

CZU: 544.142.6:546-31

DOI: <http://doi.org/10.5281/zenodo.4981509>

DIETILENTRIAMINPENTAACETATOBISMUTAȚII(III) DE LANTANIDE(III) ÎN CALITATE DE PRECURSORI PENTRU OXIZI HETEROMETALICI

Nelea POPA

Universitatea de Stat din Moldova

Lucrarea relatează despre sinteza și caracterizarea complexilor heterometalici Ln(III)-Bi(III) în baza ionilor dietilen-triaminopentaacetat (dtpa⁵⁻) cu formula generală LnBi(dtpa)·10H₂O (Ln(III) = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb). Complecșii au fost folosiți ulterior pe rol de precursori pentru generarea oxizilor micști BiLnO₃ în rezultatul descompunerii termice. În baza spectrelor IR a fost stabilită prezența unei singure serii de complecși similari. Analiza termogravimetrică a demonstrat că la 0,5°C·min⁻¹ procesul de descompunere termică a precursorilor demonstrează formarea reziduurilor anorganice la 530-580°C, valori cu 100-160°C mai joase decât cele înregistrate la termoliza precursorilor efectuată cu viteza de încălzire de 10°C·min⁻¹. Difrakția razelor X pe pulberile obținute la termoliza precursorilor a confirmat că viteza de încălzire afectează compoziția reziduurilor finale: la viteza de încălzire de 0,5°C·min⁻¹ se obțin oxizii micști preconizați BiLnO₃ în stare pură, indiferent de natura lantanidelor, pe când la 10°C·min⁻¹ acești oxizi sunt impurificați cu specii carbonat.

Cuvinte-cheie: complecși heterometalici, precursori, lantanide(III), bismut(III), dietilen-triaminopentaacetat, termoliză, viteză de încălzire, oxid mixt.

LANTHANIDE(III) DIETHYLENTRIAMINEPENTAACETATOBISMUTHATES(III) AS PRECURSORS FOR HETEROMETALLIC OXIDES

The paper relates on the synthesis and investigation of Ln(III)-Bi(III) heterometallic complexes based on diethylenetriaminepentaacetate ions (dtpa⁵⁻) with the general formula LnBi(dtpa)·10H₂O (Ln(III) = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb). The complexes have been used as precursors to generate BiLnO₃ mixed-oxides upon thermolysis. The results of IR spectroscopy revealed the presence of one single series of analogous complexes. Thermogravimetric analysis demonstrated that at 0.5°C·min⁻¹ heating rate the thermal decomposition process of the precursors ends with the formation of inorganic residues at 530-580°C, which is 100-160°C lower than the values registered at 10°C·min⁻¹ heating rate. Powder X-ray diffraction patterns of residues obtained upon thermal decomposition of the precursors demonstrated that heating rate affects the composition of the final residue: at 0.5°C·min⁻¹ heating rate, pure anticipated BiLnO₃ mixed-oxides are obtained, regardless the nature of the lanthanide, while at 10°C·min⁻¹ the desired oxides are contaminated with carbonate species.

Keywords: heterometallic complexes, precursors, Lanthanide(III), Bismuth(III), diethylenetriaminepentaacetate, thermolysis, heating rate, mixed-oxide.

Introducere

Domeniile de utilizare a metalelor din blocul 4f, numite lantanide, precum și a bismutului și a compușilor acestora sunt foarte variate, acoperind practic toate sferele vitale din viața omului, cele mai importante fiind aplicațiile catalitice, magnetice, electronice [1-4].

Încă mai importante din punct de vedere aplicativ sunt materialele și compozitele în baza lantanidelor, datorită proprietăților performante ale acestora, deseori amplificate de prezența Bi³⁺ în speciile heterometalice, care sunt candidați ideali pentru aplicații teranostice. Aliajele și oxizii, în special cei heterometalici Ln-Bi, sunt foarte frecvent utilizați în acest scop [5-8].

Metoda tradițională de obținere a oxohalogenurilor sau oxizilor metalici este sinteza în fază solidă, ce 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. Ca rezultat, materialele preconizate sunt impurificate cu diferiți produși secundari. O cale alternativă, folosită cu succes pentru sinteza materialelor oxidice pure, este metoda precursorilor moleculari care implică simpla calcinare a compușilor coordinativi cu rapoarte ale metalelor identice cu cele din oxizii micști preconizați [9,10].

Ionii aminopolicarboxilat (APC) s-au dovedit a fi agenți de chelatare convenabili pentru asamblarea ionilor metalelor din componența precursorilor moleculari în raport stoechiometric necesar pentru obținerea oxidului mixt preconizat [11]. Primele comunicări referitoare la obținerea oxizilor micști BiLnO₃ din precursori mole-

culari în baza ionilor APC au fost realizate de Devillers și colaboratorii săi. 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 [12,13].

