



Bakalářská práce

Cyklodextrinová organosilanová nanovláknna

Studijní program:

B0719A130001 – Nanotechnologie

Autor práce:

Marek Soukeník

Vedoucí práce:

doc. RNDr. Michal Řezanka, Ph.D.

Liberec 2023



Zadání bakalářské práce

Cyklodextrinová organosilanová nanovláknna

Jméno a příjmení:

Marek Soukeník

Osobní číslo:

M20000146

Studijní program:

B0719A130001 Nanotechnologie

Zadávací katedra:

Katedra chemie

Akademický rok:

2022/2023

Zásady pro vypracování:

1. Syntéza cyklodextrinového prekurzoru.
2. Příprava cyklodextrinových organosilanových nanovláken.
3. Analýza cyklodextrinových organosilanových nanovláken.

Rozsah grafických prací: dle potřeby dokumentace
Rozsah pracovní zprávy: 50 stran
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická
Jazyk práce: Čeština

Seznam odborné literatury:

1. Řezanka, M. Synthesis of Substituted Cyclodextrins. *Environ Chem Lett* **2019**, 17 (1), 49–63.
<https://doi.org/10.1007/s10311-018-0779-7>.
2. Máková, V.; Holubová, B.; Krabicová, I.; Kulhánková, J.; Řezanka, M. Hybrid Organosilane Fibrous Materials and Their Contribution to Modern Science. *Polymer* **2021**, 228, 123862.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123862>.

Vedoucí práce: doc. RNDr. Michal Řezanka, Ph.D.
Katedra chemie

Datum zadání práce: 10. října 2022
Předpokládaný termín odevzdání: 22. května 2023

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

L.S.

prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 20. října 2022

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce.

Jsem si vědom toho, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má bakalářská práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

21. 5. 2023

Marek Soukeník

Cyklodextrinová organosilanová nanovláknna

Abstrakt

Cyklodextriny byly již od svého objevu používány v nejrůznějších odvětvích chemie. To především díky své netoxicitě a specifickým vlastnostem, které slibují možnosti širokého využití od potravinářství, katalýzy a chemických syntéz až po farmacii a medicínu. Také stále se rozrůstající skupina organokřemičitých materiálů slibuje zajímavou budoucnost. Tyto materiály se již dnes používají na poli biomedicíny, vodivostních systémů nebo katalýzy a prokazují slibné vlastnosti pro růst neuronů. Obě zmíněné struktury se daří propojovat v různých typech materiálů. A ačkoli jsou cyklodextriny i organokřemičité materiály vhodné také pro zvláknění, zatím neexistují práce popisující syntézu vláken propojujících oba materiály.

Tato bakalářská práce si klade za úkol pomocí sol-gel metody vytvořit právě takové hybridní vlákenné struktury. Syntéza materiálu byla prováděna dvěma různými způsoby – polymerizací TEOS a organokřemičitého cyklodextrinového prekurzoru, jejichž roztok byl následně zvlákněn z jehly a funkcionalizací TEOS vláken pomocí stejného prekurzoru. Cílem práce je připravená nanovláknna také analyzovat. Pro charakterizaci byly použity skenovací elektronová mikroskopie, energiově disperzní rentgenová spektroskopie, infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací, termogravimetrická analýza a UV-Vis spektroskopie.

Klíčová slova: cyklodextriny, sol-gel, organosilany, nanovláknna

Cyclodextrin organosilane nanofibres

Abstract

Since their discovery, cyclodextrins were used in different branches of chemistry. This is happening mostly thanks to their nontoxicity and specific properties, which promise wide opportunities of usage from food industry, catalysis, and chemical synthesis to pharmacy, and medical use. Also, the still-growing group of organosilane materials promise an interesting future. Those materials are already in use in the fields of biomedicine, conductivity systems, or catalysis, and show promising properties for the growth of neurons. Both of the proclaimed structures are being connected in different types of materials, and even though the cyclodextrins and the organosilanes are also able to form fibres, there is no literature describing the synthesis of fibres connecting both of the materials.

This bachelor thesis sets itself the task of creation of such a hybrid fibrous structures. The synthesis of the materials was carried out in two different ways – by polymerisation of TEOS and organosilane cyclodextrin precursor, which were spinned later by a needle and by the functionalisation of TEOS fibres by the same precursor. The aim of this work is also to analyze the obtained nanofibres. Scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and UV-Vis spectroscopy were used for such characterisation.

Keywords: cyclodextrins, sol-gel, organosilanes, nanofibres

Poděkování

Rád bych vyjádřil svou nejhlubší vděčnost svému vedoucímu práce, doc. RNDr. Michalu Řezankovi, PhD, za jeho nedocenitelné vedení, moudré komentáře a neochvějnou podporu během mé bakalářské práce. Jeho odbornost a rozsáhlé znalosti v oblasti chemie a nanotechnologií byly klíčové při formování mé práce a skvěle posloužily ke zvýšení její kvality.

Jsem také vděčný Ing. Petře Karmazínové a Ing. Johaně Kulhánkové za jejich pomoc v laboratoři. Poskytly mi svůj čas, svou odbornost i zkušenosti, a to i navzdory tomu, že samy měly plné ruce práce.

Rád bych také poděkoval všem svým přátelům, kteří mi pomohli a podpořili mě během této dlouhé cesty, zejména mi pak poradili s programy, které jsem při psaní práce potřeboval. Jsem vděčný za jejich povzbuzování, motivaci a podporu.

Nakonec bych chtěl poděkovat mé milující rodině za jejich neutu-
chající podporu, povzbuzování a víru ve mě. Jejich neochvějná láska byla mou silou a inspirací. Bez nich by tato práce jistě také nemohla vzniknout.

Obsah

Seznam zkratk	9
1 Úvod do problematiky bakalářské práce	10
2 Teoretická část	11
2.1 Nanotechnologie	11
2.2 Procesy sol-gel	13
2.3 Organosilany	14
2.4 Cyklodextriny	16
2.5 Nanomateriály obsahující cyklodextrinové struktury	18
2.5.1 Nanočástice	18
2.5.2 Jiné organokřemičité cyklodextrinové struktury	21
2.6 Teorie k syntéze cyklodextrinových organosilanových nanovláken	22
2.6.1 Příprava substituovaných cyklodextrinů a prekurzoru	22
2.6.2 Postup přípravy vláken z jehly	26
2.6.3 Funkcionalizace již připravených vláken	27
3 Experimentální část	28
3.1 Příprava prekurzoru	28
3.1.1 Příprava anhydridu kyseliny <i>p</i> -toluensulfonové	28
3.1.2 Příprava 6 ^A - <i>O</i> -tosyl- β -CD	29
3.1.3 Příprava 6 ^A -azido-6 ^A -deoxy- β -CD	29
3.1.4 Příprava 6 ^A -amino-6 ^A -deoxy- β -CD	30
3.1.5 Příprava monosilylovaného β -CD	30
3.2 Příprava polykondenzačních roztoků	31
3.2.1 Příprava vláken pomocí sol-gel metody	31
3.2.2 Postup při zvlákňování z jehly	31
3.3 Modifikace a analýza povrchu TEOS vláken pomocí CD prekurzoru	31
4 Diskuze a výsledky	33
4.1 Příprava monosilylovaného CD	33
4.2 Příprava vláken	36
4.3 Funkcionalizace již připravených vláken z TEOS	39
5 Závěr	43
Použitá literatura	52

Seznam zkratek

APTES	(3-aminopropyl)triethoxysilan
BP	Bakalářská práce
CD	Cyklodextrin
CGT	Cyklodextrinová glukotransferáza
D	Dimenze
dH₂O	Destilovaná voda
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDS	Energiově disperzní rentgenová spektroskopie
FT-IR spektroskopie	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
IPA	Isopropylalkohol
MM	Methylenová modř
NBB	Nanobuilding blocks
NMR	Nukleární magnetická resonance
RB	Rhodamin B
RPM	Otáčky za minutu
RVO	Rotační vakuová odparka
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TEOS	Tetraethyl orthosilikát
TGA	Termogravimetrická analýza
Ts	Tosyl

1 Úvod do problematiky bakalářské práce

V dnešní době se do popředí stále častěji dostávají nové technologie a materiály, které mají za úkol zlepšit naše každodenní životy. Jednou skupinou takových technologií jsou nanotechnologie, které se na svět dívají trochu jiným pohledem a poskytují tak zajímavé, dosud nevídané možnosti. Skupinou zmíněných inovativních materiálů jsou definitivně i organosilany propojující ve své chemické struktuře funkci a pružnost organických látek stejně jako anorganickou odolnost.

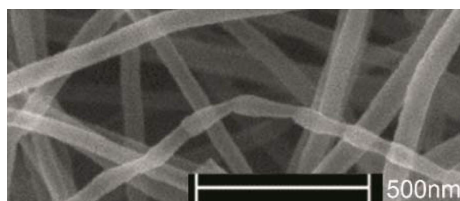
Když bude nová technologie spojena s inovativními organosilany, lze obdržet například vlákenné struktury, jež mohou díky svým vlastnostem pomáhat v medicíně, chemickém průmyslu i elektronice.

Právě o získání jednoho takového materiálu usiluje tato bakalářská práce. Její vytyčené cíle jsou: syntetizovat prekurzor, připravit z něj vlákna a ta následně zanalyzovat pomocí FT-IR spektroskopie, SEM, EDS a jiných analýz.

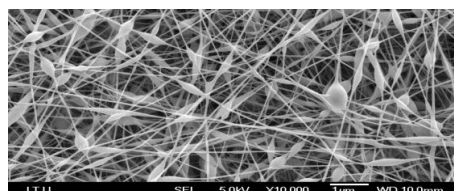
2 Teoretická část

2.1 Nanotechnologie

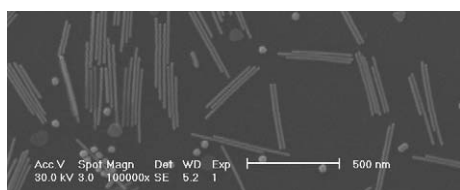
Termín nanotechnologie není zrovna lehké definovat. Předpona nano pochází původem z řeckého nanos, což znamená trpaslík. Jedná se tedy o technologie pracující s malými množstvími nebo rozměry látek. Tyto technologie se zabývají charakterizací, produkcí a aplikací nejrůznějších struktur (Whatmore, 2006). Dle dohody jsou jako „nano“ označovány látky, které mají méně než 100 nm a více než 1 nm alespoň v jednom rozměru (Tolles, 1996). Tento interval je dán faktem, že na velmi malém měřítku mají struktury značně jiné vlastnosti (schopnost katalýzy, teplota tání, vyzařování na různých úrovních spektra (Whatmore, 2006), a to díky velikému specifickému povrchu, tedy poměru mezi povrchem a celkovým objemem (Whatmore, 2006; Bonnell, 2003). Mají-li být zmíněny konkrétní materiály připravované v nanoměřítku, jedná se o vlákna (Kostoff et al., 2006), trubičky (D. Chen et al., 2019), fullereny (Machado et al., 2015), částice (Whatmore, 2006), kvantové tečky (Tolles, 1996), nanotyčinky (Huston et al., 2021), speciální povlaky (Franks, 1987) a nespočet dalších struktur (viz obrázky 2.1, 2.2, 2.3, 2.4).



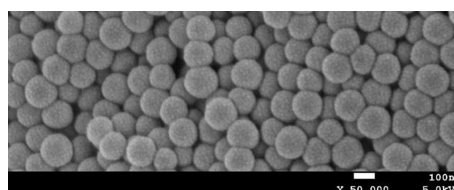
Obrázek 2.1: Nanotrubičky;
zdroj: (Y. Yuan a J. Chen, 2016)



Obrázek 2.2: Nanovlákna;
zdroj: (Sener et al., 2011)

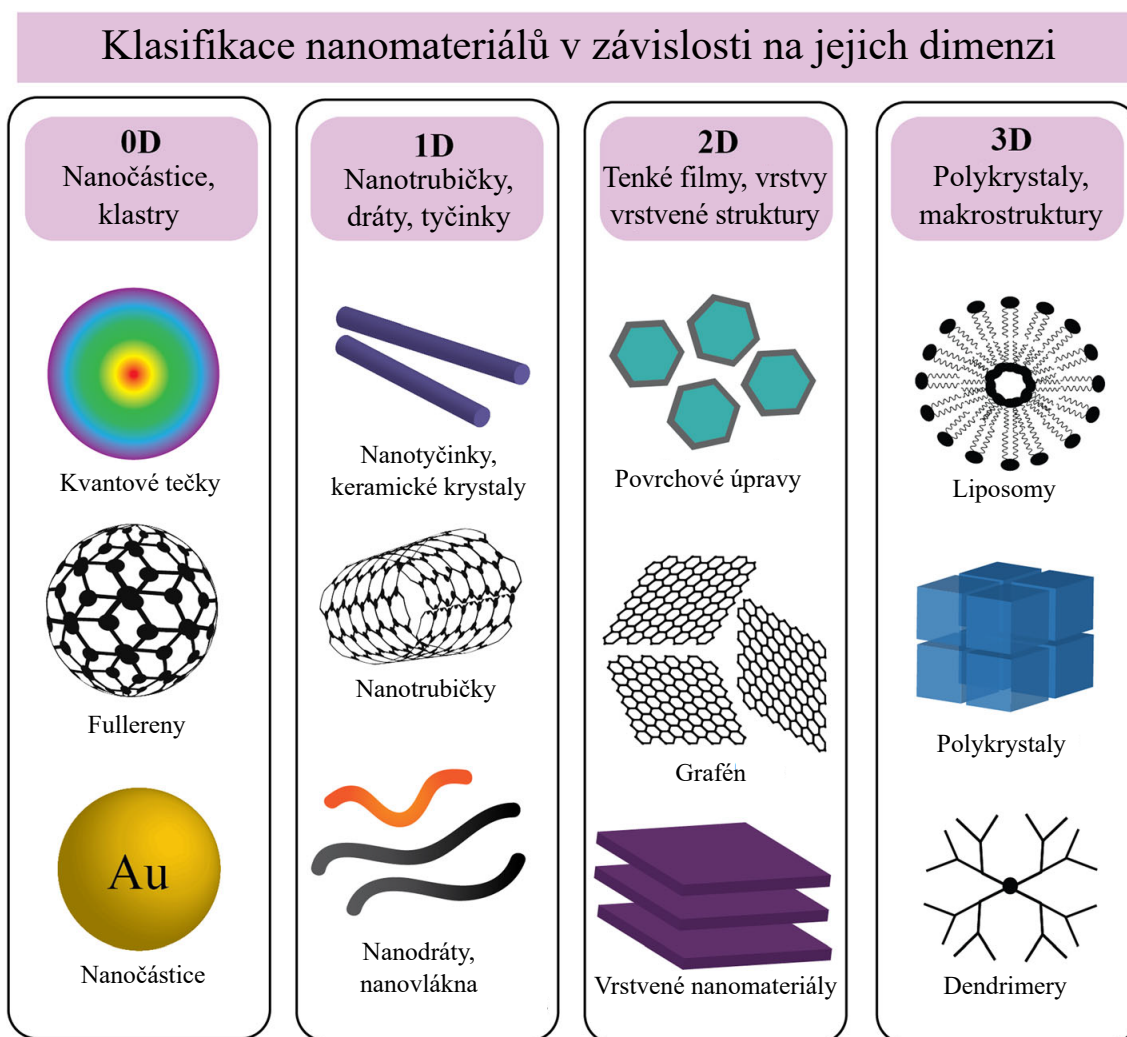


Obrázek 2.3: Nanotyčinky;
zdroj: (Mortier et al., 2006)



Obrázek 2.4: Nanočástice;
zdroj: (Fu et al., 2018)

Nanostruktury jsou obvykle dále rozdělovány do 4 skupin podle toho, kolik rozměrů mají ve zmiňovaném intervalu 1–100 nm. 0D materiály mají všechny rozměry v uvedeném intervalu (kvantové tečky, nanočástice a fullereny). 1D materiály jako nanotrubičky a nanovlákna mají 1 rozměr nesplňující definici nanomateriálů. 2D materiály jsou nejčastěji plochy jako grafén či povlaky – mají 2 dimenze mimo interval a poslední skupinou jsou 3D nanomateriály, které celkovou strukturou přesahují interval ve všech rozměrech (Bonnell, 2003; Machado et al., 2015) – jako takové látky jsou označovány grafit (Machado et al., 2015) a polykrystaly (Grabowski, 2019). Shrnutí rozdělení poskytuje obrázek 2.5.



