



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00783**

(22) Data de depozit: **01.10.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.03.2012** BOPI nr. 3/2012

(41) Data publicării cererii:
30.06.2010 BOPI nr. 6/2010

(73) Titular:
• UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" -
INSTITUTUL DE CERCETĂRI ÎN CHIMIE
"RALUCA RIPAN",
STR.MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:
• SAPONAR ALINA, STR.CRIȘULUI,
BL.UC1, AP.5, SATU MARE, SM, RO;
• POPOVICI NICOLAE, STR.HAȚEG,
BL.LAMA G, AP.32, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO;

• POPOVICI ELISABETH-JEANNE,
STR.HAȚEG, BL.LAMA G, AP.32,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• SILAGHI DUMITRESCU IOAN,
STR.MEHEDIŢI NR.53-59, BL.C9, AP.43,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• NECHIFOR GHEORGHE,
ALEEA SLĂTIOARA NR.4, BL.C2, SC.C,
AP.19, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 96/23800 A1; WO 00/31087 A1

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A UNOR DERIVAȚI
FUNCȚIONALI DE CALIXARENE, UTILIZABILI PENTRU
EXTRACȚIA UNOR IONI METALICI**



RO 125529 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de preparare a unor derivați funcționali de
calixarene cu grupări ionofore mixte, utilizabili la extracția ionilor de metale prețioase și de
3 pământuri rare din soluții apoase.

Calixarenele sunt oligomeri ciclici care rezultă din condensarea în mediu bazic a p-
5 alchilfenolilor cu formaldehidă. Derivații funcționalizați ai calixarenelor se obțin prin înlocuirea
hidrogenului de la grupele OH fenolice (lower rim) sau a radicalului alchil din poziția para a
7 nucleului benzenic (upper rim) cu grupări funcționale ionofore de mare interes aplicativ.

Datorită structurii lor sub formă de cupă, calixarenele și derivații funcționalizați cu diferite
9 grupări organice se pot utiliza pentru complexarea/extragerea cationilor, anionilor sau a
moleculilor neutre din medii apoase (EP 1295861, US 6174503, WO 9910087, US 6312653).

11 Calixarenele sunt de asemenea folosite pentru accelerarea proceselor de polimerizare
în industria adezivilor, stabilizarea uleiurilor motoarelor sau pentru prepararea unor senzori
13 electrochimici cu selectivitate ridicată.

În literatura de specialitate sunt descrise o serie de metode de obținere a derivaților
15 de calixarenă cu funcțiuni simple sau mixte. Astfel, de exemplu, brevetul WO 01/12586 des-
crie obținerea derivaților de calixarene substituiți la partea inferioară cu grupări acetamido,
17 iar la partea superioară cu grupări alchil, hidroxil sau benziloxi. Prepararea lor are loc prin
condensarea în mediu bazic a p-benziloxi fenolului cu paraformaldehidă, urmată de reacția
19 cu a-clordietilacetamidă. Derivații obținuți conțin 6, 7 sau 8 nuclee benzenice interconectate
prin grupări metilenice și sunt folosiți la extracția ionilor de stronțiu din apele reziduale de la
21 centralele nucleare.

Brevetul US 2002/0002290 descrie obținerea unor derivați cu funcțiuni mixte prin
23 substituirea la partea inferioară a calix[4]arenei cu grupări amino și acid, iar la partea
superioară cu grupe alchil, aril sau halogen. Procedeu de obținere implică parcurgerea mai
25 multor etape, și anume: dubla esterificare a calixarenei, deprotejarea selectivă a unei grupe
ester, clorurarea acesteia și apoi reacția cu diferite diamine pentru înlocuirea clorului.
27 Derivații cu funcțiuni mixte obținuți sunt folosiți la extracția unor ioni ai metalelor grele.

