

RELANSIN -CEEX 016 (2005-2008)

**MATERIALE COMPOZITE PE BAZA DE CALIXARENE CU PROPRIETATI
MAGNETICE SI/SAU DE COMPLEXARE SELECTIVA A UNOR IONI DE METALE DE
INTERES TEHNOLOGIC –CALIXCOM**

Director de proiect: dr. Elisabeth-Jeanne Popovici

CONSORTIU

Coordonator :

CO-P1- Institutul de Cercetari in Chimie Raluca Ripan, Cluj-Napoca, **ICCR**

Parteneri:

P2- Universitatea Politehnica Bucuresti, Facultatea de Chimie Industriala-Bucuresti, **UPB** (prof. dr. Doru Nechifor)

P3- Universitatea Babes Bolyai Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie si Inginerie Chimica, Cluj-Napoca, **UBB** (prof.dr. Ioan Silaghi-Dumitrescu, m.c. Al Academiei Romane);

P4- Institutul National C&D pentru Tehnologii Izotopice si Moleculare, Cluj-Napoca, **INCNTIM** (dr. Nicolae Palibroda);

P5- INCDO-INOE2000, filiala Institutul de Cercetări pentru Instrumentație Analitică, Cluj-Napoca **ICIA** (Bella Abraham);

P6- Universitatea de Medicina si Farmacie “Iuliu Hatieganu” –UMF, Facultatea de Farmacie, Cluj –Napoca, **UMF** (conf.dr. Radu Opreanu)

Rezultate planificate. Modalitati de valorificare a rezultatelor

■ Structura consorțiului

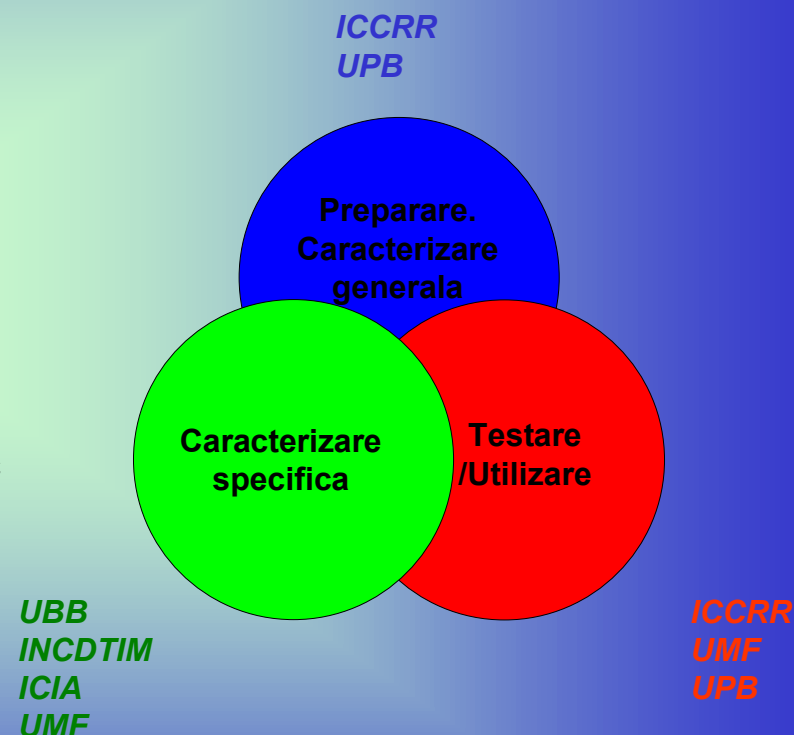
- ICCRR-Cluj (dr. E.J.Popovici)
- UPB-Bucuresti (prof.dr. D.Nechifor);
- UBB-Cluj (prof.dr. Ioan Silaghi-Dumitrescu)
- INCDTIM-Cluj (dr. N. Palibroda)
- ICIA-Cluj (chim.Bella Abraham);
- UMF-Cluj (conf.dr. R. Opreanu)

■ Rezultate tehnico-stiintifice ⇒ *tehnologii; produse; proceduri*

- Material microcompozit CALIXCOM-A
- Material nanocompozit CALIXCOM- H ;
- Separarea/extracția ionilor de pamanturi rare (RE)/ metale pretioase (PM) cu ajutorul CALIXCOM-A
- Separarea/ Extracția ionilor metalici cu ajutorul CALIXCOM-H
- Extractia (L-L) din mediu apos a metalelor de interes tehnologic

