

CZU: 544.142.6:546-31

DOI: <http://doi.org/10.5281/zenodo.3953803>

**COMPLECȘI Ln(III)-Bi(III) ÎN BAZA IONILOR  
TRIETILENTETRAAMINHEXAACETAT – PRECURSORI MOLECULARI  
PENTRU OXIZII MICȘTI BiLnO<sub>3</sub>**

*Nelea POPA, Ion BULIMESTRU, Aurelian GULEA*

*Universitatea de Stat din Moldova*

Lucrarea este axată pe sinteza și studiul unui șir de combinații coordinative heterometalice ale lantanidelor(III) și bismutului(III) cu formula generală LnBi(ttha)·nH<sub>2</sub>O (ttha<sup>6-</sup> = trietilentetraaminhexaacetat) pe rol de precursori moleculari pentru obținerea oxizilor micști BiLnO<sub>3</sub>. În baza spectrelor IR a fost stabilită prezența a două serii de complecși analogi (Ln(III) = La, Pr, Nd, Gd, Dy, unde n=7 și Ln(III) = Ho, Er, unde n=10). Analiza termogravimetrică efectuată în flux de oxigen generează oxidul preconizat BiLnO<sub>3</sub> deja la 600°C, pe când în flux de azot acest proces nu este finalizat nici la 900°C. Difrakția razelor X pe pulberile obținute la descompunerea termică a precursorilor a confirmat că viteza de calcinare și natura ionilor Ln(III) nu influențează compoziția reziduurilor finale, în toate cazurile obținându-se oxizii heterometalici preconizați BiLnO<sub>3</sub> în stare pură.

**Cuvinte-cheie:** combinații coordinative, precursori moleculari, lantanide(III), bismut(III), trietilentetraaminhexaacetat, viteză de încălzire, oxid mixt.

**Ln(III)-Bi(III) COMPLEXES BASED ON TRIETHYLENETETRAAMINEHEXAACETATE IONS AS MOLECULAR PRECURSORS FOR BiLnO<sub>3</sub> MIXED OXIDES**

The paper focuses on the synthesis and study of a series of heterometallic coordination compounds of lanthanides(III) and bismuth(III) with the general formula LnBi(ttha)·nH<sub>2</sub>O (ttha<sup>6-</sup> = triethylenetetraaminehexaacetate) as molecular precursors for getting BiLnO<sub>3</sub> mixed-oxides. Based on the IR spectra, the presence of two series of analogous complexes was established (Ln(III) = La, Pr, Nd, Gd, Dy, where n=7 and Ln(III) = Ho, Er, where n=10). Thermogravimetric analysis performed in oxygen flow results in the formation of the expected BiLnO<sub>3</sub> oxides at already 600°C, while in nitrogen flow this process is not completed even at 900°C. Powder X-ray diffraction patterns of residues obtained upon thermal decomposition of the precursors confirmed that the heating rate and the nature of Ln(III) ions do not affect the composition of the final product, in all cases these are the expected pure BiLnO<sub>3</sub> heterometallic oxides.

**Keywords:** coordination compounds, molecular precursors, Lanthanide(III), Bismuth(III), triethylenetetraaminehexaacetate, heating rate, mixed-oxide.

**Introducere**

Cercetările din domeniul materialelor care conțin ioni Ln(III) întotdeauna au fost foarte diverse și de importanță majoră, iar în ultimii ani acestea au fost redirecționate spre obținerea sistemelor multifuncționale și ecologice, fiind impuse de cerințele aplicațiilor tehnologice care cuprind așa domenii vaste ca magnetismul, optica, protecția mediului, energetica, farmaceutica, diagnostica biomedicală [1-6].

Compușii coordinativi heterometalici ai lantanidelor prezintă interes deosebit datorită aplicațiilor practice diverse ale acestora în calitate de magneți moleculari [7,8], materiale luminescente [9,10], catalizatori [7,11].

Complecșii heterometalici mai pot fi folosiți și în calitate de precursori moleculari pentru obținerea oxizilor micști în rezultatul descompunerii termice [12,13]. Ionii aminopolicarboxilat (APC) s-au dovedit a fi agenți de chelatare convenabili pentru asamblarea ionilor metalelor din componența precursorilor moleculari în raport stoichiometric necesar pentru obținerea oxidului mixt preconizat [14]. Primele comunicări referitoare la obținerea oxizilor micști BiLnO<sub>3</sub> din precursori moleculari în baza ionilor APC au fost realizate de Devillers și colaboratorii săi [15,16]. A fost stabilit că metoda precursorilor moleculari generează oxizii micști preconizați în condiții mult mai avantajoase comparativ cu metoda clasică de sinteză în fază solidă, metoda coprecipitării sau metoda precursorilor simpli [16].

Unicii complecși heterometalici din seria Ln(III)-Bi(III)-APC, structurile cărora au fost determinate, sunt [NdBi(edta)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·7,22H<sub>2</sub>O [17] și [(Bi<sub>x</sub>Tb<sub>1-x</sub>)(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N]·2H<sub>2</sub>O [18].

Importanța crescândă a oxizilor heterometalici din sistemul Bi<sub>2-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, care pot fi ușor dopate și cu alte metale, se explică prin proprietățile valoroase ale acestora care se extind de la electrice [19,20], magnetice [21,22], luminescente [23-25], fotocatalitice [26,27] până la pigmenți ecologici [28,29].