Pentru a suplini informația referitoare la posibilitatea de a folosi complecșii heterometalici de tip Ln(III)-Bi(III)-APC în calitate de precursori pentru obținerea sistemelor oxidice din familia BiLnO₃, în lucrarea dată au fost sintetizate și cercetate 12 combinații coordinative, folosind în calitate de ligand acidul dietilentriamin-pentaacetic (H₅dtpa).

I. Partea experimentală

I.1. Materiale și metode de cercetare

Reactivii Bi(NO₃)₃·5H₂O, KOH și H₅dtpa au fost procurați de la „Sigma-Aldrich” sau „Acros”, fiind folosiți în sinteză fără purificare suplimentară. *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⁻¹. *Descompunerea termică la diferite viteze de încălzire* a fost efectuată în intervalul de temperatură 20-800°C, folosind cuptorul de calcinare SNOL 4/1100. *Analiza termogravimetrică* a precursorilor în aer static a fost realizată în intervalul 20-1000°C la derivatograful Q-1500 cu viteza de încălzire 10°C·min⁻¹ și cu viteza de 5 °C·min⁻¹ – la derivatograful Paulik-Paulik-Erdei. Probele (15-50 mg) au fost analizate în creuzete din Al₂O₃. *Difracția raxelor X pe pulberile reziduurilor*, obținute în rezultatul calcinării precursorilor, a fost efectuată la difractometrul Empyrean din Centrul Regional Interdisciplinar Științifico-Educațional pentru Studiul Materialelor Avansate (CaRISMA), USM.

I.2. Metoda de sinteză. Pentru sinteza complecșilor heterometalici, la etapa inițială, a fost obținut complexul homometalic Bi(H₂dtpa)·2H₂O [14] conform unui procedeu modificat. Acesta a implicat folosirea hidroxidului de bismut(III) proaspăt precipitat, fapt ce reduce substanțial timpul de reacție. Complecșii heterometalici, prezentați în continuare, au fost obținuți la interacțiunea azotaților lantanidelor respective, în raport molar de 1:1, cu soluțiile de Bi(NH₄)₂dtpa, generate *in situ* în rezultatul reacției dintre Bi(H₂dtpa)·2H₂O și NH₄HCO₃.

În continuare este prezentată metoda detaliată de sinteză a complexului LaBi(dtpa)·10H₂O, iar pentru ceilalți analogi, datorită procedurii identice de obținere, sunt date numai masele nitraților de lantanide, iar pentru complecșii heterometalici finali – culoarea, randamentul și rezultatele analizei elementale.

LaBi(dtpa)·10H₂O (1): În 10 mL apă distilată au fost dizolvate 0.318 g (0.5 mmol) Bi(H₂dtpa)·2H₂O la încălzire. Apoi a fost adăugat, în porții mici, NH₄HCO₃ solid până la pH~6. La soluția obținută au fost adăugate cristale de La(NO₃)₃·6H₂O cu masa de 0.217 g (0.5 mmol). Amestecul reactant rezultat a fost vaporizat pe baia de apă până la 1/4 din volumul inițial. Peste câteva ore din soluție s-a separat o substanță de culoare albă, care a fost filtrată, spălată cu puțină apă distilată și uscată la temperatura camerei. Randamentul – 73% (0.357 g). Analiza elementală: calculat pentru C₁₄H₃₈N₄O₂₃BiLa, %: C, 17.19; H, 3.91; N, 5.73; Găsit, %: C, 17.32; H, 3.62; N, 5.67.

CeBi(dtpa)·10H₂O (2): 0.217 g Ce(NO₃)₃·6H₂O. Complexul este de culoare albă. Randamentul – 67% (0.328 g). Analiza elementală: calculat pentru C₁₄H₃₈N₄O₂₃BiCe, %: C, 17.17; H, 3.91; N, 5.72; Găsit, %: C, 17.03; H, 3.74; N, 5.89.

PrBi(dtpa)·10H₂O (3): 0.218 g Pr(NO₃)₃·6H₂O. Complexul este de culoare verde-pal. Randamentul – 78% (0.382 g). Analiza elementală: calculat pentru C₁₄H₃₈N₄O₂₃BiP, %: C, 17.15; H, 3.91; N, 5.71; Găsit, %: C, 17.55; H, 4.17; N, 5.81.