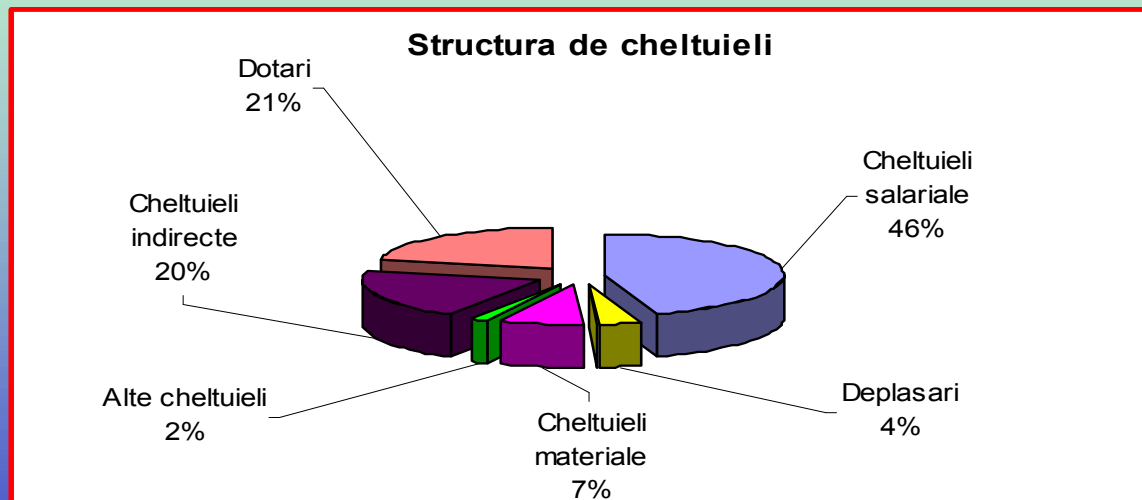
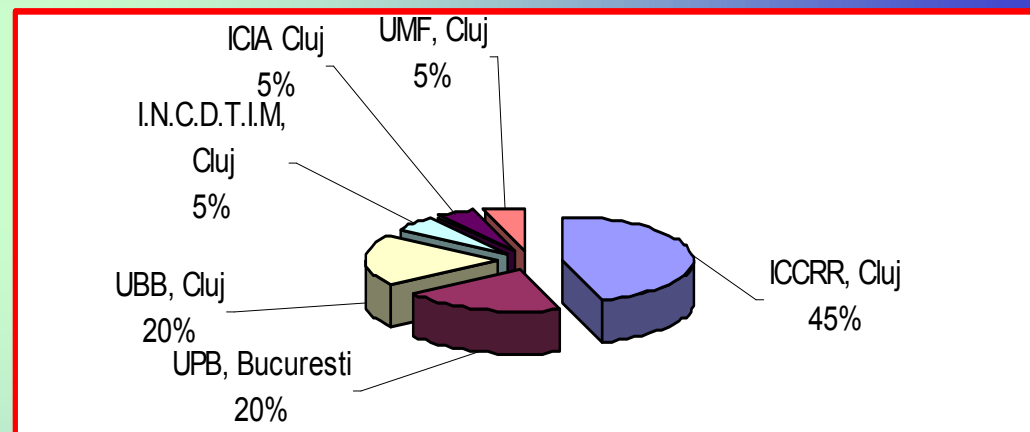
■ Valorificarea/ Diseminarea rezultatelor

- Articole publicate;
- Comunicari la manifestari stiintifice
- Workshop
- Brevet(e)



Corelatii/ Responsabilitati in consorțiu

Fonduri/ Structura de cheltuieli



Obiectivul general al proiectului

Prepararea unor *noi* materiale micro- si nano-structurate pe baza de calixarene cu proprietăți magnetice si/sau de complexare selectiva a unor ioni de metale de interes tehnologic:

- ⇒ *microcompozit CALIXCOM-A = pulbere compozita in sistem adsorbent-calixarene*
- ⇒ *nanocompozit hibrid CALIXCOM-H = suspensie de nanoparticule functionalizate cu calixarene, cu proprietati magnetice*