Pentru a completa informația referitoare la capacitatea de utilizare a compușilor de tip Ln(III)- Bi(III)-APC în calitate de precursori moleculari heterometalici pentru obținerea sistemelor oxidice din seria BiLnO<sub>3</sub>, în prezenta lucrare au fost sintetizați și cercetați șapte compuși coordinativi, folosind în calitate de agent de complexare acidul trietilentetraaminhexaacetic (H<sub>6</sub>ttha).

## I. Partea experimentală

### I.1. Reactivi și metode de cercetare

Reactivii Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, KOH și H<sub>6</sub>ttha au fost procurați de la „Sigma-Aldrich”, fiind folosiți în sinteză fără o purificare prealabilă. Analiza elementală (C, H, N) a fost efectuată la analizatorul Vario EL(III). Spectrele IR au fost înregistrate la spectrometrul Bruker ALPHA Platinum-ATR în domeniul 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>. Descompunerea termică la viteze diferite de încălzire a fost efectuată în intervalul de temperatură 20-800°C, folosind cuptorul de calcinare SNOL 4/1100. Analiza termogravimetrică a precursorilor în fluxuri de azot sau oxigen (150 mL/min) a fost realizată în intervalul 20 - 900°C, cu viteza de încălzire 5°C·min<sup>-1</sup>, la derivatograful Mettler-Toledo TGA/SDTA 850e. Probele (15 - 40 mg) au fost analizate în creuzete din Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Difrakția raxelor X pe pulberile reziduurilor obținute în rezultatul calcinării precursorilor a fost realizată la difractometrul Empyrean, din cadrul Centrului Regional Interdisciplinar Științifico-Educațional pentru Studiul Materialelor Avansate (CaRISMA), USM.

### I.2. Procedee de sinteză

Pentru sinteza combinațiilor coordinative heterometalice, inițial a fost obținut, conform unei metode modificate, complexul homometalic Bi(H<sub>3</sub>ttha)·3H<sub>2</sub>O [30]. Înlocuirea oxocarbonatului de bismut folosit în [30] cu hidroxid de bismut(III), proaspăt preparat în cazul nostru, reduce de zeci de ori timpul necesar pentru finalizarea reacției cu acidul H<sub>6</sub>ttha. Acetații lantanidelor au fost obținuți în rezultatul reacției dintre acidul acetic glacial cu carbonații lantanidelor, proaspăt preparați.

Complecșii heterometalici, prezentați în continuare, au fost obținuți la interacțiunea cantităților stoechiometrice de Bi(H<sub>3</sub>ttha)·3H<sub>2</sub>O cu acetații lantanidelor respective.

**LaBi(ttha)·7H<sub>2</sub>O (1):** În 40 mL apă distilată au fost dizolvate, la încălzire și agitare permanentă, 0,302 g (0,4 mmol) Bi(H<sub>3</sub>ttha)·3H<sub>2</sub>O. La soluția obținută au fost adăugate 0,155 g (0,4 mmol) La(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O. Amestecul reactant obținut a fost vaporizat pe baia de apă până la 1/3 din volumul inițial. Peste 48 de ore din soluție s-a separat o substanță microcristalină de culoare albă. Substanța a fost filtrată, spălată cu puțină apă distilată și uscată la temperatura camerei până la o masă constantă. Randamentul – 78% (0,300 g). Analiza elementală: calculat pentru C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>19</sub>BiLa, %: C, 22.46; H, 3.98; N, 5.82; Găsit, %: C, 22.55; H, 3.86; N, 5.80.

**PrBi(ttha)·7H<sub>2</sub>O (2)** a fost obținut prin analogie, conform metodei de sinteză a complexului **1**, folosind 0,156 g (0,4 mmol) de Pr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O. Peste 48 de ore din soluție s-a separat o substanță microcristalină de culoare verde-pal. Randamentul – 74% (0,285 g). Analiza elementală: calculat pentru C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>19</sub>BiPr, %: C, 22.42; H, 3.97; N, 5.81; Găsit, %: C, 22.25; H, 3.92; N, 5.67.

**NdBi(ttha)·7H<sub>2</sub>O (3)** a fost obținut prin analogie, conform metodei de sinteză a complexului **1** cu folosirea a 0,157 g (0,4 mmol) de Nd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O. Substanța este de culoare mov-pal. Randamentul – 76% (0,294 g). Analiza elementală: calculat pentru C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>19</sub>BiNd, %: C, 22.34; H, 3.96; N, 5.79; Găsit, %: C, 22.17; H, 3.85; N, 5.58.

**GdBi(ttha)·7H<sub>2</sub>O (4)** a fost obținut prin analogie, conform metodei de sinteză a complexului **1** cu folosirea a 0,163 g (0,4 mmol) de Gd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O. Substanța este albă. Randamentul – 75% (0,294 g). Analiza elementală: calculat pentru C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>19</sub>BiGd, %: C, 22.04; H, 3.91; N, 5.71; Găsit, %: C, 21.92; H, 3.79; N, 5.63.

**DyBi(ttha)·7H<sub>2</sub>O (5)** a fost obținut prin analogie, conform metodei de sinteză a complexului **1** folosind 0,165 g (0,4 mmol) de Dy(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O. Substanța este galben-pală. Randamentul – 77% (0,305 g). Analiza elementală: calculat pentru C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>19</sub>BiDy, %: C, 21.93; H, 3.88; N, 5.68; Găsit, %: C, 21.78; H, 3.76; N, 5.53.