Obrázek 2.5: Třídy nanomateriálů; zdroj: (Poh et al., 2018)

Různé nanomateriály mohou být připravovány dvěma základními způsoby – „bottom up“ (česky ze spodu), nebo „top-down“ (česky odshora dolů) (Huston et al., 2021). Pokud budeme z makroskopického materiálu (materiálu nemajícího nanorozměry) chtít získat nanočástice, budeme pravděpodobně využívat některou z fyzikálních metod. Tou je na příklad kryomletí, to znamená mletí za velice nízkých

teplot na tak zvaných kryomlýncích. Takové metody jsou často dražší, ale mohou být také šetrnější k přírodě, protože nevyužívají žádné toxické chemikálie (Katiyar et al., 2021). Pro přípravu materiálů cestou „bottom up“ se používají chemické cesty. Těch je mnoho – chemické napařování (tvorba 2D materiálů), hydrotermální a ultrazvukové syntézy (příprava nanočástic), laserová ablace (příprava nanočástic a koloidních roztoků), nebo sol-gel metody (Huston et al., 2021), kterými lze připravit vlákenné, nanočásticové, nebo i makromolekulární gelovité struktury, a které byly použity v experimentální části této BP (Máková et al., 2021; Brusatin a Innocenzi, 2001; Amiri a Rahimi, 2016).

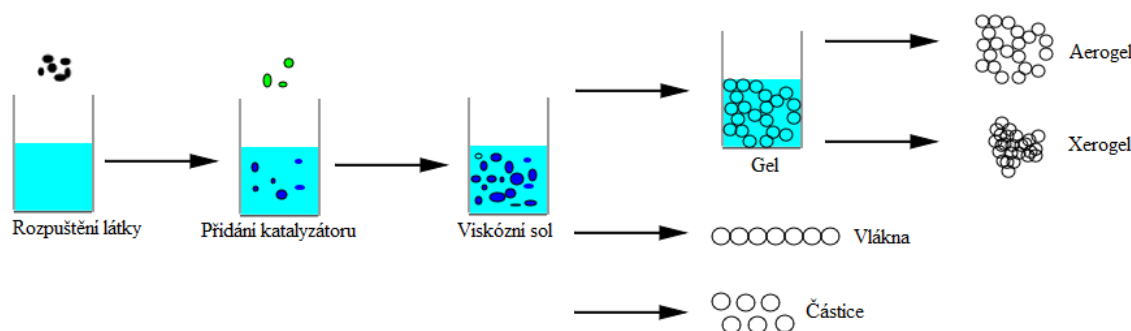
2.2 Procesy sol-gel

Sol-gel procesy byly prvně popsány již v 18. století, kdy byly pozorovány při reakcích probíhajících v roztocích TEOS za kyselých podmínek. Těmito reakcemi byly produkovány sklovité materiály o chemickém složení SiO_2 (Hench a West, 1990). V devatenáctém století byly tyto procesy pozorovány i při různých přírodních procesech (na příklad při formování finálních struktur opálů). Sol-gel procesy začaly být lidmi hojně využívány po druhé světové válce pro výrobu keramiky a skla. Díky nim bylo totiž možné snížit teplotu výroby až o 3/4 (Mehrotra, 1992). Později se sol-gel procesy začaly využívat i při syntéze hybridních anorganicko-organických materiálů jako jsou organokřemičitany a další (Máková et al., 2021).

Sol-gel procesy se skládají z několika kroků. Jak již anglický název solution (sol) napovídá, prvním krokem je rozpuštění potřebné látky v homogenní roztok (za pomoci vody nebo jiných s vodou mísitelných rozpouštědel – nejčastěji kombinací alkohol/voda) (Brinker et al., 1988) (Mehrotra, 1992). Do tohoto roztoku musí být následně přidán katalyzátor (kyselina nebo hydroxid) (Brinker et al., 1988) a voda (pokud již nebyla přidána v minulém kroku), čímž vznikne tak zvaný sol. Sol pozvolna polykondenzačními reakcemi umožněnými přítomností vody a urychlenými katalyzátorem přechází do viskózního solu a později do gelu (ten se vyznačuje síťovitou kompaktní strukturou) (Brinker et al., 1988; Hench a West, 1990; Mehrotra, 1992). Jako nejlepší definice slova gel se nabízí tato: Kovalentně propojená síť brání tekutině před unikáním, a ta brání spontánnímu kolapsu struktury (Tanaka, 1981). Právě při gelaci (přechodu mezi viskózním solem a gelem) dochází k formování požadovaných struktur, kterými mohou být částice, keramické materiály, skla, vlákna nebo jiné útvary (Mehrotra, 1992). Konečným produktem je tedy gel, ten ale může být dále upravován sušením za vzniku aerogelů nebo xerogelů (Brinker et al., 1988). Fáze procesu sol-gel jsou vyobrazeny na obrázku 2.6.

Právě proto, že sol-gel procesy umožňují syntézy hybridních anorganicko-organických struktur vyhovujících definici nanomateriálů, začaly být v posledních letech využívány pro tvorbu nejrůznějších nanostruktur (Máková et al., 2021)

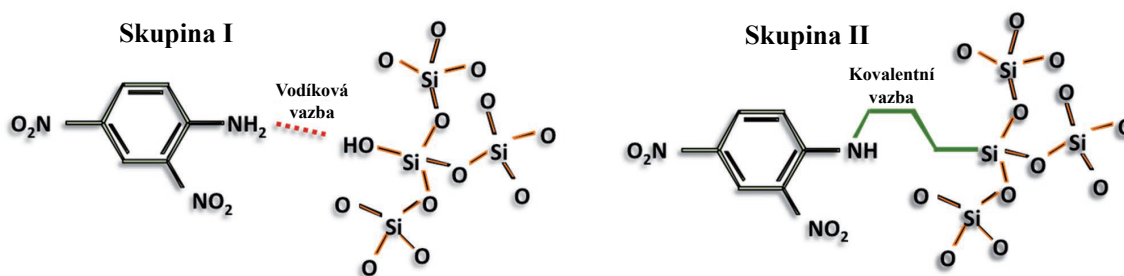
od modifikovaných fullerenů (Brusatin a Innocenzi, 2001), přes nanokompozity (Komarneni, 1992) a nanočástice (Amiri a Rahimi, 2016), až po nanovlákná (Máková et al., 2021). Důležité je dodat, že jako prekurzory se dají použít rozsáhlé škály látek. Jsou to především sloučeniny kovů a polokovů (dusičnany, oxidy, alkoxy-sloučeniny), nebo alkoholáty (Mehrotra, 1992). Dle výsledných vazeb mezi anorganickými a organickými strukturami můžeme hybridní materiály rozdělit do dvou skupin označených římskými číslicemi I a II. Ve skupině I interagují obě části pouze pomocí slabých ne vazebných interakcí (vodíkových můstků, van der Waalových sil a elektrostatických sil). Skupina II zahrnuje takové struktury, v nichž je organická část kovalentně propojena s částí anorganickou (Sanchez et al., 2005). Mezi skupinu II patří také v poslední době velmi hojně připravované organokřemičitany (organosilany) (Máková et al., 2021). A protože na tvorbu organosilanových nanovláken (obohacených o cyklodextrinové struktury) se soustředí tato práce, budou v další sekci tyto materiály blíže popsány.



Obrázek 2.6: Kroky sol-gel procesu

2.3 Organosilany

Organosilany, nebo také organokřemičitany, patří, jak již název napovídá, mezi hybridní anorganicko-organické materiály, jejichž chemickou podstatou je, že se v jejich struktuře vyskytuje alespoň jedna vazba mezi uhlíkem a křemíkem (Thames a Panjnani, 1996). Právě z hlediska vazeb mezi anorganickou a organickou částí hybridního materiálu můžeme rozdělit i tyto látky na dvě skupiny označené římskými číslicemi I a II (viz 2.2). Díky velmi podobným vlastnostem křemíku a uhlíku jsou organosilany kompaktní a stabilní (Máková et al., 2021). Druhou zmíněnou skupinou organosilanů se zabývá tato bakalářská práce a bude do ní patřit také prekurzor vytvořený v experimentální části. Obrázek 2.7 ukazuje rozdíly mezi skupinou I a II na příkladě jedné blíže nespecifikované struktury organokřemičitanu.



Obrázek 2.7: Rozdíly mezi vazbami ve skupinách I a II hybridních materiálů;
zdroj: (Faustini et al., 2018)

Historie II. skupiny organosilanů se začala psát roku 1863, kdy Charles Friedel a James Crafts poprvé vytvořili organicko-křemičitou sloučeninu $(H_5C_2)_3SiOC_2H_5$ (Faustini et al., 2018). Postupně přibývaly další objevy, až roku 1904 Frederic Kipping syntézami pomocí tetrachlorsilanu a následnou hydrolýzou vytvořil první polymerní silikony, ve kterých ale sám neviděl žádné využití a byl skeptický k jejich budoucnosti (Thomas, 2010). To ale nevěděl, že ve 40. letech 20. století se o jeho materiály začnou ve velkém zajímat skláři a vědci zabývající se elektronikou, protože silikony měly vysokou odolnost vůči teplotě a vyznačovaly se velkým elektrickým odporem. Za druhé světové války pak došlo k velkému rozvoji v této oblasti – výroba lékařského materiálu (silikonové rukavice a masky) (Faustini et al., 2018).

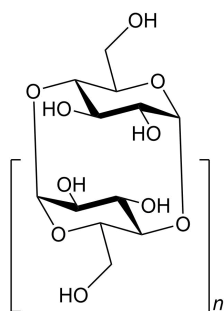
Následovalo období mezi 50. a 70. lety minulého století, kdy se vědci zabývali výrobou keramických materiálů pomocí sol-gel procesů. Tyto materiály často využívaly oxidy hliníku, zinku, ale také křemíku a TEOS, čímž vznikaly husté sítě (gely). Mezi 70. a 80. lety pak vědci s příchodem plastových materiálů objevovali nové cesty a možnosti využití sol-gel procesů při výrobě hybridních polymerních materiálů. V 80. letech byla tedy vyvinuta metoda tzv. "nanobuilding blocks" (NBB metoda), která narozdíl od dřívějších postupů využívala jako prekurzory organické částice (Faustini et al., 2018). Tímto procesem vzniklé materiály se vyznačovaly mechanickou a tepelnou odolností (Agaskar, 2002). To byl poslední milník před objevením syntéz hybridních materiálů z prekurzorů obsahujících alkoxyorganosilanové skupiny (Corriu et al., 1992).

Poslední uvedené syntézy využívají k polymerizaci hydrolýzy a polykondenzace. Nejprve dochází k hydrolýze alkoxyorganosilanové skupiny z křemičitého materiálu za vzniku alkoholu a hydroxykřemičité látky. Následuje kondenzace za vzniku oligomeru či polymeru za odštěpení alkoholu nebo vody. Jako prekurzory jsou zatím vyobrazeny pouze monosilylované organosilany. Reakce lze však provádět i z bisilylovaných nebo polysilylovaných prekurzorů jako jsou silsesquioxany (Máková et al., 2021; Croutxé-Barghorn et al., 2017).

Alkoxysilanové prekurzory mohou sestávat z různých organických částí. Mohou to být pouze krátké alifatické skupiny (Purcar et al., 2022), kombinace methylových a aminoalifatických řetězců (Milenin et al., 2018), řetězce obsahující aromatické struktury (Durgun et al., 2017) nebo větší heterocyklické struktury na příklad cyklické oligosacharidy – cyklodextriny (Karmazínová, 2021).

2.4 Cyklodextriny

Cyklodextriny jsou cyklické oligosacharidové struktury sestávající z 6-8 glukopyranosových jednotek spojených $\alpha(1\rightarrow4)$ glykosidickou vazbou (Fourmentin et al., 2018). Právě podle počtu jednotek je můžeme rozdělit na α -CD, β -CD a γ -CD (viz obrázek 2.8) (Fourmentin et al., 2018; Qi a Zimmermann, 2005; Zheng et al., 2002).



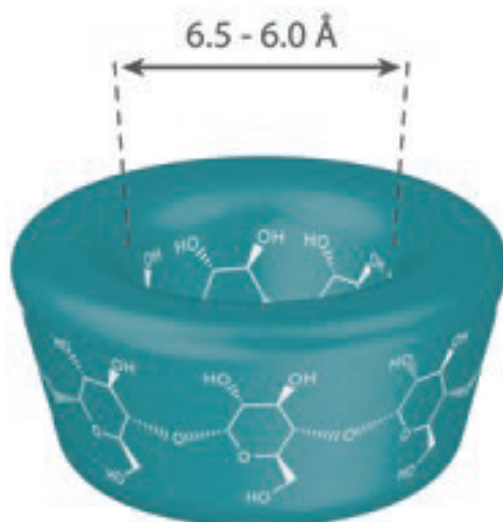
Obrázek 2.8: Struktura CD; $n = 6-8$

Cyklodextriny jsou přírodní produkty některých bakterií (především rodů bacillus, paenibacillus, klebsiella a hermoanaerobacterium), které je získávají ze škrobu pomocí enzymu cyklodextrinové glukotransferázy (CGT). Tyto bakterie dále využívají CD jako zdroj uhlíku a energie (Alcalde et al., 1999).

