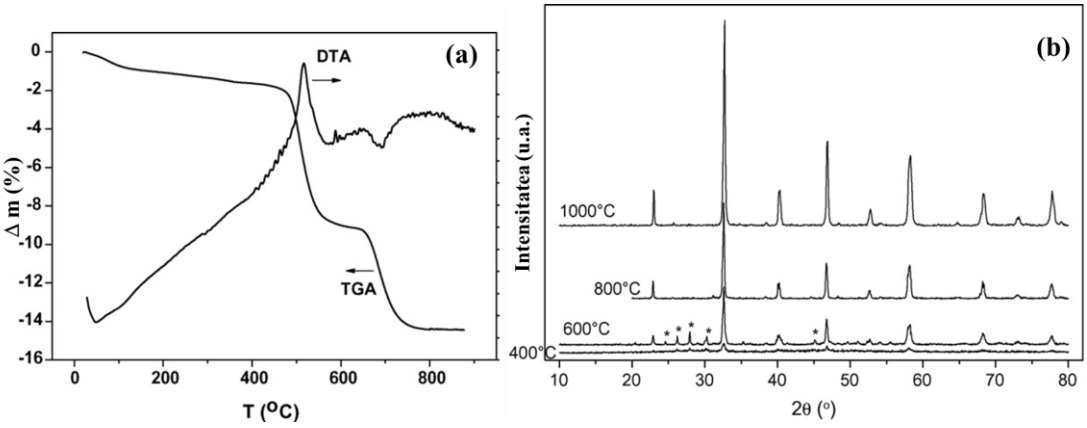


Fig. 1.19. Curbele TGA și DTA ale precursorului obținut prin metoda sol-gel (a) și imaginile PXRD ale probelor calcinate la diferite temperaturi (b) (* corespunde fazei $LaCrO_4$) [194]

Această presupunere a fost confirmată ulterior de către rezultatele studiului de difracție a razelor X pe pulberile, obținute la calcinarea precursorului la diferite temperaturi.

După cum se observă din figura 1.19b, la 600 ^oC, este prezent și oxidul $LaCrO_4$ pe lângă cel preconizat, $LaCrO_3$. La 800 ^oC și mai sus, unicul produs identificat este faza oxidică $LaCrO_3$.

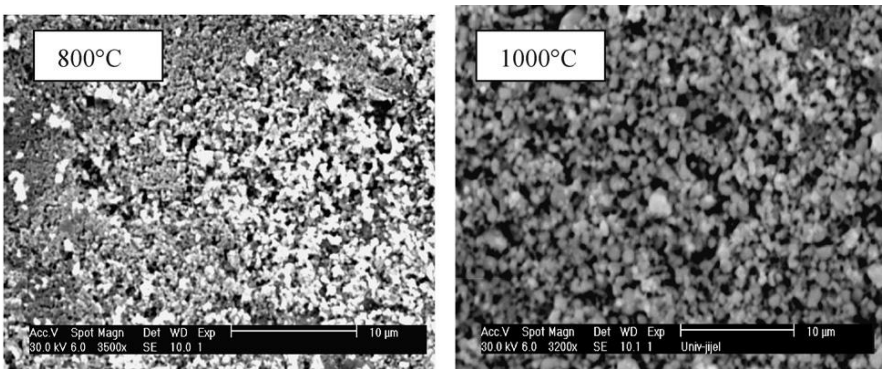


Fig. 1.20. Imaginile SEM ale probelor de $LaCrO_3$, rezultate la calcinarea până la 800 și 1000 ^oC a precursorilor, obținuți prin metoda sol-gel [194]

Ridicarea temperaturii favorizează obținerea oxidului dorit, însă duce la creșterea dimensiunii granulelor (Fig. 1.20 și Tab. 1.3) care are ca consecință micșorarea suprafeței specifice BET (Tab. 1.3), care este un proces nedorit.

Tabelul 1.3. Dimensiunea cristalitelor și suprafața specifică BET ale probelor obținute la calcinarea precursorului, obținut prin metoda sol-gel, la diferite temperaturi [194]

Temperatura de calcinare, ºC	Dimensiunea cristalitului, nm	$S_{BET,}$ m^2/g
400	-	7,3
600	116	6,4
800	179	3,5
1000	188	1,1

O modificare a metodei sol-gel, așa zisa metoda Pechini, a fost folosită pentru sinteza oxidului mixt $LaNiO_3$ [195]. Studiul a demonstrat că acesta se obține la temperaturi mai înalte de 550 ^oC și este stabil cel puțin până la 800 °C (Fig. 1.21).

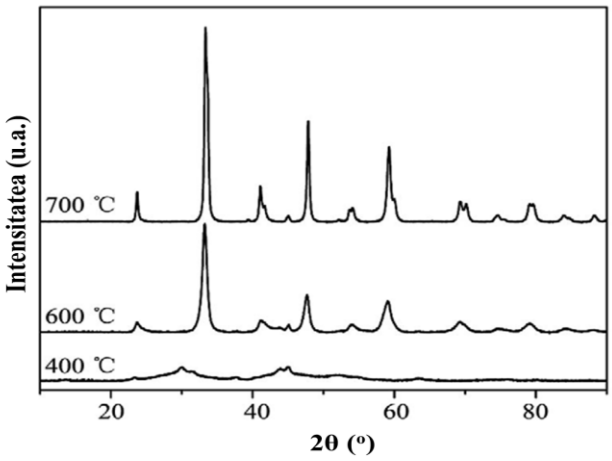


Fig. 1.21. Imaginile PXRD ale probelor calcinate la diferite temperaturi [195]

Și în acest caz, ridicarea temperaturii de calcinare duce la creșterea dimensiunilor cristalitelor, proces care, la rândul său, are ca rezultat micșorarea suprafeței specifice ale probelor (Tab. 1.4).

Tabelul 1.4. Dimensiunea cristalitelor și suprafața BET ale probelor obținute la calcinarea precursorului obținut prin metoda Pechini la diferite temperaturi [195]

Temperatura de calcinare, ºC	Dimensiunea cristalitului, nm	$S_{BET,}$ m^2/g
400	-	9,0
600	11,7	11,8
750	22,9	6,3

1.3. Combinații coordinative ale Ln(III) și Bi(III)/Sb(III) în calitate de precursori pentru materiale oxidice

Deoarece cationii Bi(III) și Ln(III), au valori apropiate ale razelor ionice, numere mari (8-10) de coordinare, în combinațiile coordinative heterometalice, ambele tipuri de ioni adoptă geometrii de coordinare similare [114]. Acest lucru face posibilă asamblarea concomitentă a ionilor Bi(III) și Ln(III) în compoziția precursorilor heterometalici de unică sursă, folosiți cu succes pentru obținerea oxizilor micști cu diferite proprietăți utile.

Datele din literatura de specialitate, referitoare la utilizarea aminopolicarboxilaţilor heterometalici de bismut(III) în calitate de precursori pentru obţinerea materialelor oxidice sunt foarte restrânse. Una dintre primele comunicări referitoare la obţinerea oxizilor micşti Bi-(La, Pr)-O din precursori aminocarboxilici au fost efectuate de Devillers şi colaboratorii [116, 117]. De regulă, precursorii heterometalici au fost preparaţi la amestecarea soluţiilor apoase Bi(APC) şi Ln(APC) în cantităţi necesare pentru obţinerea fazelor oxidice preconizate. Solventul a fost eliminat din sfera de reacţie prin evaporare, iar materialul heterometalic a fost uscat şi, ulterior, calcinat la diferite temperaturi şi intervale de timp, obţinându-se în final fazele Bi-Ln-O, cu diferit raport al metalelor. În scopul comparării caracteristicilor materialelor oxidice finale obţinute prin intermediul diferitor tehnici, paralel cu metoda precursorilor APC, au fost utilizate metodele gel-citrată şi ceramică cu folosirea oxizilor sau carbonaţilor metalelor respective [116]. În altă lucrare [117], aceeaşi grupă de cercetători a studiat comportamentul termic a doi precursori moleculari de unică sursă $BiLa(ttha)\cdot 4H_2O$ şi $BiPr(ttha)\cdot 7H_2O$.

După cum se observă din tabelul 1.5, faza oxidică δ-$Bi_{2-x}La_xO_3$, obţinută conform metodei SSMP, nu conţine impurităţi în comparaţie cu metoda citrată şi sinteză în fază solidă.

Tabelul 1.5. Fazele oxidice obţinute prin intermediul diferitor metode şi condiţii de sinteză

Metoda	Componenţii iniţiali (Bi:Ln=1:1)	Timpul şi temperatura de calcinare	Produşii finali (conţinutul fazelor oxidice în paranteze este mic)
Ceramică	Bi_2O_3, Ln_2O_3; $(BiO)_2CO_3$, $Ln_2(CO_3)_2$	4 ore, 700 °C 4 ore, 800 °C 4 ore, 800 °C	$Bi_{0,775}La_{0,225}O_{1,5,}$ (La_2O_3, Bi_2O_3) $Bi_{0,775}La_{0,225}O_{1,5}$, La_2O_3, (δ-$Bi_{2-x}La_xO_3$) $Bi_{0,775}Pr_{0,225}O_{1,5,}$ (Pr_6O_{11}, δ-$Bi_{2-x}Pr_xO_3$)
Citrată	$Bi(NO_3)_3$, $Ln(NO_3)_3$ Acid citric	20 ore, 600 °C (uscare 20 ore, 80 °C) (calcinare preliminară 20 ore, 300 °C)	δ-$Bi_{2-x}Ln_xO_3$, ($Bi_{0,775}Ln_{0,225}O_{1,5}$)
Precursori PAPC	Bi(APC), Ln(APC)	20 ore, 600 °C 2(20) ore, 600 °C 2 ore, 800 °C	δ-$Bi_{2-x}La_xO_3$ δ-$Bi_{2-x}Pr_xO_3$, ($Bi_{0,775}Pr_{0,225}O_{1,5}$) δ-$Bi_{2-x}Ln_xO_3$, ($Bi_{0,775}Ln_{0,225}O_{1,5}$)
Precursori moleculari APC (SSMP)	$BiLa(ttha)\cdot 4H_2O$ $BiPr(ttha)\cdot 7H_2O$	2 ore, 600 °C 2 ore, 800 °C	δ-$Bi_{2-x}Ln_xO_3$ δ-$Bi_{2-x}Ln_xO_3$

Impactul metodei de preparare asupra calităţii oxizilor micşti a fost demonstrat şi prin determinarea suprafeţei specifice a materialelor oxidice obţinute în rezultatul calcinării componenţilor iniţiali (Tab. 1.6).

Tabelul 1.6. Suprafeţele specifice BET ale oxizilor obţinuţi folosind diferite metode şi condiţii

Metoda	Componenţii iniţiali	Condiţiile de calcinare	Suprafaţa specifică (m^2/g)
Ceramică	Bi_2O_3, Ln_2O_3; $(BiO)_2CO_3$, $Ln_2(CO_3)_2$	800 °C, 4 ore 700 °C, 48 ore	1,2 2,7
Citrată	$Bi(NO_3)_3$, $Ln(NO_3)_3$, acid citric	600 °C, 20 ore	9,2 (La) 8,4 (Pr)
Precursori APC	BiLa(edta)	600 °C, 2 ore 600 °C, 20 ore 800 °C, 2 ore	12,0 22,7 16,0
Precursori moleculari APC (SSMP)	$BiLa(ttha)\cdot 4H_2O$ $BiPr(ttha)\cdot 7H_2O$	600 °C, 20 ore	11,9 (La) 11,2 (Pr)

La complecşii heterobimetalici, care conţin Bi(III) şi Ln(III), se referă şi $[NdBi(edta)(NO_3)_2]\cdot 7.22H_2O$ [196] şi $[(BixTb_{1-x})(nta)]\cdot 2H_2O$ [197]. Analiza descompunerii termice a ultimului complex, din păcate, nu a făcut posibilă identificarea produsului de termoliză.

Stibiul(III), la fel ion al metalelor *p* şi analogul cel mai apropiat al Bi(III), formează la rândul său combinaţii coordinative cu ioni Ln(III) şi liganzi APC.

Printre complecşii din această serie, pentru care a fost studiat comportamentul termic şi care au fost testaţi pe rol de precursori moleculari de unică sursă pentru generarea oxizilor micşti corespunzători, se numără $[Sb_2(edta)_2La]NO_3\cdot 8H_2O$, $[Sb_2(edta)_2Nd]NO_3\cdot 7H_2O$, $[Sb_2(edta)_2Dy(H_2O)_4]NO_3\cdot 3H_2O$ [198] şi $Sb_2(edta)_2Eu]NO_3\cdot 7H_2O$, $[Sb_2(edta)_2Gd]NO_3\cdot 7.5H_2O$, $[Sb_2(edta)_2Tb]NO_3\cdot 8H_2O$ [199].

După cum se poate observa din figurile 1.22 şi 1.23, descompunerea termică a complecşilor decurge similar pentru cinci dintre cei şase, deosebiri înregistrându-se la specia cu Nd(III) (Fig. 1.22c). În toate cazurile, maximurile efectelor endotermice, care corespund pierderilor moleculelor de apă la termoliza celor şase precursori sunt situate la aproximativ 125 °C, iar degradarea termo-oxidativă a liganzilor APC şi ionilor nitrat decurge cu efecte exotermice în intervalul 300 - 600 ^oC. Din figura 1.23 se observă că, dacă temperatura de calcinare depăşeşte 1000 ^oC, în toate trei cazuri sunt înregistrate pierderi de masă de aproximativ 8%, atribuite eliminării stibiului din produsul descompunerii, datorită volatilităţii acestuia.

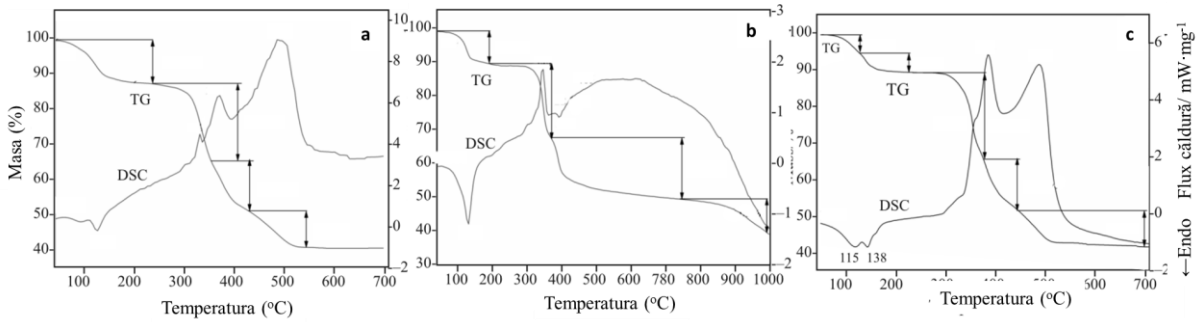


Fig. 1.22. Curbele TG și DSC ale $LaSb_2(edta)_2NO_3 \cdot 8H_2O$ (a), $NdSb_2(edta)_2NO_3 \cdot 7H_2O$ (b), $DySb_2(edta)_2NO_3 \cdot 7H_2O$ (c) [198]

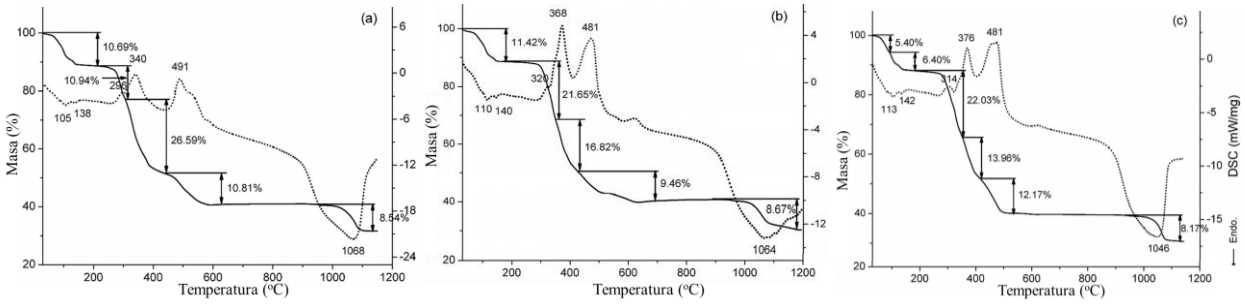


Fig. 1.23. Curbele TG și DSC ale $EuSb_2(edta)_2NO_3 \cdot 8H_2O$ (a), $GdSb_2(edta)_2NO_3 \cdot 7H_2O$ (b), $TbSb_2(edta)_2NO_3 \cdot 7H_2O$ (c) [199]

A fost presupus că descompunerea termică finalizează, cel mai probabil, cu formarea oxizilor Ln_2O_3 și Sb_2O_3, în bună concordanță cu datele teoretice, reieșind din raportul metalelor componente în precursori. Pentru verificarea ipotezei înaintate, probe de $LnSb_2(edta)_2NO_3 \cdot nH_2O$ au fost calcinate la 700 ^oC timp de 3 ore. Rezultatele studiului de difracție a razelor X pe pulberile rezultate [199] a demonstrat că se formează amestecuri mecanice de oxizi Ln_2O_3 și Sb_2O_3 (Fig. 1.24).

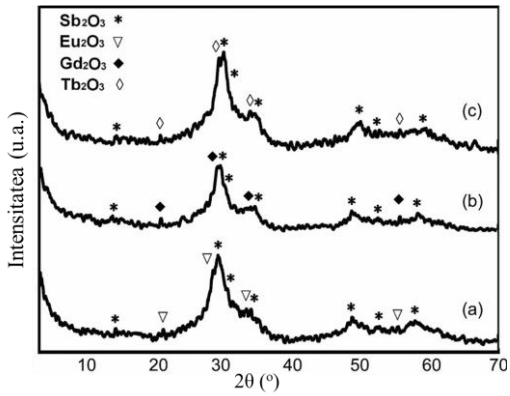


Fig. 1.24. Imaginile PXRD ale reziduurilor obținute la termoliza $EuSb_2(edta)_2NO_3 \cdot 8H_2O$ (a), $GdSb_2(edta)_2NO_3 \cdot 7H_2O$ (b), $TbSb_2(edta)_2NO_3 \cdot 7H_2O$ (c) [199]

Primul compus coordinativ din seria $LnSb_2(edta)_2NO_3 \cdot nH_2O$, pentru care a fost determinată structura cristalină, este $[Ho(H_2O)_4Sb_2(edta)_2]NO_3 \cdot 3.6H_2O$ [200]. În complex,

fiecare ion de Ho(III) este octacoordinat de către patru atomi de oxigen din ioniii $edta^{4-}$ ai patru unități $\{Sb(edta)\}^-$ diferite și patru atomi de oxigen ai moleculelor de apă (Fig. 1.25). Poliedrul de coordinare al ionilor Ho(III) este un dodecaedru distorsionat.

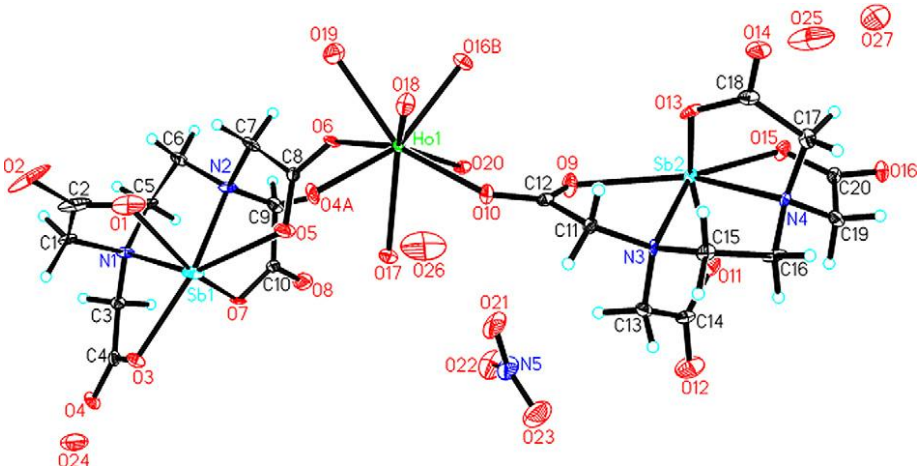


Fig. 1.25. Un fragment al structurii cristaline a $[Ho(H_2O)_4Sb_2(edta)_2]NO_3 \cdot 3.6H_2O$ [200]

În fiecare dintre cele două specii anionice $\{Sb(edta)\}^-$, cristalografic independente, ionul Sb(III) este hexacoordinat de către doi atomi de azot și patru atomi de oxigen ai liganzilor $edta^{4-}$. Geometria de coordinare a ionilor Sb(III) este octaedral-distorsionată. "Anionii" $\{Sb(edta)\}^-$ sunt conectați în lanțuri 2D infinite de către "cationii" $\{Ho(H_2O)_4\}^{3+}$ cu ajutorul a patru atomi de oxigen ai grupărilor carboxilat diferite (Fig. 1.26). Ionii NO_3^- nu sunt implicați în coordinare.

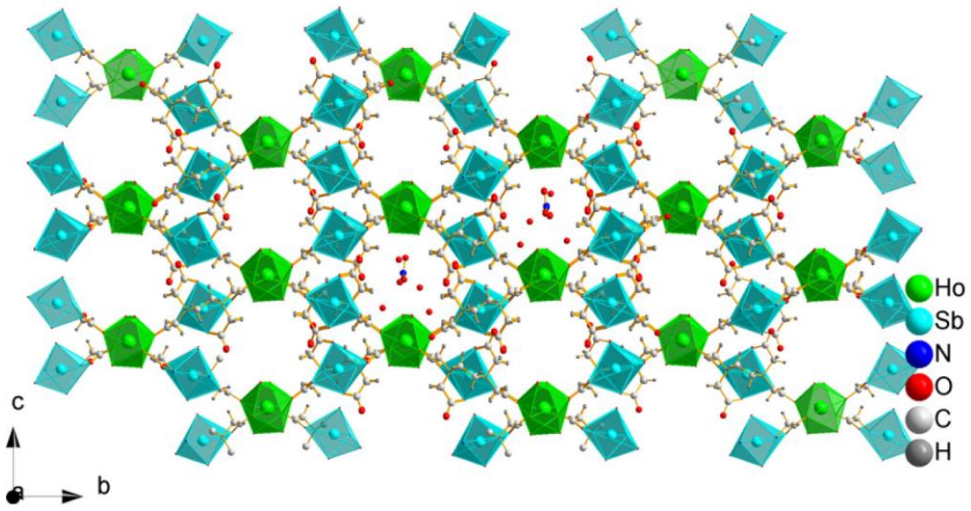


Fig. 1.26. Proiecția de-a lungul axei *a* a straturilor 2D în structura complexului $[Ho(H_2O)_4Sb_2(edta)_2]NO_3 \cdot 3.6H_2O$ [200]

Într-o lucrare recentă [201], a fost efectuată sinteza, determinată structura cristalină și studiat comportamentul termic pentru compusul coordinativ $[Er(H_2O)_4Sb_2(edta)_2]NO_3 \cdot 4H_2O$, omolog cu cei șapte menționați mai sus și izostructural cu complexul ce conține Ho(III).

Comportamentul termic este similar (Fig. 1.27a) [201] cu cel al omologilor săi (Fig. 1.22 și Fig. 1.23) [198, 199], iar reziduul final este, la fel, un amestec mecanic de oxizi metalici corespunzători (Fig. 1.27b).

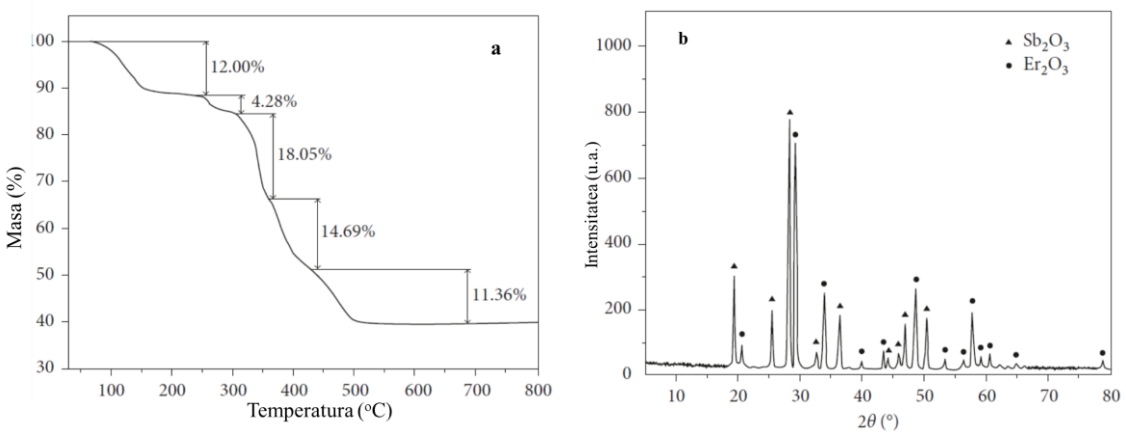


Fig. 1.27. Curba TG a $[Er(H_2O)_4Sb_2(edta)_2]NO_3 \cdot 4H_2O$ (a) și imaginea de difracție a razelor X a reziduului obținut la descompunerea termică a precursorului (b) [201]

Materialul prezentat în acest subcapitol include trecerea în revistă a literaturii de specialitate privind sinteza, studiul fizico-chimic şi comportamentul termic ale compuşilor heterometalici ai Bi(III) și omologului cel mai apropiat al acestuia, Sb(III), care pot fi utilizaţi pe rol de precursori moleculari pentru obţinerea materialelor oxidice.

După cum se observă din cele expuse, informaţia privind obţinerea sistemelor de oxizi micşti la termoliza precursorilor heterometalici Ln(III)-Bi(III) este redusă, cu toate că avantajele metodei sunt evidente. Acest fapt a servit ca imbold pentru continuarea şi aprofundarea cercetărilor din acest domeniu, care şi au constituit subiectul tezei date.

1.4. Concluzii la capitolul 1

1. Oxizii și oxohalogenurile Ln(III) și Bi(III) posedă proprietăți performante utile în variate domenii ale industriei și tehnicii. Datorită efectului sinergic, încă mai valoroase sunt materialele heterometalice Ln(III)-Bi(III), domeniile de utilizare ale cărora acoperă practic toate sferele vitale ale activității oamenilor.
2. Carboxilații heterometalici Ln(III) - ioni de metale *3d* pot fi utilizați cu succes în calitate de precursori pentru obținerea oxizilor micști corespunzători folosind metoda sol-gel, Pechini sau SSMP. Factorii care afectează compoziția și proprietățile materialelor oxidice

heterometalice sunt metoda de sinteză, natura ligandului carboxilat, precum și natura ionilor Ln(III) și a metalelor *3d*.

3. Puținele date din literatura de specialitate, axate pe folosirea combinațiilor coordinative heterometalice Ln(III)-Bi(III) pentru sinteza oxizilor micști corespunzători, au demonstrat că metoda precursorilor moleculari de unică sursă (SSMP) este una dintre cele mai convenabile pentru generarea materialelor oxidice în formă pură în condiții relativ blânde. La descompunerea termică a precursorilor lantanidelor(III) cu Sb(III), omologul cel mai apropiat al Bi(III), reziduurile finale reprezintă amestecuri mecanice de oxizi homometalici corespunzători și nu materialele oxidice mixte preconizate.

2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CARACTERIZARE

La asamblarea complecșilor heterometalici ai bismutului(III), pentru a evita procesul de hidroliză, și, ținând cont de constantele de stabilitate cu mult mai mari ale complecșilor Bi(III) [55] cu liganzi APC în comparație cu analogii cu ioni Ln(III) [120], primul metal introdus în componența precursorilor a fost bismutul, obținându-se $Bi(Hedta)\cdot 2H_2O$ [202], $Bi(Hcdta)\cdot 5H_2O$ [203], $Bi(H_2dtpa)\cdot 2H_2O$ [204], $Bi(H_3ttha)\cdot 3H_2O$ [203], conform unei proceduri de sinteză puțin modificată în comparație cu cele descrise în referințele în cauză. Deosebirea a constat în înlocuirea oxocarbonatului de bismut(III), $((BiO)_2CO_3)$, cu hidroxidul de bismut(III), $(Bi(OH)_3)$, proaspăt preparat în rezultatul reacției dintre soluțiile de azotat de bismut(III) și de hidroxid de potasiu. Ca rezultat, reacția dintre $(Bi(OH)_3)$ și acizii APC decurge câteva minute, comparativ cu câteva ore în cazul metodei prezentate în publicațiile menționate.

Ulterior, la interacțiunea $BiH_{y-3}APC$ sau a sărurilor lor de amoniu, $Bi(NH_4)_{y-3}APC$, cu sărurile LnX_3 în diferit raport molar (1:1, 1:2 și 1:3), au fost sintetizate 62 combinații coordinative noi cu formula generală $Ln\{Bi(APC)\}_mX_{3-z}\cdot nH_2O$ (Ln(III) = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb; APC = $edta^{4-}$, $cdta^{4-}$, $dtpa^{5-}$ și $ttha^{6-}$; y = 4, 5 sau 6; m = 1, 2 sau 3; z = 3, 2 sau 1; X = NO_3^-, Cl^-, Br^-, NCS^-, CH_3COO^-, CH_2ClCOO^-, $CHCl_2COO^-$, CCl_3COO^-; n = 4.8 - 25) (Fig. 2.1).

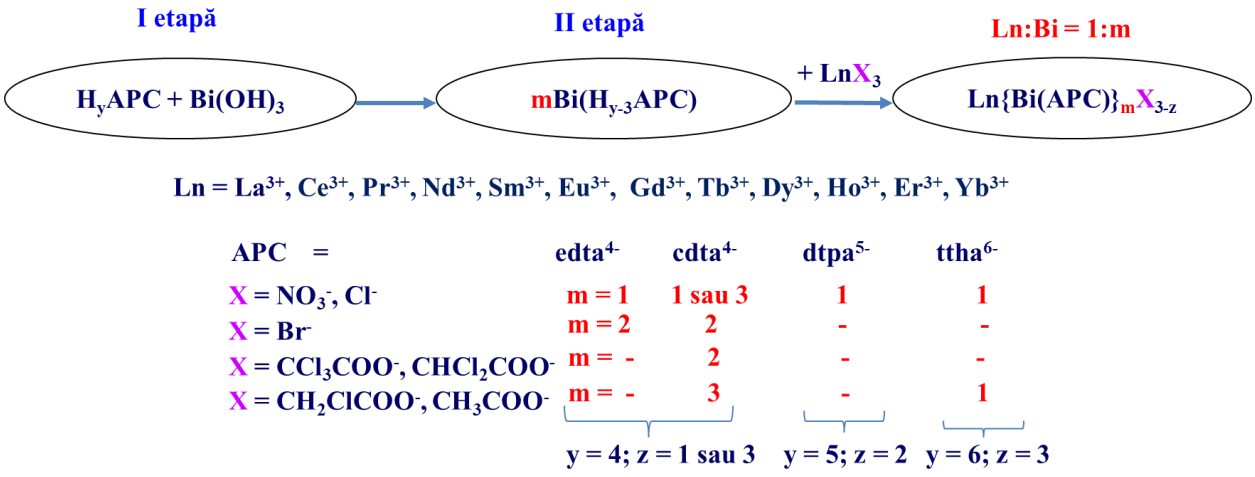


Fig. 2.1. Schema generală de sinteză a complecșilor heterometalici

Acetații lantanidelor(III) [205] și derivații lor (monoclor-, diclor- și tricloracetații) [206, 207], precum și perclorații [208], au fost obținuți conform protocoalelor de sinteză descrise în literatură, ca rezultat al reacției dintre oxizii sau carbonații lantanidelor(III) respective cu exces de acid corespunzător.

Soluțiile apoase ale $Ln(NCS)_3$ au fost obținute *in situ* la interacțiunea cantităților stoechiometrice de carbonați proaspăt precipitați de lantanide(III) cu soluția apoasă a acidului

HNCS. Aceasta a fost preparată în rezultatul reacției dintre cantități stoechiometrice de $Ba(NCS)_2$ și soluție diluată de acid sulfuric, iar sulfatul de bariu precipitat a fost separat prin filtrare.

Complecșii heterometalici din seria Pr(III)-Bi(III)-APC cu diferiți anioni și raport al metalelor Pr:Bi egal cu 1:1, 1:2 și 1:3, au fost obținuți variind sarea de lantanid(III) și liganzii APC, acizii complecși $BiH_{y-3}APC$ sau sărurile de amoniu ale acestora, lucru care afectează pH-ul amestecului reactant. Folosirea ligandului $cdta^{4-}$ face posibilă sinteza complecșilor cu trei rapoarte diferite ale metalelor: 1:1 (pentru X = NO_3^-, Cl^-), 1:2 (pentru X = Br^-, $CHCl_2COO^-$, CCl_3COO^-) sau 1:3 (pentru X = CH_3COO^-, CH_2ClCOO^-). În ultimul caz, acetatul sau cloracetatul nu rămâne în compoziția complexului heterometalic, dar favorizează obținerea complecșilor cu raport Pr:Bi egal cu 1:3 (Fig. 2.2).

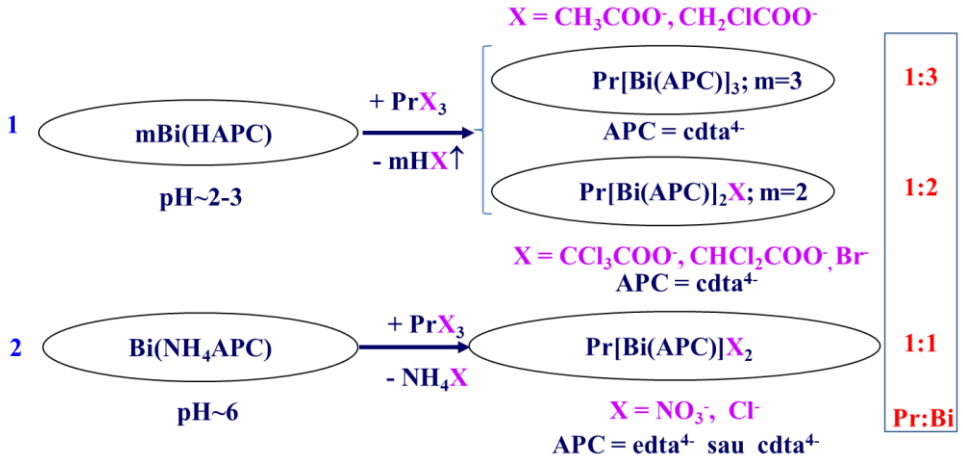


Fig. 2.2. Schema de sinteză a complecșilor din seria Pr(III)-Bi(III)-APC cu diferit raport al metalelor

Face de menționat faptul că concentrarea tuturor amestecurilor reactante prin vaporizare se face lent și la temperaturi nu mai înalte de 40-50 ^oC, pentru a preveni hidroliza sărurilor de Bi(III).

Cu scopul de a analiza influența liganzilor suplimentari asupra structurii complecșilor și a procesului de descompunere termică a lor, precum și asupra compoziției și morfologiei reziduurilor obținute la termoliza precursorilor corespunzători, suplimentar la ionii APC, a fost folosită și 1,10-fenantrolina. Soluția metanolică a acesteea, luată într-un mic exces față de cantitatea calculată, pentru a favoriza procesul de coordinare a *phen* la ionii de metale, a fost adăugată la soluțiile apoase de $LnBi(APC)X_2$, obținute *in situ* (APC = $edta^{4-}$ și $cdta^{4-}$; X = NO_3^-, NCS^- sau CH_3COO^-). Ca rezultat au fost obținuți nouă complecși cu formula generală $Ln(phen)_2Bi(APC)X_2 \cdot nH_2O$ (n = 5 - 9.5) (Fig. 2.3).

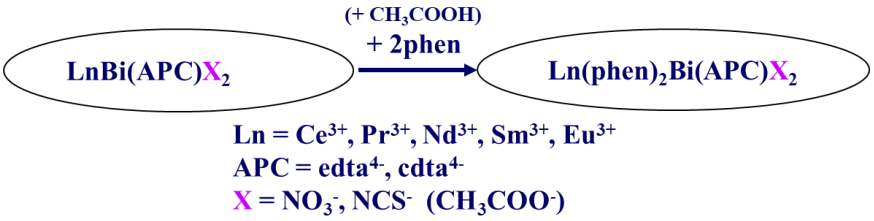


Fig. 2.3. Schema de sinteză a complecșilor din seria $Ln(phen)_2Bi(APC)X_2$

Complexul cu anioni micști, $Pr(phen)_2Bi(edta)(NCS)(CH_3COO)\cdot 5H_2O$, a fost obținut prin adăugarea soluției de CH_3COOH la soluția de $Pr(phen)_2Bi(edta)(NCS)_2$, obținută *in situ*.

2.1. Sinteza complecșilor Ln(III)-Bi(III)-APC cu/fără ioni NO_3^-

În formă generală, ecuațiile reacțiilor care au stat la baza obținerii complecșilor heterometalici sunt:

1. $Bi(OH)_3 + H_yAPC \rightarrow BiH_{y-3}(APC) + 3H_2O$

2. $BiH_{y-3}(APC) + (y-3)NH_4HCO_3 \rightarrow Bi(NH_4)_{y-3}APC + (y-3)H_2O + (y-3)CO_2\uparrow$

3.a. $Ln(NO_3)_3 + Bi(NH_4)_{y-3}APC \rightarrow Ln\{Bi(APC)\}_mX_{3-z} + 3NH_4NO_3$

sau

3.b. $Ln(NO_3)_3 + Bi(H)_{y-3}APC \rightarrow Ln\{Bi(APC)\}_mX_{3-z} + 3HNO_3$

($y = 4, 5$ sau 6; $m = 1, 2$ sau 3; $z = 3, 2$ sau 1).

Complecșii heterometalici cu 1,10-fenantrolină au fost obținuți cu folosirea soluțiilor apoase de $Ln\{Bi(APC)\}X_2$, obținute *în situ*.

4. $Ln\{Bi(APC)\}X_2 + 2phen \rightarrow Ln(phen)_2\{Bi(APC)\}X_2$

($APC = edta^{4-}$ și $cdta^{4-}$; $X = NO_3^-$ și NCS^-)

În încercarea de a obține complexul $Pr(phen)_2\{Bi(edta)\}(NCS)_2$, din cauza tulburării soluției, au fost adăugate câteva picături de CH_3COOH glacial, care a dus la formarea unui complex cu anioni micști conform ecuației reacției:

5. $PrBi(edta)(NCS)_2 + 2phen + CH_3COOH + NH_4HCO_3 =$

$= Pr(phen)_2Bi(edta)(NCS)(CH_3COO) + NH_4NCS + H_2O + CO_2\uparrow$

Cu toate că, pentru sinteza tuturor complecșilor Pr(III) cu ioni Br^-, raportul reagenților a fost de 1:1, surprinzător, în cazul ionilor $cdta^{4-}$, s-a obținut $PrBi_2(cdta)Br_5$, în care raportul Ln:Bi este de 1:2. Pentru comparație, a fost efectuată sinteza și cu ioni Nd(III), care a dat același rezultat.

Mai jos sunt prezentate ecuațiile reacțiilor de obținere a complecșilor cu ioni Br^-:

6. $2Bi(NH_4edta) + LnBr_3 = (NH_4)Pr\{Bi(edta)\}_2Br_2 + NH_4Br$

7. $2Bi(Hcdta) + 2LnBr_3 = LnBi_2(cdta)Br_5 + LnHcdta + HBr$ ($Ln = Pr(III)$ și $Nd(III)$)

8. $Bi(H_2dtpa) + PrBr_3 = PrBi(H_2dtpa)Br_3$

Sinteza combinaţiilor heterometalice din seriile LnBi(edta)$(NO_3)_2 \cdot nH_2O$

$LaBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (1)

La 20 mL soluţie apoasă, obținută la dizolvarea a 0,214 g (0,4 mmol) $Bi(Hedta) \cdot 2H_2O$ la încălzire și agitare, a fost adăugat în cantități mici NH_4HCO_3 solid până la pH ~ 6, pentru a obține $Bi(NH_4edta)$ *in situ*. După răcire până la temperatura camerei, la amestecul reactant rezultat au fost adăugate 0,173 g (0,4 mmol) $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ cristalin. Soluția obținută a fost vaporizată pe baia cu apă până la ~ 3 mL, la o temperatură nu mai înaltă de 40-50 ^oC pentru a evita procesul de hidroliză a Bi(III). Peste 48 ore din soluție s-au separat cristale prismatice incolore, care au fost separate prin filtrare, spălate cu puțină apă distilată și uscate la temperatura camerei. Masa produsului cristalin - 0,260 g. Randamentul - 73 %.

Analiza elementală pentru $C_{10}H_{26.44}N_4O_{21.22}BiLa$:

calculat %: C, 13.49; H, 3.00; N, 6.30;

găsit %: C, 13.42; H, 2.95; N, 6.23.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1574, 1435, 1395,1374,1364, 1323, 1267, 1247,1107, 1095, 1080, 1039, 928, 854, 819.

$CeBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (2)

Metoda de sinteză a fost similară cu cea de obținere a complexului **1**. Masa $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,174 g (0,4 mmol). Cristalele obținute sunt incolore. Masa produsului cristalin - 0,282 g. Randamentul - 79 %.

Analiza elementală pentru $C_{10}H_{26.44}N_4O_{21.22}BiCe$:

calculat %: C, 13.47; H, 2.99; N, 6.29;

găsit %: C, 13.33; H, 2.92; N, 6.23.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1575, 1433, 1394, 1377, 1365, 1324, 1266, 1247, 1107, 1095, 1080, 1039, 929, 855, 816.

$PrBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (3)

Metoda de sinteză a fost similară cu cea de obținere a complexului **1**. Masa $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,174 g (0,4 mmol). Cristalele obținute sunt de culoare verde-deschis. Masa produsului cristalin - 0,278 g. Randamentul - 78 %.

Analiza elementală pentru $C_{10}H_{26.44}N_4O_{21.22}BiPr$:

calculat %: C, 13.46; H, 2.99; N, 6.28;

găsit %: C, 13.40; H, 2.90; N, 6.19.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1574, 1431, 1394, 1377, 1365, 1313, 1265, 1107, 1095, 1080, 1038, 928, 854, 818.

$NdBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (4)

Metoda de sinteză a fost similară cu cea de obținere a complexului **1**. Masa $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,175 g (0,4 mmol). Cristalele obținute sunt de culoare violet-pal. Masa produsului cristalin - 0,276 g. Randamentul - 77 %.

Analiza elementală pentru $C_{10}H_{26.44}N_4O_{21.22}BiNd$:

calculat %: C, 13.41; H, 2.98; N, 6.26;

găsit %: C, 13.47; H, 3.15; N, 6.25.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1581, 1431, 1393, 1379, 1366, 1324, 1265, 1247, 1106, 1095, 1080, 1039, 929, 855, 814.

$SmBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (5)

Metoda de sinteză a fost similară cu cea de obținere a complexului **1**. Masa $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,178 g (0,4 mmol). Cristalele obținute sunt de culoare galben-pal. Masa produsului cristalin - 0,290 g. Randamentul - 81 %.

Analiza elementală pentru $C_{10}H_{26.44}N_4O_{21.22}BiSm$:

calculat %: C, 13.32; H, 2.96; N, 6.22;

găsit %: C, 13.25; H, 2.88; N, 6.15.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1575, 1431, 1392, 1379, 1366, 1312, 1266, 1246, 1107, 1095, 1081, 1039, 929, 855, 814.

$EuBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (6)

Metoda de sinteză a fost similară cu cea de obținere a complexului **1**. Masa $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,178 g (0,4 mmol). Cristalele obținute sunt incolore. Masa produsului cristalin - 0,271 g. Randamentul - 75 %.

Analiza elementală pentru $C_{10}H_{26.44}N_4O_{21.22}BiEu$:

calculat %: C, 13.30; H, 2.96; N, 6.20;

găsit %: C, 12.68; H, 2.79; N, 6.38.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1578, 1431, 1393, 1380, 1367, 1315, 1265, 1247, 1107, 1095, 1081, 1039, 929, 855, 819.

$GdBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (7)

Metoda de sinteză a fost similară cu cea de obținere a complexului **1**. Masa $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,181 g (0,4 mmol). Cristalele obținute sunt incolore. Masa produsului cristalin - 0,269 g. Randamentul - 74 %.

Analiza elementală pentru $C_{10}H_{26.44}N_4O_{21.22}BiGd$:

calculat %: C, 13.22; H, 2.94; N, 6.17;

găsit %: C, 13.35; H, 3.01; N, 6.25.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1579, 1432, 1394, 1367, 1324, 1265, 1247, 1107, 1096, 1081, 1039, 930, 855, 820.

$TbBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (8)

Metoda de sinteză a fost similară cu cea de obținere a complexului **1**. Masa $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,181 g (0,4 mmol). Cristalele obținute sunt incolore. Masa produsului cristalin - 0,284 g. Randamentul - 78 %.

Analiza elementală pentru $C_{10}H_{26.44}N_4O_{21.22}BiTb$:

calculat %: C, 13.20; H, 2.93; N, 6.16;

găsit %: C, 12.82; H, 2.94; N, 5.90.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1579, 1433, 1395, 1367, 1338, 1316, 1266, 1247, 1107, 1095, 1081, 1039, 930, 855, 818.

$DyBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ (9)

Metoda de sinteză a fost similară cu cea de obținere a complexului **1**. Masa $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,183 g (0,4 mmol). Cristalele obținute sunt de culoare galben-pal. Masa produsului cristalin - 0,255 g . Randamentul - 70 %.

Analiza elementală pentru $C_{10}H_{26}N_4O_{21}BiDy$:

calculat %: C, 13.20; H, 2.88; N, 6.16;

găsit %: C, 12.92; H, 2.75; N, 6.02.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1576, 1431, 1381, 1311, 1249, 1086, 1038, 921, 855, 824.

$HoBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ (10)

Metoda de sinteză a fost similară cu cea de obținere a complexului **1**. Masa $Ho(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 0,176 g (0,4 mmol). Cristalele obținute sunt de culoare galben-pal. Masa produsului cristalin - 0,248 g. Randamentul - 68 %.

Analiza elementală pentru $C_{10}H_{26}N_4O_{21}BiHo$:

calculat %: C, 13.17; H, 2.87; N, 6.14;

găsit %: C, 13.05; H, 2.88; N, 6.14.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1568, 1440, 1386, 1307, 1249, 1085, 1036, 924, 853, 815.

$ErBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ (11)

Metoda de sinteză a fost similară cu cea de obținere a complexului **1**. Masa $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 0,177 g (0,4 mmol). Cristalele obținute sunt de culoare roz-pal. Masa produsului cristalin - 0,256 g. Randamentul - 70 %.

Analiza elementală pentru $C_{10}H_{26}N_4O_{21}BiEr$:

calculat %: C, 13.13; H, 2.87; N, 6.13;

găsit %: C, 13.03; H, 2.79; N, 6.02.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1567, 1437, 1383, 1305, 1247, 1085, 1037, 922, 853, 815.

$YbBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ (12)

Metoda de sinteză a fost similară cu cea de obținere a complexului **1**. Masa $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 0,180 g (0,4 mmol). Cristalele obținute sunt incolore. Masa produsului cristalin - 0,265 g. Randamentul - 72 %.

Analiza elementală pentru $C_{10}H_{26}N_4O_{21}BiYb$:

calculat %: C, 13.05; H, 2.85; N, 6.09;

găsit %: C, 12.89; H, 2.76; N, 5.82.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1576, 1434, 1380, 1309, 1255, 1087, 1032, 921, 857, 824.

Sinteza combinaţiilor heterometalice din seriile $LnBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ şi $Ln\{Bi(cdta)\}_3 \cdot 25H_2O$

$LaBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ (13)

La 20 mL soluţie apoasă, obținută la dizolvarea a 0,225 g (0,35 mmol) $Bi(Hcdta) \cdot 5H_2O$ la încălzire și agitare continuă, a fost adăugat în cantități mici NH_4HCO_3 solid până la pH ~ 6. La amestecul reactant, răcit până la temperatura camerei, au fost adăugate 0,152 g (0,35 mmol) $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ cristalin. Soluția rezultată a fost vaporizată pe baia de apă până la un volum de 3-4 mL, când începe să se formeze o substanță cristalină. Peste două zile cristalele aceforme incolore au fost filtrate, spălate cu puțină apă distilată şi uscate la temperatura camerei. Masa produsului cristalin - 0,228 g. Randamentul - 70 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{31}N_4O_{20.5}BiLa$:

calculat %: C, 18.05; H, 3.36; N, 6.02;

găsit %: C, 18.19; H, 3.48; N, 6.10.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1591, 1437, 1380, 1315, 1264, 1240, 1097, 1084, 1014, 1003, 927, 880.

$CeBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ (14)

Substanța a fost obținută similar cu complexul **13**. Masa $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,152 g (0,35 mmol). Cristalele complexului **14** sunt incolore. Masa produsului cristalin - 0,215 g. Randamentul - 66 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{31}N_4O_{20.5}BiCe$:

calculat %: C, 18.03; H, 3.36; N, 6.01;

găsit %: C, 18.15; H, 3.42; N, 6.12.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1590, 1438, 1379, 1315, 1264, 1240, 1098, 1087, 1014, 1003, 929, 880.

$PrBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ (15)

Substanța a fost obținută similar cu complexul **13**. Masa $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,152 g (0,35 mmol). Cristalele complexului **15** sunt de culoare verde-pal. Masa produsului cristalin - 0,232 g. Randamentul - 71 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{31}N_4O_{20.5}BiPr$:

calculat %: C, 18.02; H, 3.36; N, 6.00;

găsit %: C, 18.16; H, 3.41; N, 6.09.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1590, 1434, 1377, 1317, 1265, 1240, 1097, 1086, 1015, 1002, 925, 880.

$NdBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ (16)

Substanța a fost obținută similar cu complexul **13**. Masa $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,153 g (0,35 mmol). Cristalele complexului **16** sunt de culoare violet-pal. Masa produsului cristalin - 0,223 g. Randamentul - 68 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{31}N_4O_{20.5}BiNd$:

calculat %: C, 17.95; H, 3.34; N, 5.98;

găsit %: C, 18.20; H, 3.40; N, 6.09.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1591, 1433, 1376, 1316, 1265, 1240, 1097, 1086, 1015, 1002, 926, 880.

$SmBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ (17)

Substanța a fost obținută similar cu complexul **13**. Masa $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,156 g (0,35 mmol). Cristalele complexului **17** sunt de culoare galben-pal. Masa produsului cristalin - 0,241 g. Randamentul - 73 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{31}N_4O_{20.5}BiSm$:

calculat %: C, 17.84; H, 3.32; N, 5.94;

găsit %: C, 18.17; H, 3.45; N, 6.11.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1587, 1433, 1359, 1315, 1266, 1240, 1096, 1086, 1015, 1002, 925, 880.

$EuBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ (18)

Substanța a fost obținută similar cu complexul **13**. Masa $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,156 g (0,35 mmol). Cristalele complexului **18** sunt incolore. Masa produsului cristalin - 0,228 g. Randamentul - 69 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{31}N_4O_{20.5}BiEu$:

calculat %: C, 17.81; H, 3.32; N, 5.93;

găsit %: C, 18.25; H, 3.43; N, 6.18.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1593, 1434, 1376, 1317, 1264, 1240, 1097, 1086, 1016, 1003, 926, 880.

$GdBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ (19)

Substanța a fost obținută similar cu complexul **13**. Masa $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,158 g (0,35 mmol). Cristalele complexului **19** sunt incolore. Masa produsului cristalin - 0,216 g. Randamentul - 65 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{31}N_4O_{20.5}BiGd$:

calculat %: C, 17.71; H, 3.30; N, 5.90;

găsit %: C, 17.93; H, 3.48; N, 6.15.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1588, 1434, 1372, 1319, 1262, 1241, 1096, 1087, 1015, 1004, 927, 878.

$TbBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ (20)

Substanța a fost obținută similar cu complexul **13**. Masa $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,159 g (0,35 mmol). Cristalele complexului **20** sunt incolore. Masa produsului cristalin - 0,230 g. Randamentul - 69 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{31}N_4O_{20.5}BiTb$:

calculat %: C, 17.68; H, 3.29; N, 5.89;

găsit %: C, 18.02; H, 3.45; N, 6.12.

Unele benzi din spectrul IR IR (cm^{-1}): 1591, 1434, 1377, 1320, 1262, 1240, 1095, 1081, 1014, 1003, 928, 878.

$Dy\{Bi(cdta)\}_3 \cdot 25H_2O$ (21)

Substanța a fost obținută similar cu complexul **13**, singura deosebire fiind cantitatea și, respectiv, masa de $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0,117 mmol; 0,053 g), folosite pentru a atinge raportul molar de 1:3 dintre $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ și $Bi(Hcdta) \cdot 5H_2O$. Cristalele complexului **21** sunt incolore. Masa produsului cristalin - 0,183 g. Randamentul - 69 %.

Analiza elementală pentru $C_{42}H_{104}N_6O_{49}Bi_3Dy$:

calculat %: C, 22.26; H, 4.62; N, 3.71;

găsit %: C, 22.45; H, 4.91; N, 3.89.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1571, 1436, 1383, 1352, 1322, 1264, 1240, 1101, 1083, 922, 881.

$Ho\{Bi(cdta)\}_3 \cdot 25H_2O$ (22)

Substanța a fost obținută similar cu complexul **21**. Masa $Ho(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 0,052 g (0,117 mmol). Cristalele complexului **22** sunt de culoare galben-pal. Masa produsului cristalin - 0,172 g. Randamentul - 65 %.

Analiza elementală pentru $C_{42}H_{104}N_6O_{49}Bi_3Ho$:

calculat %: C, 22.23; H, 4.62; N, 3.70;

găsit %: C, 21.97; H, 4.73; N, 3.55.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1570, 1437, 1383, 1362, 1321, 1264, 1240, 1101, 1083, 923, 880.

$Er\{Bi(cdta)\}_3 \cdot 25H_2O$ (23)

Substanța a fost obținută similar cu complexul **21**. Masa $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 0,052 g (0,117 mmol). Cristalele complexului **23** sunt de culoare roz-pal. Masa produsului cristalin - 0,170 g. Randamentul - 64 %.

Analiza elementală pentru $C_{42}H_{104}N_6O_{49}Bi_3Er$:

calculat %: C, 22.21; H, 4.62; N, 3.70;

găsit %: C, 22.40; H, 4.51; N, 3.55.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1575, 1437, 1383, 1350, 1320, 1264, 1240, 1100, 1083, 922, 881.

$Yb\{Bi(cdta)\}_3 \cdot 25H_2O$ (24)

Substanța a fost obținută similar cu complexul **21**. Masa $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 0,053 g (0,117 mmol). Cristalele complexului **24** sunt incolore. Masa produsului cristalin - 0,162 g. Randamentul - 61 %.

Analiza elementală pentru $C_{42}H_{104}N_6O_{49}Bi_3Yb$:

calculat %: C, 22.15; H, 4.60; N, 3.69;

găsit %: C, 22.03; H, 4.69; N, 3.54.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1575, 1437, 1383, 1351, 1322, 1265, 1240, 1100, 1084, 922, 880.

Sinteza combinaţiilor heterometalice din seria $LnBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$

$LaBi(dtpa)(NO_3) \cdot 10H_2O$ (25)

La 20 mL soluţie apoasă, obținută la dizolvarea a 0,222 g (0,35 mmol) de $Bi(H_2dtpa) \cdot 2H_2O$ la agitare continuă și încălzire, a fost adăugat în porții mici NH_4HCO_3 solid până la pH ~ 6. La amestecul reactant obținut, răcit până la temperatura camerei, a fost adăugat $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ cristalin (0,152 g, 0,35 mmol). Soluția rezultată a fost vaporizată lent pe baia de

apă la temperatura 40-50 ^{o}C până la ~ 10 mL. Peste 24 ore din soluţie s-a separat o substanță microcristalină de culoare albă. Substanța a fost separată prin filtrare, spălată cu puțină apă distilată şi uscată la temperatura camerei până la masă constantă. Masa produsului cristalin - 0,357 g. Randamentul - 73 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{38}N_4O_{23}BiLa$:

calculat %: C, 17.19; H, 3.91; N, 5.73;

găsit %: C, 17.32; H, 3.62; N, 5.67.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1560, 1458, 1407, 1373, 1359, 1332, 1248, 1226, 1112, 1084, 1034, 1004, 983, 973, 925, 894, 857, 828.

$CeBi(dtpa)(NO_3)\cdot 10H_2O$ (26)

Complexul a fost sintetizat conform unei metode similare cu cea folosită pentru obținerea compusului **25**. Masa $Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 0,152 g (0,35 mmol). Complexul este de culoare albă. Masa produsului cristalin - 0,328 g. Randamentul - 67 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{38}N_4O_{23}BiCe$:

calculat %: C, 17.17; H, 3.91; N, 5.72;

găsit %: C, 17.03; H, 3.74; N, 5.89.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1553, 1432, 1384, 1366, 1332, 1249, 1111, 1083, 1035, 1005, 983, 974, 924, 894, 857, 827, 802.

$PrBi(dtpa)(NO_3)\cdot 10H_2O$ (27)

Complexul a fost sintetizat conform unei metode similare cu cea folosită pentru obținerea compusului **25**. Masa $Pr(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 0,152 g (0,35 mmol). Complexul este de culoare verde-pal. Masa produsului cristalin - 0,382 g. Randamentul - 78 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{38}N_4O_{23}BiPr$:

calculat %: C, 17.15; H, 3.91; N, 5.71;

găsit %: C, 17.55; H, 4.17; N, 5.81.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1557, 1432, 1405, 1368, 1332, 1249, 1112, 1085, 1034, 1004, 983, 974, 924, 893, 857, 828, 822, 802.

$NdBi(dtpa)(NO_3)\cdot 10H_2O$ (28)

Complexul a fost sintetizat conform unei metode similare cu cea folosită pentru obținerea compusului **25**. Masa $Nd(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 0,153 g (0,35 mmol). Complexul este de culoare violet-pal. Masa produsului cristalin - 0,398 g. Randamentul - 81 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{38}N_4O_{23}BiNd$:

calculat %: C, 17.09; H, 3.89; N, 5.70;

găsit %: C, 17.12; H, 3.78; N, 5.43.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1558, 1431, 1404, 1367, 1331, 1248, 1111, 1085, 1033, 1003, 983, 973, 892, 924, 857, 828, 821, 802.

$SmBi(dtpa)(NO_3)\cdot 10H_2O$ (29)

Complexul a fost sintetizat conform unei metode similare cu cea folosită pentru obținerea compusului **25**. Masa $Sm(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 0,156 g (0,35 mmol). Complexul este de culoare galben-pal. Masa produsului cristalin - 0,381 g. Randamentul - 76 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{38}N_4O_{23}BiSm$:

calculat %: C, 16.99; H, 3.87; N, 5.66;

găsit %: C, 16.74; H, 3.87; N, 5.49.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1558, 1432, 1404, 1368, 1332, 1249, 1111, 1084, 1033, 1004, 983, 974, 925, 892, 857, 827, 801.

$EuBi(dtpa)(NO_3)\cdot 10H_2O$ (30)

Complexul a fost sintetizat conform unei metode similare cu cea folosită pentru obținerea compusului **25**. Masa $Eu(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 0,156 g (0,35 mmol). Complexul este de culoare albă. Masa produsului cristalin - 0,322 g. Randamentul - 65 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{38}N_4O_{23}BiEu$:

calculat %: C, 16.96; H, 3.86; N, 5.65;

găsit %: C, 17.20; H, 3.69; N, 5.78.

Unele benzi din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 1559, 1433, 1403, 1368, 1332, 1249, 1112, 1084, 1033, 1004, 983, 974, 925, 892, 857, 828, 801.

$GdBi(dtpa)(NO_3)\cdot 10H_2O$ (31)

Complexul a fost sintetizat conform unei metode similare cu cea folosită pentru obținerea compusului **25**. Masa $Gd(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 0,158 g (0,35 mmol). Complexul este de culoare albă. Masa produsului cristalin - 0,394 g. Randamentul - 79 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{38}N_4O_{23}BiGd$:

calculat %: C, 16.87; H, 3.84; N, 5.62;

găsit %: C, 17.02; H, 3.61; N, 5.88.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1558, 1433, 1404, 1368, 1332, 1249, 1111, 1085, 1033, 1004, 983, 974, 925, 892, 857, 827, 801.

$TbBi(dtpa)(NO_3)\cdot 10H_2O$ (32)

Complexul a fost sintetizat conform unei metode similare cu cea folosită pentru obținerea compusului **25**. Masa $Tb(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 0,159 g (0,35 mmol). Complexul este de culoare albă. Masa produsului cristalin - 0,329 g. Randamentul - 66 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{38}N_4O_{23}BiTb$:

calculat %: C, 16.84; H, 3.84; N, 5.61;

găsit %: C, 16.78; H, 3.73; N, 5.48.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1559, 1432, 1404, 1368, 1331, 1249, 1111, 1084, 1033, 1003, 983, 974, 925, 892, 857, 826, 800.

$DyBi(dtpa)(NO_3)\cdot 10H_2O$ (33)

Complexul a fost sintetizat conform unei metode similare cu cea folosită pentru obținerea compusului **25**. Masa $Dy(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 0,160 g (0,35 mmol). Complexul este de culoare albă. Masa produsului cristalin - 0,401 g. Randamentul - 80 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{38}N_4O_{23}BiDy$:

calculat %: C, 16.78; H, 3.82; N, 5.59;

găsit %: C, 16.57; H, 3.86; N, 5.46.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1558, 1432, 1403, 1368, 1331, 1249, 1111, 1084, 925, 892_u, 1033, 1004, 983, 974, 857, 826, 801.

$HoBi(dtpa)(NO_3)\cdot 10H_2O$ (34)

Complexul a fost sintetizat conform unei metode similare cu cea folosită pentru obținerea compusului **25**. Masa $Ho(NO_3)_3\cdot 5H_2O$ 0,154 g (0,35 mmol). Complexul este de culoare galben-pal. Masa produsului cristalin - 0,357 g. Randamentul - 71 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{38}N_4O_{23}BiHo$:

calculat %: C, 16.74; H, 3.81; N, 5.58;

găsit %: C, 16.61; H, 3.84; N, 5.37.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1563, 1434, 1403, 1369, 1332, 1249, 1111, 1083, 1033, 1003, 983, 974, 925, 892, 857, 826, 800.

$ErBi(dtpa)(NO_3)\cdot 10H_2O$ (35)

Complexul a fost sintetizat conform unei metode similare cu cea folosită pentru obținerea compusului **25**. Masa $Er(NO_3)_3\cdot 5H_2O$ 0,155 g (0,35 mmol). Complexul este de culoare roz-pal. Masa produsului cristalin - 0,377 g. Randamentul - 75 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{38}N_4O_{23}BiEr$:

calculat %: C, 16.70; H, 3.80; N, 5.57;

găsit %: C, 16.48; H, 3.55; N, 5.76.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1564, 1434, 1403, 1370, 1332, 1250, 1111, 1083, 1033, 1004, 983, 974, 925, 892, 857, 826, 801.

$YbBi(dtpa)(NO_3)\cdot 10H_2O$ (36)

Complexul a fost sintetizat conform unei metode similare cu cea folosită pentru obținerea compusului **25**. Masa $Yb(NO_3)_3\cdot 5H_2O$ 0,157 g (0,35 mmol). Complexul este de culoare albă. Masa produsului cristalin - 0,349 g. Randamentul - 69 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{38}N_4O_{23}BiYb$:

calculat %: C, 16.61; H, 3.78; N, 5.53;

găsit %: C, 16.80; H, 3.85; N, 5.38.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1563, 1443, 1397, 1371, 1328, 1251, 1110, 1082, 927, 895, 1035, 1005, 983, 974, 857, 830, 802.

Sinteza combinaţiilor heterometalice din seriile $LnBi(ttha)\cdot nH_2O$ (n = 7 sau 10)

$LaBi(ttha)\cdot 7H_2O$ (37)

În 20 mL de apă distilată au fost dizolvate 0,226 g (0,3 mmol) de $Bi(H_3ttha)\cdot 3H_2O$ la agitare continuă și încălzire. La soluția răcită au fost adăugate 0,116 g (0,3 mmol) cristale de $La(CH_3COO)_3\cdot 4H_2O$. Amestecul reactant obținut a fost vaporizat pe baia de apă la temperatura de 40-50 ^oC până la 1/3 din volumul inițial. Peste două zile din soluție a fost izolată o substanță de culoare albă, care a fost separată prin filtrare și uscată la temperatura camerei până la masă constantă. Masa produsului cristalin - 0,300 g. Randamentul - 78 %.

Analiza elementală pentru $C_{18}H_{38}N_4O_{19}BiLa$:

calculat %: C, 22.46; H, 3.98; N, 5.82;

găsit, %: C, 22.55; H, 3.86; N, 5.80.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1696, 1649, 1564, 1459, 1433, 1399, 1386, 1332, 1308, 1278, 1247, 1108, 1096, 921, 859, 829, 803, 773, 722, 665, 635.

$PrBi(ttha)\cdot 7H_2O$ (38)

Complexul a fost obținut după o metodă similară cu cea folosită la sinteza compusului **37**. Masa $Pr(CH_3COO)_3\cdot 4H_2O$ 0,117 g (0,3 mmol). Complexul este de culoare verde-pal. Masa produsului cristalin - 0,285 g. Randamentul - 74 %.

Analiza elementală pentru $C_{18}H_{38}N_4O_{19}BiPr$:

calculat %: C, 22.42; H, 3.97; N, 5.81;

găsit %: C, 22.25; H, 3.92; N, 5.67.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1697, 1649, 1564, 1548, 1459, 1436, 1400, 1387, 1333, 1307, 1279, 1249, 1108, 1196, 921, 860, 829, 803, 771, 723, 665, 636.

$NdBi(ttha)\cdot 7H_2O$ (39)

Complexul a fost obținut după o metodă similară cu cea folosită la sinteza compusului **37**. Masa $Nd(CH_3COO)_3\cdot 4H_2O$ 0,118 g (0,3 mmol). Complexul este de culoare violet-pal. Masa produsului cristalin - 0,294 g. Randamentul - 76 %.

Analiza elementală pentru $C_{18}H_{38}N_4O_{19}BiNd$:

calculat %: C, 22.34; H, 3.96; N, 5.79;

găsit %: C, 22.17; H, 3.85; N, 5.58.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1697, 1650, 1563, 1548, 1459, 1437, 1399, 1386, 1334, 1307, 1278, 1249, 1108, 1196, 921, 860, 829, 803, 772, 722, 665, 635.

$GdBi(ttha)\cdot 7H_2O$ (40)

Complexul a fost obținut după o metodă similară cu cea folosită la sinteza compusului **37**. Masa $Gd(CH_3COO)_3\cdot 4H_2O$ 0,122 g (0,3 mmol). Complexul este de culoare albă. Masa produsului cristalin - 0,294 g. Randamentul - 75 %.

Analiza elementală pentru $C_{18}H_{38}N_4O_{19}BiGd$:

calculat %: C, 22.04; H, 3.91; N, 5.71;

găsit %: C, 21.92; H, 3.79; N, 5.63.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1697, 1649, 1565, 1440, 1400, 1384, 1337, 1306, 1279, 1249, 1108, 1096, 921, 861, 820, 804,773, 724, 672, 637.

$DyBi(ttha)\cdot 7H_2O$ (41)

Complexul a fost obținut după o metodă similară cu cea folosită la sinteza compusului **37**. Masa $Dy(CH_3COO)_3\cdot 4H_2O$ 0,123 g (0,3 mmol). Complexul este de culoare galben-pal. Masa produsului cristalin - 0,305 g. Randamentul - 77 %.

Analiza elementală pentru $C_{18}H_{38}N_4O_{19}BiDy$:

calculat %: C, 21.93; H, 3.88; N, 5.68;

găsit %: C, 21.78; H, 3.76; N, 5.53.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1647, 1558, 1460, 1440, 1425, 1400, 1387, 1337, 1306, 1279, 1249, 1097, 921, 862, 820, 804, 773, 723, 674, 638.

$HoBi(ttha)\cdot 10H_2O$ (42)

Complexul a fost obținut după o metodă similară cu cea folosită la sinteza compusului **37**. Masa $Ho(CH_3COO)_3\cdot 4H_2O$ 0,124 g (0,3 mmol). Complexul este de culoare galben-pal. Masa produsului cristalin - 0,304 g. Randamentul - 73 %.

Analiza elementală pentru $C_{18}H_{44}N_4O_{22}BiHo$:

calculat %: C, 20.74; H, 4.25; N, 5.37;

găsit %: C, 20.53; H, 4.18; N, 5.25.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1626, 1600, 1464, 1436, 1352, 1320, 1250, 1158, 1100, 1081, 1017, 973, 959, 919, 864, 821, 719, 582, 526.

$ErBi(ttha)\cdot 10H_2O$ (43)

Complexul a fost obținut după o metodă similară cu cea folosită la sinteza compusului **37**. Masa $Er(CH_3COO)_3\cdot 4H_2O$ 0,125 g (0,3 mmol). Complexul este de culoare roz-pal. Masa produsului cristalin - 0,301 g. Randamentul - 72 %.

Analiza elementală pentru $C_{18}H_{44}N_4O_{22}BiEr$:

calculat %: C, 20.69; H, 4.25; N, 5.36;

găsit %: C, 20.46; H, 4.16; N, 5.13.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1624, 1600, 1464, 1436, 1352, 1319, 1250, 1158, 1100, 1081, 1017, 973, 959, 919, 864, 821, 718, 581, 526.

2.2. Sinteza complecșilor Ln(III)-Bi(III)-APC-phen cu ioni NO_3^-, NCS^- și CH_3COO^-

$Ce(phen)_2Bi(edta)(NO_3)_2\cdot 5.75H_2O$ (44)

În 20 mL apă distilată au fost dizolvate 0,267 g (0,5 mmol) $BiHedta\cdot 2H_2O$ la încălzire și agitare continuă. Tot acolo a fost adăugat NH_4HCO_3 solid până la pH ~ 5-6. La soluţia obţinută a fost adăugat $Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ (0,217 g; 0,5 mmol) cristalin. Separat, au fost dizolvate 0,198 g (1,1 mmol) 1,10-fenantrolină în 5 mL metanol, apoi ambele soluţii au fost amestecate. Amestecul reactant final a fost evaporat lent pe baia cu apă la temparatura de aproximativ 40-50 ^oC până la un volum de ~ 5 mL. Peste 24 ore din soluţie s-au format cristale incolore, care au fost separate prin filtrare, spălate cu puțină apă distilată şi uscate la temperatura camerei. Masa produsului cristalin - 0,423 g. Randamentul - 69 %.

Analiza elementală pentru $C_{34}H_{39.5}N_8O_{19.75}BiCe$:

calculat %: C, 33.33; H, 3.26; N, 9.15;

găsit %: C, 33.15; H, 3.06; N, 9.19.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1560, 1393, 1363, 1315, 853, 717.

$Nd(phen)_2Bi(edta)(NO_3)_2\cdot 5.75H_2O$ (45)

Sinteza a fost efectuată similar cu cea a complexului **44**, înlocuind $Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ cu $Nd(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ (0,219 g; 0,5 mmol). Cristalele obținute sunt de culoare violet-pal. Masa produsului cristalin - 0,436 g. Randamentul - 71 %.

Analiza elementală pentru $C_{34}H_{39.5}N_8O_{19.75}BiNd$:

calculat %: C, 33.21; H, 3.24; N, 9.12;

găsit %: C, 33.11; H, 3.13; N, 9.01.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1561, 1393, 1363, 1315, 853, 717.

$Sm(phen)_2Bi(edta)(NO_3)_2 \cdot 5.75H_2O$ (46)

Sinteza a fost efectuată similar cu cea a complexului **44**, înlocuind $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ cu $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0,222 g; 0,5 mmol). Cristalele obținute sunt de culoare galben-pal. Masa produsului cristalin - 0,408 g. Randamentul - 66 %.

Analiza elementală pentru $C_{34}H_{39.5}N_8O_{19.75}BiSm$:

calculat %: C, 33.05; H, 3.23; N, 9.07;

găsit %: C, 32.89; H, 3.13; N, 8.95.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1562, 1393, 1363, 1317, 855, 718.

$Eu(phen)_2Bi(edta)(NO_3)_2 \cdot 5.75H_2O$ (47)

Sinteza a fost efectuată similar cu cea a complexului **44**, înlocuind $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ cu $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0,223 g; 0,5 mmol). Cristalele obținute sunt de culoare roz-pal. Masa produsului cristalin - 0,390 g. Randamentul - 63 %.

Analiza elementală pentru $C_{34}H_{39.5}N_8O_{19.75}BiEu$:

calculat %: C, 33.01; H, 3.22; N, 9.06;

găsit %: C, 33.15; H, 3.17; N, 8.97.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1556, 1397, 1368, 1314, 855, 718.

$Pr(phen)_2Bi(edta)(NO_3)_2 \cdot 5.75H_2O$ (48)

Sinteza a fost efectuată similar cu cea a complexului **44**, înlocuind $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ cu $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0,217 g; 0,5 mmol). Cristalele obținute sunt de culoare verde-pal. Masa produsului cristalin - 0,391 g. Randamentul - 64 %.

Analiza elementală pentru $C_{34}H_{39.5}N_8O_{19.75}BiPr$:

calculat %: C, 33.18; H 3.28; N, 9.11;

găsit %: C, 33.30; H, 3.25; N, 9.14.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1558, 1393, 1363, 1315, 852, 717.

$Pr(phen)_2Bi(edta)(NCS)(CH_3COO) \cdot 5H_2O$ (49)

Sinteza a fost efectuată similar cu cea a complexului **48**, înlocuind $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ cu soluție de $Pr(NCS)_3$ (0,5 mmol), obținută la interacțiunea cantităților stoechiometrice de $Ba(NCS)_2 \cdot 4H_2O$ (0,1628 g; 0,5 mmol) și H_2SO_4 (10 mL soluție de 0,05 M; 0,5 mmol). Deoarece

soluţia finală s-a tulburat, la aceasta au fost adăugate 3 picături de CH_3COOH glacial. Cristalele obținute sunt de culoare verde-pal. Masa produsului cristalin - 0,422 g. Randamentul - 70 %.

Analiza elementală pentru $C_{37}H_{41}N_7O_{15}SBiPr$:

calculat %: C, 36.86; H, 3.43; N, 8.13;

găsit %: C, 36.91; H, 3.35; N, 8.04.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 2051, 1557, 1400, 1342, 851, 718.

$Pr(phen)_2Bi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ (50)

Sinteza a fost efectuată similar cu cea a complexului **48**, înlocuind $BiHedta \cdot 2H_2O$ cu $BiHcdta \cdot 5H_2O$ (0,321 g; 0,5 mmol). Masa $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0,217 g; 0,5 mmol). Cristalele obținute sunt de culoare verde-pal. Masa produsului cristalin - 0,437 g. Randamentul - 69 %.

Analiza elementală pentru $C_{38}H_{44}N_8O_{19}BiPr$:

calculat %: C, 36.03; H, 3.50; N, 8.85;

găsit %: C, 36.17; H, 3.41; N, 8.93.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1567, 1371, 1325, 1290, 847, 726, 718.

$Nd(phen)_2Bi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ (51)

Sinteza a fost efectuată similar cu cea a complexului **50**, înlocuind $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ cu $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0,219 g; 0,5 mmol). Cristalele obținute sunt de culoare violet-pal. Masa produsului cristalin - 0,457 g. Randamentul - 72 %.

Analiza elementală pentru $C_{38}H_{44}N_8O_{19}BiNd$:

calculat %: C, 35.94; H, 3.49; N, 8.82;

găsit %: C, 35.84; H, 3.37; N, 8.73.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1566, 1371, 1328, 1290, 846, 726, 718.

$Pr(phen)_2Bi(cdta)(NCS)_2 \cdot 9.5H_2O$ (52)

Sinteza a fost efectuată similar cu cea a complexului **49**, înlocuind $BiHedta \cdot 2H_2O$ cu $BiHcdta \cdot 5H_2O$ (0,321 g; 0,5 mmol). În acest caz amestecul reactant a rămas transparent după amestecarea celor două soluții și nu a fost folosită soluție de acid acetic. Masa produsului cristalin - 0,438 g. Randamentul - 65 %.

Analiza elementală pentru $C_{40}H_{53}N_8O_{17.50}S_2BiPr$:

calculat %: C, 35.82; H, 3.96; N, 8.36;

găsit %: C, 35.48; H, 4.10; N, 8.18.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 2058, 2045, 1555, 1400, 1342, 851, 718.

2.3. Sinteza complecşilor Pr(III)/Nd(III)-Bi(III)-APC cu diferiți anioni

$PrBi(edta)(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (53)

Complexul a fost obținut analog cu **1**, micșorând cantitățile substanțelor reactante de la 0,4 mmol la 0,25 mmol ($Bi(Hedta) \cdot 2H_2O$ - 0,134 g) și înlocuind $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ cu $Pr(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (0,136 g; 0,25 mmol). Peste două zile din soluţie s-au separat cristale prismatice de culoare verde-pal. Cristalele au fost separate prin filtrare și uscate la temperatura camerei. Masa produsului cristalin - 0,163 g. Randamentul - 69 %.

Analiza elementală pentru $C_{10}H_{24}Cl_2N_2O_{22}BiPr$:

calculat %: C, 12.71; H, 2.56; N, 2.96;

găsit %: C, 12.80; H, 2.44; N, 2.87.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1585, 1378, 1096, 922, 850.

$Pr\{Bi(cdta)\}_2ClO_4 \cdot 9H_2O$ (54)

Sinteza a fost efectuată similar cu cea a complexului **53**, înlocuind $BiHedta \cdot 2H_2O$ cu o cantitate dublă de $BiHcdta \cdot 5H_2O$ (0,321 g; 0,5 mmol). Masa $Pr(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (0,136 g; 0,25 mmol). Cristalele prismatice obținute sunt de culoare verde-pal. Masa produsului cristalin - 0,290 g. Randamentul - 77 %.

Analiza elementală pentru $C_{28}H_{54}ClN_4O_{29}Bi_2Pr$:

calculat %: C, 22.35; H, 3.62; N, 3.72;

găsit %: C, 22.21; H, 3.48; N, 3.59.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1584, 1393, 1377, 1078, 920, 878.

$Pr\{Bi(cdta)\}_2CHCl_2COO \cdot 2CHCl_2COOH \cdot 4.8H_2O$ (55)

La soluția, obținută la dizolvarea a 0,193 g (0,3 mmol) de $Bi(Hcdta) \cdot 5H_2O$ în 15 mL apă distilată, au fost adăugate 0,084 g (0,15 mmol) $Pr(CHCl_2COO)_3 \cdot 2H_2O$ cristalin. Soluţia a fost evaporată lent pe baia cu apă la temperatura de ~ 50 ^oC. Peste 24 ore din soluţie s-au separat cristale prismatice de culoare verde-pal. Substanţa a fost filtrată şi uscată la temperatura camerei. Masa produsului cristalin - 0,154 g. Randamentul - 60 %.

Analiza elementală pentru $C_{34}H_{50.6}Cl_9N_4O_{26.8}PrBi_2$:

calculat %: C, 23.80; H, 2.98; N, 3.27;

găsit %: C, 23.66; H, 2.88; N, 3.19.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1743, 1669, 1587, 1388, 1361, 920, 881.

$Pr_2\{Bi(cdta)\}_4(CCl_3COO)_2 \cdot 2CCl_3COOH \cdot 21.25H_2O$ (56)

Sinteza a fost efectuată similar cu cea a complexului **55**, înlocuind $Pr(CHCl_2COO)_3 \cdot 2H_2O$ cu $Pr(CCl_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ (0,100 g; 0,15 mmol). Cristalele prismatice obținute sunt de culoare verde-pal. Masa produsului cristalin - 0,153 g. Randamentul - 58 %.

Analiza elementală pentru $C_{64}H_{116.5}Cl_{12}N_8O_{61.25}Pr_2Bi_4$:

calculat %: C, 21.83; H, 3.34; N, 3.18;

găsit %: C, 21.73; H, 3.40; N, 3.07.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1763, 1671, 1585, 1383, 1324, 919, 882.

$Pr\{Bi(cdta)\}_2CCl_3COO \cdot 12H_2O$ (57)

La 15 mL soluţie apoasă de $BiHcdta \cdot 5H_2O$ (0,193 g; 0,3 mmol) a fost adăugat NH_4HCO_3 solid până la pH ~ 6. La soluția obţinută a fost adăugat $Pr(CCl_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ cristalin (0,100 g; 0,15 mmol). În continuare procedura este similară cu cea de obținere a complexului **55**. Cristalele prismatice obținute sunt de culoare verde-pal. Masa produsului cristalin - 0,158 g. Randamentul - 65 %.

Analiza elementală pentru $C_{30}H_{60}Cl_3N_4O_{30}PrBi_2$:

calculat %: C, 22.21; H, 3.73; N, 3.45;

găsit %: C, 22.04; H, 3.54; N, 3.29.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1568, 1385, 1321, 921, 880.

$PrBi(cdta)Cl_2 \cdot 9H_2O$ (58)

La 15 mL soluţie apoasă de $BiHcdta \cdot 5H_2O$ (0,161 g; 0,25 mmol) au fost adăugate 0,089 g (0,25 mmol) de $PrCl_3 \cdot 6H_2O$. Amestecul reactant a fost vaporizat până la volumul de ~ 3 mL pe baia cu apă la o temperatură mai ridicată (~ 60-70 ^oC) comparativ cu cazurile precedente, pentru a facilita eliminarea HCl gazos și pentru a deplasa echilibrul în direcția formării complexului heterometalic. Peste 48 ore din soluţie s-au separat cristale aceforme de culoare verde-pal. Cristalele au fost separate prin filtrare și uscate la temperatura camerei. Masa produsului cristalin - 0,157 g. Randamentul - 68 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{36}Cl_2N_2O_{17}PrBi$:

calculat %: C, 8.17; H, 3.92; N, 3.03;

găsit %: C, 8.12; H, 3.81; N, 2.95.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1574, 1401, 1389, 932, 882.

$PrBi_2(cdta)Br_5 \cdot 5H_2O$ (59)

La 15 mL soluţie apoasă de $BiHcdta \cdot 5H_2O$ (0,322 g; 0,5 mmol) au fost adăugate 0,244 g (0,5 mmol) de $PrBr_3 \cdot 6H_2O$. Amestecul reactant a fost vaporizat la baia cu apă la temperatura de

~ 50 ^{o}C până la volumul de ~3 mL. Peste 72 ore din soluţie s-au separat cristale prismatice de culoare verde-pal. Cristalele au fost uscate la temperatura camerei. Masa produsului cristalin - 0,167 g. Randamentul - 48 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{28}Br_5N_2O_{13}PrBi_2$:

calculat %: C, 12.09; H, 2.03; N, 2.01;

găsit %: C, 12.16; H, 1.89; N, 1.93.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1593, 1372, 1341, 1099, 1089, 920, 878.

$NdBi_2(cdta)Br_5 \cdot 5H_2O$ (60)

Sinteza a fost efectuată similar cu cea a complexului **59**, înlocuind $PrBr_3 \cdot 6H_2O$ cu $NdBr_3 \cdot 6H_2O$ (0,246 g; 0,5 mmol). Cristalele prismatice obținute sunt de culoare violet-pal. Masa produsului cristalin - 0,181 g. Randamentul - 52 %.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{28}Br_5N_2O_{13}NdBi_2$:

calculat %: C, 12.06; H, 2.02; N, 2.01;

găsit %: C, 12.01; H, 1.98; N, 2.09.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1594, 1373, 1341, 1099, 1089, 920, 879.

$(NH_4)Pr\{Bi(edta)\}_2Br_2 \cdot 8.3H_2O$ (61)

La 15 mL soluţie apoasă de $BiHedta \cdot 2H_2O$ (0,134 g; 0,25 mmol) a fost adăugat NH_4HCO_3 solid până la pH ~ 6. La soluţia obţinută au fost adăugate 0,061 g (0,125 mmol) de $PrBr_3 \cdot 6H_2O$. Amestecul reactant a fost vaporizat la baia cu apă până la 2/3 din volumul inițial al soluţiei. Peste două zile din soluţie s-au separat cristale aceforme de culoare verde-pal. Cristalele au fost uscate la temperatura camerei. Masa produsului cristalin - 0,131 g. Randamentul - 72 %.

Analiza elementală pentru $C_{20}H_{44.6}Br_2N_5O_{24.3}PrBi_2$:

calculat %: C, 16.42; H, 3.08; N, 4.79;

găsit %: C, 15.97; H, 3.15; N, 4.64.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1568, 1383, 1323, 1105, 1083, 924, 848.

$Pr\{Bi(H_2dtpa)\}_2Br_3 \cdot 16H_2O$ (62)

Sinteza a fost efectuată similar cu cea a complexului **58**, înlocuind $BiHcdta \cdot 5H_2O$ cu $BiH_2dtpa \cdot 2H_2O$ (0,159 g; 0,25 mmol) și $PrCl_3 \cdot 6H_2O$ cu $PrBr_3 \cdot 6H_2O$ 0,122 g (0,25 mmol). Cristalele aceforme obținute sunt de culoare verde-pal. Masa produsului cristalin - 0,314 g. Randamentul - 70 %.

Analiza elementală pentru $C_{28}H_{64}Br_3N_6O_{32}PrBi_2$:

calculat %: C, 18.73; H, 3.59; N, 4.68;

găsit %: C, 18.66; H, 3.46; N, 4.55.

Unele benzi din spectrul IR (cm^{-1}): 1552, 1391, 1370, 1108, 1079, 927, 890.

2.4. Metode de analiză și cercetare

Conținutul elementelor C, H, N în complecșii heterometalici sintetizați a fost determinat cu ajutorul analizatorului *Elementar Analysensysteme GmbH Vario El III* din cadrul Centrului Chimie Fizică și Anorganică, Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova.

Spectrele FTIR au fost înregistrate la spectrometrul *BRUKER ALPHA,* echipat cu accesoriu ATR (reflexie totală atenuată), prismă de diamant, în intervalul 4000-450 cm^{-1}, Departamentul Chimie, laboratorul de cercetări științifice ,,Materiale Avansate în Biofarmaceutică și Tehnică", USM. Rezultatele spectrale au fost prelucrate cu ajutorul programului *OMNIC*.

Analiza termogravimetrică (TGA-DTA) *în atmosferă de aer static* a fost efectuată la derivatograful Paulik-Paulik-Erdei, Departamentul Chimie, USM, folosind ca etalon Al_2O_3, în intervalul de temperatură 20-800 ^oC, viteza de încălzire 5 $^oC \cdot min^{-1}$ sau la derivatograful *Q-1500* în intervalul de temperatură 20-1000 °C, viteza de încălzire 10 $^oC \cdot min^{-1}$, în Laboratorul de Chimie Ecologică al Institutului de Chimie. Analiza termogravimetrică *în fluxuri de azot și oxigen* (5 $L \cdot h^{-1}$) a fost efectuată la termobalanţa Dupont Instruments 951, cuplată la analizatorul termic 1090B, la viteza de încălzire $10^oC \cdot min^{-1}$, la Universitatea din Zagreb, Facultatea de Științe, Departamentul de Chimie, Croația.

Descompunerea precursorilor la diferite viteze de încălzire a fost efectuată la cuptorul SNOL 4/1100 cu regim electronic reglabil al vitezei de încălzire, în intervalul de temperatură 20-800 °C. Prealabil, probele cu masa în domeniul 0,15 - 0,25 g au fost cântărite în creuzete de porțelan la balanța analitică.

Analiza cu raze X a monocristalelor a fost efectuată la difractometrele:

- PHILIPS PW1100 cu radiaţie MoK_α, λ = 0.71073 Å, temperatura 293 K sau 173 K;
- Bruker SMART-1000 CCD cu radiație MoK_α, λ = 0.71073 Å, temperatura 293 K sau 173 K;
- Oxford-Diffraction XCALIBUR cu radiație MoK_α, λ = 0.71073 Å, temperatura 293 K sau 173 K;
- Nonius Kappa CCD, cu radiație MoK_α, λ = 0.71073 Å, temperatura 150 K.

Determinarea parametrilor celulei elementare și integrarea datelor au fost efectuate folosind programul DENZO-SMN [209]. Seturi de date au fost corectate ținând cont de efectele Lorentz și de polarizare. Corecția absorbției a fost introdusă prin metoda semi-empirică din

reflexia echivalentă de simetrie cu programul SADABS. Structura a fost rezolvată prin metoda directă cu folosirea programului SHELXS-86 și rafinată prin metoda celor mai mici pătrate cu matrice, folosind SHELXL-97 [210]. Toți atomii non-hidrogen au fost localizați din sintezele Fourier și parametrii lor izotropi de deplasare au fost fixați la $1,2 \cdot U_{eq}$ ai atomilor de C și O în aproximație anizotropică, iar pentru atomii de H ai moleculelor de apă au fost verificați prin parametrii geometrici ai legăturilor de hidrogen corespunzătoare [211-213].

Difracția razelor X pe pulbere în funcție de temperatură a fost efectuată în Laboratorul de Cataliză și Corp Solid, Universitatea Lille Nord, Franța la difractometrul AXS Bruker Advance D8, echipat cu detector PSD Vantec și cu dispozitiv de reglare a temperaturii Anton Paar HTK1200N (viteză de încălzire 10 $°C \cdot min^{-1}$; aer static), cu radiaţie CuKα (λ = 1.54187 Å), intervalul de temperaturi 20 - 850 ^oC. Imaginile de difracţie au fost înregistrate în intervalul 10 - 70° 2θ la fiecare 50 ^oC sau 100 ^oC. Probele de precursori au fost depozitate pe suporturi de aur sub formă de straturi subțiri.

Înregistrarea imaginilor de difracţie a razelor X pe pulbere la temperatura camerei ale reziduurilor obţinute după descompunerea precursorilor la diferite viteze de încălzire a fost efectuată la difractometrul cu raze X PANalytical Empyrean, radiaţie CuK_α, λ = 1.5406Å, din cadrul Centrului Regional Interdisciplinar Ştiinţifico-Educaţional pentru Studiul Materialelor Avansate ”CARISMA”, Facultatea de Fizică și Inginerie, USM sau la difractometrul Rigaku D/Max-2100 PC, radiație CuK_α radiation (λ = 1.5406 Å) la 40 kV și 40 mA, pasul de 0.02° θ, la Universitatea Rice, Houston, Texas, SUA. Identificarea reziduurilor a fost făcută cu ajutorul programelor MDI's Jade 2010 sau High X'pert.

Imaginile SEM au fost înregistrate, cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj FEG Hitachi Ltd. S-4700, de pe probele depuse pe plăci de carbon, la Universitatea Rice, Houston, Texas, SUA.

Spectrele de fotoluminescență ale complecșilor heterometalici și ale reziduurilor obținute la calcinarea acestora au fost înregistrate în Laboratorul Fizica Compuşilor Ternari și Multinari, Institutul de Fizică Aplicată, USM. Experimentele au fost efectuate în stare solidă la temperatura camerei la instalația *Excitation YAG* dotată cu excitare cu radiație laser continuă (λ = 0,532 nm) cu o putere medie de 50 mW. Radiația incitantă a fost concentrată pe probă pentru a obține o densitate de putere de la 0,5 la 5,5 kW/cm^2.

Descompunerea radiolitică a apei a fost efectuată la Institutul de Cercetări Nucleare, Piteşti, România, utilizând o sursă de iradiere de $^{60}_{27}Co$, cu activitatea de $5 \cdot 10^4$ Ci , ce produce o doză debit de 8,5 KGy/h în vecinătatea probelor respective. Cantităţile produşilor de radioliză au

fost determinate prin metoda spectrometriei de masă, constatându-se creşteri semnificative a cantităţii de hidrogen în comparaţie cu speciile de O_2, N_2, [HO^*], [O], [N] identificate. În câteva recipiente de laborator de 30 mL au fost introduse câte 10 mL apă distilată şi cantităţi diferite de catalizator. Recipientele au fost închise ermetic cu dopuri de cauciuc şi sigilate cu parafină pentru a exclude pierderea hidrogenului. Închiderea ermetică a probelor a fost verificată prin efectuarea într-un astfel de recipient a reacţiei $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$ cu obţinerea unei cantităţi semnificative de hidrogen. Dacă din recipientul scufundat într-un vas cu apă nu se observa nici o emisie de hidrogen chiar după o săptămână, sistemul era considerat etanş.

Pentru măsurători, a fost asamblat un dispozitiv experimental, cu ajutorul căruia a fost posibilă efectuarea transferului gazelor din recipientele iradiate în incinta spectrometrului de masă, conexiunea ermetică dintre cele două părţi componente fiind efectuată cu ajutorul unui ac de seringă cromatografică. Măsurătorile volumelor de gaze la spectrometrul de masă s-au realizat după circa 2-3 zile de la terminarea iradierii.

2.5. Concluzii la capitolul 2

1. Conform metodelor de sinteză, prezentate în acest capitol, au fost obținuți 62 de compuși coordinativi noi ai La(III) și 11 lantanide(III) cu Bi(III) și patru aminopolicarboxilați ($edta^{4-}$, $cdta^{4-}$, $dtpa^{5-}$, $ttha^{6-}$) și diferiți anioni anorganici sau organici (NO_3^-, ClO_4^-, NCS^-, Br^-, Cl^-, CH_3COO^-, CH_2ClCOO^-, CCl_3COO^-).
2. Determinarea compoziției și structurii complecșilor sintetizați a fost efectuată cu ajutorul metodelor moderne de analiză, precum analiza elementală, spectroscopia FTIR, termogravimetria și difracția razelor X pe monocristal.
3. 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 ȘI SPECTRE IR ALE COMBINAȚIILOR COORDINATIVE HETEROMETALICE

Interesul imens faţă de oxizii şi oxoclorurile heterometalice ale lantanidelor care, după cum a fost menționat, posedă proprietăți valoroase, au accelerat cercetările în direcţia identificării noilor căi convenabile de sinteză a unor astfel de materiale valoroase. Una dintre metodele promițătoare este metoda precursorilor moleculari de unică sursă (SSMP) [113, 114], care permite obținerea oxizilor heterometalici la calcinarea complecşilor heterometalici în condiții relativ blânde. Un reprezentant tipic pentru metoda SSMP reprezintă o combinație coordinativă, în care raportul molar al metalelor componente este identic cu cel din oxidul mixt preconizat [115].

Însă, 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. Alt fapt important, de care trebuie de ținut cont în sinteza precursorilor moleculari, este controlul stoechiometriei metalelor. Problema se complică și mai mult când sunt implicate specii ușor hidrolizabile, la care se referă și ionii Bi(III). Mai mult chiar, ionii Ln(III) au raze apropiate cu cea a ionilor Bi(III) și capacități de coordinare similare [118, 119], fapt care face și mai dificilă atât includerea acestor metale în componența unui singur complex cât și controlul stoechiometric al metalelor din componența acestuia.

Din această cauză, informaţia referitoare la structura compuşilor coordinativi heterobimetalici ai lantanidelor(III) cu bismutul(III) este relativ restrânsă în comparaţie cu datele ce caracterizează generatorii tipici de complecşi, din care fac parte metalele de tranziţie.

Acizii aminopolicarboxilici s-au dovedit a fi agenţi de complexare potriviți în sinteza combinaţiilor heterometalice [55, 121, 214]. Pentru asamblarea acestora, de regulă, sunt folosiți acizii omologi nitrilotriacetic (H_3nta), etilendiamintetraacetic (H_4edta), 1,2-ciclohexandiamintetraacetic (H_4cdta), dietilentriaminpentaacetic (H_5dtpa) şi trietilentetraaminhexaacetic (H_6ttha). 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. Anume această strategie a fost exploatată în teză pentru a obţine 62 de aminopolicarboxilați bimetalici ai lantanului(III) și ai 11 lantanide(III) cu bismutul(III). În calitate de anioni au servit ionii NO_3^-, NCS^-, Cl^-, ClO_4^-, Br^-, CH_3COO^- și di- sau triclor-derivații ionului acetat [196, 215-230].

