



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 01092**

(22) Data de depozit: **12/12/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2020 BOPI nr. **4/2020**

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

(72) Inventatori:
• **GANEA IOLANDA VERONICA,
STR.ȘOS.BUZĂULUI, NR.3, BL.B2, SC.2,
ET.5, AP.18, BRĂILA, BR, RO;**
• **NAN ALEXANDRINA EMILIA,
STR.SOMEȘULUI NR.5A, AP.21,
FLOREȘTI, CJ, RO;**
• **TURCU RODICA PAULA,
STR.TITU MAIORESCU NR.7, AP.4,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(54) **NANOSTRUCTURI MAGNETICE PE BAZĂ DE POLIMER
FUNCȚIONALIZAT CU AGENȚI CHELATICI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la nanostructuri magnetice pe bază de polimer funcționalizat cu agenți chelatici, și la un procedeu de obținere a acestora, utilizate ca materiale adsorbante pentru eliminarea poluanților din apă și sol. Nanostructurile conform invenției sunt pe bază de poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu agenți chelatici (dopamină/ $N\alpha$, $N\alpha'$ -bis(carboximetil)-L-lizină). Procedeu conform invenției constă în două etape de reacție desfășurate în condiții de reflux, fără

adăugare de catalizatori: deschiderea ciclului lactonic prezent în structura polimerului de către grupările amino libere, prezente în structura agenților chelatici, și adsorbția polimerilor funcționalizați pe suprafața nanoparticulelor magnetice.

Revendicări: 2
Figuri: 10



DESCRIEREA INVENȚIEI

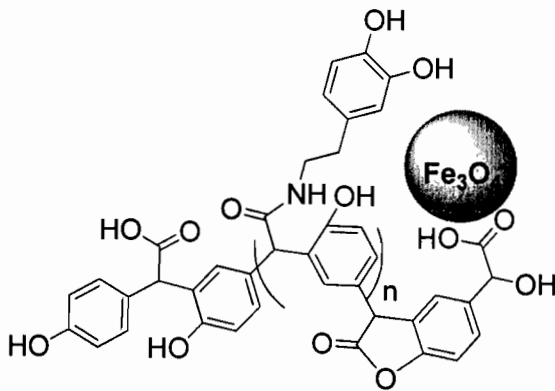
OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MARCURI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. a	2018 01092
Data depozit	12-12-2018

NANOSTRUCTURI MAGNETICE PE BAZĂ DE POLIMER FUNCȚIONALIZAT CU AGENȚI CHELATICI

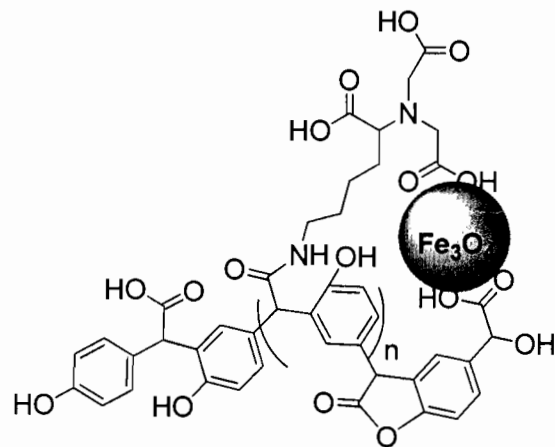
Invenția face referire la nanostructuri magnetice noi pe bază de poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină, respectiv cu $N\alpha, N\alpha'$ -bis(carboximetil)-L-lizină și la procedeul de obținere a acestora. Acestea conțin în rețeaua polimerică legături amidice și grupări carboxil, hidroxil respectiv fenolice. Proprietățile structurale ale nanostructurilor magnetice pe bază de poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu agenți chelatici le fac atractive pentru aplicațiile din domeniul protecției mediului, putând fi utilizate sub formă de materiale adsorbante în eliminarea diverselor tipuri de poluanți anorganici și organici prezenți în apă și soluri.

La nivel global s-a observat o intensificare a cercetărilor privind producerea prin „metode chimice verzi” de noi materiale pe bază pe polimeri cu proprietăți de coordonare, adsorbție și absorbție. Nanoparticulele de oxizi de fier acoperite cu polimeri/zeoliți modificați sunt intens studiate pentru aplicațiile pe care le au în domeniul catalizatorilor, biomedicinii, tratării solurilor și apelor, în special datorită toxicității scăzute și capacității de separare magnetică din soluții [1-3]. Învelișurile polimerice conținând grupări carboxil, precum acidul poliacrilic sau acidul polimetacrilic, sunt ideale pentru legarea agenților chelatici având proprietăți puternic adsorbante, au devenit din ce în ce mai utilizate pe plan internațional în aplicațiile privind depoluarea [4-6]. De asemenea, prezența grupărilor lactonice induce proprietăți interesante, abilitatea de legare covalentă sau adsorbția fizică a liganzilor, ionilor metalici, proteinelor, antibioticilor, etc., conferindu-le posibilitatea aplicării sub formă de agenți de dispersie sau superadsorbanti pentru tratarea apelor [7]. Poli(benzofuran-co-acid arilacetic) este un nou tip de polimer organic, obținut prin reacția de policondensare Friedel-Crafts a acidului *p*-hidroximandelic ca urmare a tratării termice [8].

Scopul principal al invenției îl reprezintă obținerea de noi nanostructuri magnetice pe bază de poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu agenți chelatici biodegradabili și biocompatibili, printr-o metodă simplă, economică și ecologică, aplicând principiile „chimiei verzi”. Sinteza noilor polimeri funcționalizați, ale căror formule chimice sunt descrise mai jos, are loc într-o singură etapă, fără a utiliza catalizatori, fiind urmată de absorbția acestora pe suprafața nanoparticulelor magnetice. Formula chimică a nanostructurilor pe bază de poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină și de poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu $N_{\alpha}, N_{\alpha'}$ -bis(carboximetil)-L-lizină este descrisă în schema de mai jos:



Nanostructuri magnetice pe bază de poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină



Nanostructuri magnetice pe bază de poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu $N_{\alpha}, N_{\alpha'}$ -bis(carboximetil)-L-lizină)

Datorită grupărilor carboxil libere și a inelelor lactonice aflate în structura poli(benzofuran-co-acid arilacetic), acesta poate fi ușor funcționalizat și adsorbit pe suprafața nanoparticulelor magnetice sub formă de înveliș polimeric. Grupările lactonice permit funcționalizarea polimerului prin simpla deschidere a ciclului de către grupările aminice prezente în structura agenților chelatici, rezultând astfel polimeri funcționalizați, cu proprietăți de adsorbție/absorbție, ce pot fi utilizați pentru reținerea diverselor tipuri de poluanți (metale grele, compuși organici) din mediul înconjurător. În vederea aplicării nanostructurilor magnetice în domeniul protecției mediului, acestea trebuie să fie biodegradabile, să permită reținerea contaminanților

Handwritten signature or mark.