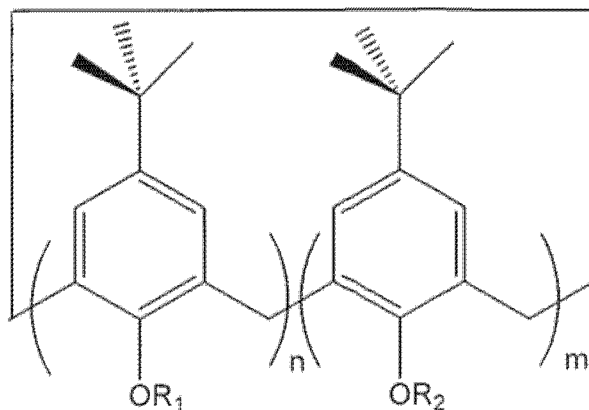
De asemenea, în documentul WO 96/23800, se dezvăluie derivați de calixarenă
29 substituiți la partea superioară cu grupe alchil sau o-nitrofenoxialchil, iar la partea inferioară
cu grupe alchil sau aril, obținuți printr-un procedeu care cuprinde etapele de nitrare, reducere
31 și tratare în mediu de solvent organic cum ar fi nitrofenilalchileter. Derivații astfel obținuți sunt
utilizați pentru îndepărtarea actinidelor și lantanidelor din soluțiile apoase provenite de la
33 reprocessarea combustibilului uzat. Totodată, în documentul WO 00/31087, sunt dezvăluiți
derivați de calixarenă substituiți la partea superioară cu grupe alchil sau aril sau cu H, iar la
35 partea inferioară cu grupe alchil sau aril. Acești derivați se pot folosi pentru extragerea
actinidelor și lantanidelor din soluții apoase.

37 Dezavantajul procedeelor descrise în literatură constă în faptul că funcționalizarea
decurge în mai multe etape care implică o succesiune de reacții de hidroliză, halogenare sau
39 cu derivați aminici ori organofosforici (toxici), ceea ce determină randamente de obținere
relativ mici și o puritate relativ scăzută a produșilor de reacție.

41 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor noi derivați de
calixarenă printr-un procedeu în două etape, cu proprietăți de coordonare față de ionii alcalini,
43 alcalino-pământoși, pământuri rare și/sau metale prețioase.

RO 125529 B1

Derivații funcționali ai calixarenei, conform invenției, sunt reprezentați prin formula generală I:



în care: $n = m = 2$, $R_1 = 2$ -butenil, $R_2 =$ etoxicarbonil-metoxi; $n = m = 3$, $R_1 = 2$ -butenil, $R_2 =$ etoxicarbonil-metoxi; $n = m = 4$, $R_1 = 2$ -butenil, $R_2 =$ etoxicarbonil-metoxi; $n = m = 2$, $R_1 = 2$ -butenil, $R_2 =$ N,N-dietilamino carbonil-metoxi; $n = m = 3$, $R_1 = 2$ -butenil, $R_2 =$ N,N-dietilamino carbonil-metoxi; $n = m = 4$, $R_1 = 2$ -butenil, $R_2 =$ N,N-dietilamino carbonil-metoxi.

Procedeul de preparare a derivaților conform invenției constă în sinteza în două etape, fără purificarea intermediarului, prin tratarea calixarenei de bază cu bromură de 2-butenil și esterul etilic al acidului bromacetic sau clor-N,N-dietilacetamida, în prezența hidrurii de sodiu, într-un solvent ales dintre acetonitril, tetrahidrofuran și/sau dimetil formamida.

Invenția propusă prezintă avantajul că evită parcurgerea etapelor periculoase de reducere/clorurare și permite obținerea în două etape a unor calixarene substituie cu E-2-butenil și/sau grupări ester sau amidă.

Invenția se referă la prepararea unor noi derivați funcționalizați obținuți prin greșarea, la partea inferioară a calixarenelor, a unor grupări E-2 -butenil (crotil), etilester sau dietilamido, corespunzător formulei generale I (fig. 1 care reprezintă "Formula generală a derivaților de calixarenă propuși conform invenției").

Seria de compuși obținută dacă $n = m = 2, 3, 4$, și anume bis-, tris- sau tetrakis 2-buteniloxi- bis-, tris- sau tetrakis etoxicarbonil-metoxi-p-terțbutilcalix[n]arenă și respectiv bis-, tris- sau tetrakis 2-buteniloxi- bis-, tris- sau tetrakis N,N-dietilamino carbonil-metoxi-p-terțbutilcalix[n]arenă, are un mare potențial aplicativ, conferit de prezența grupelor crotil și a grupărilor carboniletoxi-metoxi sau N,N-dietilamino carbonil-metoxi.