Pornind de la aceste premise, şi ţinând cont de faptul că scopul lucrării constă în extinderea arsenalului de combinaţii coordinative heterometalice ale lantanidelor(III) cu Bi(III) pe rol de potenţiali precursori moleculari în obţinerea materialelor oxidice sau oxohalogenurilor heterometalice, s-a efectuat un studiu de sinteză şi cercetare fizico-chimică a acestor complecşi, cu folosirea ionilor edta^{4-}, cdta^{4-}, dtpa^{5-} şi ttha^{6-} în calitate de agenţi de chelatare polidentaţi.

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_4edta), Bi(NH_4cdta) 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.

Este cunoscut faptul că, pe baza primelor cercetări efectuate asupra lantanidelor în legătură cu separarea lor din minereuri oxidice (numite și pământuri rare), precum și în baza variaţiei unor proprietăţi (așa ca magnetismul ionilor şi solubilitatea sulfaţilor), lantanidele au fost împărţite în pământuri cerice (de la La(III) la Sm(III)) şi pământuri itrice (de la Eu(III) la Lu(III)).

A prezentat interes studiul comparativ al spectrelor IR și analizei structurale pentru a stabili dacă clasificarea menționată este valabilă și în cazul sistemelor din lucrarea în cauză, precum și pentru elucidarea dependențelor posibile dintre structurile și spectrele IR ale complecșilor heterometalici.

Astfel, spectrele (Fig. 3.1) și datele IR (Tab. 3.1) asemănătoare pentru complecșii din seria LnBi(edta)$(NO_3)_2\cdot 7.22H_2O$ cu ioni nitrat și ionii de la La(III) la Tb(III) face posibilă afirmația că aceștia sunt izomorfi, iar complecșii cu ionii de la Dy(III) până la Yb(III) (Fig. 3.2, Tab. 3.1) formează o altă serie structurală.

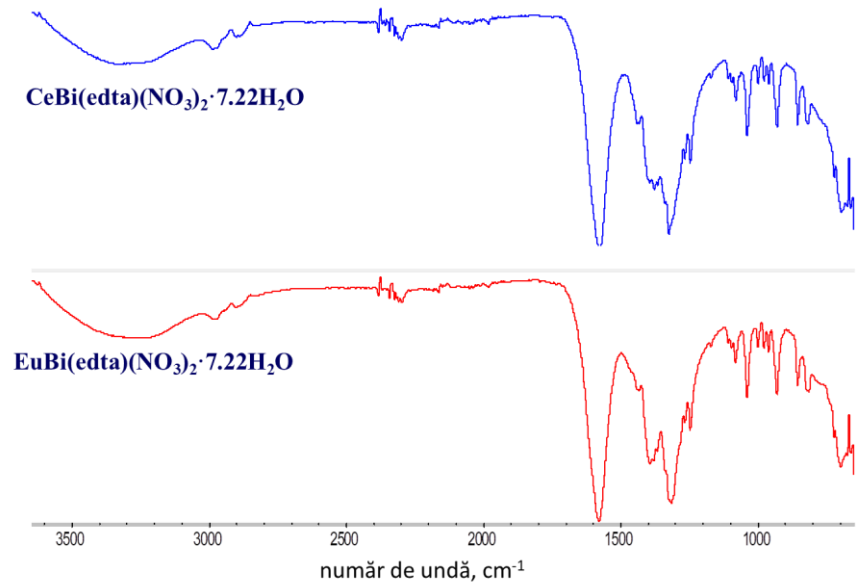


Fig. 3.1. Spectrele IR ale complecșilor $CeBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (2) și $EuBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (6)

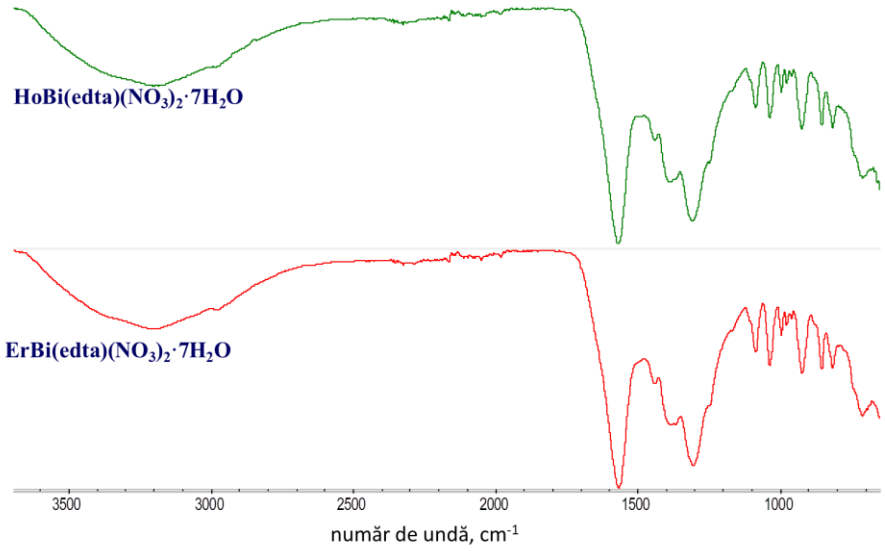


Fig. 3.2. Spectrele IR ale complecșilor $HoBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ (10) și $ErBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ (11)

Conform datelor din literatură [231], diferențele $\Delta\nu_{as}$-ν_s ale oscilațiilor COO^- mai mari de 200 cm^{-1} din spectrele IR ale complecșilor indică la prezența grupărilor carboxilat coordinate monodentat, iar în cazul diferențelor în jur de 200 cm^{-1} sau mai mici, se poate presupune coordinarea bidentat-punte a grupărilor carboxilat, lucru confirmat ulterior de studiul structural al patru combinații coordinative din seria La(III)-Tb(III), în care toate cele patru grupări carboxilat coordinează bidentat-punte la ionii de Bi(III) și Ln(III) (Fig. 3.3).

Semnalul cu maximul în intervalul 1305 - 1315 cm^{-1} a fost atribuit oscilațiilor νN-O din ionii nitrat, iar semnalele de la 922 - 929 cm^{-1} și de la 853 - 855 cm^{-1} au fost atribuite vibrațiilor

νC-C din grupările carboxilat și etilen, corespunzător. Ultimele pot servi ca semnal analitic pentru deosebirea complecșilor cu diferiți liganzi APC.

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	$\nu_{as}COO$	ν_sCOO	$\Delta\nu_{as}$-ν_s	νN-O NO_3	νC-N APC	νC-C CH_2COO CH_2-CH_2
$LaBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(1)**	1574	1395 1374 1364	179 200 210	1323	1107 1095 1080	928 854
$CeBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(2)**	1575	1394 1377 1365	179 200 210	1323	1107 1095 1080	928 854
$PrBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(3)**	1574	1394 1377 1365	180 197 209	1313	1107 1095 1080	928 854
$NdBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(4)**	1581	1393 1379 1366	188 202 215	1324	1106 1095 1080	929 855
$SmBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(5)**	1575	1392 1379 1366	183 196 209	1312	1107 1095 1081	929 855
$EuBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(6)**	1578	1393 1380 1367	185 198 211	1315	1107 1095 1081	929 855
$GdBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(7)**	1579	1394 1367	185 212	1315	1107 1096 1081	930 855
$TbBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(8)**	1579	1395 1367	184 212	1316	1107 1095 1081	930 855
$DyBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ **(9)**	1576	1381 1366	195 210	1311	1086	921 855
$HoBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ **(10)**	1568	1386	182	1307	1085	924 853
$ErBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ **(11)**	1567	1383	184	1305	1085	922 853
$YbBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ **(12)**	1576	1380	196	1309	1087	921 857

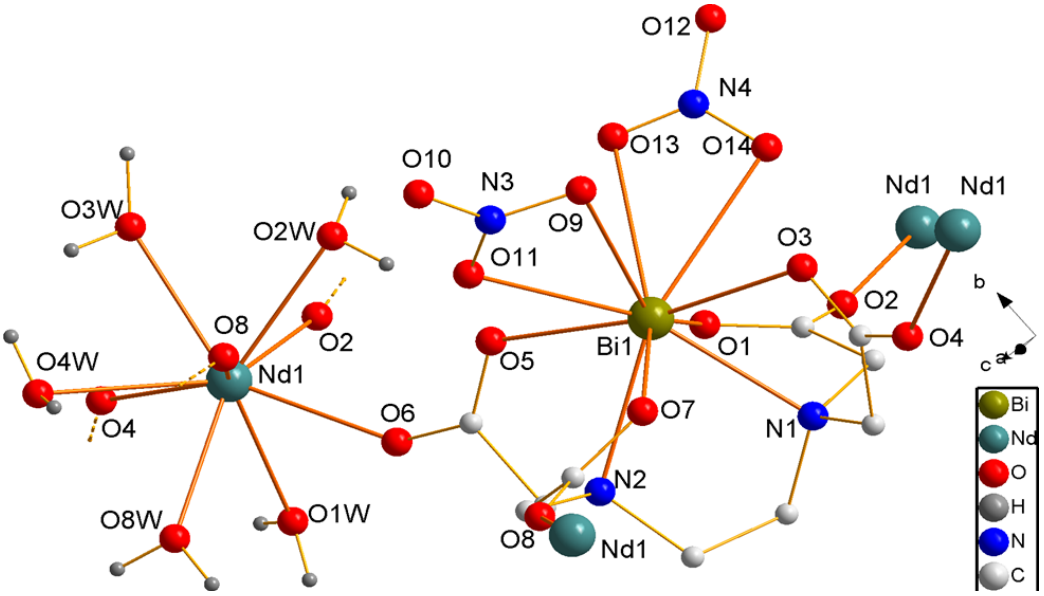
După cum a indicat și studiul IR, complecșii cu Ce(III), Pr(III), Nd(III) și Gd(III), pentru care au fost determinate structurile cristaline, sunt izostructurali, fapt confirmat de către parametrii similari ai celulelor elementare ale acestora (Tab. 3.2).

Rezultatele difracției razelor X pe monocristalul complexului **4** [196] au demonstrat, că unul dintre ionii nitrat este delocalizat în două poziţii cu raportul factorului de ocupare 0,74:0,26.

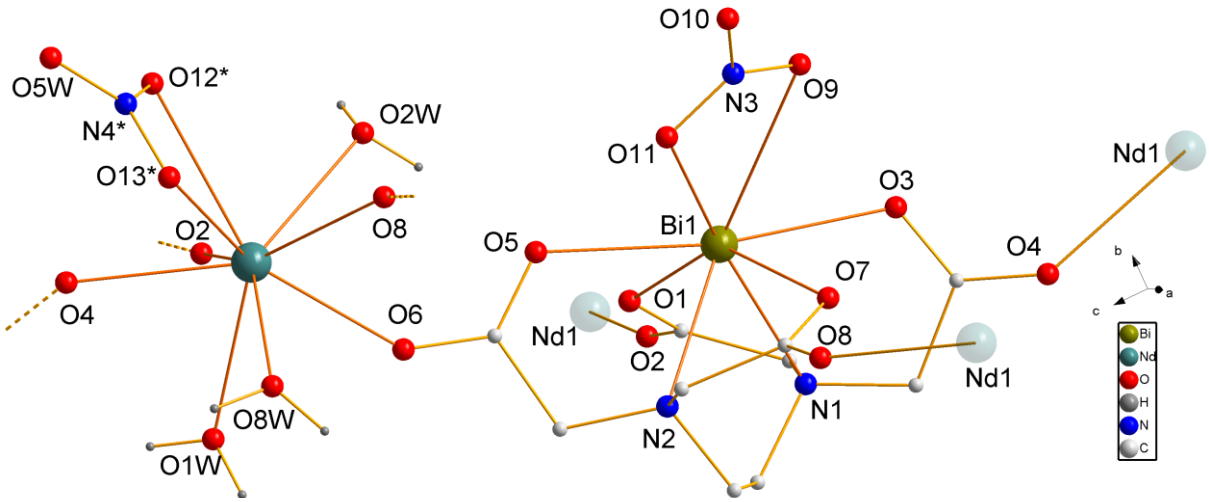
Tabelul 3.2. Parametrii de bază ai celulelor elementare ale structurilor complexilor din seria $LnBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$

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)

Componentul majoritar în structură poate fi formulat ca $[(H_2O)_5Nd(edta)Bi(NO_3)_2]\cdot 3H_2O$ (Fig. 3.3a), iar cel minoritar ca $[(NO_3)(H_2O)_3Nd(edta)Bi(NO_3)]\cdot 2H_2O$ (Fig. 3.3b).



(a)



(b)

Fig. 3.3. Cele două entități ale structurii cristaline a $NdBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (4)

Deosebirea dintre componenta majoritară și cea minoritară se manifestă prin diferitele sfere și numere de coordinare ale ionilor Nd(III) și Bi(III).

Astfel, în entitatea majoritară (Fig. 3.3a), cei doi ioni nitrat sunt coordinați bidentat la ionii Bi(III) prin intermediul atomilor de oxigen (O_9, O_{11} și O_{13}, O_{14}) care, împreună cu cei șase atomi donori (O_1, O_3, O_5, O_7 și N_1 și N_2) ai ligandului $edta^{4-}$, aduc numărul de coordinare al ionilor Bi(III) până la zece. Sfera de coordinare a ionilor Nd(III), cu număr de coordinare nouă, include cinci atomi de oxigen ai moleculelor de apă (O_{1W}, O_{2W}, O_{3W}, O_{4W} și O_{8W}) și patru atomi de oxigen (O_2, O_4, O_6 și O_8) ai patru fragmente carboxilat diferite ai liganzilor $edta^{4-}$.

În componenta minoritară (Fig. 3.3b), unul dintre cei doi ioni nitrat este coordinat bidentat la ionii Nd(III) prin intermediul atomilor de oxigen O_{12*} și O_{13*}, înlocuind în sfera de coordinare doi atomi ai moleculelor de apă, iar numărul de coordinare al ionilor Bi(III) scade de la zece la opt, în comparație cu componenta majoritară.

Prin intermediul atomilor de oxigen (O_2, O_4, O_6 și O_8) cu rol de punte ai liganzilor $edta^{4-}$, fragmentele ”anionice” Bi(III)-edta, cu unul sau doi ioni nitrat, sunt coordinate la patru fragmente ”cationice” diferite ale ionilor Nd(III) tri- sau pentaaquatați și cu/fără ioni nitrat, generând în final rețele tridimensionale (Fig. 3.4).

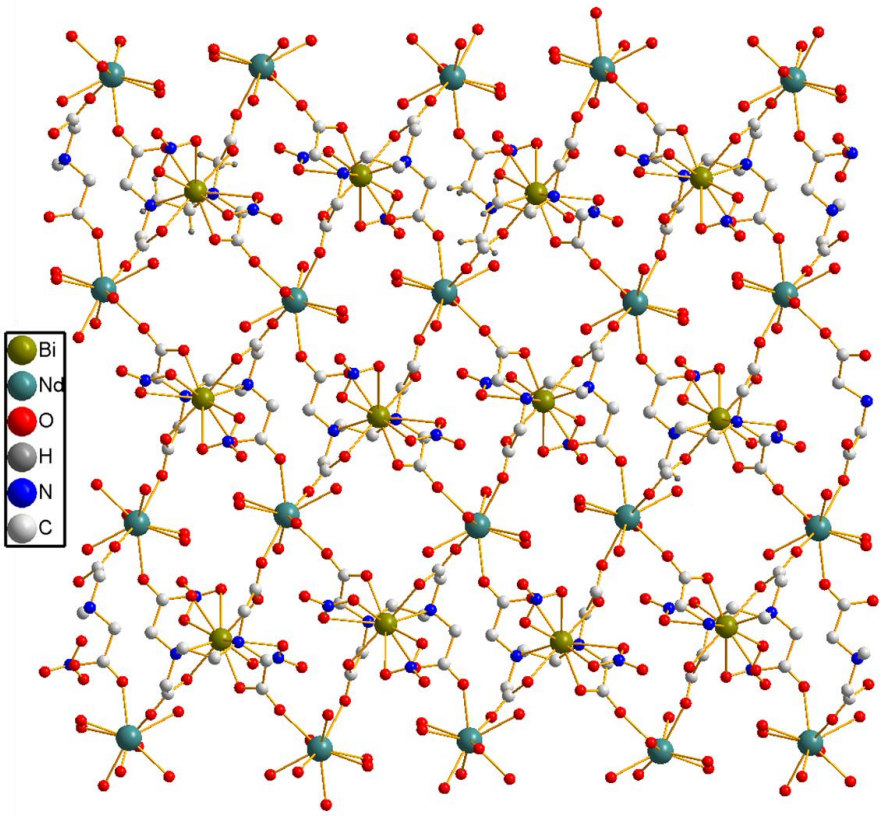


Fig. 3.4. Proiecție de-a lungul axei *b* a structurii cristaline a $NdBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (4)

Formulele coordinative ale celor două entități din compexul **4** pot fi prezentate ca $\{[(H_2O)_5Nd(edta)Bi(NO_3)_2]\cdot 3H_2O\}_n$ și $\{[(NO_3)(H_2O)_3Nd(edta)Bi(NO_3)]\cdot 2H_2O\}_n$.

Chiar dacă Bi(III) și Sb(III) sunt ioni ai metalelor din aceeași grupă (VA), iar structura analogului heterometalic $[Ho(H_2O)_4Sb_2(edta)_2]NO_3\cdot 3.6H_2O$ (Fig. 1.25) este asemănătoare, care reprezintă, la fel, straturi 3D (Fig. 1.26), asamblate prin intermediul atomilor de oxigen - punte ai liganzilor $edta^{4-}$, [200], unele elemente sunt complet diferite în cazul complexului cu Sb(III). Dintre cele mai importante face de menționat raportul 1:2 al metalelor Ln:Sb, numărul de coordinare (șase) și geometria (octaedrală-distorsionată) ale ionilor Sb(III), precum și neimplicarea în coordinare a ionilor NO_3^- (Fig. 1.25), în comparație cu structura analogilor cu Bi(III), $LnBi(edta)(NO_3)_2\cdot 7.22H_2O$ (Fig. 3.3).

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.

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 νN-O din ionii NO_3^- (Fig. 3.5, Tab. 3.3).

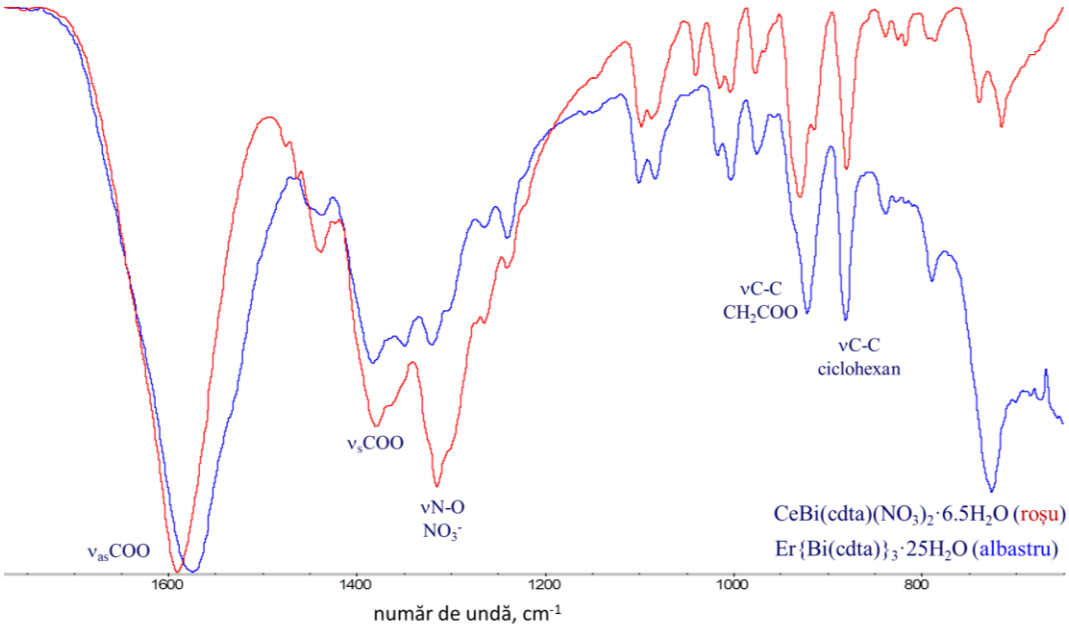


Fig. 3.5. Fragmente din spectrele IR ale complecșilor $CeBi(cdta)(NO_3)_2\cdot 6.5H_2O$ (14) și $Er\{Bi(cdta)\}_3\cdot 25H_2O$ (23)

Prezența inelului ciclohexanic din ligandul $cdta^{4-}$ este confirmată de către oscilațiile, νC-C de la ~ 880 cm^{-1}, poziția cărora practic nu depinde de natura ionilor Ln(III) și care pot servi ca semnal analitic de identificare a complecșilor cu ligandul $cdta^{4-}$. Mai mult ca atât, poziția maximurilor oscilațiilor $\nu C\text{-}C_{ciclohexanic}$ al ligandului $cdta^{4-}$, nu este afectată nici de natura ionilor metalelor *3d* din complecșii heterometalici ai Bi(III), dintre care fac parte $VO\{Bi(cdta)\}_2 \cdot 10.7H_2O$ și $Cu\{Bi(cdta)\}_2 \cdot 5H_2O$, pentru care aceste oscilații se găsesc la 875 și 880 cm^{-1}, respectiv [121].

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

Chiar și pentru combinațiile coordinative heterometalice de tip metal *s* - metal *3d*, cum este cazul complecșilor $BaCo^{II}(cdta) \cdot 5H_2O$ și $BaCo^{III}(cdta)CH_3COO \cdot 4H_2O$ [214], oscilațiile menționate se poziționează aproximativ la aceleași valori (884 și 888 cm^{-1}, corespunzător), nefiind afectate nici de numărul de oxidare diferit al ionilor de cobalt, la care sunt coordinați ionii $cdta^{4-}$.

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 (Tab. 3.4).

Tabelul 3.4. Parametrii de bază ai celulelor elementare ale structurilor seriei $LnBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$

Complexul	Ce(III) **(14)**	Pr(III) **(15)**	Nd(III) **(16)**	Sm(III) **(17)**	Eu(III) **(18)**
Grupul spațial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Singonia	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
a, Å	9.2462(2)	9.2359(5)	9.2292(18)	9.1760(6)	9.1809(11)
b, Å	10.9539(2)	10.9331(6)	10.918(2)	10.8406(7)	10.8679(15)
c, Å	14.2983(3)	14.2720(8)	14.254(3)	14.1912(9)	14.1932(17)
α, °	71.83(0)	71.92(0)	72.01(3)	72.16(0)	72.07(1)
β, °	87.02(0)	87.06(0)	87.01(3)	86.82(0)	86.89(1)
γ, °	77.16(0)	77.08(0)	76.92(3)	76.58(0)	76.92(1)
V, $Å^3$	1341.29(106)	1335.07(254)	1330.39(2)	1306.90(55)	1312.27(6)

Structurile constau din straturi bidimensionale (Fig. 3.6), formate din dimeri centrosimetrici $\{Bi(cdta)(NO_3)\}_2^{4-}$, asamblați prin intermediul ionilor nitrat-punte, coordinați tridentat la doi ioni de Bi(III) prin intermediul atomilor O_9 și O_{10} (Fig. 3.7). 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.

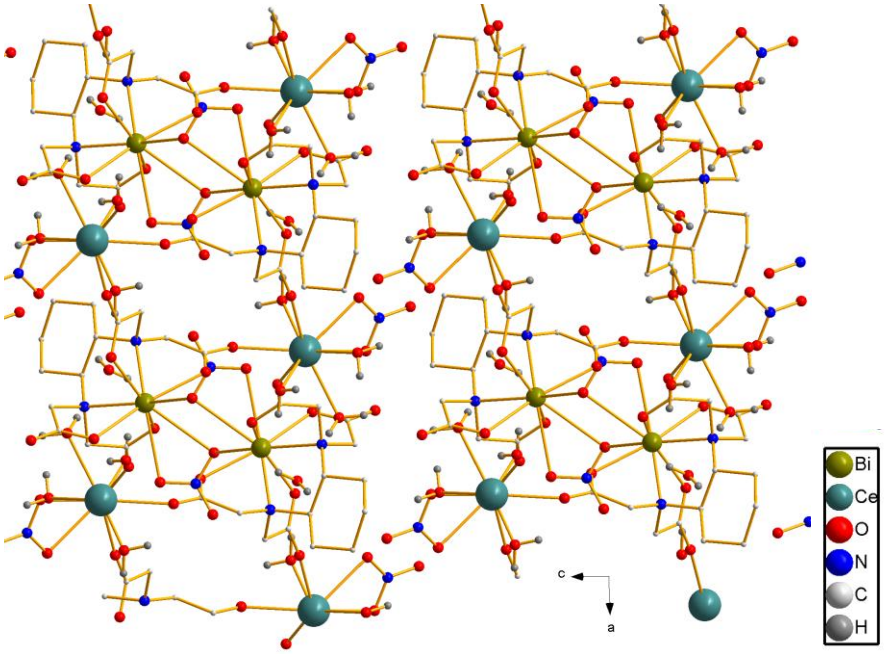


Fig. 3.6. Proiecție de-a lungul axei *b* a structurii cristaline a $CeBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ (14)

Poliedrul de coordinare al ionilor Bi(III) include setul de șase atomi (2N+4O), donați către ligandul $cdta^{4-}$ (O_1, O_3, O_5, O_7 și N_1, N_2), doi atomi de oxigen (O_9 și O_{10}) ai unui ion NO_3^- și un atom de oxigen (O_{10}) cu rol de punte al unui ion NO_3^-, generat prin simetrie, dintr-un fragment $\{Bi(cdta)(NO_3)\}^{2-}$ adiacent. Numărul de coordinare al ionilor Bi(III) este nouă.

Numărul de coordinare al ionilor Ce(III) este, la fel nouă, iar sfera sa de coordinare include doi atomi de oxigen (O_{12} și O_{14}) ai unui ion nitrat coordinat bidentat, patru atomi de

oxigen (O_{1w}, O_{2w}, O_{3w} și O_{4w}) ai moleculelor de apă și trei atomi de oxigen (O_4, O_6 și O_8) ai grupărilor carboxilat cu rol de punte, ce aparţin la trei unități dimerice $\{Bi(cdta)(NO_3)\}_2^{4-}$ diferite.

Formula coordinativă a complecșilor din această serie poate fi prezentată ca $\{[Ln(NO_3)(H_2O)_4Bi(cdta)(NO_3)]\cdot 2.5H_2O\}_n$.

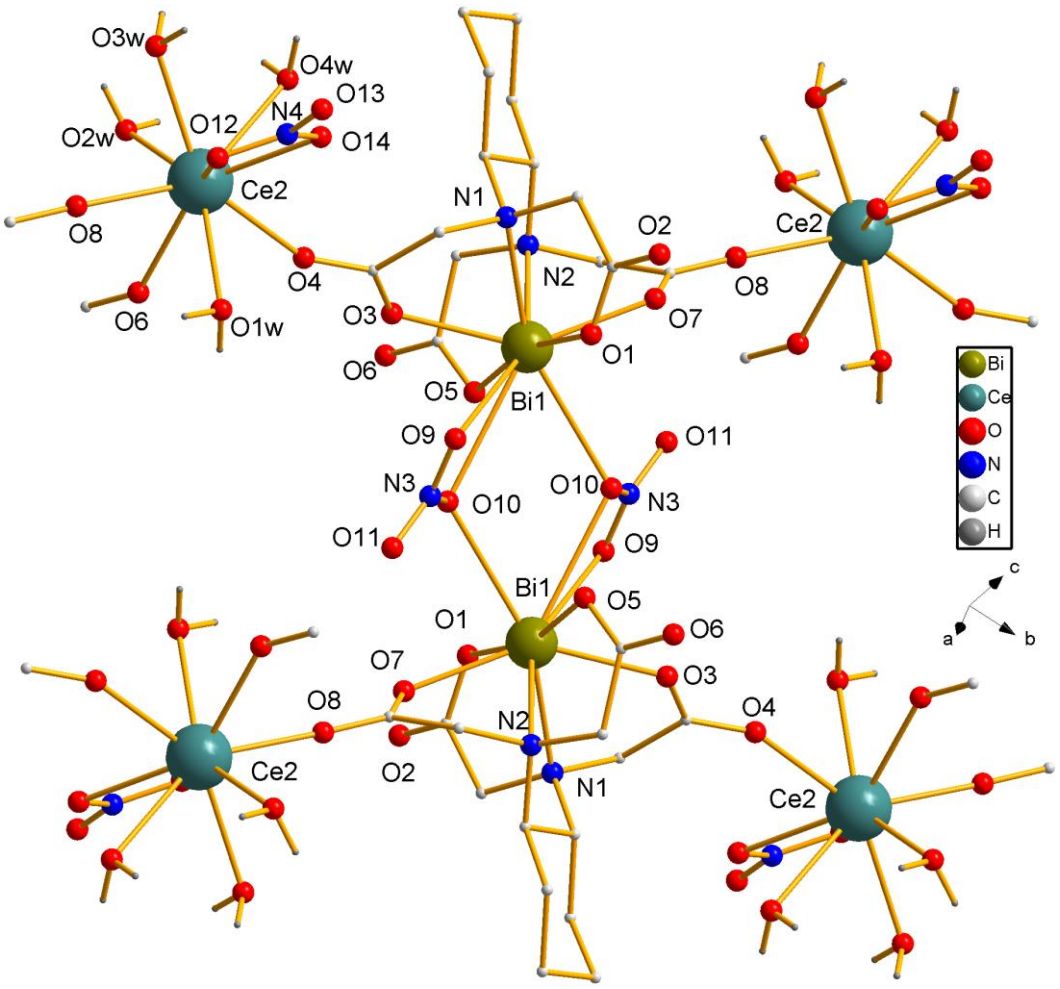


Fig. 3.7. Un fragment al structurii cristaline a $CeBi(cdta)(NO_3)_2\cdot 6.5H_2O$ (14)

Ținând cont de datele spectrale IR similare pentru cei cinci complecși cu structurile determinate (Tab. 3.4) și de cele ale combinațiilor coordinative cu La(III), Gd(III) și Tb(III) (Tab. 3.3) în baza aceluiași ligand $cdta^{4-}$, pentru care nu s-a reușit colectarea datelor cristalografice, se poate de afirmat că toți complecșii de la La(III) la Tb(III) sunt izomorfi.

Structurile complecșilor izostructurali cu Ho(III) și Er(III) (Tab. 3.5), din cea de-a doua serie cu liganzi $cdta^{4-}$, pentru care s-a reușit colectarea datelor cristalografice, constau din agregate formate de trei fragmente $\{Bi(cdta)\}^-$ diferite, unite între ele cu ajutorul atomilor de oxigen-punte (O_6, O_{18}, O_{22} și O_{16}) ai grupărilor carboxilat (Fig. 3.8).

Tabelul 3.5. Parametrii de bază ai celulelor elementare ale structurilor seriei Ln{Bi(cdta)}$_3$·25H$_2$O

Complexul	Ho(III) **(22)**	Er(III) **(23)**
Grupul spațial	P 2_1/n	P 2_1/n
Singonia	monoclinic	monoclinic
a, Å	14.0752(8)	14.0660(12)
b, Å	27.999(5)	28.051(2)
c, Å	20.1178(8)	19.6322(10)
β, °	97.88(0)	97.71(0)
V, Å^3	7853.31(564)	7676.12(528)

În fiecare dintre cele trei entități {Bi(cdta)}$^-$, numărul de coordinare al ionilor Bi(III) este opt. Fiecare dintre ei are coordinat setul său din șase atomi (2N+4O) ai liganzilor cdta^{4-}, completându-și sfera de coordinare cu încă câte doi atomi de oxigen-punte din grupările carboxilat ale entităților {Bi(cdta)}$^-$ vecine după cum urmează: Bi$_1$ și Bi$_2$ ambii cu atomii O$_{18}$ și O$_{22}$, iar Bi$_3$ - cu atomii O$_6$ și O$_{16}$.

Înconjurarea ionilor Er(III), care au numărul de coordinare opt, include șase atomi de oxigen (O$_{1w}$ - O$_{6w}$) ai moleculelor de apă și doi atomi de oxigen (O$_{10}$ și O$_{20}$) ai grupărilor carboxilat, donați de către două entități {Bi(cdta)}$^-$ diferite.

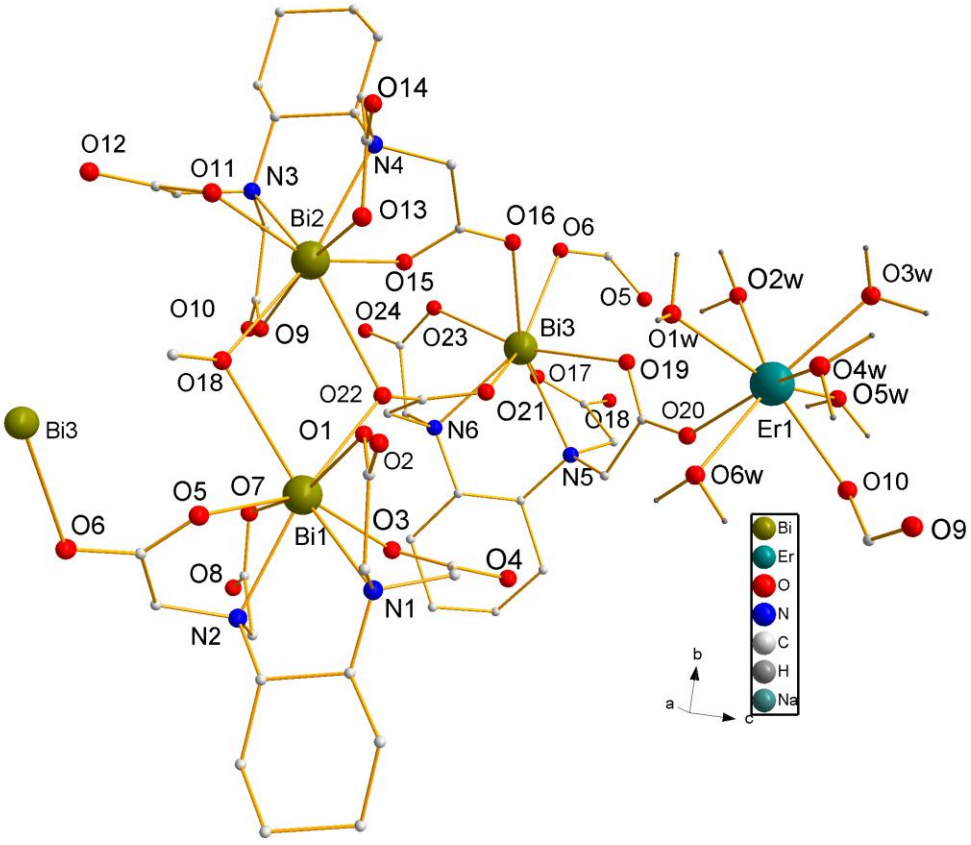


Fig. 3.8. Un fragment al structurii cristaline a Er{Bi(cdta)}$_3$·25H$_2$O (23)

Unitățile trimetalice $\{Bi(cdta)\}_3^{3-}$ sunt asamblate în straturi 2D (Fig. 3.9) prin intermediul ”cationilor” complecși $\{Er(H_2O)_6\}^{3+}$ cu ajutorul atomilor de oxigen O_{10} și O_{20} ai ligandului $cdta^{4-}$ (Fig. 3.8), care îndeplinesc rol de punte dintre speciile complexe ale ionilor Bi(III) și Er(III).

Formula coordinativă a complecșilor din această serie poate fi prezentată ca $\{[Ln(H_2O)_6\{Bi(cdta)\}_3]\cdot 19H_2O\}_n$.

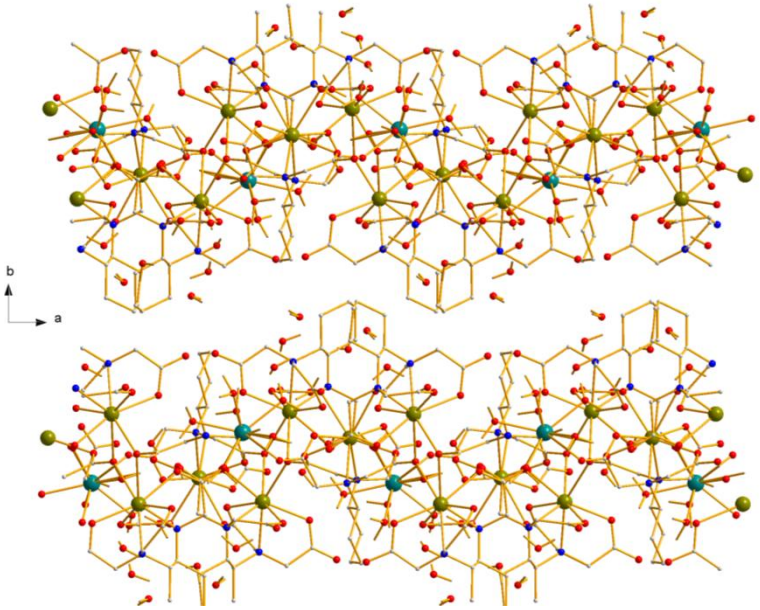


Fig. 3.9. Proiecție de-a lungul axei *c* a structurii cristaline a $Er\{Bi(cdta)\}_3\cdot 25H_2O$ (23)

Rezultatele studiului IR pentru complecșii cu liganzi $dtpa^{5-}$ [215] au indicat prezența unei singure serii izomorfe (Tab. 3.6). Diferențele $\Delta\nu_{as}$-ν_s COO mai mici de 200 cm^{-1} din spectrele IR ale complecșilor denotă prezența grupărilor carboxilat coordinate preponderent bidentat-punte la ionii de metale.

Semnalul slab de la 892-896 cm^{-1}, care apare ca umăr al semnalului de bază de la 924-927 cm^{-1}, a fost atribuit oscilațiilor νC-C ale fragmentelor etilen din liganzii $dtpa^{5-}$ și poate servi în calitate de identificator al acestui aminopolicarboxilat în complecșii ionilor metalelor cu liganzi APC analogi.

Prezența a două tipuri de spectre IR (Fig. 3.10) și datele spectrale diferite (Tab. 3.7) ale complecșilor cu ioni $ttha^{6-}$ [216, 223] confirmă existența a două serii izomorfe cu acest ligand. Prima serie include complecșii cu ioni de la La(III) la Dy(III), în spectrele IR ale cărora diferențele $\Delta\nu_{as}$-ν_s COO mai mici de 200 cm^{-1} indică la prezența grupărilor carboxilat coordinate bidentat-punte.

Tabelul 3.6. Maximurile (cm^{-1}) oscilațiilor caracteristice din spectrele IR ale complecșilor din seria $LnBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$

Complexul	$\nu_{as}COO$	ν_sCOO	$\Delta\nu_{as}$-ν_s	νN-O NO_3	νC-N APC	νC-C CH_2COO CH_2-CH_2
$LaBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(25)**	1560	1373 1359	187 201	1332	1112 1084	925 894_u 857
$CeBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(26)**	1553	1384 1366	169 187	1332	1111 1083	924 894_u 857
$PrBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(27)**	1557	1405 1368	152 189	1332	1112 1085	924 893_u 857
$NdBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(28)**	1558	1404 1367	154 191	1331	1111 1085	924 892_u 857
$SmBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(29)**	1558	1404 1368	154 190	1332	1111 1084	925 892_u 857
$EuBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(30)**	1559	1403 1368	156 191	1332	1112 1084	925 892_u 857
$GdBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(31)**	1558	1404 1368	154 190	1332	1111 1085	925 892_u
$TbBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(32)**	1559	1404 1368	155 191	1332	1111 1085	925 892_u 857
$DyBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(33)**	1558	1403 1368	155 190	1331	1111 1084	925 892_u 857
$HoBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(34)**	1563	1403 1369	160 194	1332	1111 1083	925 892_u 857
$ErBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(35)**	1564	1403 1370	161 194	1332	1111 1083	925 892_u 857
$YbBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(36)**	1563	1397 1371	166 192	1328	1110 1082	927 895_u 857

Notă: 892_u - banda apare ca umăr.

Cea de-a doua serie este formată din compușii coordinativi de la Ho(III) la Yb(III). În acest caz, grupările carboxilat, cel mai probabil, sunt coordinate monodentat, deoarece diferențele $\Delta\nu_{as}$-ν_s COO sunt mult mai mari de 200 cm^{-1} (Tab. 3.7).

Este notabil, că în cazul complecșilor cu ligandul $ttha^{6-}$, specia cu ioni Dy(III) face parte din prima serie a lantanidelor, situație diferită de cazurile compușilor coordinativi cu liganzii $edta^{4-}$ și $cdta^{4-}$ în care complexul cu Dy(III) este parte componentă a celei de-a doua serie.

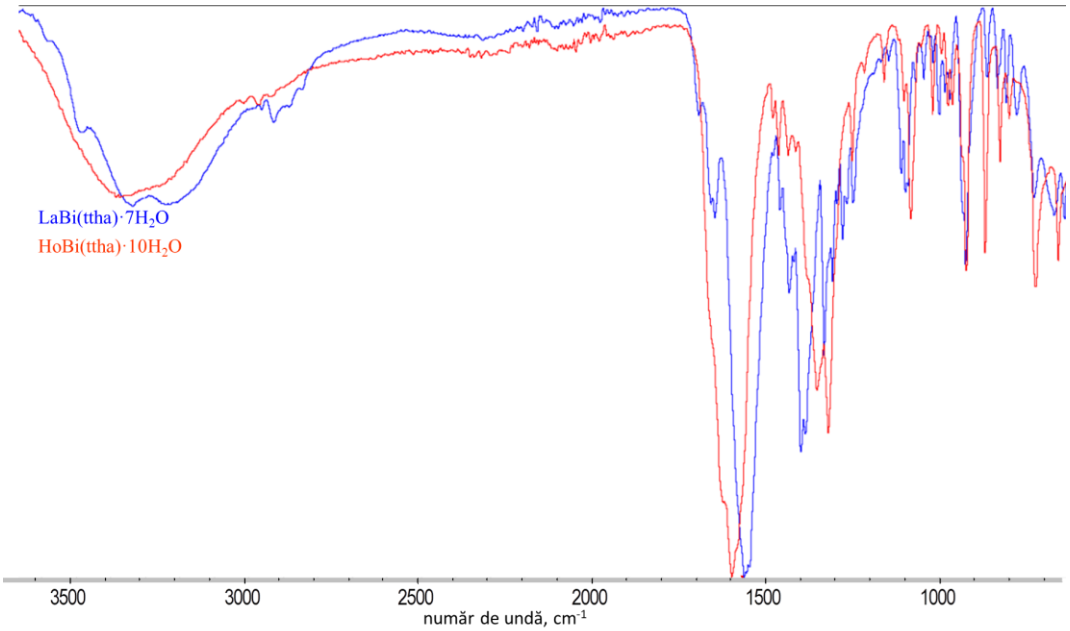


Fig. 3.10. Spectrele IR ale reprezentanților complecșilor din cele două serii LnBi(ttha)·nH$_2$O

Tabelul 3.7. Maximurile (cm^{-1}) oscilațiilor caracteristice din spectrele IR ale complecșilor din seriile LnBi(ttha)·nH$_2$O

Complexul	ν_{as}COO	ν_sCOO	$\Delta\nu_{as}$-ν_s	νC-N APC	νC-C CH_2COO CH_2-CH_2
LaBi(ttha)·7H$_2$O **(37)**	1564	1399 1386	165 178	1108 1096	921 859
PrBi(ttha)·7H$_2$O **(38)**	1564	1400 1384	164 180	1108 1096	921 860
NdBi(ttha)·7H$_2$O **(39)**	1564	1399 1386	165 178	1108 1096	921 860
GdBi(ttha)·7H$_2$O **(40)**	1566	1400 1387	166 179	1108 1096	921 861
DyBi(ttha)·7H$_2$O **(41)**	1564	1400 1388	164 176	1107 1097	921 862
HoBi(ttha)·10H$_2$O **(42)**	1600	1352 1320	248 280	1100 1081	919 864
ErBi(ttha)·10H$_2$O **(43)**	1600	1352 1320	248 280	1100 1081	919 864

Pentru elucidarea influenței naturii ionilor Ln(III) și a celor patru liganzi APC (edta^{4-}, cdta^{4-}, dtpa^{5-} și ttha^{6-}) folosiți în lucrarea dată, asupra spectrelor IR ale complecșilor heterometalici, a fost efectuat studiul comparativ al datelor spectrale din domeniul infraroșu pentru cele mai reprezentative benzi ale complecșilor cu Nd(III) și Er(III), care fac parte din serii diferite pentru toți cei patru liganzi APC (Fig. 3.11 și 3.12; Tab. 3.8).

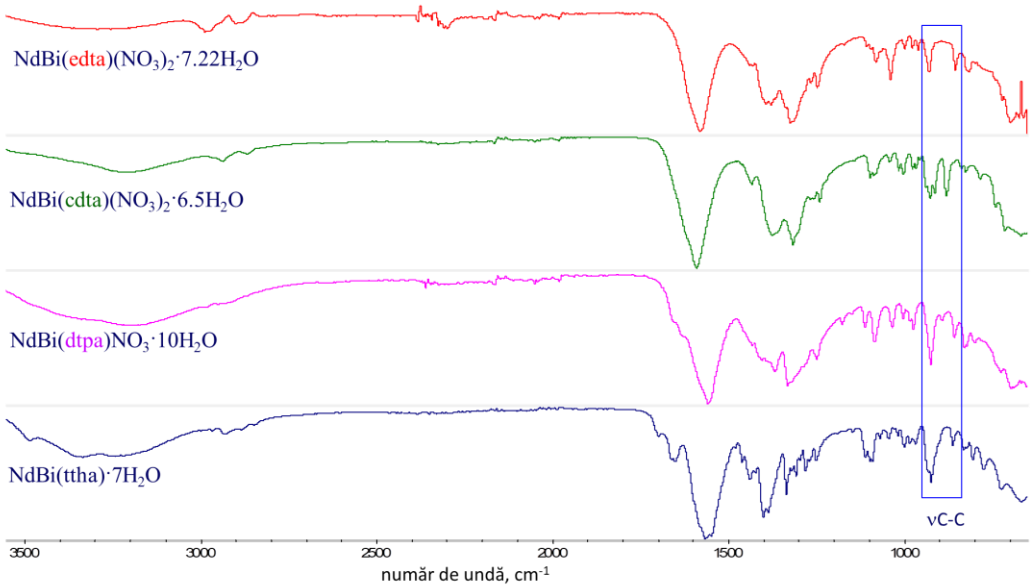


Fig. 3.11. Spectrele IR ale complecșilor de tip Nd-Bi-APC-(NO_3)

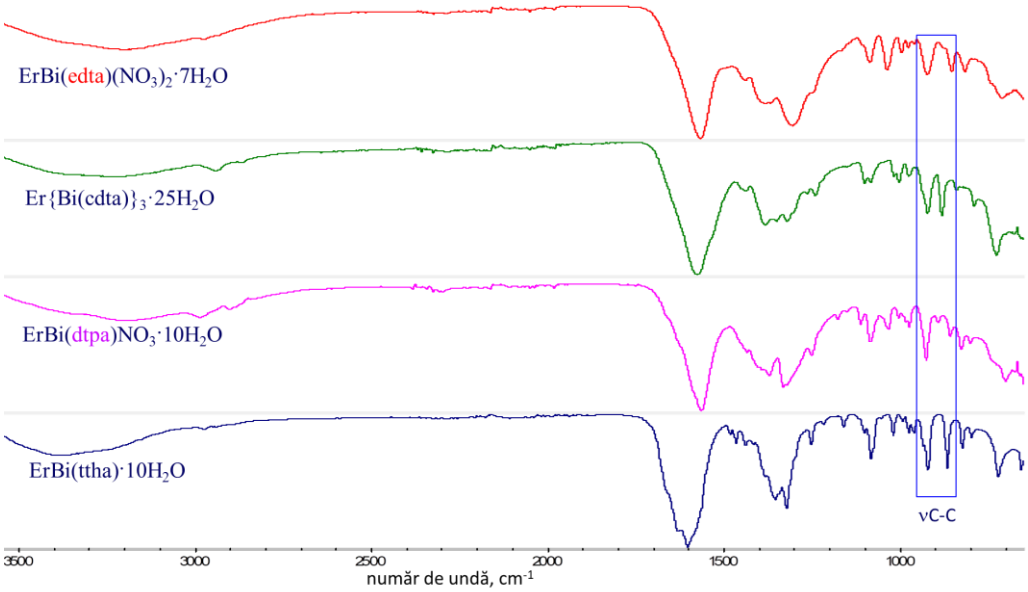


Fig. 3.12. Spectrele IR ale complecșilor de tip Er-Bi-APC-(NO_3)

Din tabelul 3.8 și figurile 3.11 și 3.12 se observă deosebirile în numărul și pozițiile benzilor în funcție de natura ionilor Ln(III) și a liganzilor APC. La fel, poate fi notată absența oscilațiilor νN-O ale ionilor NO_3^- din regiunea 1316-1332 cm^{-1} la complecșii cu liganzi $ttha^{6-}$ precum și cu $cdta^{4-}$ dar fără ioni nitrat, din cea de-a doua serie structurală.

