



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00779

(22) Data de depozit: 22/11/2019

(41) Data publicării cererii:
28/05/2021 BOPI nr. 5/2021

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• GAVRILĂ ANA MIHAELA,
BD. ALEXANDRU OBREGIA, NR.50,
BL.R11, SC.B, AP.69, ET.6, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• IORDACHE TANȚA VERONA,
ALEEA DOLINA, NR.6, BL.70, SC.1, ET.1,
AP.4, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• SÂRBU ANDREI, STR.VALEA OLTULUI
NR. 16, BL.A28, SC.C, ET.2, AP.37,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• CIURLICA ANA LORENA, STR.BUZEȘTI,
NR.42, SAT BORDENII MARI,
COM. SCORȚENI, PH, RO;
• ZAHARIA ANAMARIA,
BD. ALEXANDRU OBREGIA NR.20 BIS,
BL.20 BIS, SC.A, ET.3, AP.14, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• CHIRIAC ANITA LAURA,
INTRAREA CUCURUZULUI NR.20,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• SANDU TEODOR, STR. PARÂNGULUI
NR. 43A, ET. 1, AP. 4, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• STOICA ELENA BIANCA,
SAT ȘERBĂNEASA NR.23,
COMUNA VALEA LUNGĂ, DB, RO;
• APOSTOL STELUȚA, STR.NOVACI,
NR.10, BL.P60, SC.4, AP.92, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) FILME HIBRIDE SENZITIVE IMPRENTATE MOLECULAR
CU TIODIGLICOL DEPUSE PE ELECTROZI SERIGRAFIAȚI
DE CARBON ȘI PROCEDEU PENTRU OBTINEREA
ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor filme hibride senzitive cu aplicație în detecția electrochimică a tiodiglicolului (TGD), simulantul de agent vezicant iperita, din soluții apoase. Procedeu, conform invenției, constă în depunerea, prin picurare directă, pe electrozi serigrafiați de carbon, a unei matrici sol-gel cu inserții de microparticule sau nanoparticule de polimer

imprentat molecular cu dimensiunea de 7 μm...90 nm, cu templatul tiodiglicol, preparate prin polimerizare prin precipitare, rezultând filme hibride impregnate cu TGD cu o foarte bună aderență la electrod și factori de impregnare de 1,5...3,5, pentru detecția TGD.

Revendicări: 1

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 invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



**FILME HIBRIDE SENZITIVE IMPRENTATE MOLECULAR
CU TIODIGLICOL DEPUSE PE ELECTROZI SERIGRAFIAȚI DE CARBON ȘI
PROCEDEU PENTRU OBTINEREA ACESTORA**

Prezenta invenție se referă la filme hibride senzitive imprentate molecular cu tiodiglicol, depuse pe electrozi serigrafiați de carbon și la un procedeu de obținere a acestora, cu aplicație în detecția electrochimică a tiodiglicolului din soluții apoase, în scopul obținerii de filme hibride senzitive pentru detecția electrochimică a simulantului de agent vezicant iperita, tiodiglicol, se cunosc mai multe procedee. Astfel, în articolul „**Determination of Mustard Gas Hydrolysis Products Thiodiglycol and Thiodiglycol Sulfoxide by Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry after Trifluoroacetylation**”, Stanislaw Popiel, Jakub Nawala, Daniel Dziejdz, Martin Söderström, Paula Vanninen, *Anal. Chem.* **2014, 86, 5865–5872**, se descrie o metodă de detecție a tiodiglicolului (TDG) și a sulfoxidului de tiodiglicol (TDGO) din probe de apă și sol folosind spectrometrie de masă în tandem cu cromatografie de gaze (GC-MS/MS) după substituția cu 1-(trifluoroacetyl)imidazol (TFAI). Dezavantajul acestei metode de detecție a TDG se referă la faptul că analiza cromatografică este o procedură complicată și scumpă, iar metoda de substituție a TDG implică multe etape printre care studierea efectelor tipului de solvenți, a timpului și a temperaturii de substituție, precum și influența apei asupra stabilității produsului de reacție și substituție în funcție de timpul de depozitare. În brevetul US 9,170,228 B2/2015 „**Nanostructured field effect sensor and methods of forming and using same**”, se descrie obținerea de filme imprentate molecular cu templatul iperita, utilizându-se ca strat dielectric nanocristale de Y_2O_3 și DNA. Procedeu prezintă dezavantajul că utilizează produse cu preț de cost ridicat, nanocristale de Y_2O_3 , tranzistor cu efect de câmp, iar filmele obținute sunt destinate pentru depunerea pe dispozitive electronice semiconductoare și nu pe senzori electrochimici. În brevetul US 2018/0180564 A1/2018 “**Sensor device and methods**” se descrie o metodă de dezvoltare a unor senzori pentru detecția agenților chimici de luptă (CWA), printre care și a iperitei (SM) și a simulantului metilsalicilat (MeS), care au la bază filme formate dintr-un polimer conductiv, semiconductor sau polimer cu proprietăți electroactive. Polimerii utilizați la construirea senzorilor au fost polianiline, poliacetilene, polidiacetilenă, polipirol, politiofen, policarbazol și derivați ai acestora. Se prezintă o metodă de preparare a unui film subțire cu compoziție de 95% polistiren și 5% poli (3 hexiltiofen) (rrP3HT) și dopat cu clorură ferică, cu rezistență între 1000 și 2000 ohmi, senzorul fiind scufundat într-o soluție de hidroxid de sodiu concentrată și testat apoi la vapori de MeS, atmosferă saturată, 45 ppm. Procedeu prezintă dezavantajul că utilizează materii prime care nu sunt în fabricația curentă (3 hexiltiofen), fiind alcătuit din faze critice, cum ar fi prepararea rrP3HT, imersarea în soluții concentrate și doparea și totodată folosește electrozi interdigitali acoperiți cu aur, ceea ce implică un preț de cost ridicat. În plus, această metodă propune utilizarea simulantului MeS, care este dificil de detectat cu polimeri conductori și prezintă toxicitate ridicată.