NdBi(dtpa)·10H₂O (4): 0.219 g Nd(NO₃)₃·6H₂O. Complexul este de culoare mov-pal. Randamentul – 81% (0.398 g). Analiza elementală: calculat pentru C₁₄H₃₈N₄O₂₃BiNd, %: C, 17.09; H, 3.89; N, 5.70; Găsit, %: C, 17.12; H, 3.78; N, 5.43.

SmBi(dtpa)·10H₂O (5): 0.222 g Sm(NO₃)₃·6H₂O. Complexul este de culoare galben-pal. Randamentul – 76% (0.381 g). Analiza elementală: calculat pentru C₁₄H₃₈N₄O₂₃BiSm, %: C, 16.99; H, 3.87; N, 5.66; Găsit, %: C, 16.74; H, 3.87; N, 5.49.

EuBi(dtpa)·10H₂O (6): 0.214 g Eu(NO₃)₃·5H₂O. Complexul este de culoare roz-pal. Randamentul – 65% (0.322 g). Analiza elementală: calculat pentru C₁₄H₃₈N₄O₂₃BiEu, %: C, 16.96; H, 3.86; N, 5.65; Găsit, %: C, 17.20; H, 3.69; N, 5.78.

GdBi(dtpa)·10H₂O (7): 0.217 g Gd(NO₃)₃·5H₂O. Complexul este de culoare albă. Randamentul – 79% (0.394 g). Analiza elementală: calculat pentru C₁₄H₃₈N₄O₂₃BiGd, %: C, 16.87; H, 3.84; N, 5.62; Găsit, %: C, 17.02; H, 3.61; N, 5.88.

TbBi(dtpa)·10H₂O (8): 0.226 g Tb(NO₃)₃·6H₂O. Complexul este de culoare albă. Randamentul – 66% (0.329 g). Analiza elementală: calculat pentru C₁₄H₃₈N₄O₂₃BiTb, %: C, 16.84; H, 3.84; N, 5.61; Găsit, %: C, 16.78; H, 3.73; N, 5.48.

DyBi(dtpa)·10H₂O (9): 0.228 g Dy(NO₃)₃·6H₂O. Complexul este de culoare galben-pal. Randamentul – 80% (0.401 g). Analiza elementală: calculat pentru C₁₄H₃₈N₄O₂₃BiDy, %: C, 16.78; H, 3.82; N, 5.59; Găsit, %: C, 16.57; H, 3.86; N, 5.46.

HoBi(dtpa)·10H₂O (10): 0.221 g Ho(NO₃)₃·5H₂O. Complexul este de culoare galben-pal. Randamentul – 71% (0.357 g). Analiza elementală: calculat pentru C₁₄H₃₈N₄O₂₃BiHo, %: C, 16.74; H, 3.81; N, 5.58; Găsit, %: C, 16.61; H, 3.84; N, 5.37.

ErBi(dtpa)·10H₂O (11): 0.222 g Er(NO₃)₃·5H₂O. Complexul este de culoare roz-pal. Randamentul – 75% (0.377 g). Analiza elementală: calculat pentru C₁₄H₃₈N₄O₂₃BiEr, %: C, 16.70; H, 3.80; N, 5.57; Găsit, %: C, 16.48; H, 3.55; N, 5.76.

YbBi(dtpa)·10H₂O (12): 0.225 g Yb(NO₃)₃·5H₂O. Complexul este de culoare albă. Randamentul – 69% (0.349 g). Analiza elementală: calculat pentru C₁₄H₃₈N₄O₂₃BiYb, %: C, 16.61; H, 3.78; N, 5.53; Găsit, %: C, 16.80; H, 3.85; N, 5.38.

II. Rezultate și discuții

II.1. Analiza termogravimetrică

Etapele de descompunere termică a complexelor LnBi(dtpa)·10H₂O, efectuată în aer static la viteza de încălzire de 5°C·min⁻¹, au fost obținute reieșind din curbele TG-DTG-DTA, care marchează trei procese consecutive: eliminarea moleculelor de apă, termoliza liganzilor și decarboxilarea/formarea rezidului anorganic (Tab.1).

Maximul procesului endotermic de eliminare a celor zece molecule de apă este situat în intervalul 80-90°C. Termoliza ligandului dtpa⁵⁻ și a anionilor azotat din complexii anhidri este însoțită de două sau trei efecte exotermice în intervalul de temperatură 220-360°C. Este de menționat comportamentul termic diferit al precursorului CeBi(dtpa)·10H₂O. În acest caz pierderea de masă, cauzată de procesul decarboxilării, este mascată de distrugerea oxidativă a liganzilor, iar masa rezidului devine constantă la o temperatură cu 160-200°C mai joasă comparativ cu precursorii celorlalte lantanide.

