



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENTIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00144**

(22) Data de depozit: **29/02/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2017 BOPI nr. **8/2017**

(71) Solicitant:

- INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE PENTRU ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE CONDENSATĂ-INCEMC TIMIȘOARA, STR. DR.PĂUNESCU-PODEANU NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO;
- ACADEMIA TEHNICĂ MILITARĂ, BD. GEORGE COŞBUC NR. 39-49, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- SÂRBU ANDREI, STR. VALEA OLTULUI NR.16, BL.A 28, SC.C, ET.2, AP.37, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- IORDACHE TANȚA-VERONA, ALEEA CETĂȚUIA NR. 4, BL. M22, SC. 7, AP. 391, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

- FLOREA ANA MIHAELA, STR. GRIVIȚEI NR. 4, BL. 2, AP. 1, SC. A, PARTER, BĂILE GOVORA, VL, RO;
- APOSTOL STELUTA, STR.NOVACI NR.10, BL.P 60, SC.4, AP.92, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
- SANDU TEODOR, STR. PARÂNGULUI NR. 43A, ET. 1, AP. 4, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- LĂZĂU CARMEN, STR.AEROPORT NR.1, SC.A, AP.13, TIMIȘOARA, TM, RO;
- BANDAS CORNELIA ELENA, STR. TRANSILVANIA, NR.5, AP. 19, TIMIȘOARA, TM, RO;
- ORHA CORINA ILEANA, STR. C-TIN BRÂNCOVEANU, BL.52A, SC.A, ET.4, AP.13, TIMIȘOARA, TM, RO;
- ROTARIU TRAIAN, STR. POLITEHNICII NR. 4, BL. 1, SC. 7, ET. 4, AP. 79, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- VOICU ELENA- ANDREEA, STR.COPĂCELU NR.47, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
- RADU ANITA LAURA, INTRAREA CUCURUZULUI NR. 20, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **FILME IMPRENTATE MOLECULAR CU TRINITROTOULEN PRIN METODA SOL-GEL, ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor filme imprentate molecular cu trinitrotoluen (TNT), utilizate pentru biosenzori pentru detectarea explozivilor din aer. Procedeul conform inventiei constă în aceea că se amestecă un silan de tip N(2-aminoetil)-3- aminopropil trimetoxisilan sau N(2-aminoetil)-3-aminopropil metildimetoxisilan cu TNT și etanol, astfel încât raportul masic silan:TNT să fie 8...12:1 și raportul masic etanol:silan să fie 4...6:1, amestecul reacționează cu o soluție apoasă de hidroxid de amoniu, timp de 1,5...2,5 h,

la temperatura camerei, soluția rezultată fiind trasă în film pe un suport cu strat superior de TiO₂, apoi este lăsată la maturare la temperatura camerei și apoi la temperatură de 40...50°C, câte 40...52 h, suportul cu filmul sol-gel este tratat cu etanol sub agitare mecanică timp de 3...5 h, din care rezultă un film aderent la TiO₂, cu un factor de imprentare de 2...3,5.

Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI
Cerere de brevet de inventie
Nr. a 2016 oc 144
Data depozit 29 -02- 2016

28

FILME IMPRENTATE MOLECULAR CU TRINITROTOLUEN PRIN METODA SOL-GEL SI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA

Prezenta invenție se referă la filme imprentate molecular cu trinitrotoluен cu aplicații în domeniul detecției prezenței explozivilor în aer și la un procedeu pentru obținerea acestora.

În literatura de specialitate se descriu 2 tipuri principale de filme sol-gel imprentate molecular cu trinitrotoluен (TNT): unele obținute prin metoda covalentă și altele obținute prin metoda necovalentă.