și să fie obținute prin „metode chimice verzi”, cât mai simple, fără catalizatori și cu o expunere minimă la produse chimice în timpul sintezei.

Explicarea pe scurt a schemelor și figurilor:

Schema 1: Sinteza polimerilor funcționalizați cu agenți de chelare (dopamină (2) și $N\alpha, N\alpha'$ -bis(carboximetil)-L-lizină (3)) precum și prepararea nanostructurilor magnetice pe bază de polimeri funcționalizați cu agenți chelatici 7 respectiv 8.

Figura 1: Spectrele de rezonanță magnetică nucleară pe solide pentru atomul de carbon-13 (ss ^{13}C -RMN) pentru poli(benzofuran-co-acid arilacetic) (1) și polimerul funcționalizat cu dopamină (4). Astfel în ambele spectre la $\delta=20$ ppm se află banda laterală, în spectrul polimerului 4 la $\delta=30$ ppm și 40 ppm se află picul atomilor de carbon din grupările metilenice $-\text{HN}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{benzen}$ prezente în molecula dopaminei. În spectrul polimerului 1 în zona $\delta=50-80$ ppm pot fi identificate 3 picuri: la $\delta=50$ ppm al atomului de carbon $-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{benzen})-\text{C}=\text{O}$ din ciclul lactonic, la $\delta=60$ ppm al atomului de carbon $-\text{CH}-$ dintre inelele benzenice și gruparea $-\text{COOH}$ și la $\delta=80$ ppm al carbonului $-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{OH})-\text{COOH}$ aflat la capătul lanțului polimeric. În spectrul compusului 4, picul de la 50 ppm are intensitatea mult diminuată față de cel prezent în spectrul polimerului 1, ceea ce înseamnă că deschiderea inelelor lactonice de către gruparea amino a avut loc cu formarea unei noi legături amidice. Picul larg de la $\delta=60$ ppm din spectrul polimerului 4 este specific atomului de carbon $-\text{CH}-$ dintre cele două inele benzenice și gruparea carboxil, iar la valoarea $\delta=75$ ppm poate fi regăsit picul atribuit atomului de carbon $-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ aflat la capătul lanțului polimeric. Picurile aflate în intervalul $\delta=110-130$ ppm sunt atribuite atomilor de carbon din inelul benzenic al polimerului, dar și inelului benzenic din molecula dopaminei, iar cel de la valoarea deplasării de 155 ppm este atribuit atomului de carbon din inelul benzenic legat de gruparea hidroxil. Apariția picului de la valoarea $\delta=145$ ppm în spectrul polimerului 4 este atribuit atomului de carbon din inelul benzenic al dopaminei legat de gruparea hidroxil. La valoarea de $\delta=170-180$ ppm se regăsește picul specific atomului de carbon din gruparea carboxil.

Figura 2: Spectrele de rezonanță magnetică nucleară pe solide pentru atomul de carbon-13 (ss ^{13}C -RMN) al poli(benzofuran-co-acid arilacetic) (1) și al polimerului funcționalizat cu $N\alpha, N\alpha'$ -bis(carboximetil)-L-lizină (5). În spectrul RMN al polimerului 1 se observă la $\delta=20$ ppm banda laterală. În spectrul ss-RMN al

polimerului funcționalizat **5**, la valorile 30 ppm și 45 ppm se regăsesc picurile corespunzătoare atomilor de carbon ale grupărilor metilenice din molecula *N α ,N α' -bis(carboximetil)-L-lizinei*. Tot în acest spectru, picul de la 50 ppm are intensitatea diminuată față de picul prezent în spectrul polimerului **1**, ceea ce înseamnă că a avut loc deschiderea inelelor lactonice de către gruparea amino. Picul larg de la $\delta=60$ ppm din spectrul polimerului **5** este specific atomului de carbon -CH- dintre cele două inele benzenice și gruparea carboxil, iar la valoarea $\delta=75$ ppm este picul atribuit atomilor de carbon din grupările -benzen-CH(OH)-COOH și -CH₂-CH(COOH)-N-. Picurile aflate în intervalul $\delta=110-130$ ppm sunt atribuite atomilor de carbon din inelul benzenic al polimerului. La valoarea $\delta=155$ ppm se observă picul atribuit carbonului din inelul benzenic legat de gruparea hidroxil, iar la valoarea $\delta=175$ ppm, cel atribuit atomului de carbon din gruparea -COOH.

Figura3: Spectrele FTIR ale poli(benzofuran-co- acid arilacetic) (**1**), respectiv ale polimerului funcționalizat cu dopamină (**4**). Pentru a demonstra atașarea moleculei de dopamină de lanțul polimeric am utilizat și spectroscopia FTIR; în această figură sunt reprezentate comparativ spectrele polimerului inițial **1** și ale celui rezultat în urma funcționalizării **4**. Se observă astfel reducerea intensității și deplasarea benzii de absorbție specifică legăturii C=O din gruparea carboxil situată la numărul de undă de 1718 cm^{-1} în spectrul FTIR al polimerului funcționalizat **4**. Totodată, se constată o creștere în intensitate a benzii de absorbție de la valoarea de 1620 cm^{-1} corespunzătoare legăturii amidice (O=C-NH), fapt datorat noii legături formate între molecula dopaminei și lanțul polimeric. În plus, banda corespunzătoare grupării C=O din ciclul lactonic situată la 1800 cm^{-1} în spectrul FTIR al polimerului **4**, scade foarte mult în intensitate în comparație cu banda prezentă în spectrul FTIR al polimerului **1**, demonstrând legarea dopaminei de lanțul polimeric prin deschiderea ciclurilor lactonice de către gruparea amino din molecula acesteia. Benzile de adsorbție specifice grupărilor -CH₂- din molecula dopaminei apar la valorile de 2845 cm^{-1} și 2951 cm^{-1} . Banda largă de absorbție de la 3394 cm^{-1} în spectrul FTIR al compusului **4** este corespunzătoare vibrațiilor de legătură ale O-H, N-H și C-H din inelul benzenic, legături prezente atât în lanțul polimeric cât și în dopamină. Alte benzi de absorbție semnificative din spectrul polimerului **4** se află la 1510 cm^{-1} (legăturile C-H și C=C din inelul benzenic și N-H), 1440 și 1362 cm^{-1} (legăturile C-H alifaticе, C=C

din inelul benzenic și N-H), 1217 cm^{-1} (legătura C-O din gruparea COOH și legăturile C-N) și în intervalul cuprins între $1080\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$ (legăturile C-O și C-N).

