

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Cu titlu de manuscris

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

POPA NELEA

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

141.02. CHIMIE COORDINATIVĂ

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

CHIȘINĂU, 2023

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

Conducător științific:

GULEA Aurelian academician, doctor habilitat în științe chimice,
profesor universitar, Om Emerit al RM

Referenți oficiali:

PUI Aurel doctor în științe chimice, profesor universitar,
Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași, România

DRAGANCEA Diana doctor în științe chimice, conferențiar universitar,
Institutul de Chimie organică și Supramoleculară C.D. Nenițescu,
București, România

Componența consiliului științific specializat:

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

Susținerea va avea loc la 20 decembrie 2023, ora 14⁰⁰ (sala 317), în ședința Consiliului științific specializat D 141.02-23-50 din cadrul Universității de Stat din Moldova, str. A. Mateevici 60, Chișinău, MD-2009, Republica Moldova.

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

Rezumatul a fost expediat la "16" noiembrie 2023.

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

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

Autor:
POPA Nelea



(©Popa Nelea, 2023)

CUPRINS

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

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

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

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

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

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

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

(dtpa⁵⁻) s-au dovedit a fi agenți de contrast eficienți în tomografia computerizată. Mai mult, complexii Bi(III) cu liganzii APC amplifică eficiența tratamentului împotriva *Helicobacter Pylori*.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

În lumina celor expuse mai sus, **scopul lucrării** este sinteza și studiul unor proprietăți ale complexilor 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 - aminopolycarboxilat, *phen* - 1,10-fenantrolina, X = NO₃⁻; NCS⁻; Br⁻; Cl⁻; CH₃COO⁻; CHCl₂COO⁻; CCl₃COO⁻).

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

- stabilirea condițiilor optime de sinteză și obținerea complexilor 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 compușilor heterometalici sintetizați, utilizând analiza termogravimetrică și metoda de difracție a razelor X pe pulbere în funcție 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 complexilor 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 complexii cât și materialele anorganice prezintă interes în calitate de materiale fotoluminescente și catalitice.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese.

Complexii 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 complexilor 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 complexii 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 complexilor heterometalici, cât și a reziduurilor obținute la termoliză, au fost înregistrate spectrele de fotoluminescență în domeniile UV-Vis și IR apropiat. Cantitățile produșilor de descompunere radiolitică a apei, catalizată de oxidul mixt LaBiO₃, au fost determinate prin metoda spectrometriei de masă.

CONȚINUTUL TEZEI

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

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

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

2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CARACTERIZARE

În **Capitolul 2** sunt prezentate metodele de sinteză a 62 de compuși coordinativi noi ai La(III) și 11 lantanide(III) cu Bi(III) și patru aminopolicarboxilați (APC) (edta^{4-} , cdta^{4-} , dtpa^{5-} , ttha^{6-}) și diferiți anioni anorganici sau organici (NO_3^- , ClO_4^- , NCS^- , Br^- , Cl^- , CH_3COO^- , $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$, CCl_3COO^-). Determinarea compoziției și structurii complexelor sintetizați a fost efectuată cu ajutorul diferitor metode de cercetare, precum analiza elementală, spectroscopia FTIR, termogravimetria și difracția razelor X pe monocristal. Studiul comportamentului termic al precursorilor a fost monitorizat folosind analiza termogravimetrică în diferite atmosfere gazoase și difracția razelor X pe pulbere în funcție de temperatură, iar identificarea și caracterizarea reziduurilor anorganice, rezultate la termoliza precursorilor heterometalici, a fost realizată cu difracția razelor X pe pulbere, microscopia electronică de baleiaj, spectroscopia de fotoluminescență.

3. STUDIUL STRUCTURAL ȘI SPECTRE IR ALE COMBINAȚIILOR COORDINATIVE HETEROMETALICE

Obținerea compușilor coordinativi heterometalici este destul de dificilă din cauza cerințelor electronice și de coordinare, de cele mai multe ori divergente, pe care le impun cele două sau mai multe specii metalice prezente în complexul preconizat. Acizii APC s-au dovedit a fi agenți de complexare potriviți în sinteza combinațiilor heterometalice. La interacțiunea acestor

acizi cu oxizii, hidroxizii sau acetații metalelor se obțin, în dependență de natura acidului și condițiile de reacție, complecși metalici cu proprietăți acide sau neutre. Aceștia, la rândul lor, pot genera combinații bimetalice la interacțiunea cu hidroxizii, carbonații sau sărurile diferitor metale.

3.1. Complecși 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 $\text{Bi}(\text{NH}_4\text{edta})$, $\text{Bi}(\text{NH}_4\text{cdta})$ sau $\text{Bi}((\text{NH}_4)_2\text{dtpa})$, obținute *in 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 $\text{Ln}:\text{Bi} = 1:1$.

Rezultatele analizei elementale au demonstrat că, în cazul speciilor cu liganzi edta^{4-} și dtpa^{5-} se obțin complecși cu formula generală $\text{LnBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 7$ sau $7,22$) și $\text{LnBi}(\text{dtpa})\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ cu raport al metalelor $\text{Ln}:\text{Bi} = 1:1$ pentru toți ionii Ln(III) folosiți.

În cazul complecșilor cu ligandul cdta^{4-} , pentru $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$, Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} și Tb^{3+} , se obțin complecși cu formula generală $\text{LnBi}(\text{cdta})(\text{NO}_3)_2 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, cu raport al metalelor $\text{Ln}:\text{Bi} = 1:1$, similar cu cel din complecșii cu analogul edta^{4-} . Surprinzător, pentru $\text{Ln} = \text{Dy}^{3+}$, Ho^{3+} , Er^{3+} și Yb^{3+} , se obțin complecși cu raport al metalelor $\text{Ln}:\text{Bi} = 1:3$ având formula generală $\text{Ln}\{\text{Bi}(\text{cdta})\}_3 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$, chiar dacă, inițial, stoechiometria sărurilor de metale folosite în sinteză a fost de $1:1$.

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

Tabelul 3.1. Maximurile (cm^{-1}) oscilațiilor caracteristice din spectrele IR ale unor complecși din cele două serii $\text{LnBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Complexul	$\nu_{\text{as}}\text{COO}$	$\nu_{\text{s}}\text{COO}$	$\Delta\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$	$\nu_{\text{N-O}}\text{NO}_3$	$\nu_{\text{C-N}}\text{APC}$	$\nu_{\text{C-C}}\text{CH}_2\text{COO}$ $\text{CH}_2\text{-CH}_2$
$\text{LaBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2 \cdot 7.22\text{H}_2\text{O}$ (1)	1574	1395 1374 1364	179 200 210	1323	1107 1095 1080	928 854
$\text{CeBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2 \cdot 7.22\text{H}_2\text{O}$ (2)	1575	1394 1377 1365	179 200 210	1323	1107 1095 1080	928 854
$\text{PrBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2 \cdot 7.22\text{H}_2\text{O}$ (3)	1574	1394 1377 1365	180 197 209	1313	1107 1095 1080	928 854
$\text{NdBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2 \cdot 7.22\text{H}_2\text{O}$ (4)	1581	1393 1379 1366	188 202 215	1324	1106 1095 1080	929 855

SmBi(edta)(NO ₃) ₂ ·7.22H ₂ O (5)	1575	1392 1379 1366	183 196 209	1312	1107 1095 1081	929 855
EuBi(edta)(NO ₃) ₂ ·7.22H ₂ O (6)	1578	1393 1380 1367	185 198 211	1315	1107 1095 1081	929 855
GdBi(edta)(NO ₃) ₂ ·7.22H ₂ O (7)	1579	1394 1367	185 212	1315	1107 1096 1081	930 855
TbBi(edta)(NO ₃) ₂ ·7.22H ₂ O (8)	1579	1395 1367	184 212	1316	1107 1095 1081	930 855
DyBi(edta)(NO ₃) ₂ ·7H ₂ O (9)	1576	1381 1366	195 210	1311	1086	921 855
HoBi(edta)(NO ₃) ₂ ·7H ₂ O (10)	1568	1386	182	1307	1085	924 853
ErBi(edta)(NO ₃) ₂ ·7H ₂ O (11)	1567	1383	184	1305	1085	922 853
YbBi(edta)(NO ₃) ₂ ·7H ₂ O (12)	1576	1380	196	1309	1087	921 857

Tabelul 3.2. Parametrii de bază ai celulelor elementare ale structurilor complexilor din seria LnBi(edta)(NO₃)₂·7.22H₂O

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

Rezultatele difracției razelor X pe monocristalul complexului **4** au demonstrat, că unul dintre ionii nitrat este delocalizat în două poziții cu raportul factorului de ocupare 0,74:0,26. Componentul majoritar în structură poate fi formulat ca [(H₂O)₅Nd(edta)Bi(NO₃)₂]·3H₂O (Fig. 3.1a), iar cel minoritar ca [(NO₃)(H₂O)₃Nd(edta)Bi(NO₃)]·2H₂O (Fig. 3.1b).