Astfel în referința *Natalie R. Walker, Matthew J. Linman, Margaret M. Timmers, Stacey L. Dean, Colleen M. Burkett, Julie A. Lloyd, Joel D. Keelor, Brandi M. Baughman, Paul L. Edmiston, "Selective detection of gas-phase TNT by integrated optical waveguide spectrometry using molecularly imprinted sol-gel sensing films"*, *Analytica Chimica Acta* 593 (2007) 82–91 se descrie obținerea de filme imprentate molecular prin sol-gel, prin metoda covalentă, în care se folosesc ca materii prime: bis(trimetoxisililetil)benzen (BTEB) și 2-(trimetoxisililetil) piridina (TMSEPyR) (pentru matrice) iar ca template se utilizează monomerii obținuți prin reacția 3-isocianatopropiltrimetoxisilanului sau 3-isocianatopropiltetoxisilanului cu 3,5-dinitrobenzil alcool, 4-metil-3,5-dinitrobenzil alcool, sau 5-nitro-*m*-xylen α-α'-diol. În referința *Paul L. Edmiston, Daniel P. Campbell, David S. Gottfried, Jessi Baughman, Margaret M. Timmers, "Detection of vapor phase trinitrotoluene in the parts-per-trillion range using waveguide interferometry"*, *Sensors and Actuators B* 143 (2010) 574–582 metoda de imprentare covalentă folosește ca materii prime Bis(trimetoxietil) benzen (BTMB), bis(trietoxisilil)benzen (BTEB), 2-(trimetoxisililetil) piridina (TMSEPyR), bis(trimetoxisilil)hexan (BTMH), metiltetoxisilan (MTES), poli(2,2,3,4,4,4-hexafluorobutil acrilate) (polyHFBA) și 1,8-diazobiciclo [5.4.0]undec-7-ena (DBU) pentru matrice, iar ca templat se utilizează monomerul obținut prin reacția 3-isocianatopropiltrimetoxisilanului cu 3,5-dinitrobenzil alcool. Dezavantajele acestor metode constau în aceea că se folosesc derivați de siliciu cu structură foarte complicată și prin urmare foarte scumpi, iar monomerii nu sunt produse comerciale, fiind necesară sinteza lor, ceea ce scumpește și mai mult produsul. În plus pentru obținerea cavitațiilor imprentate molecular este necesară derivatizarea polimerului obținut inițial prin sol-gel și distrugerea legăturii covalente

dintre silan și compusul nitroaromatic, utilizând proceduri complicate și reactivi scumpi, cum ar fi iodotrimetilsilanul.

O variantă a acestei metode este descrisă în brevetul **US20070059211 A1**, în care matricea este formată în principal dintr-un derivat amidic de trialcoxilane legat reversibil cu un produs având grupe similare cu TNT. Ulterior aceste grupări sunt îndepărtate din polimerul sol-gel. Dezavantajul acestei metode este că și în acest caz se folosesc silani greu de sintetizat, și deci scumpi, iar ruperea legăturii cu templatul surrogat se face utilizând proceduri complicate și reactivi scumpi, cum ar fi iodotrimetil silanul.

În referința **Gioia Della Giustina, Agnese Sonato, Enrico Gazzola, Gianluca Ruffato, Simone Brusa, Filippo Romanato, SPR Enhanced molecular imprinted sol-gel film: A promising tool for gas-phase TNTdetection Materials Letters 162 (2016) 44–47** se descrie imprentarea moleculară a TNT prin sol-gel, prin metoda necovalentă. Precursorii au fost tetrametoxilane (TMOS), aminopropiltriethoxilane (APTES) și mercaptopropil-trimethoxilane (MPTMS). Acești 3 silani au fost amestecați cu etanol la un raport molar de 1: 1:0.1 :5 și au reacționat în condiții bazice [(TMOS+ APTES+ MPTMS):NaOH= 1:0.002] timp de 30min, la temperatura camerei. După prepararea unei soluții 0,1 M de TNT în acetonitril aceasta a fost adăugată la sistemul sol-gel, la un raport molar TNT: APTES= 1: 10 M, iar solul obținut a fost lăsat să reacționeze încă 2 ore. În final s-a adăugat încă o cantitate de etanol. După depunerea prin spin-coating și maturare, TNT a fost extras cu o soluție alcoolica (metanol sau etanol), acidă având raportul alcool: acid acetic = 9: 1. În referința **Ellen Holthoff si Dimitra Stratis-Cullum "A Nanosensor for Explosives Detection Based on Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) and Surface-enhanced Raman Scattering (SERS)", ARL-TR-5092 March 2010**] solul a fost preparat prin amestecarea metiltriethoxilanei (C1-TriEOS) cu 3-mercaptopropiltrimethoxilane (MPTMS), 3-aminopropiltriethoxilane (APTES), etanol (EtOH) și HCl (1 M). Acești compuși au fost combinați simultan la temperatura camerei și apoi totul s-a amestecat timp de 30 minute. Ca templat s-a folosit o soluție 6×10^{-3} M de TNT în acetonitril și s-au mai amestecat timp de 30 minute. Extractia TNT s-a realizat cu o soluție EtOH: acetonitril: acid acetic 8:2:1 (vol.). În referința **Ellen L. Holthoff , Dimitra N. Stratis-Cullum and Mikella E. Hankus, "A Nanosensor for TNT Detection Based on Molecularly Imprinted Polymers and Surface Enhanced Raman Scattering", Sensors (2011), 11, 2700-2714** este descrisă o variantă a