Figura 4: Spectrele FTIR ale poli(benzofuran-co- acid arilacetic) (**1**), respectiv ale polimerului funcționalizat cu *N* α ,*N* α' -bis(carboximetil)-*L*-lizină (**5**). În spectrul polimerului **5** se constată o diminuare semnificativă a intensității benzii corespunzătoare legăturii C=O din inelul lactonic, situată la valoarea de 1800 cm^{-1} față de cea din spectrul polimerului **1**, ceea ce indică faptul că o parte din ciclurile lactonice au fost deschise de către grupările aminice ale *N* α ,*N* α' -bis(carboximetil)-*L*-lizină **3** și că această moleculă a fost atașată de lanțul polimeric. De asemenea, inclusiv creșterea în intensitate a benzii atribuite legăturii C=O din gruparea carboxil de la 1727 cm^{-1} în spectrul polimerului **5** în comparație ceea prezentă în spectrul polimerului **1**, demonstrează această atașare. Benzile de absorbție specifice grupărilor -CH₂- prezente în structura compusului **3** apar la valorile de 2863 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} și 2953 cm^{-1} . Benzile de absorbție largi cuprinse în intervalul $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, atribuite mai multor tipuri de vibrații de legătură (O-H, N-H și C-H din inelul benzenic) din spectrul FTIR al polimerului **5**, sunt mult mai intense decât cele care apar în spectrul polimerului **1**, datorită creșterii numărului de grupări noi introduse după atașarea compusului **3** de lanțul polimeric. Formarea noii legăturii amidice este totodată confirmată prin creșterea în intensitate a benzii specifice legăturii amidice de la 1614 cm^{-1} în spectrul FTIR al compusului **5** față de cea din spectrul FTIR al polimerului inițial **1**. Benzile atribuite legăturilor C-H și C=C din inelul benzenic și legăturii N-H, apar la 1515 cm^{-1} , iar cele specifice legăturilor C-H alifactice și C=C aromatice sunt înregistrate la valoarea de 1436 cm^{-1} . La 1360 cm^{-1} și 1224 cm^{-1} se regăsește banda corespunzătoare vibrațiilor de legătură ale C-O din gruparea carboxil și C-N, iar la numărul de undă 1168 cm^{-1} și 1086 cm^{-1} se află banda de absorbție specifică legăturii C-O din grupările fenolice și alcoolice.

Figura 5: Spectrele FTIR ale nanoparticulelor magnetice neacoperite (**6**), nanostructurilor magnetice pe bază de poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină (**7**), respectiv ale nanostructurilor magnetice pe bază de poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu *N* α ,*N* α' -bis(carboximetil)-*L*-lizină (**8**). În spectrele FTIR ale nanoparticulelor **6** și nanostructurilor **7** și **8** se observă prezența benzii de absorbție situată la numărul de undă de 580 cm^{-1} , specifică legăturii Fe-O prezentă în magnetită, ceea ce indică faptul că acoperirea suprafeței

nanoparticulelor magnetice cu polimerii funcționalizați cu agenți de chelare a avut loc, formându-se noile nanostructuri. Atât benzile de absorbție intense de la valorile 1636 cm^{-1} , 1508 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , cât și cele mai puțin intense de la lungimile de undă de 2950 cm^{-1} , 2863 cm^{-1} , 1800 cm^{-1} , 1727 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} , 1162 cm^{-1} și 1075 cm^{-1} , sunt atribuite polimerului funcționalizat. Prezența benzilor de absorbție specifice atât magnetitei cât și polimerului funcționalizat, în spectrul FTIR al nanostructurilor **7** și **8**, demonstrează formarea acestor nanostructuri.

Figura 6: Curba termogravimetrică a poli(benzofuran-co-acid arilacetic) (**1**), respectiv a polimerului funcționalizat cu dopamină (**4**) înregistrată de la temperatura camerei la 800°C . În condiții de stres termic polimerul **1** înregistrează o pierdere masică inițială de 8% la temperatura de 270°C (asociată eliminării moleculelor de apă intra și inter moleculară și decarboxilării), urmată de o diminuare de 82% la 340°C , atingând o descompunere de 100% la temperatura de 580°C . Se observă o tendință de accelerare a descompunerii materiei organice în cazul curbei termogravimetrice a polimerului funcționalizat **4** față de cea a polimerului **1**. Astfel curba termogravimetrică a polimerului **4** înregistrează o pierdere masică inițială de 4% la 120°C (asociată eliminării moleculelor de apă). După această etapă, curba termogravimetrică urmează un trend lent de descompunere până la 495°C , după care polimerul suferă o descompunere bruscă, pierderea masică de 100% înregistrându-se la temperatura de 610°C .

Figura 7: Curba termogravimetrică a poli(benzofuran-co-acid arilacetic) (**1**), respectiv a polimerului funcționalizat cu *N α ,N α '*-bis(carboximetil)-*L*-lizină) (**5**) înregistrată de la temperatura camerei la 800°C . Prin compararea celor două curbe termogravimetrice se observă o mai bună stabilitate termică a polimerului nefuncționalizat **1** față de polimerul funcționalizat **5**, această diferență datorându-se funcționalităților nou introduse în structura polimerului **5** sintetizat. Descompunerea polimerului funcționalizat **5** prezintă același trend ca cel descris anterior; până la temperatura de 100°C are loc procesul de deshidratare a lanțului polimeric într-un procent de 4%, după care urmează descompunerea continuă a polimerului într-o manieră lentă până la temperatura de 495°C , apoi o descompunere totală bruscă până la temperatura de 625°C când materia organică este îndepărtată complet.

Figura 8: Curba termogravimetrică a nanoparticulelor magnetice neacoperite (6), a nanostructurilor magnetice pe bază de poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină (7), respectiv a nanostructurilor magnetice pe bază de poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu $N\alpha, N\alpha'$ -bis(carboximetil)-L-lizină (8) înregistrată de la temperatura camerei la 800°C. Curba termogravimetrică a polimerului funcționalizat cu dopamină 7, evidențiază o pierdere masică de 15% într-o singură etapă la temperatura de 620°C, pe când cea a polimerului funcționalizat cu $N\alpha, N\alpha'$ -bis(carboximetil)-L-lizină 8 prezintă un comportament termic similar, cu o pierdere de masă de până la 13% la 480°C. Pierderea de masă se datorează în ambele cazuri atât eliminării moleculelor de apă din nanostructuri cât și descompunerii totale a polimerului aflat pe suprafața nanoparticulelor magnetice. Astfel, în cazul nanostructurilor pe bază de polimer funcționalizat cu dopamină 7, pierderea masică este mai mare deoarece totodată masa polimerică este și ea mai mare decât în cazul nanostructurilor pe bază de polimer funcționalizat cu $N\alpha, N\alpha'$ -bis(carboximetil)-L-lizină 8, prin urmare se poate afirma faptul că polimerul funcționalizat cu dopamină are o aderență mai mare pe suprafața nanoparticulelor magnetice decât cel funcționalizat cu $N\alpha, N\alpha'$ -bis(carboximetil)-L-lizină).