În lucrarea „**Detection of Bisphenol A in aqueous medium by screen printed carbon electrodes incorporating electrochemical molecularly imprinted polymers**”, Vitalys Mba Ekomo, Catherine Branger, Raphaël Bikanga, Ana-Mihaela Florea, Georges Istamboulie, Carole Calas-Blanchard, Thierry Noguerd, Andrei Sarbu, Hugues Brisset, *Biosensors and Bioelectronics* **112 (2018) 156–161**, se prezintă obținerea de microparticule utilizând ca monomer funcțional ferocenil-metilmacrilat, prin polimerizarea prin precipitare, pentru detecția de bisfenol A. Microparticulele preparate au fost

omogenizate cu o pastă din grafit și hidroxietil celuloza și depuse pe electrozii serigrafiați de carbon. Procedul are dezavantajul că utilizează ca monomer funcțional un compus greu de purificat și foarte scump și, în plus, templatul este reprezentat de un poluant, și nu de un agent vezicant.

În referința **“Plastic antibody for the recognition of chemical warfare agent sulphur mustard”**, M. Boopathi, M.V.S. Suryanarayana, Anil Kumar Nigam, Pratibha Pandey, K. Ganesan, Beer Singh, K. Sekhar, *Biosensors and Bioelectronics* **21 (2006) 2339–2344**, se descrie un procedeu de obținere a unui polimer imprimat molecular (MIP) cu agentul vezicant iperita (SM). Procedul constă în folosirea ca monomer funcțional a acidului metacrilic și ca reticulant a etilen glicol dimetacrilatului, în raport molar de 1: 5. Templatul a fost extras prin spălări succesive cu metanol iar la final polimerul rezultat a fost mojarat și sitat. Procedul prezintă dezavantajul că, prin mojararea MIP, cavitățile de imprimare sunt în mare parte distruse rezultând un factor de imprimare scăzut și că procedul de extracție al templatului este laborios și utilizează un solvent toxic.

Un procedeu asemănător este descris în **“Electrochemical impedimetric sensor based on molecularly imprinted polymers/sol-gel chemistry for methidathion organophosphorous insecticide recognition”**, Idriss Bakas, Akhtar Hayat, Sergey Piletsky, Elena Piletska, Mohamed M. Chehimi, Thierry Noguier, Régis Rouillon, *Talanta* **130 (2014) 294–298**. Această referință prezintă o platformă senzorică formată prin combinarea polimerilor imprințați molecular (MIP) cu chimia sol-gel pentru detecția insecticidului Metidation prin spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS). În acest scop, au fost preparați inițial polimerii imprințați prin polimerizarea în “bloc”, utilizându-se templatul metidation, mai mulți monomeri funcționali și anume acid metacrilic (MAA), acid 2-(trifluorometil) acrilic (TFMAA), acid itaconic (IA), acrilamidă, și ca reticulant N,N-dietilaminoetil metacrilat (DEAEM), N,N-metilenbisacrilamidă (MBAA) sau etilen glicol dimetacrilat (EGDMA), la un raport molar templat: monomer: reticulant de 1: 4: 20. Polimerii au fost sintetizați prin omogenizarea templatului cu reticulantul, apoi s-au adăugat inițiatorul AIBN și monomerul în dimetilformamidă. Amestecul a fost purjat cu azot și polimerizat termic în baie de ulei la 80°C timp de 12 h. După sinteză, polimerii bloc sub formă de monoliți au fost măcinați și sitați iar templatul a fost îndepărtat ulterior prin extracție Soxhlet cu soluție de metanol: acid acetic = 9:1. Soluția sol-gel a fost preparată cu precursorul tetrametoxisilan (TMOS), care a fost amestecat cu acid clorhidric și polietilen glicol 600 (PEG) la un raport molar de 6,7: 1: 1,8, ultrasonat pentru 15 min și lăsat la 4°C timp de 24 h. Dezavantajele acestei metode se referă la faptul că particulele imprințate molecular rezultate au forme și dimensiuni neregulate iar mojararea materialelor este un procedeu neeconomic la scară industrială și este, de altfel, greu de controlat și ca urmare cavitățile de imprimare sunt în mare parte distruse în timpul măcinării, ducând astfel la un impact negativ asupra performanțelor MIP și implicit asupra depunerii pe senzori; totodată, natura rețelei polimerice reticulate duce la o recuperare dificilă a templatului, care în acest caz este și foarte toxic, ceea ce constituie o problemă serioasă pentru aplicațiile care folosesc molecule scumpe drept templat. Procedul nu s-a folosit pentru detecția unui agent vezicant.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea că se prepară filme hibride senzitive prin depunerea, prin picurare directă, pe electrozi serigrafiați de carbon, a unei matrici sol-gel cu inserții de microparticule sau nanoparticule de polimer imprimat molecular cu templatul tiodiglicol, preparate prin polimerizare prin precipitare, filmele obținute având o foarte bună aderență la electrod și factori de

