

<http://institute.ubbcluj.ro/icrr/inorganic/Projects/calixmat/index.htm>

Contract PN2 71-062

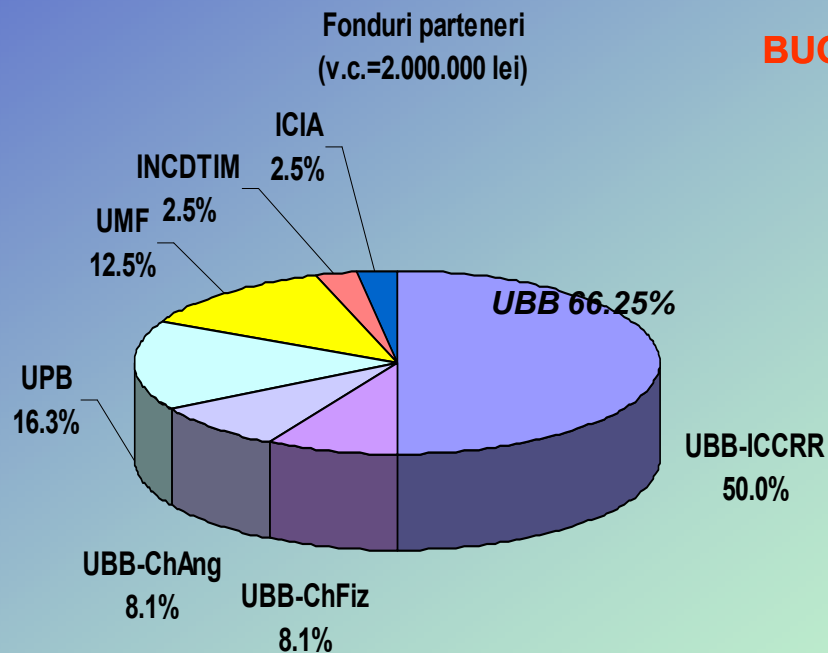
***MATERIALE PE BAZA DE CALIXARENE CU PROPRIETATI DE
RECUNOASTERE A UNOR SPECII IONICE SI/SAU MOLECULARE
DE INTERES BIOLOGIC SI ECOLOGIC -CALIXMAT
(2007-2010)***

**Universitatea Babes Bolyai,
Institutul de Cercetari in Chimie "Raluca Ripan"
Cluj-Napoca**

**Director de proiect:
dr. Elisabeth-Jeanne Popovici**

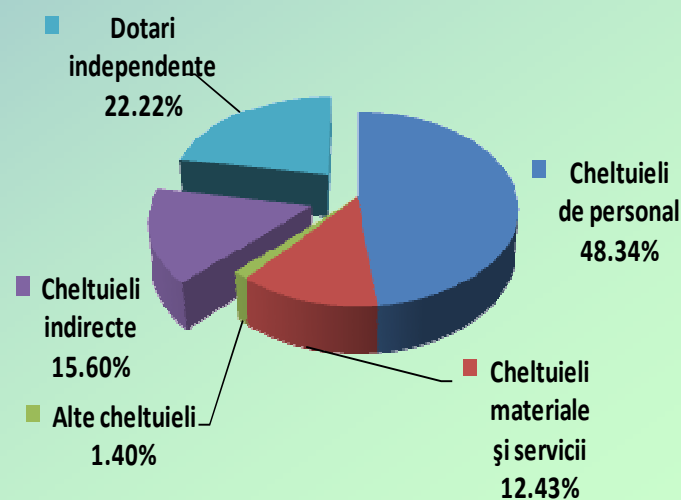
PARTENERI IN CONSORTIU

- **CO-UBB Cluj-Napoca** (dr. E.J.Popovici)
 - UBB-ICCRR (dr. E.J.Popovici)
 - UBB-ChFiz (prof.dr. I.C.Popescu)
 - UBB-ChAng (prof.dr. I.Silaghi-Dumitrescu)
- **P1- UPB Bucuresti** (prof.dr. G.Nechifor);
- **P2- UMF Cluj Napoca** (prof.dr. R. Sandulescu)
- **P3- INCDTIM Cluj Napoca** (dr. E.Indrea)
- **P4- ICIA Cluj Napoca** (B. Abraham)