Figura 9: Analiză morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) a poli(benzofuran-co-acid arilacetic) (1), a polimerului funcționalizat cu dopamină (4), respectiv a polimerului funcționalizat cu $N\alpha, N\alpha'$ -bis(carboximetil)-L-lizină (5). Din punct de vedere morfologic sunt evidențiate modificări importante, astfel că polimerul inițial 1 are o structură de tip arbore, pe când polimerul funcționalizat cu dopamină 4 se aseamănă ca structură cu brânză emmental, iar polimerul funcționalizat 5 se prezintă sub formă de capsule având dimensiuni între 200-220 nm.

Figura 10: Variația comportării magnetizării în funcție de câmpul magnetic aplicat la temperatura camerei pentru nanoparticulele magnetice neacoperite 6, respectiv nanostructurile magnetice pe bază de polimer funcționalizat cu dopamină 7 și nanostructurile magnetice pe bază de polimer funcționalizat cu $N\alpha, N\alpha'$ -bis(carboximetil)-L-lizină 8. Lipsa histerezisului din cele trei curbe de magnetizare ne indică faptul că atât nanoparticulele magnetice 6, cât și nanostructurile 7 și 8 au un comportament superparamagnetic. Așa cum este și normal, se observă o diminuare a magnetizării de la 85 emu/g în cazul nanoparticulelor 6, la 67 emu/g

pentru nanostructurile 7, respectiv 64 emu/g pentru nanostructurile 8, ca urmare a aportului organic semnificativ indus de învelișurile polimerice funcționalizate.

Fiind cunoscut faptul că gruparea lactonică oferă multe oportunități de funcționalizare, am recurs în scopul preparării acestor noi nanostructuri magnetice la deschiderea ciclului lactonic cu ajutorul unor agenți de chelare ce includ în structură grupări aminice. Totodată, se iau în considerare principiile „chimiei verzi”, reacțiile fiind non-catalitice.

Se prezintă în continuare două exemple concrete nelimitative, de realizare a invenției:

Exemplul 1: Într-un balon cotat de 250 ml se cântăresc 4 g poli(benzofuran-co-acid arilacetic), 2 g agent de chelare (dopamină), 20 ml apă distilată și 70 ml metanol. Soluția obținută este introdusă în baie ultrasonică pentru o oră. Reacția este lăsată apoi la reflux timp de 48 ore, după care solvenții sunt evaporati. După terminarea evaporării, solidul rezultat este dispersat în metanol, filtrat și spălat succesiv cu metanol pentru îndepărtarea impurităților/materialului nereacționat. Produsul obținut, (poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină), este uscat și analizat, fiind utilizat ulterior pentru acoperirea nanoparticulelor magnetice. În acest sens, 2 g poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină și 1.5 g nanoparticule magnetice se dizolvă în 50 ml metanol și se lasă la reflux pentru 24 ore. Nanostructurile magnetice obținute sunt separate cu ajutorul unui magnet extern și spălate succesiv cu apă distilată și metanol în vederea îndepărtării polimerului neadsorbit.

Exemplul 2: Se cântăresc într-un balon cotat de 250 ml 4 g poli(benzofuran-co-acid arilacetic), 2 g agent de chelare ($N\alpha, N\alpha'$ -bis(carboximetil)-L-lizină), 20 ml apă distilată și 60 ml metanol. Soluția rezultată se lasă în baie ultrasonică pentru o oră, apoi la reflux, sub agitare magnetică, timp de 48 ore. Solvenții sunt evaporati, iar solidul obținut este disperat în metanol, filtrat, spălat cu metanol pentru a îndepărta materialul nereacționat și uscat. Se cântăresc ulterior 2 g din produsul rezultat (poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu $N\alpha, N\alpha'$ -bis(carboximetil)-L-lizină) și 1.5 g nanoparticule magnetice și se dispersează în 50 ml metanol. Soluția obținută se lasă la reflux pentru 24 ore, după care nanostructurile magnetice sunt

separate cu un magnet extern și spălate succesiv cu apă distilată și metanol în vederea înlăturării impurităților/polimerului neadsorbit.

Referinte bibliografice:

- [1] A. Nan , I.-V. Ganea, R. Turcu, *Analytical Letters*, 2018, doi: 10.1080/00032719.2017.1400041.
- [2] A. Speltini, A. Scalabrini, F. Maraschi, M. Sturini, A. Profumo, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 974, 1-26, 2017.
- [3] L. Cheng, C. Wang, L. Feng, K. Yang, Z. Liu, *Chemical Reviews*, Vol. 114, 10869-10939, 2014.
- [4] M.A. Fard, A. Vosoogh, B. Barkdoll, B. Aminzadeh, *Colloids and Surfaces A*, Vol. 531, 189-197, 2017.
- [5] S.A. Elfeky, S.E. Mahmoud, A.F. Youssef, *Journal of Advanced Research*, Vol. 8, 435-443, 2017.
- [6] Z. Dahaghin, H.Z. Mousavi, L. Boutorabi, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 243, 380-386, 2017.
- [7] N. Verma N. Kumar, L.S.B. Upadhyay, R. Sahu, A. Dutt, *Nanotechnology*, Vol. 50, 1839-1850, 2016.
- [8] Nan, A., A. Bunge, M. Cîrcu, A. Petran, N. D. Hădăde, and X. Filip. *Polym. Chem.*, Vol. 8, 3504–3514, 2017.

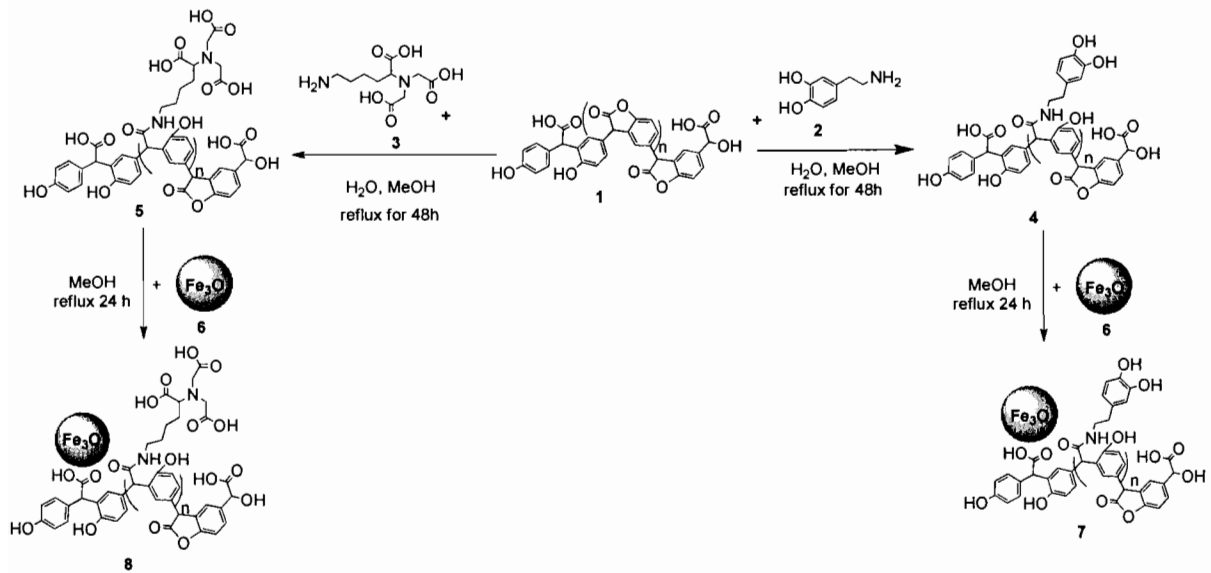
REVENDICĂRI**NANOSTRUCTURI MAGNETICE PE BAZĂ DE POLIMER FUNCȚIONALIZAT CU
AGENȚI CHELATICI**