Cyklodextriny mají obecně tvar dutého komolého kužele. Vnitřní dutina této struktury je odborně nazývána kavita. Ta je lipofilní a její průměr závisí právě na počtu glukopyranosových jednotek v cyklu – u β -CD je přibližně 0,6 nm na primární a 0,65 nm na sekundární podstavě. Komolý kužel a průměry jsou vyobrazeny na obrázku číslo 2.9 (Fourmentin et al., 2018).

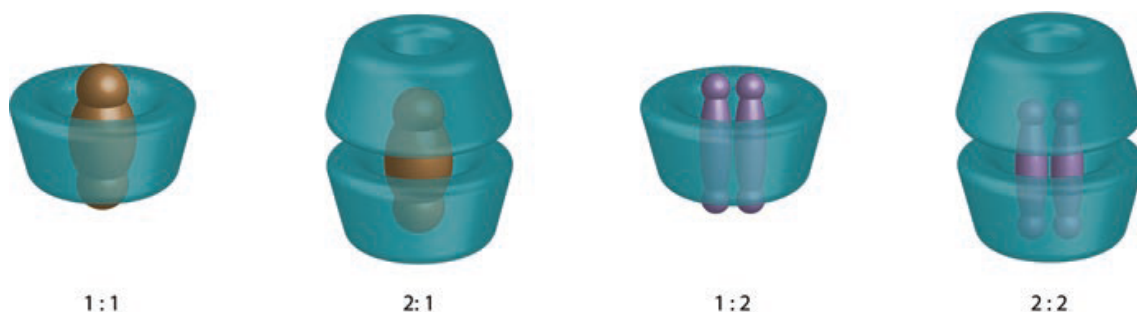
U sebe ležící hydroxylové skupiny jsou propojeny vodíkovými vazbami, které značně ovlivňují například rozpustnost CD ve vodě. Při úplném propojení pomocí těchto vazeb bylo dokonce prokázáno snížení rozpustnosti (Alcalde et al., 1999).

Díky svým schopnostem vázat do kavity lipofilní látky (Szejtli, 1982) jsou CD hojně využívány v kosmetickém (Ammala, 2013), farmaceutickém (Sharma a Baldi, 2016) i potravinářském průmyslu (Fenyvesi et al., 2016), kde slouží především jako



Obrázek 2.9: Vyobrazení prostorové struktury CD;
zdroj: (Fourmentin et al., 2018)

činitelé lepší rozpustnosti ve vodě nerozpustných látek (Fourmentin et al., 2018). Další možné využití CD je v oblastech senzoriky (Xu et al., 2010) nebo katalýzy (Macaev a Boldescu, 2015). Komplex CD s navázaným substrátem uvnitř se nazývá inkluze hostitel-host a na základě složení takové inkluze můžeme tyto komplexy rozlišovat dle poměru počtu molekul hostitelů (CD) a molekul hostů navázaných v kavitě (Fourmentin et al., 2018). Jednotlivé inkluze popisuje obrázek 2.10.



Obrázek 2.10: Rozlišení komplexů na základě poměru hostitelů a hostů;
zdroj: (Fourmentin et al., 2018)

Právě pro své hojné využívání jsou cyklodextriny stále předmětem mnohých výzkumů. Spousta takových se soustředí na syntézu a využití rozličných materiálů i nanomateriálů jako jsou (nano)částice (Senra et al., 2009), (nano)vlákna (Topuz a Uyar, 2018) nebo třeba nanohouby (Rizzi et al., 2021) či nanotyčinky (Fan et al., 2019).

2.5 Nanomateriály obsahující cyklodextrinové struktury

Již bylo zmíněno, že se v posledních letech cyklodextriny začaly začleňovat také do nanochemie. Jen od roku 2022 bylo na Web of Science publikováno 336 článků, které v titulku obsahují heslo "cyclodext* nano*". A od roku 2000 je to dokonce 3090 článků. Lze tedy tvrdit, že se tomuto odvětví chemie v dnešní době dostává velikého zájmu.

Pokud bude zadané heslo změněno na "cyclodext* nanofib*", dostaneme se k číslu 261. To je počet článků zabývajících se cyklodextrinovými nanovlákný. A když heslo bude ještě jednou změněno, tentokrát na "cyclodext* nanopar*", tak dostaneme celkový počet článků zabývajících se nanočásticemi s cyklodextrinovými strukturami. Tento počet je neuvěřitelných 1129 článků. Všechna zmíněná data byla nasbírána k 17. dubna 2023.

Protože právě v oblastech nanočástic můžeme najít cyklodextriny v kombinaci s organokřemičitými strukturami, a protože je třeba zmínit některé jiné cyklodextrinové struktury, bude se tato BP na následujících stranách zabývat především zmíněnými dvěma skupinami.

2.5.1 Nanočástice

Cyklodextriny se v podobě různých nanočástic využívají v oblastech farmacie (Lakkakula a Maçedo Krause, 2014), medicíny (Loftsson a Stefánsson, 2022), potravinářství (C. Yuan et al., 2021), katalýzy (Senra et al., 2009), bioobrazování a chemické detekce (Y. Wang et al., 2021) i kosmetiky (C. Yuan et al., 2021). Mezi běžně připravované cyklodextrinové nanočástice patří magnetické nanočástice (Kang et al., 2011), nanočástice obsahující ušlechtilé kovy (Y. Wang et al., 2021; Senra et al., 2009), lipidní nanočástice (Pires et al., 2019), polymerní nanočástice (Fülöp et al., 2012), supramolekulární nanočástice (Mejia-Ariza et al., 2016; Hu et al., 2014), amfifilní nanočástice (Varan et al., 2017; Bilensoy a Hincal, 2009) a také organokřemičité nanočástice (Morin-Crini et al., 2018). Každá ze zmíněných skupin má některé speciální vlastnosti a k tomu příslušné využití. Tato práce se ale bude zabývat pouze těmi z nich, které jsou propojené s organokřemičitými látkami.

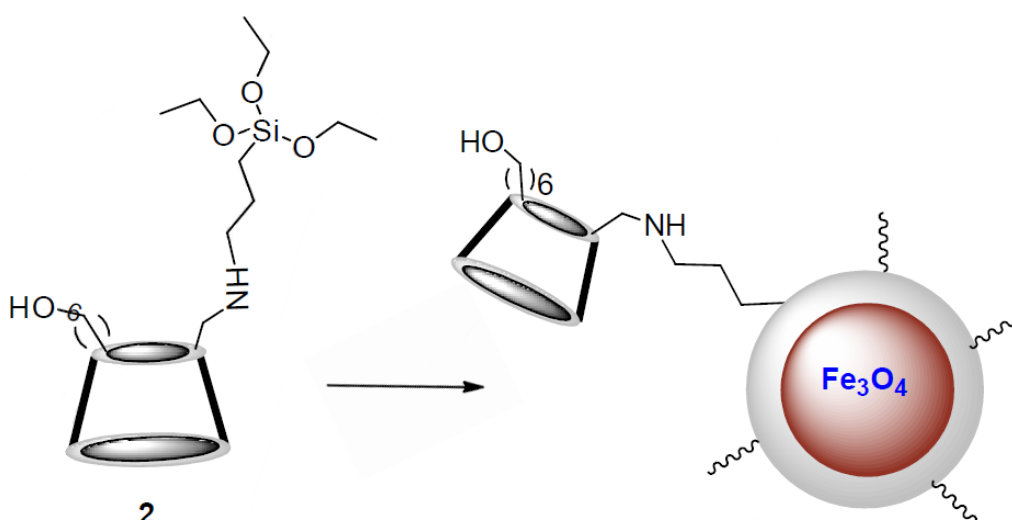
Magnetické organosilanové cyklodextrinové nanočástice

Magnetické nanočástice jsou využívány především díky svému velkému specifickému povrchu a dobré rozpustnosti v různých rozpouštědlech (W. Wang et al., 2009). Využití nachází především v oblastech cílené dopravy léčiv a při separaci látek (Shylesh et al., 2010).

Povrch magnetických nanočástic může být modifikován pomocí polymerů, kovových vrstev nebo třeba oxidů, aby byly dle potřeby biokompatibilní (Kang et al., 2011).

Samotné částice se skládají nejčastěji z oxidu železnato-železitého (Fe_3O_4), mohou to ale být i jiné magneticky aktivní kovy (Co, Ni) nebo jejich oxidy. Právě nanočástice železa se nejčastěji a nejjednodušeji vyrábí redukcí z dvojmocných a trojmocných solí železa za přítomnosti nějaké báze (nejčastěji hydroxid sodný nebo draselný). Tyto částice je dále zapotřebí stabilizovat, jinak velmi rychle zagregují. Proto se k nim dále přidávají látky jako mastné kyseliny, dioly nebo alkylaminy (Shylesh et al., 2010; Omer et al., 2011).

Další možností stabilizace částic je polymerizace povrchu metodou sol-gel. Tu je možné provést i s organosilanovými látkami, kterými mohou být cyklodextrinové deriváty (Ozyilmaz et al., 2014). V těchto reakcích spolu interagují povrchové hydroxylové skupiny částic s ethoxyskupinami cyklodextrinového derivátu a TEOS (viz obrázek 2.11).



Obrázek 2.11: Reakce monosilylovaného CD s magnetickou nanočásticí
zdroj: (Ozyilmaz et al., 2014)

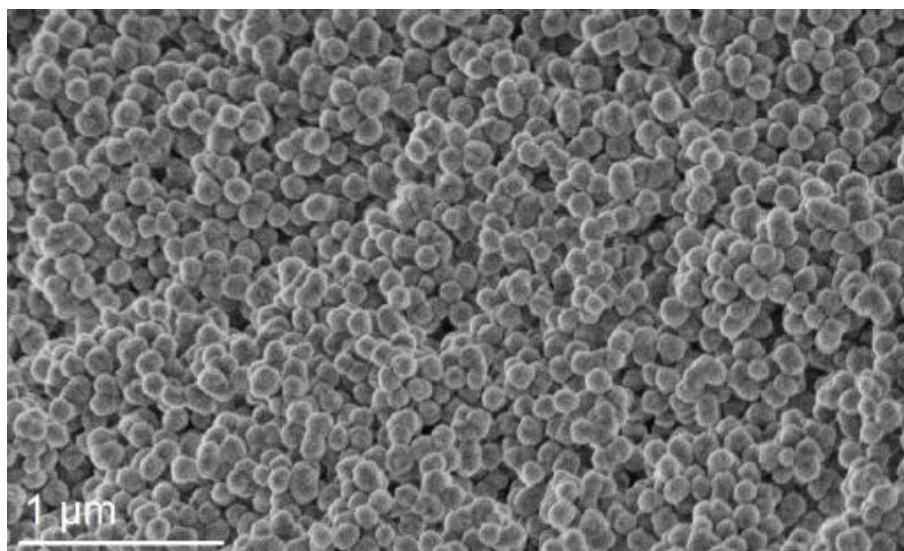
Čistě organokřemičité cyklodextrinové částice

V minulých odstavcích již bylo zmíněno, že cyklodextrinové struktury se mohou využívat jako stabilizátory magnetických nanočástic, kde mohou společně s organokřemičitany tvořit zesíťovaný plášť částice. I takové nanočásticové látky mohou být nazývány jako organokřemičité. Nicméně jejich hlavní vlastností je magnetická

reakce na vnější pole. Následující odstavce budou ale věnovány čistě organokřemičítým částicím, které mají díky svému složení zcela jiné vlastnosti, než je magnetismus.

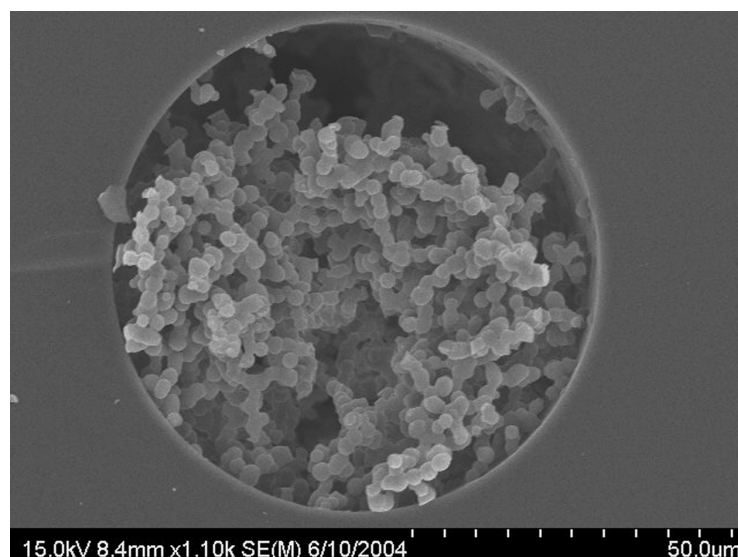
Organosilanové cyklodextrinové částice lze stejně jako v případě magnetických cyklodextrinových organosilanových částic připravit pomocí sol-gel reakce. Získat lze ať už monosubstituované (Karmazínová, 2021), nebo polysubstituované částice, které je možné následně vázat do nejrůznějších struktur (Morin-Crini et al., 2018).

Sol-gel reakce probíhají na substituovaných řetězcích, kde bývají zpravidla umístěny alkoxyorganosilanové skupiny. (Stejně tomu je také u prekursoru v této bakalářské práci.) Taková reakce vedoucí k částicím bývá zpravidla katalyzovaná zásaditě jako v případech (Karmazínová, 2021) a (Degoutin a Bacquet, 2013). V prvním případě byly cyklodextriny nejprve funkcionalizovány pomocí 3-(triethoxysilyl)propyl izokyanátu a následně pomocí micelárního roztoku v lehce zásaditém pH reagovány s TEOS za vzniku nanočástic. Vzhled tímto způsobem vytvořených nanočástic je k dispozici na obrázku 2.12.



Obrázek 2.12: Organokřemičité cyklodextrinové nanočástice
zdroj: (Karmazínová, 2021)

Jedno z velmi zajímavých využití takových organosilanových částic lze najít ve článku (Hsieh et al., 2008), kde autoři popisují postup tvorby monolitických stacionárních fází do sloupcových chromatografií. Ta vzniká právě sol-gel reakcí mezi cyklodextrinem a alkoxyorganosilanem. Jednotlivé částice se pak při sol-gel reakci spojí v jednotnou makrostrukturu, která umožní separaci různých látek viz 2.13.