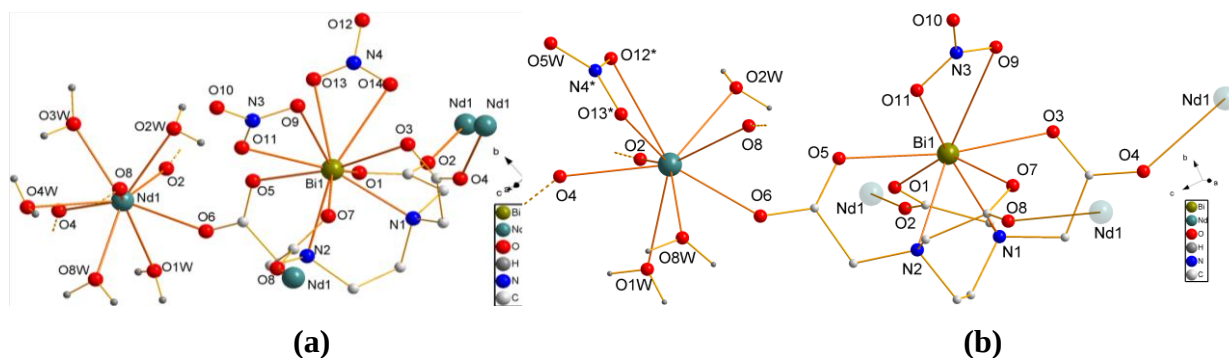


Fig. 3.1. Cele două entități ale structurii cristaline a NdBi(edta)(NO₃)₂·7.22H₂O (4**)**

Datele IR (Tab. 3.3) ale complexelor cu liganzi cdta⁴⁻, 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 complexelor precedenți cu liganzi edta⁴⁻, presupunere confirmată ulterior de difracția razelor X pe monocristal.

Tabelul 3.3. Maximurile (cm⁻¹) oscilațiilor caracteristice din spectrele IR ale unor complexi din cele două serii Ln(III)-Bi(III)-cdta, cu sau fără ioni nitrat

Complexul	$\nu_{as}COO$	ν_sCOO	$\Delta\nu_{as}-\nu_s$	ν_{N-O} NO ₃	ν_{C-N} APC	ν_{C-C} CH ₂ COO (ciclohexan)
LaBi(cdta)(NO ₃) ₂ ·6.5H ₂ O (13)	1591	1380	211	1315	1097 1084	927 (880)
CeBi(cdta)(NO ₃) ₂ ·6.5H ₂ O (14)	1590	1379	211	1315	1098 1087	929 (880)
PrBi(cdta)(NO ₃) ₂ ·6.5H ₂ O (15)	1590	1376	215	1316	1097 1086	926 (880)
NdBi(cdta)(NO ₃) ₂ ·6.5H ₂ O (16)	1591	1376	215	1316	1097 1086	926 (880)
SmBi(cdta)(NO ₃) ₂ ·6.5H ₂ O (17)	1587	1359	228	1315	1096 1086	925 (880)
EuBi(cdta)(NO ₃) ₂ ·6.5H ₂ O (18)	1593	1376	217	1317	1097 1086	926 (880)
GdBi(cdta)(NO ₃) ₂ ·6.5H ₂ O (19)	1588	1372	216	1319	1087	927 (878)
TbBi(cdta)(NO ₃) ₂ ·6.5H ₂ O (20)	1591	1377	214	1320	1081	928 (878)
Dy{Bi(cdta)} ₃ ·25H ₂ O (21)	1571	1383 1352	188 219	-	1101 1083	922 (881)
Ho{Bi(cdta)} ₃ ·25H ₂ O (22)	1570	1383 1362	187 208	-	1101 1083	923 (880)
Er{Bi(cdta)} ₃ ·25H ₂ O (23)	1575	1383 1350	192 225	-	1100 1083	922 (881)
Yb{Bi(cdta)} ₃ ·25H ₂ O (24)	1575	1383 1351	192 224	-	1100 1084	922 (880)

Cu toate că, inițial, raportul reagenților cu Ln(III) și Bi(III) a fost 1:1 pentru toate lantanidele, surprinzător, în cazul combinațiilor coordinative de la Dy(III) la Yb(III), raportul Ln(III):Bi(III) s-a dovedit a fi în final 1:3. La fel, din componența complexelor lipsesc ionii nitrat, fapt confirmat și de dispariția benzii puternice de la 1315-1317 cm⁻¹ din spectrele IR, atribuită oscilațiilor ν_{N-O} din ionii NO₃⁻.

Structurile complexelor cu ioni de la Ce(III) până la Eu(III), care fac parte din prima serie cu liganzi cdta⁴⁻, au parametrii structurali similari.

Structurile constau din straturi bidimensionale, formate din dimeri centrosimetrici {Bi(cdta)(NO₃)₂}₂⁴⁻,

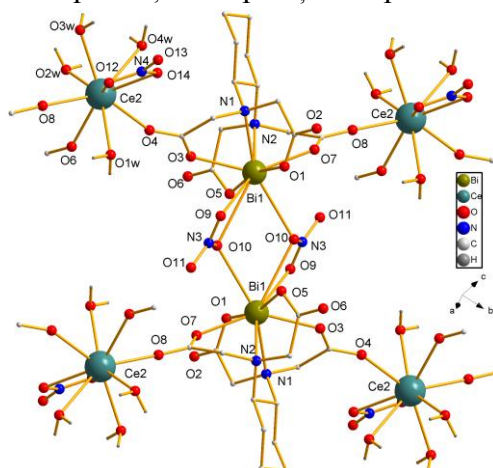


Fig. 3.2. Un fragment al structurii cristaline a CeBi(cdta)(NO₃)₂·6.5H₂O (14**)**

asamblați prin intermediul ionilor nitrat-punte, coordinați tridentat la doi ioni de Bi(III) prin intermediul atomilor O₉ și O₁₀. Fiecare dimer este conectat cu ajutorul atomilor O₄ și O₈ la patru grupări ”cationice” complexe {Ce(H₂O)₃(NO₃)}²⁺, generate prin simetrie (Fig. 3.2). Formula coordinativă a complexelor din această serie poate fi prezentată ca {[Ln(NO₃)(H₂O)₄Bi(cdta)(NO₃)]·2.5H₂O}_n.

3.2. Complecși Ln(III)-Bi(III)-APC-phen cu ioni NO₃⁻, NCS⁻ și CH₃COO⁻

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

Datele IR foarte asemănătoare (Tab. 3.4) ale complexelor, având în compoziție liganzi *phen*/edta⁴⁻ și Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) cu ioni nitrat, face posibilă afirmația despre izomorfismul acestora.

Tabelul 3.4. Maximurile (cm⁻¹) oscilațiilor caracteristice din spectrele IR ale complexelor din seriile Ln(III)-phen-Bi(III)-APC-X

Complexul	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ NCS	ν_{asCOO}	ν_{sCOO}	$\Delta\nu_{\text{as}-\nu_{\text{s}}}$	$\nu_{\text{N-O}}$ NO ₃	$\gamma_{\text{C-H}}$ phen
Ce(phen) ₂ Bi(edta)(NO ₃) ₂ ·5.75H ₂ O (44)	-	1560	1393 1363	167 197	1315	853 717
Nd(phen) ₂ Bi(edta)(NO ₃) ₂ ·5.75H ₂ O (45)	-	1561	1393 1363	163 195	1315	853 717
Sm(phen) ₂ Bi(edta)(NO ₃) ₂ ·5.75H ₂ O (46)	-	1562	1393 1363	162 193	1317	855 718
Eu(phen) ₂ Bi(edta)(NO ₃) ₂ ·5.75H ₂ O (47)	-	1556	1397 1368	165 194	1314	855 718
Pr(phen) ₂ Bi(edta)(NO ₃) ₂ ·5.75H ₂ O (48)	-	1558	1393 1363	165 195	1315	852 717
Pr(phen) ₂ Bi(edta)(NCS)× ×(CH ₃ COO)·5H ₂ O (49)	2051	1557	1400 1342	157 215	-	851 718
Pr(phen) ₂ Bi(cdta)(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O (50)	-	1567	1371	196	1325 1290	847 726 718
Nd(phen) ₂ Bi(cdta)(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O (51)	-	1566	1371	195	1328 1290	846 726 718
Pr(phen) ₂ Bi(cdta)(NCS) ₂ ·9.5H ₂ O (52)	2058 2045	1555	1400 1342	155 213	-	851 718

Asemănarea spectrelor IR ale complexelor Pr(III)-Bi(III) cu liganzi *phen*/edta⁴⁻, dar diferiți anioni (NO₃⁻ și NCS⁻/CH₃COO⁻) (**48** și **49**), indică la analogii structurale ale acestora, fapt confirmat ulterior de difracția razelor X pe monocristal.

În complexul $\text{Pr}(\text{phen})_2\text{Bi}(\text{cdta})(\text{NCS})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**52**), semnalul caracteristic oscilațiilor $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ 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 $\text{Pr}(\text{III})$, cât și necoordinați.