Planul de realizare al proiectului

Etapa I (2005) *Fundamentarea stiintifica si tehnica a proiectului. Studii preliminare : ⇔ Parteneri: ICCRR, UPB, UBB, INCDTIM, UMF*

Etapa II (2006):. *Cercetari privind sinteza unor noi produși pe baza de calixarene modificate chimic ⇔ Parteneri: ICCRR, UPB, UBB, INCDTIM, ICIA, UMF*

Etapa III(2006). *Studii privind evaluarea capacitatii calixarenelor modificate chimic de a coordina ioni de metale de interes tehnologic ⇔ Parteneri: ICCRR, UPB, UBB, INCDTIM, ICIA*

Etapa IV (2007). *Cercetări privind prepararea si caracterizarea unor materiale compozite hibride sau de adsorbție, pe baza de calixarene, ⇔ Parteneri: ICCRR, UPB, UBB, INCDTIM, UMF*

Etapa V(2008). *Studii privind utilizarea materialelor elaborate la separarea/izolarea din mediu apos a unor metale de interes tehnologic ⇔ Parteneri: ICCRR, UPB, UBB, INCDTIM, ICIA, UMF*

Stadiul de desfasurare al proiectului

Cercetari efectuate

- Studii privind sinteza si caracterizarea unor **noi** compuși pe bază de para-tert-butil-calix[4]arena si para-tert-butil-calix[6]arena, obtinuti prin grefarea unor grupari functionale cu potential de coordinare crescut, care urmeaza a fi utilizate la prepararea *microcompozitului CALIXCOM-A* (*Anexa 1*)
- Studii privind prepararea nanoparticulelor precum si sinteza/ caracterizarea calix[4]arenelor modificate chimic, parti componente ale *nanocompozitului hibrid CALIXCOM-H*

Rezultate obtinute

- Consolidarea bazei materiale a partenerilor:
 - a) *Echipamente C&D*: *Aparat de analiza termică: sistem TG-DTG-SDTA si calorimetru DSC (Mettler-Toledo); Moara coloidală cu accesorii; Aplicator automat pentru separări planare
 - b) *Aparatură de laborator* ;
 - c) *Calculatoare, echipamente periferice, soft-uri*
- Cercetari fundamental-aplicative in domeniul calixarenelor finalizate cu diseminarea rezultatelor (*Anexa 2*);
- Prepararea unor seturi de produse, componente ale *Calixcom A* si *Calixcom H*, care urmeaza a fi testate in raport cu abilitatea lor de complexare,

Noi derivați de *t*-butil-calix[6]arena pentru extractia ionilor de pamanturi rare

N. Popovici, E.-J. Popovici, A.Saponar, I. Silaghi-Dumitrescu, D.Nechifor, R. Oprean & N. Palibroda

Introducere

Scopul lucrării

➤ Sinteza unor noi calixarene modificate chimic cu abilitate crescuta de coordinare a RE³⁺; Derivatizarea s-a facut la "narrow rim", cu grupari crotil CH₃-HC=CH-CH₂- (electroni π) si amido [-CH₂-CO-NR₂ si ester CH₂-COO-R sau ambele (electroni p)

Prezentarea generala a calixarenelor

- Combinatii polinucleare obtinute din condensarea unor alchil-fenoli cu formaldehida;
- Compusi cu proprietati gazda -oaspete, caracteristica lor fiind o cavitate a caror dimensiuni pot fi modificate prin substituenti/gruparile grefate.
- Compusi cu structura specifica care le permite sa functioneze ca receptori supramoleculari de cationi, anioni sau molecule neutre;