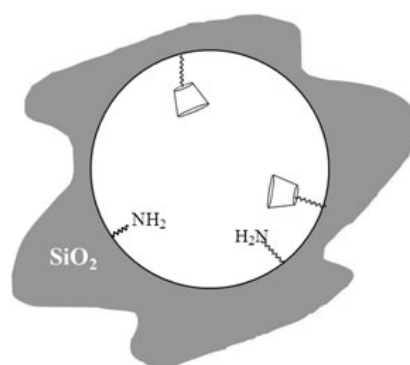


Obrázek 2.13: Monolitická stacionární fáze z cyklodextrinových částic
zdroj: (Hsieh et al., 2008)

2.5.2 Jiné organokřemičité cyklodextrinové struktury

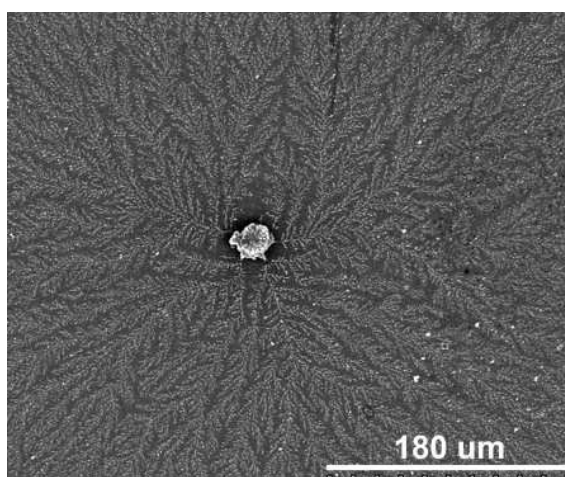
Kromě zmíněných nanočástic mohou být cyklodextriny zakomponovány i v různých dalších strukturách od mesoporézních křemičitých materiálů (Degoutin a Bacquet, 2013) až po funkcionalizované makrostruktury, které mají šanci se uplatnit třeba jako nosiče látek v medicíně (Yu et al., 2015). Ostatně i obrázek 2.13 ukazuje makrostrukturu (monolit), ačkoliv se původně jednalo o jednotlivé částice.

Mesoporézní křemík byl vytvořen pomocí monosubstituovaného CD pomocí (3-aminopropyl)trimethoxysilanu. Ten byl spolu s TEOS a micelárním roztokem míchán a následně sušen za vzniku požadovaných struktur (viz obrázek 2.14). Tyto struktury by měly najít využití v ekologii, konkrétně v dekontaminaci znečištěných míst (Degoutin a Bacquet, 2013).



Obrázek 2.14: Struktura mesoporézního křemičitého materiálu s CD
zdroj: (Degoutin a Bacquet, 2013)

Makrostruktura byla vytvořena pomocí monotosylovaného CD, a (3-amino-propyl)triethoxysilanem funkcionalizovaných nanovrstev montmorillonitu, což je jílovitý minerál obsahující značné množství křemíku a tvořící běžné prachové částice. Tyto prekurzory byly smíchány a za mírně zásaditých podmínek spolu zreagovaly za vzniku požadované gelovité struktury (viz obrázek 2.15). Tato látka by mohla být použita jako nosič látek proti rakovině, protože má nízkou toxicitu vůči buňkám a dokážou lehce pronikat do rakovinových buněk (Yu et al., 2015).



Obrázek 2.15: SEM obrázek makrostruktury s CD
zdroj: (Yu et al., 2015)

Díky schopnosti cyklodextrinů propojovat se s různými křemičitými strukturami by mělo být možné vytvořit i vlákna. Ta by následně mohla mít širokou škálu využití ať už v medicíně, separaci látek, katalýze, farmacii... Přesně na to cílí tato BP a v další sekci bude postup pro vytvoření těchto vláken popsán.

2.6 Teorie k syntéze cyklodextrinových organosilanových nanovláken

2.6.1 Příprava substituovaných cyklodextrinů a prekurzoru

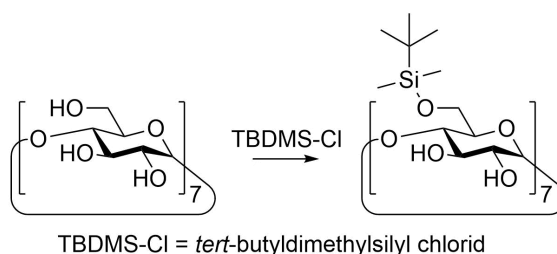
Nativní cyklodextriny mají vlastnosti, které často neumožňují zabudování nativních struktur do některých materiálů (ať už kvůli rozpustnosti ve vodě nebo potřebě jiné funkční skupiny na povrchu pro pozdější funkcionalizaci). Proto se hojně využívají cyklodextriny se substituovanými koncovými skupinami – deriváty.

Každá z glukosových jednotek obsažených v cyklodextrinu může pro tvorbu derivátu poskytnout jeden, dva nebo tři uhlíky, respektive navázané hydroxylové

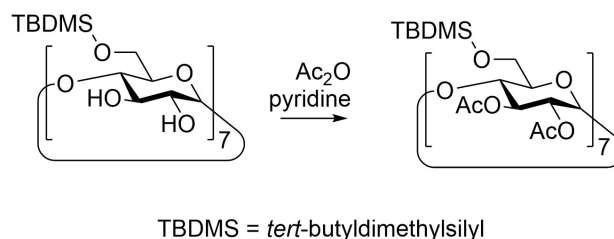
skupiny (jejich pozice jsou 2, 3 a 6). To znamená, že mohou vznikat mono-, di-nebo trisubstituované struktury, z nichž logicky nejjednodušší syntézy vedou k těm, jejichž všechny hydroxylové skupiny, či vodíky na zmíněných -OH skupinách jsou nahrazeny požadovaným substituentem. Tyto struktury bývají často komerčně dostupné, ale kvůli vysokým cenám se stále laboratorně připravují (Fourmentin et al., 2018).

Pokud bude substituován pouze koncový vodík, jedná se o per-*O*-substituci. Tyto reakce probíhají za přítomnosti velkého přebytku reaktantu oproti CD. Krásným příkladem per-*O*-substituce je acetylace, která probíhá za přítomnosti velkého přebytku acetanhydridu v přítomnosti bazického prostředí (Fourmentin et al., 2018; Zhang et al., 2011).

Per-*O*-disubstituce a per-*O*-monosubstituce probíhají nejčastěji při chránění jedné nebo více z hydroxylových skupin. Na zbylé pozice se pak naváže substituent a po odstranění ochrany vzniká per-*O*-di(mono)substituovaný produkt. Nejlépe se dají chránit druhá (nejkyselější) a šestá (primární a nejméně kyselá) pozice (Fourmentin et al., 2018). Příkladem takové ochranné reakce je navázání *tert*-butyldimethylsilyl chloridu na kyslík na 6. pozici za bazických podmínek (pyridin nebo imidazol) (viz schéma 2.16) (Ashton et al., 1996; Maynard a Vigh, 2000). Jako příklad následuje opět acetylace zbývajících skupin (viz schéma 2.17). Po redukci pomocí BF₃ ochrana mizí a vzniká per-*O*-disubstituovaný produkt (Takeo et al., 1988; Fourmentin et al., 2018).



Obrázek 2.16: Ochrana skupiny na pozici 6



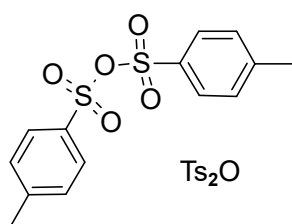
Obrázek 2.17: Acetylace probíhající na pozicích 2 a 3

Předmětem práce jsou ale monosubstituované cyklodextriny, u nichž byla substituována celá hydroxylová skupina. Takové deriváty lze získat mnohem obtížněji, kvůli špatné schopnosti hydroxylových skupin odstupovat při substitučních reakcích. Byly ale objeveny způsoby, kterými lze substituci dovést k úspěšnému konci (Fourmentin et al., 2018).

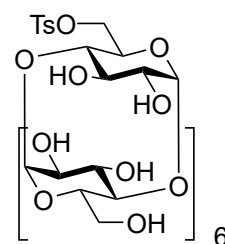
Nejobtížnější je substituovat 3. hydroxylovou skupinu, která je nejhůře dostupná (Fourmentin et al., 2018) a skupinu na pozici 2 kvůli velmi obtížné separaci jednotlivých vznikajících izomerů (Řezanka a Jindřich, 2011). Nicméně existují způsoby, kterými lze primárně dosáhnout právě těchto derivátů (jako ochrana skupin a použití speciálních reaktantů) (Fourmentin et al., 2018).

Skupina na pozici 6 je obecně přijímána jako nejvhodnější pro substituci vzhledem k faktu, že po substituci není kavita CD příliš stericky chráněna a mohou se tak do ni snadněji vkládat lipofilní látky. Dále se také nabízí jako vhodná pro následné připojení CD k jinému materiálu a je tak již dobře prozkoumán mechanismus její substituce (Fourmentin et al., 2018).

Protože hydroxylová skupina velmi špatně odstupuje při substitučních reakcích, je třeba ji nejprve pro další reakce nějakým způsobem nahradit. To se v případě cyklodextrinu dělá pomocí tosylchloridu (Hamasaki et al., 1993), nebo jako v našem případě tosylnhydridem (Ts_2O) (Zhong et al., 1998). Při tomto postupu reagují *p*-toluensulfonylchlorid a kyselina *p*-toluensulfonová za vzniku tosylnhydridu (struktura viz 2.18). Ten je v následujícím kroku za neutrálních a následně bazických podmínek reagován s čistým β -CD za vzniku 6^A-*O*-tosyl- β -CD (viz struktura 2.19) (Fourmentin et al., 2018). Před dalším postupem je ještě potřeba tento první prekurzor vyčistit, k čemuž lze použít vodu (Xu et al., 2010), vodu s methanolem (Bednářová et al., 2016), nebo sloupcovou chromatografií (Hamasaki et al., 1993).



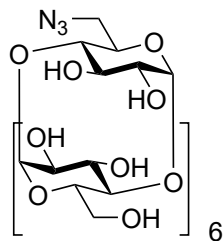
Obrázek 2.18: Struktura tosylnhydridu



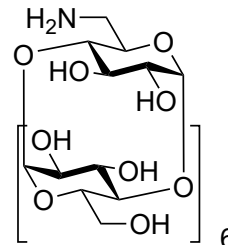
Obrázek 2.19: Struktura 6^A-*O*-tosyl- β -CD

Díky své struktuře může tosylovaný β -CD dobře reagovat s azidem sodným (Bonnet et al., 2003) za přítomnosti vody (Hamasaki et al., 1993) (tento postup byl použit v případě BP) nebo *N,N*-dimethylformamidu (Xu et al., 2010). Vzniká 6^A-azido-6^A-deoxy- β -CD (struktura viz 2.20), který je jako v minulém kroku vhodně řádně vyčistit – tentokrát v destilované vodě.

Následuje příprava aminoderivátu (Bonnet et al., 2003), při které je azid transformován na amin za vzniku 6^A-amino-6^A-deoxy-β-CD (struktura viz 2.21). Tato reakce probíhá za přítomnosti trifenylofosfinu a amoniaku v DMF.

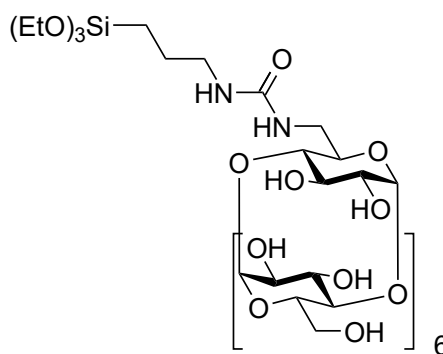


Obrázek 2.20: Struktura 6^A-azido-6^A-deoxy-β-CD



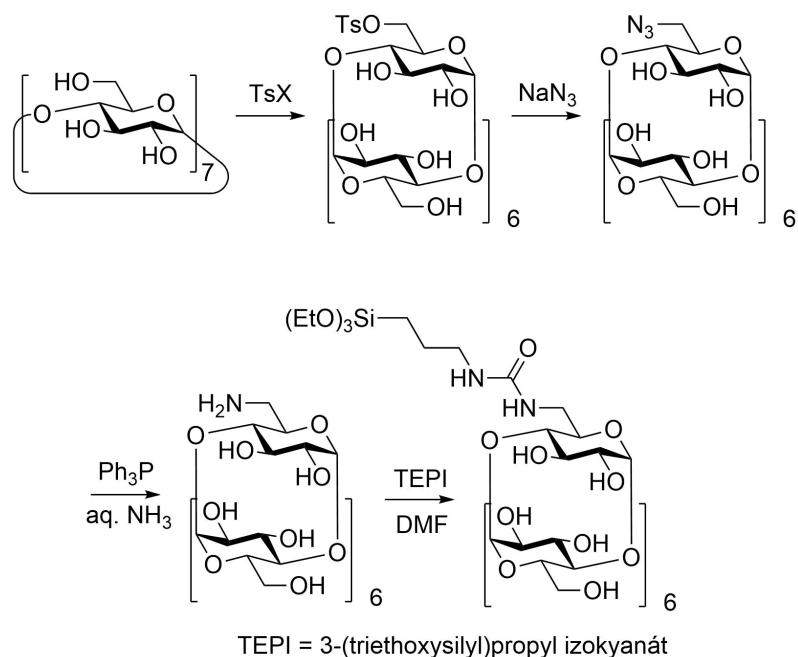
Obrázek 2.21: Struktura 6^A-amino-6^A-deoxy-β-CD

Finální monosilylovaný prekurzor, jehož struktura je uvedena na obrázku 2.22, lze připravit postupem uvedeným v diplomové práci (Karmazínová, 2021). Kde je spolu s 6^A-amino-6^A-deoxy-β-CD v DMF míchán 3-(triethoxysilyl)propyl izokyanát.



Obrázek 2.22: Struktura monosilylovaného β-CD

Následuje shrnutí všech reakcí vedoucích k zisku monosilylovaného cyklodextrinu (viz 2.23). Ten zatím nebyl popsán v literatuře, a proto je o něm často referováno pouze jako o prekurzoru.



Obrázek 2.23: Schéma všech reakcí vedoucích k monosilylovanému prekursoru

2.6.2 Postup přípravy vláken z jehly

Vlákna se dají připravit různými technikami od tažení (drawing), přes samouspořádání (self-assembly), až po elektrospinning – tedy elektrostátické zvlákňování. Všechny metody se používají pro jisté aplikace a každý má svá pro a proti. Pro tvorbu nanovláken se nicméně využívá především elektrospinning, který umožňuje tvorbu velkého množství vláken za relativně krátký čas. Při použití vhodných rozpouštědel se jedná o netoxický způsob a nevyžaduje žádné speciální vybavení (Máková et al., 2021).

Celá soustava pro elektrospinning sestává z dvou elektrod, které mezi sebou mají velký potenciálový rozdíl (kV), kolektoru, zvlákňovací trysky a dávkovače. V případě této práce byla místo speciální trysky použita kovová jehla na injekční stříkačce a jako kolektor klasický papír (Máková et al., 2021).