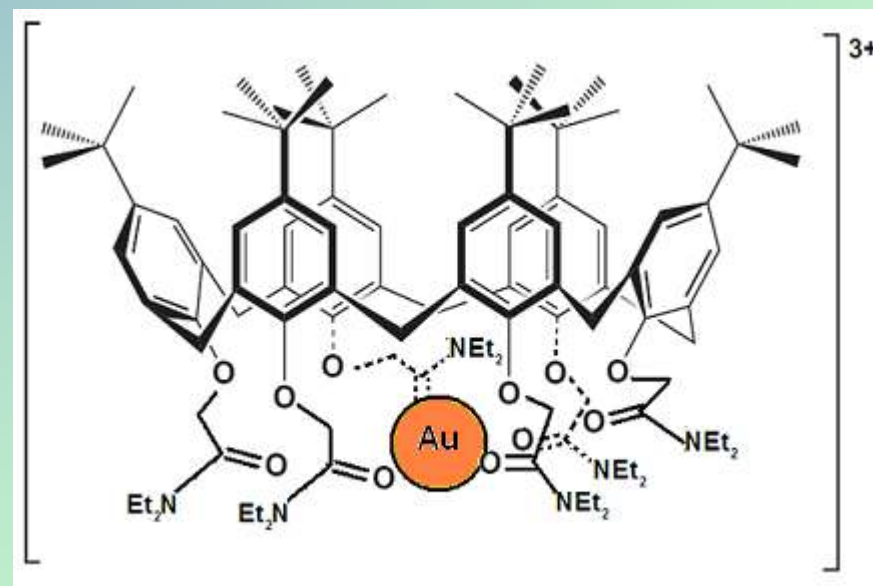
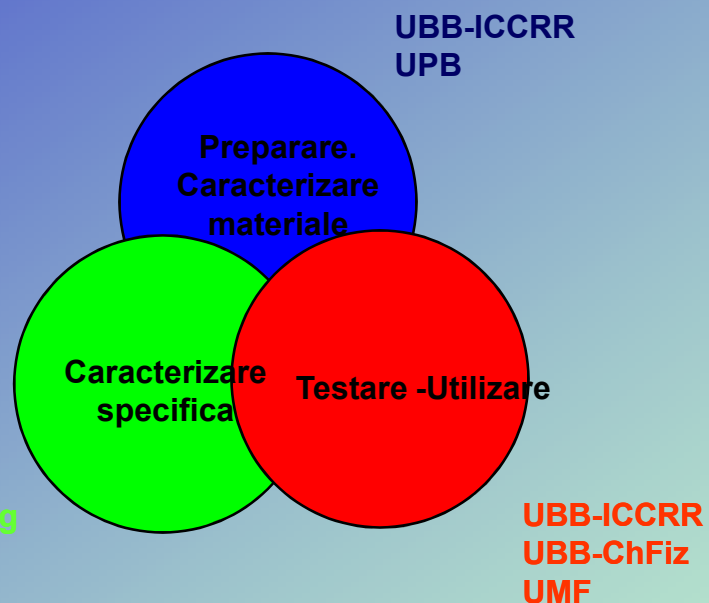
BUGET

Antecalcul proiect (2.000.000 lei)



OBIECTIVUL/ REZULTATUL FINAL AL PROIECTULUI

- ❑ Prepararea și caracterizarea unor materiale pe baza de calixarene, *compusi macrociclici cu proprietati de recunoastere a unor ioni si/sau molecule de interes biologic si ecologic*, precum și
- ❑ Testarea/Demonstrarea/Evaluarea potentialului lor aplicativ la:
 - ❖ Separarea unor ioni metalici de interes ecologic din mediul apos
 - ❖ Confectionarea senzorilor electrochimici ion-selectivi, tip ISE (ion-selective electrodes)
 - ❖ Confectionarea senzorilor electrochimici imprimati, tip SPE (screen printed electrodes).



ORIGINALITATEA / COMPLEXITATEA PROIECTULUI

Dezvoltarea a doua directii de cercetare si anume:

- ❑ **Sinteza si caracterizarea unor produse macrociclici de tip calixarenic** ⇔ **noi produse de tip calixarenic** = *agenti de extractie sau modificatori pentru senzori electrochimici* si **noi procese-procedee** de obținere a unor ionofori specifici, produse noi sau existente pe piata, pentru senzori electrochimici.
- ❑ **Obținerea si caracterizarea unor materiale compozite de tip calixarenic** ⇔ **noi materiale compozite**, cu matrice polimerică clasica, neconductoare (tip policlorura de vinil-PVC) sau conductoare (tip polianilina-PANI), pentru senzori tip ISE sau SPE.