Este de menționat că partea de masă a rezidurilor obținută experimental este cu 2-5% mai mică decât valorile calculate pentru oxizii preconizați. Explicația este că procesul descompunerii termice a precursorilor este însoțit de eliminarea abundentă a produselor gazoase, ca rezultat al degradării oxidative a liganzilor. În consecință, o parte din produșii solizi de descompunere este eliminată din creuzetul în care are loc termoliza. Ulterior, pentru a evita pierderile rezidurilor, toate descompunerile termice au fost efectuate folosind probe mai mici de precursori sau creuzete cu volum mai mare.

Tabelul 1

Date de analiză termogravimetrică a precursorilor LnBi(dtpa)·10H₂O (5°C·min⁻¹)

Complexul	Deshidr., max., °C	Termoliza, °C	Decarboxil., °C	% Rezid. exp./calc.
1 (LaBi)	90	240-350	350 - 530	36/40.5
2 (CeBi)	90	230.....370	38/40.5
3 (PrBi)	90	230-340	340-530	37/40.6
4 (NdBi)	90	230-320	320-530	36/40.8
5 (SmBi)	90	240-330	330-540	34/41.2
6 (EuBi)	90	220-360	360-560	40/41.3
7 (GdBi)	90	260-350	350-560	40/41.6
8 (TbBi)	80	250-360	360-540	38/41.7
9 (DyBi)	90	240-360	360-570	36/41.9
10 (HoBi)	80	250-350	350-580	38/42.0
11 (ErBi)	80	220-340	340-570	38/42.1
12 (YbBi)	85	240-360	360-570	40/42.5

Studiul termogravimetric, efectuat cu viteza de încălzire de două ori mai mare ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) (Tab.2, Fig.1), a demonstrat că procesul decarboxilării începe la temperaturi cu 160-180 $^{\circ}\text{C}$ mai înalte și sfârșește cu 110-140 $^{\circ}\text{C}$ mai târziu comparativ cu descompunerea termică efectuată la viteza de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tabelul 2

Date de analiză termogravimetrică a precursorului $\text{NdBi}(\text{dtpa})\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

Deshidr., max., $^{\circ}\text{C}$	Termoliza, $^{\circ}\text{C}$	Decarboxil., $^{\circ}\text{C}$	% Rezid. exp./calc.
90	300-500	500-660	41.5/40.8

Este de menționat și prezența unui proces endotermic care decurge fără pierdere de masă în intervalul de temperatură 720-840 $^{\circ}\text{C}$ (Fig.1), cel mai probabil cauzat de reorganizări în rețeaua cristalină a oxizilor micști, fapt bine cunoscut în acest domeniu [15]. Aceste tranziții decurg la valori cu aproximativ 300 $^{\circ}\text{C}$ mai înalte comparativ cu analiza termică efectuată la viteza de încălzire mai mică ($5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Toate aceste rezultate indică la avantajul folosirii vitezei mai joase de încălzire pentru obținerea oxizilor micști.

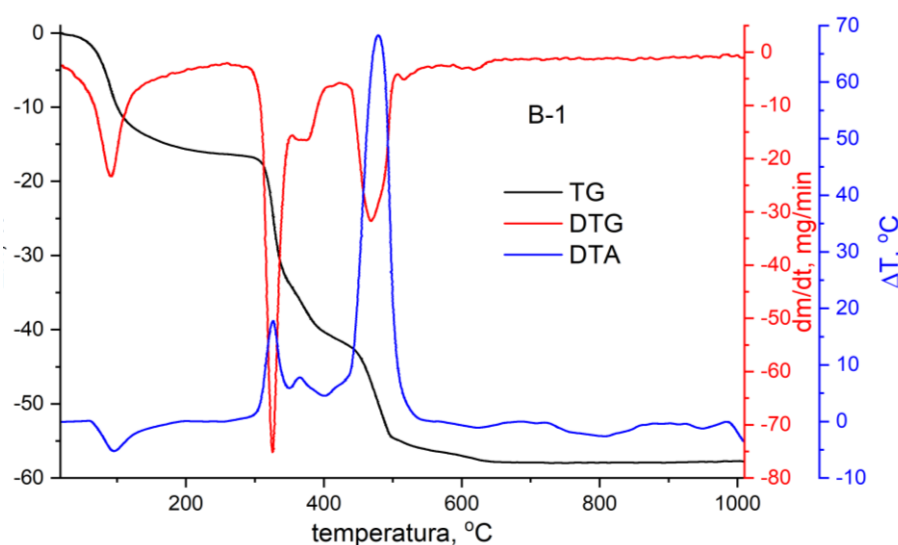


Fig.1. Curbele TG, TGA și DTA ale complexului $\text{NdBi}(\text{dtpa})\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ înregistrate în aer static la viteza de încălzire $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