Samotný princip zvlákňování je ten, že viskózní roztok polymeru protéká tryskou, ke které je připojena jedna z elektrod. Na povrchu trysky se začne tvořit kapka, jejíž povrch je postupně nabíjen nábojem o stejném znaménku. Části kapky se následně začnou odpuzovat a vytvoří tak zvaný Taylorův kužel, na jehož vrcholu dochází k postupnému vytahování vláken. Ta jsou právě nahromaděným nábojem vysílána směrem ke kolektoru, přičemž dochází k okamžitému vypařování zbytku rozpouštědla (Máková et al., 2021).

Faktory, které rozhodují o úspěchu či neúspěchu elektrospinningu jsou především viskozita a napětí. Viskozita určuje velikost vláken. Při nedostatečné viskozitě

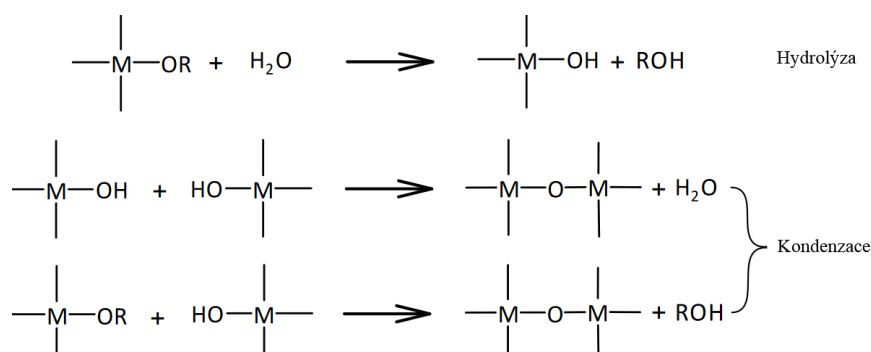
vznikají vlákna plná kapek rozpouštědla, které se nestačilo vypařit. Napětí mezi elektrodami pak musí být dostatečné, jinak nebude překonáno povrchové napětí roztoku a vlákna nebudou vytahována ven z kuželu. (Máková et al., 2021).

2.6.3 Funkcionalizace již připravených vláken

Funkcionalizace připravených TEOS vláken musí z chemického hlediska probíhat stejně jako funkcionlizace jakéhokoli jiného materiálu obsahujícího stejné koncové skupiny. Na povrchu TEOS vláken jsou ethoxyskupiny, které musí být schopny kondenzovat při sol-gel reakcích úplně stejně, jako tomu je u částic, nebo u jiných struktur s povrchovými ethoxyskupinami. I když tedy neexistuje žádná literatura popisující cyklodextrinové organokřemičité vlákenné útvary, neměl by být problém aplikovat postup na příklad z formování částic (Ozyilmaz et al., 2014), nebo monolitů (Hsieh et al., 2008).

Samotná funkcionlizace může být velmi variabilní. Na cyklodextriny se dají navazovat nejrůznější substituenty, které se pak mohou spojovat s nejrůznějšími materiály. Příkladem by mohly být třeba již zmiňované magnetické částice, do kterých jsou cyklodextriny zabudovávány pomocí velmi podobného prekurzoru polymerací s křemičitým obalem částice. Podobně by měl podle předpokladů reagovat také cyklodextrin zmíněný ve článku (Maffeo et al., 2011), který je funkcionlizovaný pomocí APTES, nebo jiným týmem připravený derivát substituovaný pomocí (3-glycidyloxypropyl)tri-methoxysilanu (Pan et al., 2010).

Tato BP práce však využívá postupu se spojením pomocí močovinové spojky mezi 3-(triethoxysilylpropyl) izokyanátem a 6^A-amino-6^A-deoxy-β-CD. Ke spojení prekurzoru s TEOS pak používá dříve popsanou metodu sol-gel, která je v tomto případě kysele katalyzovaná. Rovnice popisující tyto polykondenzační reakce jsou ke zhlédnutí na obrázku 2.24. Uvedené univerzální schéma obsahuje písmeno M, které znázorňuje jakýkoliv atom schopný tímto způsobem kondenzovat (v tomto případě zastupuje křemík).



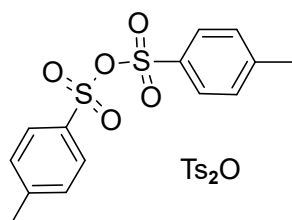
Obrázek 2.24: Rovnice popisující sol-gel reakce

3 Experimentální část

V experimentální části bylo pracováno s následujícími látkami: monohydrát *p*-toluensulfonové kyseliny ($\geq 98,0\%$, Fluka analytical); *p*-toluensulfonylchlorid ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich); dichlormethan (p.a., Penta chemicals); *n*-hexan (g.r., Lach:ner chemikálie); β -CD (CycloLab R&D Ltd.); dH_2O ; hydroxid sodný (p.a., Lach:ner chemikálie); 35% kyselina chlorovodíková (p.a, Lach:ner chemikálie); methanol (p.a., Lach:ner chemikálie); *n*-propylalkohol (p.a., Penta chemicals); ethyl-acetát (p.a., Lach:ner chemikálie); vodný roztok amoniaku (p.a., Penta chemicals); azid sodný ($\geq 99,0\%$, Sigma-Aldrich); aceton (p.a., Lach:ner chemikálie); trifenylfosfin ($\geq 95,0\%$, Sigma-Aldrich); *N,N*-dimethylformamid (p.a., Penta chemicals); 3-(triethoxysilyl)propyl izokyanát (95%, Acros organics); dimethylsulfoxid (čistý, Lach:ner chemicals); etanol (99,8%, Lach:ner chemicals); tetraethylorthosilikát (pro syntézu, Sigma-Aldrich).

3.1 Příprava prekurzoru

3.1.1 Příprava anhydridu kyseliny *p*-toluensulfonové

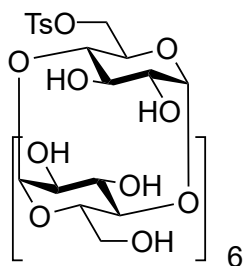


Byl použit upravený postup podle (Zhong et al., 1998). Na analytických vahách bylo odváženo a následně v třecí misce rozmělněno 80,37 g *p*-toluensulfonylchloridu (0,422 mol) a 20,62 g monohydrátu kyseliny *p*-toluensulfonové (0,108 mol). Celá směs byla následně opatrně vsypána do 500ml varné baňky, vloženo bylo také magnetické míchadlo. Ve 250ml odměrném válci bylo odměřeno 250 ml dichlormethanu, ten byl vlit k reakční směsi do baňky. Nádoba byla uchycena nad magnetické míchadlo, a to bylo zapnuto na 500 otáček za minutu. Směs byla ponechána na míchadle 24 hodin.

Následovala filtrace přes fritu S3, která měla zajistit zachycení nezreagovaných přebytků. Filtrát byl odpařen na rotační vakuové odparce. Do baňky bylo přilito dalších 80 ml dichlormethanu a 400 ml hexanu. Po chvíli se v roztoku začaly tvořit malé světlé krystalky. Produkt byl ponechán krystalizovat do dalšího dne, kdy byl zfiltrován přes fritu S4.

Pravost produktu a jeho čistota byly potvrzeny pomocí $^1\text{H-NMR}$ analýzy, která byla ve shodě s publikovanými daty. Tímto způsobem bylo získáno 35,33 g anhydridu kyseliny *p*-toluensulfonové (26 %).

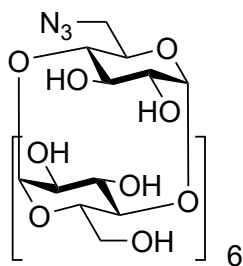
3.1.2 Příprava 6^A-*O*-tosyl- β -CD



Opět bylo postupováno podle článku (Zhong et al., 1998), V 1l baňce bylo smíšeno 8,65 g podrceného anhydridu kyseliny *p*-toluensulfonové (0,027 mol) a 20,11 g β -CD (0,018 mol). Ke směsi bylo přilito 440 ml dH_2O a vloženo míchadlo. Celá suspenze byla míchána při 500 otáčkách za minutu asi 2 hodiny. Před dokončením míchání byl připraven roztok NaOH (8,85 g v 87 ml dH_2O). Tento roztok byl po dokončení míchání přilít k obsahu baňky a celý roztok byl opět míchán při 500 otáčkách za minutu po 10 minut. Následovalo zfiltrování směsi přes fritu S3. Byl připraven roztok HCl s dH_2O v poměru 1:1. Postupně byl roztok injekční stříkačkou kapán do reakční směsi a byla pozorována změna pH pomocí pH papírku. Po přidání 31 ml roztoku bylo pH směsi 6,5 a začal vznikat krystalický produkt. Baňka se směsí byla vložena na 24 hodin do lednice.

Druhý den byla směs zfiltrována přes fritu S3 a produkt byl ponechán k uschnutí na vzduchu. Produkt byl následně 3x rekrystalizován v desetinasobném množství roztoku dH_2O s MeOH v poměru (1:1, *V/V*). Rekrystalizace probíhala zahřátím do rozpuštění pod zpětným chladičem při chlazení vzduchem. Následná filtrace produktu probíhala přes fritu S4. Čistota produktu byla ověřena pomocí TLC chromatografie. Mobilní fáze pro TLC chromatografii byla složena z: PrOH , dH_2O , EtOAc a 25% roztoku NH_3 v poměru objemů (6:3:1:1). Tímto postupem bylo získáno 4,475 g produktu v podobě bílého prášku (19 %).

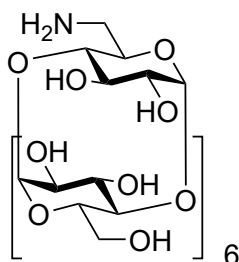
3.1.3 Příprava 6^A-azido-6^A-deoxy- β -CD



Reakce byla provedena podle (Bonnet et al., 2003) s pozměněným množstvím reaktantů. Do 500ml baňky bylo naváženo 4,475 g 6^A-*O*-tosyl- β -CD (0,0035 mol). K tomuto množství bylo přilito 53 ml dH_2O a bylo přidáno 2,72 g NaN_3 (0,042 mol). Směs byla krátce zahřáta horkovzdušnou pistolí a posléze vložena do předpřipravené olejové lázně zahřáté na 80 °C. Reakce probíhala 3 hodiny za stálého míchání. Směs byla následně vysrážena 440 ml acetonu a přefiltrována přes fritu S4. Krystalky byly promyty 100 ml acetonu. Produkt byl ponechán k uschnutí na vzduchu.

Následovala čtyřnásobná rekrystalizace vzniklých krystalků v minimálním množství dH₂O. Po rekrystalizaci byl produkt vždy vložen do lednice, další den zfiltrován přes fritu S4 a odpařen do sucha na rotační vakuové odparce. Čistota produktu byla následně analyzována pomocí TLC chromatografie. Po čištění bylo obdrženo 2,452 g produktu (60 %).

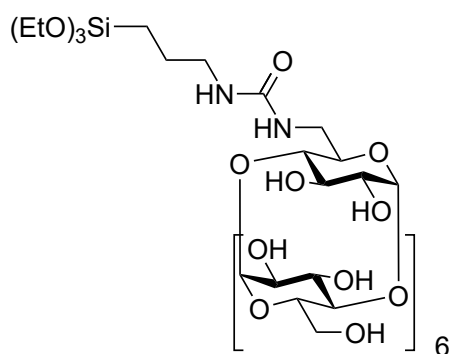
3.1.4 Příprava 6^A-amino-6^A-deoxy-β-CD



Opět bylo postupováno dle syntézy publikované v článku (Bonnet et al., 2003) s pozměněným množstvím. Do 500ml baňky bylo naváženo 4,366 g 6^A-azido-6^A-deoxy-β-CD (0,0038 mol) a 1,68 g Ph₃P (0,0064 mol). Ke směsi reaktantů bylo přilito 83 ml DMF a směs byla míchána při 600 otáčkách za minutu a pokojové teplotě do rozpuštění. Posléze bylo přilito 13 ml 25% vodného roztoku amoniaku. Po tomto kroku začalo vznikat velké množství malých bublinek. Směs byla dále ponechána na magnetickém míchadle 24 hodin při pokojové teplotě.

Následně byla provedena TLC analýza, která prokázala vznik chtěného produktu a reakce byla ukončena vysrážením ve 428 ml acetonu. Následovala okamžitá filtrace přes fritu S4 a produkt byl ponechán na vzduchu, aby vyschl. Čistota výsledného produktu byla potvrzena pomocí ¹H-NMR analýzy, která byla ve shodě s publikovanými daty. Tímto způsobem bylo získáno 3,546 g 6^A-amino-6^A-deoxy-β-CD (83 %).

3.1.5 Příprava monosilylovaného β-CD



Bylo postupováno modifikovaným postupem kombinace dříve provedených reakcí uvedené v diplomové práci (Karmazínová, 2021). Nejprve bylo smícháno 5 ml 3-(triethoxysilyl)propyl izokyanátu (0,020 mol) s 50 ml DMF. Do malé baňky byl navážen 1 g 6^A-amino-6^A-deoxy-β-CD (0,0009 mol) a oba reaktanty byly na 20 minut vloženy do lednice. V mezičase byla připravena ledová lázeň. Po uplynutém časovém intervalu byly látky z lednice vyjmuty, smíseny v baňce a ta byla vložena do ledové lázně na magnetické míchadlo. Zde se směs míchala asi 1 hodinu při 700 RPM. Produkt byl následně vložen do lednice, kde odpočíval 24 hodin.

Následující den byla směs vysrážena ve 400 ml acetonu. Vzniklý jemný bílý prášek byl posléze centrifugován na 10000 otáček za minutu (RPM) po dobu 10 minut. Produkt byl ještě 3x promyt acetonem a vždy znovu centrifugován za stejných

podmínek. Prášek byl přenesen do baňky a dosušen na RVO. Správnost a čistota vzniklého produktu byly ověřeny pomocí $^1\text{H-NMR}$ analýzy, která byla v souladu s publikovanými daty. Bylo získáno 0,84 g produktu (67 %), který byl po odpaření uchovávan v lednici.

3.2 Příprava polykondenzačních roztoků

3.2.1 Příprava vláken pomocí sol-gel metody

Bylo postupováno dle patentové přihlášky číslo EP4067542A1. Do malé dvouhrdlé baňky byl navážen vysušený monosilylovaný β -CD (0,24 g). K cyklodextrinu byly dále pipetou přidány methanol (64 ml) a TEOS (6,4 ml). Do vialky byla připravena směs dH_2O (800 μl) a HCl (32 μll). Ta byla po rozpuštění CD derivátu přilita ke směsi a pH bylo zkontrolováno pomocí pH papírku (1,5). Baňka byla zahřívána na 60 °C na olejové lázni a chlazená vodou při 350 RPM. Celá reakce byla ponechána na týden na míchadle, přičemž byla v sledována pomocí FT-IR spektroskopie. Následovalo oddestilování přebytečného rozpouštědla a viskózní roztok byl přelit do plastové lahvičky.