imprentare de 1,5...3,5, corespunzătoare utilizării în domeniul detecției electrochimice a TDG din soluții apoase. Procedul conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor menționate anterior prin aceea că filmele hibride sunt preparate prin inserarea, într-o matrice sol-gel, de microparticule sau nanoparticule imprentate molecular, cu dimensiunea de 7 μm ...90 nm, particulele fiind sintetizate prin metoda polimerizării prin precipitare, în prezența TDG, în mediu de acetonitril, și fiind pe bază de acetilferocen(AcF), 4-vinilpiridina (4-VP) și de reticulant etilenglicoldimetacrilat (EDMA), astfel încât să se realizeze un raport molar TDG: monomeri: reticulant de 1: 1...3: 1...3: 15...25, iar matricea sol-gel este pe bază de amestec de N(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilan (DAMO- T) și tetraetoxisilan (TEOS), filmele hibride având un factor de imprentare de 1,5...3,5, fiind depuse peste suprafața de lucru a unui electrod serigrafiat de carbon și fiind utilizate la detecția electrochimică a TDG din soluții apoase, iar procedul de obținere al acestor filme este caracterizat prin aceea că mai întâi se face sinteza microparticulelor sau nanoparticulelor imprentate molecular prin polimerizare prin precipitare care constă din formarea complexului polimerizabil stabil între templatul tiodiglicol (TDG) și monomerii funcționali acetilferocen (AcF) și 4-vinilpiridină (4-VP), la care se adaugă reticulantul etilen glicoldimetacrilat (EDMA), în raport molar de 1: 1...3: 1...3: 15...25, microparticulele sau nanoparticulele fiind preparate prin dizolvarea AcF și 4-VP, a TDG și EDMA în acetonitril, în raport masă: volum, între amestec reactanți și acetonitril, de 1: 30...50, soluția fiind purjată cu azot timp de 10...30 minute într-o baie de apă cu gheață, după care se adaugă inițiatorul azoizobutironitril (AIBN), raportul masic între AIBN și monomeri fiind de 1...3: 100 amestecul de reacție fiind purjat din nou cu azot pentru încă 5...25 minute, balonul de polimerizare fiind încălzit apoi treptat începând de la 30 °C până la 80 °C și fiind menținut sub agitare magnetică la o viteză de 80...170 rot/min timp de 18...30 ore, iar produsul de reacție, microparticulele sau nanoparticulele, fiind recuperat prin centrifugare la 5000...7000 rot/min, timp de 10...30 minute, și purificat prin spalare în 3 etape, timp de câte 10...30 minute, la o viteză de 100...300 rot/min, inițial cu acetonitril la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 15-45, apoi cu amestec 85-95: 5-15, volumetric, de etanol: acid acetic, pentru extracția templatului, la un raport între solid și lichid de 1: 15-45, ultima spălare fiind cu etanol la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 15-45, produsul fiind uscat într-o etuvă la temperatura de 20...40°C, timp de 18...28 ore, după care se prepară o soluție sol-gel prin dizolvarea N(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilan (DAMO-T) în alcool etilic absolut, în raport volumetric DAMO-T: alcool etilic absolut de 1: 3...7,81, și apoi prin dizolvarea tetraetoxisilanului (TEOS), în raport volumetric TEOS: alcool etilic absolut de 1: 1,47...2,29, la temperatura de 20...30 °C, soluția precursoră alcoolică de DAMO-T și TEOS fiind adăugată treptat, la 20...30 °C, timp de 1...2,5 ore, sub o agitare de 150...350 rot/min peste o soluție catalitică formată din soluție apoasă de hidroxid de amoniu 25% și apă distilată, în raport apă: soluție 25% de NH_4OH de 1: 1,8...4, raportul între silani și soluția de hidroxid de amoniu 25% fiind de 1: 1,27...1,69, peste solul astfel obținut adăugându-se treptat, timp de 10...30 minute sub o agitare de 100...300 rot/min, micro și nanoparticulele de polimer preparate ca mai sus, într-un raport volum: masă între soluție sol-gel: particule de 1: 0,045...0,12, rezultând o matrice sol-gel cu inserții de particule de polimer, care este depusă direct pe electrodul serigrafiat, sub formă de picătură, cu un raport masă: volum a suprafeței electrodului cu matricea sol-gel de 1: 2...4 și se lasă la maturat la temperatura camerei (circa 20 °C) timp de 4...6 ore, formându-se filme hibride senzitive imprentate molecular cu tiodiglicol, depuse pe electrozi serigrafiați de carbon, pentru detecția electrochimică a TDG.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- soluția obținută din omogenizarea particulelor impregnate molecular cu tiodiglicol cu matricea sol-gel permite obținerea polimerului sub formă de film hibrid, care se depune rapid și simplu pe electrozii serigrafiați de carbon;
- filmele hibride senzitive impregnate molecular cu tiodiglicol prezintă o foarte bună aderență la electrozii serigrafiați de carbon;
- particulele polimerice au un factor de impregnare ridicat, ceea ce permite recunoașterea moleculară a tiodiglicolului din soluții apoase;
- metoda de polimerizare prin precipitare permite obținerea de particule atât de dimensiuni micrometrice cât și nanometrice, în funcție de viteza de rotație, creșterea treptată a temperaturii și de durată de reacție;
- electrozii serigrafiați de carbon sunt ieftini, portabili, versatili, ușor de procurat și utilizat;
- se utilizează monomeri funcționali și silani comerciali, având un preț de cost relativ scăzut;
- procedeul propus este simplu și eficient și nu necesită aparatură complicată;
- procesul de obținere al filmelor prezintă un consum energetic relativ redus, deoarece matricea sol-gel și omogenizarea acesteia cu particulele polimerice se realizează la temperatura camerei; doar obținerea particulelor impregnate prin polimerizare prin precipitare se face la temperatura maximă de 80 °C;
- filmele hibride polimerice pot fi depozitate în condiții normale și pot fi reutilizate după spălări succesive;
- datorită utilizării simulatului iveritei și anume tiodiglicolului, care prezintă o toxicitate redusă comparativ cu cea a agentului chimic de luptă, pe parcursul procedurii de preparare al filmelor polimerice nu există situații periculoase legate de protecția muncii și protecția mediului.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1: Într-un balon de 250 mL, cu trei găuri, a fost introdusă o cantitate de 74,42 mg AcF și 0,1078 mL 4-VP peste care s-a adăugat un volum de 0,04 mL TDG, corespunzând la un raport molar între TDG și AcF, respectiv 4-VP de 1 : 1 : 2,5. Balonul de polimerizare a fost menținut la rece în frigider pentru 15 min iar după aceea, acesta a fost echipat, la gâtul central, cu un condensator de reflux, cu spirală și cu 2 dopuri de cauciuc pentru a închide găturile laterale rămase. Printr-un gât lateral se introduce în amestecul de reacție 1,89 mL EDMA, în raport molar TDG: EDMA de 1: 25. După adăugarea a 99 mL acetonitril în balon (în raport masă: volum, între amestec reactanți și acetonitril, de cca 1: 40), amestecul de reacție a fost purjat cu azot, introdus cu un ac special direct prin dopul de cauciuc și lăsând deschis alt ac de seringă din celălalt dop lateral, timp de 10 minute, balonul fiind imersat într-o baie de gheață cu apă și sub agitare magnetică la 150 rot/min. După terminarea timpului de purjare, se adaugă AIBN raportul masic între AIBN și monomeri fiind de 2: 100. Amestecul de reacție a fost purjat din nou cu azot pentru încă 5 minute, cu un ac special direct prin dopul de cauciuc și lăsând deschis acul de seringă din celălalt dop lateral, iar după terminarea purjării, balonul de polimerizare a fost încălzit treptat începând de la 30 °C până la 80 °C și menținut sub agitare magnetică cu o viteză de 170 rot/min, într-o baie de ulei, timp de 18 ore. Produsul de reacție a fost recuperat prin centrifugare la 7000 rot/min, timp de 10 minute, și a fost purificat prin spălare în fiolele centrifugii, în 3 etape. Pentru fiecare ciclu de spălare, particulele au fost supuse agitării timp de 30 minute la o viteză de 100 rot/min. Prima spălare a fost cu 20 mL acetonitril la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 20, a doua spălare cu 45 mL dintr-un amestec 85: 15, volumetric, de etanol:

acid acetic pentru extracția templatului, la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 45, iar a treia spălare cu 15 mL etanol pa la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 15. Produsul rezultat a fost uscat într-o etuvă la temperatura de 40°C, timp de 18 ore. Se obțin microparticule cu dimensiunea medie de 2 μm. Într-o fiolă de sticlă de 5 mL, cu capac, se introduc 0,5 mL alcool etilic absolut și apoi 0,166 mL DAMO-T, raport DAMO-T: etanol 1: 3, și 0,25 mL TEOS , raport TEOS: etanol 1: 2. Se amestecă totul energetic la temperatura camerei, circa 20 °C pentru o bună dizolvare, obținându-se soluția precursoră. În paralel, într-o fiolă de sticlă de 10 mL, cu capac, se introduc 0,6 mL soluție 25% de NH₄OH și 0,15 mL apă distilată, raport apă distilată: soluție 25% de NH₄OH 1: 4, și se agită pentru omogenizare, obținându-se soluția catalitică. În fiola de 10 mL, aflată la temperatura camerei de 20 °C, se introduce un agitator magnetic și fiola se plasează pe plita unui agitator magnetic neîncălzit și se pornește agitarea magnetică la 150 rot/min. Se începe introducerea treptată a soluției precursoră peste soluția catalitică, raportul volumetric dintre silani și soluția catalitică fiind de 1: 1,44 , proces care durează 2,5 ore, atunci când se obține soluția sol-gel (sol). Soluția sol-gel obținută se transferă într-un pahar Erlenmeyer de 25 mL, cu capac, iar peste solul astfel preparat se adaugă treptat, timp de 10 min, 0,2 g de particule de polimer, raportul între sol și particule fiind de 1: 0,12, sub o agitare magnetică de 300 rot/min pentru omogenizare, obținându-se o matrice sol-gel cu inserții de particule de polimer. Din această matrice se ia cu o microsiringă o cantitate de 3,5 μL ceea ce corespunde la un raport masă carbon electrod: volum sol-gel de 1: 2,33, și se depune direct pe electrodul serigrafiat de carbon, sub formă de picătură, și filmul hibrid se lasă la maturat la temperatura camerei de 20°C, timp de 4 ore. Se obțin filme hibride imprimabile cu TDG cu o foarte bună aderență la electrod și cu factor de imprimare de 3,2.