ELEMENTE DE NOUATATE ALE PROIECTULUI

- ❑ **Noi produse** de tip calixarenic utilizabile ca a) *agenti de extractie*; b) *modificatori pentru senzori SPE* ⇒ **probe nCx** –noi calixarene
- ❑ **Metoda originala** de sinteză a unor calixarene (tip comercial), ionofori specifici pentru senzori tip ISE ⇒ **probe IF** -ionofori
- ❑ **Noi materiale** compozite de tip calixarenic utilizabile la confectionarea senzorilor electrochimici ⇒ **probe PANI-IF/ PANI-nCx**
- ❑ **Materiale inovative-senzori ISE / SPE** modificati cu IF sau nCx
- ❑ **Procedura originala de extragere/ separare din mediu apos a unor ioni metalici de interes ecologic (metale pretioase/ pamanturi rare)**

BENEFICIARIILOR REZULTATELOR. POTENTIAL DE APLICARE

- ❑ UBB-ICRR, beneficiar de produs si proces, alte unitati/ laboratoare specializate in sinteza organica fina (*calixarene=produse cu valoare adaugata mare*)
- ❑ Unități C&D din țară și străinătate, interesate în utilizarea produselor de tip calixarenic pentru scopuri științifice sau aplicative;
- ❑ Unități C&D, IMM-uri preocupate de dezvoltarea/utilizarea senzorilor electrochimici.

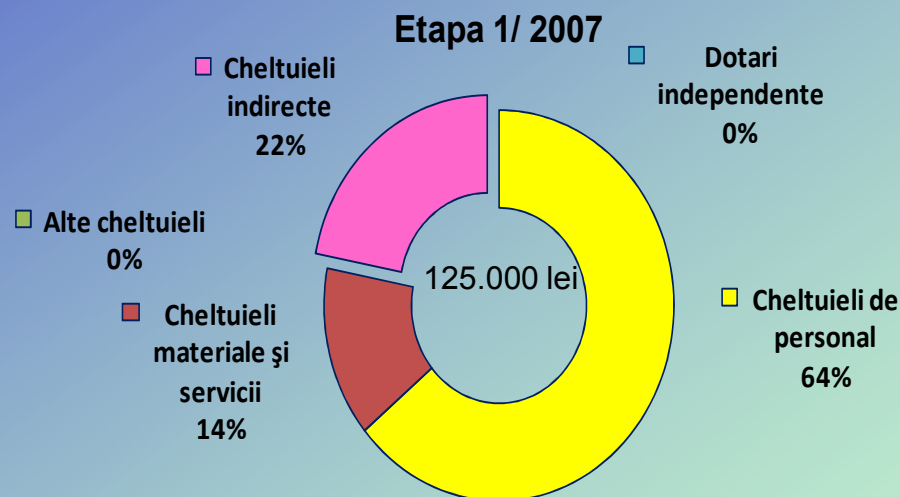
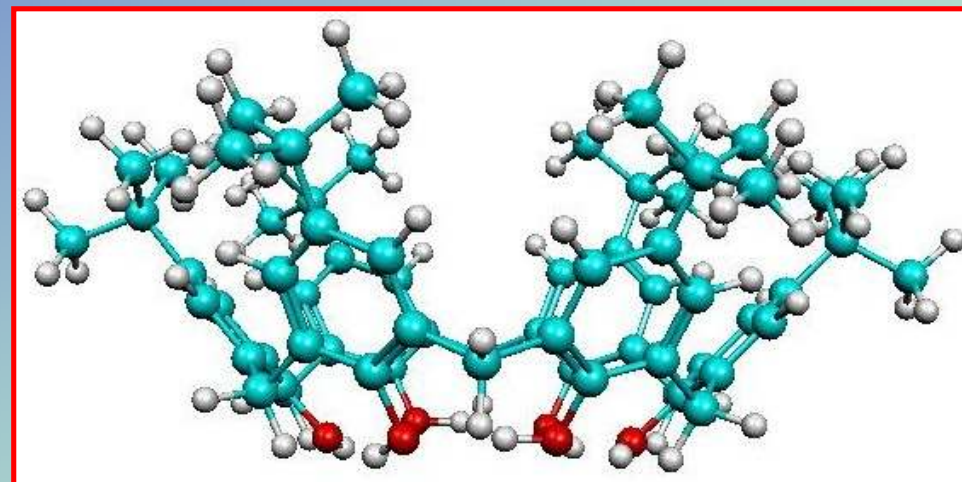
ETAPA 1. REALIZAREA RETELEI DE CERCETARE EXPERIMENTALA CALIXMAT, INTEGRAREA ACTIVITATILOR DE CERCETARE (18.09.07-18.12.07) ⇔ UBB, UPB, UMF