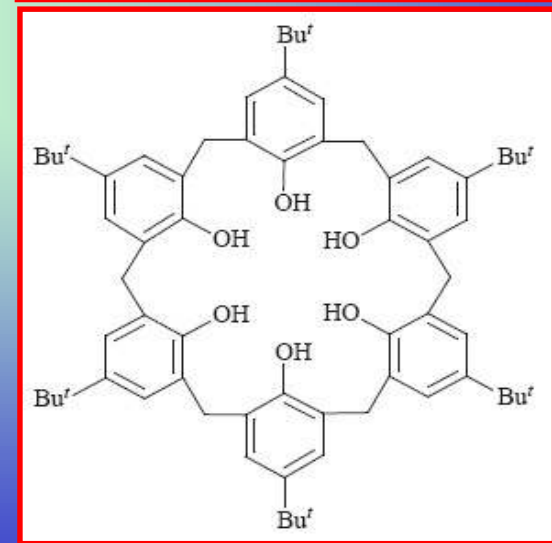
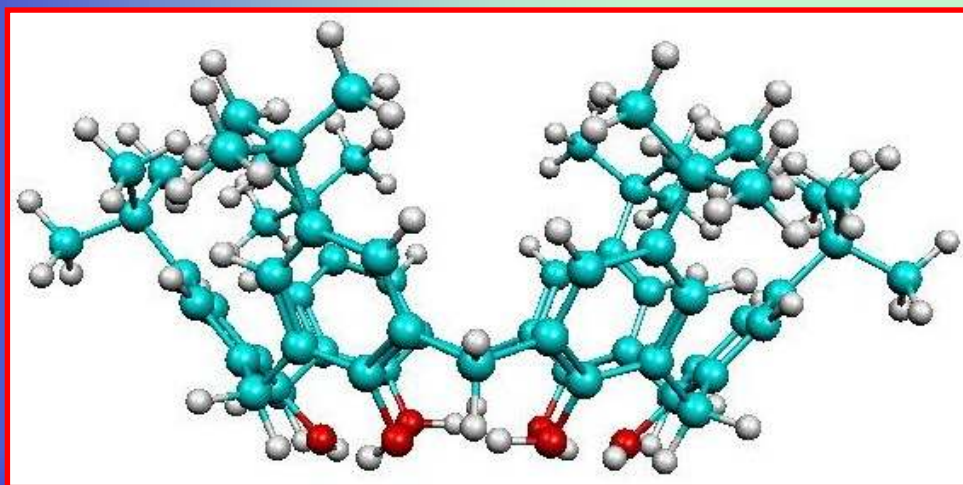
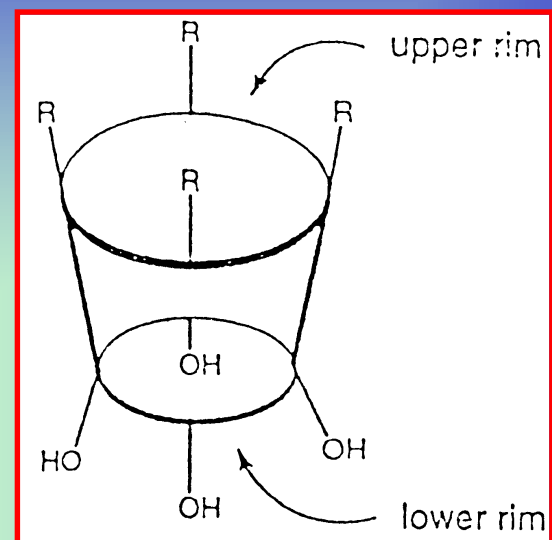
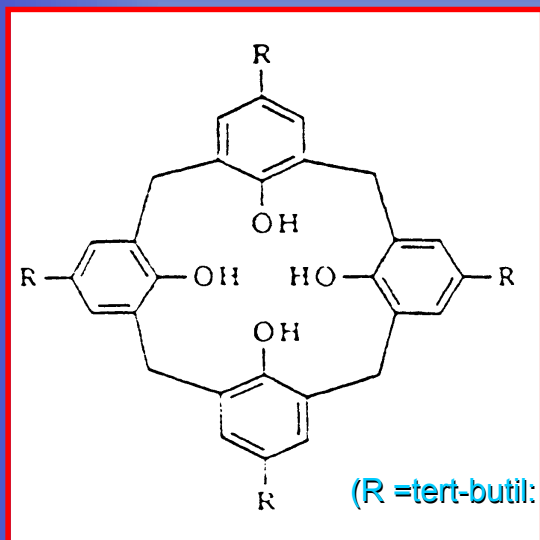
Cerinte pentru utilizarea calixarenelor drept receptori/extractanti de metale din mediu apos:

- Sa contina grupari polare capabile sa inlocuiasca invelisul/ sfera de hidratare a ionilor pentru ca acestia sa poata fi complexati;
- Sa existe posibilitatea coordinarii prin gruparile donoare grefate;
- Sa prezinte o mare solubilitate in solventi nepolari si sa fie insolubili in apa;
- Cavitatea calixarenei sa aiba o dimensiune optima pentru a capta ionii tinta;
- Sa formeze un complex care trebuie sa ramana în faza membranei;
- Formarea complexului trebuie sa fie rapida si reversibila