**HoBi(ttha)·10H<sub>2</sub>O (6)** a fost obținut similar cu complexul **1**, folosind 0,166 g (0,4 mmol) de Ho(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O. Substanța este de culoare gălbuie. Randamentul – 73% (0,304 g). Analiza elementală: calculat pentru C<sub>18</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>22</sub>BiHo, %: C, 20.74; H, 4.25; N, 5.37; Găsit, %: C, 20.53; H, 4.18; N, 5.25.

**ErBi(ttha)·10H<sub>2</sub>O (7)** a fost obținut similar cu complexul **1**, folosind 0,167 g (0,4 mmol) de Er(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O. Substanța este de culoare roz-pal. Randamentul – 72% (0,301 g). Analiza elementală: calculat pentru C<sub>18</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>22</sub>BiEr, %: C, 20.69; H, 4.25; N, 5.36; Găsit, %: C, 20.46; H, 4.16; N, 5.13.

## II. Rezultate și discuții

### II.1. Analiza termogravimetrică

Etapele de descompunere termică a complexului  $\text{PrBi}(\text{ttha}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  în fluxuri de azot (Fig.1a) și de oxigen (Fig.1b) au fost obținute reieșind din curbele TG, care marchează trei procese consecutive: deshidratarea, termoliza ligandului și decarboxilarea/formarea rezidului anorganic.

Eliminarea celor șapte molecule de apă are loc în intervalul 60 - 180°C în ambele atmosfere gazoase (Tab.1).

Tabelul 1

Date de analiză termogravimetrică a precursorului  $\text{PrBi}(\text{ttha}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Atmosfera gazoasă	Deshidratarea, °C	-7H <sub>2</sub> O, % exp./calc.	Termoliza ttha <sup>6-</sup> , °C	Decarboxilarea/formarea rezidului, °C
N <sub>2</sub>	60 - 180	13,34/13,07	280 - 600	600 - 900
O <sub>2</sub>	60 - 180	13,06/13,07	250 - 310	430 - 600

Termoliza ligandului ttha<sup>6-</sup> din complexul anhidru decurge într-un interval de temperatură larg (280 - 600°C) în flux de azot, situația fiind complet diferită în cazul descompunerii în oxigen, când acest interval este foarte îngust (250 - 310°C). Este de remarcat faptul că, în flux de oxigen, procesul de descompunere termică sfârșește cu formarea oxidului mixt  $\text{BiLnO}_3$ , în rezultatul decarboxilării probei, deja la 600°C, pe când în flux de azot acest proces nu este finalizat nici la 900°C.

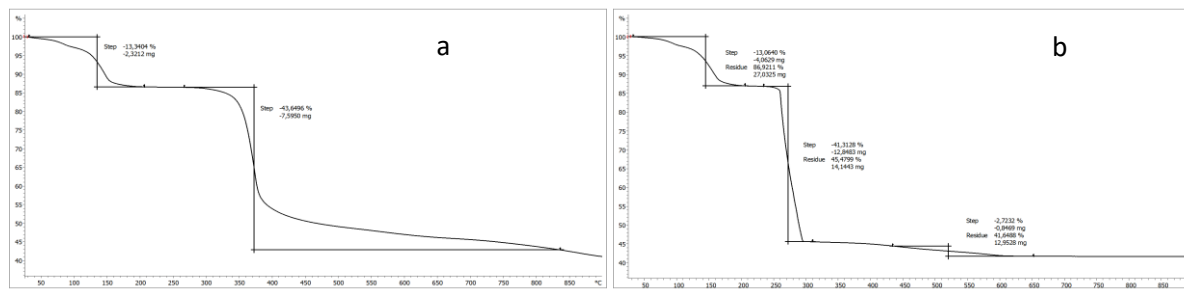


Fig.1. Curbele TG în atmosferă de azot (a) și de oxigen (b) a complexului  $\text{PrBi}(\text{ttha}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

### II.2. Spectroscopia IR

Pentru grupările carboxilat, informative sunt frecvențele vibrațiilor de valență asimetrică  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  și simetrică  $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ . Benzile de absorbție ale grupei COOH din acizii carboxilici sau aminopolicarboxilici sunt poziționate în spectrele IR în regiunea 1725-1700  $\text{cm}^{-1}$  sub formă de vibrații  $\nu(\text{C}=\text{O})$ . Procesul de deprotonare, urmat de coordinare, duce la delocalizarea densității electronice în grupele carboxilat; ca rezultat, semnalele vibrației  $\nu(\text{C}=\text{O})$  dispar, iar în spectrele IR apar vibrațiile  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  în regiunea 1650-1500  $\text{cm}^{-1}$  și  $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$  la 1400-1300  $\text{cm}^{-1}$ . Pentru compușii cu legături M-O cu caracter predominant ionic, oscilația vibrațiilor  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  apare în intervalul 1600-1560  $\text{cm}^{-1}$ , iar pentru legături M-O cu caracter predominant covalent oscilația  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  se găsește la valori mai mari de 1650  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabelul 2

Unele benzi caracteristice din spectrele IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) ale complexelor

Nr.	Complexul	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$	$\Delta\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$	$\nu(\text{CN})$
1	$\text{LaBi}(\text{ttha}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1564	1399; 1386	165; 178	1108; 1096
2	$\text{PrBi}(\text{ttha}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1564	1400; 1384	164; 180	1108; 1096
3	$\text{NdBi}(\text{ttha}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1564	1399; 1386	165; 178	1108; 1096
4	$\text{GdBi}(\text{ttha}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1566	1400; 1387	166; 179	1108; 1096
5	$\text{DyBi}(\text{ttha}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1564	1400; 1388	164; 176	1107; 1097
6	$\text{HoBi}(\text{ttha}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1600	1352; 1320	248; 280	1100; 1081
7	$\text{ErBi}(\text{ttha}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1600	1352; 1320	248; 280	1100; 1081