După cum poate fi observat din tabelul 3.4, datele spectrale IR sunt practic identice pentru omologii $\text{Ln}(\text{phen})_2\text{Bi}(\text{cdta})(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, cu liganzi cdta^{4-} , în care pe rol de $\text{Ln}(\text{III})$ au servit ionii $\text{Pr}(\text{III})$ și $\text{Nd}(\text{III})$. Acest lucru permite înaintarea ipotezei despre caracterul izomorf al acestor doi complecși.

Chiar dacă conțin anioni diferiți, structurile complecșilor cu ioni edta^{4-} , $\text{Pr}(\text{phen})_2\text{Bi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ (**48**) (Fig. 3.3) și $\text{Pr}(\text{phen})_2\text{Bi}(\text{edta})(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**49**) (Fig. 3.4), sunt foarte asemănătoare și reprezintă lanțuri 1D infinite, asamblate prin intermediul atomilor de oxigen din grupările carboxilat-punte ale entităților $\{\text{Bi}(\text{edta})\}^-$.

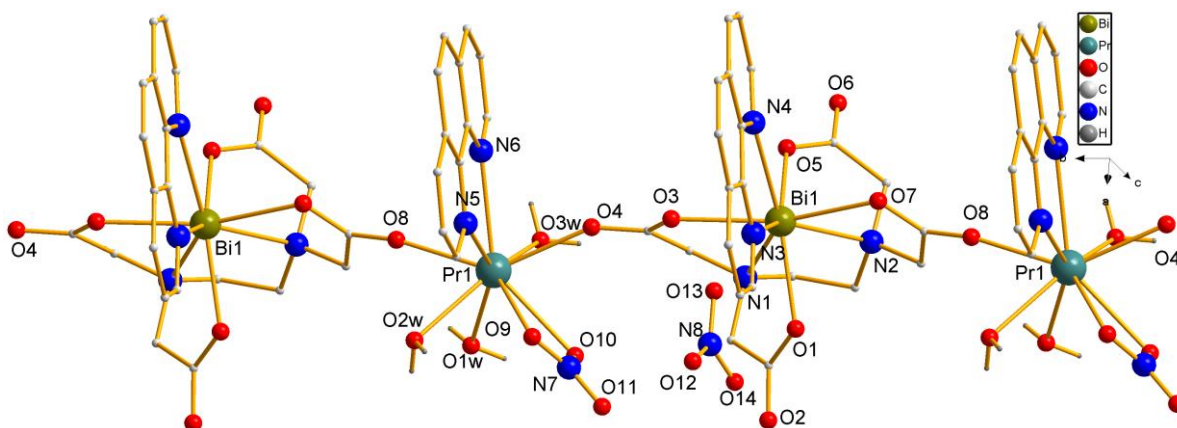


Fig. 3.3. Un fragment al structurii cristaline a $\text{Pr}(\text{phen})_2\text{Bi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ (**48**)

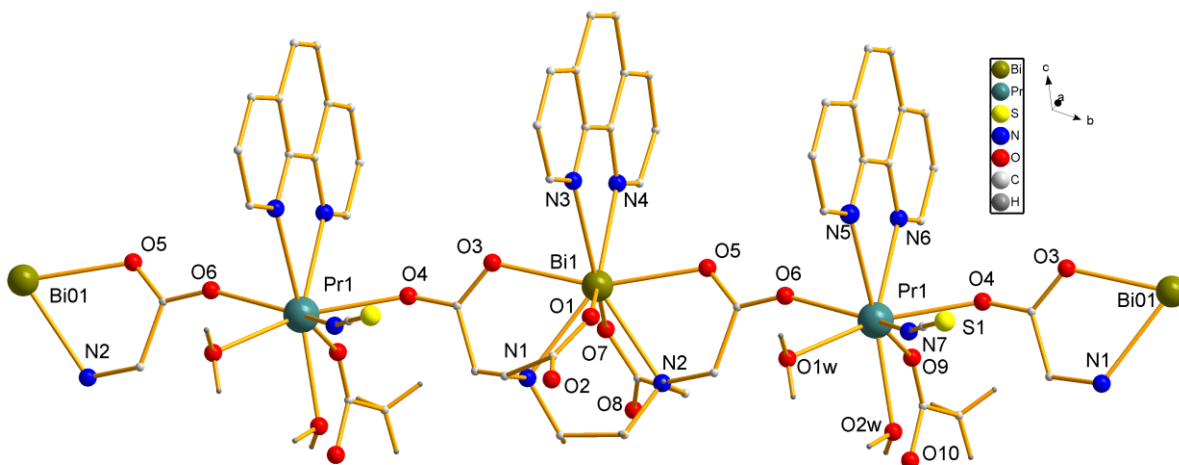


Fig. 3.4. Un fragment al structurii cristaline a $\text{Pr}(\text{phen})_2\text{Bi}(\text{edta})(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**49**)

3.3. Complecși $\text{Pr}(\text{III})$ - $\text{Bi}(\text{III})$ -APC cu diferiți anioni

În cazul complecșilor cu ioni $\text{Pr}(\text{III})$ a fost efectuată sinteza unei serii de combinații coordinative heterometalice folosind în calitate de liganzi aminopolicarboxilați 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^- , $\text{CHCl}_2\text{COO}^-$, CCl_3COO^-). Obiectivul a fost de a efectua o analiză comparativă a spectrelor IR și a structurilor complexelor și folosirea acestora pe rol de precursori moleculari pentru obținerea oxohalogenurilor heterometalice Ln-Bi-O-X ($\text{X} = \text{Cl}$ sau Br).

În complexii $\text{PrBi}(\text{edta})(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**53**) și $\text{Pr}\{\text{Bi}(\text{cdta})\}_2\text{ClO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**54**), ionii perclorat au fost identificați prin prezența benzilor intense cu valori 1096 și 1078 cm^{-1} corespunzător, condiționate de oscilațiile de valență $\nu\text{Cl-O}$. Diferențele în aceste valori indică la natura diferită a ionilor perclorat, lucru confirmat ulterior de studiul structural (Fig. 3.5 și 3.6).

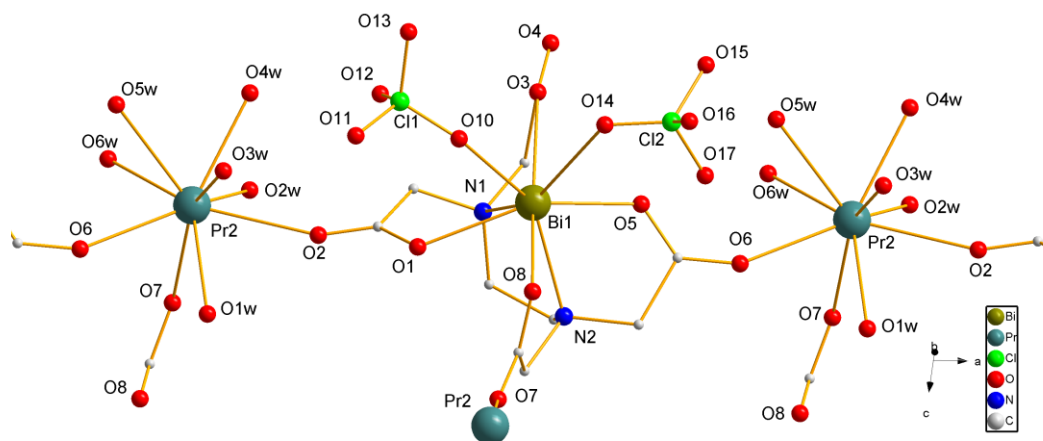


Fig. 3.5. Un fragment al structurii cristaline a $\text{PrBi}(\text{edta})(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (53**)**

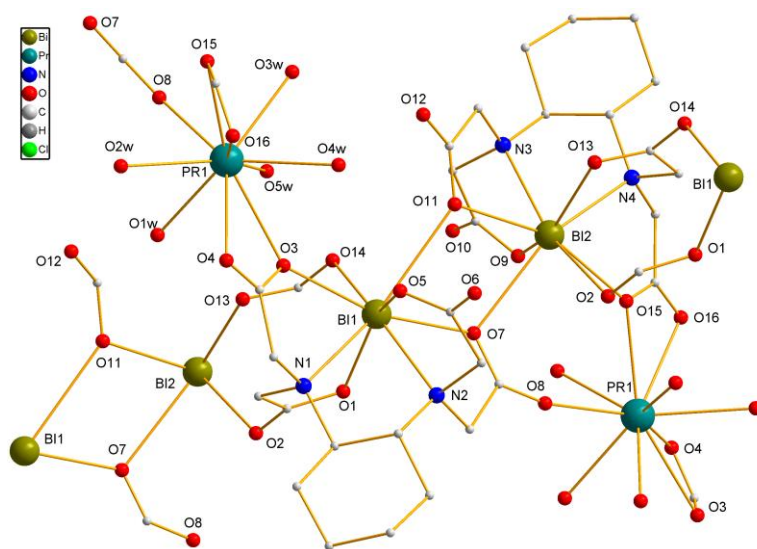


Fig. 3.6. Un fragment al structurii cristaline a $\text{Pr}\{\text{Bi}(\text{cdta})\}_2\text{ClO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (54**) (ionii ClO_4^- necoordinați au fost omiși pentru claritate)**

În structura complexului $\text{Pr}\{\text{Bi}(\text{cdta})\}_2\text{CHCl}_2\text{COO} \cdot 2\text{CHCl}_2\text{COOH} \cdot 4.8\text{H}_2\text{O}$ (**55**) face de menționat prezența moleculelor necoordinate de acid dicloracetic, suplimentar la ionii dicloracetat, coordinați bidentat-chelat la ionii $\text{Pr}(\text{III})$ (Fig. 3.7).