Calea de sinteza

para-tert-butil fenol ⇒ *para-tert-butil calix[4,6]arena* ⇒ *derivat de para-tert-butil-calix[4,6]arena*

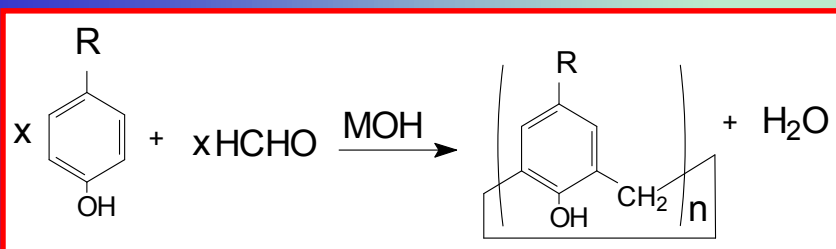
Reprezentarea schematica a compusului p-tert-butil calix[4]arenea si p-tert-butil calix [6]arene



Partea experimentală

Etape în sinteza derivatilor de calixarene

a) Prepararea calix[6]arenei de baza



unde

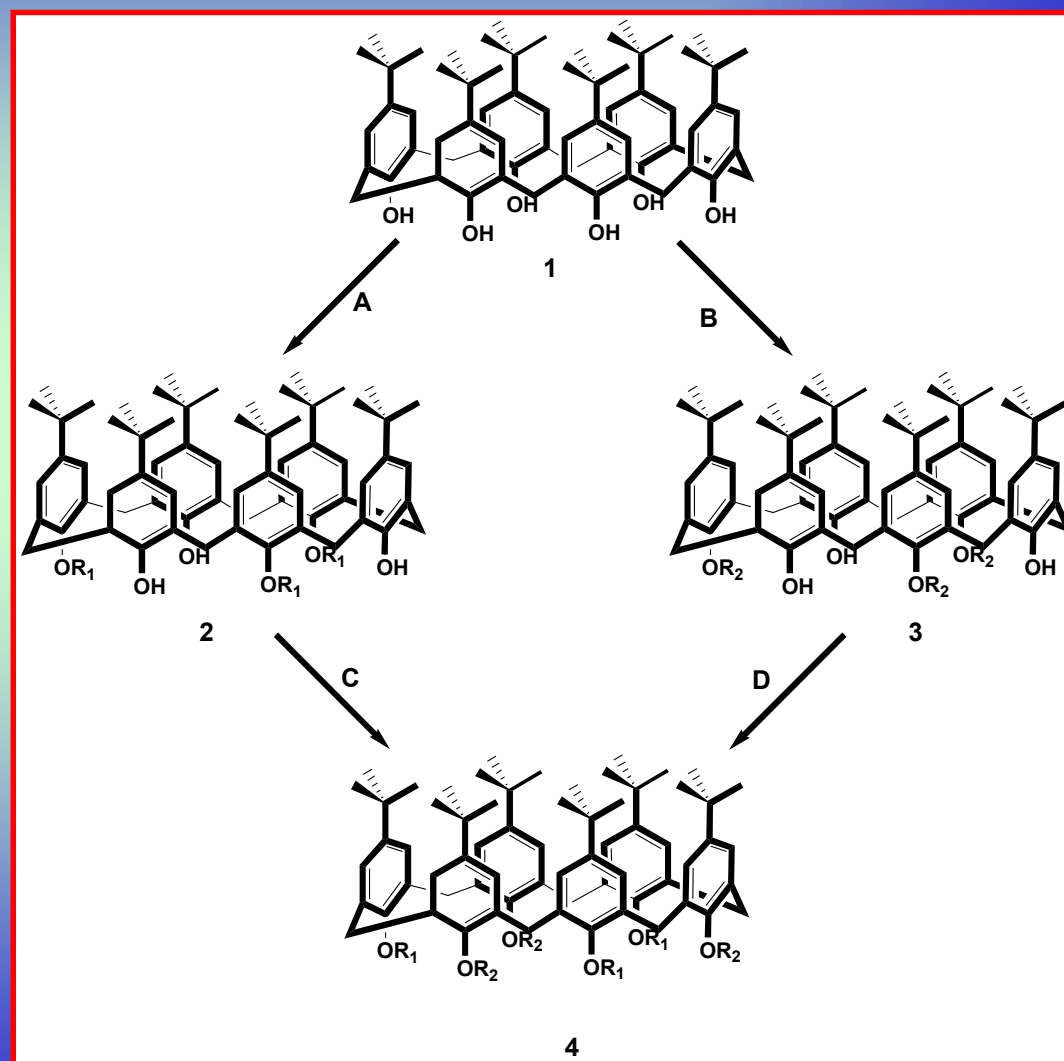
$x = 4, 6, 8$; $n = 4; 6; 8$; $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$.