Exemplul 2: Într-un balon de 250 mL, cu trei gâturi, a fost introdusă o cantitate de 150 mg AcF și 0,0432 mL 4-VP peste care s-a adăugat un volum de 0,04 mL TDG, corespunzând la un raport molar între TDG și AcF, respectiv 4-VP de 1: 2: 1. Balonul de polimerizare a fost menținut la rece în frigider pentru 30 min iar după aceea, acesta a fost echipat, la gâtul central, cu un condensator de reflux, cu spirală și cu 2 dopuri de cauciuc pentru a închide gâturile laterale rămase. Printr-un gât lateral se introduce în amestecul de reacție 1,13 mL EDMA, în raport molar TDG: EDMA de 1: 15. După adăugarea a 52 mL acetonitril în balon, în raport masă: volum, între amestec reactanți și acetonitril, de cca 1: 30, amestecul de reacție a fost purjat cu azot, introdus cu un ac special direct prin dopul de cauciuc și lăsând deschis alt ac de seringă din celălalt dop lateral, timp de 30 minute, balonul fiind imersat într-o baie de gheață cu apă și sub agitare magnetică la 250 rot/min. După terminarea timpului de purjare, se adaugă AIBN, raportul masic între AIBN și monomeri fiind de 1,5: 100. Amestecul de reacție a fost purjat din nou cu azot pentru încă 15 minute, cu un ac special direct prin dopul de cauciuc și lăsând deschis acul de seringă din celălalt dop lateral, iar după terminarea purjării, balonul de polimerizare a fost încălzit treptat începând de la 30 °C până la 80 °C și menținut sub agitare magnetică cu o viteză de 150 rot/min, într-o baie de ulei, timp de 26 ore. Produsul de reacție a fost recuperat prin centrifugare la 6500 rot/min, timp de 15 minute, și a fost purificat prin spălare în fiolele centrifugii, în 3 etape. Pentru fiecare ciclu de spălare, particulele au fost supuse agitării timp de 25 minute la o viteză de 150 rot/min. Prima spălare a fost cu 15 mL acetonitril la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 15, a doua spălare cu 15 mL dintr-un amestec 95: 5, volumetric, de etanol: acid acetic pentru extracția templatului, la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 15, iar a treia spălare cu 25 mL etanol pa la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 25. Produsul rezultat a fost uscat într-o

etuvă la temperatura de 25°C, timp de 24 ore. Se obțin microparticule cu dimensiunea medie de 7 μm. Într-o fiolă de sticlă de 5 mL, cu capac, se introduc 0,8 mL alcool etilic absolut și apoi 0,16 mL DAMO-T, raport DAMO-T: etanol 1: 5, și 0,35 mL TEOS, raport TEOS: etanol 1: 2,29. Se amestecă totul energetic, pe o plită magnetică, la temperatura de 25 °C, pentru o bună dizolvare, obținându-se soluția precursoră. În paralel, într-o fiolă de sticlă de 10 mL, cu capac, se introduc 0,54 mL soluție 25% de NH₄OH și 0,18 mL apă distilată, raport apă distilată: soluție 25% de NH₄OH 1: 3, și se agită pentru omogenizare, obținându-se soluția catalitică. În fiola de 10 mL, se introduce un agitator magnetic și fiola se plasează pe plita unui agitator magnetic, aflată la temperatura de 25 °C, se pornește agitarea magnetică la 250 rot/min. Se începe introducerea treptată a soluției precursoră peste soluția catalitică, raportul volumetric dintre silani și soluția catalitică fiind de 1: 1,41, proces care durează 1,5 ore, atunci când se obține soluția sol-gel denumită sol. Soluția sol-gel obținută se transferă într-un pahar Erlenmeyer de 25 mL, cu capac, iar peste solul astfel preparat se adaugă, treptat timp de 20 min, 0,1 g de particule de polimer, raportul între sol și particule fiind de 1: 0,05, adăugarea având loc sub o agitare magnetică de 150 rot/min pentru omogenizare, obținându-se o matrice sol-gel cu inserții de particule de polimer. Din această matrice se ia cu o microsiringă o cantitate de 5,5 μL ceea ce corespunde la un raport masă carbon electrod: volum sol-gel de 1: 3,66, și se depune direct pe electrodul serigrafat de carbon, sub formă de picătură, și filmul hibrid se lasă la maturat la temperatura camerei timp de 5 ore. Se obțin filme hibride impregnate cu TDG cu o foarte bună aderență la electrod și cu factor de impregnare de 1,5.

Exemplul 3: Într-un balon de 250 mL, cu trei gături, a fost introdusă o cantitate de 223,25 mg AcF și 0,0865 mL 4-VP peste care s-a adăugat un volum de 0,04 mL TDG, corespunzând la un raport molar între TDG și AcF cu 4-VP de 1: 3: 2. Balonul de polimerizare a fost menținut la rece în frigider pentru 25 min iar după aceea, acesta a fost echipat, la gâtul central, cu un condensator de reflux, cu spirală și cu 2 dopuri de cauciuc pentru a închide găturile laterale rămase. Printr-un gât lateral se introduce în amestecul de reacție 1,51 mL EDMA, în raport molar TDG: EDMA de 1: 20. După adăugarea a 110 mL acetonitril în balon, în raport masă: volum, între amestec reactanți și acetonitril, de cca 1: 50, amestecul de reacție a fost purjat cu azot, introdus cu un ac special direct prin dopul de cauciuc și lăsând deschis alt ac de seringă din celălalt dop lateral, timp de 5 minute, balonul fiind imersat într-o baie de gheață cu apă și sub agitare magnetică la 200 rot/min. După terminarea timpului de purjare, se adaugă AIBN cu raportul masic între AIBN și monomeri fiind de 2,5: 100. Amestecul de reacție a fost purjat din nou cu azot pentru încă 25 minute, cu un ac special direct prin dopul de cauciuc și lăsând deschis acul de seringă din celălalt dop lateral, iar după terminarea purjării, balonul de polimerizare a fost încălzit treptat începând de la 30 °C până la 80 °C și menținut sub agitare magnetică cu o viteză de 130 rot/min, într-o baie de ulei, timp de 28 ore. Produsul de reacție a fost recuperat prin centrifugare la 6000 rot/min, timp de 20 minute, și a fost purificat prin spălare în fiolele centrifugii, în 3 etape. Pentru fiecare ciclu de spălare, particulele au fost supuse agitării timp de 20 minute la o viteză de 250 rot/min. Prima spălare a fost cu 30 mL acetonitril la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 30, a doua spălare cu 25 mL dintr-un amestec 90: 10, volumetric, de etanol: acid acetic pentru extracția templatului, la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 25, iar a treia spălare cu 35 mL etanol pa la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 35. Produsul rezultat a fost uscat într-o etuvă la temperatura de 35°C, timp de 22 ore. Se obțin nanoparticule cu dimensiunea medie de 90 nm.

