



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2022** BOPI nr. **9/2022**

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

(73) Titular:  
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**ZOHREH DAHAGHIN, HASSAN ZAVVAR  
MOUSAVI, LEILA BOUTORABI,  
"APPLICATION OF MAGNETIC  
ION-IMPRINTED POLYMER AS A NEW  
ENVIRONMENTALLY-FRIENDLY  
NANOCOMPOSITE FOR A SELECTIVE  
ADSORPTION OF THE TRACE LEVEL OF  
Cu(II) FROM AQUEOUS SOLUTION AND  
DIFFERENT SAMPLES", JOURNAL OF  
MOLECULAR LIQUIDS, VOL. 243,  
PP. 380-386, 2017; A NAN, A. BUNGE, M.  
CÎRCU, A. PETRAN, N. D. HĂDADE,  
X. FILIP, "POLY(BENZOFURAN-  
CO-ARYLACETIC ACID) - A NEW TYPE OF  
HIGHLY FUNCTIONALIZED POLYMERS",  
POLYMER CHEMISTRY, VOL. 8, PP.  
3504-3514, 2017; A. NAN, I. V. GANEA,  
R. TURCU, "PHYSICO-CHEMICAL  
PROPERTIES OF A NEW MAGNETIC  
NANOSTRUCTURE BASED ON POLY  
(BENZOFURANE- CO-ARYLACETIC  
ACID)", ANALYTICAL LETTERS, 2019**

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



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

9           Este cunoscută din articolul "***Application of magnetic ion-imprinted polymer as  
10 a new environmentally-friendly nonocomposite for a selective adsorption of the trace  
11 level of Cu(II) from aqueous solution and different samples***", Zohreh Dahaghin,  
12 Hassan Zavvar Mousavi, Leila Boutorabi - **Journal of Molecular Liquids, Volume 243,  
13 October 2017, Pages 380-386** prepararea unui polimer și selectiv imprimat cu ioni magnetici  
14 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ) prin aplicarea isatinei ca ligand și a 4-vinilpiridinei ca monomer funcțional  
15 pentru o substanță selectivă și extracția eficientă a ionilor de Cu(II) din diverse probe.

16           De asemenea, sunt cunoscute din articolul "***Poly(benzofuran-co-arylacetic acid)–a  
17 new type of highly functionalized polymers***"- A. Nana, A. Bungea, M. Cîrcua, A. Petrana,  
18 N. D. Hadade, X. Filipa, **Polymer Chemistry, Volume 8, Issue 22, June 2017, pages  
19 3504-3514** o serie de studii de polimerizare cu acid 4-hidroximandelic, un hidroxi-acid tipic,  
20 la tratarea termică a acidului 4-hidroximandelic, în loc de formarea poliesterului observată  
21 în mod obișnuit (de exemplu, în cazul acidului lactic sau glicolic), formarea legăturii C-C între  
22 unitățile fenolice ale acidului 4-hidroximandelic a avut loc prin reacția de alchilare  
23 Friedel-Crafts., rezultând polimeri care conțin grupări carboxil și fragmente fenolice și în plus,  
24 a avut loc, de asemenea, formarea lactonei prin reacția dintre fenolul și grupările carboxil  
25 vecine, conducând la unități de benzofuranonă în polimerul final. În acest fel, a fost obținut  
26 un nou tip de polimer organic care conține structuri poli(benzofuran-co-arilacetic).

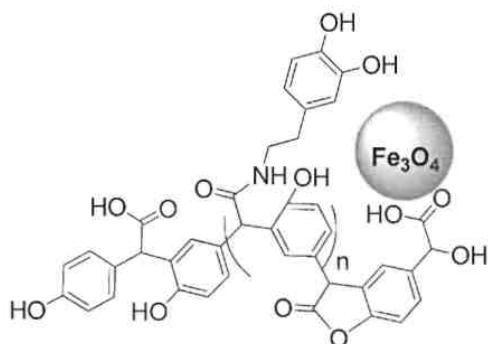
27           Sunt cunoscute din articolul "***Physicochemical Properties of a New Magnetic  
28 Nanostructure Based on Poly(Benzofurane-co-Arylacetic Acid)***", A. Nan, I. Ganea, R.  
29 Turcu, **Analytical Letters, 2019** nanomaterialele magnetice, în special cele formate din  
30 oxizi metalici, pot fi utilizate în diverse domenii datorită proprietăților lor unice. Pentru a  
31 îmbunătăți eficiența acestor nanoparticule, acestea au fost acoperite de polimeri sau funcțio-  
32 nalizate. Sinteza și caracterizarea nanostructurilor hibride miez magnetic-înveliș cu miezuri  
33 anorganice constând din magnetita funcționalizată de suprafața de o-fosforiletanolamina și  
34 înveliș organic format din acid poli(benzofuran-co-arilacetic).