Derivații obținuți conform invenției au proprietăți de coordonare în raport cu ionii alcalini, alcalino-pământoși, pământuri rare și/sau metale prețioase, fapt care le conferă utilitate la extracția acestora din soluții apoase și valorificarea apelor reziduale.

Invenția se referă la obținerea unor noi derivați funcționalizați ai terț-butilcalix[n]arenelor, și anume seria de produși bis-, tris- sau tetrakis-(E-2-buteniloxi)- bis-, tris-, tetrakis carboniletoxi-metoxi p-terț-butilcalix[n]arena (compușii 1, 2 și 3, figura 1) și respectiv bis-, tris-, tetrakis E-2-butenil- bis-, tris-, tetrakis N,N-dietilamino carbonil-metoxi p-terț-butilealix[n]arena (compușii 4, 5 și 6, fig. 1). Substanțele de plecare utilizate au fost p-terț-butil-calix[n]arena ($n = 4, 6, 8$), bromura de E-2-butenil (crotil) și esterul etilic al acidului bromacetic sau clor-N,N-dietilacetamida. Prepararea se face cu hidrură de sodiu, în acetonitril, tetrahidrofuran și/sau dimetil formamidă ca solvent.

1 Literatura de specialitate nu descrie obținerea produselor care fac obiectul invenției,
și anume calixarene substituite la partea inferioară cu grupări E-2 -butenil (crotil) și grupări
3 ionofore etil esterice sau dietilamidice. Singurele informații se referă la procedee de
preparare a unor derivați înrudiți, și anume calix[4]arene substituite total la partea superioară
5 sau inferioară cu grupări mixte ester-amidă.

Procesul de preparare a compușilor care fac obiectul invenției este descris prin
7 ecuația de reacție prezentată în fig. 2, care reprezintă "Schema de reacție pentru prepararea
derivaților 2-butenil -ester și 2-butenil -amido de calix[n]arenă".

9 Procedeul propus constă în agitarea, la temperatura de fierbere a solvenților, în
atmosfera inertă, a calixarenei de bază cu hidrură de sodiu (mediu de acetonitril,
11 tetrahidrofuran, și/sau dimetilforamidă), adăugarea bromurii de E-2-butenil (crotil) și
refluxare, și în final, adăugarea esterului etilic al acidului bromacetic sau a clor-N,N-
13 dietilacetamidei urmat de refluxare. Amestecul obținut se prelucrează prin turnare pe gheață,
extragere cu cloroform, uscare și concentrare. Produsul cristalin separat la rece se purifică
15 prin recristalizare.

Capacitatea produșilor preparați conform invenției de a extrage ioni de pământuri rare
17 (europiu) și de metale prețioase (paladiu) din soluții apoase a fost verificată experimental.
Experimentele efectuate indică faptul că p-terț-butil-calx[6]arena substituită cu trei grupări
19 crotil și trei grupări ester etilic (compusul 2, fig. 1) extrage europiul din soluții apoase care
conțin 150... 200 mg Eu/litru în proporție de peste 60% (pH =2,8; raport calixarenă : europiu
21 = 1:2). De asemenea, p-terț-butil-calx[6]arena substituită cu trei grupări crotil și trei grupări
amido (compusul 5, fig. 1) extrage paladiul din soluții apoase care conțin 150...200 mg
23 Pd/litru în proporție de peste 70% (pH =2,5; raport calixarenă : paladiu = 1 : 1).

În cele ce urmează, se prezintă două exemple, conform invenției, de preparare a
25 produșilor.

27 **Exemplul 1. Prepararea tris (E-2-buteniloxi)-tris-etoxicarbonil-metoxi-p-terțbutil calix[6]arenă**