Precursori/rezultate intermediare:

- Documentatii= Creare baza documentara

Cheltuieli:

- Mobilitati (1.000 lei)~1% interne
- Cheltuieli materiale (17.619lei): Materii prime, piese de schimb, standarde
- Alte cheltuieli (0 lei)
- Echiptamente (0 lei)



- Combinatii polinucleare obtinute din condensarea unor alchil-fenoli cu formaldehida
- Proprietati gazda-oaspete = receptare cationi, anioni, molecule ⇒
 - Senzori electrochimici pentru cationi [Na(I), K(I), Mg(II), Sr(II), Ca(II), Ba(II)], anioni [azotat, azotit], molecule neutre [aminoacizi]
 - Extractanti pentru ioni Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Ag(I), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Sn(II), Cd(II), Hg(I), Hg(II), Eu(III), Tb(III)

ETAPA II (2008) . REALIZAREA PRODUSELOR DE TIP CALIXARENIC SI A MATERIALELOR COMPOZITE

(19.10.07-30.11.08) ↔ UBB, UPB, UMF, INCDTIM, UMF

Precursori/ Rezultate intermediare:

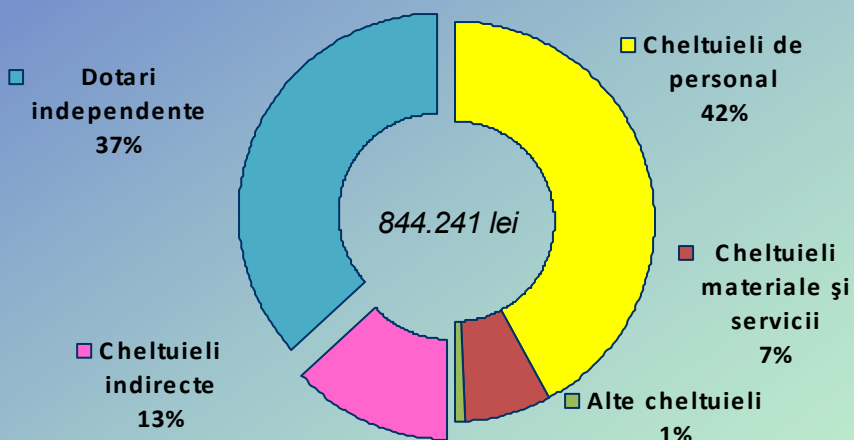
- Reteta = preparare intermediari de sinteza
- Model functional = Set produse- calixarene de baza/ intermediari
- Model de laborator = Set probe-calixarene tip IF si nCx
- Model de laborator = Set probe PANI
- Model conceptual = Set date experimentale RMN si XRD
- Model de laborator = Set probe PVC-IF, pentru senzori ISE
- Model de laborator =Set materiale tip SPE-Cx, pentru senzori SPE

Cheltuieli:

- Mobilitati (9.946 lei)~1 %: externe
- Cheltuieli materiale.Servicii (60.092 lei)
- Alte cheltuieli (6.367 lei)
- Echipamente (310.923 lei)



Etapa 2/2008



- Spectrometru de emisie optica ICP-OES OPTIMA 2100-DV (73%)
- Aparat de determinare a suprafetei specifice TRISTAR II3020 (25%)
- Instalatie de uscare in vid (100%)
- Instalatie pentru vid înanintat din sticla (100%)
- Omogenizator- VORTEX PULSE (76%)
- Autosampler pentru AS-30 (100%)