35           La nivel global s-a observat o intensificare a cercetărilor privind producerea prin  
36 „metode chimice verzi” de noi materiale pe bază pe polimeri cu proprietăți de coordinare,  
37 adsorbție și absorbție. Nanoparticulele de oxizi de fier acoperite cu polimeri/zeoliți modificate  
38 sunt intens studiate pentru aplicațiile pe care le au în domeniul catalizatorilor, biomedicinii,  
39 tratării solurilor și apelor, în special datorită toxicității scăzute și capacității de separare  
40 magnetică din soluții [A. Speltini, A. Scalabrini, F. Maraschi, M. Sturini, A. Profumo,  
41 **Analytica Chimica Acta, Vol. 974, 1-26, 2017; L. Cheng, C. Wang, L. Feng, K. Yang, Z.  
42 Liu, Chemical Reviews, Vol. 114, 10869-10939, 2014.] învelișurile polimerice conținând  
43 grupări carboxil, precum acidul poliacrilic sau acidul polimetacrilic, sunt ideale pentru legarea  
44 agenților chelatici având proprietăți puternic absorbante, au devenit din ce în ce mai utilizate  
45 pe plan internațional în aplicațiile privind depoluarea [M.A. Fard, A. Vosoogh, B. Barkdoll,  
46 B. Aminzadeh, **Colloids and Surfaces A, Vol. 531, 189-197, 2017; S.A. Elfeky, S.E.  
47 Mahmoud, A.F. Youssef, Journal of Advanced Research, Vol. 8, 435-443, 2017]. De****

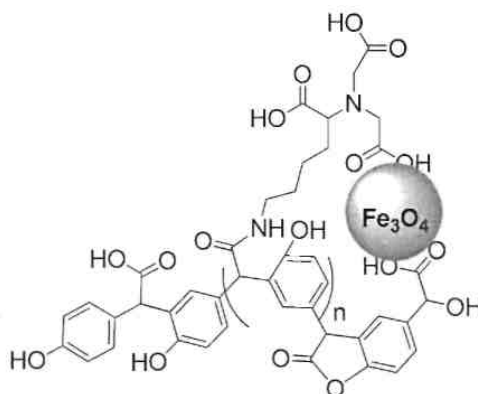
asemenea, prezența grupărilor lactonice induce proprietăți interesante, abilitatea de legare covalentă sau adsorbția fizică a liganzilor, ionilor metalici, proteinelor, antibioticelor etc, conferindu-le posibilitatea aplicării sub formă de agenți de dispersie sau superadsorbantți pentru tratarea apelor [N. Verma N. Kumar, L.S.B. Upadhyay, R. Sahu, A. Dutt, *Nanotechnology*, Vol. 50, 1839-1850, 2016]. 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.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea de nanostructuri magnetice pe bază de polimer funcționalizat cu agenți chelatici, fără a utiliza catalizatori, fiind urmată de absorbția acestora pe suprafața nanoparticulelor magnetice.

Sinteza noilor polimeri funcționaliți, 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 Na, Na'-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 Na, Na'-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 lactonic de către grupările aminice prezente în structura agenților chelatici, rezultând astfel polimeri funcționaliți, 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 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 funcționaliți cu agenți de chelare (dopamină **2** și Na, Na'-bis(carboximetil)-L-lizină **3**) precum și prepararea nanostructurilor magnetice pe bază de polimeri funcționaliți cu agenți chelatici **7** respectiv **8**.

Fig. 1, spectrele de rezonanță magnetică nucleară pe solide pentru atomul de carbon-13 (ss <sup>13</sup>C-RMN) pentru poli(benzofuran-co-acid arilacetic) **1** și polimerul funcționalizat cu dopamină **4**. Astfel în ambele spectre la δ = 20 ppm se află banda laterală, în spectrul

# RO 134031 B1

1 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**  
3 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  
5 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  
7 diminuată față de cel prezent în spectrul polimerului **1**, ceea ce înseamnă că deschiderea  
inelor lactonice de către gruparea amino a avut loc cu formarea unei noi legături amidice.  
9 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  
11 regăsit picul atribuit atomului de carbon  $-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{OH})-\text{COOH}$  aflat la capătul lanțului polimeric.  
Picurile aflate în intervalul  $\delta = 110-130$  ppm sunt atribuite atomilor de carbon din inelul  
13 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  
15 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  
17 valoarea de  $\delta = 170-180$  ppm se regăsește picul specific atomului de carbon din gruparea  
carboxil.