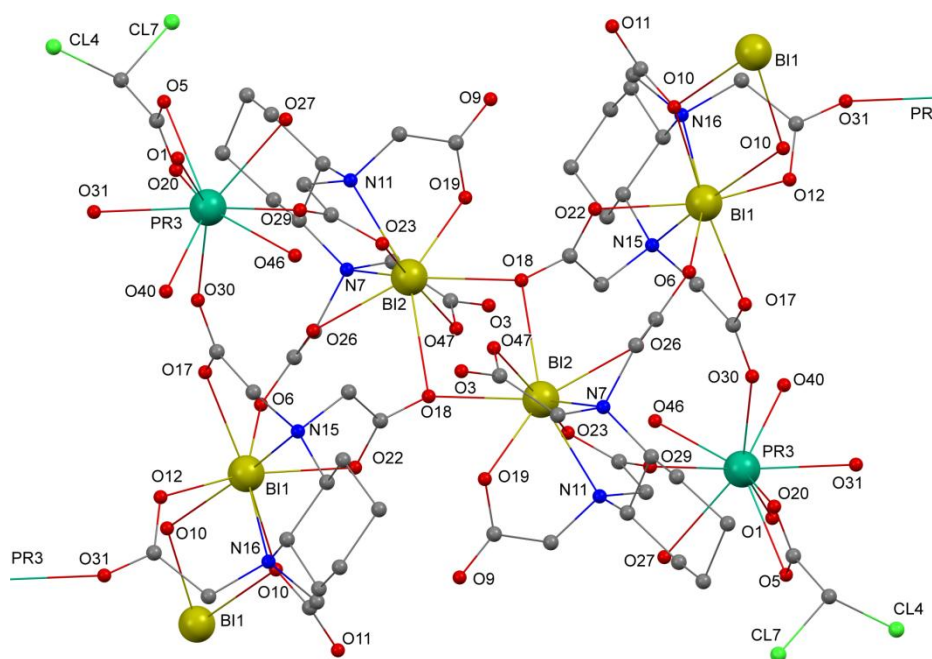


Fig. 3.7 Un fragment al structurii cristaline a $\text{Pr}\{\text{Bi}(\text{cdta})\}_2\text{Cl}_2\text{CHCOO}\cdot 2\text{Cl}_2\text{CHCOOH}\cdot 4.8\text{H}_2\text{O}$ (55)

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

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

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

Complexul	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$	$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$	$\Delta\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$	$\nu\text{C-N}$ APC	$\nu\text{C-C}$ CH_2COO $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ (ciclohexan)
$\text{PrBi}_2(\text{cdta})\text{Br}_5\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (59)	1593	1372 1341	221 252	1099 1089	920 (878)
$\text{NdBi}_2(\text{cdta})\text{Br}_5\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (60)	1594	1373 1341	221 253	1099 1089	920 (879)
$(\text{NH}_4)\text{Pr}\{\text{Bi}(\text{edta})\}_2\text{Br}_2\cdot 8.31\text{H}_2\text{O}$ (61)	1568	1383 1323	185 245	1105 1083	924 848
$\text{Pr}\{\text{Bi}(\text{H}_2\text{dtpa})\}_2\text{Br}_3\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (62)	1552	1391 1370	161 182	1108 1079	927 890 _u

Chiar dacă în complexii cu unii APC aceștia sunt monoprotonați, iar în calitate de contraion a servit Br^- , poziția maximurilor pentru oscilațiile $\nu\text{C-C}$ din grupările CH_2COO , $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ și inelul ciclohexanic sunt similare cu cele ale reprezentanților din seriile cu ioni NO_3^- ,

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

Structura complexului $\text{PrBi}_2(\text{cdta})\text{Br}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**59**) (Fig. 3.8) se deosebește de toate structurile prezentate în lucrare, prin prezența dimerilor centrosimetrici $\{\text{Bi}_2\text{Br}_{10}\}^{4-}$, lucru întâlnit în premieră la complexii Bi(III) cu ioni Br^- , sinteza cărora a fost efectuată în mediu apos și care mai conțin și liganzi APC.

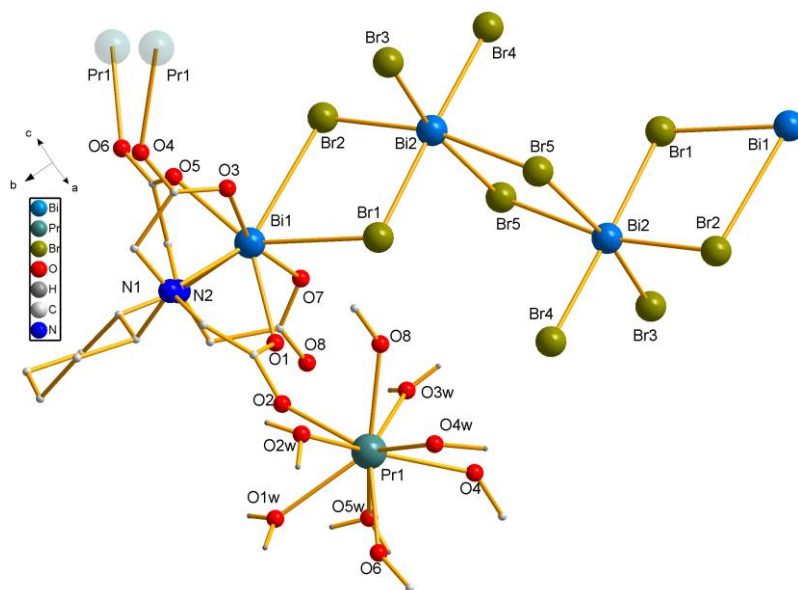


Fig. 3.8. Un fragment al structurii $\text{PrBi}_2(\text{cdta})\text{Br}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (59**)**

Dimeri anionici $\{\text{Bi}_2\text{Br}_{10}\}^{4-}$, prin intermediul atomilor Br_1 și Br_2 (Fig. 3.8) asamblează agregatele heterometalice cationice $\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Bi}(\text{cdta})\}^{2+}$ în rețele tridimensionale infinite.

4. UNELE PROPRIETĂȚI ALE COMPLEXILOR HETEROMETALICI ȘI ALE REZIDUURILOR OBTINUTE LA TERMOLIZA LOR

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

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

4.1. Comportamentul termic al complexelor

Rezultatele studiului termogravimetric, efectuat pentru complexii cu ioni NO_3^- , în aer static, la viteza de încălzire $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, în intervalul de temperaturi $20-800^\circ\text{C}$, 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 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pentru precursorii din seriile $\text{LnBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Complexul	Deshidr. max., $^\circ\text{C}$	Termoliza lig., $^\circ\text{C}$		- CO_2 , $^\circ\text{C}$	% rezid. exp./calc.
		început	sfârșit		
$\text{LaBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2\cdot 7.22\text{H}_2\text{O}$ (1)	100	230	370	370-590	40/44.5
$\text{CeBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2\cdot 7.22\text{H}_2\text{O}$ (2)	120	210	270	...400	40/44.6
$\text{PrBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2\cdot 7.22\text{H}_2\text{O}$ (3)	120	260	330	330-540	37/44.6
$\text{NdBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2\cdot 7.22\text{H}_2\text{O}$ (4)	130	220	330	330-530	38/44.8
$\text{SmBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2\cdot 7.22\text{H}_2\text{O}$ (5)	100	210	330	330-590	38/45.2
$\text{EuBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2\cdot 7.22\text{H}_2\text{O}$ (6)	100	220	340	340-550	39/45.3
$\text{GdBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2\cdot 7.22\text{H}_2\text{O}$ (7)	120	230	350	350-580	42/45.6
$\text{TbBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2\cdot 7.22\text{H}_2\text{O}$ (8)	120	220	340	340-540	37/45.7
$\text{DyBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (9)	105	210	330	330-560	40/46.1
$\text{HoBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10)	100	210	340	340-530	38/46.3
$\text{ErBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (11)	90	190	340	340-550	40/46.4
$\text{YbBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (12)	90	190	360	360-590	41/46.7

Tabelul 4.2. Rezultatele studiului termogravimetric efectuat în aer static la viteza $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pentru precursorii din seriile $\text{Ln-Bi-cdta}-(\text{NO}_3)$