Poziția benzilor de absorbție  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  în regiunea 1600-1564  $\text{cm}^{-1}$ , din spectrele IR ale complexelor analizate, ne permite să facem concluzii despre caracterul predominant ionic al legăturilor M-O în substanțele analizate. Diferențele dintre valorile  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  și  $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$  mai mici de 200  $\text{cm}^{-1}$  indică la prezența grupă-

rilor carboxilat coordonate preponderent bidentat sau bidentat-punte pentru complexii cu Ln(III) = La(III), Pr(III), Nd(III), Gd(III), Dy(III). Pentru analogii cu Ln(III) = Ho(III) și Er(III) aceste diferențe constituie 242 sau 281  $\text{cm}^{-1}$ , ceea ce face posibilă afirmația despre coordinarea preferențial monodentată a grupărilor carboxilat din ionii APC. Poziția benzilor vibrațiilor de valență  $\nu(\text{C-N})$ , în rezultatul coordinării atomilor de azot din ligandul APC la ionul de bismut(III), este scindată în două și deplasată în spectrele complexelor spre numere de undă mai mici în comparație cu  $\text{H}_6\text{ttha}$  necoordinat, având valorile maximelor de absorbție la cca 1108-1081  $\text{cm}^{-1}$ . Pentru toate substanțele în regiunea 3500-2800  $\text{cm}^{-1}$  se observă benzi largi de absorbție care au fost atribuite legăturilor  $\nu(\text{OH})$  din moleculele de apă, precum și legăturilor de hidrogen care se formează în complecși.

Spectrele IR ale complexelor din seria  $\text{LnBi}(\text{ttha}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Fig.2), unde Ln(III) = La, Pr, Nd, Gd, Dy, sunt practic identice (Tab.2), ceea ce permite presupunerea asemănării structurale a acestor substanțe. Foarte asemănătoare între ele sunt și spectrele IR pentru complexii din seria  $\text{LnBi}(\text{ttha}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , unde Ln(III) = Er, Ho (Fig.3), dar diferite de spectrele IR ale complexelor din prima serie (Fig.4, Tab.2).

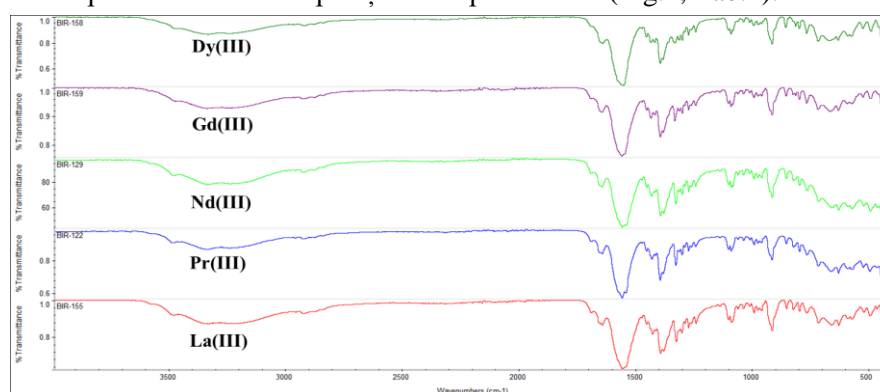


Fig.2. Spectrele IR ale complexelor din seria  $\text{LnBi}(\text{ttha}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Ln(III) =  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ).

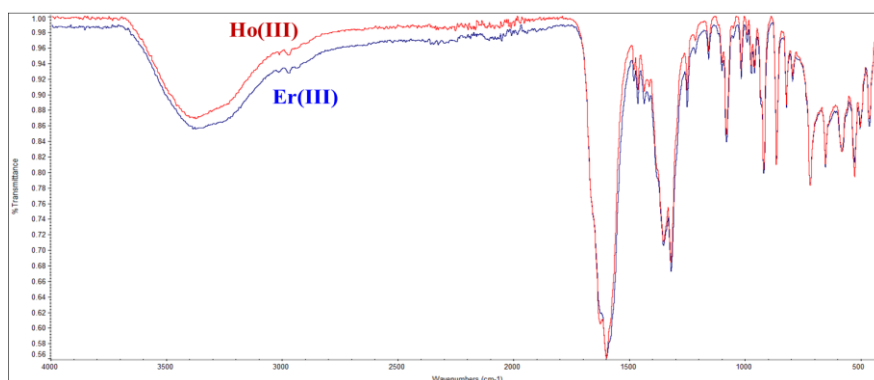


Fig.3. Spectrele IR ale complexelor din seria  $\text{LnBi}(\text{ttha}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Ln(III) =  $\text{Ho}^{3+}$  și  $\text{Er}^{3+}$ ).

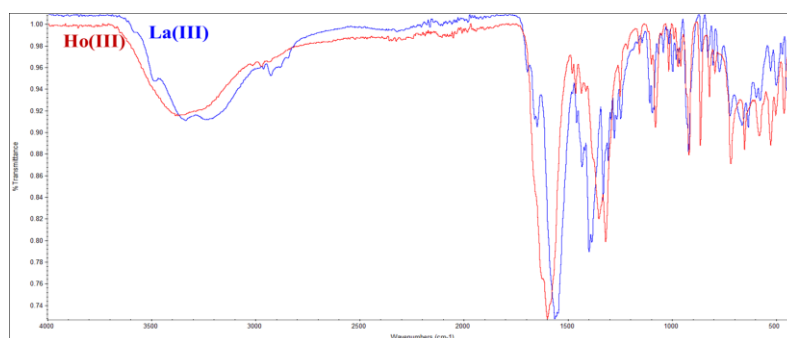


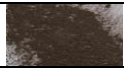



Fig.4. Deosebiriile dintre spectrele IR ale complexelor din seriile  $\text{LnBi}(\text{ttha}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (La(III)) și  $\text{LnBi}(\text{ttha}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Ho(III)).

