

**Universitatea de Vest din Timișoara**  
**Facultatea de Chimie-Biologie-Geografie**  
**Școala Doctorală de Chimie**

**REZUMAT AL TEZEI DE DOCTORAT**  
**CONTRIBUȚII LA CHIMIA ȘI APLICAȚIILE**  
**ACIZILOR FOSFINICI**

**Conducător științific**

**Prof. Dr. Ing. Ilia Gheorghe**

**Doctorand**

**Chim. Marganovici Marko**

**Timișoara**

**2023**

## CUPRINS

Lista publicațiilor din perioada doctoratului.....	6
Lista cuvintelor cheie și a abrevierilor.....	7-10
Rezumat.....	11-15
Contribuții originale.....	16-17
INTRODUCERE.....	18-22
Partea I: Cercetarea de literatură.....	23
I.1. Acidul fenilfosfinic.....	24
I.1.1 Rețele metal-organice utilizând acidul fenilfosfinic.....	24-26
I.1.2 Ignifuganți utilizând acidul fenilfosfinic.....	26-27
I.1.3 Rețele metal-organice utilizând alți acizi fenilfosfinici.....	27-28
I.1.4 Obținerea ignifuganților utilizând alți acizi fenilfosfinici.....	28
I.2. Acidul 2-carboxietilfenilfosfinic.....	29
I.2.1 Metal-carboxietilfenilfosfinați pe bază de acid 2-carboxietilfenilfosfinic.....	29-31
I.2.2 Obținerea ignifuganților utilizând acidul 2-carboxietilfenilfosfinic.....	31-33
I.2.3 Acidul fenil(carboximetil)fosfinic utilizat în obținerea rețelelor metal-organice.....	34
I.3 Acidul difenilfosfinic și derivații acestuia.....	35
I.3.1 Metaldifenilfosfinați.....	35-36
I.3.2 Utilizarea unui amestec de acid difenilfosfinic și acid bis (4-metoxifenil) fosfinic pentru obținerea rețelelor metal-organice.....	37
I.3.3 Ignifuganți utilizând acidul difenilfosfinic.....	38-39
I.3.4 Rețele metal-organice utilizând acidul dibenzilfosfinic.....	39-40
I.3.5 Obținerea rețelelor metal-organice utilizând acidul P,P'-difenilmetilendifosfinic și acidul P,P'-difeniletildifosfinic.....	40-42
I.3.6 Obținerea rețelelor metal-organice utilizând acidul P,P'-difenil p-xilen difosfinic.....	42
I.4. Acizi alchilfosfinici.....	43
I.4.1 Obținerea rețelelor metal-organice utilizând acidul bis (hidroximetil) fosfinic.....	43
I.4.2 Obținerea rețelelor metal-organice utilizând acidul dimetilfosfinic.....	43
BIBLIOGRAFIE .....	44-53
Partea II: Contribuții proprii. Cercetarea experimentală.....	54
II.1. Sinteza și proprietățile electrochimice ale metal (II)-carboxietilfenilfosfinaților.....	55

II.1.1	Introducere.....	55-56
II.1.2	Partea experimentală.....	56
II.1.2.1.	Reactivi folosiți.....	56
II.1.2.2.	Sinteza celor trei metal (II)-carboxietilfenilfosfinați.....	56-57
II.1.2.3.	Echipamente.....	57-64
II.1.3	Rezultate și discuții.....	65-90
II.1.4.	Concluzii.....	91-92
II.2.	Rețele hibride de coordinare pentru eliminarea poluanților din apele reziduale.....	93
II.2.1	Introducere.....	93-95
II.2.2.	Rezultate și discuții.....	95
II.2.2.1	Caracterizarea materialelor.....	95-101
II.2.2.2	Studiile de adsorbție.....	101
II.2.2.2.1	Influența pH-ului inițial al soluțiilor apoase asupra proprietăților de adsorbție ale materialelor 2-carboxietilfenilfosfinatul de Ca (II) și 2-carboxietilfenilfosfinatul de Co (II).....	101-102
II.2.2.2.2	Influența timpului de agitare asupra proprietăților de adsorbție ale materialelor 2-carboxietilfenilfosfinatul de Ca (II) și 2-carboxietilfenilfosfinatul de Co (II).....	102-105
II.2.2.2.3	Influența concentrației de echilibru a ionilor metalici asupra proprietăților de adsorbție ale materialelor 2-carboxietilfenilfosfinatul de Ca (II) și 2-carboxietilfenilfosfinatul de Co (II).....	105-111
II.2.2.2.4	Comparația cu alți adsorbanți.....	111-112
II.2.3	Partea experimentală.....	112
II.2.3.1	Reactivi folosiți.....	112
II.2.3.2	Echipamente.....	112-113
II.2.3.3	Sinteza materialelor.....	113
II.2.3.4	Studiile de adsorbție.....	113-115
II.2.4.	Concluzii.....	116-117
	CONCLUZII GENERALE.....	118-120
	LISTA FIGURILOR ȘI TABELELOR.....	121-123
	LISTA ECUAȚIILOR.....	124