II.2. Spectroscopia IR

Pentru grupările carboxilat, frecvențele vibrațiilor $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ și $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ poziționate în regiunea 1650-1500 cm^{-1} și 1400-1300 cm^{-1} , respectiv, pot oferi informație despre caracterul legăturilor metal-oxigen (ionic sau covalent). Pentru compușii cu legături M-O cu caracter predominant ionic, semnalul oscilațiilor $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ apare în intervalul 1600-1560 cm^{-1} , iar pentru legături M-O cu caracter preponderent covalent oscilația $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ se găsește la valori mai mari de 1650 cm^{-1} .

Poziția benzilor de absorbție $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ în regiunea 1553-1564 cm^{-1} , din spectrele IR ale complexelor analizate, face posibilă afirmația despre caracterul predominant ionic al legăturilor M-O. Diferențele dintre valorile $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ și $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ mai mici de 200 cm^{-1} indică la prezența grupărilor carboxilat coordonate bidentat sau bidentat-punte în toți complexii.

Semnalele largi cu maximul în regiunea 1328-1332 cm^{-1} au fost identificate ca oscilațiile de valență $\nu(\text{N-O})$ din ionii azotat. Benzile de intensitate medie de la 924-927 cm^{-1} au fost asociate cu vibrațiile $\nu(\text{C-C})$ din fragmentele carboxilat, $-\text{CH}_2\text{-COO}$, alături de care apar sub formă de „umăr” la 892 - 895 cm^{-1} semnalele oscilațiilor $\nu(\text{C-C})$ din fragmentele etilen, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$. Aceste două benzi, intensitatea și poziția cărora practic nu sunt afectate de natura ionului de lantanid(III), pot servi ca semnal analitic pentru identificarea ligandului APC - dtpa⁵⁻.

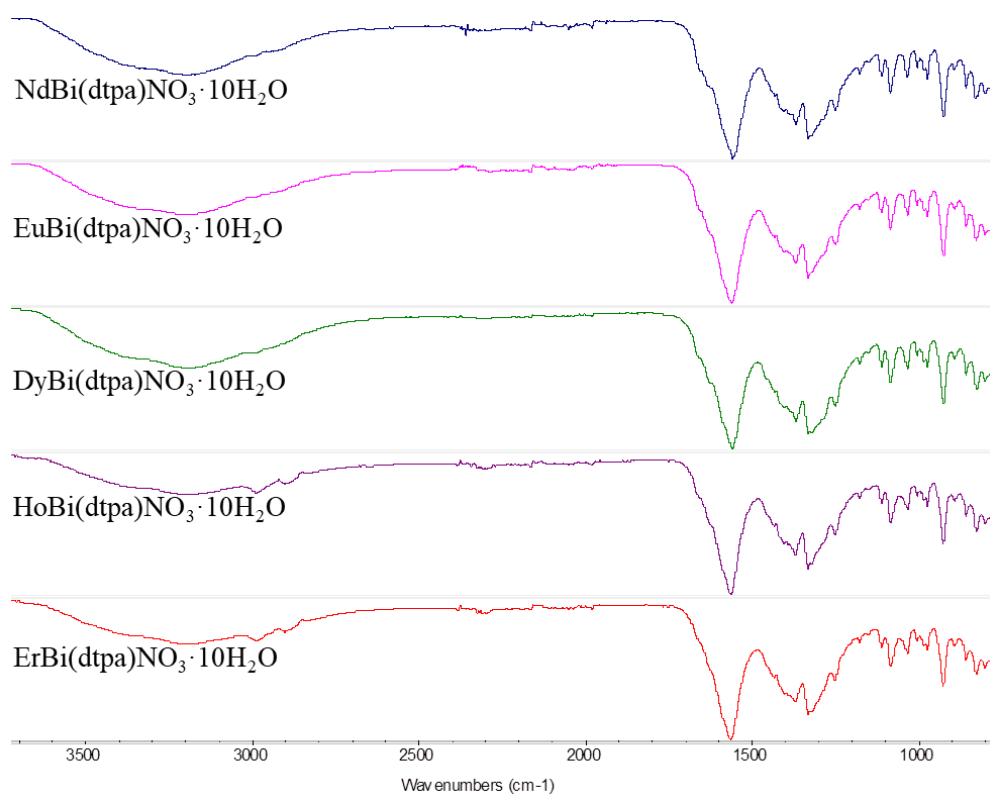
Pentru toate substanțele în regiunea 2850-3500 cm^{-1} se observă benzi largi de absorbție care au fost atribuite oscilațiilor $\nu(\text{OH})$ din moleculele de apă coordonate sau co-cristalizate, precum și din cele care participă la formarea legăturilor de hidrogen.

