

SINTEZA UNOR COMPUȘI ORGANICI ÎNCAPSULAȚI ÎN AZEOLIȚI ȘI UTILIZAȚI ÎN DECONTAMINAREA AGENȚILOR CHIMICI DE LUPTĂ

Inginer Marian MIHALCEA

Agenția de Cercetare pentru Tehnică și Tehnologii Militare - Centrul de Cercetare Științifică pentru Apărare NBC și Ecologie

Dr. Esther Joaquina CARBONELL LLOPIS,

Dr. Hermengildo Garcia GOMEZ

Departamentul de Chimie, Universitatea Politehnică Valencia

Rezumat

Lucrarea se referă la sinteza unor compuși organici, care s-a realizat în perioada stagiului de perfecționare, la Universitatea Politehnică din Valencia. S-au preparat două categorii de substanțe: una pe bază de ftalocianine metalice, cealaltă pe bază de trifenilpiriliu, derivații din ambele categorii fiind testați în cadrul proiectului NATO Science for Peace „Decontaminarea fotocatalitică a compușilor neurotoxici și vezicantă”.

1. Introducere

Încapsularea substanțelor organice în azeoliți a devenit în ultimii zece ani o tehnică de sinteză foarte utilizată în diferite domenii de activitate, de la epurarea apelor uzate până la microelectronica și nanotehnologia. Azeoliții sunt aluminosilicați cristalini cu un tip de structură cu canale de dimensiuni bine definite și zone de gol care pot găzdui o serie de compuși cu importanță deosebită din punct de vedere al reactivității chimice. Prin combinarea azeolitului cu un compus cu multiple duble legături conjugate (fotoactiv) se poate obține un sistem multicomponent cu activitate fotocatalitică, utilizabil și pentru decontaminarea substanțelor neurotoxice și vezicante. Structurile substanțelor bazate pe ftalocianine utilizate pentru încapsulare în azeoliți sunt prezentate în figura 1.

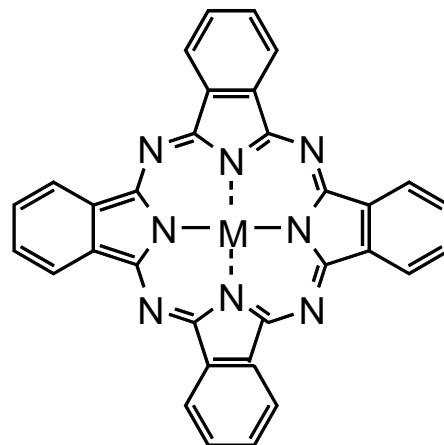
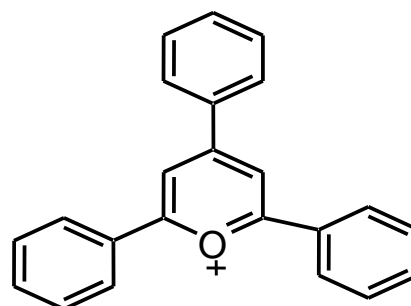


Fig. 1 Structura ftalocianinelor metalice

unde M este un metal tranzițional (Fe, Zn, Mn, Co).

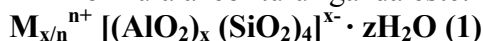
Trifenilpiriliul are formula descrisă în figura 2.



TP⁺

Fig. 2 Structura trifenilpiriliului

Formula azeolitului-gazdă este:



Compușii mai sus amintiți au proprietăți fotocatalitice deosebite, fapt ce le conferă o multitudine de posibilități de utilizare. Împreună cu dioxidul de titan (de departe cel mai important compus din punct de vedere fotochimic) au fost testați în privința posibilităților de epurare a apelor industriale și reziduale.

2. Mod de lucru

Pentru cele două categorii de compuși s-au utilizat următoarele rețete:

A. Pentru derivați ftalocianinici

A.1. Îmbogățirea azeolitului cu metal tranzițional

Se tratează 50 g azeolit NaY (denumire comercială - CBV 100) cu 500 ml. soluție apoasă acidă de sare metalică $M_x^{m+}X_m^{x+}$ 0,2 M, timp de 24 ore la temperatura camerei, cu agitare (pasul 1). PH-ul soluției trebuie să fie 2-3 în cazul sărurilor acizilor tari (sulfuric, clorhidric) sau 5-6 pentru acetăți sau alte săruri de acizi mai slabi. Produsul rezultat prin filtrare după pasul 1 sau 2 se tratează cu 500 ml soluție apoasă acidă de sare metalică $M_x^{m+}X_m^{x+}$ 0,4 M (pasul 2) sau 0,6 M (pasul 3), în condiții similare pasului 1.