### II.3. Analiza gravimetrică

Descompunerea termică a precursorilor cu Pr(III) și Nd(III) în intervalul de temperaturi 20-800°C a fost efectuată la două viteze de încălzire pentru a stabili viteza optimă care oferă posibilitatea de a obține oxizi micști fără impurități. Rezultatele cercetărilor au demonstrat că la viteza de încălzire de 0,5°C·min<sup>-1</sup> masele reziduurilor sunt în bună concordanță cu valorile calculate pentru reziduul presupus BiLnO<sub>3</sub> conform compoziției precursorilor (Tab.3). La viteza de 10°C·min<sup>-1</sup> masele reziduurilor sunt aproximativ cu un procent de masă mai înalte decât cele presupuse pentru oxizii micști. Aspectul exterior al reziduurilor obținute pentru fiecare precursor la diferite viteze este practic același. Diferențele în culoare dintre precursorii cu Pr(III) și Nd(III) sunt condiționate de natura diferită a lantanidului.

Tabelul 3






Rezultatul descompunerii precursorilor cu Pr(III) și Nd(III) la diferite viteze de încălzire

Precursorul	Masa reziduului, %, experimental/calculat (BiLnO <sub>3</sub> )		Aspectul exterior	
	0,5 °C·min <sup>-1</sup> (800°C)	10 °C·min <sup>-1</sup> (800°C)	0,5 °C·min <sup>-1</sup> (800°C)	10 °C·min <sup>-1</sup> (800°C)
PrBi(ttha)·7H <sub>2</sub> O	41,44/41,26	42,28/41,26		
NdBi(ttha)·7H <sub>2</sub> O	41,33/41,46	42,40/41,46		

Ținând cont de acest fapt, ceilalți precursori au fost degradați termic la viteză mai mică de încălzire, și anume – la 0,5°C·min<sup>-1</sup>. După cum se poate observa (Tab.4), valorile părților de masă (%) obținute experimental pentru fiecare reziduu în parte, sunt foarte apropiate de cele calculate pentru reziduul preconizat, BiLnO<sub>3</sub>.

Tabelul 4

Rezultatul descompunerii precursorilor cu viteza de 0,5°C·min<sup>-1</sup>

Precursorul	Masa reziduului, %, experimental/calculat (BiLnO <sub>3</sub> )	Aspectul exterior
LaBi(ttha)·7H <sub>2</sub> O	41,24/41,14	
GdBi(ttha)·7H <sub>2</sub> O	41,96/42,23	
DyBi(ttha)·7H <sub>2</sub> O	42,32/42,55	
HoBi(ttha)·10H <sub>2</sub> O	40,60/40,48	
ErBi(ttha)·10H <sub>2</sub> O	40,55/40,61	

### Difracția razelor X pe pulberi

Pentru confirmarea compozițiilor presupuse ale reziduurilor obținute la descompunerea precursorilor cu Pr(III) și Nd(III) la cele două viteze de încălzire (0,5°C·min<sup>-1</sup> sau 10°C·min<sup>-1</sup>) până la temperatura de 800°C, acestea au fost cercetate cu ajutorul difracției razelor X pe pulberi.

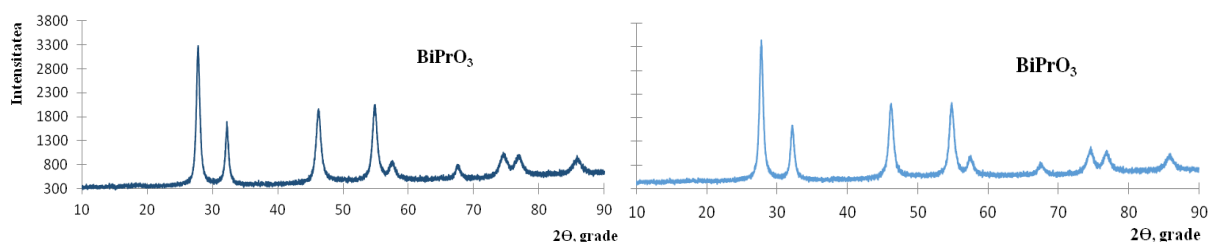
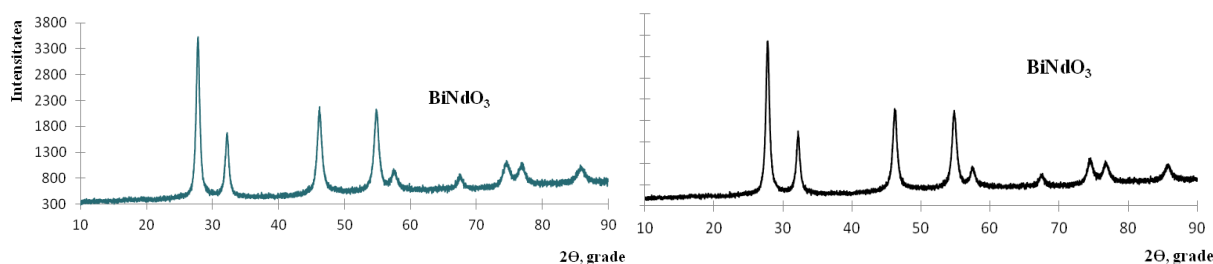
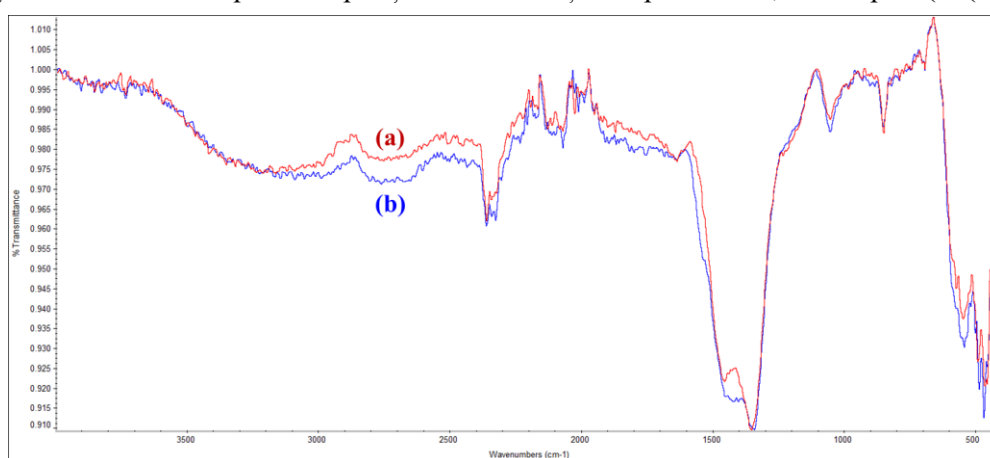