Tabelul 3

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

Nr.	Complexul	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$	$\Delta\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$	$\nu(\text{N-O})$ NO_3^-	$\nu(\text{C-C})$ OAc, etilen
1	LaBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O	1560	1373; 1359	187; 201	1332	925; 894 _u
2	CeBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O	1553	1384; 1366	169; 187	1332	924; 894 _u
3	PrBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O	1557	1405; 1368	152; 189	1332	924; 893 _u
4	NdBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O	1558	1404; 1367	154; 191	1331	924; 892 _u
5	SmBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O	1558	1404; 1368	154; 190	1332	925; 892 _u
6	EuBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O	1559	1403; 1368	156; 191	1332	925; 892 _u
7	GdBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O	1558	1404; 1368	154; 190	1332	925; 892 _u
8	TbBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O	1559	1404; 1368	155; 191	1332	925; 892 _u
9	DyBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O	1558	1403; 1368	155; 190	1331	925; 892 _u
10	HoBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O	1563	1403; 1369	160; 194	1332	925; 892 _u
11	ErBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O	1564	1403; 1370	161; 194	1332	925; 892 _u
12	YbBi(dtpa)NO ₃ ·10H ₂ O	1563	1397; 1371	166; 192	1328	927; 895 _u

Notă: 894_u – banda apare ca „umăr”

Fig.2. Spectrele IR ale unor complecși din seria LnBi(dtpa)·10H₂O

II.3. Analiza gravimetrică

















Descompunerea termică a precursorilor în intervalul de temperatură 20-800°C a fost efectuată la două viteze de încălzire pentru a stabili viteza optimală care oferă posibilitatea de a obține oxizi micști în stare pură.

Rezultatele cercetărilor au demonstrat că, la viteza de încălzire de 0,5°C·min⁻¹, masele reziduurilor sunt în bună concordanță cu valorile calculate pentru reziduul așteptat BiLnO₃, conform compoziției precursorilor (Tab.4). La viteza de 10°C·min⁻¹, masele reziduurilor sunt aproximativ cu un procent de masă mai înalte

decât cele presupuse pentru oxizii micști, făcând posibilă afirmația despre impurificarea acestora cu specii carbonat ale metalelor, fapt ce a fost confirmat ulterior de rezultatele difracției razelor X pe pulberi.

Tabelul 4

Rezultatul descompunerii precursorilor $\text{LnBi(dtpa)(NO}_3\text{)}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ la diferite viteze de încălzire

Precursorul	Reziduul %, exp. sus 10, jos $0.5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (calc. pentru BiLnO_3)	Aspectul exterior al reziduurilor la $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ vs $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
$\text{LaBi(dtpa)(NO}_3\text{)}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	41.40 40.26 (40.46)	 
$\text{CeBi(dtpa)(NO}_3\text{)}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	41.74 40.08 (40.54)	 
$\text{NdBi(dtpa)(NO}_3\text{)}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	41.34 40.62 (40.79)	 
$\text{EuBi(dtpa)(NO}_3\text{)}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	42.29 41.27 (41.25)	 
$\text{GdBi(dtpa)(NO}_3\text{)}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	42.43 41.37 (41.56)	 
$\text{DyBi(dtpa)(NO}_3\text{)}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	42.46 41.81 (41.87)	 
$\text{HoBi(dtpa)(NO}_3\text{)}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	42.85 42.34 (42.01)	 
$\text{ErBi(dtpa)(NO}_3\text{)}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	42.90 42.01 (42.14)	 

Viteza de încălzire afectează și morfologia reziduurilor obținute în rezultatul calcinării: la viteză mai joasă se obțin conglomerate mai mici, atât în cazul precursorilor nemărunțiți (Fig.3), cât și în cazul celor mojarăți (Fig.4).

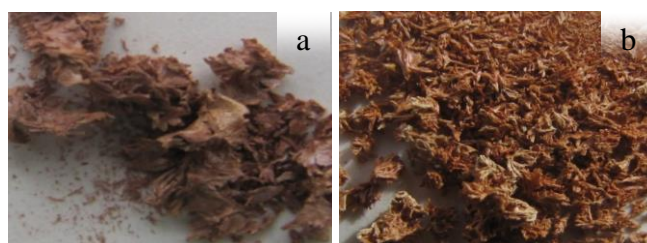


Fig.3. Aspectul exterior al reziduurilor obținute la calcinarea probelor nemărunțițe de $\text{NdBi(dtpa)(NO}_3\text{)}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ la $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (a) și la $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (b).