BIBLIOGRAFIE .....125-132

Cuvinte cheie: Fosfor, Acizi fosfinici, Acidul (2-carboxietil)(fenil) fosfinic, Rețele metal-organice, Metal (II)-carboxietilfenilfosfinați, Proprietăți electrochimice, adsorbanți

# LISTA PUBLICAȚIILOR DIN PERIOADA DOCTORATULUI

## Articole publicate

1. Montse Bazaga-García, Álvaro Vílchez-Cózar, Bianca Maranescu, P. Olivera-Pastor, Marko Marganovici, Gheorghe Iliu, Aurelio Cabeza Díaz, Aurelia Visa and Rosario M. P. Colodrero. Synthesis and electrochemical properties of metal (II)-carboxyethylphenylphosphinates. Dalton Transactions, 2021, 50 (19), 6539-6548. (FI<sub>2021</sub>=4.569) [doi.org/10.1039/D1DT00104C](https://doi.org/10.1039/D1DT00104C)
2. Marko Marganovici, Bianca Maranescu, Lavinia Lupa, Iosif Hulka, Aurelia Visa, Vlad Chiriac, Gheorghe Iliu. Hybrid coordination networks for removal of pollutants from wastewater. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23 (20), 12611. (FI<sub>2021</sub>=6.208) [doi.org/10.3390/ijms232012611](https://doi.org/10.3390/ijms232012611)

# Rezumat al tezei de doctorat cu titlul “Contribuții la chimia și aplicațiile acizilor fosfinici”

Chimia compușilor organici ai fosforului conține mai multe clase de compuși, dintre care acizii fosfinici care au un număr redus de cercetări de specialitate. Studiile axate pe acizii fosfinici ca și liganzi organici au condus la formarea rețelelor metal-organice care sunt materiale cu aplicații în domenii diverse; acesta fiind și motivul cercetării abordate în prezenta teză de doctorat. În țara noastră, cercetarea compușilor organici ai fosforului este abordată insuficient, aceasta motivând în plus alegerea temei.

Rețelele metal-organice sunt numiți și polimeri poroși de coordinare sau hibridi anorgano-organici, aceștia fiind la intersecția dintre chimia organică și anorganică; dar ca și ramură a chimiei ei aparțin chimiei anorganice. Două metode uzuale de obținere a rețelelor metal-organice sunt metoda hidrotermală și sinteza asistată de microunde, ele fiind cunoscute deja în literatura de specialitate. (metodele fiind utilizate în cercetarea personală).

Cercetările realizate în prezenta teză de doctorat lasă drum deschis unor noi experimente privind rețelele metal-organice și aplicațiile lor. În această direcție se înscriu preocupările personale privind investigarea utilizării unor compuși (metal (II)-carboxietilfenilfosfinați) ca și potențiali electrocatalizatori, în industrie, dar și ca adsorbanti pentru îndepărtarea ionilor de cadmiu și plumb, toxici, poluanți din apele reziduale. [1][49]

Experimentele personale privind studiul de adsorbție atomică a metal (II)-carboxietilfenilfosfinaților pe bază de Ca și Co au arătat că aceștia prezintă o afinitate mai mare pentru îndepărtarea ionilor de  $Cd^{2+}$  din apele reziduale decât ionii de  $Pb^{2+}$ . Explicația acestui comportament rezidă din faptul că ionii de  $Cd^{2+}$  fac parte din blocul elementelor tranziționale (blocul d), pe când ionii de  $Pb^{2+}$  aparțin blocului p. Diferențe aparând și în ceea ce privește raza ionică (ionul de  $Pb^{2+} > Cd^{2+}$ ).