3.2.2 Postup při zvlákňování z jehly

Z lahvičky bylo injekční stříkačkou nabráno malé množství roztoku. Stříkačka byla zavěšena do dávkovače a jehlou připojena do elektrického obvodu. Mezi stříkačkou a kolektorovou elektrodou bylo nastaveno napětí 25 kV při vzdálenosti 20 cm. Pumpa byla zapnuta na dávkování 1 ml za 1 hodinu a z kapek byla potenciálovým rozdílem vytahována vlákna.

3.3 Modifikace a analýza povrchu TEOS vláken pomocí CD prekurzoru

Byla provedena povrchová funkcionalizace vláken modifikovaným postupem podle (Hsieh et al., 2008). 0,3 g monosilylovaného CD bylo rozpuštěno ve 30 ml methanolu a 30 ml vody. Roztok byl rozlit do 6 plastových lahviček po 10 ml. Do každé lahvičky byl vložený dva 2x2 cm velké čtverce TEOS vláken. Celá směs byla vložena do třepačky a opakovaně třepána. Tři roztoky reagovaly za mírně kyselých podmínek kolem $\text{pH} = 5$ (okyseleno pomocí HCl), tři roztoky reagovaly bez okyselení. První den po provedení reakce bylo provedeno odebrání jedné lahvičky od každých reakčních podmínek a následovala celková analýza provedené funkcionalizace.

Bylo rozpuštěno 4,3 mg MM ve 100 ml dH_2O . Roztok byl promíchán a rozlit do 4 vialek. Tři obsahovaly různá vlákna – v první byla křemičitá vlákna propojená benzenovým linkrem, ve druhé se nacházela funkcionalizovaná TEOS vlákna

pomocí prekursoru, ve třetí byla čistá TEOS vlákna a poslední obsahovala čistou MM. Byly provedeny analýzy pomocí UV-Vis.

Bylo naváženo stejné množství TEOS vláken a stejné množství funkcionalizovaných vláken. Oba vzorky byly ponořeny do 50% kyseliny sírové a následně zahřívány v troubě na 90 °C. Následně byla provedena vizuální analýza povrchu.

Stejná množství čistých TEOS vláken a prekurzorem funkcionalizovaných TEOS vláken byla vložena do roztoku RB. Po minutě byly oba materiály vyjmuty a vloženy na 1 minutu do vody. Následně byly materiály vizuálně zhodnoceny.

4 Diskuze a výsledky

Byly provedeny experimenty, jejichž vytyčené cíle byly: syntéza cyklodextrinového prekursoru, příprava cyklodextrinových organosilanových nanovláken a analýza cyklodextrinových organosilanových nanovláken. Jednotlivé kroky syntéz a výsledky charakterizace budou diskutovány na následujících několika stranách.

4.1 Příprava monosilylovaného CD

Nejprve bylo nutné nasyntetizovat anhydrid kyseliny *p*-toluensulfonové. Příprava byla provedena podle (Zhong et al., 1998), tedy reakcí mezi *p*-toluensulfonylchloridem a monohydrátem kyseliny *p*-toluensulfonové. Ve výrazném přebytku zde reaguje *p*-toluensulfonylchlorid. Nezareagované přebytky byly po ukončení reakce zfiltrvány. Analýza vzniklé látky probíhala pomocí ¹H-NMR, která prokázala také čistotu této látky. Tu tedy nebylo třeba dále nijak čistit.

Nyní již mohla následovat tosylace β -CD. Ta opět probíhala podle (Zhong et al., 1998), kde spolu ve vodném prostředí reagují připravený anhydrid kyseliny *p*-toluensulfonové a β -CD. V tomto případě je v molárním přebytku anhydrid. Po reakci je nejprve k roztoku přidán roztok hydroxidu sodného, který zvyšuje rozpustnost derivátu CD. Tím lze snadno odstranit nerozpuštěné přebytky reaktantů filtrací. Následuje neutralizace roztoku, která zajistí vysrážení. Pro jistotu maximalního výtěžku byl roztok ještě chlazen v lednici do dalšího dne. Poté byl produkt zfiltrván a byla provedena TLC analýza pomocí mobilní fáze uvedené v 3.1.2. Ta prokázala přítomnost čistého β -CD. Bylo tedy nutné produkt vyčistit. To bylo provedeno pomocí destilované vody a methanolu v poměru 1:1 (V/V) podle (Bednářová et al., 2016). Opět byl proveden test TLC, který znovu prokázal přítomnost β -CD. Čištění bylo opakováno, dokud nebyla čistota dostatečná. Výtěžek čistého 6^A-*O*-tosyl- β -CD byl 19%. V literatuře uvedený výtěžek až 61 % ale nezohledňuje žádné čištění od možných vedlejších produktů. Čištění bylo provedeno podle článku (Bednářová et al., 2016), který uvádí výtěžek kolem 20 % pro velmi čistou látku. Tento výtěžek je srovnatelný s výtěžkem publikovaným v BP.

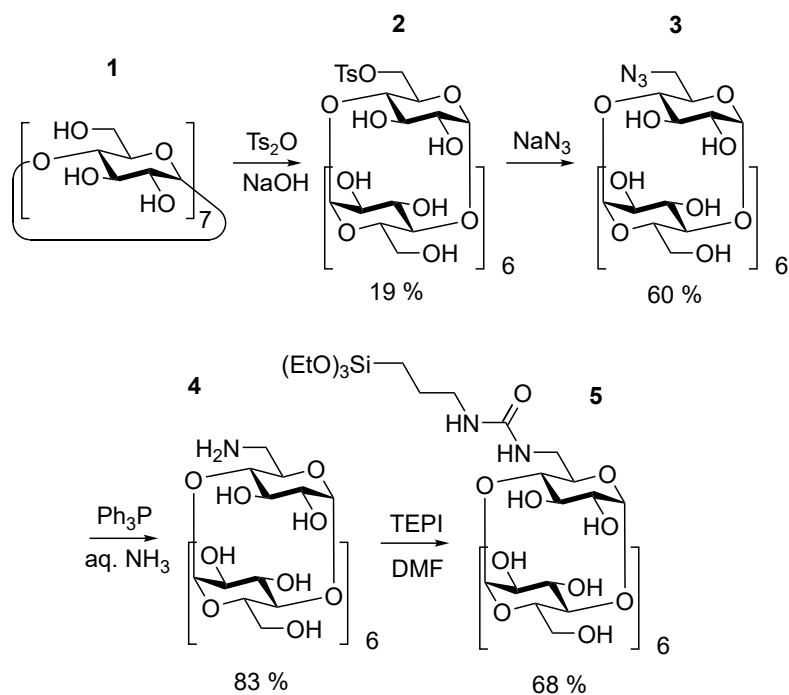
Dalším krokem byla syntéza 6^A-azido-6^A-deoxy- β -CD. Ta probíhala pomocí nasyntetizovaného 6^A-*O*-tosyl- β -CD a azidu sodného. Celá reakce probíhala podle (Bonnet et al., 2003) v přebytku azidu. Po vyjmutí z olejové lázně byl produkt

vysrážen pomocí acetonu. Pro získání maximálně čisté látky byly bílé krystalky ještě několikrát promyty menším množstvím acetonu. Čistota látky byla opět odhadována pomocí TLC analýzy v totožné mobilní fázi jako v minulém případě. Po syntéze byla celkem třeba čtyřnásobná rekrytalizace v čisté dH₂O. Po vyčištění byl výtěžek této syntézy 60 %. Literatura opět udává vyšší výtěžky (až 98 %); ty ale opět nebyly nijak přečišťovány.

Následuje redukce, tedy reakce při které se azidová skupina změní na aminovou. Opět bylo postupováno podle (Bonnet et al., 2003). Reakcí 6^A-azido-6^A-deoxy-β-CD v přebytku trifenylofosfinu za přítomnosti amoniaku vzniká 6^A-amino-6^A-deoxy-β-CD. Reakce byla ukončena po TLC analýze, která prokázala vznik cílové látky. Opět byla použita mobilní fáze jako u dvou předchozích postupů.

Produkt byl následně změřen pomocí FT-IR spektroskopie, která prokázala vysoké množství DMF. To muselo být následně důkladně odpařeno na rotační vakuové odparce. Látka byla opět změřena, tentokrát pomocí ¹H-NMR analýzy. Ta prokázala zbytky Ph₃P, které bylo třeba před následující syntézou odstranit. To bylo provedeno několikanásobným povařením v isopropylalkoholu pod zpětným chladičem chlazeným vodou. Produkt byl opět zkontrolován pomocí ¹H-NMR analýzy, která tentokrát již ukázala čistou látku. Jiné čištění nebylo třeba. Reakce poskytla výtěžek 83 %. Literatura opět udává výtěžek až 98 %, což je jen o málo vyšší hodnota než výtěžek přečištěné připravené látky v rámci experimentu. Tento krok byl tedy proveden velice úspěšně.

Poslední reakcí vedoucí k monosylilovanému prekursoru β-CD je reakce podle (Karmazínová, 2021), která modifikovala některé dříve publikované postupy a zjistila, za jakých podmínek bude reakce mezi oběma výchozími reaktanty probíhat. Reagují tedy 3-(triethoxysilyl)propyl izokyanát a 6^A-amino-6^A-deoxy-β-CD ve výrazném přebytku izokyanátu. Izokyanát byl nejprve napipetován do baňky spolu s DMF, aby se obě látky dostatečně promísily. Jak tato směs, tak aminoderivát CD, musely být před smísením vychlazeny. Následovalo smísení na ledové lázni. Ne všechny reaktanty se stihly rozpustit po hodinové reakční době v lázni. Produkt byl následně vložen na několik hodin do lednice. Následovalo vysrážení v acetonu. Jemný bílý prášek nebylo možné zfiltrout na fritě, proto byla použita na separaci produktu odstředivá síla. Produkt byl třikrát promyt acetonem a opět centrifugován – pro zajištění maximální čistoty. Ta byla spolu se správným složením produktu určena pomocí ¹H-NMR. Výtěžek této reakce byl 68 %. Ten je jen o málo vyšší než výtěžek publikovaný v případě diplomové práce, ze které byl postup převzat. Tento krok se tedy dá považovat také za velmi úspěšný. Následuje opětovné publikování schématu obsahujícího celou cestu od nativního CD po prekursor (viz 4.1).



TEPI = 3-(triethoxysilyl)propyl izokyanát

Obrázek 4.1: Schéma všech reakcí vedoucích k monosilylovanému prekursoru od nativního CD i s výtěžky

1 = β -CD

2 = 6^A-O-tosyl- β -CD

3 = 6^A-azido-6^A-deoxy- β -CD

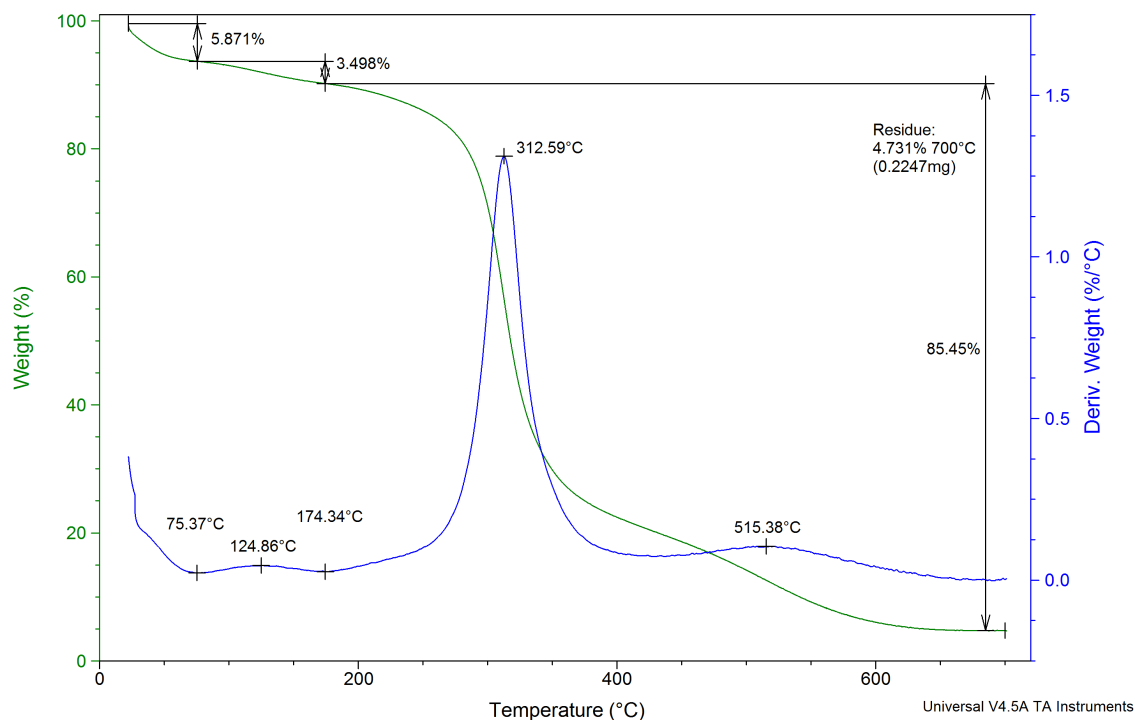
4 = 6^A-amino-6^A-deoxy- β -CD

5 = monosilylovaný prekursor CD

4.2 Příprava vláken

Další postup probíhal podle patentové přihlášky číslo EP4067542A1. Jak již bylo uvedeno dříve, alkoxykřemičité látky spolu mohou kondenzovat za vzniku různých struktur. Těmto reakcím (procesům) se říká metoda sol-gel a ta bude také použita zde. Teoreticky by za správných podmínek měla jedna ethoxy skupina ve struktuře prekurzoru reagovat s další. Tímto způsobem byly v případě DP (Karmazínová, 2021) získány nanočástice obsahující CD. Pokud budou zvoleny správné podmínky, u kterých bude kondenzace probíhat dostatečně pomalu, měly by vznikat místo částic vláknenné útvary. Protože CD je stericky příliš velký, je třeba přidat k prekurzoru také určité množství TEOS, který bude tvořit výplň mezi jednotlivými cyklodextriny tak, aby si stericky navzájem nebránily.

Dohromady tedy reagovaly rozpouštědlo tvořené methanolem a vodou, prekurzor, TEOS a kyselý katalyzátor (HCl). Podle poskytnutých tabulek byl vypočítán správný poměr jednotlivých reaktantů (0,5 molárních % CD derivátu vůči TEOS), byla také zjištěna teplota rozkladu prekurzoru pomocí TGA (viz obrázek 4.2) a rozpustnost prekurzoru v různých rozpouštědlech. TGA určila, že teplota rozkladu prekurzoru je kolem 170 °C. Tato teplota určitě nebude při sol-gel reakci překročena, proto není problém pokračovat tímto způsobem.