După cum a fost deja menționat, poziția benzilor cauzate de oscilațiile νC-C din fragmentele acetat ($-CH_2COO$) și etilen ($-CH_2CH_2-$), precum și diferențele (Δ) dintre valorile acestora, pot fi folosite pentru identificarea calitativă a complecșilor cu cei patru liganzi APC în baza spectrelor IR.

Tabelul 3.8. Influența naturii ionilor Ln(III) și a liganzilor APC asupra datelor IR (cm^{-1}) ale complecșilor din seriile Ln-Bi-APC-(NO_3)

Complexul	$\nu_{as}COO$	ν_sCOO	$\Delta\nu_{as}$- ν_s	νN-O NO_3	νC-N APC	νC-C CH_2COO CH_2CH_2 (ciclohexan)
$NdBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(4)**	1581	1393 1379 1366	188 202 215	1324	1106 1095 1080	929 855 Δ = 74
$NdBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ **(16)**	1591	1376	215	1316	1097 1086	926 (880) Δ = 46
$NdBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(28)**	1558	1404 1367	154 191	1331	1111 1085	924 892_u 857
$NdBi(ttha) \cdot 7H_2O$ **(39)**	1564	1399 1386	165 178	-	1108 1096	921 860 Δ = 61
$ErBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ **(11)**	1567	1383	184	1305	1085	922 853 Δ = 69
$Er\{Bi(cdta)\}_3 \cdot 25H_2O$ **(23)**	1575	1383 1350	192 225	-	1100 1083	922 (881) Δ = 41
$ErBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(35)**	1564	1403 1370	161 194	1332	1111 1083	925 892_u 857
$ErBi(ttha) \cdot 10H_2O$ **(43)**	1600	1352 1320	248 280	-	1100 1081	919 864 Δ = 55

Notă: 892_u - banda apare ca umăr.

Astfel, numai în cazul complecșilor cu liganzi $dtpa^{5-}$, se atestă o bandă foarte slabă în formă de ”umăr” la 892 - 894 cm^{-1} (Tab. 3.6 și 3.8, Fig. 3.11 și 3.12). Complecșii cu liganzi $cdta^{4-}$, pot fi identificați fără ambiguități datorită prezenței benzilor de intensitate medie la 880 - 881 cm^{-1}, atribuite oscilațiilor de valență νC-C din inelul ciclohexanic. În acest caz valoarea Δ este cea mai mică (41 - 46 cm^{-1}). În cazul complecșilor cu liganzi $edta^{4-}$, diferențele $\Delta\nu_{acetat}$ - ν_{etilen} au cele mai mari valori (69 - 74 cm^{-1}).

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.

Darele IR foarte asemănătoare (Tab. 3.9) 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 3.9. Maximurile (cm^{-1}) oscilațiilor caracteristice din spectrele IR ale complecșilor din seriile Ln(III)-phen-Bi(III)-APC-X

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

Asemănarea spectrelor IR (în domeniile indicate cu chenare verzi) (Fig. 3.13) ale complecșilor Pr(III)-Bi(III) cu liganzi *phen*/edta^{4-}, dar diferiți anioni (NO_3^- și NCS^-/CH_3COO^-), indică la analogii structurale ale acestora, fapt confirmat ulterior de difracția razelor X pe monocristal. Practic, unicele deosebiri din spectrele IR ale acestor doi complecși constau în prezența sau absența semnalelor νN-O din ionii NO_3^- la 1314 - 1317 cm^{-1} și νC≡N din ionii NCS^- la 2045 - 2058 cm^{-1} (Tab. 3.9). 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 3.9, 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.

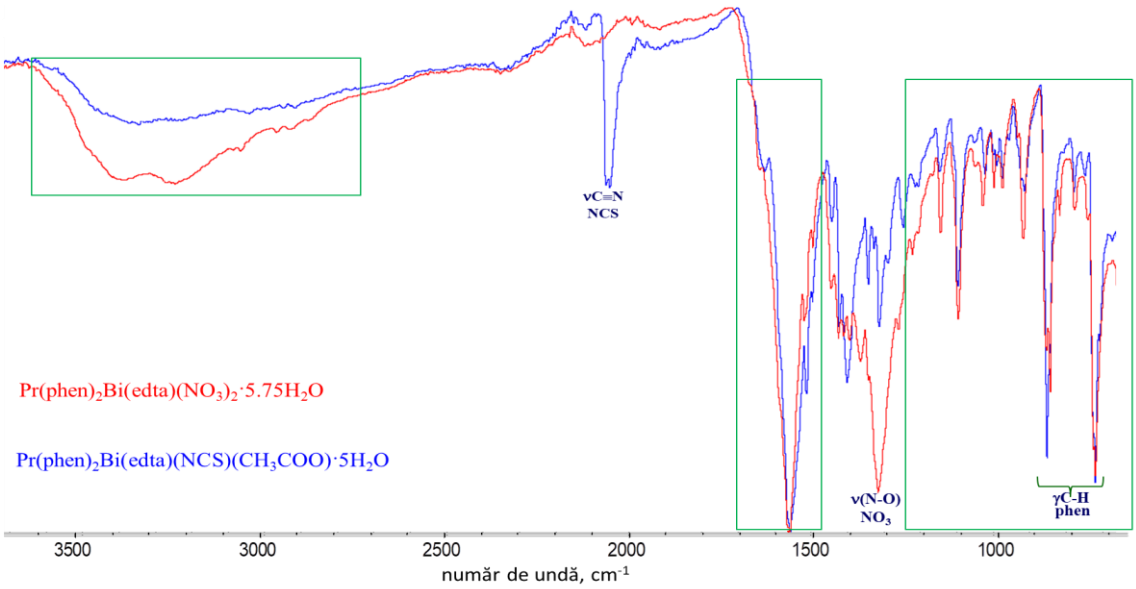


Fig. 3.13. Spectrele IR ale complecşilor $Pr(phen)_2Bi(edta)X_2$ cu diferiţi anioni

Prezența 1,10-fenantrolinei este confirmată în spectrele IR ale tuturor complecşilor de către două semnale înguste, dar puternice, cauzate de oscilațiile de deformare γC-H din inelele aromatice, iar poziționarea acestor semnale în domeniile foarte înguste 847-855 cm^{-1} și 717-718 cm^{-1}, pentru toți complecşii, indică la un mod similar de coordinare a moleculelor de *phen*, presupunere confirmată ulterior de studiul structural pentru trei combinații coordinative.

Tabelul 3.10. Parametrii de bază ai celulelor elementare ale structurilor complecşilor $Pr(phen)_2Bi(edta)(NO_3)_2·5.75H_2O$ (48) și $Pr(phen)_2Bi(edta)(NCS)(CH_3COO)·5H_2O$ (49)

Complexul	(**48**)	(**49**)
Grupul spațial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Singonia	triclinic	triclinic
a, Å	10.3419(6)	12.2012(16)
b, Å	13.4250(8)	12.445(2)
c, Å	15.5775(11)	15.1142(16)
α, °	110.05(1)°	100.79(1)
β, °	91.78(0)	93.36(1)
γ, °	98.9(0)	114.11(1)
V, $Å^3$	1998.99(507)	2034.14(1652)

Chiar dacă conțin anioni diferiți, structurile complecşilor cu ioni $edta^{4-}$, $Pr(phen)_2Bi(edta)(NO_3)_2·5.75H_2O$ (**48**) (Fig. 3.14) și $Pr(phen)_2Bi(edta)(NCS)(CH_3COO)·5H_2O$ (**49**) (Fig. 3.15), sunt foarte asemănătoare și reprezintă lanțuri 1D infinite, asamblate prin intermediul atomilor de oxigen din grupările carboxilat-punte ale entităților $\{Bi(edta)\}^-$.

În structura complexului **48**, un ion NO_3^- este coordinat bidentat-chelat la ionul Pr(III) prin doi atomi de oxigen (O_9 și O_{10}), iar celălalt ion nitrat nu participă la coordinare (Fig. 3.14). În cazul structurii complexului **49**, cu anioni micşti (NCS^-/CH_3COO^-) (Fig. 3.15), ambii anioni

sunt coordinaţi monodentat la Pr(III): ionul NCS^- este coordinat prin intermediul atomului de azot N_7, iar ionul acetat - cu ajutorul atomului de oxigen O_9. Fiecare dintre cei doi ioni de metale, Pr(III) și Bi(III), coordinează bidentat-chelat câte o moleculă de *phen* prin intermediul a doi atomi de azot în cazul ambilor complecși.

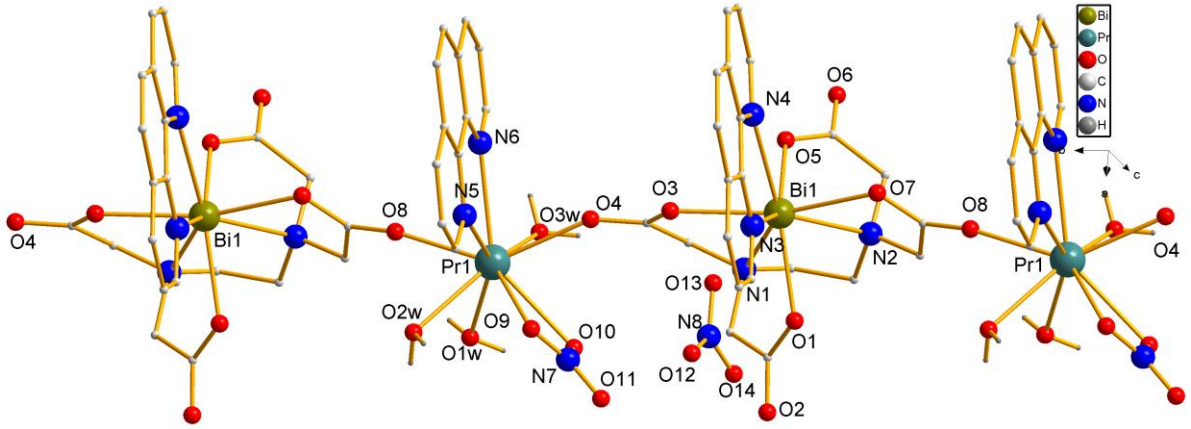


Fig. 3.14. Un fragment al structurii cristaline a $Pr(phen)_2Bi(edta)(NO_3)_2 \cdot 5.75H_2O$ (48)

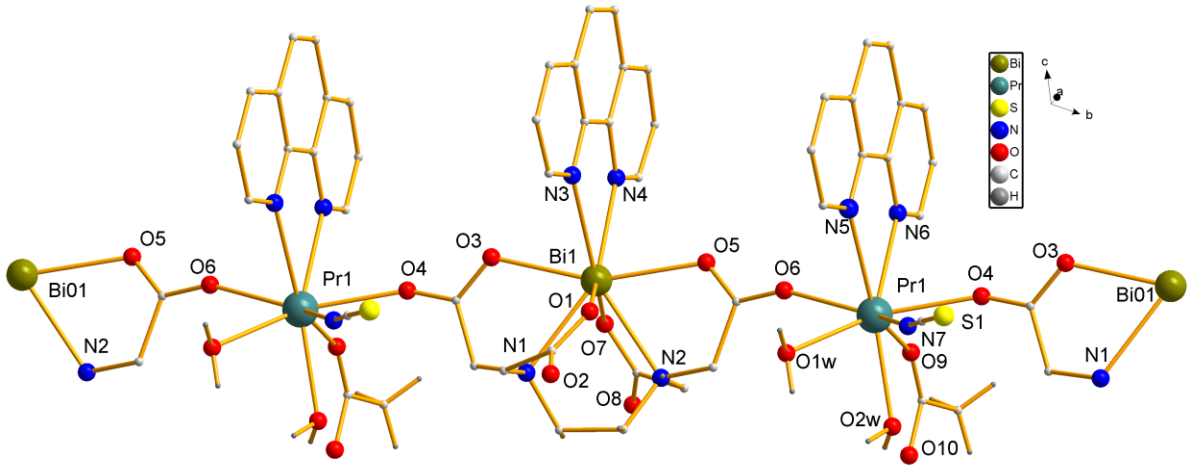


Fig. 3.15. Un fragment al structurii cristaline a $Pr(phen)_2Bi(edta)(NCS)(CH_3COO) \cdot 5H_2O$ (49)

Numărul de coordinare al ionilor Bi(III) în ambele structuri este opt, iar sferele de coordinare includ setul de șase atomi (2N+4O) ai ionilor $edta^{4-}$ și doi atomi de azot ai unei molecule de *phen*.

Poliedrul de coordinare al ionilor Pr(III), în structura complexului **48**, cu ioni nitrat, include doi atomi de azot (N_5 și N_6) ai unei molecule de *phen*, trei atomi de oxigen (O_{1w}, O_{2w} și O_{1w}) ai moleculelor de apă, doi atomi de oxigen (O_9 și O_{10}) ai unui ion NO_3^- și doi atomi de oxigen (O_4 și O_8) din două grupări carboxilat diferite, care joacă rolul de punți dintre fragmentele ”cationice” $\{[Pr(phen)(H_2O)_3(NO_3)\}^{2+}$ și cele ”anionice” $\{Bi(phen)(edta)\}^-$. Numărul de coordinare al ionilor Pr(III) este nouă.

În cazul structurii complexului **49**, cu ioni micști (NCS^- și CH_3COO^-), sfera de coordinare a ionilor Pr(III) este formată din doi atomi de azot (N_5 și N_6) ai unei molecule de *phen*, doi atomi de oxigen (O_{1w} și O_{2w}) ai moleculelor de apă, atomul de azot (N_7) al ionului NCS^-, un atom de oxigen (O_9) al ionului acetat, coordinat monodentat și doi atomi de oxigen (O_4 și O_6) din două grupări carboxilat, care efectuează conexiunea dintre fragmentele ”cationice” $\{[Pr(phen)(H_2O)_2(NCS)(CH_3COO)\}^+$ și cele ”anionice” $\{Bi(phen)(edta)\}^-$. Numărul de coordinare al ionilor Pr(III), în acest caz, este opt.

Face de menționat că, în structurile ambilor complecși, **48** și **49**, moleculele de *phen* sunt poziționate de aceeași parte a lanțurilor 1D, însă, în structuri lipsesc interacțiunile ππ-stacking din cauza distanțelor mai mari de 6 Å dintre centrele inelelor aromatice ale moleculelor de 1,10-fenantrolină.

Formulele coordinative ale celor două combinații coordinative sunt $\{[Pr(H_2O)_3(NO_3)(phen)_2Bi(edta)]NO_3 \cdot 2.75H_2O\}_n$ (**48**) și $\{[Pr(H_2O)_2(NCS)(CH_3COO)(phen)_2 Bi(edta)] \cdot 3H_2O\}_n$ (**49**).

Unica structură determinată din seria complecșilor cu *phen* și liganzi $cdta^{4-}$ este cea a complexului $Pr(phen)_2Bi(cdta)(NCS)_2 \cdot 9.5H_2O$ (**52**) (Fig. 3.16).

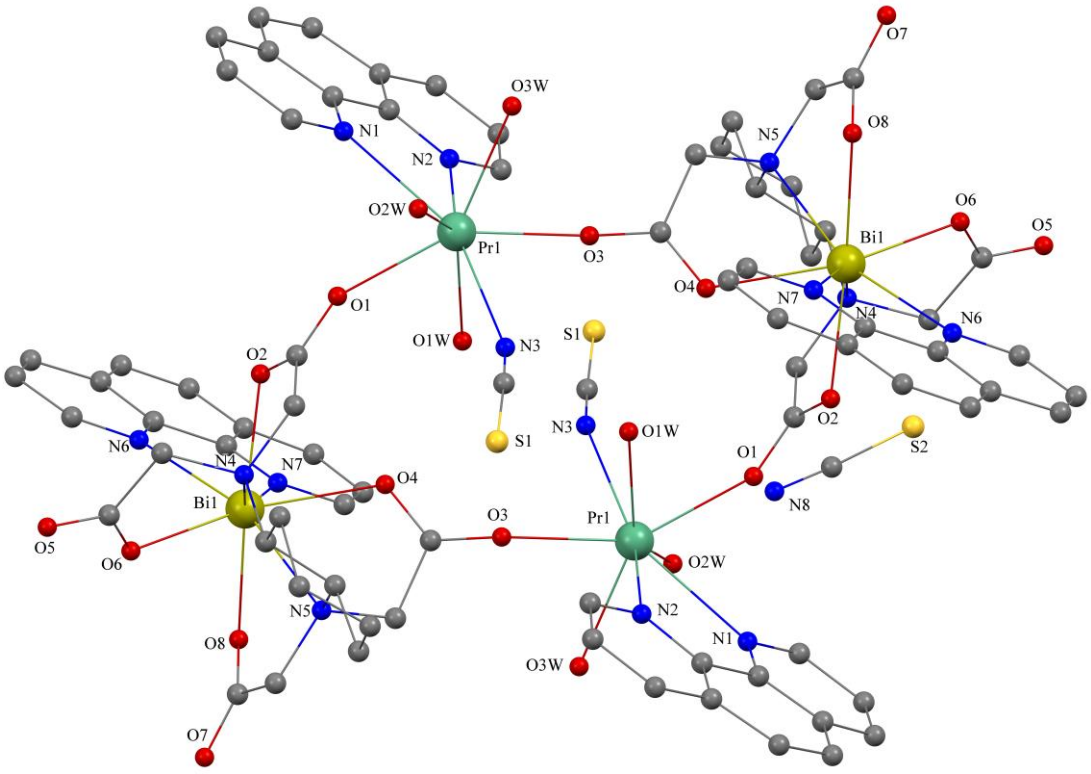


Fig. 3.16. Structura moleculară a $Pr(phen)_2Bi(cdta)(NCS)_2 \cdot 9.5H_2O$ (52)
(toți atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate)

Acesta este singurul reprezentant al complecșilor din lucrare care are structura 0D. Aceasta este formată din tetrameri centrosimetrici separați, asamblați cu ajutorul a doi atomi de oxigen (O_1 și O_3) ai grupărilor carboxilat-punte. Cei doi ioni NCS^- sunt de natură diferită - unul este coordinat monodentat prin intermediul atomului de azot N_3 la ionul Pr(III), iar cel de-al doilea ion NCS^- (N_8CS_2) nu este implicat în coordinare.

Cu toate că structura complexului **52** diferă după modul de organizare de structurile complecșilor analogi **48** și **49** cu liganzi $edta^{4-}$ (tetrameri *vis-a-vis* de lanțuri; organizare 0D *versus* 1D), asamblarea sferelor de coordinare ale ionilor de metale este foarte asemănătoare. Astfel, numărul de coordinare al ionilor Bi(III) în **52** este, la fel, opt, poliedrul coordinativ incluzând similar setul de șase atomi (2N+4O) ai ionului $cdta^{4-}$ (N_4 și N_5 și O_2, O_4, O_6, O_8) și doi atomi de azot (N_6 și N_7) ai unei molecule de *phen*. Sfera de coordinare a ionilor Pr(III) în **52** este formată din doi atomi de azot (N_1 și N_2) ai unei molecule de *phen,* trei atomi de oxigen (O_{1w}, O_{2w} și O_{3w}) ai moleculelor de apă, atomul de azot (N_3) al unui ion NCS^- și doi atomi de oxigen (O_1 și O_3) ale grupărilor carboxilat-punte. Numărul de coordinare al ionilor Pr(III) este opt, similar cu cel din cazul structurii complexului **49**. Formula coordinativă a complexului **52** este $\{[Pr(H_2O)_3(NCS)(phen)_2Bi(cdta)]NCS\cdot 6.5H_2O\}_2$.

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^-) [224, 228, 229].

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) la calcinarea precursorilor.

Studiul IR comparativ al complecșilor din această serie a demonstrat prezența benzilor clasice a oscilațiilor $\nu_{as}COO$ și ν_sCOO aproximativ la aceleași numere de undă ca și cele pentru complecșii analizați până acum în lucrare. Și în acest caz diferențele diferite dintre valorile numerelor de undă ale acestor oscilații sugerează prezența a două tipuri de coordinare a grupărilor carboxilat: monodentat și bidentat-chelat.

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. 3.18 și 3.20).

Remarcabil, în cazul complecșilor **55** și **56**, cu ioni diclor și tricloracetat, este prezentă câte o bandă de absorbție cu maximul la 1743 și 1763 cm^{-1}, corespunzător. Aceste valori, caracteristice oscilațiilor νC=O, face posibilă presupunerea despre prezența grupărilor carboxilat nedeprotonate. Mai mult ca atât, valorile similare ale maximurilor oscilațiilor caracteristice din spectrele IR ale acestor doi complecși, denotă o asemănare a structurilor acestora, fapt confirmat ulterior de difracția razelor X pe monocristal, care a demonstrat atât prezența acizilor $Cl_2CHCOOH$ și Cl_3CCOOH în compoziția acestor doi complecși, cât și asemănarea structurilor acestora (Fig. 3.21 și 3.23).

Tabelul 3.11. Maximurile (cm^{-1}) oscilațiilor caracteristice din spectrele IR ale complecșilor din seria Pr(III)-Bi(III)-APC-Cl

Complexul	$\nu_{as}COO$ (νC=O COOH)	ν_sCOO	$\Delta\nu_{as}$-ν_s	νCl-O ClO_4	νC-C CH_2COO CH_2CH_2 (ciclohexan)
$PrBi(edta)(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$ **(53)**	1585	1378	207	1096	922 850
$Pr\{Bi(cdta)\}_2ClO_4\cdot 9H_2O$ **(54)**	1584	1393 1377	191 207	1078	920 (878)
$Pr\{Bi(cdta)\}_2Cl_2CHCOO\cdot 2Cl_2CHCOOH\cdot 4.8H_2O$ **(55)**	(1743) 1669 1587	- 1388 1361	- 281 226	-	920 (881)
$Pr_2\{Bi(cdta)\}_4(Cl_3CCOO)_2\cdot 2Cl_3CCOOH\cdot 21.25H_2O$ **(56)**	(1763) 1671 1585	- 1383 1324	- 288 261	-	919 (882)
$Pr\{Bi(cdta)\}_2Cl_3CCOO\cdot 12H_2O$ **(57)**	1568	1385 1321	183 247	-	921 (880)
$PrBi(cdta)Cl_2\cdot 9H_2O$ **(58)**	1574	1401 1389	173 185	-	932 (882)

Structura complexului $Pr(Bi(edta)(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$ (**53**) este alcătuită din straturi 2D infinite (Fig. 3.17), în care fiecare dintre ”cationii” $\{Pr(H_2O)_6\}^{3+}$ servește în calitate de conector a trei agregate ”anionice” $\{Bi(edta)(ClO_4)_2\}^{3-}$ prin intermediul atomilor de oxigen (O_2, O_6 și O_7) ai grupărilor carboxilat-punte (Fig. 3.18).

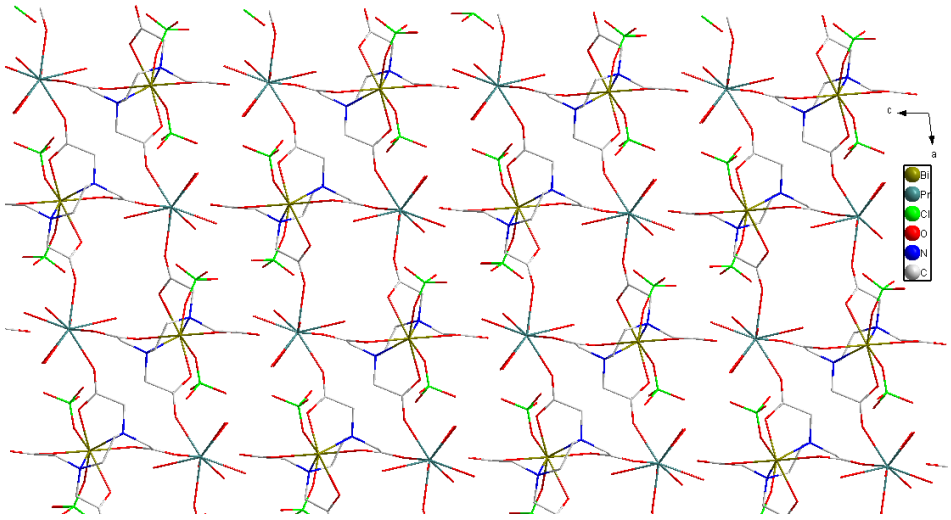


Fig. 3.17. Proiecția de-a lungul axei *b* a structurii cristaline a $PrBi(edta)(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (53)

Sfera de coordinare a ionilor Bi(III), cu număr de coordinare opt, este formată din șase atomi (2N+4O) donați de ligandul $edta^{4-}$ (N_1, N_2 și O_1, O_3, O_5, O_8) și doi atomi de oxigen (O_{10} și O_{14}) ai doi ioni ClO_4^-, coordinați monodentat (Fig. 3.18).

Poliedrul coordinativ al ionilor Pr(III) include șase atomi de oxigen (O_{1w}, O_{2w}, O_{3w}, O_{4w}, O_{5w} și O_{6w}) ai moleculelor de apă și trei atomi de oxigen (O_2, O_6 și O_7) ai trei grupări carboxilat-punte din entități $Bi(edta)^-$ diferite, care în sumă aduc numărul de coordinare al ionilor Pr(III) până la nouă. Formula coordinativă a complexului **53** este $\{[Pr(H_2O)_6Bi(edta)(ClO_4)_2]\}_n$.

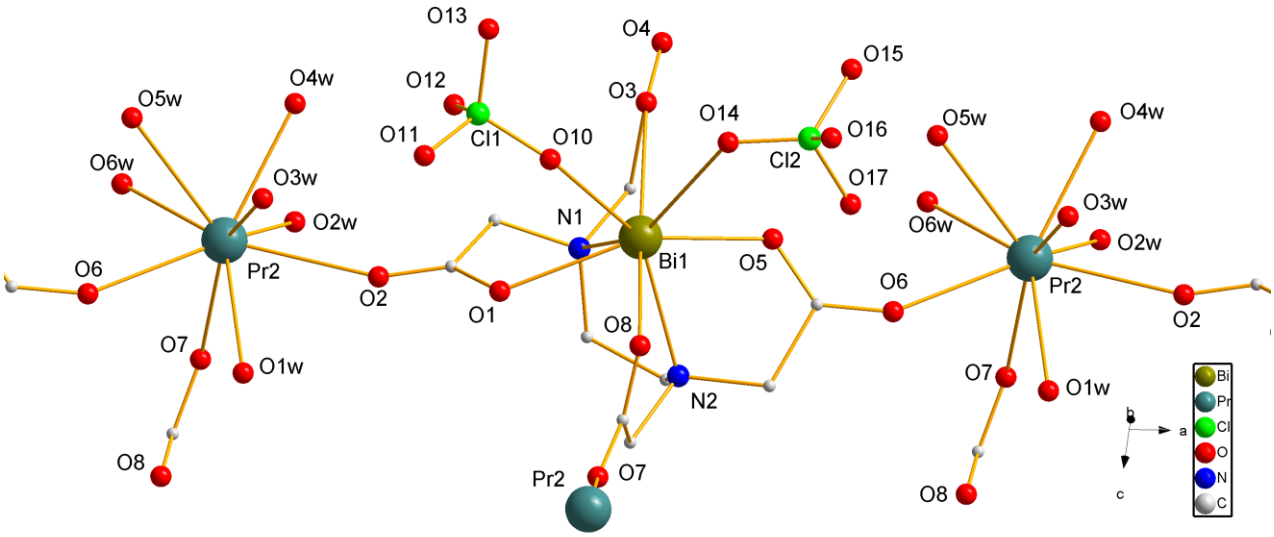


Fig. 3.18. Un fragment al structurii cristaline a $PrBi(edta)(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (53)

Structura complexului cu ioni ClO_4^-, dar cu liganzi $cdta^{4-}$, $Pr\{Bi(cdta)\}_2ClO_4 \cdot 9H_2O$ (**54**) (Fig. 3.19) reprezintă, asemănător cu cazul structurii precedente (**53**), straturi 2D care, însă, sunt organizate diferit. În componența acestor straturi pot fi deosebiți dimeri $\{Bi(cdta)\}_2^{2-}$, formați cu ajutorul atomilor de oxigen O_7 și O_{11} ai două grupări caboxilat diferite (Fig. 3.20).

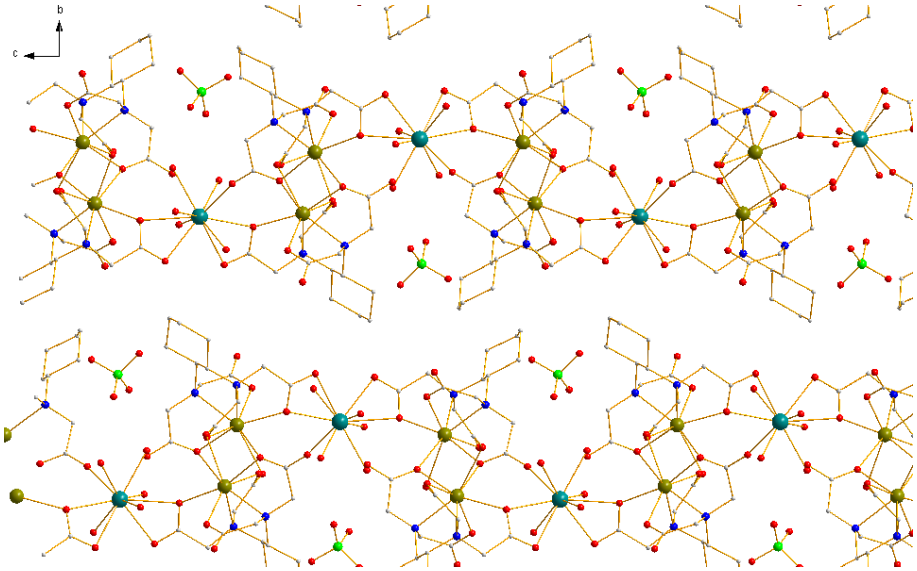


Fig. 3.19. Proiecția de-a lungul axei *a* a structurii cristaline a $Pr\{Bi(cdta)\}_2ClO_4 \cdot 9H_2O$ (54)

Dimerii, la rândul lor, sunt asamblați în lanțuri infinite de entități $\{\{Bi(cdta)\}_2^{2-}\}_n$ cu ajutorul atomilor de oxigen O_1, O_2 și O_{13}, O_{14}, care aparțin la alte două grupări carboxilat diferite. În final, lanțurile infinite de entități $\{\{Bi(cdta)\}_2^{2-}\}_n$ sunt ”țesute” în straturi bidimensionale de către „cationii” $\{Pr(H_2O)_5\}^{3+}$ cu ajutorul atomilor de oxigen O_3, O_4. O_8, O_{15} și O_{16}, care aparțin la trei grupări carboxilat diferite.

Aceasta este prima structură din lucrare în care raportul Ln:Bi este egal cu 1:2. Numărul de coordinare al celor doi ioni de Bi(III), cristalografic independenți, este opt. Ambii ioni de Bi(III) coordinează seturile din șase atomi (2N+4O) ai liganzilor $cdta^{4-}$. Ionul Bi_1 mai include atomii O_{11} și O_{14} ai două fragmente carboxilat diferite, iar ionul Bi_2 coordinează suplimentar atomii O_2 și O_7 (Fig. 3.20).

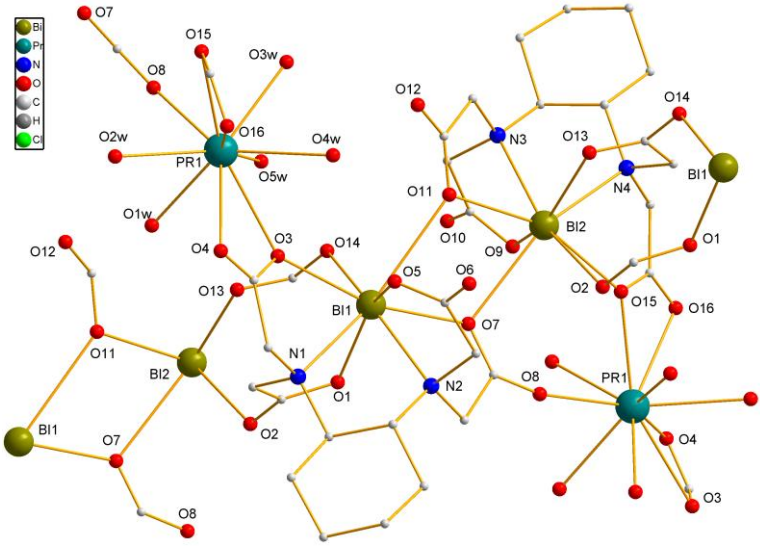


Fig. 3.20. Un fragment al structurii cristaline a $Pr\{Bi(cdta)\}_2ClO_4 \cdot 9H_2O$ (54) (ionii ClO_4^- necoordinați au fost omiși pentru claritate)

Poliedrul de coordinare în cazul ionilor Pr(III), pe lângă cinci atomi de oxigen (O_{1w} – O_{5w}), ai moleculelor de apă, este completat de către alți cinci atomi de oxigen (O_3, O_4, O_8, O_{15} și O_{16}) ai trei grupări carboxilat-punte diferite, două dintre care sunt coordinate bidentat-chelat (Fig. 3.20). Sfera de coordinare a ionilor Pr(III) include sumar zece atomi donori.

Spre deosebire de structura complexului **53**, cu liganzi $edta^{4-}$, în cazul analogului **54**, cu liganzi $cdta^{4-}$, ionii ClO_4^- nu sunt antrenați în procesul de coordinare. Formula coordinativă a complexului **54** este $\{[Pr(H_2O)_5\{Bi(cdta)\}_2]ClO_4 \cdot 4H_2O\}_n$.

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. 3.21).

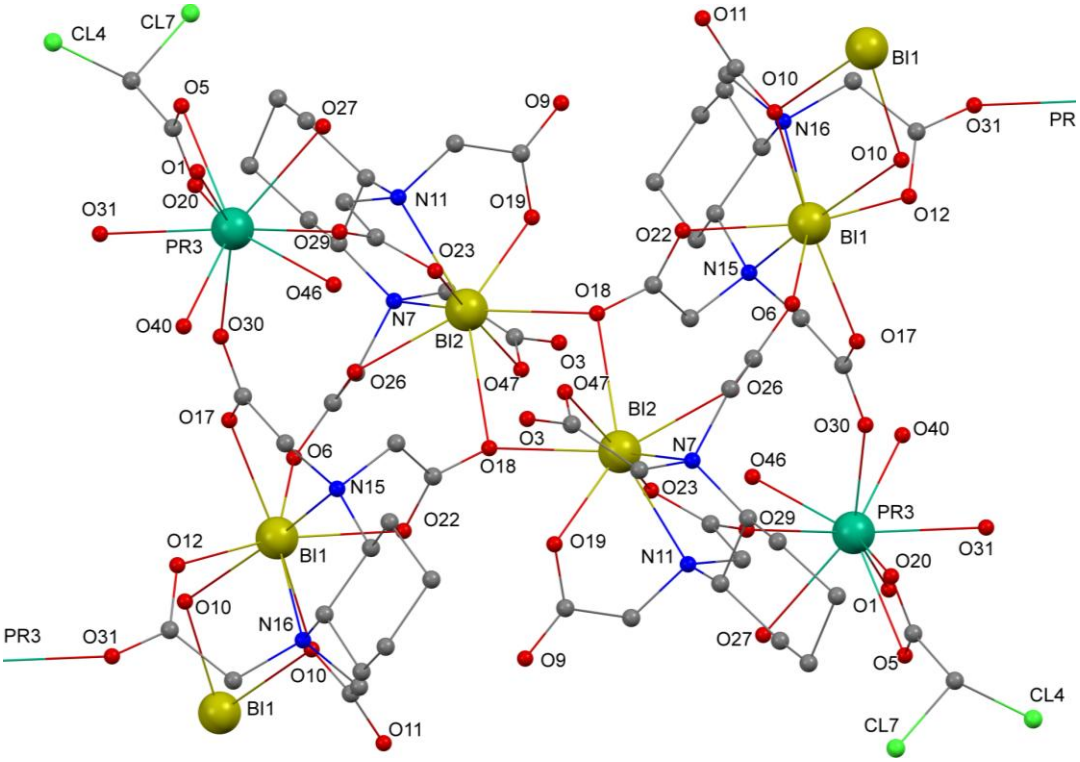


Fig. 3.21 Un fragment al structurii cristaline a $Pr\{Bi(cdta)\}_2Cl_2CHCOO \cdot 2Cl_2CHCOOH \cdot 4.8H_2O$ (55) (moleculele necoordinate de $CHCl_2COOH$ sunt omise pentru claritate)

”Cationii” complecși $\{Pr(H_2O)_4(CHCl_2COO)\}^{2+}$, prin intermediul atomilor de oxigen O_{29} și O_{30} ai grupărilor carboxilat-punte, sunt coordinați la lanțurile infinite de dimeri centrosimetrici alternanți $\{Bi1(cdta)\}_2^{2-}$ și $\{Bi2(cdta)\}_2^{2-}$, generând agregate bidimensionale (Fig. 3.22).

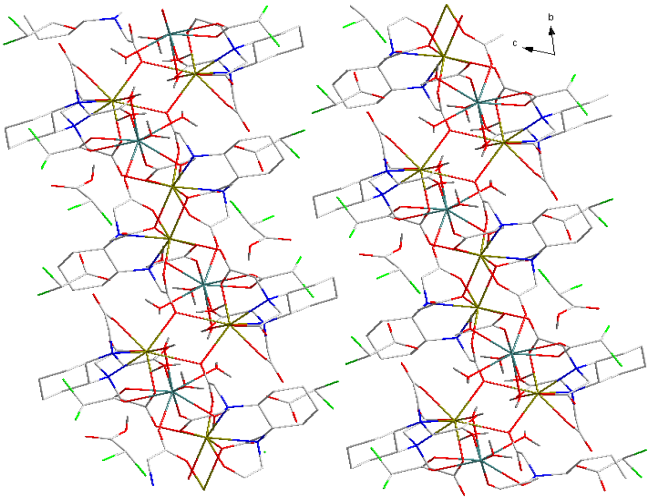


Fig. 3.22. Proiecția de-a lungul axei *a* a structurii complexului 55

Cei doi ioni Bi(III), cristalografic independenți, generează prin simetrie dimeri centrosimetrici $\{Bi1(cdta)\}_2^{2-}$ și $\{Bi2(cdta)\}_2^{2-}$, care sunt conectați în lanțuri infinite prin intermediul atomilor de oxigen O_6 și O_{22}. Dimerii $\{Bi1(cdta)\}_2^{2-}$ sunt asamblați cu ajutorul atomilor O_{10}, iar dimerii $\{Bi2(cdta)\}_2^{2-}$ - prin intermediul atomilor O_{18}.

Poliedrul de coordinare al ionilor Pr(III), cu număr de coordinare nouă, constă din patru atomi de oxigen (O_1, O_{20}, O_{40}, O_{46}) ai moleculelor de apă, doi atomi de oxigen (O_5 și O_{20}) ai unui ion dicloracetat, coordinat bidentat-chelat, și trei atomi de oxigen (O_{29}, O_{30}, O_{31}) ai trei fragmente carboxilat-punte, care provin de la dimerii de bismut(III). Formula coordinativă a complexului **55** este $[Pr(H_2O)_4(CHCl_2COO)\{Bi(cdta)\}_2]\cdot 2CHCl_2COOH\cdot 0.8H_2O$.

Structura analogului cu ioni tricloracetat (**56**) (Fig. 3.23) 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).

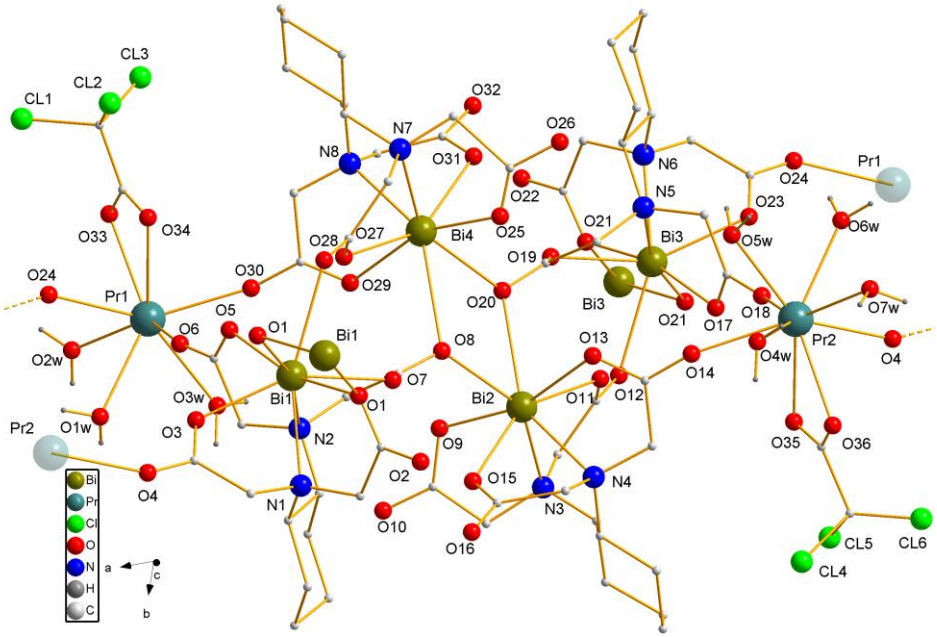


Fig. 3.23. Un fragment al structurii $Pr_2(CCl_3COO)_2\{Bi(cdta)\}_4 \cdot 2CCl_3COOH \cdot 21.25H_2O$ (56) (moleculele necoordinate de CCl_3COOH sunt omise pentru claritate)

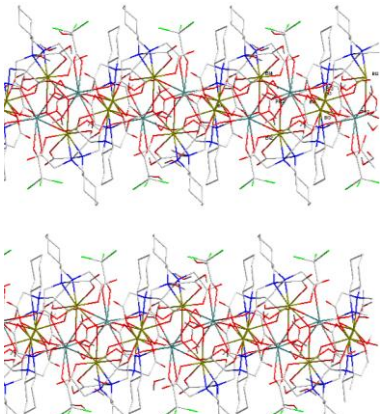


Fig. 3.24. Proiecția de-a lungul axei *a* a structurii complexului 56

Similar cu structura precedentă, și în cazul complexului **56**, sunt prezente două molecule de acid tricloracetic necoordinate.

Toți cei patru ioni Bi(III) au numărul de coordinare opt și înconjurări asemănătoare, alcătuite din setul de atomi 2N+4O ai ionilor $cdta^{4-}$ și doi atomi de oxigen ce aparțin grupărilor carboxilat-punte (Fig. 3.23).

Similar cu structura complexului **55**, și aici pot fi distinși dimeri $\{Bi(cdta)\}_2^{2-}$, generați prin simetrie de către Bi1 și Bi3, separți de dimerii $\{Bi2Bi4(cdta)_2\}^{2-}$, care sunt toți împreună organizați în lanțuri infinite prin intermediul atomilor de oxigen (O_1, O_8, O_{11}, O_{12}, O_{19}, O_{20}, O_{27} O_{28}) ai grupărilor carboxilat-punte. Lanțurile de dimeri, asemănător cu structura complexului **55**, sunt conectate de către ionii complecși de Pr(III) în straturi bidimensionale (Fig. 3.24), prin intermediul atomilor de oxigen (O_4, O_6, O_{30}, O_{24}, O_{18}, O_{14}) (Fig. 3.23). Sferele de coordinare ale celor doi ioni Pr(III), cristalografic independenți, sunt organizate foarte asemănător. Astfel, ionii Pr1, cu număr de coordinare opt, coordinează un ion tricloracetat prin intermediul atomilor de oxigen O_{33} și O_{34}, trei atomi de oxigen O_6, O_{24}, O_{30} ai grupărilor carboxilat-punte din înconjurările ionilor Bi(III) și trei atomi de oxigen (O_{1w}, O_{2w}, O_{3w}) ai moleculelor de apă (Fig. 3.23). Unica deosebire în poliedrul de coordinare al ionilor Pr2 constă în coordinarea a patru atomi de oxigen (O_{4w}, O_{5w}, O_{6w}, O_{7w}) ai moleculelor de apă (cu unul mai mult ca în cazul Pr1),

care aduce numărul de coordinare până la nouă. Formula coordinativă a complexului **56** poate fi redată ca $[Pr(H_2O)_4(CCl_3COO)_2Pr(H_2O)_3\{Bi(cdta)\}_4]\cdot 2CCl_3COOH\cdot 14.25H_2O$.

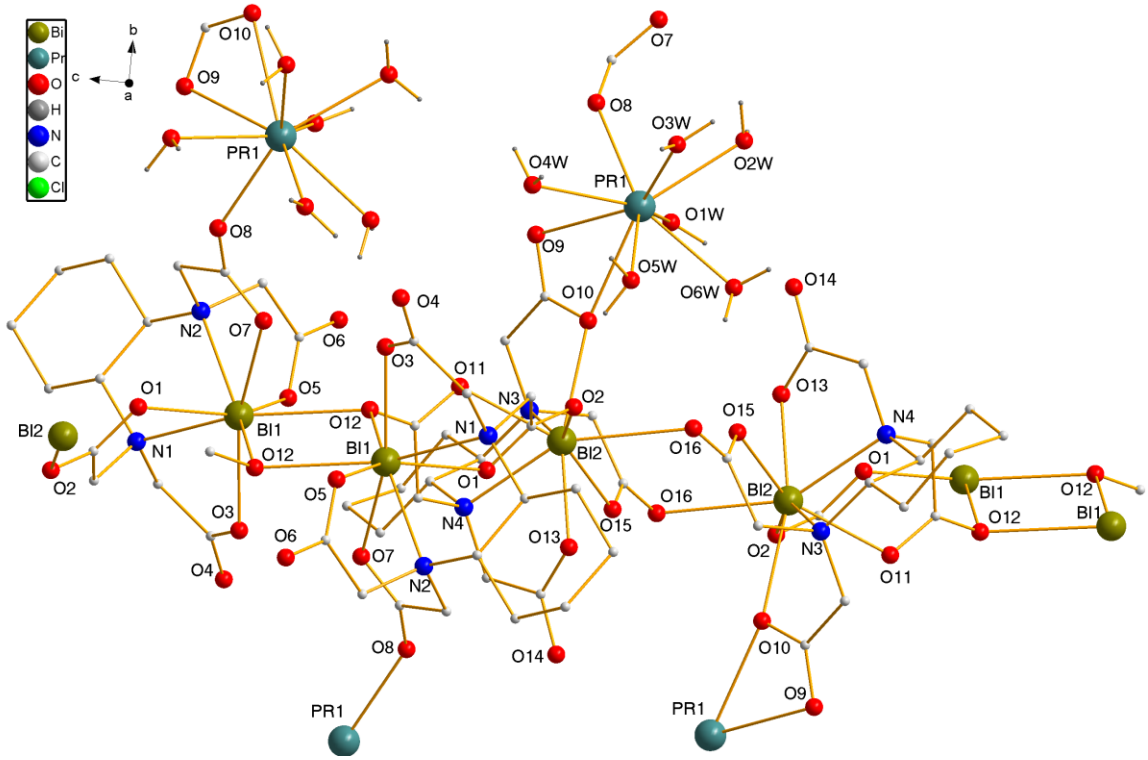


Fig. 3.25. Un fragment al structurii $Pr\{Bi(cdta)\}_2CCl_3COO\cdot 12H_2O$ (57) (ionii CCl_3COO^- sunt omiși pentru claritate)

Ajustând pH-ul amestecului reactant cu hidrogenocarbonat de amoniu până la ~ 6, comparativ cu sinteza complexului precedent (**56),** când pH-ul era ~ 2, s-a reușit obținerea compusului coordinativ $Pr\{Bi(cdta)\}_2CCl_3COO\cdot 12H_2O$ **(57)**, care nu conține molecule de acid tricloracetic, ci numai ioni CCl_3COO^-, care nu sunt implicați în coordinare. ”Cationii” $\{Pr(H_2O)_6\}^{3+}$, din structura complexului **57**, sunt amplasați de ambele părți ale lanțurilor de dimeri anionici centrosimetrici alternanți $\{Bi1(cdta)\}_2^{2-}$ și $\{Bi2(cdta)\}_2^{2-}$, care diferă prin modul de asamblare. În $\{Bi1(cdta)\}_2^{2}$ dimerii sunt formați cu ajutorul aceluiași atom de oxigen-carboxilat (O_{12}), pe când la $\{Bi2(cdta)\}_2^{2-}$ rolul de punte îl joacă doi atomi diferiți de oxigen (O_{15} și O_{16}) ai altei grupe carboxilat (Fig. 3.25).