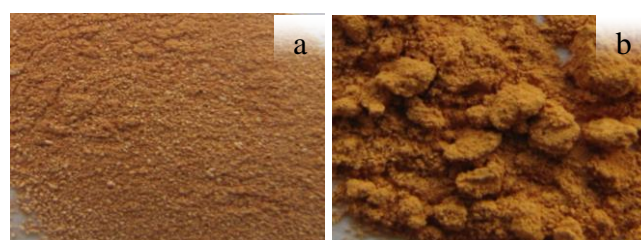


Fig.4. Aspectul exterior al reziduurilor obținute la calcinarea probelor mărunțițe de $\text{EuBi(dtpa)(NO}_3\text{)}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ la $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (a) și la $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (b).

II.4. Difracția razelor X pe pulberi

Pentru confirmarea compozițiilor presupuse ale reziduurilor obținute la descompunerea precursorilor la cele două viteze de încălzire ($0.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sau $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) până la temperatura de 800°C , acestea au fost cercetate cu ajutorul difracției razelor X pe pulberi.

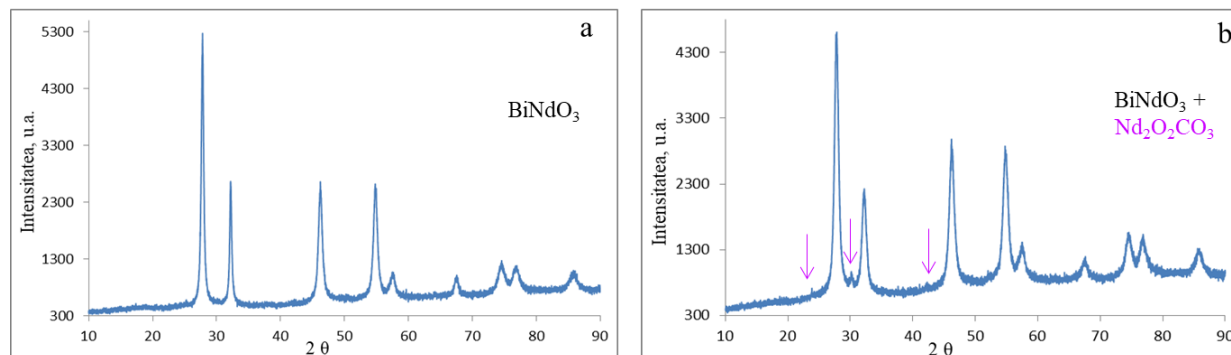


Fig.5. Imaginile de difracție ale reziduurilor obținute la descompunerea termică a $\text{NdBi}(\text{dtpa})(\text{NO}_3)\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ la $0.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (a) și la $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (b).

Imaginile de difracție ale probelor au demonstrat că la viteza de încălzire joasă ($0.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) se obțin reziduuri care corespund compoziției oxizilor micști de tipul BiLnO_3 , în stare pură. La temperatură mai înaltă ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), oxidul mixt preconizat este contaminat cu oxocarbonat de lantanid. Rezultatele obținute sunt în bună concordanță cu datele analizei gravimetrice descrise mai sus, dar diferite de cele prezentate în lucrarea [16]. Conform acestora, reziduurile obținute în condiții similare din precursorii analogi cu ligandul trietilentetraaminhexaacetat (ttha^{6-}) sunt oxizii micști BiLnO_3 puri, indiferent de viteza de încălzire.

Concluzii

1. Au fost sintetizați și caracterizați 12 complecși heterometalici ai lantanidelor(III) cu bismutul(III), având formula generală $\text{LnBi}(\text{dtpa})\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$). Compoziția complecșilor a fost stabilită în baza analizei elementale și studiului termogravimetric.
2. Rezultatele spectroscopiei IR au confirmat prezența unei singure serii de complecși analogi, în care natura legăturilor $\text{M}-\text{O}_{\text{carboxilat}}$ este preponderent ionică, iar grupările carboxilat sunt coordonate preponderent bidentat sau bidentat-punte la ionii de metale.
3. Analiza termogravimetrică, efectuată în aer static la viteze diferite de încălzire, a demonstrat că la $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ procesul de descompunere termică a precursorilor sfârșește cu formarea reziduurilor anorganice la $530\text{-}580^{\circ}\text{C}$, valori cu $100\text{-}160^{\circ}\text{C}$ mai joase decât cele înregistrate la termoliza precursorilor efectuată cu viteza de încălzire de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ($620\text{-}660^{\circ}\text{C}$). Comportamentul precursorului cu $\text{Ce}(\text{III})$ diferă de cel al analogilor săi, oxidul mixt obținându-se la o temperatură cu $160\text{-}200^{\circ}\text{C}$ mai joasă.
4. Viteza de calcinare afectează compoziția reziduurilor finale: la viteza de $0.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ se obțin oxizii micști preconizați BiLnO_3 în stare pură pentru toate lantanidele cercetate, pe când la $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ acesta este contaminat cu oxocarbonați de lantanide, rezultate confirmate de difracția razelor X pe pulberi.
5. Morfologia reziduurilor depinde de felul vitezei folosite la descompunerea termică a precursorilor, la viteza mai joasă obținându-se conglomerate mai mici, atât în cazul precursorilor nemărunțiți, cât și în cazul celor mojarati.