1. Nanostructuri magnetice pe bază de poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu agenți chelatici (dopamină/ $N\alpha, N\alpha'$ -bis(carboximetil)-L-lizină), **caracterizate prin aceea că** includ în structură mai multe grupări reactive carboxil, hidroxil, fenolice, precum și legături amidice.

2. Un procedeu de sinteză a nanostructurilor magnetice pe bază de poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu agenți chelatici (dopamină/ $N\alpha, N\alpha'$ -bis(carboximetil)-L-lizină), **caracterizat prin aceea că** se efectuează în două etape de reacție desfășurate în condiții de reflux, fără adăugarea catalizatorilor: (i) deschiderea ciclului lactonic prezent în structura poli(benzofuran-co-acid arilacetic) de către grupările amino libere ale dopaminei/ $N\alpha, N\alpha'$ -bis(carboximetil)-L-lizinei și (ii) adsorbția poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină/ $N\alpha, N\alpha'$ -bis(carboximetil)-L-lizină pe suprafața nanoparticulelor magnetice.

DESENE

NANOSTRUCTURI MAGNETICE PE BAZĂ DE POLIMER FUNCȚIONALIZAT CU AGENȚI CHELATICI



Schema 1

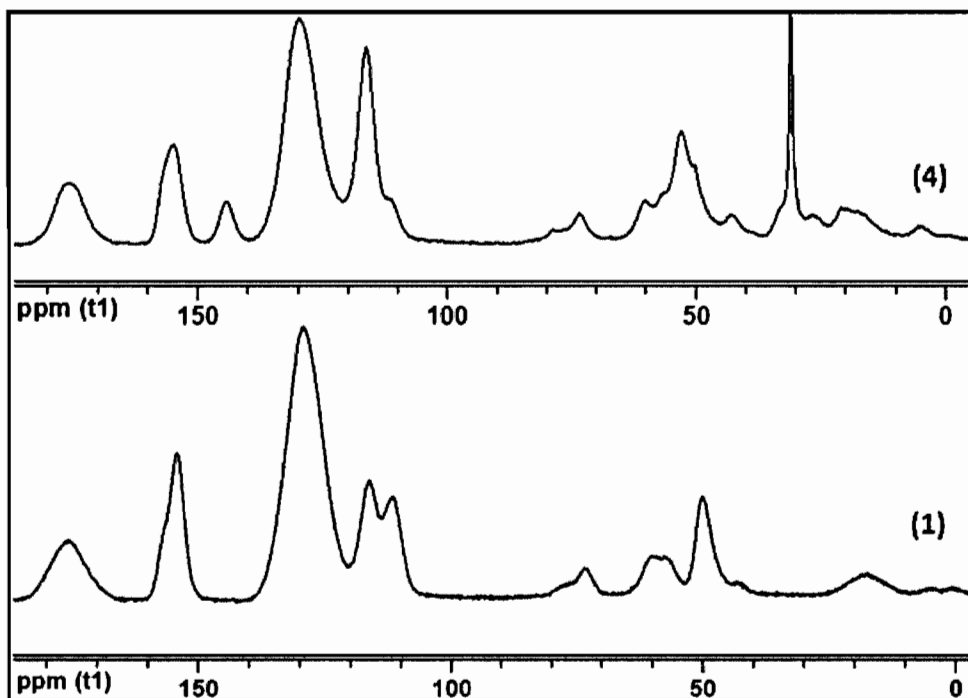


Figura 1

Handwritten signature or initials.