ETAPA III (2009). DEZVOLTAREA PRODUSELOR DE TIP CALIXARENIC (01.12.08-30.05.09)

↔ UBB, UPB, UMF, ICIA

Precursori/rezultate intermediare:

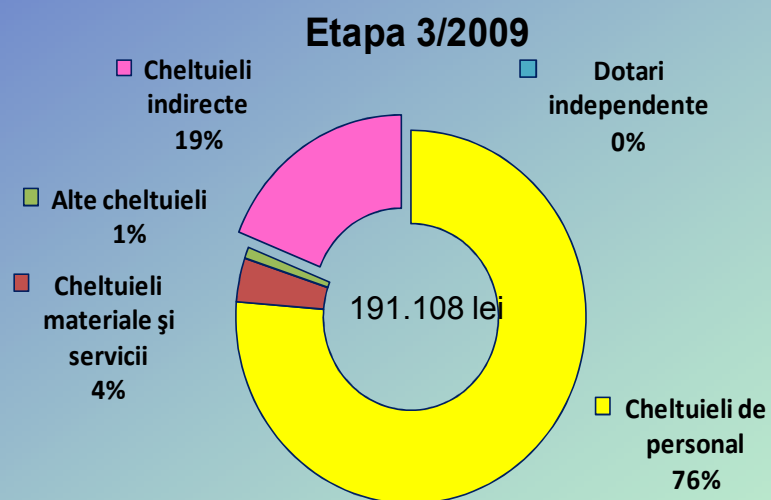
- Model functional = Set produse-calixarene tip nCx/IF (ester derivati);
- Model de laborator = Set probe-materiale PANI-nCx/ PANI-IF;
- Model conceptual = Set date experimentale (RMN, FTIR)
- Model experimentae= Set date experimentale electrochimice-ISE si SPE
- Model experimental= Set date experimentale (Extractii/Monitorizare analitica)
- Lucrari. Curs instruire

Cheltuieli:

- Mobilitati (3.402 lei)~2 %: interne; externe
- Cheltuieli materiale.Servicii (7.268lei):
- Alte cheltuieli (1.837 lei):
- Echipamente (0 lei)



Produse nCx



Electrod ISE modificat
(in celula de masura)



Electrod SPE modificat

ETAPA IV (2009). DEZVOLTAREA MATERIALELOR COMPOZITE CU CALIXARENE (01.06.2009- 30.11.2009) ↔

UBB, UPB, UMF

Precursori/rezultate intermediare:

- Modele functional = Set produse -calixarene tip nCx/ IF (=amido-derivati)
- Modele experimentale = Set produse-materiale PANI-nCx/ PANI-IF;
- Modele conceptuale= Set date experimentale (structuri RMN)
- Modele experimentale = Set date experimentale electrochimice-ISE si SPE
- Model functional=Electrod ISE cu C4Es4 ca ionofor (extra-plan)
- Lucrari

Rezultate finale:

- Model functional= Procedura de extractie a ionilor de metale pretioase din solutii apoase, cu ajutorul calixarenelor

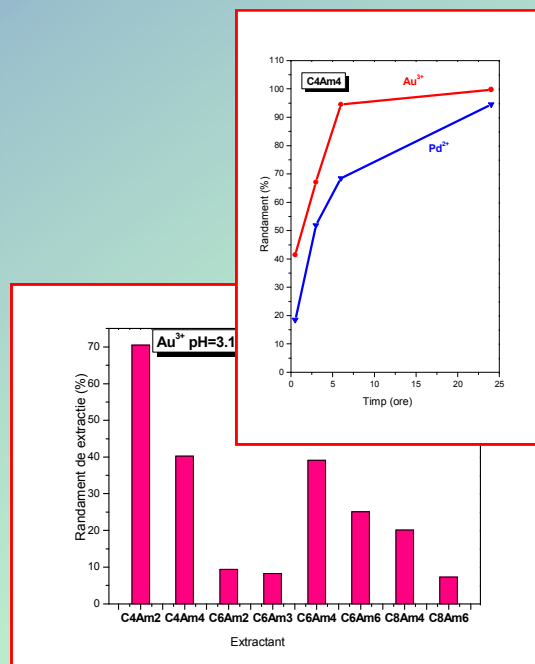
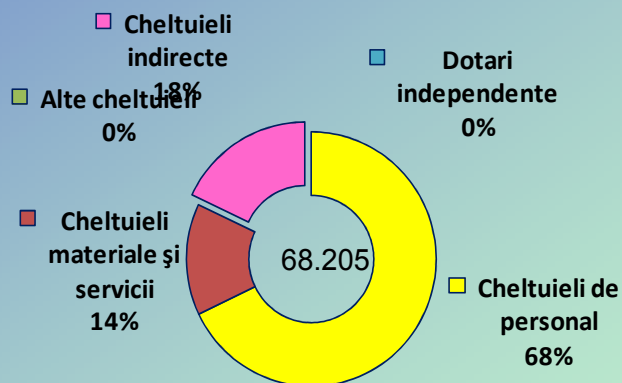
Cheltuieli:

- Mobilitati (0 lei)
- Cheltuieli materiale.Servicii (9.655lei):
- Alte cheltuieli (0 lei):
- Echipamente (0 lei)



Materiale de tip calixarenic

Etapa 4/2009



Randamentul de extracție Au



Electrozi ISE modificati

PARTICIPARE TINERI CERCETATORI

Mobilitati

	Stagii formare		Conferinte	
	Intern	Extern	Intern	Extern
Etapa 1/2007	0	0	0	0
Etapa 2/2008	1	1 ^a	3	0
Etapa 3/2009	0	1 ^b	1	1 ^c
Etapa 4/2009	0	0	0	2 ^d

a. Rennes (France); b. Toulouse (France); c.Barcelona (Spain);
d) Strasbourg (France); Meze(France)

Cursuri de formare

- **Curs de specializare:**
« Tehnologii membranare “
Bucuresti, 2009 (dr. Mihail Barboiu-Monpellier, France).
- **Curs de instruire:**
“Utilizarea spectrometriei de emisie optică în plasmă
cuplată inductiv (ICP-OES) pentru determinarea
metalelor în soluții apoase”
Cluj-Napoca, 2009 (Bela ABRAHAM, ICIA Cluj-Napoca)

Implicarea tinerilor in proiect

- cca 44% din totalul personalului cu studii superioare implicat in realizarea etapelor sunt tineri sub 35 ani;
- Echipa (cf.contractului) continea cca 45 % doctori, 7% doctoranzi, 5% studenti.

Teze de doctorat

Perioada	Doctorand	Titlu
2007-08	A. Saponar	Calixarene functionalizate
2007-08	S. I. Voicu	Materiale polimerice functionalizate cu selectivitate dirijata
2007-10	L. Varvari	Procedee neconventionale de detectie electrochimica a unor specii de interes biotehnologic si de protectia mediului”

Diseminarea rezultatelor

Articole publicate/acceptate spre publicare

	ISI	BDI	Proceedings
Etapa 1/2007	0	1	0
Etapa 2/2008		1	4
Etapa 3/2009	1	1	0
Etapa 4/2009	5	0	0

Articole în reviste ISI

- *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia, 2009 (3)*
- *Revista de Chimie, 2009 (1)*
- *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications 2009(1)*
- *Farmacia, 2010 (1).*

Articole in reviste BDI

- *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia, 2007 (1)*
- *Acta Universitatis Cibiniensis, Seria F Chimia, 2008 (1)*
- *U.P.B. Sci. Bull., Series B, Chemistry & Materials Science 2008 (1)*
- *Proceedings (4)*

Lucrari comunicate

	Intern	EXtern
Etapa 1/2007	0	0
Etapa 2/2008	3	3
Etapa 3/2009	2	2
Etapa 4/2009	2	3

- *2nd European EuCheMS Chemistry Congress”, 2008, Torino*
- *Applied Aspects of Physical Chemistry, 2008 Belgrade (Serbia)*
- *NANOTECH INSIGHT 2009, Barcelona, Spania*
- *XXII International Symposium „ARS SEPARATORIA 2009”, Kudowa Zdrój, Poland*
- *Symposium L “Bio & Chem Sensors and Transducers: from Materials to Systems”, E-MRS Spring Meeting, 2009 Strasbourg, France*
- *« Network Young Membrains 2009”, NYM 2009 Mèze, France*
- *Conference of Biomaterials and Medical Devices, BIOMMED, Bucuresti 2008, Romania.*
- *9th International Conference on Fundamentals and Applied Aspects of Physical Chermistry, 2008, Belgrade, Serbia*
- *The International Conference on Materials Science and Engineering, BRAMAT 2009, Brasov, 26-28 February 2009*