Într-o fiolă de sticlă de 5 mL, cu capac, se introduc 1 mL alcool etilic absolut și apoi 0,16 mL DAMO-T, raport DAMO-T: etanol 1: 6,25, și 0,45 mL TEOS, raport TEOS: etanol 1: 2,22. Se amestecă totul energetic, pe o plită magnetică, la temperatura de 28 °C, pentru o bună dizolvare, obținându-se soluția precursoră. În paralel, într-o fiolă de sticlă de 10 mL, cu capac, se introduc 0,48 mL soluție 25% de NH₄OH și 0,2 mL apă distilată, raport apă distilată: soluție 25% de NH₄OH 1: 2,4, și se agită pentru omogenizare, obținându-se soluția catalitică. În fiola de 10 mL, se introduce un agitator magnetic și fiola se plasează pe plita unui agitator magnetic, aflată la temperatura de 28 °C, se pornește agitarea magnetică la 200 rot/min. Se începe introducerea treptată a soluției precursoră peste soluția catalitică, raportul volumetric dintre silani și soluția catalitică fiind de 1: 1,27, proces care durează 2 ore, atunci când se obține soluția sol-gel denumită sol. Soluția sol-gel obținută se transferă într-un pahar Erlenmeyer de 25 mL, cu capac, iar peste solul astfel preparat se adaugă treptat, timp de 15 min, 0,15 g de particule de polimer, raportul între sol și particule fiind de 1: 0,045, sub o agitare magnetică de 100 rot/min pentru omogenizare, obținându-se o matrice sol-gel cu inserții de particule de polimer. Din această matrice se ia cu o microsiringă o cantitate de 3 μL și se depune direct pe electrodul serigrafat de carbon ceea ce corespunde la un raport masă carbon electrod: volum sol-gel de 1: 2, sub formă de picătură, și filmul hibrid se lasă la maturat la temperatura camerei timp de 6 ore. Se obțin filme hibride imprimante cu TDG cu o foarte bună aderență la electrod și cu factor de imprimare de 2,0.

Exemplul 4: Într-un balon de 250 mL, cu trei găuri, a fost introdusă o cantitate de 111,63 mg AcF și 0,0647 mL 4-VP peste care s-a adăugat un volum de 0,04 mL TDG, corespunzând la un raport molar între TDG și AcF cu 4-VP de 1: 1,5 : 1,5. Balonul de polimerizare a fost menținut la rece în frigider pentru 20 min iar după aceea, acesta a fost echipat, la gâtul central, cu un condensator de reflux, cu spirală și cu 2 dopuri de cauciuc pentru a închide gâturile laterale rămase. Printr-un gât lateral se introduce în amestecul de reacție 1,66 mL EDMA, în raport molar TDG: EDMA de 1: 22. După adăugarea a 80 mL acetonitril în balon, în raport masă: volum, între amestec reactanți și acetonitril, de cca 1: 36, amestecul de reacție a fost purjat cu azot, introdus cu un ac special direct prin dopul de cauciuc și lăsând deschis alt ac de seringă din celălalt dop lateral, timp de 20 minute, balonul fiind imersat într-o baie de gheață cu apă și sub agitare magnetică la 100 rot/min. După terminarea timpului de purjare, se adaugă AIBN, raportul masic între AIBN și monomeri fiind de 1: 100. Amestecul de reacție a fost purjat din nou cu azot pentru încă 20 minute, cu un ac special direct prin dopul de cauciuc și lăsând deschis acul de seringă din celălalt dop lateral, iar după terminarea purjării, balonul de polimerizare a fost încălzit treptat începând de la 30 °C până la 80 °C și menținut sub agitare magnetică cu o viteză de 80 rot/min, într-o baie de ulei, timp de 24 ore. Produsul de reacție a fost recuperat prin centrifugare la 5500 rot/min, timp de 25 minute, și a fost purificat prin spălare în fiolele centrifugii, în 3 etape. Pentru fiecare ciclu de spălare, particulele au fost supuse agitării timp de 15 minute la o viteză de 200 rot/min. Prima spălare a fost cu 45 mL acetonitril la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 45, a doua spălare cu 35 mL dintr-un amestec 85: 15, volumetric, de etanol: acid acetic pentru extracția templatului, la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 35, iar a treia spălare cu 20 mL etanol pa la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 20. Produsul rezultat a fost uscat într-o etuvă la temperatura de 30°C, timp de 28 ore. Se obțin nanoparticule cu dimensiunea medie de 170 nm. Într-o fiolă de sticlă de 5 mL, cu capac, se introduc 1,25 mL alcool etilic absolut și apoi 0,16 mL DAMO-T, raport DAMO-T: etanol 1: 7,81, și 0,6 mL TEOS, raport TEOS: etanol 1: 2,08. Se amestecă totul energetic pe o plită magnetică, la temperatura de 22 °C, pentru o bună dizolvare, obținându-se