A.2. Reacția azeolitului cu dicianobenzenul

Înainte de a proceda la reacția propriu-zisă este necesară activarea azeolitului. Aceasta presupune eliminarea termică a urmelor de apă din interiorul acestuia și eliberarea cavităților acestora. Pentru aceasta, se tratează termic la 450°C, timp de 5 ore, 4 g de azeolit astfel activat și se amestecă cât mai omogen cu dicianobenzen în exces (1g), iar amestecul rezultat se menține la 250°C și vid (0,01 mm Hg) timp de 5 ore. Produsul reacției se extrage succesiv cu acetonă, metanol, acetonitril și din nou acetonă. Frațiile rezultate din extracțiile de mai sus pot fi vizualizate în figura 3, iar instalația de extracție Soxlet este indicată în figura 4.



Fig. 3 Frațiile de ftalocianină formată în exteriorul azeolitului, extrase cu acetonă, metanol, acetonitril



Fig. 4 Extracția Soxlet

Solidul rămas reprezintă amestecul dintre azeolit și ftalocianina interioară, din cavitățile azeolitului.

B. Pentru trifenilpiriliu

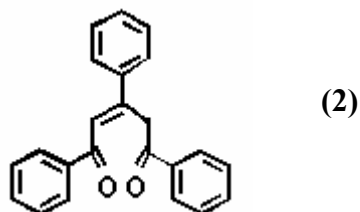
B.1. Schimbul ionic

Pentru obținerea azeolitului cu La se pleacă de la azeolitul comercial (1) cu Na. Printr-o reacție de schimb ionic similară etapelor 1, 2 și 3 din rețeta A1 se introduce La în structura azeolitului.

B.2. Obținerea TP deschis din tetrafluor borură de TP⁺

Într-un balon Erlenmeyer de 250 ml se introduc 3 g TPBF₄, 5,44 g CH₃COONa, și un amestec de solubilizare format din 8 ml apă distilată, 40 ml metanol și 40 ml acetonă. Se agită energic timp de 40-45 minute la temperatura camerei. Produsul se lasă peste noapte, fără agitare. A doua zi se introduc 2 g CH₃COONa cu agitare timp de 15 minute. Produsul se extrage cu dietileter, de 2 ori, cu câte 80 ml. Faza organică rezultată în urma extracției se usucă cu MgSO₄ anhidru, apoi se filtrează și se elimină solventul prin evaporare. Se lasă la uscare completă la 50°C peste noapte. Se obține

cu randament cantitativ (peste 85%) TP deschis, cu formula:



TP deschis arată ca în figura 5.



Fig. 5 TP deschis rezultat prin eliminarea solventului (dieter)er)

B.3. Reacția de închidere a TP deschis în interiorul azeolitului: 1 g azeolit LaY se activează la 450°C timp de 5 ore. Imediat după activare, se adaugă la 10 ml CH₂Cl₂ și 50 mg de compus 2, în condițiile reducerii la maximum a contactului azeolitului cu aerul atmosferic. Se refluxează cu agitare timp de 6 ore. Apoi se filtrează suspensia la presiune scăzută, iar solidul se usucă la 100°C timp de 5 ore. Prin încălzire, se elimină restul de solvent, iar TP deschis din interiorul azeolitului se închide prin eliminarea apei sub formă de vapori. Se extrage cu CH₂Cl₂ și se usucă din nou la 100°C peste noapte, iar solidul obținut reprezintă produsul final.

3. Considerații privind compușii sintetizați

În cadrul Departamentului de Chimie și al Institutului de Tehnologie Chimică s-au preparat următorii compuși:

- din categoria ftalocianinelor metalice (Pc)
 1. PcFe@Y
 2. PcZn@Y
 3. PcMn@Y
 4. Pc(K,Fe)@Y

