



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00807

(22) Data de depozit: 10/10/2017

(41) Data publicării cererii:  
30/05/2018 BOPI nr. 5/2018

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII  
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE,  
STR. DONATH NR. 67-103, CLUJ-NAPOCA,  
CJ, RO

(72) Inventatori:  
• NAN ALEXANDRINA EMILIA,  
STR. SOMEȘULUI NR. 5A, AP. 21,  
FLOREȘTI, CJ, RO

(54) POLIESTER CONȚINÂND ÎN STRUCTURĂ GRUPĂRI  
CARBOXIL

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui poliestere pe bază de acid tartaric utilizat în domeniul medical. Procedeuul conform invenției constă în poli-condensarea directă a moleculelor acidului tartaric la o temperatură de 160°C, timp de 3 h, fără adăugare de

solvent sau catalizator, rezultând un poliestere sub formă de solid alb, biocompatibil și biodegradabil.

Revendicări: 2  
Figuri: 2



## DESCRIEREA INVENȚIEI

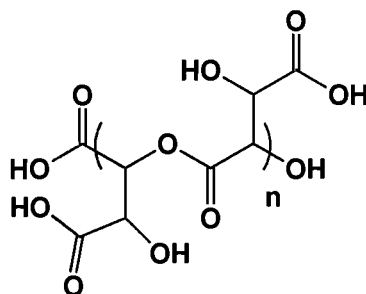
### POLIESTER CONȚINÂND ÎN STRUCTURĂ GRUPĂRI CARBOXIL

Invenția se referă la un polimer sintetizat din acid tartaric și la un procedeu de obținere a acestuia. Polimerul este format din legături esterice având structură liniară sau ramificată și conține în rețeaua polimerică grupări carboxil. Acidul politartronic este biodegradabil și biocompatibil fiind destinat în special aplicațiilor în domeniul medical ca și dispozitiv terapeutic de tipul proteză temporară, ca și matrice în ingineria țesuturilor dar și ca matrice pentru eliberarea de medicamente la locuri țintă. Simplitatea preparării și costurile de producție scăzute ale acestui poliester îl fac atractiv și pentru folosirea lui în industria farmaceutică sau industria alimentară.

Sunt cunoscute o multitudine de poliesteri (acidul polilactic, acidul poliglicolic, policaprolactona, etc) și copolimeri esterici (combinații ale polimerilor enumerați mai sus) biocompatibili și biodegradabili folosiți în medicină. Însă sinteza acidului politartronic, care face obiectul acestei invenții, nu este menționată deloc în literatură. În literatură sunt doar câteva articole care descriu utilizarea acidului tartaric în sinteza unor noi copoliesteri. Astfel, C. Lavilla și colab. descriu sinteza poli-(butilen tereftalatului) [1] pornind de la esterul acidului dimetil-*L*-tartrat care mai apoi transformat prin ciclizarea diolului în 2,3-*O*-metilen-*L*-treitol este folosit în sinteza noului copoliester. P.R.D. Kint și colab. [2] au utilizat ca materie de plecare același ester al acidului dimetil-*L*-tartrat la care au metilat grupările hidroxil și au redus grupările esterice la grupării hidroxil rezultând monomerul (2*S*,3*S*)-2,3-dimethoxy-1,4-butanediol care a fost folosit ca și unitate monomerică în sinteza de noi copoliesteri ai poli(etilen tereftalatului). O altă utilizare a acidului tartaric sau a esterului corespunzător acestui acid ca unitate monomerică este în prepararea poliamidelor [3, 4].

Tema principală a invenției este sinteza de noi poliesteri biodegradabili și biocompatibili pe bază de acid tartaric printr-o metodă simplă, economică și cât mai ecologică. Sinteza acestui nou poliester, a cărui formulă chimică este descrisă mai jos, are loc într-o singură etapă fără a utiliza solvent sau catalizator.





ACID POLITARTARIC

Pentru ca polimerii biodegradabili să își găsească aplicabilitate în domeniul medical ca și dispozitive terapeutice de tipul proteză temporară, sau ca matrice în ingineria regenerării țesuturilor dar și ca matrici pentru eliberea de medicamente la locuri țintă, aceștia trebuie să fie obținuți prin metode cât mai simple și cu o expunere minimă la alte produse chimice în timpul sintezei. Această invenție aduce un nou tip de poliester biodegradabil cu proprietăți și structură diferită față de cele descrise în literatură. Acest poliester a fost obținut în condiții de „chimie verde” fără utilizarea solvenților sau a catalizatorilor, fiind aplicabil în domeniul medical. S-a ales ca sinteza acidului politartaric să fie realizată prin metoda condensării directe și evitarea folosirii catalizatorului deoarece s-a constatat că în structura finală a poliesterilor au fost identificați catalizatori folosiți la sinteza acestora. Astfel, poliesterii rămân parțial impurificat cu urme de catalizator.