Într-un balon de sticlă, cu două gâturi, se introduc 1,35 mmoli p-terțbutilcalix[6]arenă,
29 20,8 mmoli hidrură de sodiu și 300 ml acetonitril. Suspensia se agită 2 h la temperatura
camerei, în atmosferă inertă, după care se adaugă 7,91 mmoli bromură de E-2-butenil.
31 Amestecul se refluxează 18 h și apoi se răcește la temperatura camerei și se toarnă pe
gheață, iar produsul se izolează prin extragere cu cloroform. Produsul se usucă în vid
33 înaintat și fără a fi purificat se introduce în 250 ml solvent care conține 25 mmoli de hidrură
de sodiu, se adaugă 30 mmoli de ester etilic al acidului brom-acetic și se refluxează timp de
35 20 h. Amestecul obținut se toarnă pe gheață și se extrage cu cloroform. Stratul cloroformic
se spală cu soluție saturată de clorură de sodiu și se usucă pe MgSO₄ anhidru. După filtrare,
37 soluția cloroformică se concentrează prin distilare la presiune redusă; se adaugă metanol
și se păstrează la rece timp de 12 h. Materialul alb cristalin care depune se filtrează și se
39 recristalizează dintr-un amestec de cloroform/metanol

Produsul tris-(E-2-buteniloxi)-tris-carboniletoxi-metoxi-p-terțbutilcalix[6]arena
41 (compusul 2, fig. 1) se obține cu un randament de 62,5% și se prezintă ca o substanță
cristalină de culoare albă, cu temperatura de topire de 206...208°C.

43 Analiză elementală (A.E.), spectroscopia de absorbție în infraroșu (FT-IR),
spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (¹H-RMN și ¹³C-RMN) confirmă formarea
45 compusului (2), după cum urmează:

A.E.: găsit C = 78,18; H = 8,87%; calculat C = 78,35; H = 8,68%.

47 *FT-IR (KBr, cm⁻¹): 1763; 1737 (C = O); 966 (CH = CH).*

RO 125529 B1

¹H-RMN (δ ppm, CDCl₃): 0,90 (t, 9H, -CH₂-CH₃); 1,01 [s, 27H, C(CH₃)₃]; 1,19 [s, 27H, C(CH₃)₃]; 1,65 [d, 9H, =CU-CH₃]; 3,51[brs, 12H, Ar-CH₂-Ar]; 4,13 [q, 6H, O-CH₂-CH₃]; 4,57 [d, 6H, O-CH₂-CH=]; 4,72 [s, 6H, O-CH₂-CO-]; 5,57-5,86 [m, 6H, -CH=CH-]; 7,04 [s, 6H, ArH]; 7,15[s, 6H, ArH]. 1

¹³C-RMN (δ ppm, CDCl₃): 169,5; 153,1; 150,8; 149,3; 147,7; 132,8; 126,0; 125,1; 75,7; 70,9; 61,4; 34,2; 33,8; 32,5; 31,2; 29,7; 17,7; 14,1. 5

Exemplul 2. Prepararea tris (E-2-buteniloxi)-tris-dietilaminocarbonil-metoxi-p-terț-butilcalix[6]arenă 7

Într-un balon de sticlă, cu două gâturi, se introduc 5,1 mmoli p-terțbutilcalix[6]arenă, 30,5 mmoli hidrură de sodiu și 400 ml acetonitril. Suspensia se agită 2 h la temperatura camerei, în atmosferă inertă, după care se adaugă 30 mmoli bromură de E-2-butenil. Amestecul se refluxează timp de 18 h, se răcește la temperatura camerei și se toarnă pe gheață; produsul se izolează prin extragere cu diclormetan. Materialul obținut se usucă în vid înaintat și fără a fi purificat se introduce în 250 ml solvent care conține 18 mmoli de hidrură de sodiu, se adaugă 15,94 mmoli α -clor-N,N-dietilacetamidă și se refluxează timp de 20 h. Amestecul obținut se toarnă pe gheață și se extrage cu diclormetan. Stratul organic se spală cu soluție saturată de clorură de sodiu și apoi se usca pe MgSO₄ anhidru. După filtrare, soluția de diclormetan se concentrează prin distilare la presiune redusă, se adaugă metanol și se păstrează la rece timp de 12 h. Produsul cristalin care depune se filtrează și se recristalizează dintr-un amestec de diclormetan/etanol. 9

Tris-(E-2-buteniloxi)-tris N,N,-dietilaminocarbonil-metoxi p-terțbutilcalix[6]arena (compusul 5, figura 1) se obține cu un randament de 50,5% și se prezintă ca o substanță cristalină, albă, cu temperatura de topire de 218...220°C. 21

Analiză elementală (A.E.), spectroscopia de absorbție în infraroșu (FT-IR), spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (¹H-RMN și ¹³C-RMN) confirmă formarea compusului (2) după cum urmează: 25