Această teză de doctorat are ca și scop sinteza metal (II)-carboxietilfenilfosfinaților și determinarea proprietăților electrochimice și adsorbante ale acestora.

Teza de doctorat a avut ca principal obiectiv sinteza metal (II)-carboxietilfenilfosfinaților obținuți prin metoda hidrotermală, sinteza asistată de microunde, caracterizarea și determinarea proprietăților acestora.

Partea de literatură a tezei de doctorat este alcătuită din patru capitole.

Primul capitol este împărțit în patru subcapitole. Primul subcapitol prezintă obținerea metalfosfinaților și caracterizarea acestora cu metode moderne de caracterizare. Ligandul utilizat la sintetizarea metalfosfinaților este acidul fenilfosfinic. Metalfosfinații sintetizați prezintă proprietăți magnetice sau antiferomagnetice, proprietăți electrochimice, proprietăți luminescente și proprietăți catalitice. Al doilea subcapitol prezintă obținerea ignifuganților și caracterizarea acestora cu diferite tehnici de analiză. Acidul fenilfosfinic se mai poate utiliza și la obținerea ignifuganților. Fenilfosfinatul de aluminiu împreună cu pirofosfatul de melamină și wolframatul de sodiu au fost utilizați la ignifugarea poliamidei 6 armată cu fibră de sticlă. Fenilhipofosfonatul de melamină a fost utilizat la ignifugarea rășinii epoxidice. Al treilea subcapitol prezintă obținerea metalhidroximetilfenilfosfinaților, a metal fenilen-1,4-bis (metilfosfinaților) și caracterizarea acestora cu metode moderne de caracterizare. Liganzii utilizați la sintetizarea metalhidroximetilfenilfosfinaților și a metal fenilen-1,4-bis (metilfosfinaților) sunt acidul (hidroximetil)(fenil)fosfinic și acidul fenilen-1,4-bis (metilfosfinic). Doar un metalhidroximetilfenilfosfinat prezintă proprietăți luminescente, iar un metal fenilen-1,4-bis (metilfosfinat) prezintă proprietăți adsorbante. Al patrulea subcapitol prezintă obținerea unui ignifugant pe bază de acid piperazin (1,4-metilenfenilfosfinic). Pentru realizarea ignifugantului s-a utilizat acidul fenilfosfinic. Acidul piperazin (1,4-metilenfenilfosfinic) s-a utilizat ca și ignifugant pentru rășina termoset (rășină epoxidică).

Al doilea capitol este împărțit în trei subcapitole. Primul subcapitol prezintă obținerea metalcarboxietilfenilfosfinaților și caracterizarea acestora cu metode moderne de caracterizare. Ligandul utilizat la sintetizarea acestora este acidul 2-carboxietilfenilfosfinic. Metalcarboxietilfenilfosfinații prezintă proprietăți luminescente, proprietăți magnetice sau antiferomagnetice, proprietăți optice, proprietăți fotocatalitice. Al doilea subcapitol prezintă obținerea ignifuganților, iar acidul 2-carboxietilfenilfosfinic a fost folosit ca și ligand. Poli (2-carboxietilfenilfosfatul de melamină) prezintă potențial ca și ignifugant. (5-hidroxi-3-(2-hidroxietil)-3-metilpentil-3-[propionatul de 2-carboxietilfenilfosfină]) a fost utilizat ca și ignifugant pentru poliuretan. Poli (2-carboxietilfenilfosfinatul de 1,2-propandiol) a fost folosit ca

și ignifugant pentru acidul polilactic, 2-carboxietilfenilfosfinatul de aluminiu a fost utilizat ca și ignifugant pentru poliesterul textil, iar pentru ignifugarea polietilentereftalatului armat cu fibră de sticlă s-a utilizat ignifugantul sintetizat. Al treilea subcapitol prezintă obținerea metal fenil (carboximetil) fosfinaților, iar ca și ligand s-a utilizat fenil (carboximetil) fosfinatul de potasiu. Metal fenil (carboximetil) fosfinații prezintă proprietăți magnetice sau antiferomagnetice.