metodei din referința anterioara în care sunt schimbați o serie de parametrii cum ar fi concentrația soluției templat de TNT : 4×10^{-4} M in acetonitril. Dezavantajul acestor metode este că se utilizează o serie de amestecuri complexe de silani, dintre care unii scumpi, cum ar fi mercaptopropil- trimetoxisilan (MPTMS), iar legaturile necovalente între APTES și TNT sunt prea puternice, ceea ce îngreunează extracția TNT și impune folosirea unor amestecuri de solvenți, ceea ce îngreunează recuperarea lor.

In brevetul **US6872786 B2** se descrie producerea unui film impremat molecular, pentru detecția TNT din fluide, obținut prin polimerizarea unui derivat de stiren în prezență de porfirină și în prezență unui reticulant, divinilbenzen , cu inițiere cu AIBN, urmată de silanizarea cu o soluție de trimetoxistiril silan in toluen. Filmul este depus pe substrat de aluminiu sau de cristale de quartz. Metoda are dezavantajul unui sistem de reactie foarte complicat, ceea ce marește foarte mult costurile.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în utilizarea metodei de imprematare moleculară necovalentă, în care matricea este formată dintr-un singur silan, relativ ieftin, templatul TNT fiind introdus de la început în compoziția sol-gel, și, după maturarea gelului, extracția TNT se face cu un singur solvent (etanol), într-un vas cu agitare mecanică sau cu ultrasonare, ceea ce permite obținerea unui film aderent la substratul de TiO₂ și cu caracteristici adecvate pentru realizarea de biosenzori pentru detectarea TNT din aer.

Procedeul conform invenției înălță dezavantajele procedeelor menționate anterior prin aceea că silanul: N(2-aminoethyl)-3-aminopropil trimetoxisilan (DAMO-T) sau N(2-aminoethyl)-3-aminopropil metildimetoxisilan (1141 D) se amestecă cu TNT și etanol p.a., astfel încât raportul masic dintre silan și TNT să fie de 8-12:1, și raportul masic etanol: silan să fie de 4-6 :1 iar soluția obținută (soluție A) se amestecă cu o soluție apoasă de hidroxid de amoniu (soluție B) preparată prin amestecarea unei soluții concentrate de amoniac (25%) cu apă distilată, în raport masic de 0.9-1.1: 1, raportul masic dintre soluția B și etanolul din soluția A fiind de 0,8-1,2: 1, soluția nou obținută se amestecă pentru omogenizare și hidroliză, timp de 1,5-2,5 ore la temperatură camerei (cca 22 °C), după care din soluție se depun filme prin turnare direct pe suportul conținând un film de TiO₂ și se lasă la maturat pentru policondensarea solilor (regim de maturare : 40-52 ore la temperatura camerei și încă 40-52 ore la 40- 50 °C) iar suportul cu filmul sol-gel se introduce într-un vas conținând etanol, la un raport masic între etanol și film de 20- 50:

1, unde se lasă sub agitare mecanică timp de 3-5 ore sau sub acțiunea ultrasunetelor timp de 1-2 ore, pentru extracția templatului, se scoate suportul cu film din vasul cu etanol și se lasă la uscat în aer la temperatura camerei timp de 20-30 ore, obținându-se filme sol-gel imprentate molecular cu TNT, depuse pe suport de TiO_2 , cu o foarte bună aderență la suport și cu un factor de imprentare de 2,0-3,5, corespunzătoare utilizării în domeniul detectării TNT din aer.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- utilizează metoda de imprentare necovalentă, ceea ce facilitează extracția templatului și formarea siturilor de recunoaștere moleculară;
- utilizează un singur silan, ceea ce simplifică procesul de formare a matricei filmului;
- extracția templatului este simplificată deoarece se utilizează un singur solvent;
- se poate recupera ușor solventul de extracție deoarece nu se folosesc amestecuri de solventi;
- are un consum energetic redus, prin aceea că solubilizările și polimerizarea reticulantă se fac la temperatura camerei, cu excepția maturării finale care se face la o temperatură maximă de 50 °C;
- permite dirijarea porozității, a proprietăților de recunoaștere moleculară și a proprietăților fizico-mecanice, prin alegerea corespunzătoare a silanului și a parametrilor de lucru;
- prezintă un pericol redus asupra sănătății salariaților și asupra mediului înconjurător, deoarece singurul subprodus este soluția alcoolică de TNT de la extracție, care se trimite la recuperarea solventului.
- nu necesită condiții speciale de păstrare, filmele putând fi folosite ca atare la detecția explozibililor din aer.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1: Într-un pahar Berzelius de 50 mL se introduc 1 g DEMO-T, 5 mL (cca 4 g) etanol p.a. și 0,125 g TNT și se amestecă totul viguros la temperatura camerei (circa 22 °C) până se obține o soluție transparentă (A). În alt pahar Berzelius de 50 mL se introduc 1,75 mL apă distilată, peste care se adaugă 1,45 mL soluție concentrată (25%) de amoniac și se agită pentru omogenizare, obținându-se soluția B. Apoi soluția B se introduce peste soluția A și se continuă agitarea noii soluții timp de 1,5 ore la temperatura camerei, după care soluția se toarnă peste suporturile FTO sau metalice acoperite cu filmul de TiO_2 , și se întinde cu un cuțit de tragere cu fanta de 200 μm , pentru a se forma filme de grosime uniformă. Suporturile cu filme se lasă timp de 40 ore la temperatura camerei și apoi se introduc timp de 40 ore într-o etuvă la 50 °C, pentru

maturare. O parte din suporturile maturate conținând cca 1g de film sol-gel se introduc într-un alt pahar Berzelius de 100 mL și se adaugă 62,5 mL etanol p.a. (cca 50 g). Se pornește agitarea mecanică, care se menține timp de 5 ore la temperatura camerei. Apoi soluția alcoolică de la extractie se varsă într-un flacon de recuperare, iar suporturile cu filmele sol-gel extrase se lasă timp de 20 ore, în nișă, la temperatura camerei pentru uscare. Se obține un film sol-gel imprentat molecular, aderent la TiO_2 , cu factorul de imprentare de 3,0.

Exemplul 2: Într-un pahar Berzelius de 50 mL se introduc 1 g DEMO-T, 7,5 mL (cca 6 g) etanol p.a. și 0,0833 g TNT și se amestecă totul viguros la temperatura camerei (22°C) până se obține o soluție transparentă (A). În alt pahar Berzelius de 50 mL se introduc 3,24 mL apă distilată, peste care se adaugă 3,96 mL soluție concentrată (25%) de amoniac și se agită pentru omogenizare, obținându-se soluția B. Apoi soluția B se introduce peste soluția A și se continuă agitarea noii soluții timp de 2,5 ore la temperatura camerei, după care soluția se toarnă peste suporturile FTO sau metalice acoperite cu filmul de TiO_2 , și se întinde cu un cuțit de tragere cu fanta de 300 μm , pentru a se forma filme de grosime uniformă. Suporturile cu filme se lasă timp de 52 ore la temperatura camerei și apoi se introduc timp de 52 ore într-o etuvă la 40°C , pentru maturare. O parte din suporturile maturate conținând cca 1g de film sol-gel se introduc într-un alt pahar Berzelius de 100 mL și se adaugă 25 mL etanol p.a. (cca 20 g). Se introduce paharul într-o baie de ultrasonare și se pornește ultrasonarea, care se menține timp de 2 ore la temperatura camerei. Apoi soluția alcoolică de la extractie se varsă într-un flacon de recuperare, iar suporturile cu filmele sol-gel extrase se lasă timp de 30 ore, în nișă, la temperatura camerei pentru uscare. Se obține un film sol-gel imprentat molecular, aderent la TiO_2 , cu factorul de imprentare de 3,2.