A.E: găsit C = 79,39; H = 8,94; N = 2,56 %; calculat C = 78,18; H = 9,22; N = 2,85%; FT-IR (KBr, cm⁻¹): 1649 (C = O); 966 (HC = CH). 27

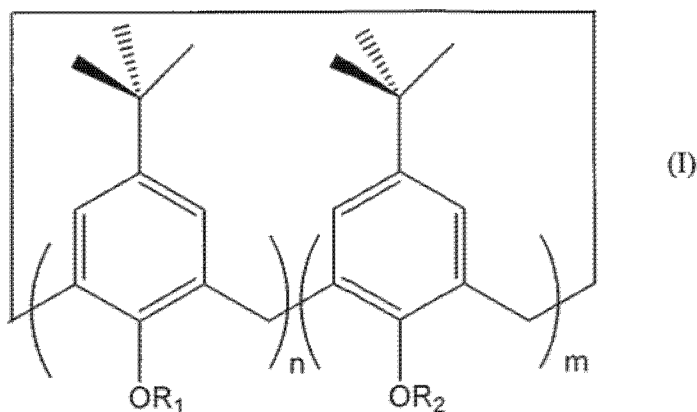
¹H-RMN (δ ppm, CDCl₃): 1,02 [t, 18H, -CH₂-CH₃]; 1,14 [s, 27H, C(CH₃)₃]; 1,18 [s, 27H, C(CH₃)₃]; 1,56 [d, 9H, =CH-CH₃]; 3,32-3,39[q, 12H, N-CH₂-CH₃]; 3,87 [brs, 12H, Ar-CH₂-Ar]; 3,99 [d, 6H, O-CH₂-CH=]; 4,42 [s, 6H, O-CH₂-CO-]; 5,45-5,67 [m, 6H, -CH=CH-]; 6,88 [s, 6H, ArH]; 7,08 [s, 6H, ArH]. 29

¹³C-RMN (δ ppm, CDCl₃): 168,2; 152,2; 151,8; 144,9; 141,4; 132,6; 131,7; 126,6; 125,9; 75,7; 69,6; 40,3; 39,7; 31,5; 30,8; 17,7; 12,1. 33

RO 125529 B1

Revendicări

1. Derivați funcționali ai calixarenei, reprezentați prin formula generală I:



în care: $n = m = 2$, $R_1 = 2$ -butenil, $R_2 =$ etoxicarbonil-metoxi; $n = m = 3$, $R_1 = 2$ -butenil, $R_2 =$ etoxicarbonil-metoxi; $n = m = 4$, $R_1 = 2$ -butenil, $R_2 =$ etoxicarbonil-metoxi; $n = m = 2$, $R_1 = 2$ -butenil, $R_2 =$ N,N-dietilamino carbonil-metoxi; $n = m = 3$, $R_1 = 2$ -butenil, $R_2 =$ N,N-dietilamino carbonil-metoxi; $n = m = 4$, $R_1 = 2$ -butenil, $R_2 =$ N,N-dietilamino carbonil-metoxi.

2. Procedeu de preparare a derivaților definiți cu formula generală I conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** sinteza are loc în două etape, fără purificarea intermediarului, prin tratarea calixarenei de bază cu bromură de 2-butenil și esterul etilic al acidului bromacetic sau clor-N,N-dietilacetamida, în prezența hidrurii de sodiu, într-un solvent ales dintre acetonitril, tetrahidrofuran și/sau dimetil formamida.