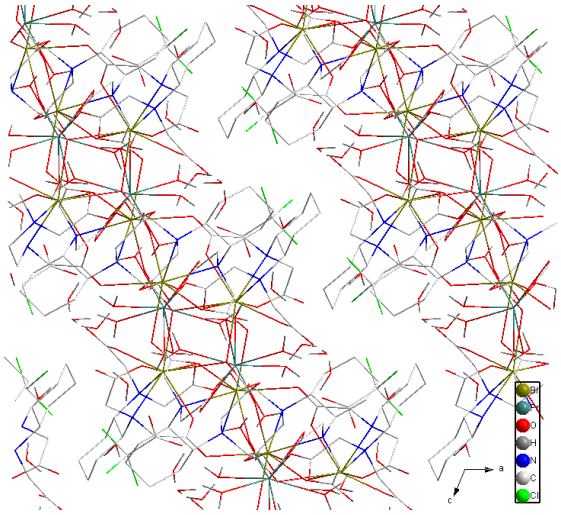


Fig. 3.26. Proiecția de-a lungul axei *a* a structurii complexului 57

Și în structura complexului **57**, similar cu cazurile complecșilor **55** și **56**, ”cationii” complecși ai Pr(III) conectează lanțurile de dimeri centrosimetrici ai Bi(III) prin atomii de oxigen O_8, O_9, O_{10} (Fig. 3.25), generând în final sisteme 2D (Fig. 3.26).

În ambii dimeri $\{Bi(cdta)\}_2^{2-}$ numărul de coordinare al ionilor Bi(III) este opt. Sferele de coordinare includ, în ambele cazuri, seturile proprii de șase atomi (2N+4O) ai liganzilor $cdta^{4-}$, și, suplimentar, câte doi atomi de oxigen ai grupărilor carboxilat-punte (doi atomi O_{12} generați prin simetrie pentru Bi1 și atomii O_2 și $O_{16'}$ pentru Bi2) ai grupărilor vecine (Fig. 3.25).

Poliedrul de coordinare al ionilor Pr(III), cu numere de coordinare nouă, sunt formate din șase atomi de oxigen (O_{1W}, O_{2W}, O_{3W}, O_{4W}, O_{5W}, O_{6W}) ai moleculelor de apă, atomul O_8 al unei unități dimerice de ioni Bi1 și doi atomi O_9 și O_{10} ai unei grupări carboxilat ce aparține unității dimerice de ioni Bi2. Formula coordinativă a complexului **57** este $[Pr(H_2O)_6\{Bi(cdta)\}_2]CCl_3COO{\cdot}6H_2O$.

Datele IR 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 izostructurali, spectrele IR fiind practic identice (Fig. 3.27).

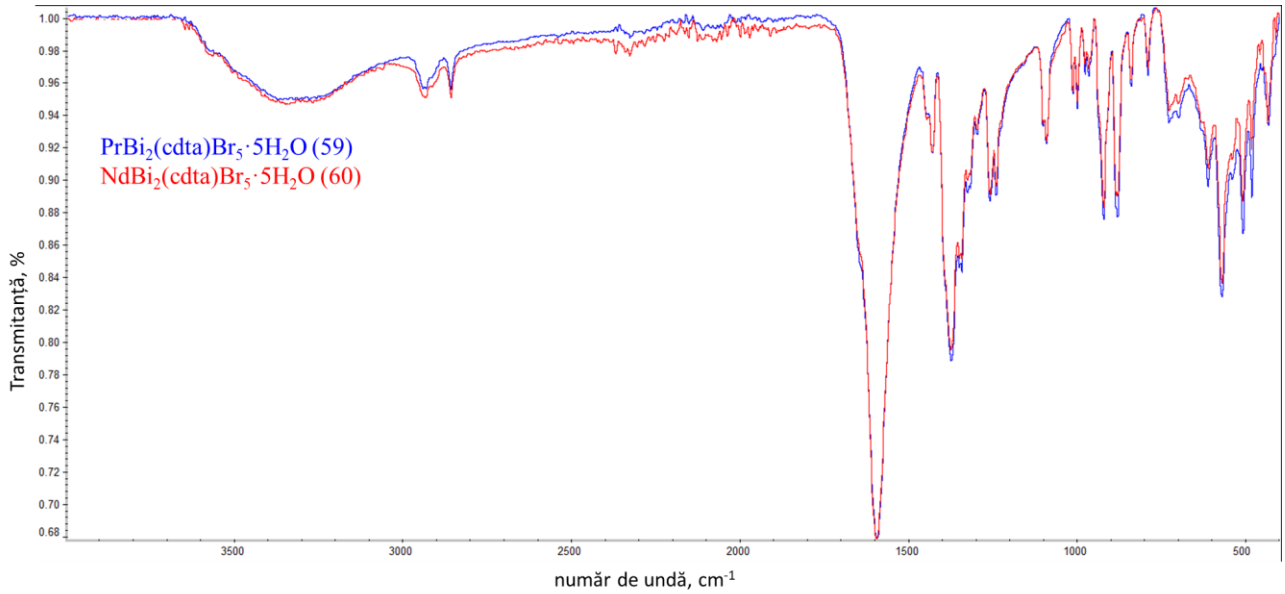


Fig. 3.27. Spectrele IR ale complecșilor $LnBi_2(cdta)Br_5{\cdot}5H_2O$

Diferențele $\Delta\nu_{as}$-ν_s(COO), atât mai mari cât și mai mici de 200 cm^{-1}, din spectrele IR ale complecșilor cu liganzii $Hedta^{3-}$ și H_2dtpa^{3-} (Tab. 3.12), fac posibilă presupunerea despre prezența grupărilor carboxilat coordinate atât monodentat, cât și bidentat-punte. Acest lucru a fost confirmat ulterior cu ajutorul studiului structural al complexului cu liganzi $Hedta^{3-}$.

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 (Tab. 3.12) sunt similare cu cele ale reprezentanților din seriile

cu ioni NO_3^-, ClO_4^-, NCS^-, dicloracetat și tricloracetat (Tab. 3.8 și 3.11). Acest lucru confirmă încă o dată că aceste benzi pot fi folosite în calitate de semnal analitic calitativ pentru deosebirea complecșilor cu diferiți liganzi APC.

Tabelul 3.12. Maximurile (cm^{-1}) oscilațiilor caracteristice din spectrele IR ale complecșilor din seria Ln-Bi-APC-Br

Complexul	$\nu_{as}COO^-$	ν_sCOO^-	$\Delta\nu_{as}$-ν_s	νC-N APC	νC-C CH_2COO CH_2-CH_2 (ciclohexan)
$PrBi_2(cdta)Br_5\cdot5H_2O$ **(59)**	1593	1372 1341	221 252	1099 1089	920 (878)
$NdBi_2(cdta)Br_5\cdot5H_2O$ **(60)**	1594	1373 1341	221 253	1099 1089	920 (879)
$(NH_4)Pr\{Bi(edta)\}_2Br_2\cdot8.31H_2O$ **(61)**	1568	1383 1323	185 245	1105 1083	924 848
$Pr\{Bi(H_2dtpa)\}_2Br_3\cdot16H_2O$ **(62)**	1552	1391 1370	161 182	1108 1079	927 890_u

Structura complexului $PrBi_2(cdta)Br_5\cdot5H_2O$ **(59)** (Fig. 3.28) 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. Dimeri anionici $\{Bi_2Br_{10}\}^{4-}$, prin intermediul atomilor Br_1 și Br_2 (Fig. 3.28) asamblează agregatele heterometalice cationice $\{Pr(H_2O)_5Bi(cdta)\}^{2+}$ în rețele tridimensionale infinite (Fig. 3.29).

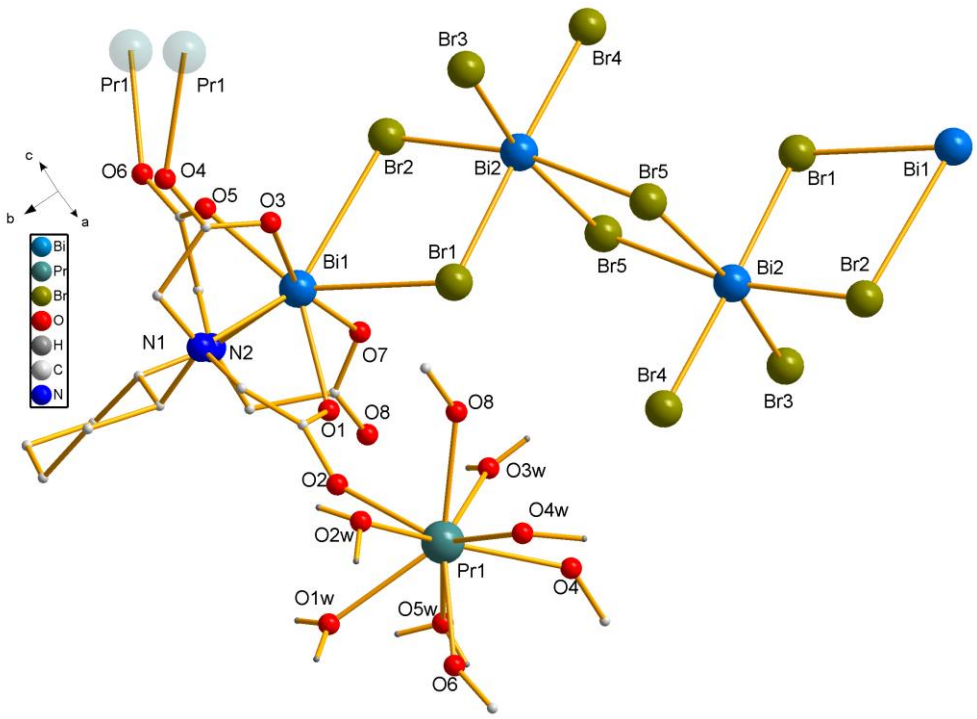


Fig. 3.28. Un fragment al structurii $PrBi_2(cdta)Br_5\cdot5H_2O$ (59)

Sfera coordinativă a ionilor Pr(III), cu număr de coordinare nouă, este formată din cinci atomi de oxigen (O_{1w}, O_{2w}, O_{3w}, O_{4w}, O_{5w}) ai moleculelor de apă și patru atomi de oxigen (O_2, O_8, O_4, O_6) ai grupărilor carboxilat-punte, ce aparțin unităților $\{Bi(cdta)\}^-$ (Fig. 3.28).

În structura complexului **59** sunt prezente două tipuri de ioni Bi(III). Ionii Bi_2 formează prin simetrie dimeri $\{Bi_2Br_{10}\}^{4-}$ cu ajutorul atomilor Br_5.

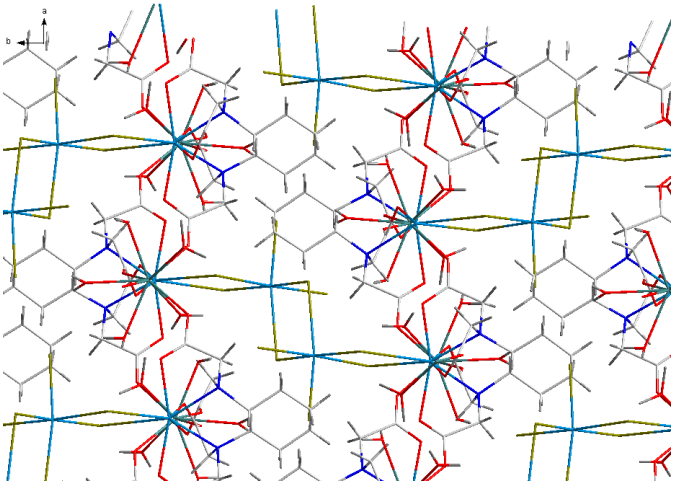


Fig. 3.29. Proiecția de-a lungul axei *a* a structurii complexului 59

Astfel de dimeri cu ioni halogenură au mai fost prezentați în literatura de specialitate și pentru alți complecși ai Bi(III) [232], dar obținuți în medii neapoase. Numărul de coordinare al fiecărui ion Bi(III) în dimeri din complexul **59** este șase, iar poliedrele de coordinare reprezintă două octaedre puțin deformate, conectate printr-o latură comună (Br_5, Br_5) (Fig. 3.30).

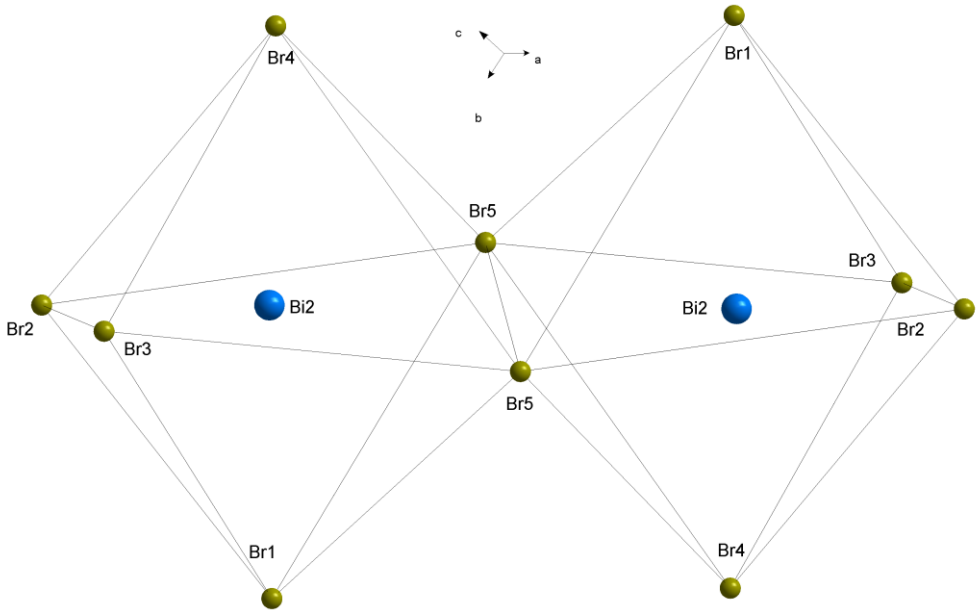


Fig. 3.30. Poliedrele de coordinare ale ionilor $Bi2^{III}$ în structura complexului 59

Caracteristica principală pentru aceste octaedre reprezintă prezența a trei tipuri diferite de distanțe Bi-Br, similar cu datele din literatură [232]. Astfel, cele mai lungi legături sunt cele

dintre ionii Bi(III) cu ionii Br^- care joacă rolul de punte: Br_5, care ating valori de 3.0862 și 3.0135 Å. Puțin mai scurte sunt legăturile Bi-$Br_{apicale}$: 2.894 Å (Bi-Br_1) și 2.784 Å (Bi-Br_4), iar Bi-$Br_{ecuatoriale}$ constituie 2.686 Å (Bi-Br_3) și 2.786 Å (Bi-Br_2).

Sfera de coordinare a celui de-al doilea ion de Bi(III), cristalografic independent, include setul clasic de șase atomi (2N+4O) (N_1, N_2 și O_1, O_3, O_5, O_7), donați de ligandul $cdta^{4-}$ și, suplimentar, doi ioni bromură Br_1 și Br_2 din dimerii $\{Bi_2Br_{10}\}^{4-}$. Formula coordinativă a complexului **59** este $\{[Pr(H_2O)_5Bi(cdta)Bi(Br)_5]\}_n$.

Elementele distinctive din structura complexului **61**, cu ioni bromură și liganzi $edta^-$ (Fig. 3.31), sunt cationii NH_4^+, fragmentele ”cationice” $\{Pr(H_2O)_5\}^{3+}$ și două tipuri de anioni ai Bi(III): monomeri $\{Bi2(edta)(H_2O)_{0.8}(Br_1)_{0.2}\}^{2-}$ și dimeri centrosimetrici $\{Bi1(edta)(Br_1)\}_2^{4-}$.

Sfera de coordinare a ionilor Bi1, din componența dimerilor centrosimetrici, include setul clasic de atomi 2N+4O (N_1, N_2 și O_1, O_3, O_5, O_7) ai ligandului $edta^{4-}$ și doi ioni bromură, Br_1, dintre care unul este de la entitatea $\{Bi1(edta)(Br)\}^{2-}$, generată prin simetrie. Astfel numărul de coordinare al ionilor Bi1 este opt.

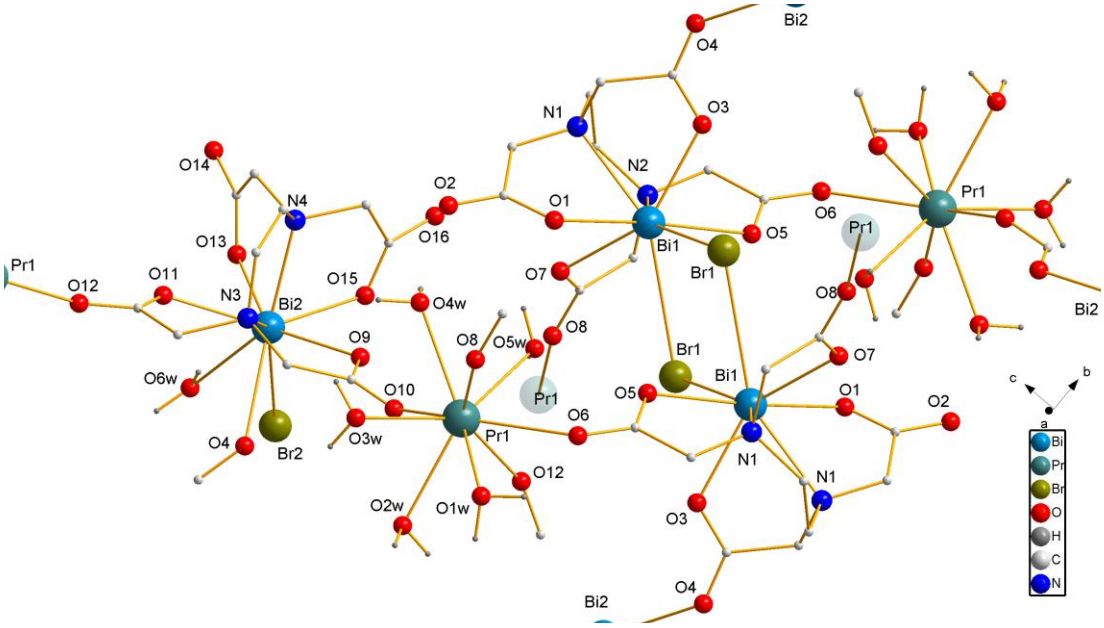


Fig. 3.31. Un fragment al structurii $(NH_4)Pr\{Bi(edta)\}_2Br_2\cdot 8.3H_2O$ (61)
(cationii NH_4^+ și anionii Br^- necoordinați sunt omiși pentru claritate)

Ionul Bi2 are numărul de coordinare opt, iar sfera de coordinare este formată din setul de atomi 2N+4O (N_3, N_4 și O_9, O_{11}, O_{13}, O_{15}), ionul Br_1, cu factorul de ocupare 0.2, un atom de oxigen (O_{6w}), cu factorul de ocupare 0.8, al unei molecule de apă și atomul de oxigen O_4, care aparține unei grupări carboxilat-punte a entităților $\{Bi1(edta)(Br)\}^{2-}$. Unitățile $\{Pr(H_2O)_5\}^{3+}$ joacă rolul de ”conectori” și, prin intermediul a patru atomi de oxigen (O_6, O_8, O_{10}, O_{12}) ai patru grupări carboxilat-punte diferite, asamblează cele două entități de ioni de bismut(III) în sisteme

polimerice 3D (Fig. 3.32). Formula coordinativă a complexului **61** poate fi prezentată ca $\{(NH_4)[Pr(H_2O)_5\{Bi(edta)\}_2(H_2O)_{0.8}(Br)_{1.2}]Br_{0.8}\cdot 2.5H_2O\}_n$.

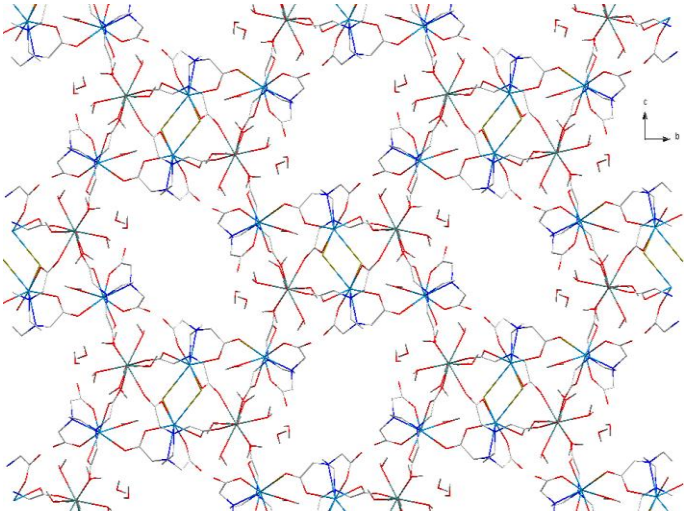


Fig. 3.32. Proiecția de-a lungul axei *a* a structurii complexului 61

3.4. Concluzii la capitolul 3

1. Analiza comparativă a spectrelor IR și a 21 de structuri cristaline ale complecșilor heterometalici a demonstrat că, în cazul speciilor cu liganzi *edta*$^{4-}$ și *cdta*$^{4-}$ cu ioni NO_3^-, sunt prezente câte două serii izomorfe, care includ aceiași ioni de lantanide (prima serie: La(III)-Tb(III) și a doua serie: Dy(III)-Yb(III)); pentru combinațiile cu ligandul *ttha*$^{6-}$ - la fel sunt prezente două serii, deosebirea de primele două serii fiind poziția complexului cu Dy(III) (La(III)-Dy(III) și Ho(III)-Yb(III)), iar pentru complecșii cu ligandul *dtpa*$^{5-}$ a fost depistată o singură serie izomorfă.
2. Oscilațiile de valență νC-C ale grupărilor carboxilat, etilen și ciclohexan din spectrele IR ale complecșilor cu diferiți liganzi APC pot fi folosite pentru deosebirea combinațiilor coordinative cu *edta*$^{4-}$, *cdta*$^{4-}$, *dtpa*$^{5-}$ și *ttha*$^{6-}$.
3. Rezultatele difracției razelor X pe monocristal au demonstrat că toate structurile cristaline ale complecșilor fără fenantrolină reprezintă agregate bi- sau tridimensionale, asamblate atât cu ajutorul atomilor de oxigen-punte ai grupărilor carboxilat ale APC, cât și prin intermediul anionilor NO_3^-, Cl^- sau Br^-. Introducerea moleculelor de fenantrolină în compoziția complecșilor duce la formarea lanțurilor 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 șase.

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), care pe lângă înregistrarea periodică a imaginilor de difracție permite și identificarea reziduurilor.

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

Procesul de eliminare a apei decurge cu un singur efect endotermic, având maximul în intervalul de temperaturi 80 - 150 ^oC. Aceste valori sunt caracteristice atât eliminării apei de

cristalizare cât și a celei de coordinare, însă suprapunerea acestor procese face imposibilă diferențierea între diferitele tipuri de molecule de apă. Cele mai joase valori ale maximului procesului de eliminare a apei (80 - 95 ^{o}C) au fost înregistrate la precursorii cu liganzi dtpa^{5-} și cu cdta^{4-} (fără ioni nitrat).

Tabelul 4.2. Rezultatele studiului termogravimetric efectuat în aer static la viteza 5 ^{o}C·min^{-1} pentru precursorii din seriile Ln-Bi-cdta-(NO_3)

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

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

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

Cele mai înalte valori 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 compuşilor 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.

Deoarece procesul descompunerii termice a complecşilor este însoțit de producerea diferitor produși gazoși, eliminarea abundentă a acestora antrenează și o oarecare cantitate de produși solizi de descompunere, din care cauză partea de masă (%) a reziduurilor este, practic în toate cazurile, mai mică decât valoarea calculată pentru oxizii micşti corespunzători. Pentru evitarea acestor pierderi nedorite, analiza termogravimetrică ulterioară a fost efectuată în creuzete suficient de mari sau acestea au fost acoperite cu un capac.

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 $edta^{4-}$.

Face de menționat comportamentul termic deosebit al precursorilor care conțin ioni Ce(III) cu toți cei trei liganzi APC. În acest caz, pierderea de masă, cauzată de procesul decarboxilării, practic lipsește de pe curba TG din derivatograme, fiind mascată de distrugerea oxidativă a liganzilor APC. După cum se observă din tabelele 4.1 - 4.3, masa reziduului devine constantă la temperaturi cu până la 200 ^{o}C mai joase comparativ cu precursorii celorlalți ioni Ln(III).

Acest lucru a fost confirmat ulterior și de rezultatele studiului de difracție a razelor X în funcție de temperatură (HTXRD) pe pulberea complexului **14**. După cum se observă din imaginile de difracție (Fig. 4.1), cristalizarea oxidului mixt preconizat, $BiCeO_3$, începe deja la 400 ^{o}C, în bună concordanță cu rezultatele analizei termogravimetrice, conform cărora decarboxilarea sfârșește la 380 ^{o}C (Tab. 4.2).

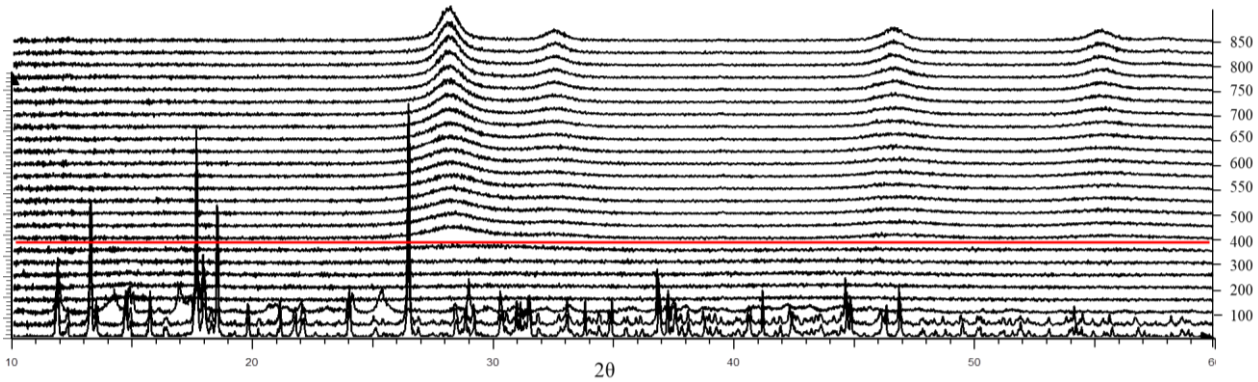


Fig. 4.1. Imaginile HTXRD ale $CeBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ (14) înregistrate la 5 $^oC \cdot min^{-1}$

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. 4.2 - 4.4 și Tab. 4.4).

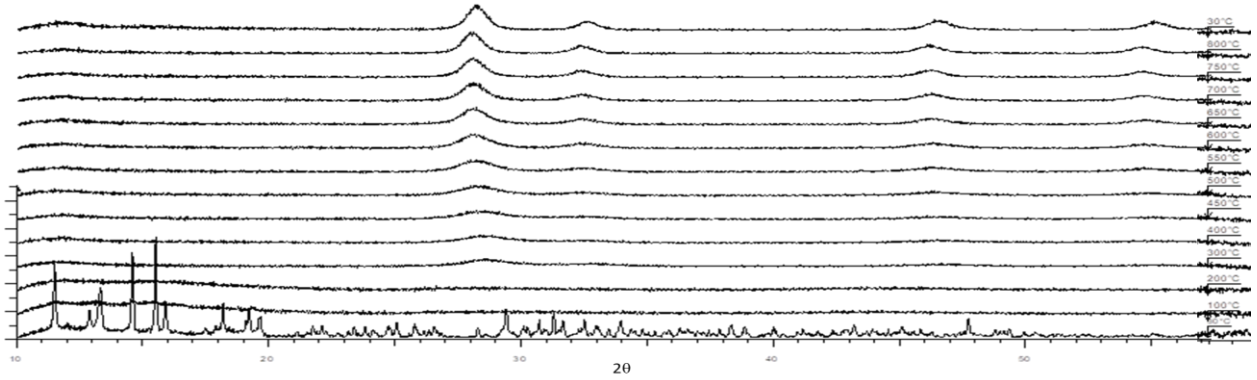


Fig. 4.2. Imaginile HTXRD ale $NdBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (4)

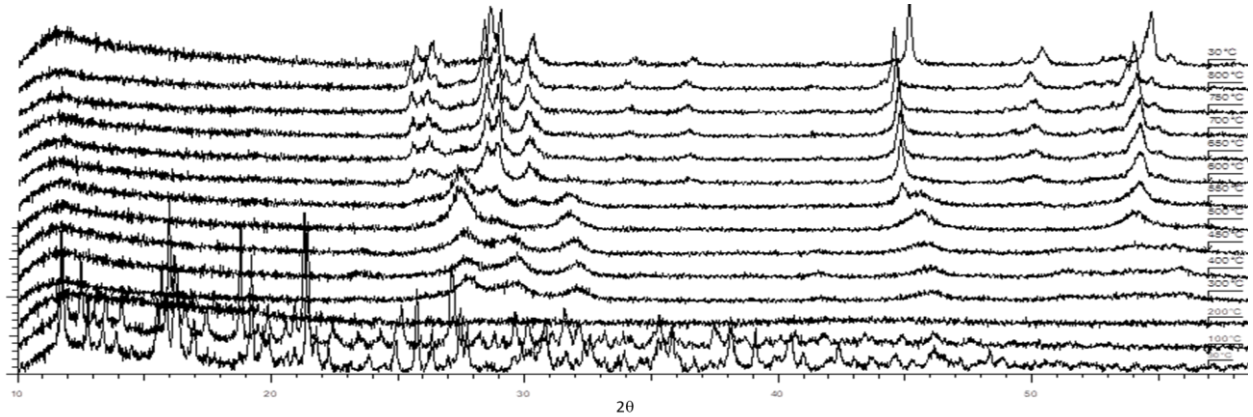


Fig. 4.3. Imaginile HTXRD ale $NdBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ (16)

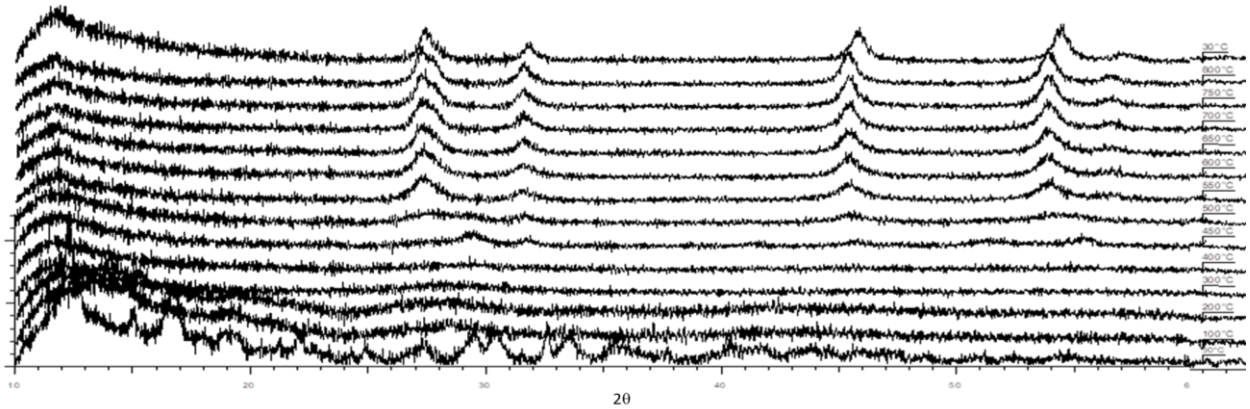


Fig. 4.4. Imaginile HTXRD ale NdBi(dtpa)NO_3·10H_2O (28)

Astfel, pentru complecșii cu liganzi edta^{4-} (Fig. 4.2) și dtpa^{5-} (Fig. 4.4) se obține oxidul preconizat $NdBiO_3$ aproximativ la aceeași temperatură (500 ^oC) (Tab. 4.4), în bună concordanță cu studiul termogravimetric (530 ^oC când sfârșește decarboxilarea (Tab. 4.1 și 4.3)). Acest oxid ramâne neschimbat până la sfârșitul procesul de descompunere termică (800 ^oC).

Remarcabil, pentru precursorul cu ligandul cdta^{4-} (Fig. 4.3), primul oxid care cristalizează la 450-550 ^oC 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 ^oC (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 ^oC (Tab. 4.4).

Tabelul 4.4. Rezultatele studiului HTXRD pentru precursorii din seriile Nd-Bi-APC-NO_3

Precursorul	Faza inițială, °C	Faza finală, °C	Oxidul după două ore la 800 °C
NdBi(edta)$(NO_3)_2$·7.22H_2O **(4)**	$BiNdO_3$ 500 ...	$BiNdO_3$ ...800	-
NdBi(cdta)$(NO_3)_2$·6.5H_2O **(16)**	$Bi_{1.858}Nd_{0.142}O_3$ 450-550	$Bi_{0.175}Nd_{0.225}O_{1.5}$ 550-800	$BiNdO_3$
NdBi(dtpa)NO_3·10H_2O **(28)**	$BiNdO_3$ 500 ...	$BiNdO_3$ ...800	-

Studiul termogravimetric, efectuat cu viteza de încălzire mai înaltă, anume 10 $^oC \cdot min^{-1}$, a demonstrat că descompunerea termică completă, care coincide cu procesul decarboxilării, începe la temperaturi cu 160 - 180 ^oC mai înalte și sfârșește cu 110 - 140 ^oC mai târziu comparativ cu termoliza efectuată la viteza mai joasă (5 $^oC \cdot min^{-1}$) (Tab. 4.5).

Tabelul 4.5. Rezultatele studiului termogravimetric efectuat la diferite viteze de încălzire pentru precursorii din seriile Nd-Bi-APC-NO_3

Complexul	Deshidr. max.,°C	Termoliza lig., °C		-CO_2, °C	% rezid. exp./calc.
		început	sfârșit		
		10 °C·min^{-1}			
$NdBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(4)**	100	260	500	500-620	45.5/44.8
$NdBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ **(16)**	150	250	500	500-640	43.0/42.8
$NdBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(28)**	90	300	500	500-660	41.5/40.8
		5 °C·min^{-1}			
$NdBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ **(4)**	130	220	330	330-530	38/44.8
$NdBi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 6.5H_2O$ **(16)**	140	210	340	340-500	36/42.6
$NdBi(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ **(28)**	90	230	320	320-530	36/40.8

Face de menționat și prezența unor procese endotermice, confirmate de curbele DTA, în intervalul 700-880 °C, care decurg fără pierdere de masă, cel mai probabil, cauzate de reorganizări în rețelele cristaline ale oxizilor (Fig. 4.5).

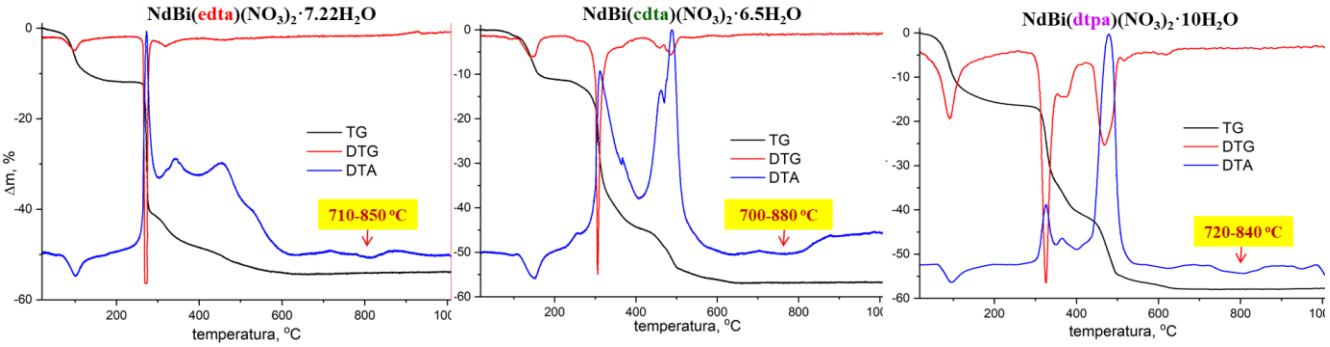


Fig. 4.5. Derivatogramele precursorilor din seriile Nd-Bi-APC-NO_3 (10 °C·min^{-1})

Aceste procese, la viteza de 10 °C·min^{-1}, decurg la valori cu aproximativ 300 °C mai înalte comparativ cu datele difracției în funcție de temperatură (HTXRD), efectuată la viteza de încălzire mai mică (5 °C·min^{-1}) (Tab. 4.4). Rezultatele indică la avantajul folosirii unei viteze de încălzire mai joase pentru obținerea sistemelor oxidice la termoliza precursorilor moleculari.

Introducerea 1,10-fenantrolinei, în calitate de ligand suplimentar în compoziția complecșilor, duce la modificarea conturelor curbelor DTA comparativ cu complecșii fără *phen* (Fig. 4.6), în special, în cazul precursorilor cu ligandul $edta^{4-}$. Ca rezultat, procesele de distrucție oxidativă a liganzilor organici și de decarboxilare sfârșesc la temperaturi cu 20 - 60 °C mai înalte decât în cazul complecșilor fără *phen* (Tab. 4.6).

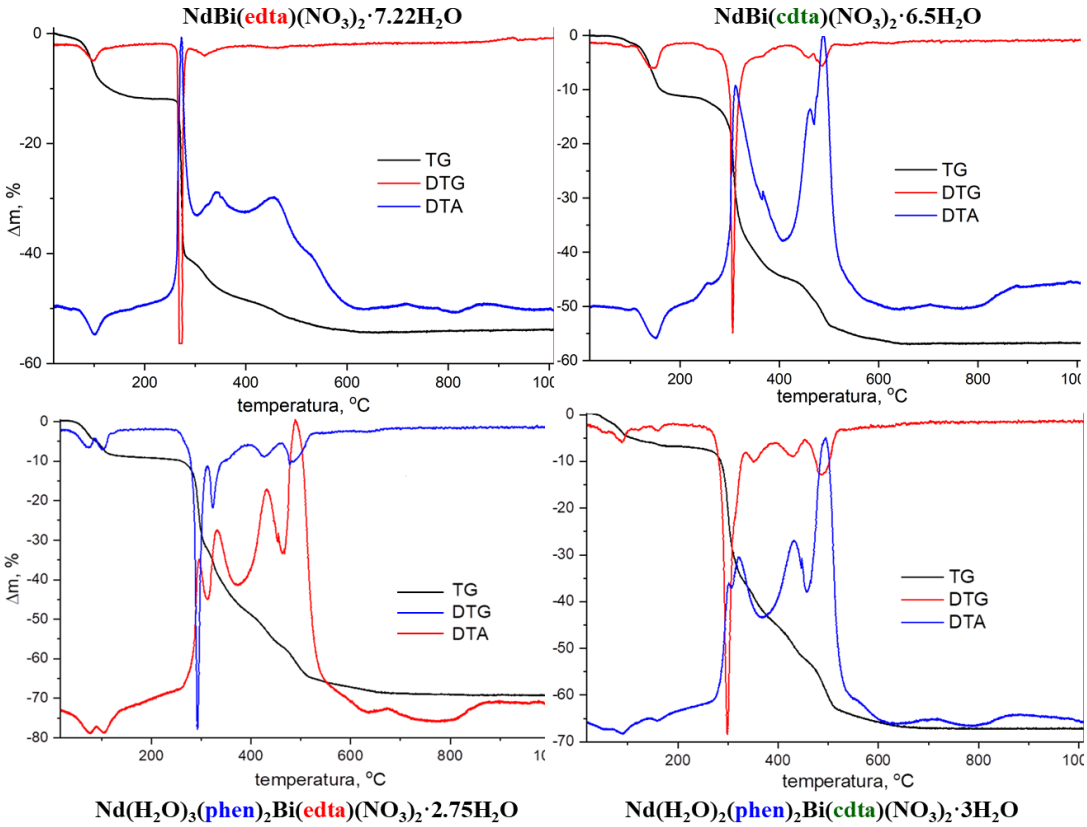


Fig. 4.6. Derivatogramele precursorilor din seriile Nd-Bi-APC-(phen)-NO_3 (10 °C·min^{-1})

Face de menționat că, în cazul precursorilor cu *phen*, atât cu ligandul edta^{4-} cât și cu cdta^{4-}, procesul de eliminare a moleculelor de apă decurge în două etape. Acest fapt indică la prezența atât a moleculelor de apă de cristalizare, cât și coordinată la ionii de metale.

Tabelul 4.6. Rezultatele studiului termogravimetric efectuat la 10 °C·min^{-1} pentru precursorii din seriile Nd-Bi-APC-NO_3 cu sau fără *phen*

Complexul	Deshidr. max.,°C	Termol. lig., °C		-CO_2, °C	% rezid. exp./calc.
		înc.	sfârșit		
$NdBi(edta)(NO_3)_2·7.22H_2O$ **(4)**	100	260	500	500-620	45.5/44.8
$NdBi(cdta)(NO_3)_2·6.5H_2O$ **(16)**	150	250	500	500-640	43.0/42.8
$Nd(phen)_2Bi(edta)(NO_3)_2·5.75H_2O$ **(45)**	75 110	250	520	520-680	33.0/32.8
$Nd(phen)_2Bi(cdta)(NO_3)_2·5H_2O$ **(51)**	85 155	270	520	520-660	32.0/31.6

Această ipoteză este susținută de formula coordinativă a complexului $[Nd(H_2O)_3(phen)_2Bi(edta)(NO_3)_2]·2.75H_2O$ (**45**), confirmată și de studiul structural pentru analogul său izomorf cu ioni Pr(III) (Fig. 3.14, Tab 3.9). Datele termogravimetrice (Fig. 4.6, stânga jos) sunt în bună concordanță cu această presupunere, care demonstrează eliminarea aproximativ a trei molecule de apă de cristalizare cu maximul la 75 °C și a altor trei molecule de

apă coordinate la ionii Nd(III), cu maximul procesului la 120 ^{o}C. Similar cu cazul de mai sus, formula coordinativă a complexului cu liganzi cdta^{4-}, $Nd(phen)_2Bi(cdta)(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ (**51**), poate fi propusă ca $[Nd(H_2O)_2(phen)_2Bi(cdta)(NO_3)_2] \cdot 3H_2O$, pentru care procesul de eliminare a moleculelor de apă, la fel, decurge în două etape. În acest caz scăderea experimentală de masă (%) cu maximul la 95 ^{o}C corespunde eliminării a trei molecule de apă de cristalizare, iar procesul endotermic cu maximul la 160 ^{o}C este în bună concordanță cu eliminarea a două molecule de apă coordinate la ionii de metal.

Studiul termogravimetric, efectuat în flux de azot (Fig. 4.7, sus) la 10 ^{o}C·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 (Fig. 4.7, jos), 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·min^{-1}) în aer static (Tab. 4.2). Aceste rezultate indică la avantajul folosirii fluxului de oxigen pentru descompunerea termică a precursorilor.

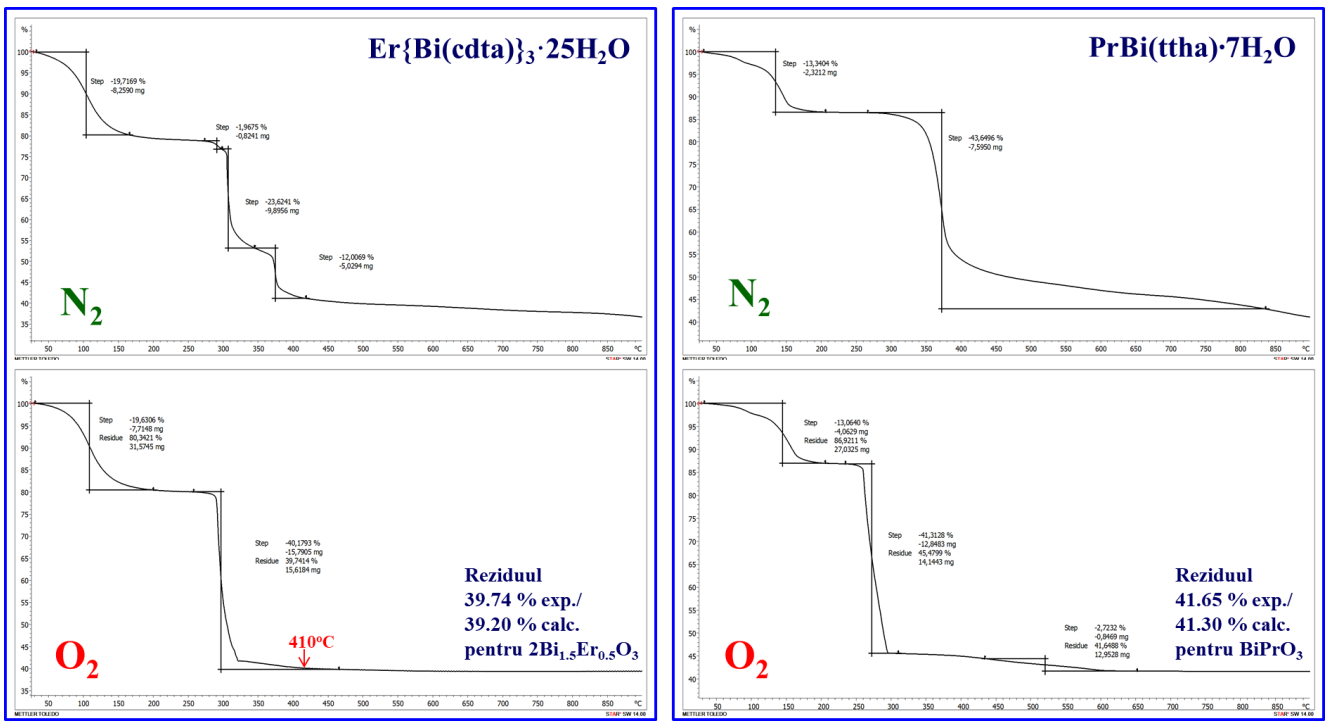


Fig. 4.7. Curbele TG ale precursorilor 23 și 38 descompuși termic în diferite fluxuri gazoase (5 L·oră$^{-1}$) la 10 ^{o}C·min^{-1}

Face de remarcat că, în flux de O_2, pentru precursorul **23** practic lipsește procesul de decarboxilare, acesta contopindu-se cu descompunerea oxidativă a liganzilor $cdta^{4-}$ (Fig. 4.7, stânga jos). Este diferită situația pentru analogul cu ioni Pr(III) și liganzi $ttha^{6-}$, pentru care procesul de eliminare a CO_2 decurge în intervalul de temperatură 430 - 600 ^oC (Fig. 4.7, dreapta jos). Cauza ar putea fi atât natura diferită a ionului Ln(III), cât și, cel mai probabil, cea a ligandului APC.