Exemplul 3: Într-un pahar Berzelius de 50 mL se introduc 1 g DEMO-T, 6,25 mL (cca 5 g) etanol p.a. și 0,1 g TNT și se amestecă totul viguros la temperatura camerei (22°C) până se obține o soluție transparentă (A). În alt pahar Berzelius de 50 mL se introduc 2,5 mL apă distilată, peste care se adaugă 2,5 mL soluție concentrată (25%) de amoniac și se agită pentru omogenizare, obținându-se soluția B. Apoi soluția B se introduce peste soluția A și se continuă agitarea noii soluții timp de 2 ore la temperatura camerei, după care soluția se toarnă peste suporturile FTO sau metalice acoperite cu filmul de TiO_2 , și se întinde cu un cuțit de tragere cu fanta de 250 μm , pentru a se forma filme de grosime uniformă. Suporturile cu filme se lasă timp de 48 ore la temperatura camerei și apoi se introduc timp de 48 ore într-o etuvă la 45°C , pentru

maturare. O parte din suporturile maturate conținând cca 1g de film sol-gel se introduc într-un alt pahar Berzelius de 100 mL și se adaugă 50 mL etanol p.a. (cca 40 g). Se pornește agitarea mecanică, care se menține timp de 3 ore la temperatura camerei. Apoi soluția alcoolică de la extractie se varsă într-un flacon de recuperare, iar suporturile cu filmele sol-gel extrase se lasă timp de 24 ore, în nișă, la temperatura camerei pentru uscare. Se obține un film aderent la TiO₂ cu factorul de imprentare de 3,5.

Exemplul 4: Într-un pahar Berzelius de 50 mL se introduc 1 g 1141 D, 5 mL (cca 4 g) etanol p.a. și 0,125 g TNT și se amestecă totul viguros la temperatura camerei (22 °C) până se obține o soluție transparentă (A). În alt pahar Berzelius de 50 mL se introduc 1,75 mL apă distilată, peste care se adaugă 1,45 mL soluție concentrată (25%) de amoniac și se agită pentru omogenizare, obținându-se soluția B. Apoi soluția B se introduce peste soluția A și se continuă agitarea noii soluții timp de 1,5 ore la temperatura camerei, după care soluția se toarnă peste suporturile FTO sau metalice acoperite cu filmul de TiO₂, și se întinde cu un cuțit de tragere cu fanta de 300 µm, pentru a se forma filme de grosime uniformă. Suporturile cu filme se lasă timp de 52 ore la temperatura camerei și apoi se introduc timp de 40 ore într-o etuva la 50 °C, pentru maturare. O parte din suporturile maturate conținând cca 1g de film sol-gel se introduc într-un alt pahar Berzelius de 100 mL și se adaugă 62,5 mL etanol p.a.(cca 50 g). Se pornește agitarea mecanică, care se menține timp de 3 ore la temperatura camerei. Apoi soluția alcoolică de la extractie se varsă într-un flacon de recuperare, iar suporturile cu filmele sol-gel extrase se lasă timp de 30 ore, în nișă, la temperatura camerei pentru uscare. Se obține un film aderent la TiO₂ cu factorul de imprentare de 2,0.

Exemplul 5: Într-un pahar Berzelius de 50 mL se introduc 1 g 1141 D, 7,5 mL (cca 6 g) etanol p.a. și 0,0833 g TNT și se amestecă totul viguros la temperatura camerei (22 °C) până se obține o soluție transparentă (A). În alt pahar Berzelius de 50 mL se introduc 3,24 mL apă distilată, peste care se adaugă 3,96 mL soluție concentrată (25%) de amoniac și se agită pentru omogenizare, obținându-se soluția B. Apoi soluția B se introduce peste soluția A și se continuă agitarea noii soluții timp de 2,5 ore la temperatura camerei, după care soluția se toarnă peste suporturile FTO sau metalice acoperite cu filmul de TiO₂, și se întinde cu un cuțit de tragere cu fanta de 300 µm, pentru a se forma filme de grosime uniformă. Suporturile cu filme se lasă timp de 52 ore la temperatura camerei și apoi se introduc timp de 52 ore într-o etuva la 40 °C, pentru maturare. O

parte din suporturile maturate conținând cca 1g de film sol-gel se introduc într-un alt pahar Berzelius de 100 mL și se adaugă 25 mL etanol p.a.(cca 20 g). Se introduce paharul într-o baie de ultrasonare și se pornește ultrasonarea, care se menține timp de 1 ora la temperatura camerei. Apoi soluția alcoolică de la extractie se varsă într-un flacon de recuperare, iar suporturile cu filmele sol-gel extrase se lasă timp de 22 ore, în nișă, la temperatura camerei pentru uscare. Se obține un film aderent la TiO₂ cu factorul de imprentare de 2,7.