Obrázek 4.2: TGA monosilylovaného CD

Sol-gel procesy fungují za přítomnosti vody, která slouží jako katalyzátor. Konkrétně hydrolyzuje koncovou alkoxykupinu za vzniku alkoholu a koncové -OH skupiny. Jelikož prekurzor obsahuje tři alkoxykupiny, je třeba, aby voda odhydrolyzovala právě dvě – to povede k vytvoření vlákna. Pokud by jich odhydrolyzovala více, vznikne částice nebo gel, pokud méně, vznikne maximálně dimer. Z tohoto poznatku lze usuzovat, že množství vody je třeba dostatečně kontrolovat, aby reakce probíhala správně.

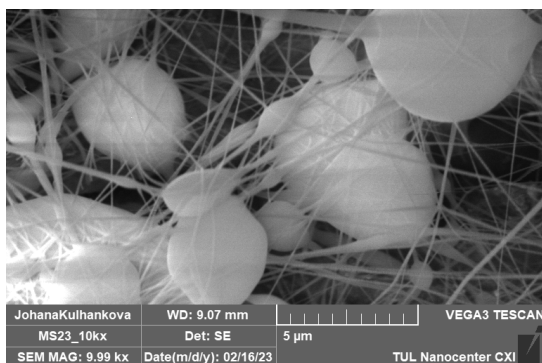
Problém u cyklodextrinu je, že snadno vodu váže pomocí vodíkových můstků a další, že není tak snadné jeho deriváty rozpustit. V případě této práce byly vyzkoušeny ethanol, ethanol s vodou, methanol, methanol s vodou, DMSO, isopropylalkohol a methoxyethanol.

Rozpustnost v ethanolu (i s vodou) byla velmi špatná, v čistém methanolu byla při vysoké teplotě dobrá, ale s časem se produkt vysrážel zpět bez jakéhokoliv výsledku. Methoxyethanol také nefungoval dostatečně, proto byly pro reakce použity především DMSO, isopropylalkohol a methanol s vodou v poměru maximálně 1:20 (V/V).

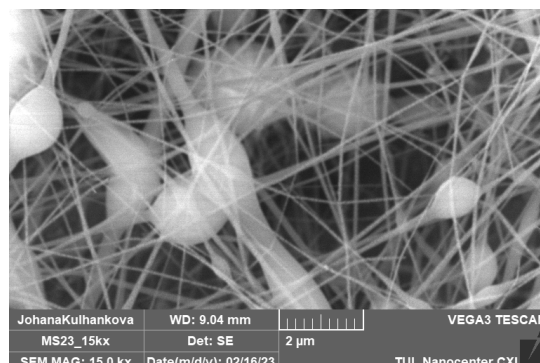
V sekci 3.2.1 je uvedena reakce v prostředí methanolu s vodou. Při této syntéze se opravdu příprava vláken zdařila, stejně jako při reakci s IPA (bude rozvedeno dále v diskuzi). Při reakci s DMSO se však ani po několika týdnech nedostavily žádné viditelné známky gelování. Dále byly vyzkoušeny různé poměry reaktantů a různé teploty. Jako optimální se ukázalo být 0,5 molárních % a teplota kolem 60 °C.

Kinetika sol-gel reakcí byla sledována pomocí FT-IR spektroskopie, na které je možno pozorovat drobné změny mezi asymetrickými vazbami. Když dostatečně vzroste množství Si-O-Si vazeb, lze usuzovat, že sol-gel reakce probíhá správně a podle poměru mezi zanikajícím peakem alkoxykupin a zvětšujícím se peakem v oblasti Si-O-Si vazeb lze také zhruba určit, kdy reakci ukončit. To bylo provedeno i v případě této BP.

Po sol-gel reakci je často viskozita roztoku příliš malá pro tvorbu vláken. Proto je ještě třeba nějakou část rozpouštědla opatrně oddestilovat. V případě sol-gelu s IPA se podařilo dokonce vytvořit takové množství viskózního roztoku, že na něm bylo možné provést měření viskozity: 163 mPa·s. Roztok takové viskozity je již možné zvláknit, a proto byl přenesen do 5ml injekční stříkačky s kovovou jehlou. Stříkačka byla vložena do dávkovacího zařízení a na jehlu byla připnuta jedna elektroda. Druhá elektroda byla ve vzdálenosti 25 cm. Vlákna se podařilo vytáhnout při napětí 25 kV při dávkování 1,5 ml/h. Na první pohled bylo zjevné i malé množství kapek, které byly taktéž tahány ven ze stříkačky spolu s vlákny (ukazuje na stále nedostatečnou viskozitu solu). Vlákna jsou vidět na fotografii pořízené pomocí skenovací elektronové mikroskopie při zvětšení 10000 a 15000 krát (4.3 a 4.4).



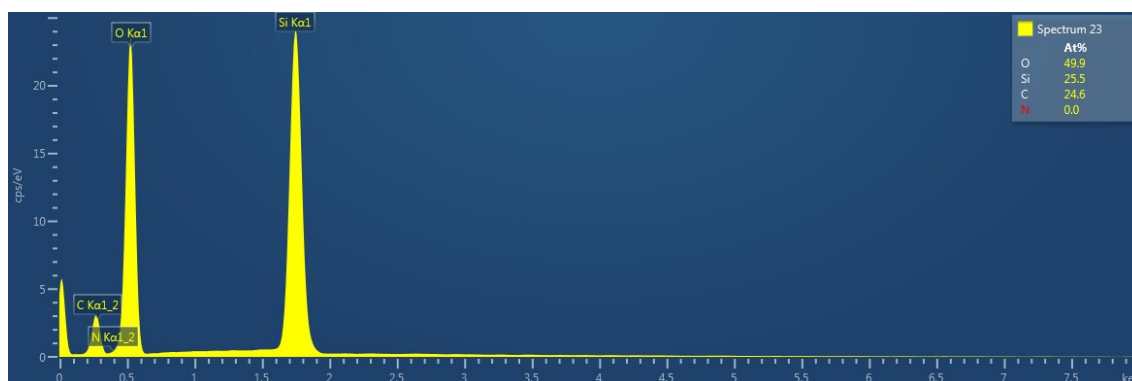
Obrázek 4.3: SEM, 10000x zvětšeno



Obrázek 4.4: SEM, 15000x zvětšeno

Z obrázků lze snadno rozpoznat, že se opravdu jedná o nanovlákná. Problémem se zdají být shluky rozpouštědla (kapky), které tvoří velké měchýřky. Je ale jisté, že sol-gel byl proveden za správných podmínek, protože se podařilo vytáhat i vlákna.

Tato vlákna byla následně charakterizována pomocí FT-IR spektroskopie a EDS. Žádná z uvedených charakteristik avšak neprokázala, že by vlákna mohla obsahovat i cyklodextriny. Pro ilustraci viz obrázek 4.5, na kterém je vidět EDS analýza vláken. V této analýze byl hledán obsah dusíku, který by ukazoval na močovinovou spojku zabudovanou v řetězci. Všechny analýzy ale měly pro takto malý obsah CD struktur ve vláknech příliš vysoké detekční limity. A tak bohužel nelze určit, zda vlákna připravená zmíněným postupem opravdu CD obsahují, nebo ne.

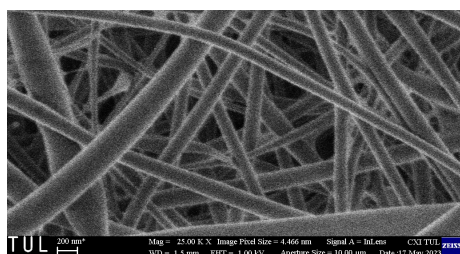


Obrázek 4.5: EDS analýza vláken

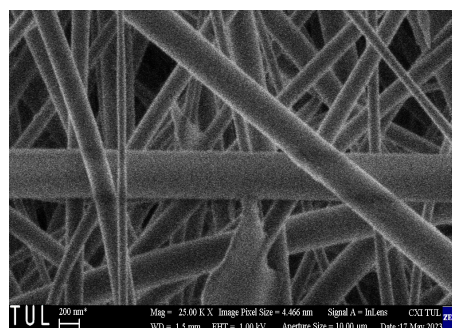
4.3 Funkcionalizace již připravených vláken z TEOS

Po neúspěších s vytvořenými vlákny bylo rozhodnuto, že bude ještě vyzkoušen jiný způsob zabudování CD do vláken, a to opět pomocí metody sol-gel. Tentokrát však povrchovou funkcionalizací již připravených TEOS vláken. Tato funkcionalizace probíhala za kyselých podmínek způsobených přítomností HCl, nebo bez přidání kyseliny. Bylo sice připraveno 6 roztoků, které reagovaly po různou dobu a za různých kyselostí, avšak všechna vlákna následně vykazovala stejné vlastnosti.

I tato vlákna byla analyzována pomocí EDS, FT-IR spektroskopie, TGA a SEM. Avšak FT-IR ani SEM neprokázaly žádné rozdíly mezi čistým a funkcionalizovaným TEOS (viz obrázky SEM analýzy 4.6 a 4.7).

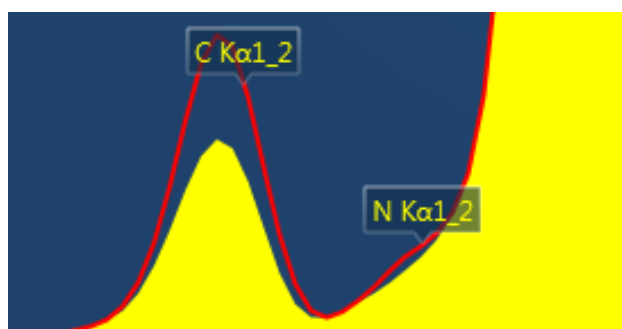


Obrázek 4.6: SEM – CD funkcionalizovaných vláken



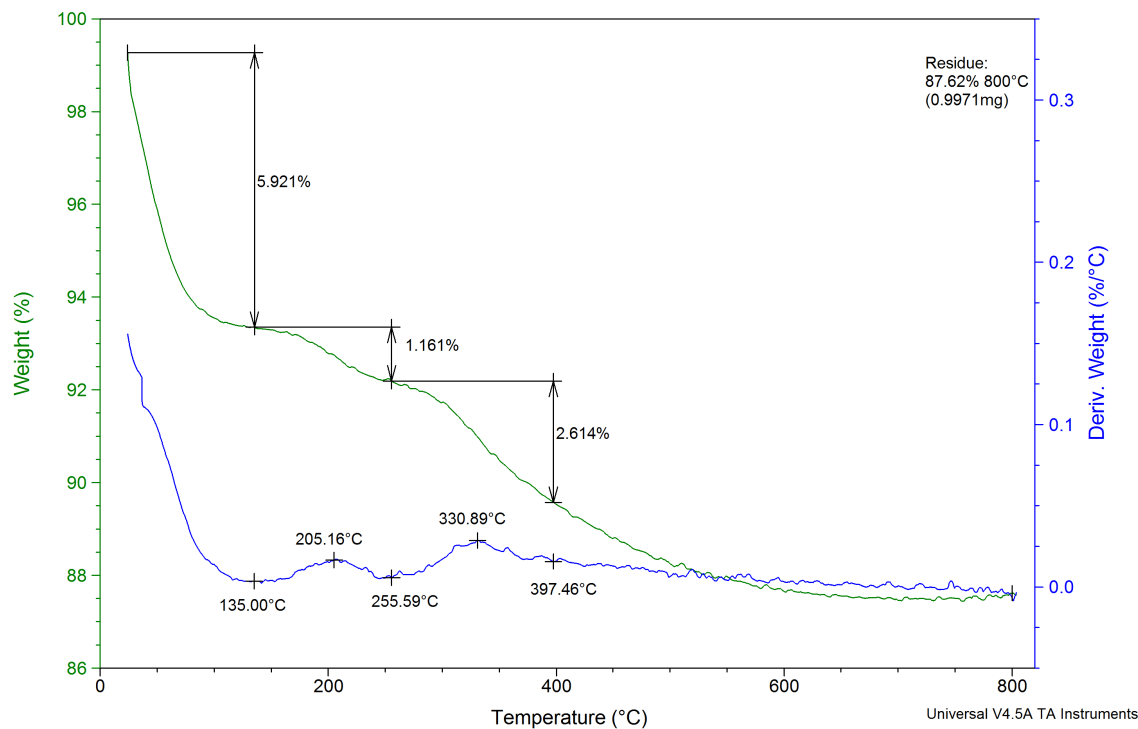
Obrázek 4.7: SEM – čistých TEOS vláken

Analýza EDS navzdory nevhodné povaze pro monitorování lehkých prvků nicméně dokázala odhalit stopové množství dusíku který může pocházet z močovinové spojky mezi prekurzorem a TEOS vláknem. EDS také ukazuje poměrově větší množství uhlíku u funkcionalizovaného vlákna, který ukazuje na nějaký organický útvar na povrchu (viz obrázek 4.8).



Obrázek 4.8: EDS ukazující stopové množství dusíku na funkcionalizovaném vlákně (červené) oproti čistému TEOS vlákně (žluté)

Nejpřesvědčivější je pak TGA, která ukázala zjevný rozdíl mezi oběma materiály (viz obrázek 4.9). Na obrázku lze zaznamenat nejprve velký úbytek hmotnosti nad 100 °C, za který může zcela jistě voda. Postupně jsou ale také ještě zřejmé další úbytky nutně způsobené nějakou organickou strukturou.