Fig.5. Imaginile de difracție ale reziduurilor obținute la descompunerea termică a PrBi(ttha)·7H<sub>2</sub>O la 0,5°C·min<sup>-1</sup> (a) și la 10°C·min<sup>-1</sup> (b).



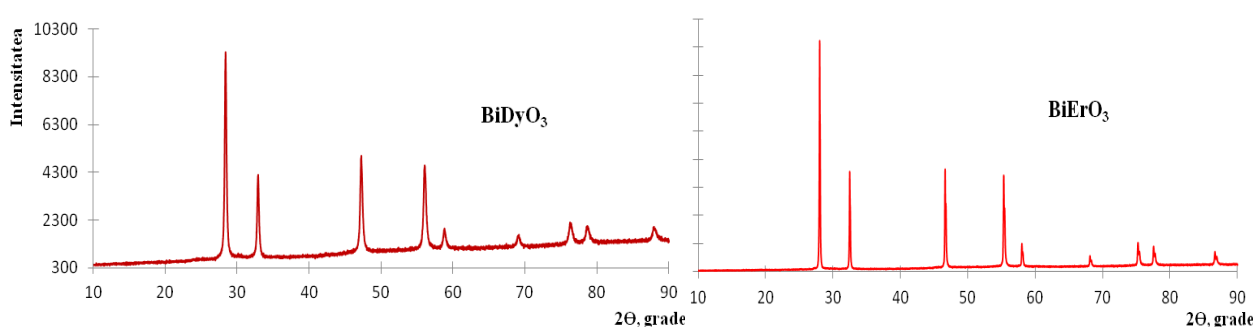
**Fig.6.** Imaginile de difracție ale reziduurilor obținute la descompunerea termică a  $\text{NdBi}(\text{ttha}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  la  $0,5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  (a) și la  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  (b).

Imaginile de difracție ale probelor din figurile 5 și 6 au demonstrat că, indiferent de viteza de încălzire, se obțin aceleași reziduuri care corespund compoziției oxizilor micști de tipul  $\text{BiLnO}_3$ , în stare pură ( $\text{Ln}(\text{III}) = \text{Pr}$  și  $\text{Nd}$ ).



**Fig.7.** Spectrele IR ale reziduurilor obținute la descompunerea  $\text{PrBi}(\text{ttha}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  cu viteza de calcinare  $0,5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  (a) și de  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  (b).

Pentru a exclude prezența speciilor amorse, care nu dau imagine de difracție a razelor X, reziduurile obținute la termoliza precursorilor la diferite regimuri termice au fost cercetate suplimentar cu ajutorul spectroscopiei IR. Spectrele IR identice ale probelor (Fig.7) demonstrează prezența aceleiași substanțe în ambele cazuri, indiferent de viteza de calcinare.



**Fig.8.** Imaginile de difracție ale reziduurilor obținute la descompunerea termică a precursorilor  $\text{DyBi}(\text{ttha}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{ErBi}(\text{ttha}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  cu viteza de calcinare  $0,5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Imaginile de difracție ale reziduurilor, obținute la descompunerea celorlalți precursori moleculari heterometalici cu ligandul  $\text{ttha}^{6-}$ , au confirmat rezultatele analizei termogravimetrice, în toate cazurile obținându-se oxizii micști  $\text{BiLnO}_3$  corespunzători ( $\text{Ln}(\text{III}) = \text{La}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$  și  $\text{Er}$ ) în stare pură, indiferent de seria din care face parte precursorul inițial (Fig.8).