soluția precursoră. În paralel, într-o fiolă de sticlă de 10 mL, cu capac, se introduc 0,45 mL soluție 25% de NH_4OH și 0,25 mL apă distilată, raport apă distilată: soluție 25% de NH_4OH 1: 1,8, și se agită pentru omogenizare, obținându-se soluția catalitică. În fiola de 10 mL, aflată la temperatura de 22 °C, se introduce un agitator magnetic și fiola se plasează pe plita unui agitator magnetic neîncălzit și se pornește agitarea magnetică la 250 rot/min. Se începe introducerea treptată a soluției precursoră peste soluția catalitică, raportul volumetric dintre silani și soluția catalitică fiind de 1: 1,69, proces care durează 2,3 ore, atunci când se obține soluția sol-gel denumită sol. Soluția sol-gel obținută se transferă într-un pahar Erlenmeyer de 25 mL, cu capac, iar peste solul astfel preparat se adaugă treptat 0,3 g de particule de polimer, raportul între sol și particule fiind de 1: 0,11, timp de 30 min, sub o agitare magnetică de 200 rot/min pentru omogenizare, obținându-se o matrice sol-gel cu inserții de particule de polimer. Din această matrice se ia cu o microsiringă o cantitate de 6 μL ceea ce corespunde la un raport masă carbon electrod: volum sol-gel de 1: 4 și se depune direct pe electrodul serigrafat de carbon, sub formă de picătură, și filmul hibrid se lasă la maturat la temperatura camerei timp de 4,5 ore. Se obțin filme hibride impregnate cu TDG cu o foarte bună aderență la electrod și cu factor de impregnare de 3,5.

Exemplul 5: Într-un balon de 250 mL, cu trei găuri, a fost introdusă o cantitate de 186 mg AcF și 0,129 mL 4-VP peste care s-a adăugat un volum de 0,04 mL TDG, corespunzând la un raport molar între TDG și AcF cu 4-VP de 1: 2,5: 3. Balonul de polimerizare a fost menținut la rece în frigider pentru 35 min iar după aceea, acesta a fost echipat la gâtul central cu un condensator de reflux, cu spirală și cu 2 dopuri de cauciuc pentru a închide găturile laterale rămase. Printr-un gât lateral se introduce în amestecul de reacție 1,35 mL EDMA, în raport molar TDG: EDMA de 1: 18. După adăugarea a 70 mL acetonitril în balon, în raport masă: volum, între amestec reactanți și acetonitril, de cca 1: 35, amestecul de reacție a fost purjat cu azot, introdus cu un ac special direct prin dopul de cauciuc și lăsând deschis alt ac de seringă din celalalt dop lateral, timp de 25 minute, balonul fiind imersat într-o baie de gheață cu apă și sub agitare magnetică la 300 rot/min. După terminarea timpului de purjare, se adaugă AIBN, raportul masic între AIBN și monomeri fiind de 3: 100. Amestecul de reacție a fost purjat din nou cu azot pentru încă 10 minute, cu un ac special direct prin dopul de cauciuc și lăsând deschis acul de seringă din celalalt dop lateral, iar după terminarea purjării, balonul de polimerizare a fost încălzit treptat începând de la 30 °C până la 80 °C și menținut sub agitare magnetică cu o viteză de 100 rot/min, într-o baie de ulei, timp de 30 ore. Produsul de reacție a fost recuperat prin centrifugare la 5000 rot/min, timp de 30 minute, și a fost purificat prin spălare în fiolele centrifugii, în 3 etape. Pentru fiecare ciclu de spălare, particulele au fost supuse agitării timp de 10 minute la o viteză de 300 rot/min. Prima spălare a fost cu 35 mL acetonitril la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 35, a doua spălare cu 30 mL dintr-un amestec 85: 15, volumetric, de etanol: acid acetic pentru extracția templatului, la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 30, iar a treia spălare cu 45 mL etanol la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 45. Produsul rezultat a fost uscat într-o etuvă la temperatura de 20 °C, timp de 26 ore. Se obțin microparticule cu dimensiunea medie de 5 μm .

Într-o fiolă de sticlă de 5 mL, cu capac, se introduc 1,1 mL alcool etilic absolut și apoi 0,16 mL DAMO-T, raport DAMO-T: etanol 1: 6,87, și 0,75 mL TEOS, raportul TEOS: etanol 1: 1,47. Se amestecă totul energetic pe o plită magnetică, la temperatura de 30 °C, pentru o bună dizolvare, obținându-se soluția precursoră. În paralel, într-o fiolă de sticlă de 10 mL, cu capac, se introduc 0,65 mL soluție 25% de NH_4OH și 0,3 mL apă distilată, raport apă distilată: soluție 25% de NH_4OH 1: 2,17, și se agită pentru omogenizare, obținându-se soluția catalitică. În fiola de 10 mL, aflată la

temperatura de 30 °C, se introduce un agitator magnetic și fiola se plasează pe plita unui agitator magnetic și se pornește agitarea magnetică la 300 rot/min. Se începe introducerea treptată a soluției precursoră peste soluția catalitică, raportul volumetric dintre silani și soluția catalitică fiind de 1: 1,4, proces care durează 1 oră, atunci când se obține soluția sol-gel sau sol. Soluția sol-gel obținută se transferă într-un pahar Erlenmeyer de 25 mL, cu capac, iar peste solul astfel preparat se adaugă treptat, timp de 25 min, 0,25 g de particule de polimer, raportul între sol și particule fiind de 1: 0,085, sub o agitare magnetică de 300 rot/min pentru omogenizare, obținându-se o matrice sol-gel cu inserții de particule de polimer. Din această matrice se ia cu o microseringă o cantitate de 4,5 μL ceea ce corespunde la un raport masă carbon electrod: volum sol-gel de 1: 3, și se depune direct pe electrodul serigrafat de carbon, sub formă de picătură, și filmul hibrid se lasă la maturat la temperatura camerei timp de 5,5 ore. Se obțin filme hibride imprimabile cu TDG cu o foarte bună aderență la electrod și cu factor de imprimare de 2,7.