19 Fig. 2, spectrele de rezonanță magnetică nucleară pe solide pentru atomul de carbon-  
13 (ss  $^{13}\text{C}$ -RMN) al poli(benzofuran-co-acid arilacetic) **1** și al polimerului funcționalizat cu  
21  $\text{Na}, \text{Na}'$ -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  
23 30 ppm și 45 ppm se regăsesc picurile corespunzătoare atomilor de carbon ale grupărilor  
metilenice din molecula  $\text{Na}, \text{Na}'$ -bis(carboximetil)-L-lizinei. Tot în acest spectru, picul de la  
25 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  
27 de la  $\delta = 60$  ppm din spectrul polimerului **5** este specific atomului de carbon  $-\text{CH}-$  dintre cele  
două inele benzenice și gruparea carboxil, iar la valoarea  $\delta = 75$  ppm este picul atribuit  
29 atomilor de carbon din grupările  $-\text{benzen}-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{OH})-\text{COOH}$  și  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-\text{N}-$ . Picurile  
aflate în intervalul  $\delta = 110-130$  ppm sunt atribuite atomilor de carbon din inelul benzenic al  
31 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  
33 gruparea  $-\text{COOH}$ .

35 Fig. 3, spectrele FTIR ale poli(benzofuran-co-acid arilacetic) **1**, respectiv ale poli-  
merului funcționalizat cu dopamină **4**. Pentru a demonstra atașarea moleculei de dopamină  
de lanțul polimeric am utilizat și spectroscopia FTIR; în această figură sunt reprezentate  
37 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  $\text{C}=\text{O}$   
39 din gruparea carboxil situată la numărul de undă de  $1718\text{ cm}^{-1}$  în spectrul FTIR al polimerului  
funcționalizat **4**. Totodată, se constată o creștere în intensitate a benzii de absorbție de la  
41 valoarea de  $1620\text{ cm}^{-1}$  corespunzătoare legăturii amidice ( $\text{O}=\text{C}-\text{NH}$ ), fapt datorat noii legături  
formate între molecula dopaminei și lanțul polimeric. În plus, banda corespunzătoare grupării  
43  $\text{C}=\text{O}$  din ciclul lactonic situată la  $1800\text{ cm}^{-1}$  în spectrul FTIR al polimerului **4**, scade foarte  
mult în intensitate în comparație cu banda prezentă în spectrul FTIR al polimerului **1**,  
45 demonstrând legarea dopaminei de lanțul polimeric prin deschiderea ciclurilor lactonice de  
către gruparea amino din molecula acesteia. Benzile de adsorbție specifice grupărilor  $-\text{CH}_2-$   
47 din molecula dopaminei apar la valorile de  $2845\text{ cm}^{-1}$  și  $2951\text{ cm}^{-1}$ . Banda largă de absorbție

# RO 134031 B1

de la  $3394\text{ cm}^{-1}$  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  $1510\text{ cm}^{-1}$  (legăturile C-H și C=C din inelul benzenic și N-H),  $1440$  și  $1362\text{ cm}^{-1}$  (legăturile C-H alifatică, C=C din inelul benzenic și N-H),  $1217\text{ cm}^{-1}$  (legătura C-O din gruparea COOH și legăturile C-N) și în intervalul cuprins între  $1080$ - $1180\text{ cm}^{-1}$  (legăturile C-O și C-N).

Fig. 4, spectrele FTIR ale poli(benzofuran-co-acid arilacetic) **1**, respectiv ale polimerului funcționalizat cu Na,Na'-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  $1800\text{ cm}^{-1}$  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 Na,Na'-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  $1727\text{ cm}^{-1}$  în spectrul polimerului **5** în comparație cu cea prezentă în spectrul polimerului **1**, demonstrează această atașare. Benzile de absorbție specifice grupărilor  $-\text{CH}_2-$  prezente în structura compusului **3** apar la valorile de  $2863\text{ cm}^{-1}$ ,  $2920\text{ cm}^{-1}$  și  $2953\text{ cm}^{-1}$ . Benzile de absorbție largi cuprinse în intervalul  $3200$ - $3500\text{ cm}^{-1}$ , 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 legături amidice este totodată confirmată prin creșterea în intensitate a benzii specifice legăturii amidice de la  $1614\text{ cm}^{-1}$  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  $1515\text{ cm}^{-1}$ , iar cele specifice legăturilor C-H alifatică și C=C aromatice sunt înregistrate la valoarea de  $1436\text{ cm}^{-1}$ . La  $1360\text{ cm}^{-1}$  și  $1224\text{ cm}^{-1}$  se regăsește banda corespunzătoare vibrațiilor de legătură ale C-O din gruparea carboxil și C-N, iar la numărul de undă  $1168\text{ cm}^{-1}$  și  $1086\text{ cm}^{-1}$  se află banda de absorbție specifică legăturii C-O din grupările fenolice și alcoolice.