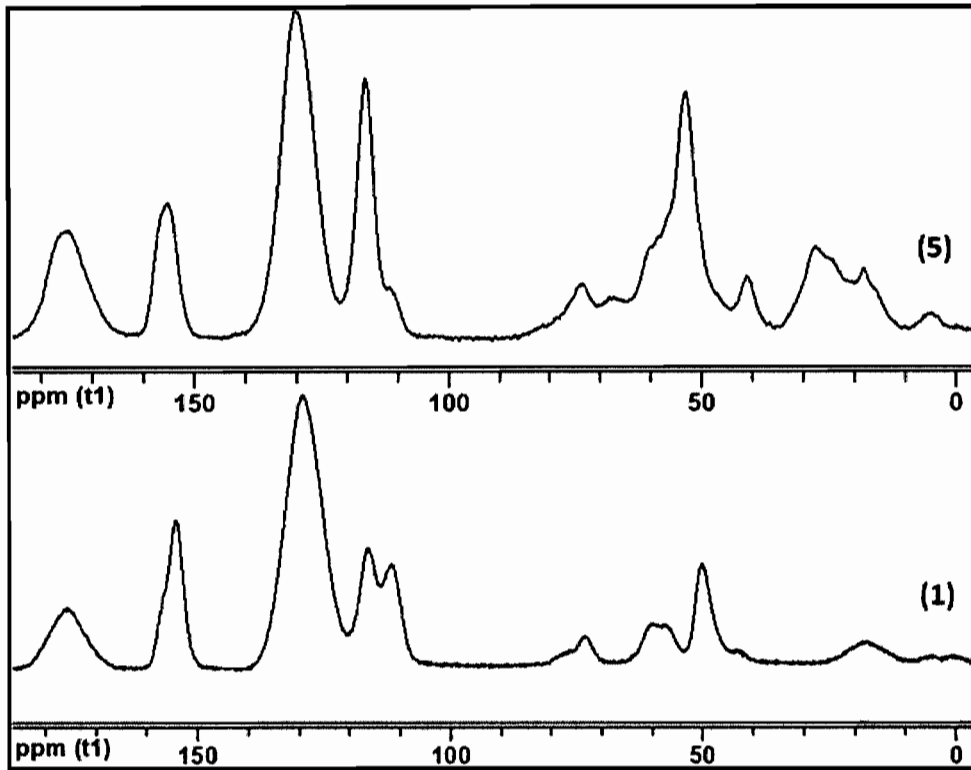


Figura 2

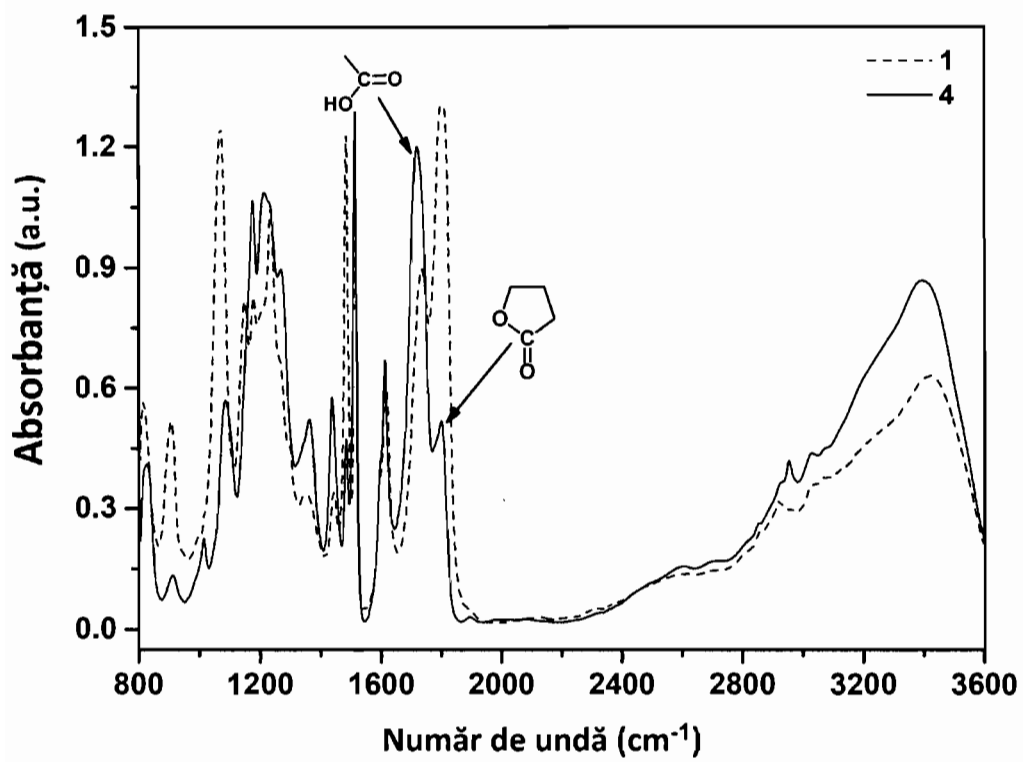


Figura 3

1/10

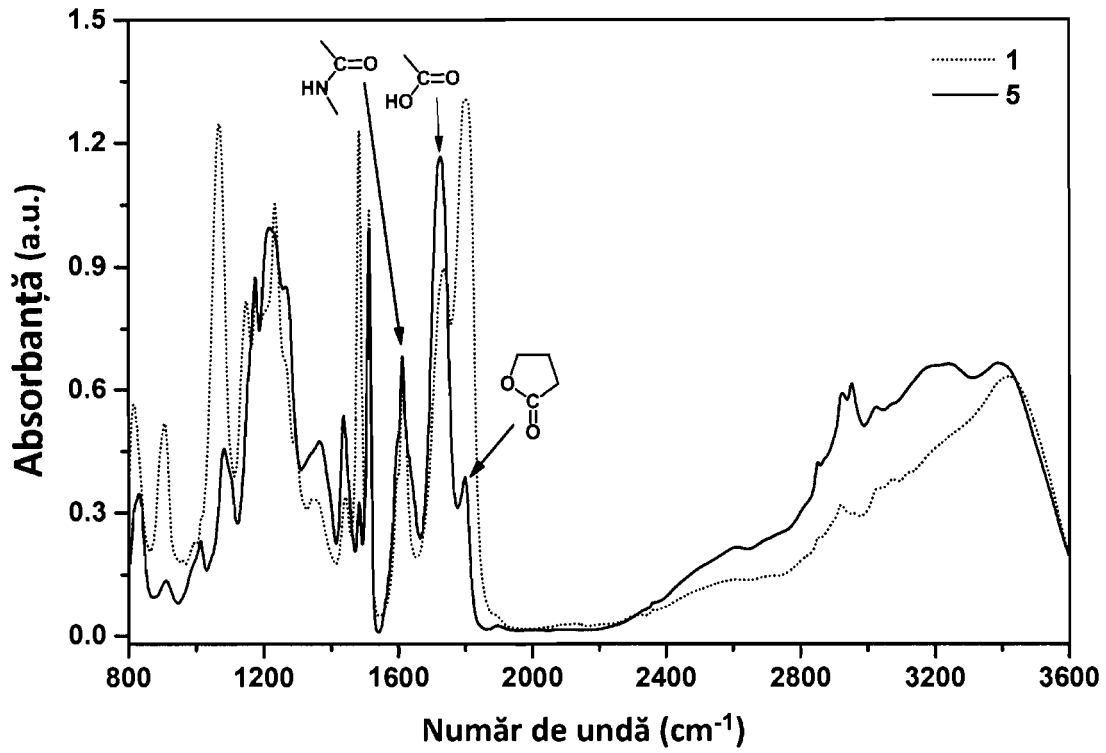


Figura 4