Complexul	Deshidr. max., $^\circ\text{C}$	Termoliza lig., $^\circ\text{C}$		- CO_2 , $^\circ\text{C}$	% rezid. exp./calc.
		început	sfârșit		
$\text{LaBi}(\text{cdta})(\text{NO}_3)_2\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (13)	120	220	300	300-540	40/42.5
$\text{CeBi}(\text{cdta})(\text{NO}_3)_2\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (14)	150	220	...	380	40/42.6
$\text{PrBi}(\text{cdta})(\text{NO}_3)_2\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (15)	120	200	320	320-520	36/42.6
$\text{NdBi}(\text{cdta})(\text{NO}_3)_2\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (16)	140	210	340	340-500	36/42.8
$\text{SmBi}(\text{cdta})(\text{NO}_3)_2\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (17)	140	230	360	360-540	42/42.8
$\text{EuBi}(\text{cdta})(\text{NO}_3)_2\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (18)	130	210	340	340-510	40/43.3
$\text{GdBi}(\text{cdta})(\text{NO}_3)_2\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (19)	130	210	340	340-530	42/43.6
$\text{TbBi}(\text{cdta})(\text{NO}_3)_2\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (20)	120	200	320	320-510	37/43.7
$\text{DyBi}(\text{cdta})_3\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (21)	80	250	340	340-460	38/39.1
$\text{HoBi}(\text{cdta})_3\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (22)	80	250	340	340-460	38/39.1
$\text{ErBi}(\text{cdta})_3\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (23)	90	250	320	320-460	39/39.2
$\text{YbBi}(\text{cdta})_3\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (24)	95	250	340	340-470	39/39.3

Procesul de eliminare a apei decurge cu un singur efect endotermic, având maximum în intervalul de temperaturi $80 - 150^\circ\text{C}$.

Tabelul 4.3. Rezultatele studiului termogravimetric efectuat în aer static la viteza 5 °C·min⁻¹ pentru precursorii din seria LnBi(dtpa)NO₃·10H₂O

Complexul	Deshidr. max., °C	Termoliza lig., °C		-CO ₂ , °C	% rezid. exp./calc.
		început	sfârșit		
LaBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O (25)	90	240	350	350-530	36/40.5
CeBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O (26)	90	230	...	...370	38/40.5
PrBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O (27)	90	230	340	340-530	37/40.6
NdBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O (28)	90	230	320	320-530	36/40.8
SmBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O (29)	90	240	330	330-540	34/41.2
EuBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O (30)	90	220	360	360-560	40/41.3
GdBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O (31)	90	260	350	350-560	40/41.6
TbBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O (32)	80	250	360	360-540	38/41.7
DyBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O (33)	90	240	360	360-570	36/41.9
HoBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O (34)	80	250	350	350-580	38/42.0
ErBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O (35)	80	220	340	340-570	38/42.1
YbBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O (36)	85	240	360	360-570	40/42.5

Cele mai înalte valori ale maximului procesului de eliminare a apei sunt prezente la precursorii din prima serie (La(III)-Tb(III)) cu liganzi cdta⁴⁻ (120 - 150 °C), urmate cele ale complexelor cu ioni edta⁴⁻ (100 - 130 °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 cdta⁴⁻ 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 edta⁴⁻ (2.542, 2.560, 2.566, 2.581, 2.617 Å).

Descompunerea termică a compușilor anhidri (Tab. 4.1, 4.2, 4.3), care are loc la etapa a doua, nu depinde esențial de natura ligandului APC și decurge în două efecte exotermice în intervalul de temperaturi 190 - 360 °C, finalizând cu formarea unor reziduuri anorganice, compoziția cărora (LnBiO₃ sau Ln_{0.5}Bi_{1.5}O₃) a fost presupusă și calculată reieșind din raportul metalelor din precursorii inițiali.

Cea de-a treia etapă include procesul de decarboxilare a speciilor carbonat și decurge în intervalul de temperaturi 320 - 590 °C, cele mai joase valori (460 - 470 °C) a sfârșitului acestui proces fiind înregistrate la compușii coordinativi cu liganzi cdta⁴⁻ fără ioni nitrat, iar cele mai înalte (530 - 590 °C) - la precursorii cu liganzi edta⁴⁻.

Studiul de difracție a razelor X în funcție de temperatură pentru complexii din seriile Nd(III)-Bi-APC-NO₃ a demonstrat, că temperatura obținerii și compoziția oxizilor micști depinde de natura ligandului APC din precursori (Fig. 4.1 - 4.3).

Astfel, pentru complexii cu liganzi edta⁴⁻ (Fig. 4.1) și dtpa⁵⁻ (Fig. 4.3) se obține oxidul preconizat NdBiO₃ aproximativ la aceeași temperatură (500 °C), în bună concordanță cu studiul

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

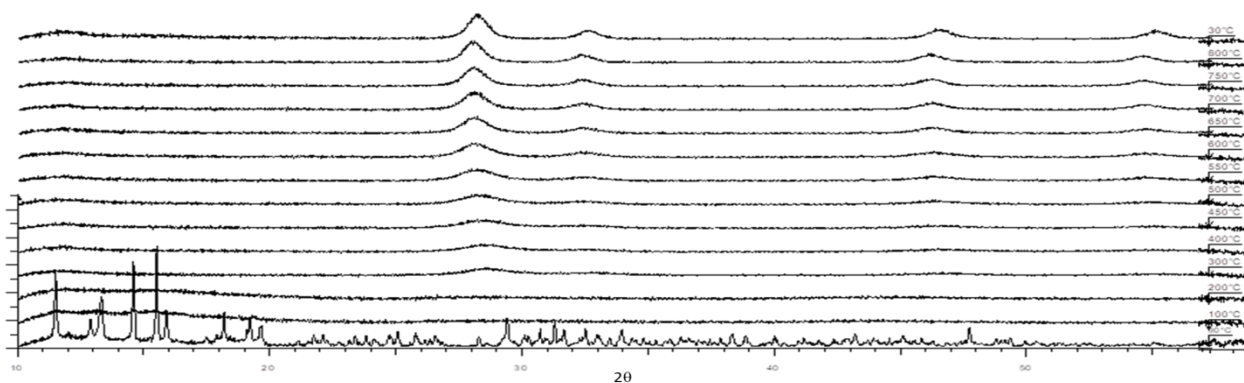


Fig. 4.1. Imaginile HTXRD ale $\text{NdBi(edta)(NO}_3)_2 \cdot 7.22\text{H}_2\text{O}$ (4)

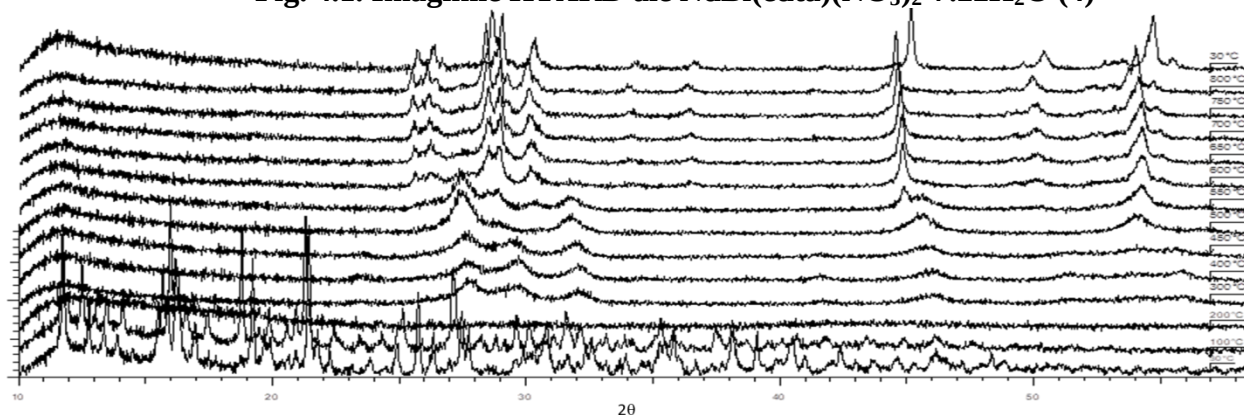


Fig. 4.2. Imaginile HTXRD ale $\text{NdBi(cdta)(NO}_3)_2 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (16)

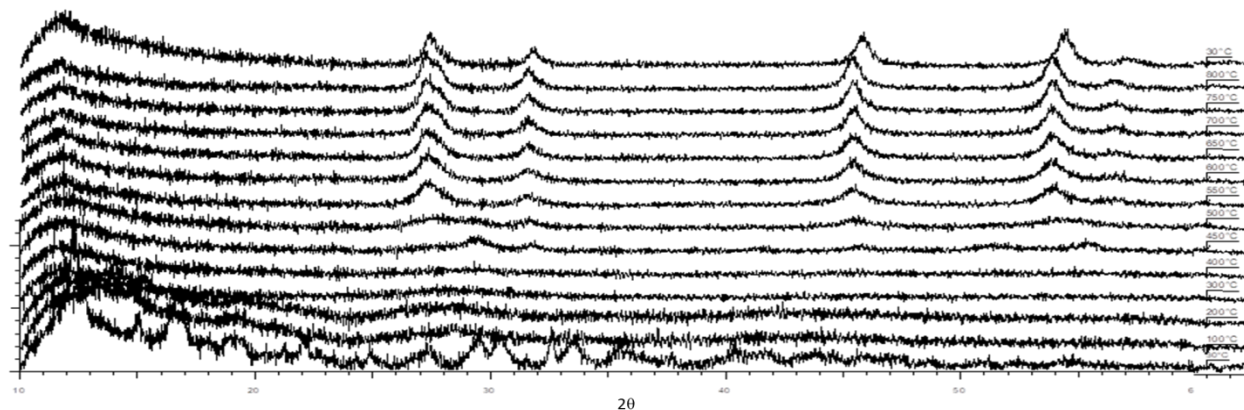


Fig. 4.3. Imaginile HTXRD ale $\text{NdBi(dtpa)NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (28)

Remarcabil, pentru precursorul cu ligandul cdta^{4-} (Fig. 4.2), primul oxid care cristalizează la 450-550 °C este $\text{Bi}_{1.858}\text{Nd}_{0.142}\text{O}_3$, fiind urmat de $\text{Bi}_{0.175}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$, care fac parte din familiile de oxizi $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_3$ și $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{1.5}$ corespunzător. Valorile temperaturilor sunt în bună concordanță cu cele înregistrate în cazul studiului termogravimetric, când reziduul oxidic se formează la 500 °C (Tab. 4.2). Oxidul mixt preconizat (BiNdO_3), în acest caz, se obține numai după un tratament suplimentar al produsului de termoliză timp de două ore la 800 °C.