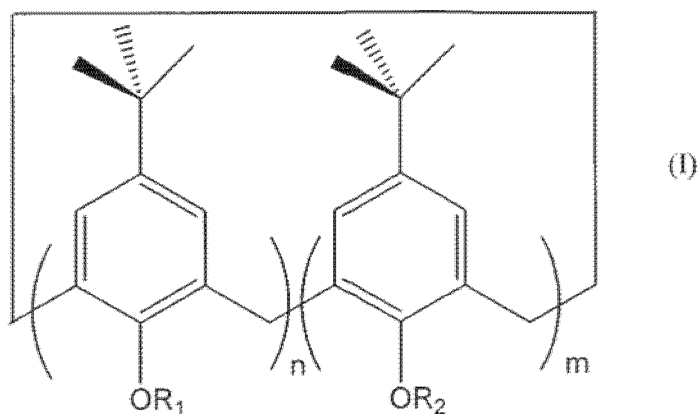


Fig. 1

Formula generală a derivaților de calixarenă propuși conform invenției

- (1) $n = m = 2$; $R_1 = 2$ -butenil; $R_2 =$ etoxicarbonil-metoxi;
- (2) $n = m = 3$; $R_1 = 2$ -butenil; $R_2 =$ etoxicarbonil-metoxi;
- (3) $n = m = 4$; $R_1 = 2$ -butenil; $R_2 =$ etoxicarbonil-metoxi;
- (4) $n = m = 2$; $R_1 = 2$ -butenil; $R_2 =$ N,N-dietilamino carbonil-metoxi;
- (5) $n = m = 3$; $R_1 = 2$ -butenil; $R_2 =$ N,N-dietilamino carbonil-metoxi;
- (6) $n = m = 4$; $R_1 = 2$ -butenil; $R_2 =$ N,N-dietilamino carbonil-metoxi;

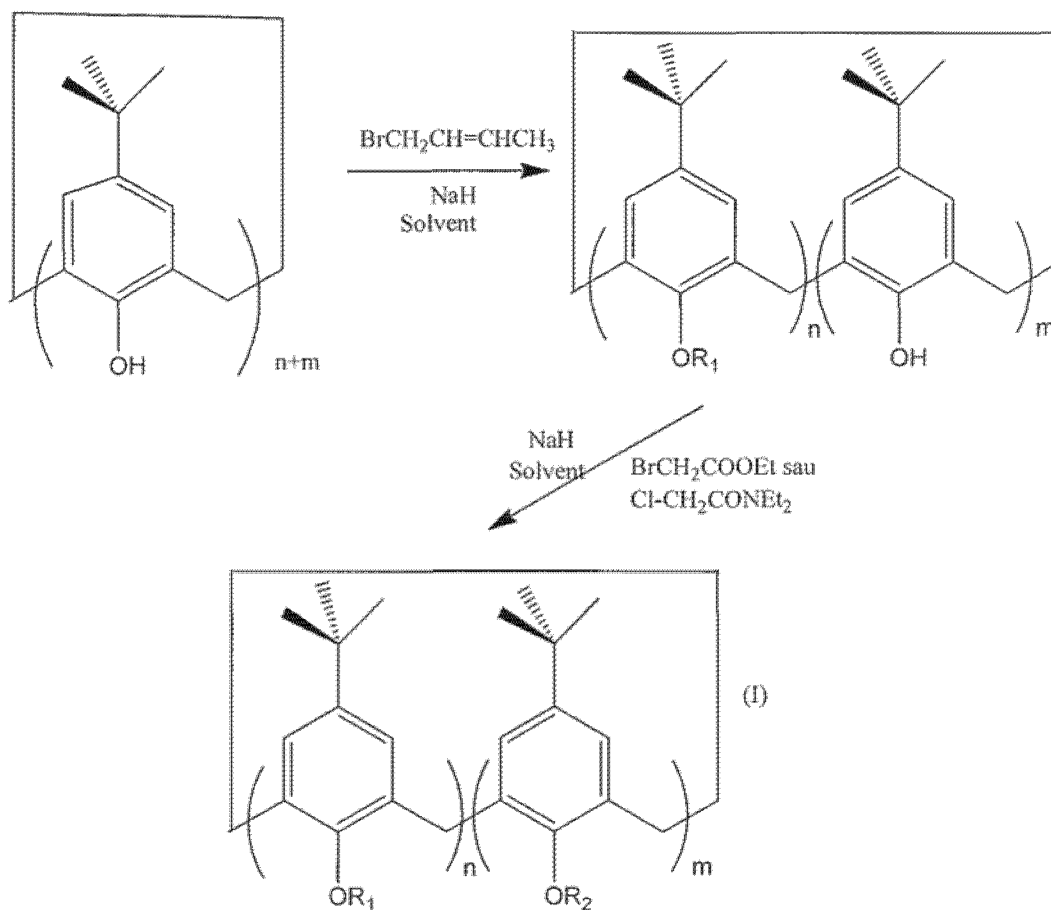


Fig. 2