Fig. 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 Na, Na'-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  $580\text{ cm}^{-1}$ , 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  $1636\text{ cm}^{-1}$ ,  $1508\text{ cm}^{-1}$ ,  $1390\text{ cm}^{-1}$ , cât și cele mai puțin intense de la lungimile de undă de  $2950\text{ cm}^{-1}$ ,  $2863\text{ cm}^{-1}$ ,  $1800\text{ cm}^{-1}$ ,  $1727\text{ cm}^{-1}$ ,  $1436\text{ cm}^{-1}$ ,  $1280\text{ cm}^{-1}$ ,  $1162\text{ cm}^{-1}$  și  $1075\text{ cm}^{-1}$ , 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.

Fig. 6, curba termogravimetrică a poli(benzofuran-co-acid arilacetic) **1**, respectiv a polimerului funcționalizat cu dopamină **4** înregistrată de la temperatura camerei la  $800^\circ\text{C}$ . În condiții de stres termic polimerul **1** înregistrează o pierdere masivă inițială de 8% la temperatura de  $270^\circ\text{C}$  (asociată eliminării moleculelor de apă intra și inter moleculară și decarboxilării), urmată de o diminuare de 82% la  $340^\circ\text{C}$ , atingând o descompunere de 100% la temperatura de  $580^\circ\text{C}$ . Se observă o tendință de accelerare a descompunerii materiei

# RO 134031 B1

1 organice în cazul curbei termogravimetrice a polimerului funcționalizat **4** față de cea a  
2 polimerului **1**. Astfel curba termogravimetrică a polimerului **4** înregistrează o pierdere masică  
3 inițială de 4% la 120°C (asociată eliminării moleculelor de apă). După această etapă, curba  
4 termogravimetrică urmează un trend lent de descompunere până la 495°C, după care poli-  
5 merul suferă o descompunere bruscă, pierderea masică de 100% înregistrându-se la  
6 temperatura de 610°C.

7 Fig. 7, curba termogravimetrică a poli(benzofuran-co-acid arilacetic) **1**, respectiv a  
8 polimerului funcționalizat cu Na, Na'-bis(carboximetil)-L-lizină) **5** înregistrată de la tempera-  
9 tura camerei la 800°C. Prin compararea celor două curbe termogravimetrice se observă o  
10 mai bună stabilitate termică a polimerului nefuncționalizat **1** față de polimerul funcționalizat  
11 **5**, această diferență datorându-se funcționalităților nou introduse în structura polimerului **5**  
12 sintetizat. Descompunerea polimerului funcționalizat **5** prezintă același trend ca cel descris  
13 anterior; până la temperatura de 100°C are loc procesul de deshidratare a lanțului polimeric  
14 într-un procent de 4%, după care urmează descompunerea continuă a polimerului într-o  
15 manieră lentă până la temperatura de 495°C, apoi o descompunere totală bruscă până la  
16 temperatura de 625°C când materia organică este îndepărtată complet.

17 Fig. 8, curba termogravimetrică a nanoparticulelor magnetice neacoperite **6**, a  
18 nanostructurilor magnetice pe bază de poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu  
19 dopamina **7**, respectiv a nanostructurilor magnetice pe bază de poli(benzofuran-co-acid  
20 arilacetic) funcționalizat cu Na,Na'-bis(carboximetil)-L-lizină) **8** înregistrată de la temperatura  
21 camerei la 800°C. Curba termogravimetrică a polimerului funcționalizat cu dopamina **7**,  
22 evidențiază o pierdere masică de 15% într-o singură etapă la temperatura de 620°C, pe când  
23 cea a polimerului funcționalizat cu Na, Na'-bis(carboximetil)-L-lizină) **8** prezintă un compor-  
24 tament termic similar, cu o pierdere de masă de până la 13% la 480°C. Pierderea de masă  
25 se datorează în ambele cazuri atât eliminării moleculelor de apă din nanostructuri cât și  
26 descompunerii totale a polimerului aflat pe suprafața nanoparticulelor magnetice. Astfel, în  
27 cazul nanostructurilor pe bază de polimer funcționalizat cu dopamina **7**, pierderea masică  
28 este mai mare deoarece totodată masa polimerică este și ea mai mare decât în cazul nano-  
29 structurilor pe bază de polimer funcționalizat cu Na,Na'-bis(carboximetil)-L-lizină) **8**, prin  
30 urmare se poate afirma faptul că polimerul funcționalizat cu dopamina are o aderență mai  
31 mare pe suprafața nanoparticulelor magnetice decât cel funcționalizat cu Na,Na'-  
32 bis(carboximetil)-L-lizină).