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

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

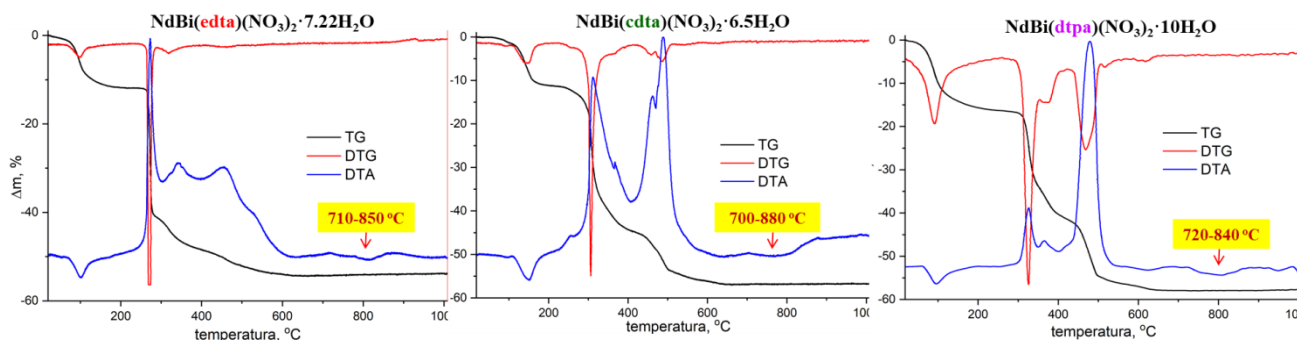


Fig. 4.4. Derivatogramele precursorilor din seriile Nd-Bi-APC-NO₃ ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

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

Studiul termogravimetric, efectuat în flux de azot la $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pentru compușii coordinativi $\text{Er}\{\text{Bi}(\text{cdta})\}_3\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (**23**) și $\text{PrBi}(\text{ttha})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**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 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru ambii precursori.

O situație diferită a fost depistată în flux de oxigen, când masa reziduurilor devine constantă și, în cazul precursorului $\text{Er}\{\text{Bi}(\text{cdta})\}_3\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (**23**), corespunde foarte bine cu oxidul mixt preconizat, generat la o temperatură cu peste $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ mai joasă în comparație cu descompunerea aceluiași precursor la viteza mai mică de încălzire ($5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) în aer static (Tab. 4.2). Aceste rezultate indică la avantajul folosirii fluxului de oxigen pentru descompunerea termică a precursorilor.

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

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

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

Un factor important care afectează masa, deci și compoziția reziduului final, s-a dovedit a fi *viteza de încălzire*. Astfel, pe exemplul precursorilor cu liganzi dtpa⁵⁻, a fost determinat că, la viteză mai mică de încălzire ($0.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), masele reziduurilor, determinate experimental, sunt în concordanță foarte bună cu valorile calculate pentru oxizii micști BiLnO₃ preconizați. La viteză mai înaltă ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) masa reziduurilor este puțin mai mare, indicând la prezența altor specii, cel mai probabil carbonat, pe lângă oxizii heterometalici preconizați.

Această presupunere a fost confirmată ulterior de difracția razelor X pe pulbere (PXRD). Astfel, la $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, difractogramele reziduurilor rezultate la termoliza precursorilor LnBi(cdta)(NO₃)₂·6.5H₂O și LnBi(dtpa)NO₃·10H₂O (Ln = Pr(III) și Nd(III)) corespund oxizilor heterometalici BiLnO₃ puri pentru ambele lantanide și liganzi APC, pe când la viteză mai mare ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), suplimentar la oxidul mixt preconizat, a fost depistat și oxocarbonatul lantanidului respectiv. Situația este diferită în cazul precursorilor cu liganzi ttha⁶⁻, unde masa reziduurilor nu depinde de viteza de încălzire, fiind în bună concordanță cu valorile calculate pentru oxizii micști corespunzători, atât la $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ cât și la $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Aceste rezultate confirmă influența naturii liganzilor APC din precursori asupra compoziției reziduurilor obținute la termoliză, ionul ttha⁶⁻ fiind cel mai potrivit dintre cei patru folosiți în lucrare.

Difractogramele reziduurilor, obținute la calcinarea complexilor din seriile Ln-Bi-APC-cu sau fără ioni NO₃⁻, la viteza de încălzire $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, au demonstrat în toate cazurile formarea oxizilor micști corespunzători (BiLnO₃) sau (Bi_{1.5}Ln_{0.5}O₃) în formă pură, cu raport al metalelor identic cu cel din precursorii respectivi.

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

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

Descompunerea termică a precursorilor cu ioni bromură duce la formarea oxobromurilor heterometalice, lucru confirmat atât de rezultatele analizei gravimetrice, unde masele obținute experimental corespund bine cu cele calculate pentru LnBi₂O₄Br, cât și de difracția razelor X pe

pulbere, care a demonstrat că, indiferent de natura ionilor Ln(III), se obține aceeași oxobromură heterometalică $\text{LnBi}_2\text{O}_4\text{Br}$.

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 complexii inițiali (Fig. 4.5).

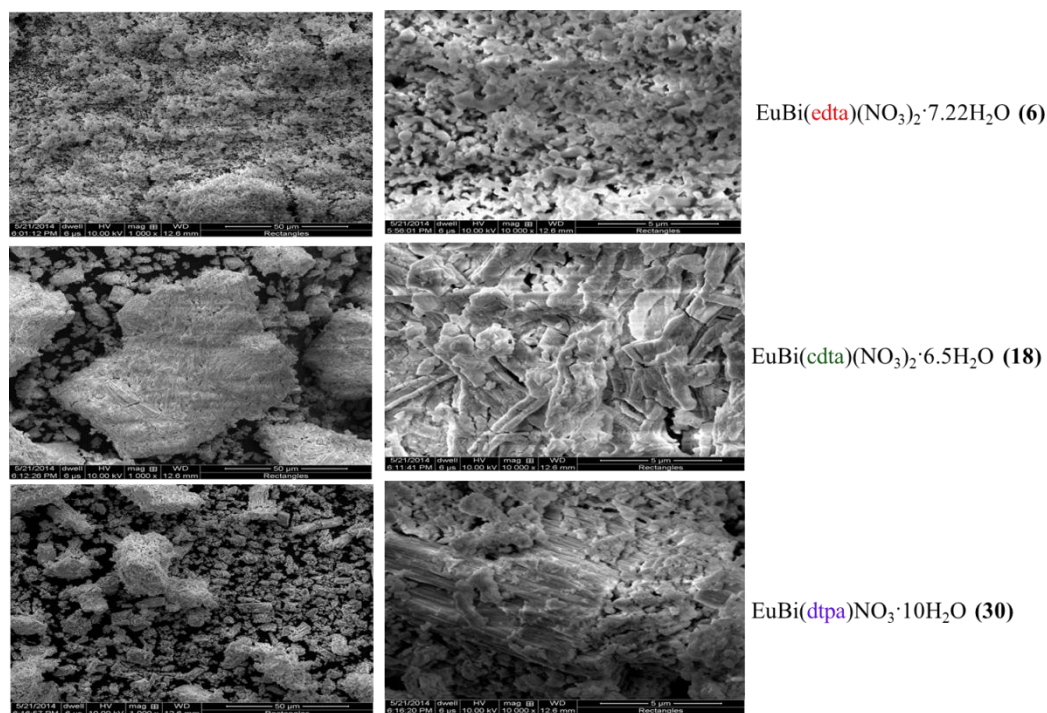


Fig. 4.5. Imaginile SEM la diferite rezoluții ale reziduurilor obținute la descompunerea termică a precursorilor din seria Eu-Bi-APC- NO_3