Este notabil, că procesul de eliminare a moleculelor de apă practic nu este afectat de natura atmosferei gazoase (N_2 sau O_2). Astfel, atât forma curbei TG, cât și începutul/sfârșitul și partea de masă (%) experimentală ale procesului de deshidratare sunt practic identice pentru fiecare complex cu ionul Ln(III) și ligandul APC corespunzător (Fig. 4.7).

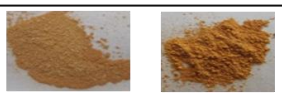
4.2. Influența diferitor factori asupra compoziției și morfologiei reziduurilor la descompunerea termică a precursorilor

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.

Rezultatele obținute au servit ca reper pentru a determina condițiile optimale în procesul de preparare a materialelor oxidice și a oxohalogenurilor heterometalice pure, având dimensiuni cât mai mici posibile ale granulelor.

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 $^oC \cdot min^{-1}$), masele reziduurilor, determinate experimental, sunt în concordanță foarte bună cu valorile calculate pentru oxizii micști $BiLnO_3$ preconizați (Tab. 4.7). La viteză mai înaltă (10 $^oC \cdot min^{-1}$) 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).

Tabelul 4.7. Rezultatele descompunerii termice și aspectul exterior al reziduurilor obținute la termoliza precursorilor din seria $Ln(dtpa)NO_3 \cdot 10H_2O$ la 10 și la 0.5 $^oC \cdot min^{-1}$

Precursorul	Reziduul (% de masă), exp./calc. (pentru $BiLnO_3$) 10 $^oC \cdot min^{-1}$ 0.5 $^oC \cdot min^{-1}$	Aspectul exterior al reziduurilor 10 $^oC \cdot min^{-1}$ *vs* 0.5 $^oC \cdot min^{-1}$
$LaBi(dtpa)(NO_3) \cdot 10H_2O$ **(25)**	41.40 40.26 (40.46)	
$CeBi(dtpa)(NO_3) \cdot 10H_2O$ **(26)**	41.74 40.08 (40.54)	
$NdBi(dtpa)(NO_3) \cdot 10H_2O$ **(28)**	41.34 40.62 (40.79)	
$EuBi(dtpa)(NO_3) \cdot 10H_2O$ **(30)**	42.29 41.27 (41.25)	
$GdBi(dtpa)(NO_3) \cdot 10H_2O$ **(31)**	42.43 41.37 (41.56)	
$DyBi(dtpa)(NO_3) \cdot 10H_2O$ **(33)**	42.46 41.81 (41.87)	
$HoBi(dtpa)(NO_3) \cdot 10H_2O$ **(34)**	42.85 42.34 (42.01)	
$ErBi(dtpa)(NO_3) \cdot 10H_2O$ **(35)**	42.90 42.01 (42.14)	

După cum se observă din imagini (Fig 4.8), la 0.5 $^oC \cdot min^{-1}$, 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 $^oC \cdot min^{-1}$) (Fig 4.9), suplimentar la oxidul mixt preconizat, a fost depistat și oxocarbonatul lantanidului respectiv (forma monoclinică $Ln_2O_2CO_3$, cod PDF: 00-048-1113).

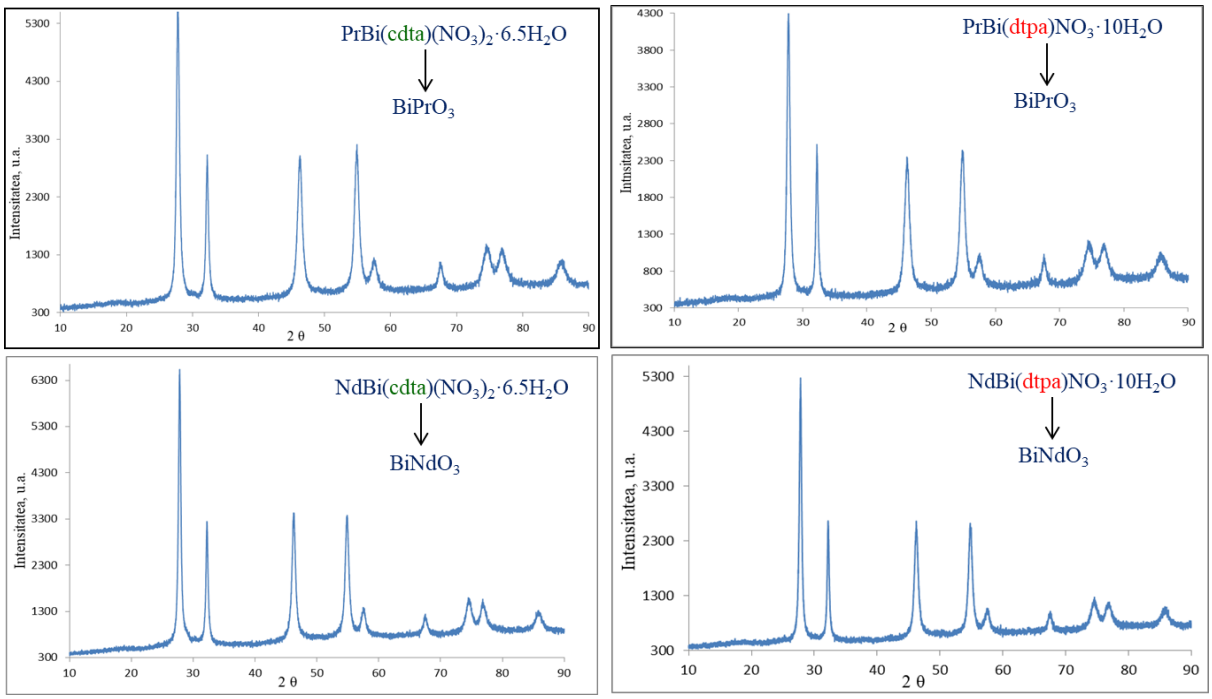


Fig. 4.8. Imaginile PXRD ale reziduurilor obținute la calcinarea precursorilor din seriile Ln-Bi-APC-NO_3 la 0.5 $^oC \cdot min^{-1}$

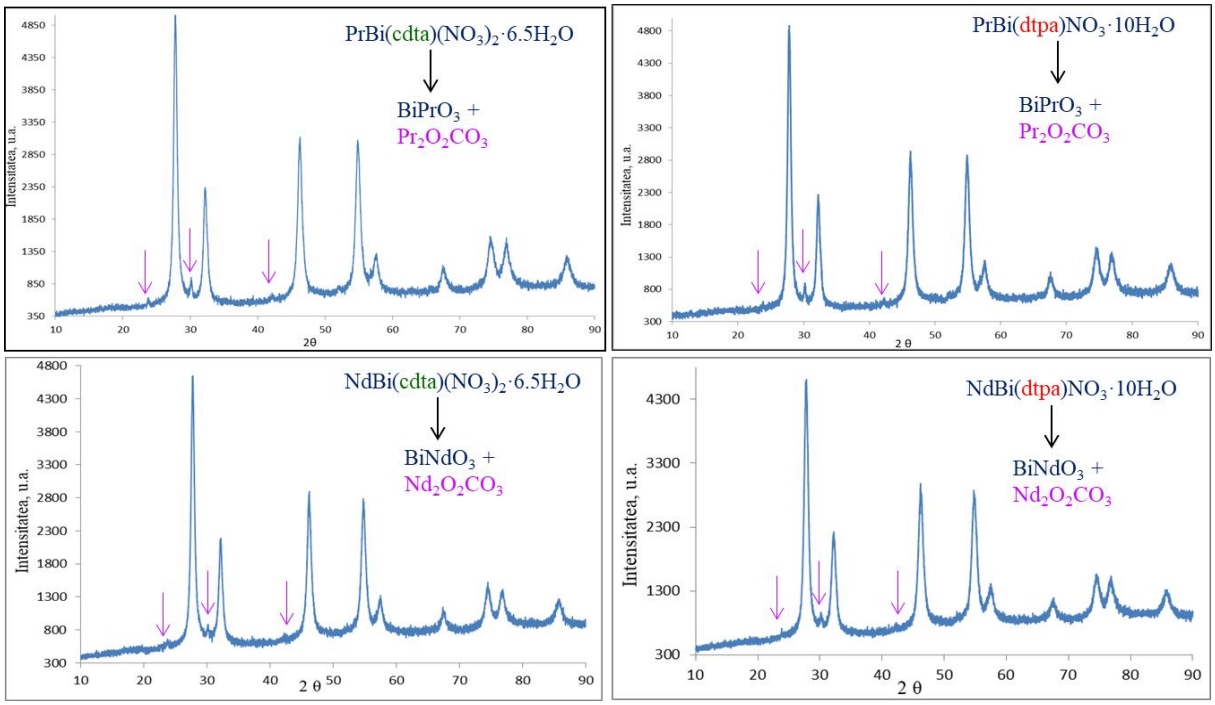
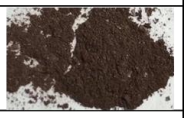


Fig. 4.9. Imaginile PXRD ale reziduurilor obținute la calcinarea precursorilor din seriile Ln-Bi-APC-NO_3 la 10 $^oC \cdot min^{-1}$

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 $^oC \cdot min^{-1}$ cât și la 10 $^oC \cdot min^{-1}$ (Tab. 4.8).

Tabelul 4.8. Rezultatele descompunerii termice a precursorilor moleculari $LnBi(ttha)\cdot 7H_2O$ la diferite viteze de încălzire

Precursorul	Reziduul (% de masă), exp./calc. (pentru $BiLnO_3$)		Aspectul exterior	
	0.5 °C·min^{-1}	10 °C·min^{-1}	0.5 °C·min^{-1}	10 °C·min^{-1}
$PrBi(ttha)\cdot 7H_2O$ **(38)**	41.44/41.26	41.58/41.26		
$NdBi(ttha)\cdot 7H_2O$ **(39)**	41.33/41.46	41.60/41.46		

Obținerea acelorași oxizi preconizați ($BiLnO_3$), la cele două viteze de încălzire, a fost confirmată cu ajutorul difracției razelor X pe pulbere pentru reziduurile obținute din precursorii cu Nd(III) și Pr(III) și liganzi ttha^{6-} (Fig. 4.10).

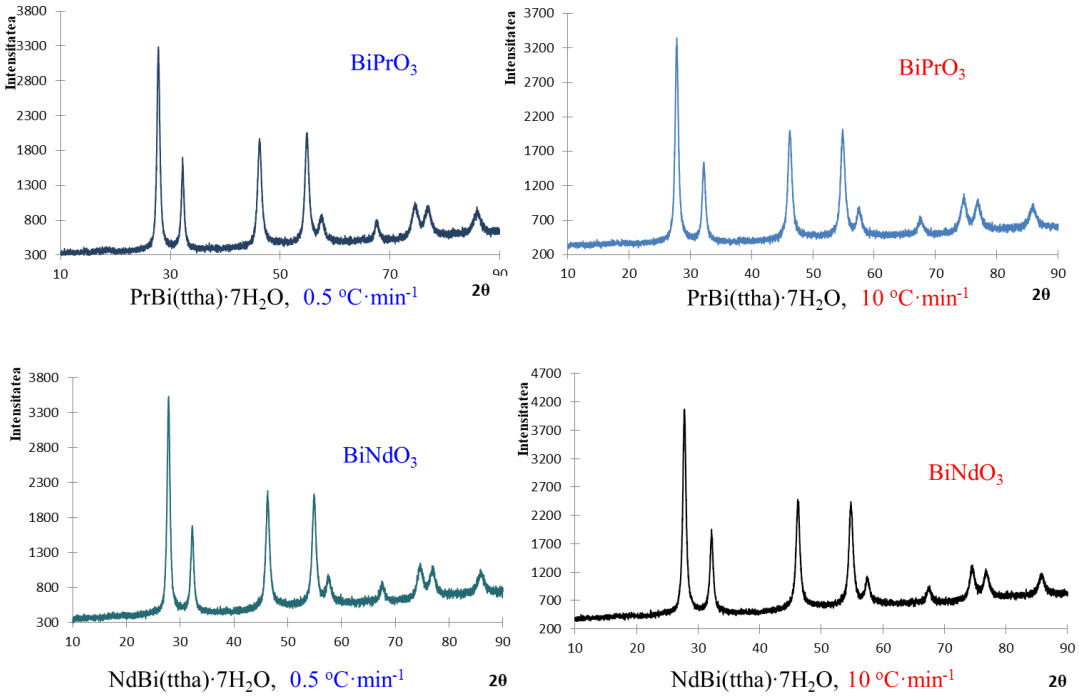


Fig. 4.10. Imaginile PXRD ale reziduurilor obținute la descompunerea precursorilor $LnBi(ttha)\cdot 7H_2O$ la diferite viteze de încălzire

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.

În continuare, în experimente, descompunerile termice au fost efectuate la viteză mai joasă (0.5 °C·min^{-1}) care este mai favorabilă în scopul obținerii oxizilor micști puri pentru toate seriile de precursori, indiferent de natura liganzilor APC.

Rezultatele gravimetrice foarte bune (Tab. 4.9) au indicat la obținerea oxizilor heterometalici $BiLnO_3$, lucru confirmat ulterior cu ajutorul difracției razelor X pe pulberile reziduurilor rezultate la termoliza precursorilor cu liganzi ttha^{6-}, care au demonstrat prezența oxizilor heterometalici preconizați în formă pură (Fig. 4.11).

Tabelul 4.9. Rezultatele descompunerii termice a precursorilor moleculari $LnBi(ttha)\cdot 7H_2O$ la 0.5 $^oC\cdot min^{-1}$

Precursorul	Reziduul (% de masă), exp./calc. (pentru $BiLnO_3$)	Aspectul exterior
$LaBi(ttha)\cdot 7H_2O$ **(37)**	41.44/41.26	
$PrBi(ttha)\cdot 7H_2O$ **(38)**	41.33/41.46	
$NdBi(ttha)\cdot 7H_2O$ **(39)**	41.44/41.14	
$GdBi(ttha)\cdot 7H_2O$ **(40)**	41.76/42.23	
$DyBi(ttha)\cdot 7H_2O$ **(41)**	41.92/42.55	
$HoBi(ttha)\cdot 10H_2O$ **(42)**	39.60/40.48	
$ErBi(ttha)\cdot 10H_2O$ **(43)**	40.55/40.61	

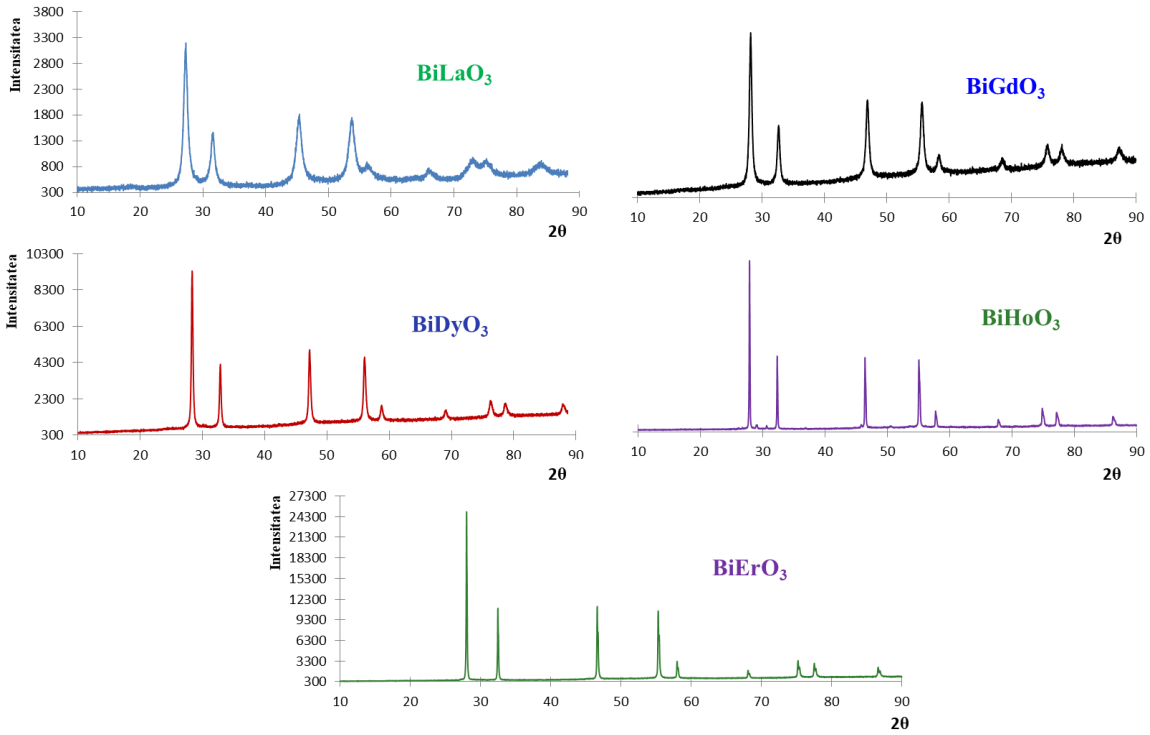


Fig. 4.11. Imaginile PXRD ale reziduurilor obținute la descompunerea precursorilor corespunzători LnBi(ttha)·7H_2O la 0.5 $^oC \cdot min^{-1}$

Difractogramele reziduurilor, obținute la calcinarea complecșilor din seriile Ln-Bi-APC- cu sau fără ioni NO_3^-, la viteza de încălzire 0.5 $^oC \cdot min^{-1}$, au demonstrat în toate cazurile formarea oxizilor micști corespunzători ($BiLnO_3$) sau ($Bi_{1.5}Ln_{0.5}O_3$) în formă pură (Fig. 4.12), cu raport al metalelor identic cu cel din precursorii respectivi.

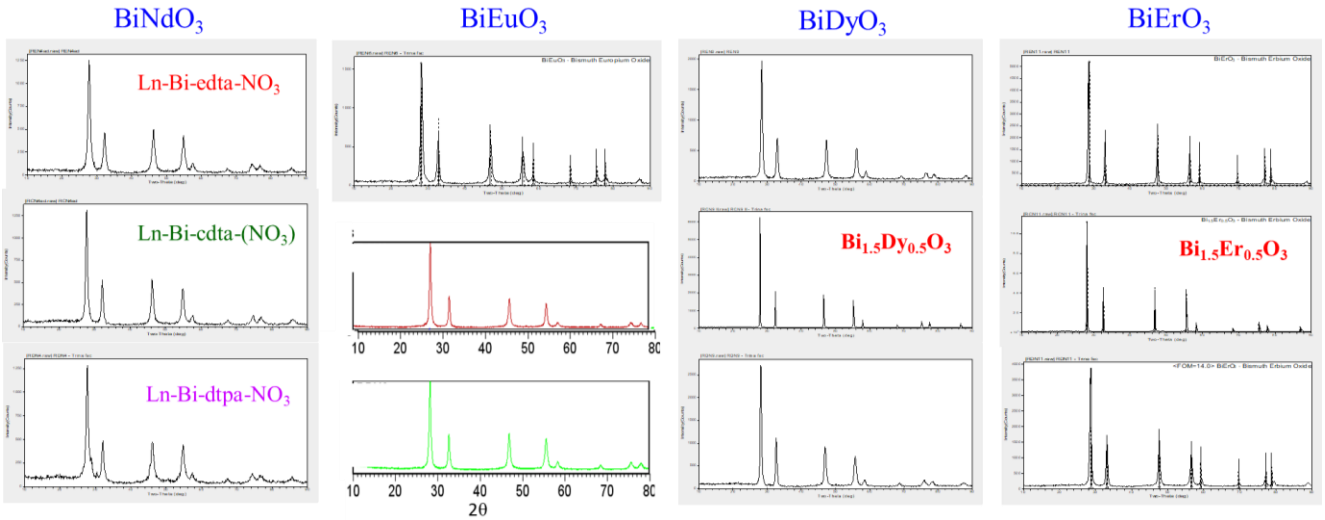


Fig. 4.12. Imaginile PXRD ale reziduurilor obținute la calcinarea precursorilor din seriile Ln-Bi-APC-(NO_3) cu viteza 0.5 $^oC \cdot min^{-1}$

Viteza de încălzire afectează și morfologia reziduurilor, la viteză mai mică obținându-se conglomerate mai mici, atât în cazul precursorilor nemărunțiți (Fig. 4.13), cât și în cazul precursorilor mojarați (Fig. 4.14).

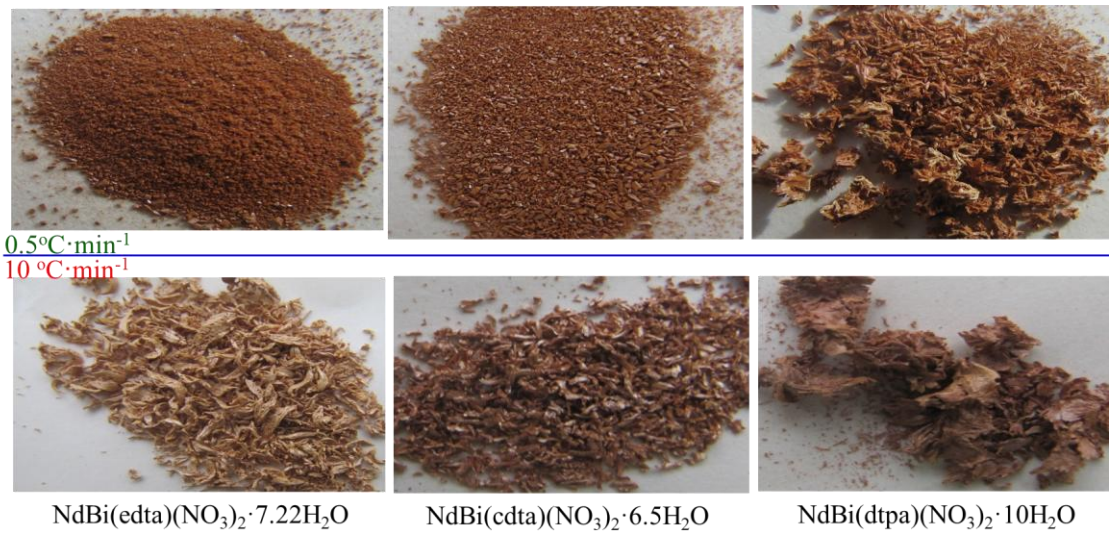


Fig. 4.13. Influența vitezei de încălzire și a liganzilor APC din precursori nemărunțiți asupra morfologiei reziduurilor obținute în rezultatul calcinării



Fig. 4.14. Aspectul exterior al reziduurilor obținute la diferite viteze de încălzire a precursorului EuBi(dtpa)NO_3·10H_2O (30) mărunțit

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 (Fig. 4.15).

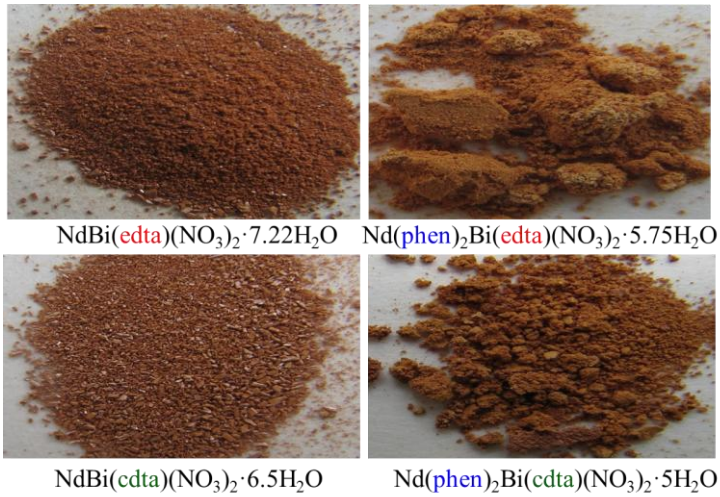


Fig. 4.15. Influența liganzilor suplimentari (*phen*) asupra morfologiei reziduurilor obținute la calcinarea precursorilor cu viteza 0.5 °C·min^{-1}

Cel mai probabil, 1,10-fenantrolina servește în calitate de material de combustie adăugător și generează un volum suplimentar de gaze care ”afânează” amestecul reactant în timpul procesului de descompunere termică.

Natura anionilor care conțin clor sub diferite forme în componența complecșilor, la fel, afectează aspectul exterior și masa reziduului final (Fig. 4.16), lucru confirmat de descompunerea termică a precursorilor de tip Pr(III)-Bi(III) cu același ligand $cdta^{4-}$ și anioni clorură, dicloracetat sau tricloracetat. Partea de masă a reziduurilor și culoarea sugerează obținerea diferitor oxocloruri heterometalice, care fac parte din sistemele $Bi_{3-x}La_xO_4Cl$ (x = 0,75; 1; 1,5; 2) [157] sau $Bi_{1-x}Ln_xOCl$ (x = 0,25; 0,5; 0,75) [158, 159].

Astfel, pentru $PrBi(cdta)Cl_2{\cdot}9H_2O$ (**58**), cu raport 1:1 al metalelor, partea de masă a reziduului, determinată experimental (45,12 %), corespunde cu cea calculată (45,33 %) pentru $1/3Bi_3Pr_3O_8Cl_2$.

În cazul celorlalți trei complecși (**55, 56** și **57**) cu raport Pr:Bi = 1:2, părțile de masă ale reziduurilor, determinate experimental (38,15 %; 37,12 %; 40,32 %), sunt în concordanță foarte bună cu valorile calculate (38,37 %; 37,39 %; 40,58 %) pentru oxoclorura $PrBi_2O_4Cl$.

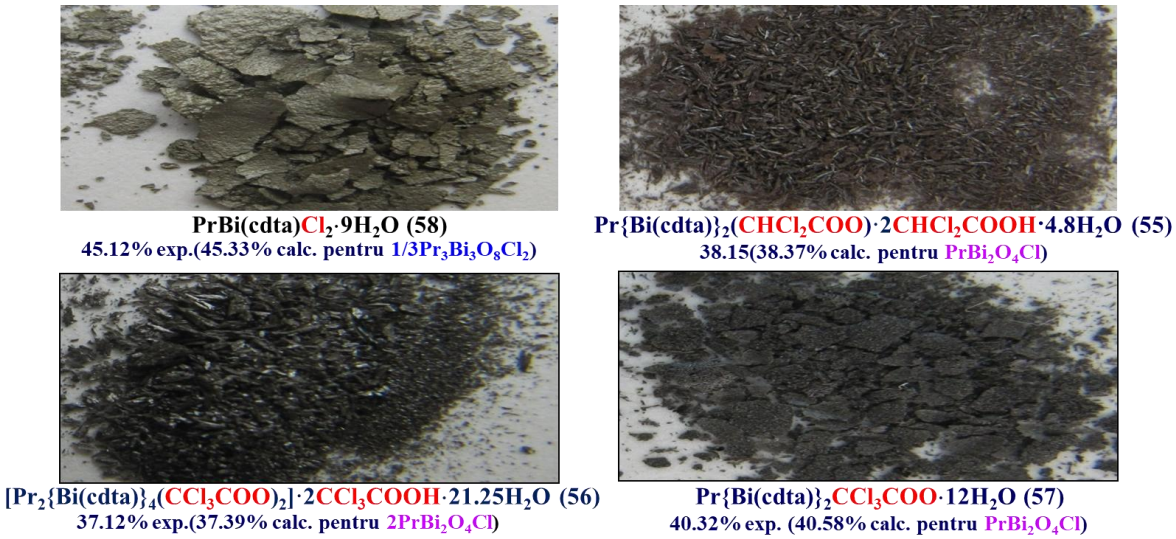


Fig. 4.16. Aspectul exterior al reziduurilor obținute la calcinarea precursorilor cu diferită natură de clor

Combinațiile coordinative cu ioni perclorat, $PrBi(edta)(ClO_4)_2{\cdot}6H_2O$ (**53**) și $Pr\{Bi(cdta)\}_2ClO_4{\cdot}9H_2O$ (**54**), nu au fost analizate pe rol de SSMP, deoarece prezintă pericol de explozie chiar în cantități de zeci de miligrame.

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 $LnBi_2O_4Br$ (Tab. 4.10), cât și de difracția

razelor X pe pulbere, care a demonstrat că, indiferent de natura ionilor Ln(III), se obține aceeași oxobromură heterometalică $LnBi_2O_4Br$ (Fig. 4.17), identificată cu programul High X'Pert.

Tabelul 4.10. Rezultatele descompunerii termice a precursorilor moleculari Ln-Bi-APC-Br la viteza de încălzire 0.5 $^oC \cdot min^{-1}$

Precursorul	Reziduul (% masă), experim./calculat (pentru $LnBi_2O_4Br$)	Aspectul exterior
$PrBi_2(cdta)Br_5 \cdot 5H_2O$ **(59)**	48.58/48.04	
$NdBi_2(cdta)Br_5 \cdot 5H_2O$ **(60)**	50.37/50.61	
$(NH_4)Pr\{Bi(edta)\}_2Br_2 \cdot 8.3H_2O$ **(61)**	50.21/50.65	
$Pr\{Bi(H_2dtpa)\}_2Br_3 \cdot 16H_2O$ **(62)**	37.30/37.27	

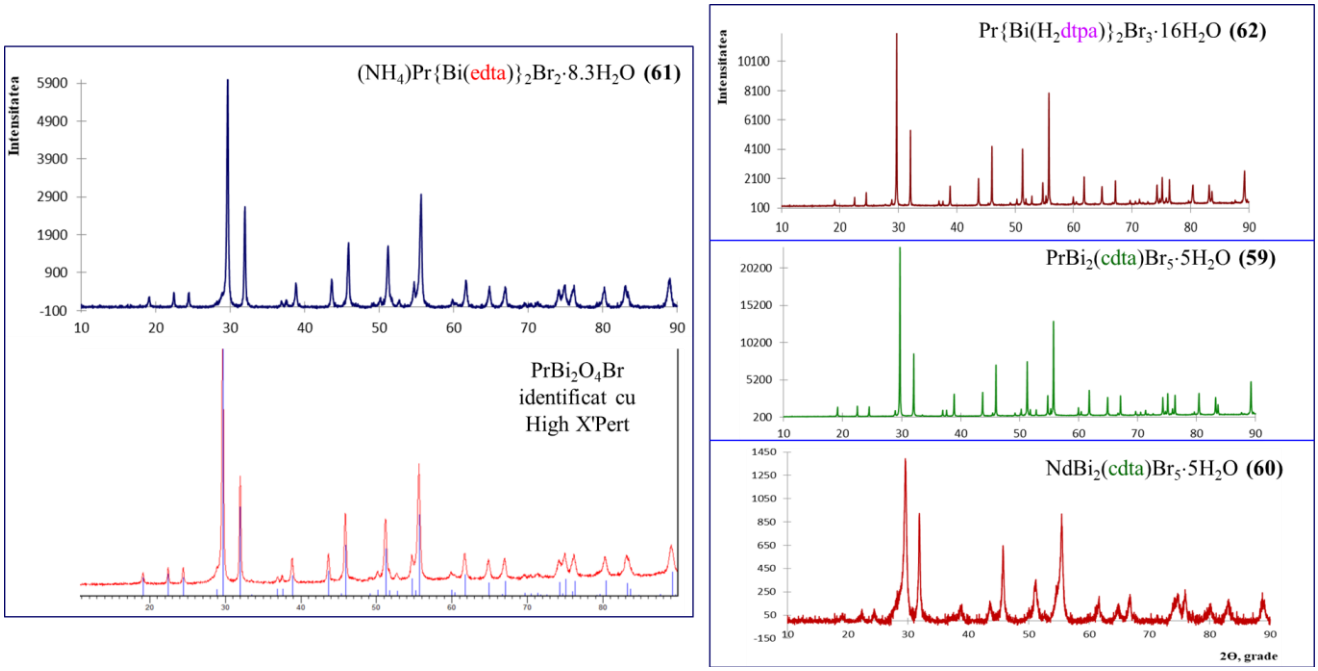


Fig. 4.17. Imaginile de difracție a razelor X pe pulberile reziduurilor ($LnBi_2O_4Br$) obținute la calcinarea precursorilor până la 800 ^oC cu viteza 0.5 $^oC \cdot min^{-1}$

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) a fost folosită pentru caracterizarea morfologiei reziduurilor obținute la calcinarea precursorilor.

Imaginile SEM ale cristalelor complexului $CeBi(edta)(NO_3)_2 \cdot 7.22H_2O$ (**2**) demonstrează prezența unor blocuri de formă neregulată, dimensiunea cărora depășește 50 μm (Fig. 4.18a).

Reziduul obținut la calcinarea precursorului până la 800 ^oC, cu viteza 0.5 $^oC \cdot min^{-1}$, reprezintă niște granule sferice sau ovale sudate între ele, dimensiunea cărora este cuprinsă în domeniul 200 - 800 nm (Fig. 4.18b).

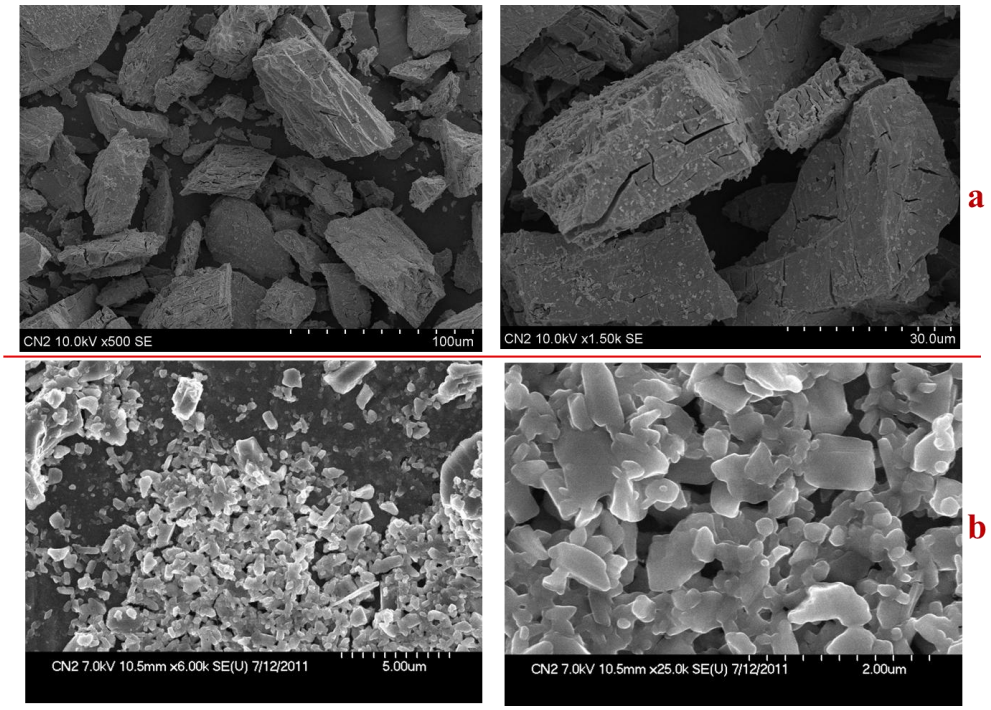


Fig. 4.18. Imaginile SEM la diferite rezoluții ale complexului 2 (a) și ale reziduului $CeBiO_3$ (b) obținut după calcinarea precursorului

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. 4.19). Astfel, dacă conglomeratele au cam același aspect, atunci forma și dimensiunea granulelor diferă esențial 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 $edta^{4-}$, forma și dimensiunea granulelor cărora sunt foarte asemănătoare cu cele rezultate din precursorul analog cu Ce(III) (Fig. 4.18b). 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. Imaginile SEM pentru această serie, ca și în cazul analogului cu Ce(III), au fost înregistrate pe plăci adezive de carbon pe care au fost pulverizate pulberile reziduurilor.

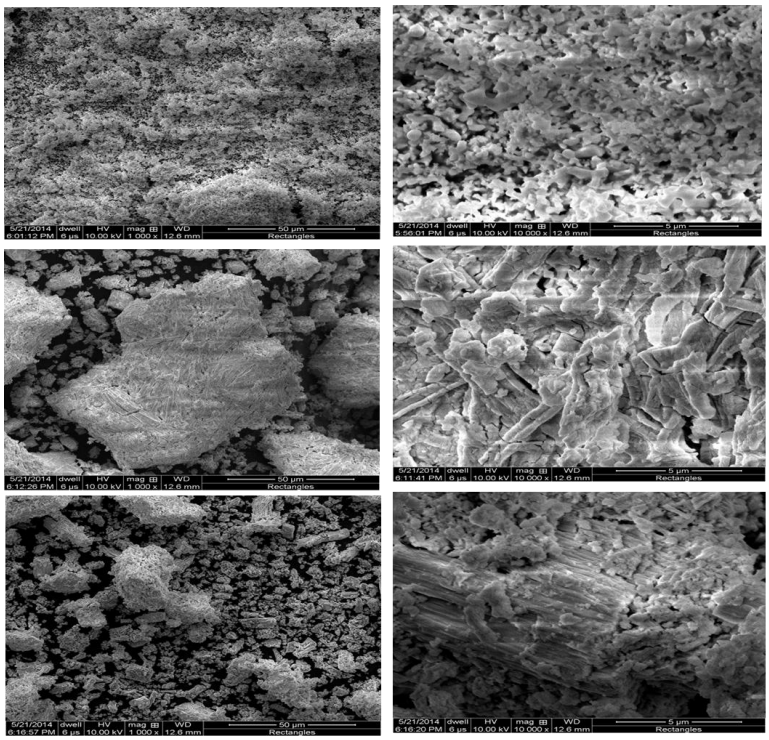


Fig. 4.19. Imaginile SEM la diferite rezoluții ale reziduurilor obținute la descompunerea termică a precursorilor din seria Eu-Bi-APC-NO_3

Și imaginile SEM ale reziduurilor obținute la calcinarea precursorilor din seria Nd-Bi-APC-NO_3 au confirmat faptul că cele mai mici granule se obțin din proba cu $edta^{4-}$ (Fig. 4.20).

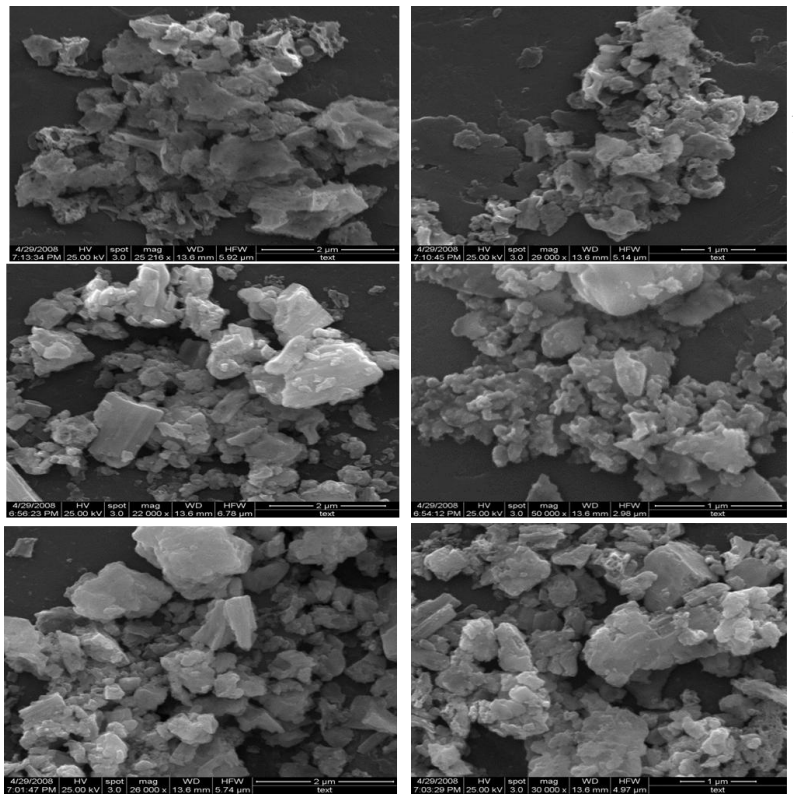


Fig. 4.20. Imaginile SEM la diferite rezoluții ale reziduurilor obținute la descompunerea termică a precursorilor din seria Nd-Bi-APC-NO_3

Deoarece în acest caz imaginile SEM au fost înregistrate pe plăci de siliciu, pe care au fost aplicate sub formă de picături suspensiile pulberilor reziduurilor în tetrahidrofuran, aspectul exterior al probelor diferă de cazul precedent. Reziduurile reprezintă conglomerate formate din conglomerate de formă neregulată, în care dimensiunile particulelor sunt cuprinse în intervalul 100 - 600 nm pentru proba rezultată din precursorul cu liganzi $edta^{4-}$, 50 nm - 1 μm pentru proba rezultată din precursorul cu liganzi $cdta^{4-}$ și 200 nm - 2 μm în cazul probei cu $dtpa^{5-}$.

4.3. Proprietăți luminescente

Este bine cunoscut faptul că compușii Ln(III) posedă proprietăți luminescente pronunțate, care și-au găsit aplicații utile în diverse sfere, inlusiv în medicină, fapt confirmat și de publicațiile recente cu factor de impact înalt [15-17, 233-235].

Introducerea liganzilor organici, în special cu inele aromatice, în complecşii lantanidelor are un rol important pentru îmbunătăţirea eficienţei emisiilor ionilor Ln(III). Liganzii aromatici cu inele condensate, de tipul 1,10-fenantrolina, sunt consideraţi buni candidaţi pentru îmbunătăţirea absorbţiei complecşilor lantanidelor [122-124]. Tranziţiile π-π* din cadrul liganzilor organici provoacă o absorbţie puternică în domeniul UV-Vis, numită și efect de antenă.

Combinarea metalelor 4f cu alte metale oferă oportunităţi pentru a amplifica luminescenţa acestora [236]. Ionul Bi(III) poate servi pe rol de sensibilizator [237, 238] al luminescenţei ionilor de metale *4f* în domeniile vizibil şi infraroşu apropiat, deoarece emisiile condiționate de ionii de bismut(III) se suprapun cu benzile de absorbţie f-f ale ionilor Ln(III).

Cu scopul stabilirii impactului naturii ionilor Ln(III) și a liganzilor APC din precursori, cât și analizei comparative a proprietăților luminescente ale complecşilor 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 şi IR apropiat [239-241]. Prealabil, pentru complecși au fost înregistrate spectrele de absorbanță (Fig. 4.21).

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. 4.22), 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 starea singlet fundamentală ^7F_J (J = 0 - 4). Semnalul mai intens, care corespunde tranziției $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ cu λ_{emisie} = 615 nm este mai puternic decât cel al tranziției $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (λ_{emisie} = 590 nm), lucru caracteristic ionilor Eu(III) [242].

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 $cdta^{4-} > dtpa^{5-} > edta^{4-}$.

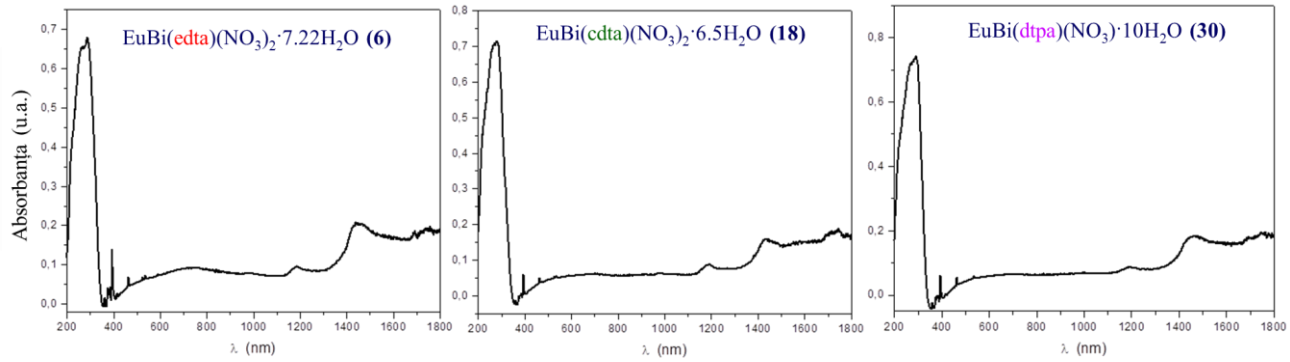


Fig. 4.21. Spectrele de absorbție ale complecșilor Eu(III)-Bi(III)-APC-$NO_3 \cdot nH_2O$

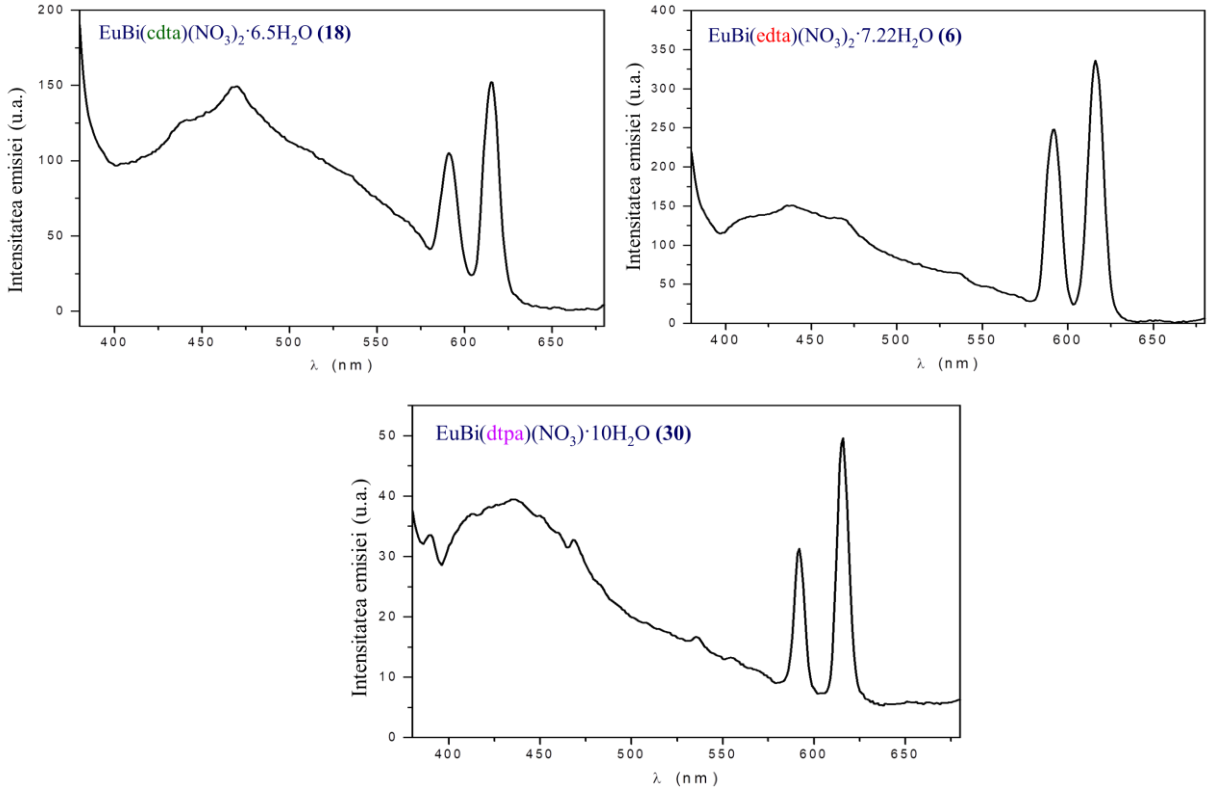
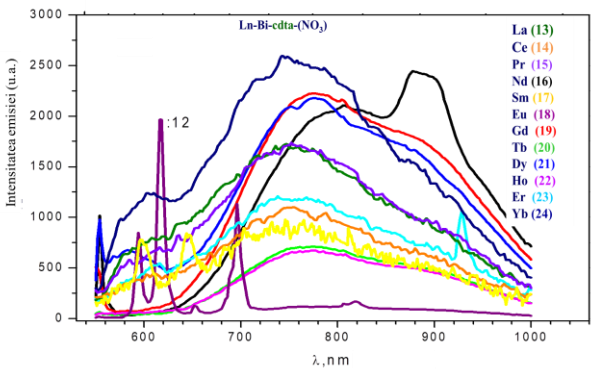


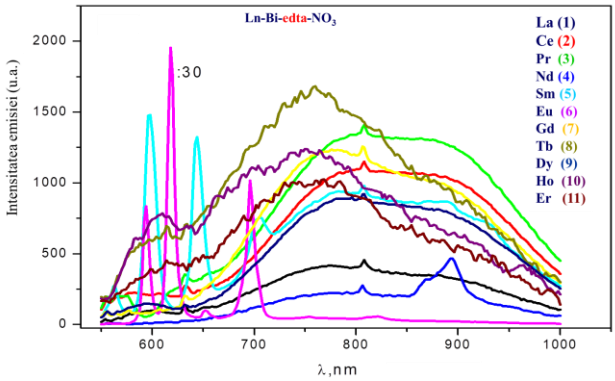
Fig. 4.22. Spectrele de fotoluminescență în domeniul vizibil ale complecșilor Eu(III)-Bi(III)-APC-$NO_3 \cdot nH_2O$

În spectrele de fotoluminescență *în domeniul IR apropiat* (Fig. 4.23) sunt prezente benzi foarte largi de emisie cu maximuri în domeniul 750 - 900 nm. În cadrul fiecărei serii de complecși cu un anumit APC, intensitatea semnalelor de emisie descrește 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

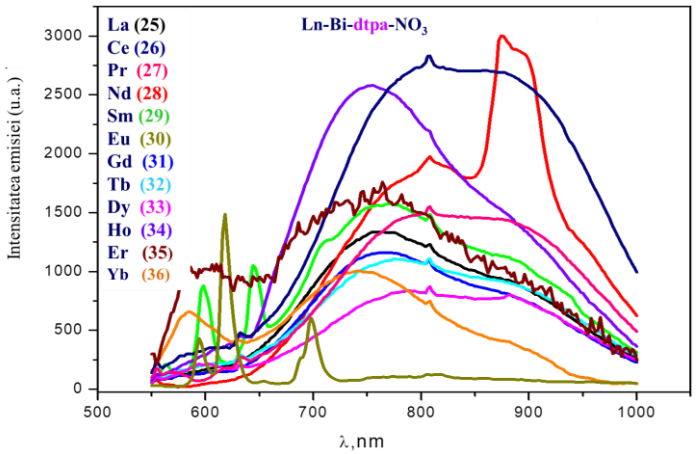
slabă în domeniul IR apropiat pentru complecșii cu Eu(III), cu toate că, după cum se observă din figura 4.22, în domeniul vizibil la 590 și 615 nm acestea prezintă cele mai intense benzi de emisie.