b) Sinteza calixarenelor functionalizate

Compusul 2 \Leftrightarrow **C6Cr3, p-tert-butil-tricrotil-trihidroxi calix[6]arena**

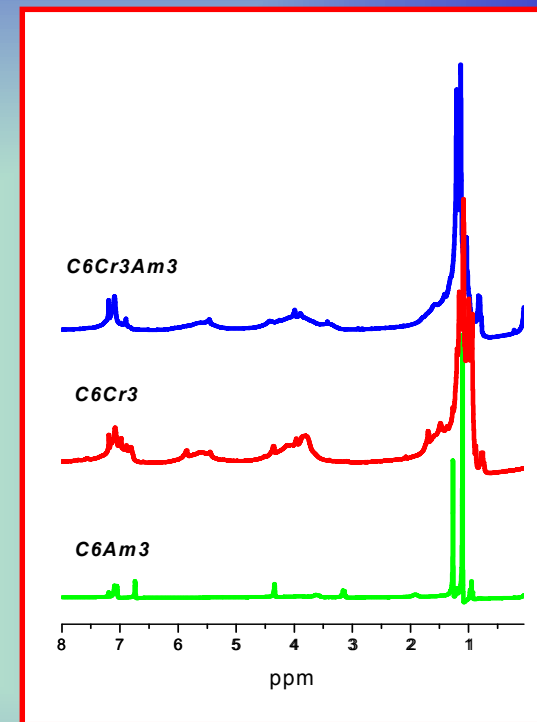
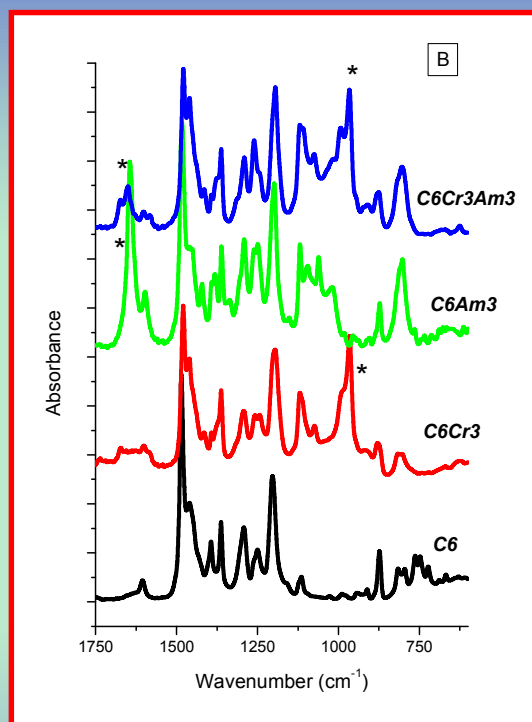
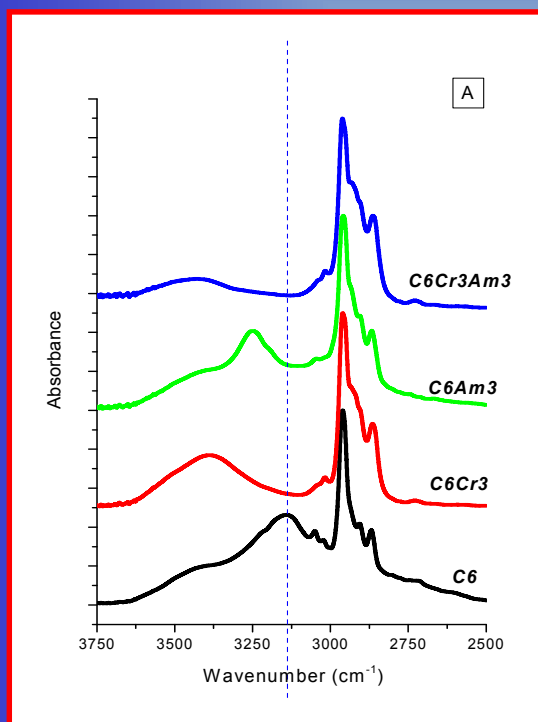
Compusul 3 \Leftrightarrow **C6Am3, p-tert-butil-triamido-trihidroxi calix[6]arena**