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

4.3. Proprietăți luminescente

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

În spectrele de fotoluminescență în domeniul vizibil ale tuturor celor trei complexi din seria Eu(III)-Bi(III)-APC- $\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 4.6), înregistrate la temperatura camerei cu $\lambda_{\text{excitare}} = 360 \text{ nm}$, sunt prezente două semnale cu maximuri la 590 și 615 nm. Acestea corespund

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

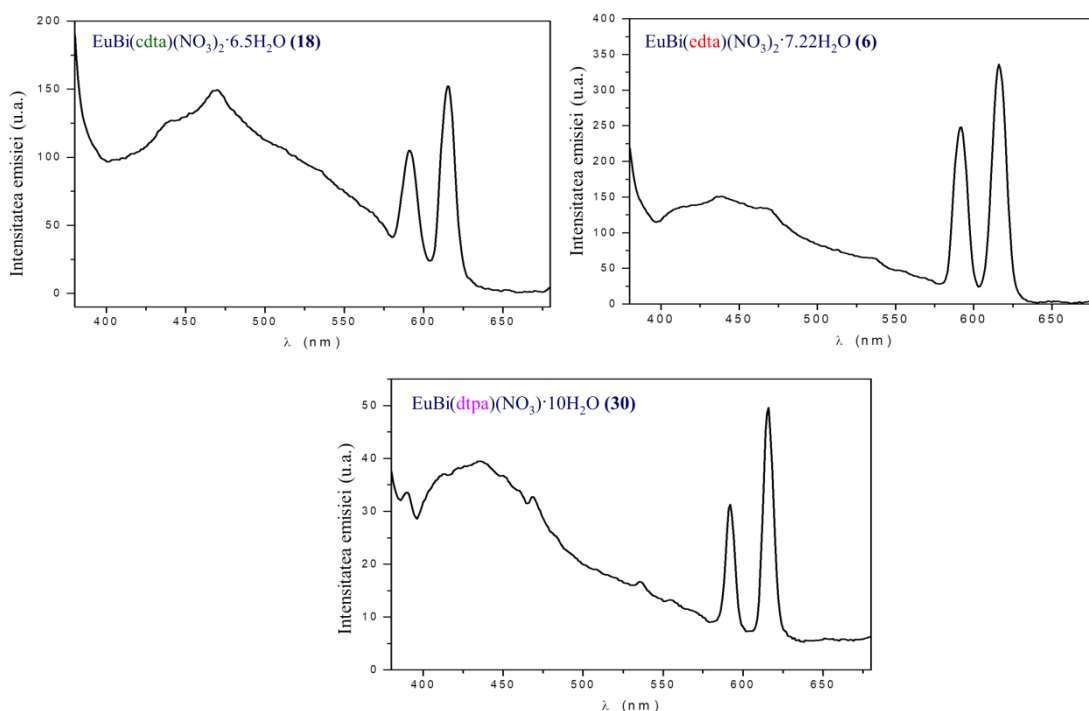
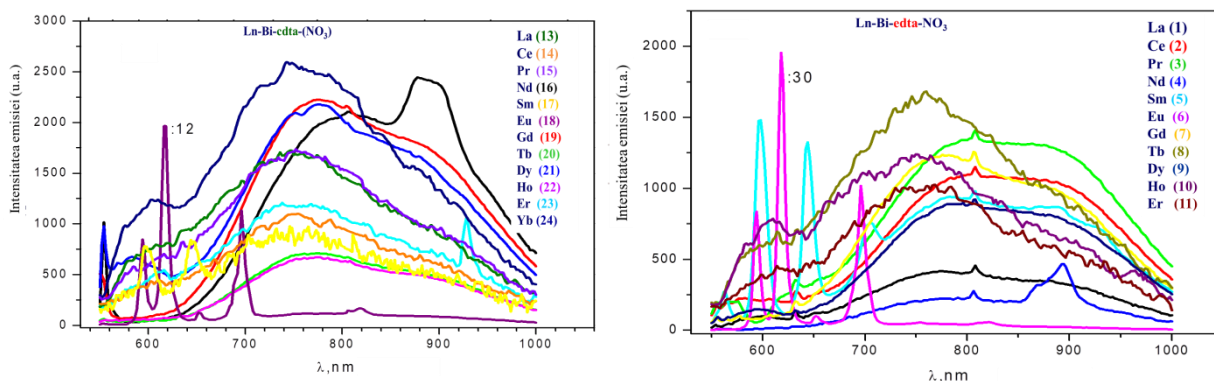


Fig. 4.6. Spectrele de fotoluminescență în domeniul vizibil ale complexelor Eu(III)-Bi(III)-APC-NO₃·nH₂O

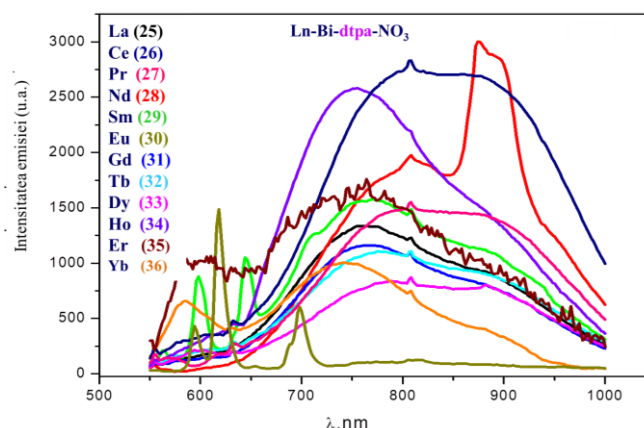
Diferențele în spectrele complexelor sunt condiționate de prezența unor benzi de emisie foarte largi cu maximuri în domeniul 435 - 485 nm cauzate, cel mai probabil, de tranziții electronice intraligand. Intensitatea semnalelor este funcție de natura liganzilor APC și descrește în ordinea $\text{cdtA}^{4-}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

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



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

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



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

Fig. 4.7. Spectrele de fotoluminescență în domeniile vizibil și IR apropiat ale complexelor din seriile Ln(III)-Bi(III)-APC-(NO₃)·nH₂O

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 remarcă intensitatea fotoluminescentă cea mai slabă în domeniul IR apropiat pentru complecșii cu Eu(III), cu toate că, după cum se observă din figura 4.6, în domeniul vizibil la 590 și 615 nm acestea prezintă cele mai intense benzi de emisie.

4.4. Catalizatori în procesul de radioliză a apei

În calitate de catalizator la descompunerea radiolitică a apei, în lucrarea dată, a fost utilizat oxidul mixt LaBiO_3 , obținut în rezultatul descompunerii termice a complexului $\text{LaBi}(\text{edta})\text{NO}_3 \cdot 7.22\text{H}_2\text{O}$ (**1**) până la temperatura de 800 °C. Randamentul radiolitic al hidrogenului în acest caz crește de 46,85 ori în comparație cu apa necatalizată și de 1,33 ori în comparație cu prototipul LaCoO_3 (Tab. 4.4).

Tabelul 4.4. Valorile intensităților picurilor din spectrul de masă al produșilor obținuți în urma radiolizei în prezența catalizatorilor și randamentul radiolitic (G) al hidrogenului

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

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. Au fost stabilite condițiile optime de sinteză, obținuți și caracterizați 62 de complecși 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, complecși 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^- , $\text{CHCl}_2\text{COO}^-$, 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 $\{\text{Bi}_2\text{Br}_{10}\}^{4-}$ 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 °C 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 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ duce la formarea reziduurilor anorganice la temperaturi cu $110 - 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ mai joase comparativ cu descompunerea termică efectuată la viteza de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, indicând la avantajul folosirii vitezei mai joase de încălzire pentru obținerea sistemelor oxidice.

5. Difrakția 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 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. 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 $\text{Bi}_{1.5}\text{Ln}_{0.5}\text{O}_3$, în dependență de raportul metalelor din complexii inițiali. Din contra, la viteza de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 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 complexii inițiali. Cele mai mici granule ($200\text{--}900\text{ nm}$) au fost depistate în reziduurile obținute din precursorii cu ligandul edta^{4-} . Reziduurile generate de precursorii cu liganzi cdta^{4-} și dtpa^{5-} au dimensiunea granulelor în domeniul $200\text{ nm} - 5\text{ }\mu\text{m}$. 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 complexilor 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 complexilor-precursori și ale oxizilor micști, obținuți la calcinarea acestora, a demonstrat că, indiferent de natura ligandului APC din precursori, oxizii BiLnO_3 sau $\text{Bi}_{1.5}\text{Ln}_{0.5}\text{O}_3$ manifestă proprietăți luminescente mai pronunțate în comparație cu complexii 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 $\text{LaBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2\cdot 7.22\text{H}_2\text{O}$ (**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 complexilor heterometalici cu scopul stabilirii influenței următorilor factori:
 - a. natura ionilor Ln(III);
 - b. natura ligandului APC;
 - c. raportul stoechiometric al metalelor din complexi;
 - d. natura contranionilor (NO_3^- , Cl^- , Br^- ș.a.);
 - e. prezența sau absența 1,10 - fenantrolinei.