33 Fig. 9, analiză morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) a  
34 poli(benzofuran-co-acid arilacetic) **1**, a polimerului funcționalizat cu dopamina **4**, respectiv  
35 a polimerului funcționalizat cu Na, Na'-bis(carboximetil)-L-lizină) **5**. Din punct de vedere  
36 morfologic sunt evidențiate modificări importante, astfel că polimerul inițial **1** are o structură  
37 de tip arbore, pe când polimerul funcționalizat cu dopamina **4** se aseamănă ca structură cu  
38 brânză emmental, iar polimerul funcționalizat **5** se prezintă sub formă de capsule având  
39 dimensiuni între 200-220 nm.

40 Fig. 10, variația comportării magnetizării în funcție de câmpul magnetic aplicat la  
41 temperatura camerei pentru nanoparticulele magnetice neacoperite **6**, respectiv nanostruc-  
42 turile magnetice pe bază de polimer funcționalizat cu dopamina **7** și nanostructurile mag-  
43 netice pe bază de polimer funcționalizat cu Na,Na'-bis(carboximetil)-L-lizină) **8**. Lipsa histere-  
44 zisului din cele trei curbe de magnetizare ne indică faptul că atât nanoparticulele magnetice  
45 **6**, cât și nanostructurile **7** și **8** au un comportament superparamagnetic. Așa cum este și  
46 normal, se observă o diminuare a magnetizării de la 85 emu/g în cazul nanoparticulelor **6**,  
47 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.

# RO 134031 B1

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 h, după care solvenții sunt evaporați. 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 h. 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 (Na,Na'-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 h. Solvenții sunt evaporați, 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 Na,Na'-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 h, după care nanostructurile magnetice sunt separate cu un magnet extern și spălate succesiv cu apă distilată și metanol în vederea înlăturării impurităților/polimerului neadsorbit.

# RO 134031 B1

## Revendicări

1

3

1. Nanostructuri magnetice funcționalizat cu agenți chelatici, **caracterizate prin aceea că**, sunt pe bază de poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu agenți chelatici sub formă de dopamină/Na,Na'-bis(carboximetil)-L-lizină) includ în structură mai multe grupări reactive carboxil, hidroxil, fenolice.

5

7

2. Procedeu de sinteză a nanostructurilor magnetice conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, se efectuează în condiții de reflux, fără adăugarea catalizatorilor și cuprinde următoarele etape:

9

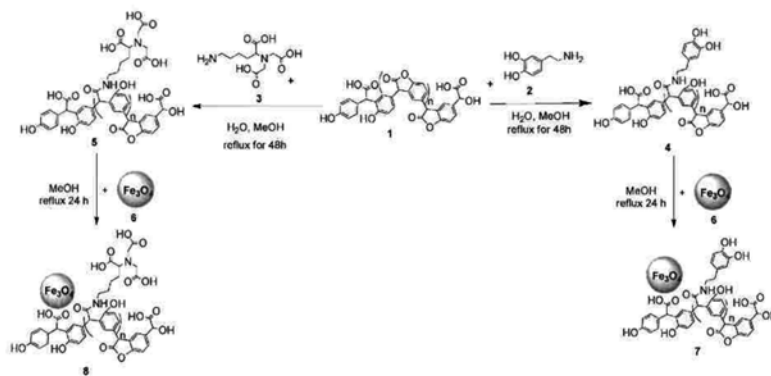
11

- deschiderea ciclului lactonic prezent în structura poli(benzofuran-co-acid arilacetic) de către grupările amino libere ale dopaminei/Na,Na'-bis(carboximetil)-L-lizinei;

13

- adsorbția poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină/Na,Na'-bis(carboximetil)-L-lizină pe suprafața nanoparticulelor magnetice.