- 1) “Calix[n]Arene Derivatives With Binding Properties Toward Eu³⁺ Metal Cation” , A. Saponar, I.Silaghi-Dumitrescu, E.-J. Popovici ; N. Popovici, *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia*, LII, 4, **2007**, 67-74.
- 2) “New Perphosphorylated Calix[4]Resorcinarene Derivatives. Synthesis and Characterization”, N. Popovici, T.Ursaleș, A.Saponar, E.-J. Popovici, *Acta Universitatis Cibiniensis, Seria F Chimia*, 11(2) **2008** , 39-45.
- 3) “New Composite Membranes Polysulfone-Polyaniline-Nanofillers for Protein Separations”, S.I. Voicu, A.C. Nechifor, S. Mihai, G. Nechifor, *Proceedings of International Conference of Biomaterials and Medical Devices, Bucharest, 2008* (in press)
- 4) „Calix[6]arene Ester as Ionophore for Ion-Selective Electrodes”, L. Varvari, S. A. Dorneanu, I. C. Popescu, *Proceedings of ICAMS 2008 2nd International Conference on Advanced Materials and Systems, Bucuresti, 23-24 octombrie 2008*
- 5) “Cation-Selective Electrodes based on Calix[6]arenic Compounds, L. Varvari, S. A. Dorneanu, I. C. Popescu”, *Proceedings of 8th International Symposium on “Metal Elements in Environment, Medicine and Biology”*, Timisoara, 5-6 decembrie **2008**, vol 8, pp 255-258.
- 6) “Electrochemical methods and sensors for food quality control”, C. Cristea, Bodoki Ede, Simona Mirel, R. Sandulescu, *Proceedings of the „9th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 2008*, p 63-70.
- 7) Synthesis of new composite membranes polysulfone-polyaniline, S.I. Voicu, Aurelia Cristina Nechifor, Gheorghe Batrinescu, Gheorghe Nechifor, *Proceedings of the XXXIII International Symposium on Physico-Chemical Methods of Separations Ars Separatoria 2008*, ISBN 978-83-231-2208-1, pg. 353-356.
- 8) „Organic-inorganic membrane materials”, F.D. Balacianu, R. Bartos, A.C. Nechifor, *U.P.B. Sci. Bull., Series B, Chemistry and Materials Science No.2, 2008*, 71(3) 37-54.
- 9) “Narrow-Rim Alkenyl Calix[n]Arene. Synthesis and Spectral Characterization”, A. Saponar ,E.-J. Popovici , I. Silaghi-Dumitrescu, N. Popovici, *Revista de Chimie* 60(3) **2009**, 278-282.
- 9) 10) “Lower rim silyl substituted calix[8]arenes”, N.Fleuret, S. Paic, G. Nemes , R.Septelean, P. Petrar, I. Silaghi-Dumitrescu, *Studia Universitatis Babes Bolyai, seria Chemia, LIV (3), 2009*, 81-88;
- 11) „Potassium-Selective Electrode based on a calix[6]arenic ester” L.Varvari, S.A.Dorneanu, I.C.Popescu, *Studia Universitatis Babes Bolyai, seria Chemia, LIV (3), 2009*, 247-254;
- 12) “Synthesis and characterization of Fe₃O₄ magnetic particles-multiwalled carbon nanotubes by covalent functionalization”, F.D. Balacianu; A.C. Nechifor; R.Bartos, *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, 3(3), **2009**, 219-222;
- 13) “Synthesis of ester derivatives of calix[n]arene”, A. Saponar, E.J.Popovici, R.Grecu, I.Silaghi-Dumitrescu, N. Popovici, *Studia Universitatis Babes Bolyai, seria Chemia, LIV (4), 2009* (in press).
- 14) “The electrochemical behavior of some beta-blockers on screen printed electrodes modified with calixarene”, G. Dutu, C. Cristea, B. Ede, V. Sima, A.Saponar, E-J. Popovici, R. Săndulescu, *Farmacia*, **2010** (in press).