Exemplul 6: Într-un pahar Berzelius de 50 mL se introduc 1 g 1141 D, 6,25 mL (cca 5 g) etanol p.a. și 0,1 g TNT și se amestecă totul viguros la temperatura camerei (22 °C) până se obține o soluție transparentă (A). În alt pahar Berzelius de 50 mL se introduc 2,5 mL apă distilată, peste care se adaugă 2,5 mL soluție concentrată (25%) de amoniac și se agită pentru omogenizare, obținându-se soluția B. Apoi soluția B se introduce peste soluția A și se continuă agitarea noii soluții timp de 2 ore la temperatura camerei, după care soluția se toarnă peste suporturile FTO sau metalice acoperite cu filmul de TiO₂, și se întinde cu un cuțit de tragere cu fanta de 200 μm, pentru a se forma filme de grosime uniformă. Suporturile cu filme se lasă timp de 48 ore la temperatura camerei și apoi se introduc timp de 48 ore într-o etuvă la 45 °C, pentru maturare. O parte din suporturile maturate conținând cca 1g de film sol-gel se introduc într-un alt pahar Berzelius de 100 mL și se adaugă 50 mL etanol p.a. (cca 40 g). Se introduce paharul într-o baie de ultrasonare și se pornește ultrasonarea, care se menține timp de 1,5 ore la temperatura camerei. Apoi soluția alcoolică de la extractie se varsă într-un flacon de recuperare, iar suporturile cu filmele sol-gel extrase se lasă timp de 26 ore, în nișă, la temperatura camerei pentru uscare. Se obține un film aderent la TiO₂ cu factorul de imprentare de 3,2.

FILME IMPRENTATE MOLECULAR CU TRINITROTOLUEN PRIN METODA SOL-GEL ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA

Revendicări

1. Filme polimerice sol-gel, imprentate molecular cu trinitrotoluен (TNT), cu o foarte bună aderență la suport de TiO_2 și cu un factor de imprentare de 2,0- 3,5, corespunzătoare utilizării în domeniul detectării TNT din aer, caracterizate prin aceea că sunt constituite din N (2-aminoetyl)-3-aminopropil trimetoxisilan (DAMO- T) sau N(2-aminoetyl)-3-aminopropil metildimetoxisilan (1141 D) care se amestecă cu TNT și etanol p.a., astfel încât raportul masic dintre silan și TNT să fie de 8-12:1 și raportul masic etanol: silan să fie de 4-6 :1, amestecul reactionand in mediu bazic format din solutie apoasa de hidroxid de amoniu iar templatul TNT fiind ulterior indepartat prin extractie.
2. Procedeu de obținere de filme imprentate molecular cu trinitrotoluuen prin metoda sol-gel, conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea că silanul: N(2-aminoetyl)-3-aminopropil trimetoxisilan (DAMO- T) sau N(2-aminoetyl)-3-aminopropil metildimetoxisilan (1141 D) se amestecă cu TNT și etanol p.a., astfel încât raportul masic dintre silan și TNT să fie de 8-12:1, și raportul masic etanol: silan să fie de 4-6 :1 iar soluția obținută (solutie A) se amestecă cu o soluție apoasă de hidroxid de amoniu (soluție B) preparată prin amestecarea unei soluții concentrate de amoniac (25%) cu apa distilată, în raport masic de 0.9-1.1: 1, raportul masic dintre soluția B și etanolul din soluția A fiind de 0,8-1,2: 1, soluția nou obținută se amestecă pentru omogenizare și hidroliză, timp de 1,5-2,5 ore la temperatura camerei (cca 22 °C), după care din soluție se depun filme prin turnare direct pe suportul conținând un film de TiO_2 și se lasă la maturat pentru policondensarea solilor timp de 40-52 ore la temperatura camerei și încă 40-52 ore la 40- 50 °C, iar suportul cu filmul sol-gel se introduce într-un vas conținând etanol, la un raport masic între etanol și film de 20- 50: 1, unde se lasă sub agitare mecanică timp de 3-5 ore sau sub acțiunea ultrasunetelor timp de 1-2 ore, pentru extracția templatului, se scoate suportul cu film din vasul cu etanol și se lasă la uscat în aer la temperatura camerei timp de 20-30 ore.