Schema 1

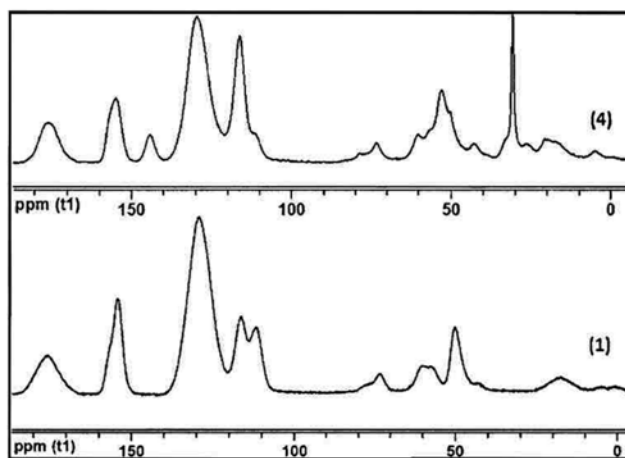


Fig. 1

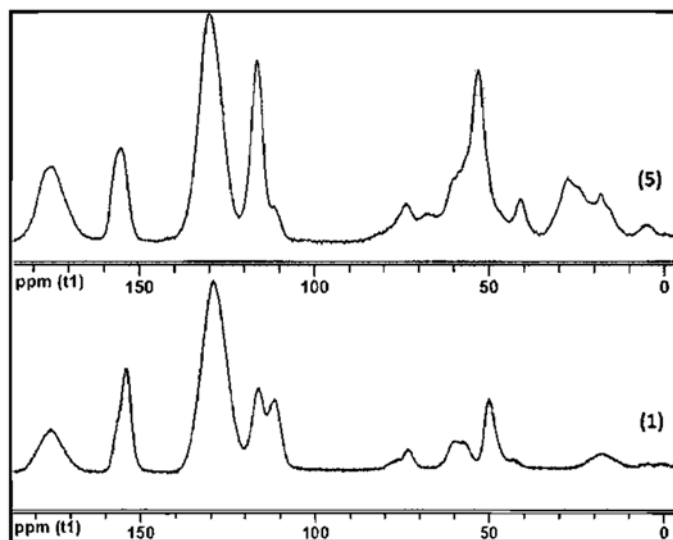


Fig. 2

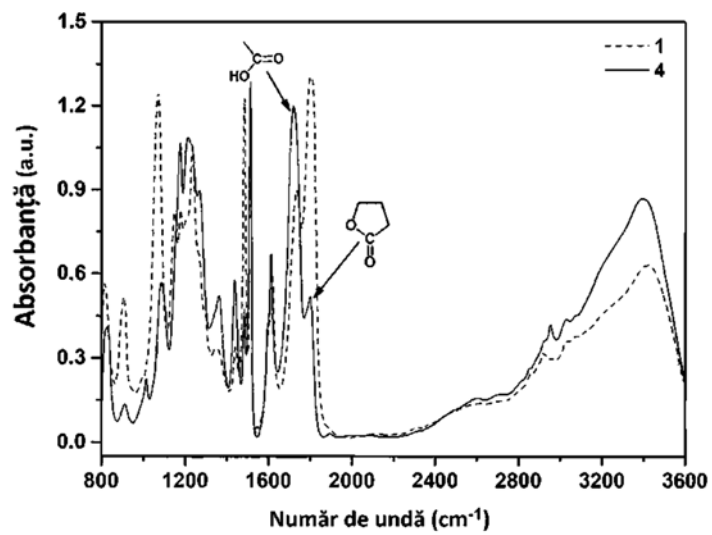


Fig. 3