Datorită grupărilor carboxil libere aflate în structura polimerului acesta poate fi ușor funcționalizat și poate fi atașat de suprafața nanoparticulelor magnetice devenind astfel înveliș polimeric pentru nanoparticulele magnetice. De asemenea grupările carboxil libere permit realizarea reacțiilor de reticulare a polimerului realizându-se astfel noi materiale polimerice cu proprietăți diferite. Sinteza acidului politartaric este realizată printr-un procedeu simplu costul de obținere a acestuia fiind redus îl fac foarte atractiv și pentru alte aplicații decât cele medicale.

Explicarea pe scurt a schemelor și figurilor:

Schema 1: Sinteza acidului politartaric.

Figura 1: Spectrul de rezonanță magnetică nucleară de lichide a carbonului ( $^{13}\text{C}$ -RMN) pentru acidul politartaric înregistrat în apă deuterată. Spectrometria RMN și în special cea a carbonului, este cea mai elocventă metodă de investigare structurală și

de demonstrare a formării acidului politartaric. Astfel în spectrul de carbon putem observa în zona cuprinsă între  $\delta = 171 - 174$  ppm picurile date de atomii de carbon aflați în grupările carboxil iar picurile de la valorile  $\delta = 168.8 - 170$  ppm sunt atribuite atomilor de carbon din grupările carbonil. Picurile din zona cuprinsă între  $72.3 - 74.7$  ppm sunt date de către atomii de carbon  $-\text{CO}-\text{CH}-\text{O}$  iar picurile din zona  $69.5-71.9$  sunt atribuite atomilor de carbon  $-(\text{COOH})\text{CH}-\text{OH}$ .

Figura 2: Spectrele FTIR ale acidului tartaric respectiv a acidului politartaric. Pentru a demonstra formarea acidului politartaric am utilizat și spectroscopia FTIR, în această figură sunt reprezentate comparativ spectrele monomerului și ale polimerului rezultat în urma reacției de policondensare a acidului tartaric. Majoritatea benzilor de absorbție care apar în spectrul FTIR al acidului politartaric sunt mai largi decât în cazul benzilor de absorbție a celor prezente în spectrul FTIR al acidului tartaric, fiind o confirmare a faptului că formarea lanțului polimeric a avut loc. Una din benzile de absorbție mai intense prezentă în spectrul FTIR al poliesterului este cea de la lungimea de undă de  $1751 \text{ cm}^{-1}$  specifică legăturii  $\text{C}=\text{O}$ . La lungimea de undă de aproximativ  $1610$  și  $1390 \text{ cm}^{-1}$  în spectrul FTIR al poliesterului, avem vibrațiile asimetrice ale legăturii  $(\text{COO})$  respectiv vibrațiile simetrice ale legăturii  $(\text{COO})$ . La lungimea de undă corespunzătoare vibrației legăturii  $\text{O}-\text{H}$  în spectrul FTIR al acidului tartaric avem două benzii una la  $3337 \text{ cm}^{-1}$  atribuită legăturii  $\text{O}-\text{H}$  alcoolice iar alta la valoarea de  $3409 \text{ cm}^{-1}$  atribuită legăturii  $\text{O}-\text{H}$  acidice, iar în spectrul FTIR al acidului politartaric avem o singură bandă extrem de largă la valoarea de  $3390 \text{ cm}^{-1}$  corespunzătoare vibrației tuturor tipurilor de legături  $\text{O}-\text{H}$  prezente în lanțul polimeric.

În scopul preparării acestui nou polimer esteric am folosit simpla reacție de policondensare specifică  $\alpha$ -hidroxiacizilor. Este cunoscut faptul că acizii dicarboxilici sunt instabili la o anumită temperatură existând posibilitatea apariției reacției de decarboxilare, însă în cazul acidului tartaric la temperatură de  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  la care are loc reacția de policondensare, nu suferă nici un proces de decarboxilare așa cum evidențiază spectrele  $^{13}\text{C}$ -RMN. Datorită faptului ca reacția de policondensare este non-catalitică, poliesterul obținut nu are nevoie de nici un proces de purificare.