Al treilea capitol este împărțit în șase subcapitole. Primul subcapitol prezintă obținerea metaldifenilfosfinaților și caracterizarea acestora cu metode moderne de caracterizare. Ca și ligand s-a utilizat acidul difenilfosfinic. Metaldifenilfosfinații prezintă proprietăți fotocatalitice, proprietăți luminescente, proprietăți magnetice sau antiferomagnetice, proprietăți electrolitice. Al doilea subcapitol prezintă obținerea unor metaldifenilfosfinați și a unor metal bis (4-metoxifenil) fosfinați, iar liganzii utilizați sunt acizii difenilfosfinic și bis (4-metoxifenil) fosfinic. Aceștia prezintă următoarele proprietăți: magnetice sau antiferomagnetice, electrochimice, catalitice. Al treilea subcapitol prezintă obținerea unor metal bis (4-metoxifenil) fosfinați, iar ligandul utilizat este acidul bis (4-metoxifenil) fosfinic. Metal bis (4-metoxifenil) fosfinații prezintă proprietăți magnetice sau antiferomagnetice. Acidul difenilfosfinic se mai poate utiliza și la sintetizarea ignifuganților. Difenilfosfinatul de fier (III) a fost utilizat la ignifugarea rășinii epoxidice, iar difenilfosfinatul de melamină a fost utilizat la ignifugarea spumei poliuretanic flexibile. Al patrulea subcapitol prezintă obținerea unor metal dibenzilfosfinați, iar ligandul utilizat este acidul dibenzilfosfinic. Metal dibenzilfosfinații prezintă proprietăți magnetice sau antiferomagnetice. Al cincelea subcapitol prezintă obținerea metal P,P'-difenilmetilendifosfinaților și a metal P,P'-difeniletildifosfinaților, iar liganzii utilizați sunt acidul P,P'-difenilmetilendifosfinic și acidul P,P'-difeniletildifosfinic. Metal P,P'-difenilmetilendifosfinații prezintă proprietăți magnetice sau antiferomagnetice, proprietăți adsorbante. Metal P,P'-difeniletildifosfinații prezintă proprietăți magnetice sau antiferomagnetice, proprietăți adsorbante. Al șaselea subcapitol prezintă obținerea metal P,P'-difenil p-xilen difosfinatului, iar ligandul utilizat este acidul P,P'-difenil p-xilen difosfinic.

Capitolul patru este împărțit în două subcapitole. Primul subcapitol prezintă obținerea metal bis (hidroximetil) fosfinaților și caracterizarea acestora cu metode moderne de caracterizare. Ca și ligand s-a utilizat acidul bis (hidroximetil) fosfinic. Doar un metal bis (hidroximetil) fosfinat prezintă proprietăți complexonometrice. Al doilea subcapitol prezintă obținerea metaldimetilfosfinaților și caracterizarea acestora cu metode moderne de caracterizare. Ca și



ligand s-a utilizat acidul dimetilfosfinic. Metaldimetilfosfinatul pe bază de rodium prezintă proprietăți catalitice. Metaldimetilfosfinatul pe bază de paladiu prezintă proprietăți oxidante.

Cercetarea experimentală a fost structurată în două studii, respectiv:

1. Sinteza și proprietățile electrochimice ale metal (II)-carboxietilfenilfosfinaților
2. Rețele hibride de coordonare pentru eliminarea poluanților din apele reziduale

Primul studiu a avut ca principal obiectiv sinteza metal (II)-carboxietilfenilfosfinaților și determinarea proprietăților electrochimice ale acestora. Noutățile în acest studiu sunt folosirea metodei hidrotermale și a sintezei asistate de microunde, determinarea proprietăților electrochimice pentru cei trei noi metal (II)-carboxietilfenilfosfinați și utilizarea tehnicilor de analiză la determinarea structurilor acestora. Ca și solvent s-a utilizat apa distilată. Tehnicile de analiză utilizate sunt următoarele: analiza elementală, analiza TG-DTA, spectroscopie în infraroșu (FT-IR), difracția de raze X pe pulberi, microscopia electronică de baleiaj (SEM) și spectroscopia fotoelectronică de raze X.

Pe baza analizei elementale se determină compoziția procentuală pentru compușii:

- a) Pentru compusul  $\text{CdC}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{P}_2$  (1) compoziția elementală (procente masice %): C 40,13, H 3,74; găsit C 38,02, H 3,70.
- b) Pentru compusul  $\text{CaC}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{P}_2$  (2) compoziția elementală (procente masice %): C 46,36, H 4,32; găsit C 45,96, H 4,21.
- c) Pentru compusul  $\text{Co}_2\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{12}\text{P}_2$  (3) compoziția elementală (procente masice %): C 35,20, H 4,27; găsit C 35,28, H 4,34.