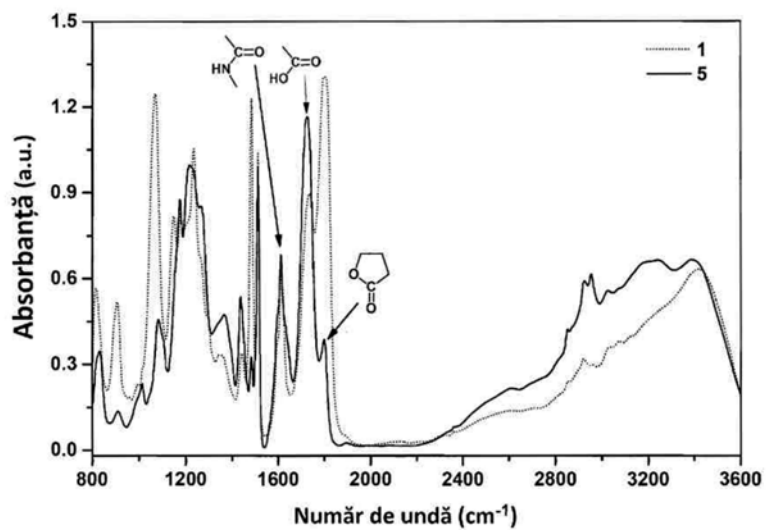


Fig. 4

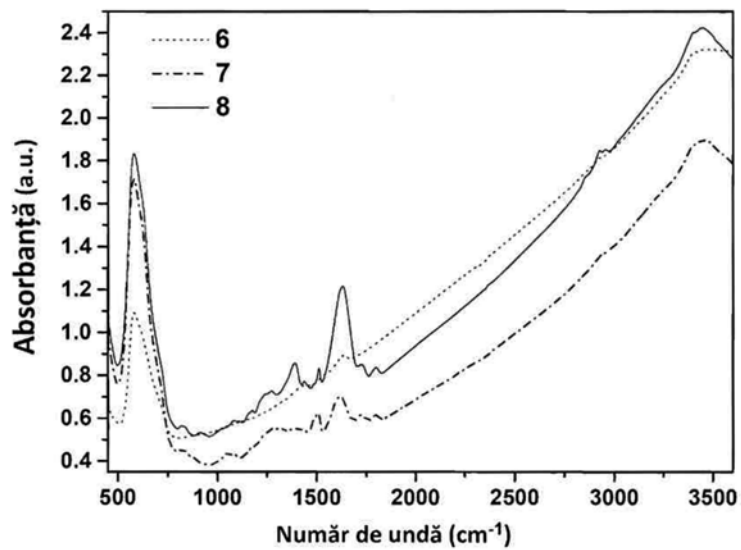


Fig. 5

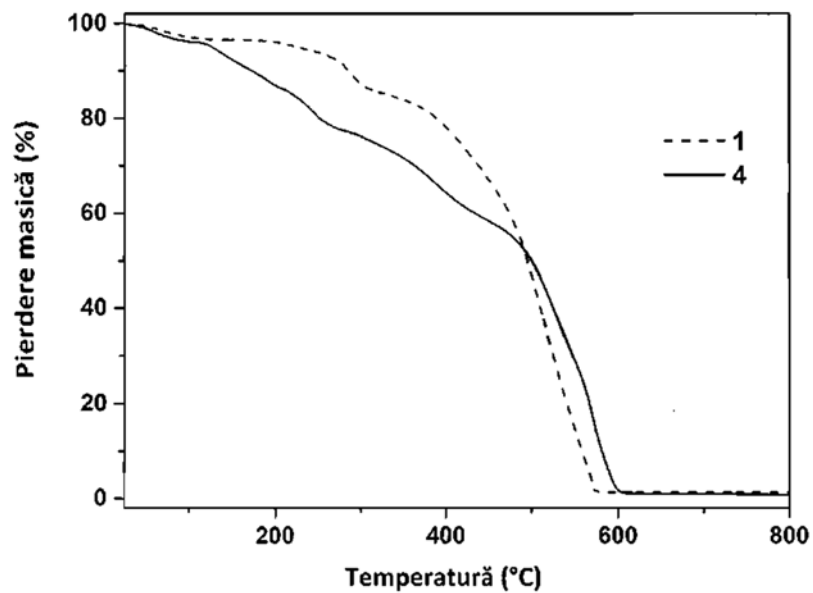


Fig. 6

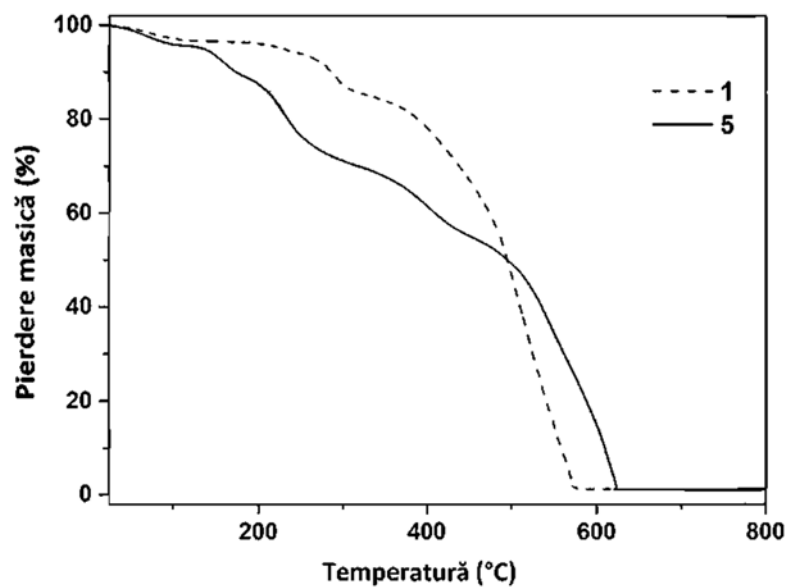