Compusul 4 \Leftrightarrow **C6Cr3Am3, p-tert-butil-tricrotil-triamido calix[6]arena**



Rezultate

Caracterizare prin spectroscopie de absorbție FTIR și spectroscopie $^1\text{H-RMN}$



Concluzii

- Calea de sinteză folosită a permis obținerea derivaților C6Cr3, C6Am3 și C6Cr3Am3;
- Indiferent de ruta de sinteză urmată, randamentul de sinteză al compusului cu C6Cr3Am3, derivat cu substituenți mici, este relativ scăzut.
- Cercetările sunt în derulare pentru: * Optimizarea procedurii de sinteză a calix[6]arenei cu substituenți mici; * Testarea abilității de extracție/complexare a ionilor de RE și PM.

Valorificarea/ Diseminarea rezultatelor

Lucrări comunicate/ publicate:

- *“Towards novel coupling agents containing unsaturated organogermane fragments”, G. Nemes, J. Escudié, I. Silaghi-Dumitrescu, H. Ranaivonjatovo, L. Silaghi-Dumitrescu, H. Gornitzka ⇔ „International Conference on Organometallic Chemistry XXII” Zaragoza, Spania, 22 iulie-28 iulie 2006;*
- *“The interplay between tetrahedrane, butterfly diradical, and planar rhombus structures in $fe_2(co)_6(\mu-x)_2$ chemistry ($X = S, PR; R = H, Me, tBu, OR', NR_2', Cl$)” Ioan Silaghi-Dumitrescu, R. Bruce King, and Thomas E. Bitterwolf ⇔ „International Conference on Organometallic Chemistry XXII” Zaragoza, Spania, 22 iulie-28 iulie 2006;*
- *“New calix[n]arene derivatives for rare earth ions extraction” A. Saponar, E.-J. Popovici, I.Silaghi-Dumitrescu, R. Grecu, N. Popovici ⇔ “1st European Chemistry Congress- Budapest , 27-31 Aug 2006”;*
- *“Synthesis of Calix[6]Arene Derivatives Substituted at The “Narrow-Rim” A.Saponar, E.-J.Popovici, I.Silaghi-Dumitrescu, N.Popovici ⇔ 5th International Conference of the South-East European Chemical Societies- ICOSECS5-Ohrid, Macedonia, 10-14 sept 2006;*
- *“Synthesis and Spectral Characterisation of New Calix[4]pyrogalolarenes”, N.Popovici, T.-N. Ursales, N. Palibroda, I.Silaghi-Dumitrescu, A. Saponar & E.-J. Popovici⇔ 5th International Conference of the South-East European Chemical Societies- ICOSECS5-Ohrid, Macedonia,10-14 sept 2006;*
- *“Studii privind extractia sinergetica cationilor alcalini Na^+ si K^+ in prezenta unor amestecuri p-terbutilcalix[4]arena –eteri coroana ” M. Bumbac, B. Serban, C. Lucac, G. Nechifor, V. Stefan (submitted to REVISTA DE CHIMIE)*
- *Synthesis and characterization of calix[4]arene with different donor groups at the “narrow” rim, A. Saponar, I Silaghi-Dumitrescu, E-J Popovici, and N. Popovici, (submitted to REVISTA DE CHIMIE)*
- *„Noi derivați de tert-butyl-calix[6]arenă pentru extractia ionilor de pământuri rare” (N.Popovici, E.-J.Popovici , A.Saponar, I.Silaghi-Dumitrescu, R.Oprean și N.Palibroda), Volumul de lucrări al Conferinței,, Cercetarea de excelență-premisă favorabilă pentru dezvoltarea spațiului românesc de cercetare”, 22-24 oct. 2006 Brasov; L1-21/1-6.*