### Concluzii

1. Au fost obținute și caracterizate șapte combinații coordinative heterometalice ale lantanidelor(III) cu bismutul(III), având formula generală  $\text{LnBi}(\text{ttha})\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}(\text{III}) = \text{Pr, Nd, La, Gd, Dy, Ho, Er}$ ;  $n = 7$  sau  $10$ ), cu scopul folosirii lor în calitate de precursori moleculari pentru obținerea oxizilor micști  $\text{BiLnO}_3$ .
2. În baza analizei spectrelor IR a fost stabilită prezența a două serii de complecși analogi (prima serie cu  $\text{Ln}(\text{III}) = \text{La, Pr, Nd, Gd, Dy}$ , unde  $n = 7$  și a doua serie cu  $\text{Ln}(\text{III}) = \text{Ho, Er}$  unde  $n = 10$ ).
3. Analiza termogravimetrică în fluxuri gazoase diferite a demonstrat că, în oxigen, procesul de descompunere termică a precursorilor sfârșește cu formarea oxidului preconizat  $\text{BiLnO}_3$  deja la  $600^\circ\text{C}$ , pe când în flux de azot acest proces nu este finalizat complet nici la  $900^\circ\text{C}$ .
4. Viteza de calcinare și natura ionilor  $\text{Ln}(\text{III})$  nu afectează compoziția reziduurilor finale: atât la viteza de  $0,5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , cât și la cea de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  se obțin oxizii micști  $\text{BiLnO}_3$  în stare pură pentru toate lantanidele cercetate ( $\text{Ln}(\text{III}) = \text{La, Pr, Nd, Gd, Dy, Ho}$  și  $\text{Er}$ ), fapt confirmat atât de difracția razelor X pe pulberi, cât și de spectroscopia IR.

### Referințe:

1. CARLOS, L., FERREIRA, R., DE ZEA BERMUDEZ, V., JULIAN-LOPEZ, B., ESCRIBANO, P. Progress on lanthanide-based organic–inorganic hybrid phosphors. In: *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, p.536–549. DOI: 10.1039/c0cs00069h
2. LEWIS, L., BRAYSHAW, R., SMITH, C.G., BADAOU, M., IRVING, J.A., PRICE S.R. Lanthanides compete with calcium for binding to cadherins and inhibit cadherin-mediated cell adhesion. In: *Metallomics*, 2019, 11, p.914-924. DOI: 10.1039/c8mt00317c
3. KOSTOVA, I. Lanthanides as Anticancer Agents. In: *Curr. Med. Chem.-Anti-Cancer Agents*, 2005, 5, p.591-602. DOI: 10.2174/156801105774574694
4. CARAVAN, P., ELLISON, J., MCMURRY, T., LAUFFER, R. Gadolinium(III) Chelates as MRI Contrast Agents: Structure, Dynamics, and Applications. In: *Chem. Rev.*, 1999, 99, p.2293-2352. DOI: 10.1021/cr980440x
5. WOODS, M., KOVACS, Z., SHERRY, A.D. Targeted Complexes of Lanthanide(III) Ions as Therapeutic and Diagnostic Pharmaceuticals. In: *J. Supramolecular Chem.*, 2002, 2, p.1–15. DOI: 10.1016/S1472-7862(02)00072-2
6. ZHANG, J., LI, Y., HAO, X., ZHANG, Q., YANG, K., LI, L., MA, L., WANG, S., LI, X. Recent Progress in Therapeutic and Diagnostic Applications of Lanthanides. In: *Medicinal Chemistry*, 2011, 11, p.678-694. DOI: 10.2174/138955711796268804
7. DAS, V., KAUSHIK, R., HUSSAIN, F. Heterometallic 3d-4f polyoxometalates: An emerging field with structural diversity to multiple applications. In: *Coord. Chem. Rev.*, 2020, 143, p.213-271. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213271
8. CHUKWUMA, I.D., YOSHIDA, T., COSQUER, G., ASEGBELOU, J.N., ZHANG, H., THOM, A., YAMASHITA, M. Periodicity of Single Molecule Magnet Behaviour of Heterotetranuclear Lanthanide Complexes across the Lanthanide Series: A Compendium. In: *Chem. Eur. J.*, 2020, 26 (27), p.6036-6049. DOI: 10.1002/chem.202000161
9. CHEN, F.-F., CHEN, Z.-Q., BIAN, Z.-Q., HUANG, C.-H. Sensitized luminescence from lanthanides in d–f bimetallic complexes. In: *Coord. Chem. Rev.*, 2010, 254, p.991–1010. DOI: 10.1016/j.ccr.2009.12.028
10. WARD, M. D. Transition-metal sensitised near-infrared luminescence from lanthanides in d–f heteronuclear arrays. In: *Coord. Chem. Rev.*, 2007, 251, p.1663–1677. DOI: 10.1016/j.ccr.2006.10.005
11. QIAO, W.-Z., XU, H., CHENG, P., ZHAO, B. 3d-4f Heterometal–Organic Frameworks for Efficient Capture and Conversion of  $\text{CO}_2$ . In: *Cryst. Growth Des.*, 2017, 17, 6, p.3128–3133. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00063
12. LU, H., WRIGHT, D.S., PIKE, S.D. The use of mixed-metal single source precursors for the synthesis of complex metal oxides. In: *Chem. Commun.*, 2020, 56, p.854. DOI: 10.1039/c9cc06258k
13. MEHRING, M. From molecules to bismuth oxide-based materials: Potential homo- and heterometallic precursors and model compounds. In: *Coord. Chem. Rev.*, 2007, 251, p.974-1006. DOI: 10.1016/j.ccr.2006.06.005
14. STAVILA, V., DAVIDOVICH, R. L., GULEA, A., WHITMIRE, K.H. Bismuth(III) complexes with aminopolycarboxylate and polyaminopolycarboxylate ligands: Chemistry and structure. In: *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250(21-22), p.2782-2810. DOI: 10.1016/j.ccr.2006.02.032
15. 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: *J. Solid State Chem.*, 2002, 167, p.494–507. DOI: 10.1006/jssc.2002.9668
16. WULLENS, H., LEROY, D., DEVILLERS, M. Preparation of ternary Bi-La and Bi-Pr oxides from polyaminocarboxylate complexes. In: *Int. J. Inorg. Mater.*, 2001, vol.3, p.309-321. DOI: 10.1016/S1466-6049(01)00036-8
17. 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: *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, 7, p.634-637. DOI: 10.1016/j.inoche.2004.03.003