Se prezintă în continuare un exemplu concret nelimitativ, de realizare a invenției.



**Exemplul:** Într-o etuvă cu temperatură controlată și fixată la valoarea de 160 °C se introduce un pahar berzelius de 50 ml în care se află 1,5 g (10 mmol) acid tartaric. Reacția de policondensare este lăsată la aceeași temperatură de 160 °C timp de 3 ore. După terminarea reacției solidul alb obținut este analizat.


Referinte bibliografice:

- [1] C. Lavilla, E. Gubbels, A. Alla, A. Martínez de Ilarduya, B.A.J. Noordover, C.E. Koning, and S. Muñoz-Guerra, *Green Chemistry*, Vol. 16, 1789-1798, 2014.
- [2] P.R.D. Kint, E. Wigström, A. Martínez de Ilarduya, A. Alla and S. Muñoz-Guerra, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 39, 3250–3262, 2001.
- [3] A. Rodríguez-Galán, J.J. Bou, and S. Muñoz-Guerra, *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, Vol. 30, 713-721, 1992.
- [4] J. J. Bou, A. Rodriguez- Galán, and S. Muñoz-Guerra, *Macromolecules*, Vol. 26, 5664-5670, 1993.



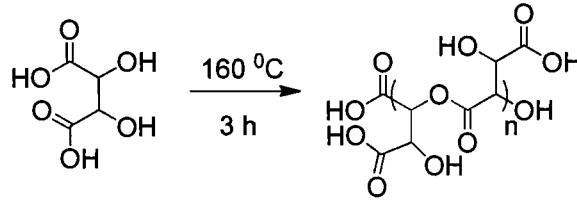
**REVEDICĂRI****POLIESTER CONȚINÂND ÎN STRUCTURĂ GRUPĂRI CARBOXIL**

1. Poliester pe bază de acid tartaric cu structură liniară sau ramificată, **caracterizat prin aceea că** are în constituție mai multe grupări carboxil libere.
2. Un procedeu de obținere a unui polimer pe bază de acid tartaric, **caracterizat prin aceea că** se efectuează prin policondensarea directă a moleculelor acidului tartaric la o temperatură de 160 °C fără adăugarea de solvent sau catalizator timp de 3 ore.