5. Pc(Rb,Fe)@Y

6. Pc(Cs,Fe)@Y

➤ din categoria celor cu trifenilpiriliu

1. TPH@Y

2. TPNa@Y

3. TPLa@Y

4. TP(Na,K)@Y

5. TP(Na,Rb)@Y

6. TP(Na,Cs)@Y

Compușii din prima categorie - 1, 2 și 3 au fost sintetizați prin mai multe modalități diferite de proporționare a amestecului de reacție inițial (azeolit cu metal tranzițional/dicianobenzen), în raporturile de masă de 4:1, 2:1, 1:0,8 și 1:1, pentru realizarea corelației cu optimul activității catalitice. Proporția inițială modifică ponderea ocupării cavitațiilor azeolitului cu ftalocianină, ceea ce influențează și activitatea fotocatalitică a produsului. Pentru realizarea produșilor 4, 5 și 6, după sinteza ftalocianinei cu metalul tranzițional, s-a utilizat metoda de schimb ionic în trei etape dintre azeolit (cu ftalocianina în interior) și carbonații metalelor din grupa I a sistemului periodic (K₂CO₃, Rb₂CO₃, Cs₂CO₃) în soluție apoasă neutră.

Compușii din a doua categorie - 1 și 2 au fost obținuți direct din azeolii comerciali CBV 720 (HY) și CBV 100 (NaY), fără a mai fi necesară parcurgerea etapei B1, în timp ce produsul 3 a fost obținut plecând de la CBV 100 prin modalitatea de preparare prezentată la punctul B. Compușii 4, 5 și 6 au fost sintetizați plecând de la compusul 2 prin schimb ionic.

Întrucât, în cazul decontaminării clasice a agenților chimici neurotoxici și vezicantți de luptă un rol important îl are pH-ul mediului de reacție, s-a decis sinteza compușilor 4, 5 și 6 din ambele categorii, urmând să fie verificate caracteristicile acestora din punct de vedere al activității fotochimice. Se cunoaște faptul că aciditatea și – în special – bazicitatea favorizează reacțiile agenților toxici cu diferiți agenți de degradare, dintre care cel mai uzitat este,

fără îndoială, apa. În cadrul testelor viitoare din proiect se vor studia și aspecte legate de aciditatea/bazicitatea azeoliților asupra capacității de decontaminare.

4. Concluzii

În ultimii 15-20 ani, domeniul fotocatalizei a evoluat foarte mult, ajungând până la stadiul aplicațiilor industriale, în timp ce în anii '70 se marca începutul fotochimiei prin încercări de laborator. Spre exemplu, producția anuală de ftalocianine depășește 100.000 tone, cu utilizări în domenii variate precum pigmenți în industria textilă, catalizatori, medicamente sau în optică.

În domeniul decontaminării, se prefigurează posibilitatea utilizării unei noi generații de compuși (după binecunoscutul hipoclorit de calciu 2/3 bazic și cea a acidului triclorizocianuric),

în special, datorită ușurinței de tratare a apelor reziduale care apar în urma proceselor de degradare a compușilor toxici. Un alt avantaj semnificativ îl constituie posibilitatea separării ușoare și cu costuri reduse a compușilor utilizați de restul mediului de reacție, datorită heterogenității procesului, precum și reutilizarea acestora.

Acest stagiu nu ar fi fost posibil fără sprijinul unor colegi din Centrul de Cercetare Științifică pentru Apărare NBC și Ecologie, datorită cărora s-a realizat conlucrarea în cadrul proiectului NATO. Lor, precum și colegilor din cadrul Departamentului de Chimie și Institutului de Tehnologie Chimică, le adresez mulțumiri, deoarece mi-au asigurat întregul sprijin logistic, material și moral de-a lungul acestei perioade.

Bibliografie

- [1] **W. BRECK**, - *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley and Sons, New York, 1974;
- [2] **M. A. MIRANDA, H. GARCÍA**, - *Chemical Reviews* (Washington, DC, United States) 1994, 94, 1063;
- [3] **A. T. BALABAN, A. DINCULESCU, G. N. DOROFEENKO, G. V. FISHER, A. V. KABLIK, V. V. MEZHERITSKII, W. SCHROTH**, - *Adv. Heterocycl. Chem.* 1982;
- [4] **DIETER WÖHRLE, ROBERT GERDES, W. THIEMANN** - *Phthalocyanine Sensitized Photooxidations of Toxic Chemicals in Waste Water from Fundamental Research to Practical Application*, Aquatex International Seminar, 12-14.12.2006;
- [5] **CARBONELL LLOPIS ESTHER JOAQUINA**, *Fotocatalizadores conteniendo especies orgánicas o inorgánicas encapsuladas en sólidos micro o mesoporosos* (teză de doctorat), Universitatea Politehnică din Valencia, 2007.