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

O proprietate comună pentru toți oxizii heterometalici a fost schimbarea semnificativă a intensității luminescenței odată cu timpul iradierii cu laser. La amplificarea densității puterii radiației cu laser (l = 0,532 nm) până la 5,5 kW/cm^2, intensitatea luminescenței a scăzut în trei minute de aproximativ 8-10 ori, după care s-a stabilizat. La reducerea de trei ori a intensității iradierii, nu a fost observată vreo diminuare similară a intensității luminescenței. Acest efect are un caracter de prag. O astfel de modificare a intensității poate fi cauzată de afectarea structurilor probelor iradiate sau de o modificare a dimensiunii sau ordinii acestora ca urmare a încălzirii în timpul iradierii cu radiații laser intense. Explicația acestui efect necesită un studiu special suplimentar al caracteristicilor de relaxare a radiațiilor luminescente, care necesită echipament special.

Studiul spectrelor de luminescență ale sistemelor de oxizi heterometalici cu Ln(III) și Bi(III) a relevat proprietăți de emisie foarte interesante, care pot fi utilizate într-o nouă clasă de structuri de dispozitive bazate pe polimeri transparenți care conțin fluoriți, care sunt candidați ideali pentru rolul unui material gazdă pentru particule fotoactive. Pe baza unor astfel de fluoropolimeri cu nanocristale încorporate, fire, filme și alte materiale și structuri de dispozitiv pot fi produse. Pe baza acestor materiale, este posibil să se creeze structuri pe bază de nanoparticule importante în optoelectronică pentru dispozitive promițătoare care emit lumină și fotoconversie. Interesul pentru astfel de sisteme se datorează faptului că sunt considerate candidați promițători din punct de vedere comercial pentru emițători, ghiduri de undă, convertoare, baterii și amplificatoare de lumină, precum și pentru alte elemente plane, filamentare sau discrete de microoptică. În legătură cu cele de mai sus, pare foarte important să se continue studii optice mai detaliate ale unor astfel de sisteme de oxizi heterometalici, având în vedere studiul caracteristicilor optice de relaxare a acestora atât în domeniul proceselor rapide (10^{-9} - 10^{-3} s), cât și studiul stabilității pe termene mai lungi a structurilor sau materialelor rezultate.

Atât combinațiile coordinative heterometalice din seriile Ln(III)-Bi(III)-APC-(X), cât și produșii de termoliză ai lor, pot găsi aplicații potențiale în dispozitivele elasto-optice datorită proprietăților lor fotoluminescente promițătoare. Materialele oxidice de dimensiuni nano sunt, de asemenea, foarte atractive din punct de vedere aplicativ datorită prezenței proprietăților luminescente dependente de dimensiune, care sunt adesea distincte de omologii lor macrodimensionali. Sunt necesare investigații mai sistematice ale compușilor heterometalici obținuți și ale produselor lor de descompunere pentru a identifica cele mai valoroase materiale luminescente.

4.4. Catalizatori în procesul de radioliză a apei

În ultimul timp se discută intens problema resurselor energetice. Cercetătorii sunt preocupați de identificarea surselor alternative de energie, accent punându-se pe cele non-poluante. Una dintre ele este hidrogenul, considerat sursă de energie a viitorului. Principalul avantaj al folosirii hidrogenului în calitate de combustibil constă în faptul că, prin arderea acestuia, se formează doar apă, excluzându-se formarea substanţelor toxice care duc la poluarea mediului ambiant.

Obținerea hidrogenului la descompunerea apei sub influența luminii solare pare să fie strategia ideală pentru generare de combustibil ecologic. În acest proces este importantă proiectarea materialelor semiconductoare în care un rol important îl joacă atât reacțiile

fotoelectrochimice, cât și cele fotocatalitice. În acest context, design-ul compozitelor polifuncționale, care să combine caracteristici electronice și optice remarcabile, a atras o atenție deosebită în ultimul timp [243].

Analiza literaturii de specialitate, privind direcția cercetărilor legate de posibilităţile de obţinere a hidrogenului [244], evidenţiază că hidrogenul poate fi obţinut prin metode convenţionale, așa ca electroliza apei [245], cicluri termochimice de descompunere a apei [246], descompunerea fotochimică a apei [247], fotosinteza - exemplu de descompunere a apei în natură.

În încercarea de a obține un randament cât mai înalt în procesul de obținere a hidrogenului la descompunerea apei, s-a apelat și la metode neconvenţionale, la care se atribuie radioliza apei [248, 249].

La radioliza apei, sub influența radiațiilor ionizante, se formează radicalii $HO^{\bullet}$ și $H^{\bullet}$. Radiațiile interacționează cu moleculele de apă ce se găsesc pe traiectorie, formând molecule ionizate și electroni secundari conform schemei:

$$H_2O + h\nu \rightarrow H_2O^+ + e^-$$

Electronii secundari produși în acest proces posedă energie suficientă pentru a ioniza, la rândul lor, alte molecule de apă. O parte dintre molecule de apă, care se găsesc ceva mai departe de traiectoria radiației, pot căpăta o energie insuficientă pentru a duce la formarea ionilor H_2O^+ și vor conduce la molecule excitate. În a treia variantă, unii electroni secundari sunt atrași de moleculele de apă ionizate, formând molecule de apă puternic excitate:

$$H_2O^+ + e^- \rightarrow H_2O^*$$

Aceste molecule excitate se vor descompune în radicali:

$$H_2O^* \rightarrow H^{\bullet} + HO^{\bullet}$$

În condițiile absenței captatorilor de radicali și a folosirii radiațiilor cu ionizare specifică mare, radicalii formați vor reacționa între ei în zonele cu concentrație sporită, rezultând produșii moleculari ai radiolizei apei:

$$H^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_2$$

$$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$$

$$H^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O$$

Cu toate că în domeniul radiochimiei au fost înregistrate multe performanțe, rămâne actuală problema identificării unor noi catalizatori mult mai eficienți. În continuare se pune accentul pe obţinerea hidrogenului prin radioliza catalizată a apei cu folosirea reactorului nuclear sau radioizotopilor β, γ de o activitate înaltă în calitate de surse de radiaţie.

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 [250] creşte de 46,85 ori în comparaţie cu apa necatalizată şi de 1,33 ori în comparaţie cu prototipul $LaCoO_3$. Această proprietate, manifestată de oxidul mixt este nouă, fiindcă până acum nu a fost propusă utilizarea lui în calitate de catalizator al procesului de radioliză a apei.

Datele experimentale care au fost obţinute în rezultatul radiolizei apei în prezenţa catalizatorului $LaBiO_3$ sunt prezentate în tabelul 4.11. Ţinând cont de datele prezentate în acest tabel se poate observa că, pentru orice experiment, cantitatea totală de oxigen (m_4), este o însumare a volumelor (intensităţii picurilor) produşilor determinaţi în spectrograma de masă:

$$m_4 = [O]_v + [HO^*]_v + [O_2]_v$$

este mai mare decât cel găsit în compoziţia aerului (m_1).

Această cantitate poate fi înregistrată ţinând cont de volumul speciilor de azot din spectrogramele de masă:

$$m_2 = 0{,}23 \cdot ([N]_v + [N_2]_v)$$

Diferenţa $m_3 = m_4 - m_1$, corespunde doar cantităţii practice de hidrogen rezultate în procesul de radioliză. Ţinând cont de cantitatea de hidrogen găsită prin spectrometrie de masă, se poate estima cantitatea teoretică de oxigen (m_2) ce ar trebui să rezulte din descompunerea apei:

$$1vol\ H_2O \rightarrow 1vol\ H_2 + 0{,}5vol\ O_2$$

Tabelul 4.11. Valorile intensităţilor picurilor din spectrul de masă al produşilor obţinuţi în urma radiolizei în prezenţa catalizatorilor şi randamentul radiolitic (G) al hidrogenului

Nr.	Catalizator[a]	Intensitatea picului (unităţi arbitrare)						G^b (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

Notă: a) masa catalizatorului – 0,1 g, timp iradiere – 24 ore; b) $G(H_2)$ – randamentul radiolitic al hidrogenului, nr. de molecule la 100 eV; c) presiunea – 10^{-7} torr.

Comparând valorile lui m_2 cu m_4 din tabelul 4.12, se observă că ele nu sunt egale datorită faptului că o anumită parte de oxigen se poate dizolva în 10 ml apă sau poate fi absorbită pe suprafaţa catalizatorului.

Tabelul 4.12. Concordanţa dintre cantităţile de oxigen teoretic şi practic la experimentele de radioliză a apei

Nr.	Catalizator[a]	Cantitate de oxigen (u. a.)			
		Total, (m_4)	Din compoziţia aerului (m_1)	Din radioliză (m_3)	Calcul teoretic (m_2)
1.	$LaBiO_3$	237700	159134	78565	963310
2.	Apă distilată	534470	469735	64734	62235

Notă : a) masa catalizatorului – 0,1 g, masa apei – 10 g.

Proprietăţile depistate ale $LaBiO_3$ prezintă interes din punctul de vedere al lărgirii arsenalului de catalizatori de descompunere radiolitică a apei.

4.5. Concluzii la capitolul 4

1. Rezultatele studiului termogravimetric al precursorilor, completat cu datele difracției razelor X în funcție de temperatură, au demonstrat că temperaturile începutului și sfârșitului proceselor de deshidratare, degradare oxidativă, decarboxilare și de formare a oxizilor micști depind de natura ligandului APC. În cazul complecșilor cu Ce(III), oxizii micști se obțin la temperaturi cu 200 ^oC mai joase în comparație 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 $^oC \cdot min^{-1}$ duce la formarea reziduurilor anorganice la temperaturi cu 110 - 140 ^oC mai joase comparativ cu descompunerea termică efectuată la viteza de 10 $^oC \cdot min^{-1}$, indicând la avantajul folosirii vitezei mai joase de încălzire pentru obținerea sistemelor oxidice.
2. 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 $^oC \cdot min^{-1}$. 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 ionilor de metale din complecșii inițiali. Din contra, la viteza de 10 $^oC \cdot min^{-1}$, 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.
3. 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 ligadul $edta^{4-}$. 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 se obținându-se pulberi mai fine. Alt factor care afectează aspectul exterior al reziduurilor este viteza de încălzire, la viteză mai joasă (0.5 $^{o}C \cdot min^{-1}$) rezultă conglomerate mai mici.

4. 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 $edta^{4-}$.
5. Studiul proprietăţilor catalitice în procesul de descompunere radiolitică a apei în prezența oxidului mixt $LaBiO_3$, 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 comparaţie cu procesul necatalizat și de 1,33 ori mai mare ca în cazul folosirii prototipului $LaCoO_3$.

CONCLUZII ŞI RECOMANDĂRI

1. Au fost stabilite condiţiile optime de sinteză, obţinuţi şi caracterizaţi 62 de complecşi heterometalici noi ai lantanului(III) și 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 inițială de lantanid(III) sau folosind 1,10-fenantrolina în calitate de ligand suplimentar. În cazul liganzilor $edta^{4-}$, $dtpa^{5-}$ și $ttha^{6-}$ se obțin, de regulă, complecşi cu raport Ln:Bi = 1:1, indiferent de anionul sării Ln(III). Pentru complecșii 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 inițială de Ln(III) sunt folosite acetatul sau monocloracetatul. În toți complecșii cu 1,10-fenantrolina raportul metalelor este 1:1.
2. Analiza comparativă a spectrelor IR și a 21 de structuri cristaline ale complecșilor heterometalici a demonstrat că, în cazul speciilor cu liganzi $edta^{4-}$ și $cdta^{4-}$ și ioni NO_3^-, sunt prezente câte două serii izomorfe, care includ aceleași lantanide (prima: La(III)-Tb(III) și a doua: Dy(III)-Yb(III)); pentru combinațiile cu ligandul $ttha^{6-}$ - la fel sunt prezente două serii, deosebirea de primele două serii fiind poziția complexului cu Dy(III) (La(III)-Dy(III) și Ho(III)-Yb(III)), iar pentru complecșii cu ligandul $dtpa^{5-}$ a fost depistată o singură serie izomorfă.
3. Rezultatele difracției razelor X pe monocristal au demonstrat că toate structurile cristaline ale complecșilor fără 1,10-fenantrolină reprezintă polimeri coordinativi bi- sau tridimensionali, asamblați atât cu ajutorul atomilor de oxigen-punte ai grupărilor carboxilat ale APC, cât și prin intermediul anionilor NO_3^-, Cl^- sau Br^-. Introducerea moleculelor de 1,10-fenantrolină în compoziția complecșilor duce la formarea lanțurilor 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 șase.
4. Rezultatele studiului termogravimetric al precursorilor, completat cu datele difracției razelor X în funcție de temperatură, au demonstrat că temperaturile începutului și sfârșitului proceselor de deshidratare, degradare oxidativă, decarboxilare și de formare a oxizilor micști depind de natura ligandului APC. În cazul complecșilor cu Ce(III), oxizii micști se obțin la temperaturi cu 200 ^oC mai joase în comparație 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 ligadul $edta^{4-}$. 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. BELL, D.J., NATRAJAN, L.S., RIDDELL, I.A. Design of lanthanide based metal-organic polyhedral cages for application in catalysis, sensing, separation and magnetism. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2022, vol. 472, p. 214786. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214786.
2. 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.
3. QIAO, W.-Z., XU, H., CHENG, P., ZHAO, B. 3d-4f heterometal-organic frameworks for efficient capture and conversion of CO_2. In: *Crystal Growth & Design.* 2017, vol. 17(6), pp. 3128-3133. DOI:10.1021/acs.cgd.7b00063.
4. PAN, Z.H., WENG, Z.Z., KONG, X.J., LONG, L.S., ZHENG, L.S. Lanthanide-containing clusters for catalytic water splitting and CO_2 conversion. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2022, vol. 457, p. 214419. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214419.
5. WOODRUFF, D.N., WINPENNY, R.E.P., LAYFIELD, R.A. Lanthanide single-molecule magnets. In: *Chemical Reviews.* 2013, vol. 113(7), pp. 5110-5148. DOI: 10.1021/cr400018q.
6. LIU, J.-L., CHEN, Y.-C., TONG, M.-L. Symmetry strategies for high performance lanthanide-based single-molecule magnets. In: *Chemical Society Reviews*. 2018, vol. 47(7), pp. 2431-2453. DOI:10.1039/c7cs00266a.
7. BÜNZLI, J.-C.G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. In: *Coordination Chemistry Reviews.* 2015, vol. 293-294, pp. 19-47. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.10.013
8. LIU, J.-Q., LUO, Z.-D., PAN, Y., KUMAR SINGH, A., TRIVEDI, M., KUMAR, A. Recent developments in luminescent coordination polymers: Designing strategies, sensing application and theoretical evidences. In: *Coordination Chemistry Reviews.* 2020, vol. 406, p. 213145. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.213145.
9. YANG, L., LUO, J., GAO, L., SONG, B., TANG, J. Inorganic lanthanide compounds with f–d transition: from materials to electroluminescence devices. In: *Journal of Physical Chemistry Letters.* 2022, vol. 13(19), pp. 4365-4373. DOI: 10.1021/acs.jpclett.2c00927.
10. 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.

11. LI, B., WEN, H.M., CUI, Y., QIAN, G., CHEN, B. Multifunctional lanthanide coordination polymers. In: *Progress in Polymer Science.* 2015, vol. 48, pp. 40-84. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2015.04.008.
12. MARIN, R., BRUNET, G., MURUGESU, M. Shining new light on multifunctional lanthanide single-molecule magnets. In: *Angewandte Chemie International Edition*. 2021, vol. 60, nr. 4, pp. 1728-1746. DOI: 10.1002/anie.201910299.
13. SYAMANTAK, R., CHAKRABORTY, A., KUMAR MAJI, T. Lanthanide-organic frameworks for gas storage and as magneto-luminescent materials. In: *Coordination Chemistry Reviews.* 2014, vol. 273, pp. 139-164. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.03.035.
14. WANG, Y.-M., XU, Y., YANG, Z.-R., ZHANG, X., HU, Y., YANG, R. Multi-functional lanthanide coordination polymers for multi-modal detection of nitroaromatics and trace water in organic solvents. In: *Journal of Colloid and Interface Science.* 2021, vol. 598, pp. 474-482. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.04.045.
15. 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.
16. MNASRI, W., PARVIZIAN, M., AMMAR-MERAH, S. Design and synthesis of luminescent lanthanide-based bimodal nanoprobes for dual magnetic resonance (MR) and optical imaging. In: *Nanomaterials*. 2021, vol. 11(2), p. 354. DOI: 10.3390/nano11020354.
17. FATIMA, A., AHMAD, M.W., AL SAIDI, A.K.A., CHOUDHURY, A., CHANG, Y., LEE, G.H. Recent advances in gadolinium based contrast agents for bioimaging applications. In: *Nanomaterials.* 2021, vol. 11(9), p. 2449. DOI: 10.3390/nano11092449.
18. FRICKER, S.P. The therapeutic application of lanthanides. In: *Chemical Society Reviews*. 2006, vol. 35, pp. 524-533. DOI: 10.1039/B509608C.
19. BAO, G. Lanthanide complexes for drug delivery and therapeutics. In: *Journal of Luminescence*. 2020, vol. 228, p. 117622. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117622.
20. CHUNDAWAT, N.S., JADOUN, S., ZARRINTAJ, P., CHAUHAN, N. Lanthanide complexes as anticancer agents: a review. In: *Polyhedron*. 2021, vol. 207, p. 115387. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115387.
21. COTA, I., MARTURANO, V., TYLKOWSKI, B. Ln complexes as double faced agents: study of antibacterial and antifungal activity. In: *Coordination Chemistry Reviews.* 2019, vol. 396, pp. 49-71. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.05.019.

22. 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.
23. ZHU, M., ZHANG, H., RAN, G., MANGEL, D.N., YAO, Y., ZHANG, R., ZHANG, J.-L. Metal modulation: an easy-to-implement tactic for tuning lanthanide phototheranostics. In: *Journal of the American Chemical Society.* 2021, vol. 143(19), pp. 7541-7552. DOI: 10.1021/jacs.1c03041.
24. THIELE, N.A., WOODS, J.J., WILSON, J.J. Implementing f-block metal ions in medicine: tuning the size selectivity of expanded macrocycles. In: *Inorganic Chemistry.* 2019, vol. 58(16), pp. 10483-10500. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01277.
25. LATTUADA, L., BARGE, A., CRAVOTTO, G., GIOVENZANA, G.B., TEI, L. The synthesis and application of polyamino polycarboxylic bifunctional chelating agents. In: *Chemical Society Reviews*. 2011, vol. 40, nr. 5, pp. 3019-3049. DOI: 10.1039/C0CS00199F.
26. 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.
27. HUANG, Y., ZHAI, X., MA, T., ZHANG, M., PAN, H., LU, W.W., ZHAO, X., SUN, T., LI, Y., SHEN, J., YAN, C. Rare earth-based materials for bone regeneration: breakthroughs and advantages. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2022, vol. 450, p. 214236. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.214236.
28. GAO, J., FENG, L., CHEN, B., FU, B., ZHU, M. The role of rare earth elements in bone tissue engineering scaffolds: a review. In: *Composites Part B: Engineering*. 2022, vol. 235, p. 109758. DOI: 10.1016/j.compositesb.2022.109758.
29. 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.
30. 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.
31. YANG, N., SUN, H. Biocoordination chemistry of bismuth: recent advances. In: *Coordination Chemistry Reviews.* 2007, vol. 251, pp. 2354-2366. DOI: 10.1016/j.ccr.2007.03.003.
32. SALVADOR, J.A., FIGUEIREDO, S.A., PINTO, R.M., SILVESTRE, S.M. Bismuth compounds in medicinal chemistry. In: *Future Medicinal Chemistry*. 2012, vol. 4(11), pp. 1495-1523. DOI: 10.4155/fmc.12.95.

33. GRIFFITH, D.M., LI, H., WERRETT, M.V., ANDREWS, P.C., SUN, H. Medicinal chemistry and biomedical applications of bismuth-based compounds and nanoparticles. In: *Chemical Society Reviews*. 2021, vol. 50, pp. 12037-12069. DOI: 10.1039/d0cs00031k.
34. DUFFIN, R.N., WERRETT, M.V., ANDREWS, P.C. Antimony and bismuth as antimicrobial agents. In: *Advances in Inorganic Chemistry*. 2020, vol. 75, pp. 207-255. DOI: 10.1016/bs.adioch.2019.10.001.
35. WANG, R., LI, H., IP, T. K.-Y., SUN, H. Bismuth drugs as antimicrobial agents. In: *Advances in Inorganic Chemistry*. 2019, vol. 75, pp. 183-205. DOI: 10.1016/bs.adioch.2019.10.011.
36. WANG, R., LAI, T.-P., GAO, P., ZHANG, H., HO, P.-L., WOO, P. C.-Y., MA, G., KAO, R. Y.-T., LI, H., SUN, H. Bismuth antimicrobial drugs serve as broad-spectrum metallo-β-lactamase inhibitors. In: *Nature Communications.* 2018, vol. 9(1), p. 439. DOI: 10.1038/s41467-018-02828-6.
37. CHEY, W.D., LEONTIADIS, G.I., HOWDEN, C.W., MOSS, S.F. ACG clinical guideline: treatment of Helicobacter pylori infection. In: *American Journal of Gastroenterology*. 2017, vol. 112(2), pp. 212-239. DOI: 10.1038/ajg.2016.563.
38. GISBERT, J.P. Helicobacter pylori eradication: a new, single-capsule bismuth containing quadruple therapy. In: *Nature Revierws Gastroenterology & Hepatology*. 2011, vol. 8(6), pp. 307-309. DOI: 10.1038/nrgastro.2011.84.
39. WANG, R., CHAN, J., WANG, S., LI, H., ZHAO, J., IP, T., ZUO, Z., YUEN, K.-Y., YUAN, S., SUN, H. Orally administered bismuth drug together with N-acetyl cysteine as a broad-spectrum anti-coronavirus cocktail therapy. In: *Chemical Science*. 2022, vol. 13, nr. 8, pp. 2238-2248. DOI: 10.1039/D1SC04515F.
40. TAO, X., ZHANG, L., DU, L., LIAO, R., CAI, H., LU, K., ZHAO, Z., XIE, Y., WANG, P.-H., PAN, J.-A., ZHANG, Y., LI, G., DAI, J., MAO, Z.-W., XIA, W. Allosteric inhibition of SARS-CoV-2 3CL protease by colloidal bismuth subcitrate. In: *Chemical science*. 2021, vol. 12(42), pp. 14098-14102. DOI: 10.1039/D1SC03526F.
41. YUAN, S., WANG, R., CHAN, J., ZHANG, A., CHENG, T., CHIK, K. et al. Metallodrug ranitidine bismuth citrate suppresses SARS-CoV-2 replication and relieves virus-associated pneumonia in Syrian hamsters. In: *Nature Microbiology*. 2020, vol. 5, pp. 1439-1448. DOI: 10.1038/s41564-020-00802-x.
42. KOWALIK, M., MASTERNAK, J., BARSZCZ, B. Recent research trends on bismuth compounds in cancer chemo- and radiotherapy. In: *Current Medicinal Chemistry*. 2019, vol. 26, pp. 729-759. DOI: 10.2174/0929867324666171003113540.

43. 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.
44. WANG, R., WANG, S., CHAN, S., WANG, Y., ZHANG, Y., ZUO, Z., CHAN, G.C.F., LI, H., SUN, H. Bismuth porphyrin antagonizes cisplatin-induced nephrotoxicity via unexpected metallothionein-independent mechanisms. In: *iScience*. 2020, vol. 23(5), p. 101054. DOI: 10.1016/j.isci.2020.101054.
45. CHAN, S., WANG, R., MAN, K., NICHOLLS, J., LI, H., SUN, H., CHAN, G.C.F. A novel synthetic compound, bismuth zinc citrate, could potentially reduce cisplatin-induced toxicity without compromising the anticancer effect through enhanced expression of antioxidant protein. In: *Translational Oncology*. 2019, vol. 12(5), pp. 788-799. DOI: 10.1016/j.tranon.2019.02.003.
46. WANG, Z., ZENG, Z., WANG, H., ZENG, G., XU, P., XIAO, R., HUANG, D., CHEN, S., HE, Y., ZHOU, C., CHENG, M., QIN, H. Bismuth-based metal-organic frameworks and their derivatives: opportunities and challenges. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2021, vol. 439, p. 213902. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.213902.
47. BOTHWELL, J.M., KRABBE, S.W., MOHAN, R.S. Applications of bismuth(III) compounds in organic synthesis. In: *Chemical Society Reviews.* 2011, vol. 40, nr. 9, pp. 4649-4707. DOI: 10.1039/C0CS00206B.
48. LOPEZ, E., THORP, S.C., MOHAN, R.S. Bismuth(III) compounds as catalysts in organic synthesis: a mini review. In: *Polyhedron.* 2022, vol. 222, p. 115765. DOI: 10.1016/j.poly.2022.115765.
49. WLAŹLAK, E., KALINOWSKA-TŁUŚCIK, J., PRZYCZYNA, D., ZAWAL, P., SZACIŁOWSKI, K. Bismuth triiodide complexes: structure, spectroscopy, electronic properties, and memristive properties. In: *Journal of Materials Chemistry*. 2020, C 8, nr. 18, pp. 6136-6148. DOI: 10.1039/D0TC00679C.
50. PEARSON, T.J., FATAFTAH, M.S., FREEDMAN, D.E. Enhancement of magnetic anisotropy in a Mn-Bi heterobimetallic complex. In: *Chemical Communications*. 2016. vol. 52(76), pp. 11394-11397. DOI: 10.1039/C6CC06369A.
51. ADCOCK, A.K., GIBBONS, B., EINKAUF, J.D., BERTKE, J.A., RUBINSON, J.F., DE LILL, D.T., KNOPE, K.E. Bismuth (III)-thiophenedicarboxylates as host frameworks for lanthanide ions: synthesis, structural characterization, and photoluminescent behavior. In: *Dalton Transactions*. 2018, vol. 47(38), pp. 13419-13433. DOI: 10.1039/C8DT02920B.

52. 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.
53. GUO, F.S., BAR, A.K., LAYFIELD, R.A. Main group chemistry at the interface with molecular magnetism. In: *Chemical reviews*. 2019, vol. 119(14), pp. 8479-8505. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00103.
54. ZHANG, P., BENNER, F., CHILTON, N.F., DEMIR, S. Organometallic lanthanide bismuth cluster single-molecule magnets. In: *Chem*. 2022, vol. 8, nr. 3, pp. 717-730. DOI: 10.1016/j.chempr.2021.11.007.
55. STAVILA, V., DAVIDOVICH, R.L., GULEA, A., WHITMIRE, K.H. Bismuth(III) complexes with aminopolycarboxylate and polyaminopolycarboxylate ligands: Chemistry and structure. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2006, vol. 250, nr. 21-22, pp. 2782-2810. DOI: 10.1016/j.ccr.2006.02.032.
56. DAI, G., ZHANG, Y., WANG, X., WANG, X., JIA, J., JIA, F., YANG, L., YANG, C. Small-Molecule Bi-DOTA Complex for high-performance CT and spectral CT bioimaging. In: *Frontiers in oncology*. 2022, vol. 12, p. 480. DOI: 10.3389/fonc.2022.813955.
57. LIAO, W., LEI, P., PAN, J., ZHANG, C., SUN, X., ZHANG, X., SUN, S.-K. Bi-DTPA as a high-performance CT contrast agent for in vivo imaging. In: *Biomaterials.* 2019, vol. 203, pp. 1-11. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2019.03.001.
58. ZHANG, L., MULROONEY, S.B., LEUNG, A.F., ZENG, Y., KO, B.B., HAUSINGER, R.P., SUN, H. Inhibition of urease by bismuth(III): implications for the mechanism of action of bismuth drugs. In: *Biometals*. 2006, vol. 19(5), pp. 503-511. DOI: 10.1007/s10534-005-5449-0.
59. XIA, W., LI, H., SUN, H. Functional disruption of HypB, a GTPase of Helicobacter pylori, by bismuth. In: *Chemical Communications*. 2014, vol. 50(13), pp. 1611-1614. DOI: 10.1039/C3CC47644H.
60. LI, H., WANG, R., SUN, H. Systems approaches for unveiling the mechanism of action of bismuth drugs: new medicinal applications beyond Helicobacter pylori infection. In: *Accounts of Chemical Research.* 2019, vol. 52(1), pp. 216-227. DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00439.
61. UDAYAKANTHA, M., SCHOFIELD, P., WAETZIG, G.R., BANERJEE, S. A full palette: crystal chemistry, polymorphism, synthetic strategies, and functional applications of lanthanide oxyhalides. In: *Journal of Solid State Chemistry*. 2019, vol. 270, pp. 569-592. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.12.017.

62. ZHOU, Y., DONG, F., JIN, S. Bismuth: advanced applications and defects characterization [online]. 2018, 230 p., [citat 25.02.2023]. ISBN 978-1-83881-528-8. Disponibil: DOI: 10.5772/intechopen.71174.
63. ZINATLOO-AJABSHIR, S., MOUSAVI-KAMAZANI, M. Recent advances in nanostructured Sn-Ln mixed-metal oxides as sunlight-activated nanophotocatalyst for high-efficient removal of environmental pollutants . In: *Ceramics International*. 2021, vol. 47, nr. 17, pp. 23702-23724. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.155.
64. ZHANG, L., WANG, W., SUN, S., SUN, Y., GAO, E., XU, J. Water splitting from dye wastewater: a case study of BiOCl/copper(II) phthalocyanine composite photocatalyst. In: *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013, vol. 132-133, pp. 315-320. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.12.003.
65. OKUMURA, H., ADACHI, K., YAMASUE, E., ISHIHARA, K.N. New LnOCl (Ln = Sm, Nd) photocatalyst and novel cocatalytic effect on BiOCl in humid environment. In: *Chemical Communications*. 2017, vol. 53(63), pp. 8854-8857. DOI: 10.1039/C7CC02889J.
66. MENG, Q., WANG, Y., LI, C., HU, X. Bismuth-and gadolinium-codoped carbon quantum dots with red/green dual emission for fluorescence/CT/T1-MRI mode imaging. In: *New Journal of Chemistry*. 2022, vol. 46(35), pp. 16970-16980. DOI: 10.1039/D2NJ03420D.
67. MARSAL, A., CENTENO, M.A., ODRIOZOLA, J.A., CORNET, A., MORANTE, J.R. DRIFTS analysis of the CO_2 detection mechanisms using LaOCl sensing material. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2005, vol. 108 (1-2), pp. 484-489. DOI: 10.1016/j.snb.2004.11.021.
68. DZIUBANIUK, M., TRZESIEC, M., PASIERB, P., REKAS, M. Application of anion-conducting lanthanum oxychloride for potentiometric chlorine gas sensors. In: *Solid State Ionics*. 2012, vol. 225, pp. 324-327. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.06.005.
69. ANDO, M., ENOKI, M., NISHIGUCHI, H., ISHIHARA, T., TAKITA, Y. Oxide ion conductivity and chemical stability of lanthanum fluorides doped with oxygen, $La(Sr,Na)F_{3-2x}O_X$. In: *Chemistry of Materials*. 2004, vol. 16, nr. 21, pp. 4109-4115. DOI: 10.1021/cm049186h.
70. IMANAKA, N., KATO, Y. Novel bromide anion conducting refractory solid electrolytes based on lanthanum oxybromide. In: *Journal of Materials Science*. 2005, vol. 40, nr. 24, pp. 6495-6498. DOI: 10.1007/s10853-005-1820-3.
71. YIN, L., ZHANG, H., KONG, X., HUANG, J., ZHANG, D., LIU, C., FANG, J., ZHANG, F. Red AgCl/SmOCl Z-scheme composites: enhanced photocatalytic performance under sunlight In: *Materials Letters*. 2018, vol. 210, pp. 42-45. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.08.087.

72. FURUKAWA, T., FUKUSHIMA, S., NIIOKA, H., YAMAMOTO, N., MIYAKE, J., ARAKI, T., HASHIMOTO, M. Rare-earth-doped nanophosphors for multicolor cathodoluminescence nanobioimaging using scanning transmission electron microscopy. In: *Journal of Biomedical Optics*. 2015, vol. 20(5), p. 056007 (1-6). DOI: 10.1117/1.JBO.20.5.056007.
73. AYER, G.B., SMITH, M.D., JACOBSOHN, L.G., MORRISON, G., TISDALE, H.B., BRETON, L.S., ZHANG, W., HALASYAMANI, P.S., ZUR LOYE, H.-C. Synthesis of hydrated ternary lanthanide-containing chlorides exhibiting X-ray scintillation and luminescence. In: *Inorganic Chemistry*. 2021, vol. 60, nr. 20, pp. 15371-15382. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c02004.
74. HE, R., XU, D., CHENG, B., YU, J., HO, W. Review on nanoscale Bi-based photocatalysts. In: *Nanoscale Horizons*. 2018, vol. 3(5), pp. 464-504. DOI:10.1039/c8nh00062j.
75. XU, M., YANG, J., SUN, C., LIU, L., CUI, Y., LIANG, B. Performance enhancement strategies of Bi-based photocatalysts: a review on recent progress. In: *Chemical Engineering Journal*. 2020, vol. 389, p. 124402. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124402.
76. YE, L., DENG, Y., WANG, L., XIE, H., SU, F. Bismuth-based photocatalysts for solar photocatalytic carbon dioxide conversion. In: *Chem. Sus. Chem*. 2019, vol. 12(16), pp. 3671-3701. DOI: 10.1002/cssc.201901196.
77. JIN, X., LV, C., ZHOU, X., XIE, H., SUN, S., LIU, Y., MENG, Q., CHEN, G. A bismuth rich hollow $Bi_4O_5Br_2$ photocatalyst enables dramatic CO_2 reduction activity. In: *Nano Energy*. 2019, vol. 64, p. 103955. DOI: 10.1016/j.nanoen.2019.103955.
78. WANG, S., WANG, L., HUANG, W. Bismuth-based photocatalysts for solar energy conversion. In: *Journal of Materials Chemistry A*. 2020, vol. 8(46), pp. 24307-24352. DOI: 10.1039/d0ta09729b.
79. LI, J., LI, H., ZHAN, G., ZHANG, L. Solar water splitting and nitrogen fixation with layered bismuth oxyhalides. In: *Accounts of Chemical Research*. 2017, vol. 50(1), pp. 112-121. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00523.
80. WEI, X., AKBAR, M.U., RAZA, A., LI, G. A review on bismuth oxyhalide based materials for photocatalysis. In: *Nanoscale Advances*. 2021, vol. 3(12), pp. 3353-3372. DOI: 10.1039/D1NA00223F.
81. DEVIKA S., TAYADE, R.J. Low temperature energy-efficient synthesis methods for bismuth-based nanostructured photocatalysts for environmental remediation application: A review. In: *Chemosphere*. 2022, vol. 304, p. 135300. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135300.

82. RANJAN, M., SINGH, P.K., SRIVASTAV, A.L. A review of bismuth-based sorptive materials for the removal of major contaminants from drinking water. In: *Environmental Science and Pollution Research*. 2020, vol. 27(15), pp. 17492-17504. DOI: 10.1007/s11356-019-05359-9.
83. DI, J., XIA, J., LI, H., GUO, S., DAI, S. Bismuth oxyhalide layered materials for energy and environmental applications. In: *Nano Energy*. 2017, vol. 41, pp. 172-192. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.09.008.
84. SHARMA, K., DUTTA, V., SHARMA, S., RAIZADA, P., HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A., THAKUR, P., SINGH, P. Recent advances in enhanced photocatalytic activity of bismuth oxyhalides for efficient photocatalysis of organic pollutants in water: a review. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2019, vol. 78, pp. 1-20. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.06.022.
85. WANG, Z., CHEN, M., HUANG, D., ZENG, G., XU, P., ZHOU, C., WANG, W. Multiply structural optimized strategies for bismuth oxyhalide photocatalysis and their environmental application. In: *Chemical Engineering Journal*. 2019, vol. 374, pp. 1025-1045. DOI: 10.1016/j.cej.2019.06.018.
86. ARUMUGAM, M., CHOI, M.Y. Recent progress on bismuth oxyiodide (BiOI) photocatalyst for environmental remediation. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2020, vol. 81, pp. 237-268. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.09.013.
87. CONDURACHE-BOTA, S. Bismuth oxide thin films for optoelectronic and humidity sensing applications. In: *Bismuth: Advanced Applications and Defects Characterization.* 2018, pp. 171-204. ISBN 978-1-78923-262-2. Disponibil DOI: 10.5772/intechopen.71174.
88. WANG, H., ZHANG, B., TANG, Y., WANG, C., ZHAO, F., ZENG, B. Recent advances in bismuth oxyhalide-based functional materials for photoelectrochemical sensing. In: *Trends in Analytical Chemistry*. 2020, vol. 131, p. 116020. DOI: 10.1016/j.trac.2020.116020.
89. XU, Z., HAN, L., LOU, B., ZHANG, X., DONG, S. $BiOBr_xI(Cl)_{1-x}$ based spectral tunable photodetectors fabricated by a facile interfacial self-assembly strategy. In: *Journal of Materials Chemistry C*. 2014, vol. 2(14), pp. 2470-2474. DOI: 10.1039/C3TC32400A.
90. DONG, H., DU, S.R., ZHENG, X.Y., LYU, G.M., SUN, L.D., LI, L.D., ZHANG, P.Z., ZHANG, C., YAN, C.H. Lanthanide nanoparticles: from design toward bioimaging and therapy. In: *Chemical reviews*. 2015, vol. 115(19), pp. 10725-10815. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00091.

91. ZHANG, Y., WEI, W., DAS, G.K., TAN, T.T.Y. Engineering lanthanide-based materials for nanomedicine. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2014, vol. 20, pp. 71-96. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2014.06.001.
92. SHAHBAZI, M.-A., FAGHFOURI, L., FERREIRA, M.P., FIGUEIREDO, P., MALEKI, H., SEFAT, F., SANTOS, H.A. The versatile biomedical applications of bismuth-based nanoparticles and composites: therapeutic, diagnostic, biosensing, and regenerative properties. In: *Chemical Society Reviews*. 2020, vol. 49(4), pp. 1253-1321. DOI: 10.1039/c9cs00283a.
93. BADRIGILAN, S., CHOUPANI, J., KHANBABAEI, H., HOSEINI-GHAHFAROKHI, M., WEBSTER, T.J., TAYEBI, L. Bismuth-based nanomaterials: recent advances in tumor targeting and synergistic cancer therapy techniques. In: *Advanced Healthcare Materials*. 2020, vol. 9(7), p. 1901695. DOI: 10.1002/adhm.201901695.
94. WEN, S., OVAIS, M., LI, X., REN, J., LIU, T., WANG, Z., CAI, R., CHEN, C. Tailoring bismuth-based nanoparticles for enhanced radiosensitivity in cancer therapy. In: *Nanoscale*. 2022, vol. 14(23), pp. 8245-8254. DOI: 10.1039/D2NR01500E.
95. LI, W., FAN, Y., LIN, J., YU, P., WANG, Z., NING, C. Near-Infrared light-activatable bismuth-based nanomaterials for antibacterial and antitumor treatment. In: *Advanced Therapeutics*. 2022, vol. 5(9), p. 2200027. DOI: 10.1002/adtp.202200027.
96. WANG, L., LIU, Y., CHEN, G., ZHANG, M., YANG, X., CHEN, R., CHENG, Y. Bismuth oxychloride nanomaterials fighting for human health: from photodegradation to biomedical applications. In: *Crystals*. 2022, vol. 12(4), p. 491. DOI: 10.3390/cryst12040491.
97. BARTOLI, M., JAGDALE, P., TAGLIAFERRO, A. A short review on biomedical applications of nanostructured bismuth oxide and related nanomaterials. In: *Materials*. 2020, vol. 13(22), p. 5234. DOI: 10.3390/ma13225234.
98. XU, W., CHANG, Y., LEE, G.H. Biomedical applications of lanthanide oxide nanoparticles. In: *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*. 2017, vol. 7(9), pp. 757-769. DOI: 10.1166/jbt.2017.1635.
99. AHMAD, M.Y., YUE, H., TEGAFAW, T., LIU, S., HO, S.L., LEE, G.H., NAM, S.W., CHANG, Y. Functionalized lanthanide oxide nanoparticles for tumor targeting, medical imaging, and therapy. In: *Pharmaceutics*. 2021, vol. 13(11), p. 1890. DOI: 10.3390/pharmaceutics13111890.
100. PARK, J.Y., CHANG, Y., LEE, G.H. Multi-modal imaging and cancer therapy using lanthanide oxide nanoparticles: current status and perspectives. In: *Current Medicinal Chemistry*. 2015, vol. 22(5), pp. 569-581. DOI: 10.2174/0929867322666141128162843.

101. RAJAEE, A., WANG, S., ZHAO, L., WANG, D., LIU, Y., WANG, J., YING, K. Multifunction bismuth gadolinium oxide nanoparticles as radiosensitizer in radiation therapy and imaging. In: *Physics in Medicine & Biology*. 2019, vol. 64(19), p. 195007. DOI: 10.1088/1361-6560/ab2154.
102. WU, B., LU, S.T., YU, H., LIAO, R.F., LI, H., ZAFITATSIMO, B.L., LI, Y.S., ZHANG, Y., ZHU, X.L., LIU, H.G., XU, H.B. Gadolinium-chelate functionalized bismuth nanotheranostic agent for in vivo MRI/CT/PAI imaging-guided photothermal cancer therapy. In: *Biomaterials*, 2018, vol. 159, pp. 37-47. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2017.12.022.
103. ZHAO, K., SUN, J., WANG, F., SONG, A., LIU, K., ZHANG, H. Lanthanide-based photothermal materials: fabrication and biomedical applications. In: *ACS Applied Bio Materials*. 2020, vol. 3(7), pp. 3975-3986. DOI: 10.1021/acsabm.0c00618.
104. ZHANG, Y., HUANG, P., WANG, D., CHEN, J., LIU, W., HU, P., HUANG, M., CHEN, X., CHEN, Z. Near-infrared-triggered antibacterial and antifungal photodynamic therapy based on lanthanide-doped upconversion nanoparticles. In: *Nanoscale*. 2018, vol. 10(33), pp. 15485-15495. DOI: 10.1039/C8NR01967C.
105. HUANG, X., ZHA, F., ZOU, J., LI, Y., WANG, F., CHEN, X. Photoacoustic imaging-guided synergistic photothermal/radiotherapy using plasmonic Bi/Bi_2O_{3-x} nanoparticles. In: *Advanced Functional Materials*. 2022, vol. 32(23), p. 2113353. DOI: 10.1002/adfm.202113353.
106. JIA, T., CHEN, G. Lanthanide nanoparticles for near-infrared II theranostics. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2022, vol. 471, p. 214724. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214724.
107. ZHANG, Q., O'BRIEN, S., GRIMM, J. Biomedical applications of lanthanide nanomaterials, for imaging, sensing and therapy. In: *Nanotheranostics*. 2022, vol. 6(2), p. 184. DOI: 10.7150/ntno.65530.
108. GANAPATHY, D., SHIVALINGAM, C., SHANMUGAM, R., SUNDRAMOORTHY, A. K., MURTHYKUMAR, K., PITCHIAH, S., RAMACHANDRAN, S. K. Recent breakthrough of bismuth-based nanostructured materials for multimodal theranostic applications. In: *Journal of Nanomaterials*. 2022, vol. 2022, pp. 2022-2028. DOI: 10.1155/2022/4944320.
109. AYKOL, M., MONTOYA, J. H., HUMMELSHOJ, J. Rational solid-state synthesis routes for inorganic materials. In: *Journal of the American Chemical Society.* 2021, vol. 143(24), pp. 9244-9259. DOI: 10.1021/jacs.1c04888.
110. HENKES, A.E., BAUER, J.C., SRA, A.K., JOHNSON, R.D., CABLE, R.E., SCHAAK, R.E. Low-temperature nanoparticle-directed solid-state synthesis of ternary and quaternary

transition metal oxides. In: *Chemistry of Materials*. 2006, vol. 18(2), pp. 567-571. DOI: 10.1021/cm052190o.

111. KOHLMANN, H. Looking into the black box of solid-state synthesis. In: *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2019, vol. 39-40, pp. 4174-4180. DOI: 10.1002/ejic.201900733.
112. PIANASSOLA, M., LOVEDAY, M., MCMURRAY, J.W., KOSCHAN, M., MELCHER, C.L., ZHURAVLEVA, M. Solid state synthesis of multicomponent equiatomic rare-earth oxides. In: *Journal of the American Ceramic Society*. 2020, vol. 103(4), pp. 2908-2918. DOI: 10.1111/jace.16971.
113. VEITH, M. Molecular precursors for nanomaterials - a one step strategy. In: *Dalton Transactions*. 2002, vol. 12, p. 2405-2412. DOI: 10.1039/B201383P.
114. MEHRING, M. From molecules to bismuth oxide-based materials: potential homo- and heterometallic precursors and model compounds. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2007, vol. 251(7-8), pp. 974-1006. DOI: 10.1016/j.ccr.2006.06.005.
115. LU, H., WRIGHT, D.S., PIKE, S.D. The use of mixed-metal single source precursors for the synthesis of complex metal oxides. In: *Chemical Communications*. 2020, vol. 56(6), pp. 854-871. DOI: 10.1039/C9CC06258K.
116. WULLENS, H., LEROY, D., DEVILLERS, M. Preparation of ternary Bi-La and Bi-Pr oxides from polyaminocarboxylate complexes. In: *International Journal of Inorganic Materials*. 2001, vol. 3(4-5), pp. 309-321. DOI: 10.1016/S1466-6049(01)00036-8.
117. WULLENS, H., BODART, N., DEVILLERS, M. New Bismuth(III), Lanthanum(III), Praseodymium (III), and heterodinuclear Bi-La and Bi-Pr complexes with polyaminocarboxylate ligands. In: *Journal of Solid State Chemistry*. 2002, vol. 167(2), pp. 494-507. DOI: 10.1006/jssc.2002.9668.
118. PETERS, J.A., DJANASHVILI, K., GERALDES, C.F., PLATAS-IGLESIAS, C. The chemical consequences of the gradual decrease of the ionic radius along the Ln-series. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2020, vol. 406, p. 213146. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.213146.
119. SHANNON, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. In: *Acta Crystallographica*. 1976. A32(5), pp. 751-767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.
120. BÜNZLI, J.C.G. Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers. In: *Journal of Coordination Chemistry*. 2014, vol. 67(23-24), pp. 3706-3733. DOI: 10.1080/00958972.2014.957201.