**FILME HIBRIDE SENZITIVE IMPRENTATE MOLECULAR
CU TIODIGLICOL DEPUSE PE ELECTROZI SERIGRAFIATI DE CARBON ȘI
PROCEDEU PENTRU OBTINEREA ACESTORA**

Revendicări

1. Filme hibride senzitive imprentate molecular cu tiodiglicol TDG, caracterizate prin aceea că sunt preparate prin inserarea, într-o matrice sol-gel, de microparticule sau nanoparticule imprentate molecular, cu dimensiunea de 7 μm ...90 nm, particulele fiind sintetizate prin metoda polimerizării prin precipitare, în prezența TDG, în mediu de acetonitril, și fiind pe bază de acetilferocen (AcF), 4-vinilpiridina (4-VP) și de reticulant etilenglicoldimetacrilat (EDMA), astfel încât să se realizeze un raport molar TDG: monomeri: reticulant de 1: 1...3: 1...3: 15...25, iar matricea sol-gel este pe bază de amestec de N(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilan (DAMO- T) și tetraetoxisilan (TEOS), filmele hibride având un factor de imprentare de 1,5...3,5, fiind depuse peste suprafața de lucru a unui electrod serigrafiat de carbon și fiind utilizate la detecția electrochimică a TDG din soluții apoase.

2. Procedeu de obținere a filmelor hibride senzitive imprentate molecular cu tiodiglicol, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că mai întâi se face sinteza microparticulelor sau nanoparticulelor imprentate molecular prin polimerizare prin precipitare care constă din formarea complexului polimerizabil stabil între templatul tiodiglicol (TDG) și monomerii funcționali acetilferocen (AcF) și 4-vinilpiridină (4-VP), la care se adaugă reticulantul etilen glicoldimetacrilat (EDMA), în raport molar de 1: 1...3: 1...3: 15...25, microparticulele sau nanoparticulele fiind preparate prin dizolvarea AcF și 4-VP, a TDG și EDMA în acetonitril, în raport masa: volum, între amestec reactanți și acetonitril, de 1: 30...50, soluția fiind purjată cu azot timp de 10...30 minute într-o baie de apă cu gheață, după care se adaugă inițiatorul azoizobutironitril (AIBN), raportul masic între AIBN și monomeri fiind de 1...3: 100 amestecul de reacție fiind purjat din nou cu azot pentru încă 5...25 minute, balonul de polimerizare fiind încălzit apoi treptat începând de la 30 °C până la 80 °C și fiind menținut sub agitare magnetică la o viteză de 80...170 rot/min timp de 18...30 ore, iar produsul de reacție, microparticulele sau nanoparticulele, fiind recuperat prin centrifugare la 5000...7000 rot/min, timp de 10...30 minute, și purificat prin spalare în 3 etape, timp de câte 10...30 minute, la o viteză de 100...300 rot/min, inițial cu acetonitril la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 15-45, apoi cu amestec 85-95: 5-15, volumetric, de etanol: acid acetic, pentru extracția templatului, la un raport între solid și lichid de 1: 15-45, ultima spălare fiind cu etanol la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 15-45, produsul fiind uscat într-o etuvă la temperatura de 20...40°C, timp de 18...28 ore, după care se prepară o soluție sol-gel prin dizolvarea N(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilan (DAMO-T) în alcool etilic absolut, în raport volumetric DAMO-T: alcool etilic absolut de 1: 3...7,81, și apoi prin dizolvarea tetraetoxisilanului (TEOS), în raport volumetric TEOS: alcool etilic absolut de 1: 1,47...2,29, la temperatura de 20...30 °C, soluția precursoră alcoolică de DAMO-T și TEOS fiind adăugată treptat, la 20...30 °C, timp de 1...2,5 ore, sub o agitare de 150...350 rot/min peste o soluție catalitică formată din soluție apoasă de hidroxid de amoniu 25% și apă distilată, în raport apă: soluție 25% de NH_4OH de 1: 1,8...4, raportul între silani și soluția de hidroxid de amoniu 25% fiind de 1: 1,27...1,69, peste solul astfel obținut adăugându-se treptat, timp de 10...30 minute sub o agitare de 100...300 rot/min, micro și nanoparticulele de polimer preparate ca mai sus, într-un raport volum: masă între soluție sol-gel:

particule de 1: 0,045...0,12, rezultând o matrice sol-gel cu inserții de particule de polimer, care este depusă direct pe electrodul serigrafiat, sub formă de picătură, cu un raport masă: volum a suprafeței electrodului cu matricea sol-gel de 1: 2...4 și se lasă la maturat la temperatura camerei, circa 20 °C, timp de 4...6 ore, formându-se filme hibride senzitive impregnate molecular cu tioglicol, depuse pe electrozi serigrafiați de carbon, pentru detecția electrochimică a TDG.