BIBLIOGRAFIE

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

LISTA PUBLICAȚIILOR AUTORULUI LA TEMA TEZEI

Articole în reviste științifice:

1. STAVILA, V., GULEA, A., **POPA, N.**, SHOVA, S., MERBACH, A., SIMONOV, Yu.A., LIPKOWSKI, J. A novel 3D Nd(III) – Bi(III) coordination polymer generated from EDTA ligand. In: *Inorganic Chemistry Communications*. 2004, nr. 7, pp. 634-637. DOI: 10.1016/j.inoche.2004.03.003, **IF: 1.826**.
2. **POPA, N.** Dietilentriaminpentaacetatobismutați(III) de lantanide(III) în calitate de precursori pentru oxizi heterometalici. In: *Studia Universitatis Moldaviae*, Seria “Științe reale și ale naturii”. 2021, nr. 1 (141), pp. 187-194. DOI: 10.5281/zenodo.4981509, (categoria B).
3. **POPA, N.**, BULIMESTRU, I., GULEA, A. Complecși Ln(III)-Bi(III) în baza ionilor trietilentetraaminhexaacetat - precursori moleculari pentru oxizii micști BiLnO₃. In: *Studia Universitatis Moldaviae*, Seria “Științe reale și ale naturii”. 2020, nr. 1 (131), pp. 24-31. DOI: 10.5281/zenodo.3953803, (categoria B).

Teze în culegeri științifice:

1. **POPA, N.**, BULIMESTRU, I. Aminopolicarboxilați heterometalici ai Bi(III) cu metale 3d și lantanide în calitate de precursori moleculari pentru materiale oxidice. In: *Conferința științifică națională cu participare internațională “Materiale avansate în biofarmaceutică și tehnică”*, dedicată aniversării a 75-a de la nașterea acad. A. Gulea și de la fondarea USM. Chișinău, Moldova, 26 mai, 2021, pp. 211-217. ISBN 978-9975-89-216-2.
2. GULEA, A., STAVILA, V., **POPA, N.**, BULIMESTRU, I., CULIUC, L., SIMINEL, A., KULIKOVA, O., WHITMIRE, K.H. New materials based on bismuth-lanthanide coordination compounds. In: *38th International Conference on Coordination Chemistry*. Jerusalem, Israel, July 20-25, 2008, p. 431.
3. STAVILA, V., WHITMIRE, K., **POPA, N.**, BULIMESTRU, I., GULEA, A. New bismuth(III)-lanthanide(III) coordination compounds as molecular precursors for heterometallic oxide materials. In: *The XXIII International Chiugaev Conference on Coordination Chemistry*. Odessa, Ukraine, September 4-7, 2007, pp. 668-669. ISBN 966-594-948-9.
4. **POPA, N.**, GULEA, A. Modul de distribuție al ionilor NO₃⁻ în sistemele Ln(III) – Bi(III). In: *A XXVIII-a Conferință Națională de Chimie*, secția „Chimie și Tehnologie Anorganică”. Călimănești-Căciulata, Vâlcea, România, 6-8 octombrie, 2004, p. 157. ISBN 973-8488-74-5.
5. STAVILA, V., GULEA, A., **POPA, N.**, SHOVA, S., MERBACH, A., SIMONOV, Yu. A., LIPKOWSKI, J. Two novel 3d Nd(III) – Bi(III) aminopolycarboxylate coordination

- polimers. In: *V-th International Conference on f-elements*. Geneva, Switzerland, August 24-29, 2003, CO-P23, p. 219.
6. ERHAN, V., **POPA, N.**, BULIMESTRU, I. Ln(III)-Bi(III) coordination compounds as molecular precursors for LnBiO₃ mixed oxides. In: *International Conference „Achievements and perspectives of modern chemistry”*, dedicated to the 60th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry. Chisinau, Republic of Moldova, October 9-11, 2019, p. 139. ISBN 978-9975-62-428-2.
 7. **POPA, N.** Heterometallic Pr(III) – Bi(III) coordination compounds with 1,2-cyclohexanediaminetetraacetate ligand and chlorine - containing anions. In: *The XVIII-th International Conference “Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry”*, dedicated to the memory of the professor Constantin Turta and professor Mihail Revenco. Chisinau, Moldova, October 8-9, 2015, p. 124. ISBN 978-9975-71-692-5.
 8. BULIMESTRU, I., **POPA, N.**, SHOVA, S., GULEA, A. Heterometallic lanthanide(III)-bismuth(III) polyaminopolycarboxylate complexes: synthesis and crystal structure. In: *The XVII-th International Conference “Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry”*. Chişinău, Moldova, October 24-26, 2012, pp. 75-76. ISBN 978-9975-62-327-8.
 9. SIMINEL, A., KULIKOVA, O., RACU, A., BULIMESTRU, I., **POPA, N.**, GULEA, A. Luminescent properties of Ln_xBi_{2-x}O₃ oxide systems generated from polyaminopolycarboxylate-based molecular precursors. In: *5th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics and Symposium “Electrical Methods of Materials Treatment”* in memoriam of acad. Boris Lazarenko. Chisinau, Moldova, September 13-17, 2010, p. 158. ISBN 978-9975-66-190-4.
 10. **POPA, N.**, GULEA, A., RACU, A., SIMINEL, A., KULIKOVA, O., KULYUK, L., STAVILA, V., WHITMIRE, K.H., BULIMESTRU, I. Luminescence properties of heterometallic Ln(III)-Bi(III) complexes and their mixed-oxide systems. In: *The International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*. Chisinau, Republic of Moldova, May 26-28, 2009, p. 104. ISBN 978-9975-62-258-5.
 11. GULEA, A., STAVILA, V., **POPA, N.**, BULIMESTRU, I., KULYUK, L., SIMINEL, A., KULIKOVA, O., WHITMIRE, K.H. Luminescence properties of bismuth-lanthanide coordination compounds. In: *4th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*. Chişinău, Moldova, September 23-26, 2008, CPPP 72 P.
 12. **POPA, N.**, BULIMESTRU, I. Combinații coordinative Pr(III)-Bi(III)-aminopolicarboxilat în calitate de precursori moleculari pentru materiale anorganice. In: *Conferința Științifică*

Națională cu participare internațională „Integrare prin Cercetare și Inovare”, Științe ale naturii și exacte. Chișinău, Republica Moldova, 28-29 septembrie, 2016, pp. 209-211. ISBN 978-9975-71-814-1.

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

Brevet de invenții

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

Materiale la saloanele de invenție

1. PARASCHIVESCU, A., CECAL, Al., GULEA, A., **POPA, N.** Catalysts for obtaining ecological fuel. 6th *International Exhibition (SuZhou) of Inventions.* China. 2008. Medalie de argint.
2. GULEA, A., **POPA, N.**, BULIMESTRU, I., CECAL, Al., ȚAPCOV, V., PARASCHIVESCU, A. Catalizatorul bismutului pentru radioliza apei. *Expoziția internațională specializată INFOINVENT.* Chișinău, Moldova. 2005. Diplomă de mențiune.
3. GULEA, A., CECAL, Al., PARASCHIVESCU, A., STAVILĂ, V., ȚAPCOV, V., **POPA, N.** Catalizatori pentru descompunerea radiolitică a apei. *Salonul Internațional al Invențiilor, Cercetării și Transferului Tehnologic, Inventica-2002.* Iași, România. 2002. Medalie de aur cu mențiune.
4. **POPA, N.** Coordination compounds of Bi(III) with *f* elements. 44th *International Exhibition of Inventions Geneva - 2016.* April 13-17, Geneva, 2016. Diplomă.

ADNOTARE

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

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

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

Scopul lucrării: sinteza și studiul unor proprietăți ale complecșilor 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 compușilor 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 științifică 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.

Semnificația 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: compușii coordinativi heterometalici sintetizați pot fi folosiți în calitate de materiale fotoluminescente sau de precursori moleculari pentru obținerea oxizilor sau oxohalogenurilor heterometalice cu proprietăți de conductori ionici, feroelectrici, catalizatori sau pigmenți anorganici.

Implementarea rezultatelor științifice: a fost brevetat oxidul mixt LaBiO₃ în calitate de catalizator de radioliză a apei în prezența căruia randamentul de obținere a hidrogenului crește de 46,85 ori în comparație cu apa necatalizată și de 1,33 ori în comparație cu prototipul LaCoO₃. 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 статьях, 15 тезисах докладов на конференциях и один патент.

Ключевые слова: лантаноиды(III), висмут(III), гетерометаллические комплексы, аминополикарбоксилаты (APC), 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 разложения 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 классических 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 радиолитического разложения воды, в присутствии которого выход получения водорода увеличивается в 46,85 раза по сравнению с некатализируемой 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 „Coordination 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 enlargement 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 LaBiO₃ 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 LaCoO₃ prototype. The research results were included in the course „Synthesis and characterization of inorganic materials” of the master program „Advanced Materials in Chemistry and Biopharmaceutics”, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Moldova State University.

POPA NELEA

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

141.02. CHIMIE COORDINATIVĂ

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

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

Centrul Editorial-Poligrafic al Universității de Stat din Moldova

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