121. BULIMESTRU, I., SHOVA, S., POPA, N., ROUSSEL, P., CAPET, F., VANNIER, R.N., DJELAL, N., BURYLO, L., WIGNACOURT, J.P., GULEA, A., WHITMIRE, K.H. Aminopolycarboxylate bismuth(III)-based heterometallic compounds as single-source molecular precursors for $Bi_4V_2O_{11}$ and Bi_2CuO_4 mixed oxides. In: *Chemistry of Materials*. 2014, vol. 26(21), pp. 6092-6103. DOI: 10.1021/cm502009y.
122. BENCINI, A., LIPPOLIS, V. 1,10-phenanthroline: a versatile building block for the construction of ligands for various purposes. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2010, vol. 254(17-18), pp. 2096-2180. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.04.008.
123. ARMELAO, L., QUICI, S., BARIGELLETTI, F., ACCORSI, G., BOTTARO, G., CAVAZZINI, M., TONDELLO, E. Design of luminescent lanthanide complexes: from molecules to highly efficient photo-emitting materials. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2010, vol. 254(5-6), pp. 487-505. DOI: 10.1016/j.ccr.2009.07.025.
124. QUICI, S., MARZANNI, G., CAVAZZINI, M., ANELLI, P.L., BOTTA, M., GIANOLIO, E., ACCORSI, G., ARMAROLI, N., BARIGELLETTI, F. Highly luminescent Eu^{3+} and Tb^{3+} macrocyclic complexes bearing an appended phenanthroline chromophore. In: *Inorganic Chemistry*. 2002, vol. 41, pp. 2777-2784. DOI: 10.1021/ic025543j.
125. CAMPELLO, M.P.C., PALMA, E., CORREIA, I., PAULO, P.M., MATOS, A., RINO, J., COIMBRA, J., PESSOA, J.C., GAMBINO, D., PAULO, A., MARQUES, F. Lanthanide complexes with phenanthroline-based ligands: insights into cell death mechanisms obtained by microscopy techniques. In: *Dalton Transactions*. 2019, vol. 48, pp. 4611-4624. DOI: 10.1039/C9DT00640K.
126. YANG, Y., ZHOU, Z., WEI, Z.Z., QIN, Q.P., YANG, L., LIANG, H. High anticancer activity and apoptosis-and autophagy-inducing properties of novel lanthanide(III) complexes bearing 8-hydroxyquinoline-N-oxide and 1,10-phenanthroline. In: *Dalton Transactions*. 2021, vol. 50(17), pp. 5828-5834. DOI: 10.1039/D1DT00450F.
127. DRACHE, M., ROUSSEL, P., WIGNACOURT, J.P. Structures and oxide mobility in Bi-Ln-O materials: heritage of Bi_2O_3. In: *Chemical reviews*. 2007, vol. 107(1), pp. 80-96. DOI: 10.1021/cr050977s.
128. KRUIDHOF, H., SESHAN, K., LIPPENS JR, B.C., GELLINGS, P.J., BURGGRAAF, A.J. Bismuth oxide based ceramics with improved electrical and mechanical properties: part I. Preparation and characterisation. In: *Materials research bulletin*. 1987, vol. 22(12), pp.1635-1643. DOI: 10.1016/0025-5408(87)90006-7.

129. BELLAKKI, M.B., PRAKASH, A.S., SHIVAKUMARA, C., HEGDE, M.S., SHUKLA, A.K. Solution-combustion synthesis of $Bi_{1-x}Ln_xO_{1.5}$ (Ln= Y and La-Yb) oxide ion conductors. In: *Bulletin of Materials Science*. 2006, vol. 29(4), pp. 339-345. DOI: 10.1007/BF02704133.
130. GÖNEN, Y.E., ERMIŞ, I., ARI, M. Electrical properties of triple-doped bismuth oxide electrolyte for solid oxide fuel cells. In: *Phase Transitions*. 2016, vol. 89(11), pp. 1129-1136. DOI: 10.1080/01411594.2016.1150471.
131. VERKERK, M.J., BURGGRAAF, A.J. High oxygen ion conduction in sintered oxides of the Bi_2O_3-Dy_2O_3 system. In: *Journal of the Electrochemical Society*. 1981, vol. 128(1), p. 75. DOI: 10.1149/1.2127391.
132. DAPČEVIĆ, A., POLETI, D., ROGAN, J., RADOJKOVIĆ, A., RADOVIĆ, M., BRANKOVIĆ, G. A new electrolyte based on Tm^{3+}-doped δ-Bi_2O_3-type phase with enhanced conductivity. In: *Solid State Ionics*. 2015, vol. 280, pp. 18-23. DOI: 10.1016/j.ssi.2015.08.004.
133. JAISWAL, N., GUPTA, B., KUMAR, D., PARKASH, O. Effect of addition of erbium stabilized bismuth oxide on the conductivity of lanthanum doped ceria solid electrolyte for IT-SOFCs. In: *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, vol. 633, pp. 174-182. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.243.
134. VASUNDHARA, K., ACHARY, S.N., PATWE, S.J., SAHU, A.K., MANOJ, N., TYAGI, A.K. Structural and oxide ion conductivity studies on $Yb_{1-x}Bi_xO_{1.5}$ ($0.00 \leqslant x \leqslant 0.50$) composites. In: *Journal of alloys and compounds*. 2014, vol. 596, pp. 151-157. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.01.201.
135. ERMIŞ, İ., ARI, M., ACER, S.D., DAĞDEMIR, Y. Phase stability and electric conductivity of Eu_2O_3–Tb_4O_7 co-doped Bi_2O_3 electrolyte. In: *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015, vol. 40(30), pp. 9485-9490. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.098.
136. DURMUŞ, S., ÇORUMLU, V., ÇIFCI, T., ERMIS, I., ARI, M. Electrical, structural and thermal properties of nanoceramic $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Ho_2O_3)_x(Tm_2O_3)_y$ ternary system. In: *Ceramics International*, 2013, vol. 39(5), pp. 5241-5246. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.12.024.
137. CENTENO, M.A., CAPITAN, M.J., BOSCH, P., MALET, P., BENITEZ, J.J., CARRIZOSA, I., ODRIOZOLA, J.A. Oxidative coupling of methane over tetragonal Bi_2O_3-Ln_2O phases. In: *Journal of Materials Chemistry*. 1995, vol. 5(1), pp. 175-181. DOI: 10.1039/ JM9950500175.
138. REVERBERI, A.P., VARBANOV, P.S., VOCCIANTE, M., FABIANO, B. Bismuth oxide-related photocatalysts in green nanotechnology: a critical analysis. In: *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2018, vol. 12(4), pp. 878-892. DOI: 10.1007/s11705-018-1744-5.

139. ASHWINI, S., PRASHANTHA, S.C., NAIK, R., NAIK, Y.V., NAGABHUSHANA, H., NARASIMHAMURTHY, K.N. Photoluminescence and photocatalytic properties of novel Bi_2O_3: Sm^{3+} nanophosphor. In: *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2019, vol. 4(4), pp. 531-537. DOI: 10.1016/j.jsamd.2019.09.001.
140. BAKIRO, M., AHMED, S.H., ALZAMLY, A. Investigation of the band gap energy shift and photocatalytic properties of Bi^{3+}-doped ceria. In: *Inorganic Chemistry Communications*. 2020, vol. 116, p. 107906. DOI: 10.1016/j.inoche.2020.107906.
141. GONZALVO, B., ROMERO, J., FERNANDEZ, F., TORRALVO, M. $(Bi,R)_2O_3$ (R: Nd, Sm and Dy) oxides as potential pigments. In: *Journal of alloys and compounds*. 2001, vol. 323, pp. 372-375. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01056-8.
142. ŠULCOVÁ, P., PROKLEŠKOVÁ, E. The effect of lanthanides on color properties of the $(Bi_2O_3)_{0.7}(Ln_2O_3)_{0.3}$ compounds. In: *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*. 2008, vol. 44(1), pp. 27-33. DOI: 10.2298/JMMB0801027S.
143. RAO, P.P., REDDY, M.L.P. Synthesis and characterisation of $(BiRE)_2O_3$ (RE: Y, Ce) pigments. In: *Dyes and pigments*. 2004, vol. 63(2), pp. 169-174. DOI: 10.1016/j.dyepig.2004.02.005.
144. ŠULCOVÁ, P., TROJAN, M. Thermal synthesis and properties of the $(Bi_2O_3)_{1-x}(Ho_2O_3)_x$ pigments. In: *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2006, vol. 83(3), pp. 557-559. DOI: 10.1007/s10973-005-7392-2.
145. ŠULCOVÁ, P., TROJAN, M. Thermal synthesis of the $(Bi_2O_3)_{1-x}(Er_2O_3)_x$ pigments. In: *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2007, vol. 88(1), pp. 111-113. DOI: 10.1007/s10973-006-8101-5.
146. ŠULCOVÁ, P., PROKLEŠKOVÁ, E., BYSTRZYCKI, P., TROJAN, M. Thermal analysis of the $(Bi_2O_3)_{1-x}(Lu_2O_3)_x$ compounds. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2010, vol. 100(1), pp. 65-69. DOI: 10.1007/s10973-009-0128-y.
147. ŠULCOVÁ, P. Thermal stability and colour properties of new pigments based on $BiREO_3$. In: *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2012, vol. 109(2), pp. 639-642. DOI: 10.1007/s10973-012-2410-7.
148. HUANG, B., XIAO, Y., HUANG, C., CHEN, J., SUN, X. Environment-friendly pigments based on praseodymium and terbium doped $La_2Ce_2O_7$ with high near-infrared reflectance: synthesis and characterization. In: *Dyes and Pigments*. 2017, vol. 147, pp. 225-233. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.08.004.

149. RAJ, A.K., RAO, P.P., SREENA, T.S., THARA, T.A. Pigmentary colors from yellow to red in $Bi_2Ce_2O_7$ by rare earth ion substitutions as possible high NIR reflecting pigments. In: *Dyes and Pigments*. 2019, vol. 160, pp. 177-187. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.08.010.
150. ARUMUGAM, M., NATARAJAN, T.S., SAELEE, T., PRASERTHDAM, S., ASHOKKUMAR, M., PRASERTHDAM, P. Recent developments on bismuth oxyhalides (BiOX; X= Cl, Br, I) based ternary nanocomposite photocatalysts for environmental applications. In: *Chemosphere*. 2021, vol. 282, p. 131054. DOI: 10.1016/ j.chemosphere.2021.131054.
151. CASTILLO-CABRERA, G.X., ESPINOZA-MONTERO, P.J., ALULEMA-PULLUPAXI, P., MORA, J.R., VILLACÍS-GARCÍA, M.H. Bismuth oxyhalide-based materials (BiOX: X= Cl, Br, I) and their application in photoelectrocatalytic degradation of organic pollutants in water: a review. In: *Frontiers in Chemistry*. 2022, vol. 10, p. 900622. DOI: 10.3389/fchem.2022.900622.
152. MIAN, F., BOTTARO, G., RANCAN, M., PEZZATO, L., GOMBAC, V., FORNASIERO, P,. ARMELAO, L. $Bi_{12}O_{17}Cl_2/(BiO)_2CO_3$ nanocomposite materials for pollutant adsorption and degradation: modulation of the functional properties by composition tailoring. In: *ACS omega*. 2017, vol. 2(10), pp. 6298-6308. DOI: 10.1021/acsomega.7b01125.
153. LIU, X., XIAO, J., MA, S., SHI, C., PAN, L., ZOU, J.J. Review on Bismuth-Based Photocatalyst for CO_2 Conversion. In: *Chem Nano Mat*. 2021, vol. 7(7), pp. 684-698. DOI: 10.1002/cnma.202100105.
154. VINOTH, S., ONG, W.J., PANDIKUMAR, A. Defect engineering of BiOX (X= Cl, Br, I) based photocatalysts for energy and environmental applications: Current progress and future perspectives. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2022, vol. 464, p. 214541. DOI: 10.1016/ j.ccr.2022.214541.
155. RAZA, A., QIN, Z., AHMAD, S.O., IKRAM, M., LI, G. Recent advances in structural tailoring of BiOX-based 2D composites for solar energy harvesting. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021, vol. 9(6), p. 106569. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106569.
156. SHARMA, J., DHIMAN, P., ALSHGARI, R.A., ALOTHMAN, Z.A., KUMAR, A., SHARMA, G., RANA, G. Advances in photocatalytic environmental and clean energy applications of bismuth-rich oxyhalides ($Bi_xO_yX_z$) based heterojunctions: a review. In: *Materials Today Sustainability*. 2023, vol. 21, p.100327. DOI: 10.1016/j.mtsust.2023.100327.
157. SCHMIDT, M., OPPERMANN, H., HENNIG, C., HENN, R.W., GMELIN, E., SÖGER, N., BINNEWIES, M. Untersuchungen zu bismutseltenerdoxidhalogeniden der zusammensetzung

Bi_2SEO_4X (X= Cl, Br, I). In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2000, vol. 626(1), pp. 125-135. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3749(200001)626:1<125::AID-ZAAC125>3.0.CO;2-S.

158. ZHOU, W., JONES, R.H., THOMAS, J.M., BIEBER, D. Ordering of lanthanum(3+) ions in the bismuth(3+) sublattice of layered oxychloride catalysts. In: *Chemistry of Materials*. 1990, vol. 2(3), pp. 215-216. DOI: 10.1021/cm00009a001.
159. WILLIAMS, J., JONES, R.H., THOMAS, J.M., KENT, J. A comparison of the catalytic performance of the layered oxychlorides of bismuth, lanthanum and samarium in the conversion of methane to ethylene. In: *Catalysis letters*. 1989, vol. 3, pp. 247-255. DOI: 10.1007/BF00766400.
160. KATO, D., HONGO, K., MAEZONO, R., HIGASHI, M., KUNIOKU, H., YABUUCHI, M., SUZUKI, H., OKAJIMA, H., ZHONG, C., NAKANO, K., ABE, R. Valence band engineering of layered bismuth oxyhalides toward stable visible-light water splitting: madelung site potential analysis. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2017, vol. 139(51), pp. 18725-18731. DOI: 10.1021/jacs.7b11497.
161. WANG, X., RAN, J., TAO, M., HE, Y., ZHANG, Y., LI, X., HUANG, H. Two novel Bi-based oxychloride photocatalysts: synthesis, optical property and visible-light-responsive photocatalytic activity. In: *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016, vol. 41, pp. 317-322. DOI: 10.1016/j.mssp.2015.09.021.
162. HAN, N., XU, S., ZHANG, Q. Flux synthesis of Bi_2MO_4Cl (M= Gd and Nd) nanosheets for high-efficiency photocatalytic oxygen evolution under visible light. In: *Journal of Materials Science*. 2022, vol. 57, pp. 2870-2882. DOI: 10.1007/s10853-021-06727-y.
163. ZHAO, C., SUN, L., XU, Y., DONG, B., LUO, Y., LI, J., CHEN, J., ZHANG, Z. Bismuth gadolinium oxychloride with a remarkable visible-light-responsive O_2 evolution activity promoted by iodine doping. In: *Chemistry-A European Journal*. 2022, vol. 28(68), p. e202202004. DOI: 10.1002/chem.202202004.
164. ZHU, Y., YI, T., GAO, S., YAN, T., CAO, L. Preparation of nanosized Gd_2CuO_4 cuprate using amorphous heteronuclear complex as a precursor at low temperature. In: *Journal of Materials Science*. 1999, vol. 34(20), pp. 4969-4973. DOI: 10.1023/A:1004763722759.
165. ZHU, Y., TAN, R., YI, T., GAO, S., YAN, C., CAO, L. Preparation of nanosized La_2CuO_4 perovskite oxide using an amorphous heteronuclear complex as a precursor at low-temperature. In: *Journal of alloys and compounds*. 2000, vol. 311(1), pp. 16-21. DOI: 10.1016/ S0925-8388(00)00851-3.

166. ZHU, Y., TAN, R., YI, T., JI, S., YE, X., CAO, L. Preparation of nanosized $LaCoO_3$ perovskite oxide using amorphous heteronuclear complex as a precursor at low temperature. In: *Journal of Materials Science*. 2000, vol. 35(21), pp. 5415-5420. DOI: 10.1023/a:1004863332704.
167. ZHANG, Y., ZHU, Y., TAN, R., YAO, W., CAO, L. Influence of PEG additive and precursor concentration on the preparation of $LaCoO_3$ film with perovskite structure. In: *Thin Solid Films*. 2001, vol. 388(1-2), pp. 160-164. DOI: 10.1016/s0040-6090(01)00851-3.
168. VAN DOORN, R.H.E., KRUIDHOF, H., NIJMEIJER, A., WINNUBST, L., BURGGRAAF, A.J. Preparation of $La_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3-\delta}$ perovskite by thermal decomposition of metal-EDTA complexes. In: *Journal of Materials Chemistry*. 1998, vol. 8(9), pp. 2109-2112. DOI: 10.1039/A800500A.
169. WANG, H., ZHU, Y., LIU, P., YAO, W. Preparation of nanosized perovskite $LaNiO_3$ powder via amorphous heteronuclear complex precursor. In: *Journal of materials science*. 2003, vol. 38(9), pp. 1939-1943. DOI: 10.1023/A:1023504514207.
170. BALASUBRAMANIAN, A., KARTHIKEYAN, N., GIRIDHAR, V.V. Synthesis and characterization of $LaNiO_3$-based platinum catalyst for methanol oxidation. In: *Journal of Power Sources*. 2008, vol. 185(2), pp. 670-675. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.08.096.
171. HUANG, D.-P., XU, Q., ZHANG, F., CHEN, W., LIU, H., ZHOU, J. Synthesis and electrical conductivity of $La_2NiO_{4+\delta}$ derived from a polyaminocarboxylate complex precursor. In: *Materials Letters*. 2006, vol. 60(15), pp. 1892-1895. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.12.044.
172. YANG, E.H., MOON, D.J. Synthesis of $LaNiO_3$ perovskite using an EDTA-cellulose method and comparison with the conventional Pechini method: application to steam CO_2 reforming of methane. In: *RSC advances*. 2016, vol. 6(114), pp. 112885-112898. DOI: 10.1039/C6RA22945J.
173. YAO, W., YANG, H., CHANG, Y., ZHU, Y. Preparation and conducting performance of $LaNiO_3$/Ag film and its interface reaction. In: *Applied surface science*. 2006, vol. 252(20), pp. 7461-7468. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.08.099.
174. JIN, T., ZHAO, S., XU, G., HAN, Y., SHI, N., MA, Z. Studies on rare-earth complexes of aminopolycarboxylic acids. Synthesis and crystal-structure of $\{[MnLn(dtpa)(H_2O)_5]_2 \cdot H_2O\}_n$ complexes. In: *Acta Chimica Sinica*. 1991, vol. 49(6), pp. 569-575.
175. KOROTEEV, P.S., DOBROKHOTOVA, Z.V., NOVOTORTSEV, V.M. Heterometallic carboxylate complexes as precursors for mixed oxides: III. 3d–4f carboxylates. In: *Russian Journal of General Chemistry*. 2018, vol. 88(6), pp. 1306-1317. DOI: 10.1134/S1070363218060415.

176. DEB, N. Thermal investigations of $M[La(C_2O_4)_3]\cdot xH_2O$ (M=Cr(III) and Co(III)). In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2002, vol. 67(3), pp. 699-712. DOI: 10.1023/A:1014321309138.
177. BYKOV, M.A., EMELINA, A.L., ORLOVA, E.V., KISKIN, M.A., ALEKSANDROV, G.G., DOBROKHOTOVA, Z.V., NOVOTORTSEV, V.M., EREMENKO, I.L., BOGOMYAKOV, A.S. Synthesis, structure, physicochemical properties, and solid-phase thermolysis of $Co_2Sm(Piv)_7(2,4\text{-}Lut)_2$. In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2009, vol. 54(4), pp. 548-557. DOI: 10.1134/S003602360904010X.
178. ORLOVA, E.V., GOLDBERG, A.E., KISKIN, M.A., KOROTEEV, P.S., ALEKSANDROV, G.G., DOBROKHOTOVA, ZH.V., NOVOTORTSEV, V.M., EREMENKO, I.L., EMELINA, A.L., BYKOV, M.A. Binuclear heterometallic {M—Ln} pivalate complexes (M = Co, Ni, Cu; Ln = Sm, Gd): synthesis, structure, and thermolysis. In: *Russian Chemical Bulletin*. 2011, vol. 60(11), pp. 2236-2250. DOI: 10.1007/s11172-011-0343-0.
179. KHARCHENKO, A.V., MAKAREVICH, A.M., GRIGOREV, A.N., SOROKINA, N.M., LYSENKO, K.A., KUZMINA, N.P. Deposition of thin films of neodymium and samarium nickelates from heterometallic coordination compounds by centrifugation. In: *Doklady Chemistry.* 2009, vol. 426(2), pp. 124-127. DOI: 10.1134/S0012500809060032.
180. MAHATA, P., SANKAR, G., MADRAS G., NATARAJAN, S. A novel sheet 4f-3d mixed-metal pyridine dicarboxylate: synthesis, structure, photophysical properties and its transformation to a perovskite oxide. In: *Chemical Communications*. 2005, vol. 46, pp. 5787-5789. DOI: 10.1039/B509588C.
181. CARP, O., PATRON, L., IANCULESCU, A., CRISAN, D., DRAGAN, N., OLAR, R. Influence of precursor on the thermally induced synthesis dysprosium manganite with perovskite structure. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2003, vol. 72(1), pp. 253-261. DOI: 10.1023/A:1023992308398.
182. CARP, O., PATRON, L., IANCULESCU, A., PASUK, J., OLAR, R. New synthesis routes for obtaining dysprosium manganese perovskites. In: *Journal of Alloys and Compounds.* 2003, vol. 351(1-2), pp. 314-318. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)01079-4.
183. PATRON, L., BUDRUGEAC, P., BALU, A., CARP, O., DIAMANDESCU, L., FEDER, M. Thermal analysis of some polynuclear coordination compounds: ligand tartarate, precursors of $LnFeO_3$ perovskites. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007, vol. 88(1), pp. 273-277. DOI: 10.1007/s10973-006-8080-6.

184. KOROTEEV, P.S., DOBROKHOTOVA, ZH.V., EFIMOV, N.N., ILYUKHIN, A.B., NOVOTORTSEV, V.M. New binuclear ferrocenecarboxylates of rare earth metals as precursors for ferrites: syntheses, structures, and solidphase thermolysis. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2014, vol. 40(7), pp. 495-504. DOI: 10.1134/ S1070328414070045.
185. KOROTEEV, P.S., DOBROKHOTOVA, ZH.V., ILYUKHIN, A.B., EFIMOV, N.N., KIRDYANKIN, D.I., TYURIN, A.V., VELIKODNY, YU.A., KOVBA, M.L., NOVOTORTSEV, V.M. Lanthanide cymantrenecarboxylate complexes with an Ln:Mn ratio of 1:2 as precursors for $LnMn_2O_5$ phases. Synthesis, structure, physicochemical properties, and thermal decomposition. In: *Polyhedron*. 2013, vol. 65, pp. 110-121. DOI: 10.1016/j.poly.2013.08.024.
186. KOROTEEV, P.S., DOBROKHOTOVA, ZH.V., ILYUKHIN, A.B., EFIMOV, N.N., KIRDYANKIN, D.I., TYURIN, A.V., NOVOTORTSEV, V.M. Polymeric lanthanide acetates with peripheral cymantrenecarboxylate groups - synthesis, magnetism and thermolysis. In: *Polyhedron*. 2015, vol. 85, pp. 941-952. DOI: 10.1016/j.poly.2014.09.040.
187. GAVRIKOV, A.V., KOROTEEV, P.S., DOBROKHOTOVA, ZH.V., ILYUKHIN, A.B., EFIMOV, N.N., KIRDYANKIN, D.I., BYKOV, M.A., RYUMIN, M.A., NOVOTORTSEV, V.M. Novel heterometallic polymeric lanthanide acetylacetonates with bridging cymantrenecarboxylate groups - synthesis, magnetism and thermolysis. In: *Polyhedron*. 2015, vol. 102, pp. 48-59. DOI: 10.1016/j.poly.2015.07.063.
188. ALSOWAYIGH, M.M., TIMCO, G.A., BORILOVIC, I., ALANAZI, A., VITORICA-YREZABAL, I.J., WHITEHEAD, G.F., MCNAUGHTER, P.D., TUNA, F., O'BRIEN, P., WINPENNY, R.E., LEWIS, D.J. Heterometallic 3d–4f complexes as air-stable molecular precursors in low temperature syntheses of stoichiometric rare-earth orthoferrite powders. In: *Inorganic Chemistry*. 2020, vol. 59(21), pp. 15796-15806. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02249.
189. SHUKLA, R. TYAGI, A.K. Phase stability of rare-earth based mixed oxides in nano-regime: role of synthesis. In: *Materials Science Forum.* 2010, vol. 653, pp. 131-152. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.653.131.
190. MALGHE, Y.S., DHARWADKAR, S.R. $LaCrO_3$ powder from lanthanum trisoxalatochromate(III) (LTCR) precursor: microwave aided synthesis and thermal characterization. In: *Journal of Thermal analysis and Calorimetry*. 2008, vol. 91, pp. 915-918. DOI: 10.1007/s10973-007-8619-1.

191. THAKUR, J., SHUKLA, R., RAJE, N., GHONGE, D., BAGLA, H., TYAGI, A.K. Synthesis, structural characterization and thermal stability of nanocrystalline rare-earth chromates ($RECrO_4$) and rare-earth chromites ($RECrO_3$). In: *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 2011, vol. 3(5), pp. 648-654. DOI: 10.1166/nnl.2011.1233.
192. KHETRE, S.M., CHOPADE, A.U., KHILARE, C.J., JADHAV, H.V., JAGADALE, P.N., BAMANE, S.R. Electrical and dielectric properties of nanocrystalline $LaCrO_3$. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2013, vol. 24, pp. 4361-4366. DOI: 10.1007/s10854-013-1411-z.
193. SHUKLA, R., BEDEKAR, V., YUSUF, S.M., SRINIVASU, P., VINU, A., TYAGI, A.K. Nanocrystalline $HoCrO_4$: facile synthesis and magnetic properties. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2009, vol. 9(1), pp. 501-505. DOI: 10.1166/jnn.2009.J009.
194. RIDA, K., BENABBAS, A., BOUREMMAD, F., PENA, M.A., SASTRE, E., MARTÍNEZ-ARIAS, A. Effect of calcination temperature on the structural characteristics and catalytic activity for propene combustion of sol-gel derived lanthanum chromite perovskite. In: *Applied Catalysis A: General*. 2007, vol. 327(2), pp. 173-179. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.05.015.
195. RIDA, K., PEÑA, M.A., SASTRE, E., MARTINEZ-ARIAS, A. Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of $LaNiO_3$ perovskite prepared by Pechini method. In: *Journal of Rare Earths*. 2012, vol. 30(3), pp. 210-216. DOI: 10.1016/S1002-0721(12)60025-8.
196. STAVILA, V., GULEA, A., **POPA, N**., SHOVA, S., MERBACH, A., SIMONOV, Y.A., Lipkowski, J. A novel 3D Nd(III)-Bi(III) coordination polymer generated from EDTA ligand. In: *Inorganic Chemistry Communications*. 2004, vol. 7(5), pp. 634-637. DOI: 10.1016/ j.inoche.2004.03.003.
197. BACHMAN, R.E., WHITMIRE, K.H., THURSTON, J.H., GULEA, A., STAVILA O., STAVILA V. Bismuth ladder polymers: structural and thermal studies of $[Bi(OCH_2CH_2)_3N]_n$ and $[(Bi_xTb_{1-x}(O_2C_2H_2)_3N\cdot 2H_2O]_n$. In: *Inorganica Chimica Acta.* 2003, vol. 346, pp. 249-255. DOI: 10.1016/S0020-1693(02)01381-6.
198. ZHONG, G.Q., SHEN, J., JIANG, Q.Y., JIA, Y.Q., CHEN, M.J., ZHANG, Z.P. Synthesis, characterization and thermal decomposition of Sb^{III}-M-Sb^{III} type trinuclear complexes of ethylenediamine-N, N, N′, N′-tetraacetate (M: Co (II), La (III), Nd (III), Dy (III)). In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008, vol. 92(2), pp. 607-616. DOI: 10.1007/s10973-007-8579-5.
199. SHEN, J., JIN, B., JIANG, Q.Y., ZHONG, G.Q., HU, Y.M., HUO, J.C. Synthesis, structures, luminescent and magnetic properties of heterometallic 5p-4f compounds with

ethylenediaminetetraacetate. In: *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 2013, vol. 639(1), pp. 89-95. DOI: 10.1002/zaac.201200401.

200. SHEN, J., JIN, B., JIANG, Q., ZHONG, G., HU, Y., HUO, J. Synthesis, characterization, and magnetic properties of heterometallic trinuclear complex with Sb(III) and Ho(III). In: *Inorganica Chimica Acta*. 2012, vol. 385, pp. 158-163. DOI: 10.1016/j.ica.2012.01.045.
201. LIU, T., YANG, R.G., ZHONG, G.Q. Synthesis, structural characterization, and antibacterial activity of novel erbium(III) complex containing antimony. In: *Bioinorganic Chemistry and Applications*. 2018, article ID 4313197, pp. 1-9. DOI: 10.1155/2018/4313197.
202. SUMMERS, S.P., ABBOUD, K.A., FARRAH, S.R., PALENIK, G.J. Syntheses and structures of bismuth(III) complexes with nitrilotriacetic acid, ethylenediamintetraacetic acid, and diethylenetriaminpentaacetic acid. In: *Inorganic Chemistry*. 1994, vol. 33(1), pp. 88-92. DOI: 10.1021/ic00079a017.
203. WULLENS, H., DEVILLERS, M., TINANT, B., DECLERCQ, J.-P. Synthesis, characterization and crystal structures of bismuth(III) complexes with triethylenetetraaminehexaacetic acid and *trans*-cyclohexane-l,2-diaminetetraacetic acid. In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1996, vol. 10, pp. 2023-2029. DOI: 10.1039/dt9960002023.
204. BRECHBIEL, M.W., GANSOW, O.A., PIPPIN, C.G., ROGERS, R.D., PLANALP, R.P. Preparation of the novel chelating agent N-(2-aminoethyl)-trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N',N''-pentaacetic acid (H_5CyDTPA), a preorganised analogue of diethylenetriaminepentaacetic acid (H_5DTPA), and the structures of Bi^{III}(CyDTPA) and Bi^{III}(H_2DTPA) complexes. In: *Inorganic Chemistry*. 1996, vol. 35(21), pp. 6343-6348. DOI: 10.1021/ic951326p.
205. BROUGH, A.R., GREY, C.P., DOBSON, C.M. Paramagnetic ions as structural probes in solid-state NMR: distance measurements in crystalline lanthanide acetates. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1993, vol. 115(16), pp. 7318-7327. DOI: 10.1021/ja00069a034.
206. OCZKO, G., STARYNOWICZ, P. Comparison of optical properties and crystal structures of the praseodymium and europium chloroderivatives of acetates. In: *Journal of molecular structure*. 2005, vol. 740(1-3), pp. 237-248. DOI: 10.1016/j.molstruc.2004.12.018.
207. LEGENDZIEWICZ, J., OCZKO, G., MEYER, G. Spectroscopy studies of lanthanide trichloroacetate single crystals. In: *Polyhedron*. 1991, vol. 10(16), pp. 1921-1928. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)86056-8.

208. GIRI, V., INDRASENAN, P. Lanthanide perchlorate complexes of 1-phenyl-3-methyl-4-phenacyl-pyrazol-5-one. In: *Polyhedron*. 1983, vol. 2(7), pp. 573-575. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)81512-0.
209. OTWINOWSKI, Z., MINOR, W.I. In: CARTER C.W., SWEET R.M. (Eds.). Methods in Enzymology, vol. 276, Academic Press, London, 1996, p. 307. ISBN-10: 0121821773; ISBN-13: 978-0121821777.
210. SHELDRICK, G.M. Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures. In: *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. 1990, vol. 46(6), pp. 467-473. DOI: 10.1107/S0108767390000277.
211. SHELDRICK, G.M. SHELXS-97 and SHELXL 97, University of Gottingen, Gottingen, Germany, 1997. CRID 1584231875288418560.
212. CrysAlis RED; Oxford Diffraction Ltd.: Yaronton, U.K., Version 1.171.36.32, 2003.
213. DOLOMANOV, O.V., BOURHIS, L.J., GILDEA, R.J., HOWARD, J.A.K., PUSCHMANN, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. In: *Journal of applied crystallography*. 2009, vol. 42(2), pp. 339-341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
214. BULIMESTRU, I., MENTRÉ, O., TANCRET, N., ROLLE, A., DJELAL, N., BURYLO, L., CORNEI, N., **POPA, N.**, GULEA, A. Heterobimetallic Ba-Co aminopolycarboxylate complexes as precursors for $BaCoO_{3-\delta}$ oxides; towards a one-stage-deposition of cobaltite films. In: *Journal of Materials Chemistry*. 2010, vol. 20(47), pp. 10724-10734. DOI: 10.1039/C0JM01012J.
215. **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.
216. **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.
217. **POPA, N**. Sinteza şi cercetarea combinaţiilor coordinative ale unor elemente 4f cu Bi(III). In: *Analele Ştiinţifice ale USM*, seria „Ştiinţe chimico-biologice". 2004, pp. 438-441. ISSN 1811-2617.
218. **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"*. Chișinău, Moldova, 26 mai, 2021, pp. 211-217. ISBN 978-9975-89-216-2.

219. 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.

220. 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.

221. **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.

222. 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.

223. 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.

224. **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"*. Chisinau, Moldova, October 8-9, 2015, p. 124. ISBN 978-9975-71-692-5.

225. 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.

226. **POPA, N.**, ROUSSEL, P., WIGNACOURT, J.-P., BULIMESTRU, I., GULEA, A. New heteropolynuclear Bi-Sm and Bi-Ho complexes with ethylenediaminetetraacetic acid. In: *The XV-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry".* Chisinau, Moldova, September 27-October 1, 2006, p. 167. ISBN 978-9975-62-066-6.

227. STAVILA, O., **POPA, N.**, CONFLANT, P., CECAL, Al., MERBACH, A., GULEA, A. Heterometallic lanthanide (III) – bismuth (III) aminopolycarboxilates. In: *The XIV-th Conference „Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry”*. Chisinau, R. Moldova, September 9-12, 2002, p. 177.
228. **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. Chișinău, Republica Moldova, 28-29 septembrie, 2016, pp. 209-211. ISBN 978-9975-71-814-1.
229. **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.
230. **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.
231. DEACON, G.B., PHILLIPS, R.J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. In: *Coordination Chemistry Reviews.* 1980, vol. 33, pp. 227-250. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)80455-5.
232. ADONIN, S.A., SOKOLOV, M.N., FEDIN, V.P. Polynuclear halide complexes of Bi(III): from structural diversity to the new properties. In: *Coordination Chemistry Reviews.* 2016, vol. 312, pp. 1-21. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.10.010.
233. MONTEIRO, J.H. Recent advances in luminescence imaging of biological systems using lanthanide(III) luminescent complexes. In: *Molecules*. 2020, vol. 25(9), p. 2089. DOI: 10.3390/molecules25092089.
234. XU, J., GULZAR, A., YANG, P., BI, H., YANG, D., GAI, S., HE, F., LIN, J., XING, B., JIN, D. Recent advances in near-infrared emitting lanthanide-doped nanoconstructs: mechanism, design and application for bioimaging. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2019, vol. 381, pp. 104-134. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.11.014.
235. MARTURANO, V., KOZLOWSKA, J., BAJEK, A., GIAMBERINI, M., AMBROGI, V., CERRUTI, P., GARCIA-VALLS, R., MONTORNES, J.-M., TYLKOWSKI, B. Photo-

triggered capsules based on lanthanide-doped upconverting nanoparticles for medical applications. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2019, vol. 398, p. 213013. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.213013.

236. PAN, M., LIAO, W.M., YIN, S.Y., SUN, S.S., SU, C.Y. Single-phase white-light-emitting and photoluminescent color-tuning coordination assemblies. In: *Chemical reviews*. 2018, vol. 118(18), pp. 8889-8935. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00222.
237. JU, G., HU, Y., CHEN, L., WANG, X., MU, Z., WU, H., KANG, F. Luminescence properties of Y_2O_3: Bi^{3+}, Ln^{3+} (Ln= Sm, Eu, Dy, Er, Ho) and the sensitization of Ln^{3+} by Bi^{3+}. In: *Journal of luminescence*. 2012, vol. 132(8), pp. 1853-1859. DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.03.020.
238. XUE, J., WANG, X., JEONG, J.H., YAN, X. Spectral and energy transfer in Bi^{3+}-Re^{n+} (n= 2, 3, 4) co-doped phosphors: extended optical applications. In: *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018, vol. 20(17), pp. 11516-11541. DOI: 10.1039/C8CP00433A.
239. 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"*. Chisinau, Moldova, September 13-17, 2010, p. 158. ISBN 978-9975-66-190-4.
240. **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. *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.
241. GULEA, A., STAVILA, V., **POPA, N.**, BULIMESTRU, I., KULYUK, L., SIMINEL, A., KULIKOVA, O., WHITMIRE, K.H. Luminescence properties of bismuth-lanthanide coordination compounds. *4th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*. Chişinău, Moldova, September 23-26, 2008, CPPP 72 P.
242. XU, H., SUN, Q., AN, Z., WEI, Y., LIU, X. Electroluminescence from europium(III) complexes. In: *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, vol. 293, pp. 228-249. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.018.
243. FARAJI, M., YOUSEFI, M., YOUSEFZADEH, S., ZIRAK, M., NASERI, N., JEON, T., MOSHFEGH, A. Z. Two-dimensional materials in semiconductor photoelectrocatalytic

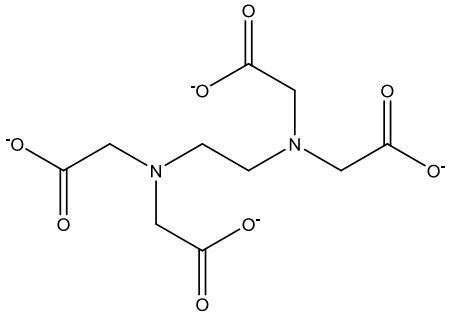
systems for water splitting. In: *Energy & Environmental Science*. 2019, vol. 12, pp. 59-95. DOI: 10.1039/c8ee00886h.

244. ROSEN, M.A., KOOHI-FAYEGH, S. The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems. In: *Energy, Ecology and Environment*. 2016, vol. 1(1), pp. 10-29. DOI: 10.1007/s40974-016-0005-z.
245. CHISHOLM, G., ZHAO, T., CRONIN, L. Hydrogen from water electrolysis. Storing Energy (Second Edition) with Special Reference to Renewable Energy Sources. In: *Elsevier*. 2022, pp. 559-591. DOI: 10.1016/B978-0-12-824510-1.00015-5.
246. ROSEN, M.A. Advances in hydrogen production by thermochemical water decomposition: a review. In: *Energy*. 2010, vol. 35(2), pp. 1068-1076. DOI: 10.1016/j.energy.2009.06.018.
247. ISMAIL, A.A., BAHNEMANN, D.W. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: a review. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2014, vol. 128, pp. 85-101. DOI: 10.1016/j.solmat.2014.04.037.
248. LE CAËR, S. Water radiolysis: influence of oxide surfaces on H_2 production under ionizing radiation. In: *Water*. 2011, vol. 3(1), pp. 235-253. DOI: 10.3390/w3010235.
249. PARASCHIVESCU, A. Descompunerea radiolitică a apei cu obținerea hidrogenului în prezența unor catlizatori. Teza de doctorat, Iași, 2001. 210 p.
250. GULEA, A., CECAL, Al., PARASCHIVESCU, A., STĂVILĂ, V., ŢAPCOV, V., **POPA, N.** *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.

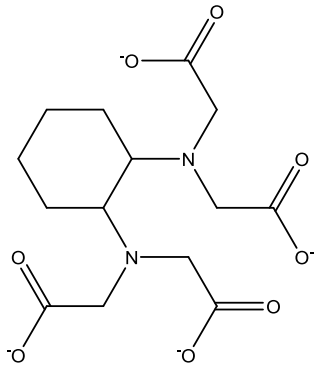
ANEXE

Anexa 1. Ionii aminopolicarboxilat (APC) utilizați în lucrare

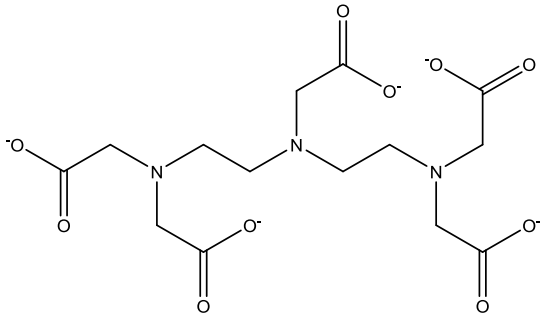
Etilendiamintetraacetat ($edta^{4-}$):



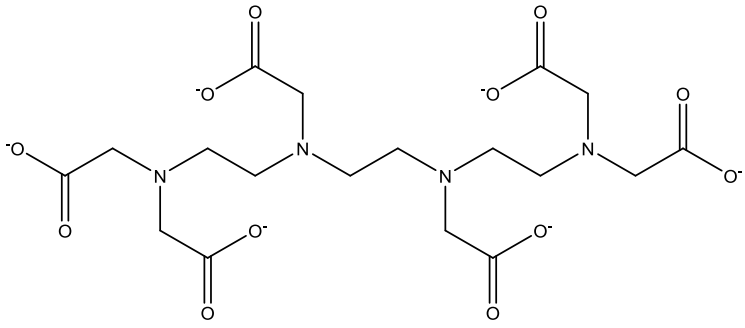
1,2-ciclohexandiamintetraacetat ($cdta^{4-}$):



Dietilentriaminpentaacetat ($dtpa^{5-}$):



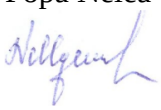
Trietilentetraminhexaacetat ($ttha^{6-}$):



DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnata, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Numele, prenumele: Popa Nelea

Semnătura 

Data 16 noiembrie 2023

CURRICULUM VITAE

Nume, prenume	Popa Nelea	
Data și locul nașterii	15.05.1980, or. Chișinău, R. Moldova	
Cetățenie	R. Moldova	
Studii		
2004 - 2008	Studii doctorale, specializarea 141.02 Chimie coordinativă, USM	
2002 - 2003	Studii superioare de master, specializarea Chimie anorganică, USM	
1998 - 2002	Studii superioare de licență, specializarea Chimie anorganică, USM	
1995 - 1998	Diplomă de bacalaureat, Liceul Republican cu Profil Real, Chișinău	
Experiența profesională		
09.2019 – prezent	Asistent, Departamentul Chimie, Universitatea de Stat din Moldova	
01.2019 – 08.2019	Șef Departament Managementul Calității: Dezvoltare Curriculară și Evaluare, Universitatea de Stat din Moldova	
01.2005 – 12.2018	Lector, Departamentul Chimie, Universitatea de Stat din Moldova	
01.2004 – 12.2004	Lector, Catedra Ecologie și Protecția mediului, Universitatea de Ecologie şi Ştiinţe Socio-Umane	
09.2002 – 12.2003	Inginer-chimist, Lab. Chimie bioanorganică, Institutul de Chimie al A.Ș.M.	
Domenii de interes științific		
	Design-ul şi sinteza compuşilor homo- și heterometalici de tip *p-f* cu diferit raport al metalelor; studiul şi caracterizarea combinaţiilor coordinative cu ajutorul diferitor metode fizico-chimice (RMN, spectroscopia FT-IR, TG/DTA, difracţia cu raze X a monocristalelor); sinteza oxizilor micşti la descompunerea precursorilor moleculari şi caracterizarea reziduurilor anorganice.	
Participări în proiecte științifice		
2020 - 2023	Proiect 20.80009.5007.16 „Fotosensibilizatori pentru aplicații în terapia fotodinamică și fotovoltaică”	
2020 - 2023	Proiect 20.80009.5007.10 „Produse noi, inovative cu performanțe remarcabile în medicină (biofarmaceutică). Elucidarea mecanismelor moleculare și celulare ale acțiunii acestor produse noi și argumentarea	

	folosirii lor la eficientizarea tratamentului unor patologii”
2016 - 2017	Proiect 16.00353.50.02A „Materiale avansate în biofarmaceutică. Sinteza chimică, proprietăţi anticancer şi antibacteriene”
2014	Proiect 11.817.08.48A „Designul şi sinteza dirijată a inhibitorilor moleculari de proliferare a celulelor de cancer cu aplicare în oncologie
2009 - 2012	Proiect bilateral moldo-român 10.820.05.22/RoF „Materiale catodice nanostructurate pentru pilele de combustie cu electrolit oxid solid”
2008 - 2009	Proiect ECO-NET 18825 VB ”Study of heterometallic compounds as single source molecular precursors for mixed-oxide systems”
2007 - 2009	Proiect CRDF MOE2-2850-CS-06 „Bismuth-lanthanide coordination compounds as molecular precursors to heterometallic oxide materials”
Participări la manifestări științifice	
2022, 2017, 2012	International Conference Ecological and Environmental Chemistry, MD
2021	Conferința “Materiale avansate în biofarmaceutică și tehnică“, dedicată aniversării a 75-a de la nașterea acad. A. Gulea, MD
2020	The 13th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE20), Thessaloniki, Greece
2019	International Conference „Achievements and perspectives of modern chemistry”, MD
2018, 2017, 2016, 2012	Conferinţa Ştiinţifică Naţională cu participare internaţională „Integrare prin Cercetare şi Inovare”, MD
2015, 2012, 2006, 2002	International Conference „Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry”, MD
2012, 2004	The Romanian Chemistry Conference, Călimănești-Căciulata, RO
2010, 2008	International Conference on Material Science and Condensed Mater Physics, MD
2008	International Conference on Coordination Chemistry, Jerusalem, Israel
2007, 2005	Международная Чугаевская Конференция по Координационной Химии, Ucraina/MD
2003	V-th International Conference on f-elements, Geneva, Switzerland
Premii și mențiuni	
2021	Salonul Internațional al Inovării și Cercetării Științifice Studențești

	„Cadet INOVA-2021”, Sibiu, România. Medalie de argint. The 25th International Exhibition of Inventions INVENTICA 2021, Iași, România. Salonul Internațional de Invenții și Inovații “TRAIAN VUIA”, Timișoara, România. Medalie de argint. The International Specialized Exhibition “INFOINVENT”, ediția a XVII-a, Chișinău, Moldova. Medalie de argint.
2008	6th International Exhibition of Inventions, China. Medalie de argint
2006	Bursa Guvernului R.M. în domeniul chimiei „A. Ablov”
2005	Expoziţia Internaţională Specializată InfoInvent, Chişinău, Moldova. Diplomă de menţiune
2002	Salonul Internaţional al Invenţiilor, Cercetării şi Transferului Tehnologic. Inventica, Iaşi, România. Medalie de aur cu menţiune
Lucrări științifice și științifico-metodice	
	46 lucrări științifice, dintre care:
	4 articole în reviste cu impact factor
	3 articole în reviste naționale
	3 lucrări metodice
	36 rezumate la conferințe naționale și internaționale
	1 brevet de invenții
Limbi cunoscute	Româna - l. maternă, rusa - fluent, engleza - mediu
Date de contact	MD - 2009, Chișinău, str. A. Mateevici, 60, bir. 211, bloc IV, USM E-mail: nelea.popa@usm.md; nelea.popa@gmail.com Tel.: 079537595