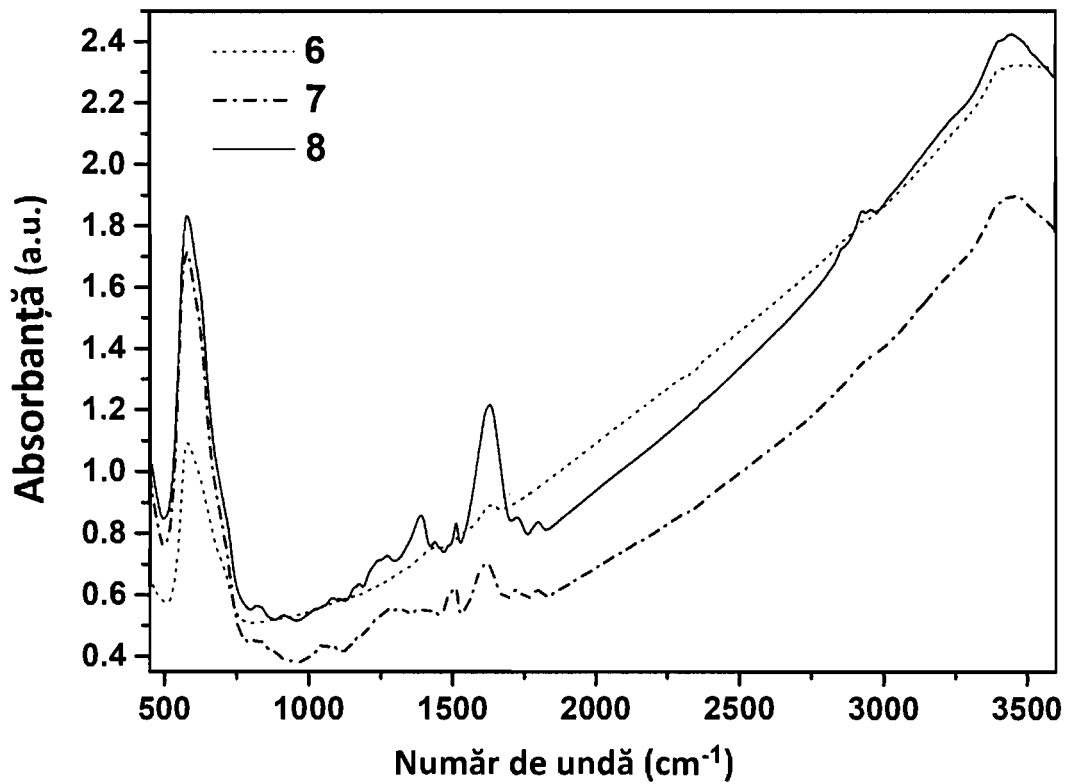


Figura 5

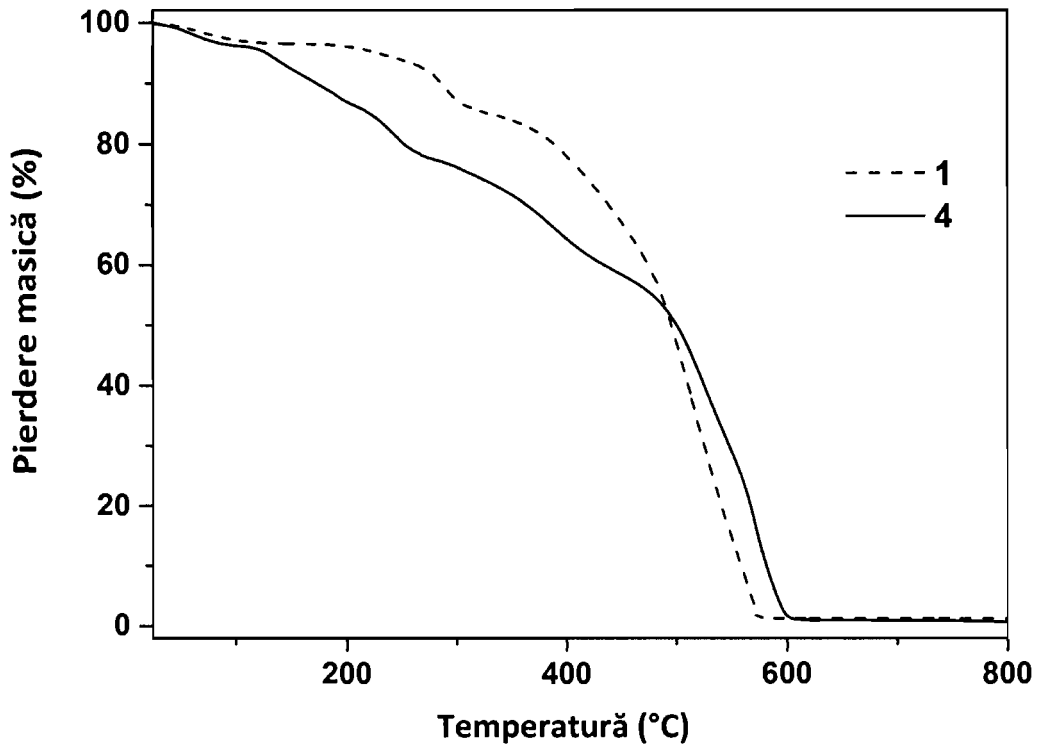


Figura 6

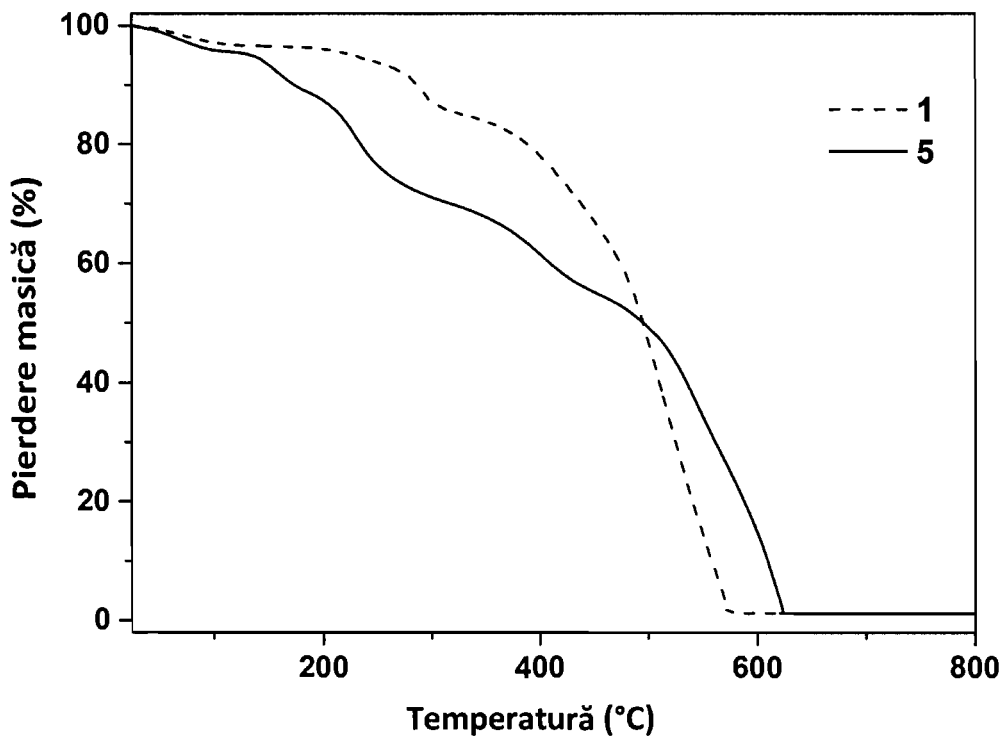


Figura 7

Handwritten signature or initials.