Referințe:

1. 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.213271. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213271
2. CHUKWUMA, I.D., YOSHIDA, T., COSQUER, G., ASEGBELOVIN, 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
3. 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
4. QIAO, W.-Z., XU, H., CHENG, P., ZHAO, B. 3d-4f Heterometal-Organic Frameworks for Efficient Capture and Conversion of CO_2 . In: *Cryst. Growth Des.*, 2017, 17, 6, p.3128-3133. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00063

5. MARTURANO, V., KOZLOWSKA, J., BAJEK, A., GIAMBERINI, M., AMBROGI, V., CERRUTI, P., GARCIA-VALLS, R., MONTORNES, J., TYLKOWSKI, B. Photo-triggered capsules based on lanthanide-doped upconverting nanoparticles for medical applications. In: *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 398, 213013. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.213013
6. CHENG, Y., ZHANG, H. Novel Bismuth-Based Nanomaterials Used for Cancer Diagnosis and Therapy. In: *Chem.-A. Eur. J.*, 2018, 24(66), p.17405-17418. DOI: 10.1002/chem.201801588
7. SHAHBAZI, M.-A., FAGHFOURI, L., FERREIRA, M., FIGUEIREDO, P., MALEKI, H., SEFAT, F., HIRVONEN, J., SANTOS, H.A. The versatile biomedical applications of bismuth-based nanoparticles and composites: therapeutic, diagnostic, biosensing, and regenerative properties. In: *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49, p.1253-1321. DOI: 10.1039/C9CS00283A.
8. XU, J., GULZAR, A., YANG, P., BI, H., YANG, D., GAI, S., HE, F., LIN, J., XING, B., JIN, D. Recent advances in near-infrared emitting lanthanide-doped nanoconstructs: Mechanism, design and application for bioimaging. In: *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 381, p.104-134. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.11.014
9. 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.
10. 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
11. 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
12. 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.
13. 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
14. BRECHBIEL, M.W., GANSOW, O.A., PIPPIN, C.G., ROGERS, R.D., PLANALP, R.P. Preparation of the Novel Chelating Agent *N*-(2-Aminoethyl)-*trans*-1,2-diaminocyclohexane-*N,N',N''*-pentaacetic Acid (H₅CyDTPA), a Preorganized Analogue of Diethylenetriaminepentaacetic Acid (H₅DTPA), and the Structures of Bi^{III}(CyDTPA)²⁻ and Bi^{III}(H₂DTPA) Complexes. In: *Inorg. Chem.*, 1996, 35, p.6343-6348. DOI: 10.1021/ic951326p
15. DRACHE, M., ROUSSEL, P., WIGNACOURT, J.-P. Structures and Oxide Mobility in Bi–Ln–O Materials: Heritage of Bi₂O₃. In: *Chem. Rev.*, 2007, 107, 1, p.80-96. DOI: 10.1021/cr050977s
16. POPA, N., BULIMESTRU, I., GULEA, A. Complecși Ln(III)-Bi(III) în baza ionilor trietilentetraaminhexaacetat – precursori moleculari pentru oxizii micști BiLnO₃. În: *Studia Universitatis Moldaviae*, 2020, nr.1 (131), p.24-31. DOI: 10.5281/zenodo.3953803

Notă: Lucrarea a fost realizată cu suportul financiar al Proiectului **20.80009.5007.10** „*Produce noi, inovative cu performanțe remarcabile în medicină (biofarmaceutică). Elucidarea mecanismelor moleculare și celulare ale acțiunii acestor produse noi și argumentarea folosirii lor la eficientizarea tratamentului unor patologii*”.

Date despre autor:

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

E-mail: nelea.popa@gmail.com

ORCID: 0000-0002-5045-3564

Prezentat la 11.05.2021