18. BACHMAN, R. E., WHITMIRE, K. H., THURSTON, J. H., GULEA, A., STAVILA, O., STAVILA, V. Bismuth ladder polymers: structural and thermal studies of  $[\text{Bi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]_n$  and  $[(\text{Bi}_x\text{Tb}_{1-x})(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_2)_3\text{N}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ . In: *Inorg. Chimica Acta*, 2003, 25(346), p.249-255. DOI: 10.1016/S0020-1693(02)01381-6
19. DRACHE, M., ROUSSEL, P., WIGNACOURT, J.-P. Structures and Oxide Mobility in Bi-Ln-O Materials: Heritage of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . In: *Chem. Rev.*, 2007, 107, p.80-96. DOI: 10.1021/cr050977s
20. GÖNEN, Y.E., ERMIŞ, I., ARI, M. Electrical properties of triple-doped bismuth oxide electrolyte for solid oxide fuel cells. In: *Phase Transitions*, 2016, 89 (11), p.1129-1136. DOI: 10.1080/01411594.2016.1150471
21. TROYANCHUK, I.O., BUSHINSKY, M.V., KARPINSKY, D.V., MANTYTSKAYA, O.S., FEDOTOVA, V.V., PROCHNENKO, O.I. Structural transformations and magnetic properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$  (Ln = La, Nd, Eu) multiferroics. In: *Phys. Status Solidi (B)*, 2009, 246 (8), p.1901-1907. DOI: 10.1002/pssb.200945030
22. SINGHA, M.K., YANGA, Y., TAKOUDISA, C.G. Synthesis of multifunctional multiferroic materials from metal-organics. In: *Coord. Chem. Rev.*, 2009, 253, p.2920–2934. DOI: 10.1016/j.ccr.2009.09.003
23. BACK, M., TRAVE, E., RIELLO, P., JOOS, J. Insight into the Upconversion Luminescence of Highly Efficient Lanthanide-Doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Nanoparticles. In: *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122, 13, p.7389–7398. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00637
24. HUANG, X.Y., JI, X.H., ZHANGW, Q.Y. Broadband Downconversion of Ultraviolet Light to Near-Infrared Emission in  $\text{Bi}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ -Codoped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Phosphors. In: *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, 94 (3), p.833–837. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04184.x
25. ZHAO, X., SUO, H., ZHANG, Z., ZHANG, G., GUO, C. Simultaneously controlling phase, morphology and up-conversion luminescence via lanthanide doping in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  nanoparticles. In: *Ceramics International*, 2020, 46 (3), p.3183-3189. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.10.022
26. REVERBERI, A.P., VARBANOV, P.S., VOCCIANTE, M., FABIANO, B. Bismuth oxide-related photocatalysts in green nanotechnology: A critical analysis. In: *Front. Chem. Sci. Eng.*, 2018, 12, p.878–892. DOI: 10.1007/s11705-018-1744-5
27. BAKIRO, M., SALWA, H.A., ALZAMLY, A. Investigation of the band gap energy shift and photocatalytic properties of  $\text{Bi}^{3+}$ -doped ceria. In: *Inorg. Chem. Commun.*, 2020, 116, p.107906. DOI: 10.1016/j.inoche.2020.107906
28. RAJ, A.K., RAO, P.P., SREENA, T.S., AJU THARA, T.R. Pigmentary colors from yellow to red in  $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  by rare earth ion substitutions as possible high NIR reflecting pigments. In: *Dyes and Pigments*, 2019, 160, p.177-187. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.08.010
29. SULCOVA, P. Thermal stability and colour properties of new pigments based on  $\text{BiREO}_3$ . In: *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2012, 109, p.639–642. DOI: 10.1007/s10973-012-2410-7
30. WULLENS, H., DEVILLERS, M., TINANT, B., DECLERCQ, J.-P. Synthesis, characterization and crystal structures of bismuth(III) complexes with triethylenetetraaminehexaacetic acid and trans-cyclohexane-1,2-diaminetetraacetic acid. In: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1996, p.2023-2029.

**Date despre autori:**

**Nelea POPA**, lector universitar; cercetător științific, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică, Universitatea de Stat din Moldova.

**ORCID:** 0000-0002-5045-3564

**E-mail:** nelea.popa@gmail.com; nelea.popa@usm.md.

**Ion BULIMESTRU**, doctor, conferențiar universitar, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică, Universitatea de Stat din Moldova.

**ORCID:** 0000-0002-5474-8458

**E-mail:** bulimestru@gmail.com; bulimestru@usm.md

**Aurelian GULEA**, doctor habilitat, profesor universitar, academician; șef LCS „Materiale Avansate în Biofarmaceutică și Tehnică”, Universitatea de Stat din Moldova.

**ORCID:** 0000-0003-2010-7959

**E-mail:** guleaarelian@gmail.com

Prezentat la 25.05.2020