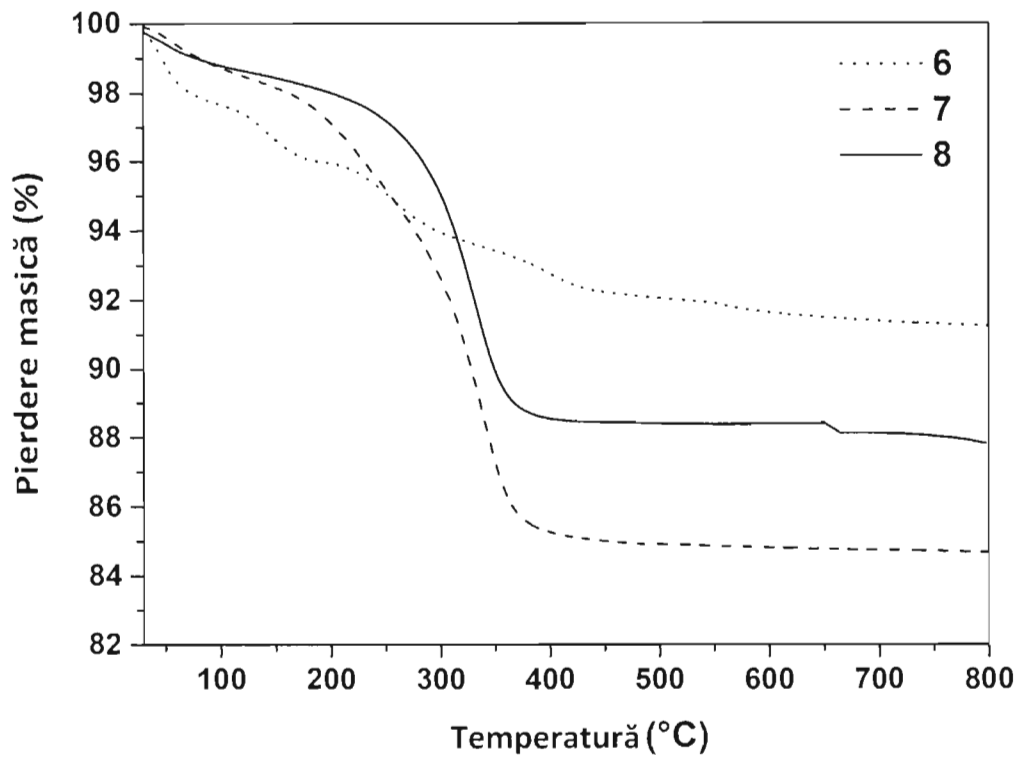


Figura 8

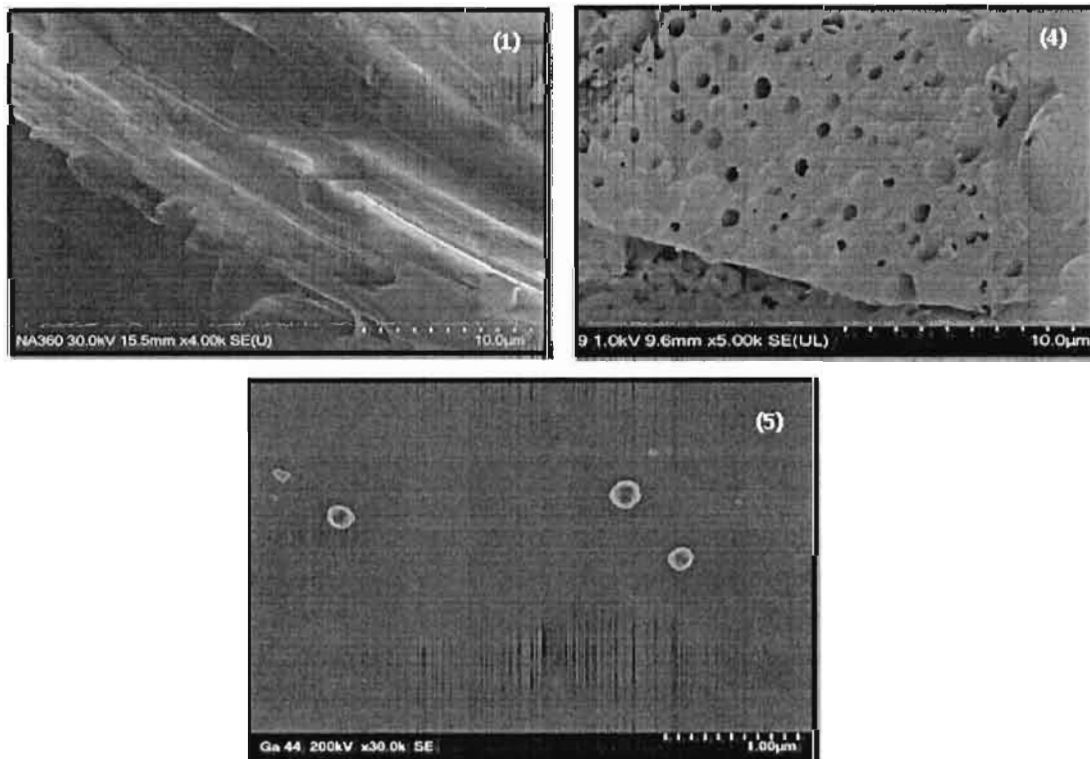


Figura 9

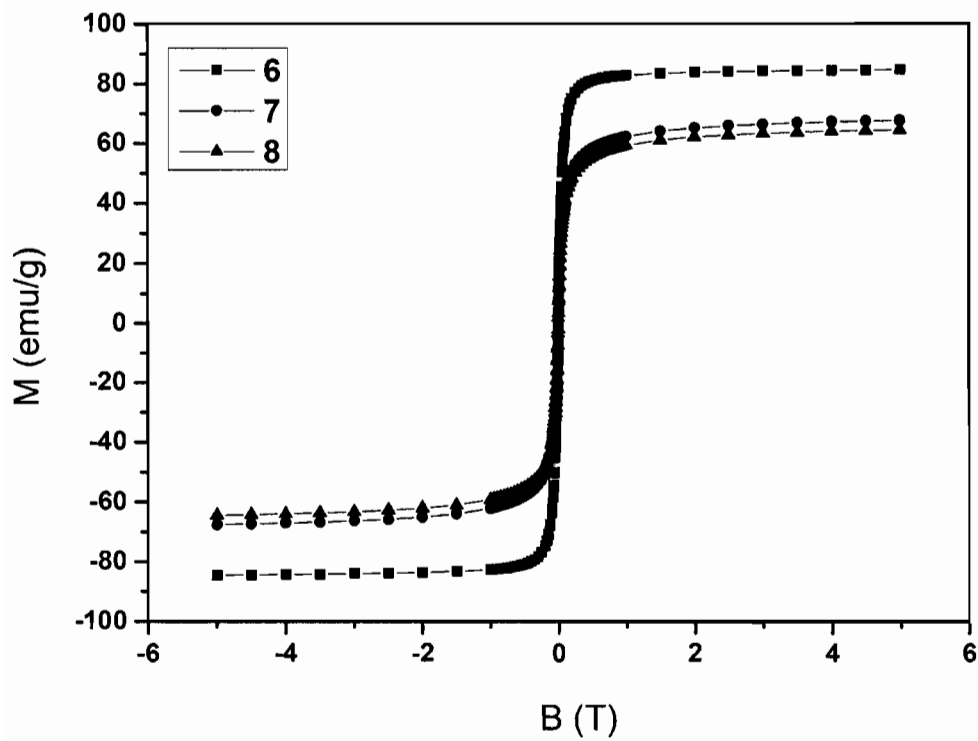


Figura 10