Pe baza analizei TG-DTA, compușii 1 și 2 pirolizați în aer la  $900^\circ\text{C}$  au condus la pirofosfații metalici corespunzători. Compușii 3 și 4 au fost pirolizați în aer la  $900^\circ\text{C}$  și s-au obținut  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  și  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ . Compusul 3, atât în aer cât și în  $\text{N}_2$ , pierde prima moleculă de apă de cristalizare la  $100^\circ\text{C}$  (pierdere în greutate calculată 2,93%, observată 2,74%), iar la  $200^\circ\text{C}$  acesta pierde cea de-a doua moleculă de apă de cristalizare (pierdere totală în greutate observată 11,20%, valoarea calculată, 11,72%) împreună cu moleculele de apă de coordonare și devine anhidru. Compusul 3 se descompune în  $\text{N}_2$  între  $300^\circ\text{C}$  și  $600^\circ\text{C}$  formând  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , iar la  $1000^\circ\text{C}$  tot în  $\text{N}_2$  se formează  $\text{Co}_2\text{P}$  ca o fază cristalină unică. Compusul 4 se descompune în  $\text{N}_2$  la  $1000^\circ\text{C}$  tot în  $\text{Co}_2\text{P}$ .

Spectroscopia în infraroșu FT-IR dezvăluie prezența grupei carboxil în compusul 2, pe când la ceilalți compuși grupa carboxil este inexistentă. Difracția de raze X pe pulberi dezvăluie structurile celor trei metal (II)-carboxietilfenilfosfinați: compusul 1 prezintă grupul spațial  $\text{P2}_{1/n}$  și sistemul

cristalin monoclinic, compusul 2 prezintă grupul spațial  $P_n$  și sistemul cristalin monoclinic, iar compusul 3 prezintă grupul spațial  $P2_{1/a}$  și sistemul cristalin monoclinic. Microscopia electronică de baleiaj este o metodă de analiză care oferă informații despre structura și suprafețele materialelor. Spectroscopia fotoelectronică de raze X dezvăluie compoziția elementală la suprafață (%) și energiile de legătură pentru compușii 3 și 4 pirolizați în  $N_2$  la temperaturi diferite.

Folosind reacția de obținere a oxigenului (ROO), reacția de reducere a oxigenului (RRO) și măsurătorile electrochimice s-a demonstrat faptul că compușii 3 și 4 prezintă proprietăți electrochimice.

Al doilea studiu a avut ca principal obiectiv îndepărtarea ionilor metalelor grele de cadmiu și plumb din apele reziduale utilizând proprietățile de adsorbție ale celor doi noi metal (II)-carboxietilfenilfosfinați, care au fost obținuți cu ajutorul metodei hidrotermale. Noutățile în acest studiu sunt metoda utilizată la realizarea sintezelor, determinarea proprietăților de adsorbție ale celor doi metal (II)-carboxietilfenilfosfinați, precum și utilizarea tehnicilor de analiză la determinarea structurilor acestora. Tehnicile de analiză utilizate sunt următoarele: analiza TG-DTA, spectroscopia în infraroșu (FT-IR), microscopia electronică de baleiaj (SEM), spectroscopia de raze X cu dispersie de energie și studiile de adsorbție atomică. Microscopia electronică de baleiaj este o metodă de analiză care oferă informații despre structura și suprafețele materialelor. Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie a fost utilizată la determinarea compozițiilor elementare ale compușilor 1 și 2.

Spectrul FT-IR dezvăluie prezența grupei carboxil în metal (II)-carboxietilfenilfosfinatul pe bază de Ca pe când la celalalt metal (II)-carboxietilfenilfosfinat pe bază de Co grupa carboxil este inexistentă. Conform studiilor de adsorbție atomică, metal (II)-carboxietilfenilfosfinații pe bază de Ca și Co au dezvoltat o afinitate mai mare pentru îndepărtarea ionului de  $Cd^{2+}$  din apele reziduale decât pentru îndepărtarea ionului de  $Pb^{2+}$  din apele reziduale.

Metal (II)-carboxietilfenilfosfinații sunt materiale speciale care prezintă aplicații numeroase în diferite domenii cum ar fi: în optică, magneți, catalizatori etc. Acești compuși se utilizează în cercetare și în știința materialelor.