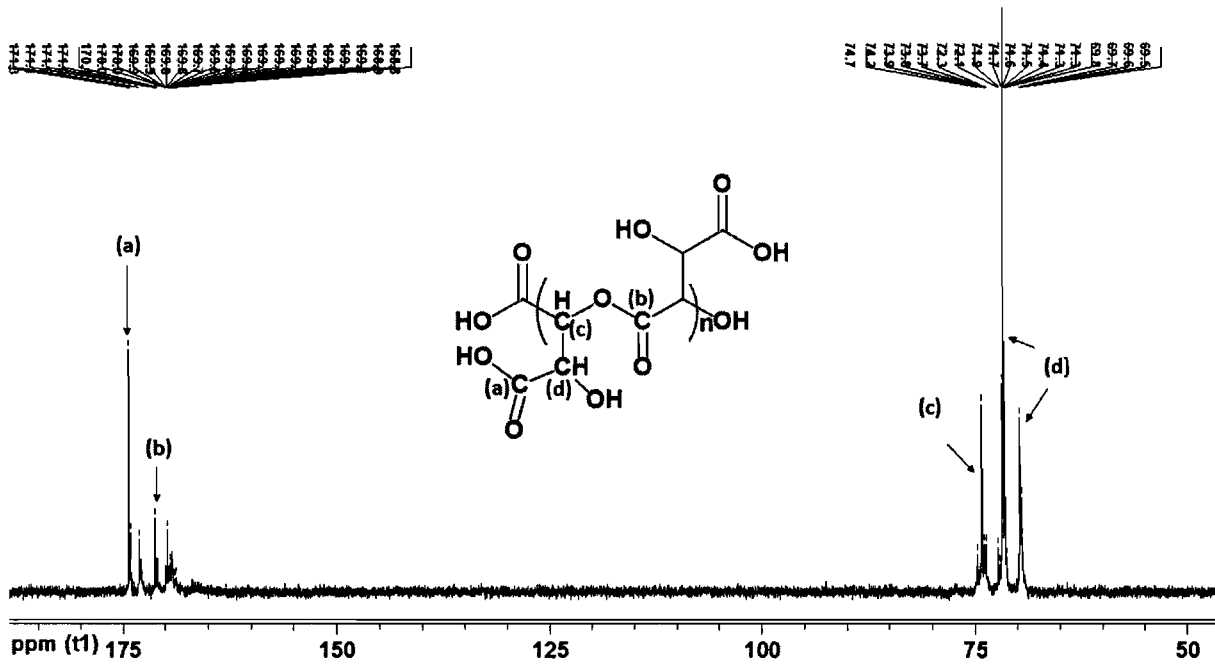


## DESENE

## POLIESTER CONȚINÂND ÎN STRUCTURĂ GRUPĂRI CARBOXIL



Schema 1



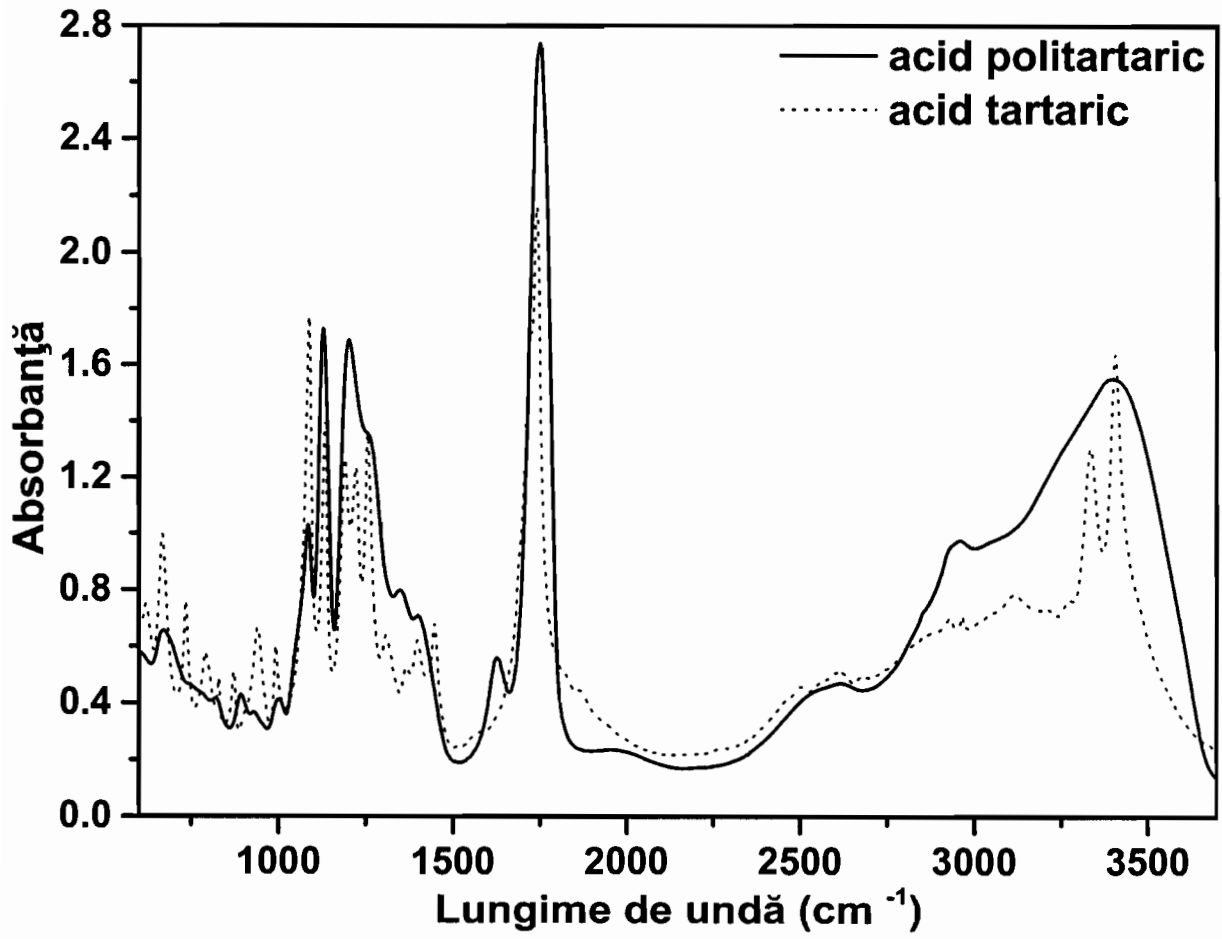


Figura 2