Fig. 7

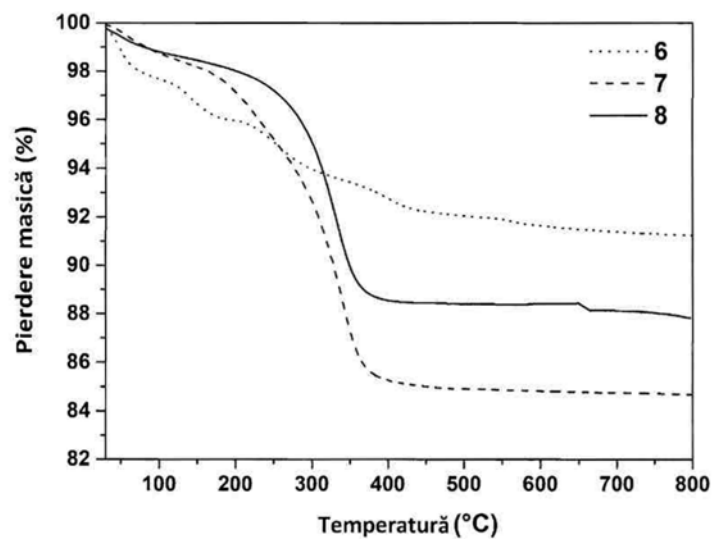


Fig. 8

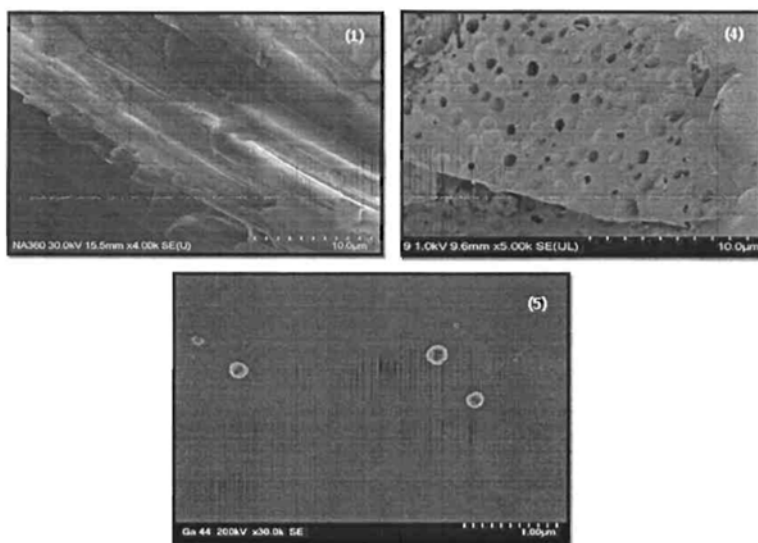


Fig. 9

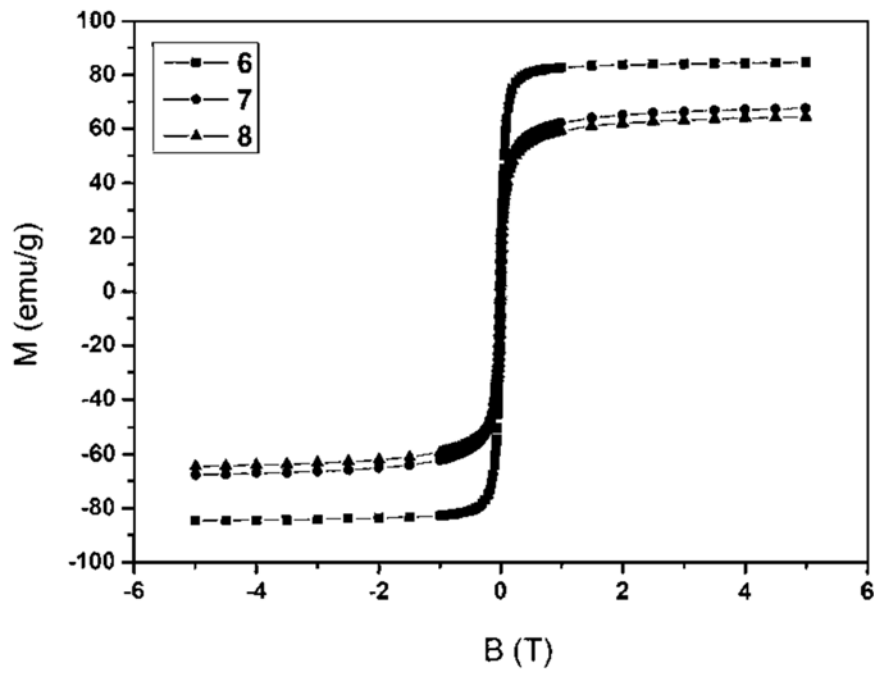


Fig. 10