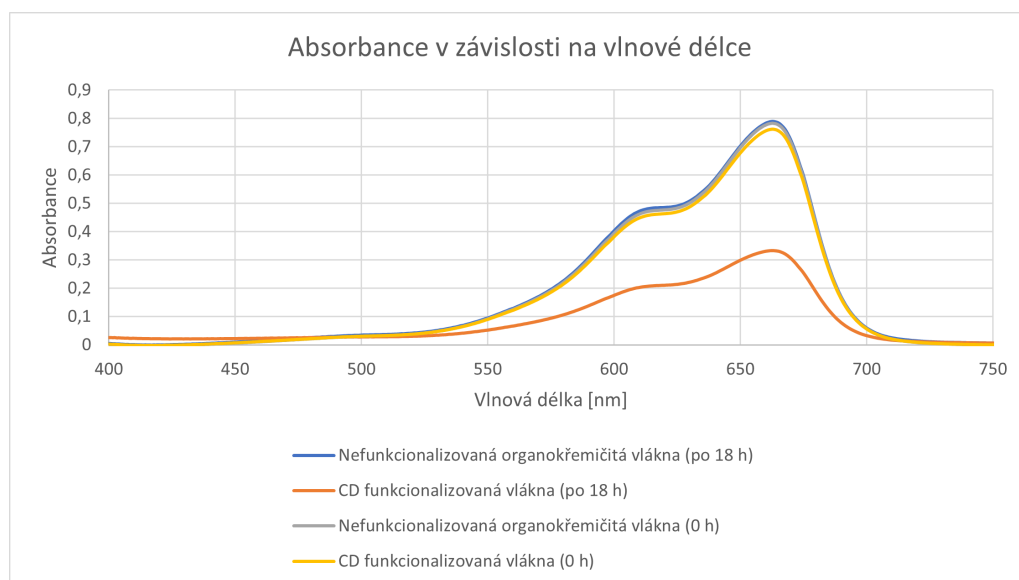
Obrázek 4.9: TGA funkcionalizovaných vláken

Slabá důkazová detekce způsobená velmi nízkým obsahem silylovaných CD ve struktuře byla důvodem, proč bylo rozhodnuto o použití poněkud starších analytických metod, které ale kupodivu přinesly velice slibné výsledky. Jedná se v první řadě o jednoduchý důkaz funkcionalizace pomocí kyseliny sírové a následného zahřátí v peci, po kterém je vidět na povrchu funkcionalizovaných vláken hnědá struktura (dehydratovaná pomocí kyseliny sírové). Takto provedená karbonizace ukazuje bezesporný rozdíl mezi povrchy obou materiálů. TEOS zůstává čistý, zatímco funkcionalizovaný materiál je pokryt načernalou barvou způsobenou přítomností uhlíku (viz porovnání obrázků 4.10 a 4.11). Oba materiály byl ponechány v kyselině i v peci po stejnou dobu. Výsledek analýzy tedy lze jednoznačně považovat za důkaz, že na povrchu vláken je obsažena organická struktura.



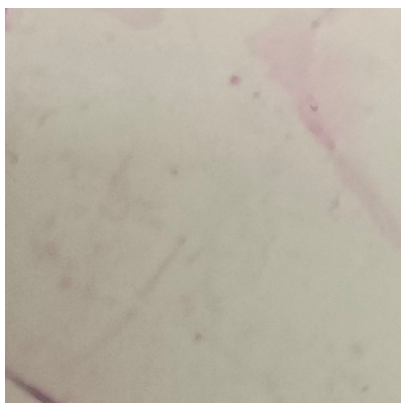
Obrázek 4.10: Výsledek po karbonizaci – čistý TEOS bez viditelného obsahu uhlíku
 Obrázek 4.11: Výsledek po karbonizaci – CD modifikovaný TEOS s evidentním obsahem uhlíku na povrchu

Další nepřímý důkaz CD obsaženého na povrchu vlákna byl proveden pomocí spektrometrických měření absorpce MM na UV-Vis. Vzorek s křemičitými vlákny spojenými benzenovou spojkou a prekurzorem funkcionalizovaný TEOS byly v pravidelných intervalech sledovány pomocí UV-Vis spektroskopie. Předpoklad byl, že vlákna obsahující CD, budou MM slabě vázat do kavity, zatímco druhá vlákna nikoliv. Tato teorie se ukázala být velmi správná. Spektrum na obrázku 4.12 ukazuje pokles absorpce kolem vlnové délky 670 nm pouze pro funkcionalizovaný TEOS pomocí CD. Druhý typ vláken s organokřemičitou strukturou vůbec nevykazoval schopnost vázat MM.



Obrázek 4.12: Rozdíl mezi absorbancí MM pro benzenem linkovaná organokřemičitá vlákna a CD funkcionalizovaná vlákna

Provedeno bylo mnohem více analýz, z nichž spousta selhala nebo neukazovala rozdíly mezi jednotlivými materiály tak razantně. Nicméně byla provedena ještě poslední vizuální analýza, kterou je také vhodné zmínit, a která ještě jednou jasně dokazuje odlišnost čistých TEOS vláken od těch funkcionalizovaných pomocí prekursoru. Po ponoření obou druhů vláken do roztoku RB a následném promytí vodou se ukazuje, že pouhý TEOS nesorbuje RB. Ten tedy zůstává bílý, zatímco struktura s funkcionalizací je i přes aplikaci vody stále růžová. Jako důkaz poslouží obrázky 4.13 a 4.14.



Obrázek 4.13: Čistá TEOS vlákna – RB se vymyl do vody



Obrázek 4.14: Povrch vláken s CD strukturou je stále růžový i po důkladném promytí vodou

5 Závěr

Cíle této BP byly: syntéza cyklodextrinového prekurzoru, příprava cyklodextrinových organosilanových nanovláken a analýza cyklodextrinových organosilanových nanovláken.

Čtyřkrokovou syntézou byl nasyntetizován monosilylovaný cyklodextrinový prekurzor, přičemž výtěžky této syntézy byly velmi vysoké i po čištění produktů. V jednom případě se dokonce podařilo v literatuře zmíněný výtěžek přesáhnout.

Prekurzor byl dále polymerizován spolu s TEOS pomocí sol-gel metody a zvlákněn z jehly. Jelikož však pro příliš malý obsah cyklodextrinů ve struktuře a časově náročnou přípravu nebylo možné potvrdit inkorporaci CD do vláken, byl proveden ještě jiný způsob přípravy – pomocí funkcionalizace povrchu předpřipravených TEOS vláken. Tato vlákna se podařilo charakterizovat pomocí TGA, EDS a UV-Vis. Všechny zmíněné analýzy potvrzují správnost povrchové modifikace, což vede k závěru, že cíle práce byly do posledního splněny.

Do budoucna se bude jistě snaha o přípravu hybridních cyklodextrinových vláken ještě zvyšovat, protože slibují přínos v nejrůznějších odvětvích chemie, biologie i medicíny. Je možné, že se dříve nebo později podaří nasyntetizovat požadovaná vlákna sol-gel metodou zmíněnou v této BP o takové koncentraci CD, že se jednoznačně každou charakterizační metodou potvrdí jejich povaha. Tato práce svými poznatky jistě přispěje k ukázání správného směru v této doposud nepříliš probádané problematice a bude výborným odrazovým můstkem pro budoucí výzkum.

Použitá literatura

- AGASKAR, Pradyot A., 2002. *Organolithic macromolecular materials derived from vinyl-functionalized spherosilicates: novel potentially microporous solids* [online]. [cit. 2023-04-10]. Dostupné z DOI: [10.1021/ja00199a065](https://doi.org/10.1021/ja00199a065).
- ALCALDE, M. et al., 1999. Chemical modification of lysine side chains of cyclodextrin glycosyltransferase from *Thermoanaerobacter* causes a shift from cyclodextrin glycosyltransferase to alpha-amylase specificity. *FEBS letters*. Roč. 445, č. 2-3. ISSN 0014-5793. Dostupné z DOI: [10.1016/s0014-5793\(99\)00134-9](https://doi.org/10.1016/s0014-5793(99)00134-9).
- AMIRI, Sahar a Azam RAHIMI, 2016. Hybrid nanocomposite coating by sol-gel method: a review. *Iranian Polymer Journal* [online]. Roč. 25, č. 6, s. 559–577 [cit. 2023-03-21]. ISSN 1026-1265, ISSN 1735-5265. Dostupné z DOI: [10.1007/s13726-016-0440-x](https://doi.org/10.1007/s13726-016-0440-x).
- AMMALA, Anne, 2013. Biodegradable polymers as encapsulation materials for cosmetics and personal care markets. *International Journal of Cosmetic Science* [online]. Roč. 35, č. 2 [cit. 2023-03-30]. ISSN 01425463. Dostupné z DOI: [10.1111/ics.12017](https://doi.org/10.1111/ics.12017).
- ASHTON, Peter R. et al., 1996. Amino Acid Derivatives of β -Cyclodextrin. *The Journal of Organic Chemistry* [online]. Roč. 61, č. 3 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0022-3263. Dostupné z DOI: [10.1021/jo951396d](https://doi.org/10.1021/jo951396d).
- BEDNÁŘOVÁ, Eva, Simona HYBELBAUEROVÁ a Jindřich JINDŘICH, 2016. Optimized methods for preparation of 6^I-(ω -sulfanyl-alkylene-sulfanyl)- β -cyclodextrin derivatives. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* [online]. Roč. 12, s. 349–352 [cit. 2023-05-12]. ISSN 1860-5397. Dostupné z DOI: [10.3762/bjoc.12.38](https://doi.org/10.3762/bjoc.12.38).
- BILENSOY, Erem a A Atilla HINCAL, 2009. Recent advances and future directions in amphiphilic cyclodextrin nanoparticles. *Expert Opinion on Drug Delivery* [online]. Roč. 6, č. 11, s. 1161–1173 [cit. 2023-04-03]. ISSN 1742-5247, ISSN 1744-7593. Dostupné z DOI: [10.1517/17425240903222218](https://doi.org/10.1517/17425240903222218).
- BONNELL, Dawn A., 2003. Materials in nanotechnology: New structures, new properties, new complexity. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* [online]. Roč. 21, č. 5, S194–S206 [cit. 2023-03-22]. ISSN 0734-2101, ISSN 1520-8559. Dostupné z DOI: [10.1116/1.1600445](https://doi.org/10.1116/1.1600445).

- BONNET, Véronique et al., 2003. Mono-N-glycosidation of β -Cyclodextrin— Synthesis of 6-(β -Cyclodextrinylamino)-6-deoxy-D-galactosides and of N-(6-Deoxy- β -cyclodextrinyl)galacto-azepane. *European Journal of Organic Chemistry* [online]. Roč. 2003, č. 24, s. 4810–4818 [cit. 2023-04-11]. ISSN 1434-193X, ISSN 1099-0690. Dostupné z DOI: [10.1002/ejoc.200300449](https://doi.org/10.1002/ejoc.200300449).
- BRINKER, C. J. et al., 1988. Structure of Sol—Gel-Derived Inorganic Polymers: Silicates and Borates. In: *Inorganic and Organometallic Polymers* [online]. American Chemical Society. Sv. 360 [cit. 2023-03-21]. ACS Symposium Series, č. 360. ISBN 978-0-8412-1442-2. Dostupné z DOI: [10.1021/bk-1988-0360.ch026](https://doi.org/10.1021/bk-1988-0360.ch026).
- BRUSATIN, Giovanna a Plinio INNOCENZI, 2001. Fullerenes in Sol-Gel Materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. Roč. 22, č. 3 [cit. 2023-03-21]. ISSN 1573-4846. Dostupné z DOI: [10.1023/A:1012200119928](https://doi.org/10.1023/A:1012200119928).
- CORRIU, Robert J. P. et al., 1992. New mixed organic-inorganic polymers: hydrolysis and polycondensation of bis(trimethoxysilyl)organometallic precursors. *Chemistry of Materials* [online]. Roč. 4, č. 6 [cit. 2023-04-10]. ISSN 0897-4756. Dostupné z DOI: [10.1021/cm00024a020](https://doi.org/10.1021/cm00024a020).
- CROUTXÉ-BARGHORN, Céline et al., 2017. Photoinduced nanostructured organosilica hybrids: Photoinduced nanostructured organosilica hybrids. *Polymer International* [online]. Roč. 66, č. 5, s. 640–646 [cit. 2023-04-10]. ISSN 09598103. Dostupné z DOI: [10.1002/pi.5300](https://doi.org/10.1002/pi.5300).
- DEGOUTIN, Stephanie a Maryse BACQUET, 2013. Novel porous organosilica containing amino and β -cyclodextrin groups. *Journal of Porous Materials* [online]. Roč. 20, č. 4, s. 663–671 [cit. 2023-05-05]. ISSN 1380-2224, ISSN 1573-4854. Dostupné z DOI: [10.1007/s10934-012-9640-8](https://doi.org/10.1007/s10934-012-9640-8).
- DURGUN, Muslum, Gulsah OZAN AYDIN a Hayal BULBUL SONMEZ, 2017. Aromatic alkoxysilane based hybrid organogels as sorbent for toxic organic compounds, fuels and crude oil. *Reactive and Functional Polymers* [online]. Roč. 115, s. 63–72 [cit. 2023-04-10]. ISSN 13815148. Dostupné z DOI: [10.1016/j.reactfunctpolym.2017.03.017](https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.03.017).
- FAHMY, Sherif Ashraf et al., 2020. Platinum Nanoparticles: Green Synthesis and Biomedical Applications. *Molecules* [online]. Roč. 25, č. 21 [cit. 2023-04-10]. ISSN 1420-3049. Dostupné z DOI: [10.3390/molecules25214981](https://doi.org/10.3390/molecules25214981).
- FAN, Jing et al., 2019. Beta-cyclodextrin-functionalized CdS nanorods as building modules for ultrasensitive photoelectrochemical bioassay of HIV DNA. *Biosensors and Bioelectronics* [online]. Roč. 142, s. 111557 [cit. 2023-04-16]. ISSN 09565663. Dostupné z DOI: [10.1016/j.bios.2019.111557](https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111557).
- FAUSTINI, Marco et al., 2018. History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. *Advanced Functional Materials* [online]. Roč. 28, č. 27 [cit. 2023-04-10]. ISSN 1616-3028. Dostupné z DOI: [10.1002/adfm.201704158](https://doi.org/10.1002/adfm.201704158).

- FENYVESI, É., M. VIKMON a L. SZENTE, 2016. Cyclodextrins in Food Technology and Human Nutrition: Benefits and Limitations. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* [online]. Roč. 56, č. 12, s. 1981–2004 [cit. 2023-03-30]. ISSN 1040-8398, ISSN 1549-7852. Dostupné z DOI: [10.1080/10408398.2013.809513](https://doi.org/10.1080/10408398.2013.809513).
- FOURMENTIN, Sophie, CRINI, Grégorio a LICHTFOUSE, Eric (ed.), 2018. *Cyclodextrin Fundamentals, Reactivity and Analysis*. Sv. 16 [online]. Cham: Springer International Publishing [cit. 2022-10-09]. Environmental Chemistry for a Sustainable World. ISBN 978-3-319-76158-9. Dostupné z DOI: [10.1007/978-3-319-76159-6](https://doi.org/10.1007/978-3-319-76159-6).
- FRANKS, A, 1987. Nanotechnology. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* [online]. Roč. 20, č. 12, s. 1442–1451 [cit. 2023-03-22]. ISSN 0022-3735. Dostupné z DOI: [10.1088/0022-3735/20/12/001](https://doi.org/10.1088/0022-3735/20/12/001).
- FU, Xue et al., 2018. Highly-Controllable Imprinted Polymer Nanoshell on the Surface of Silica Nanoparticles for Selective Adsorption of 17 β -Estradiol. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences* [online]. Roč. 8, č. 4, s. 210–224 [cit. 2023-04-10]. Dostupné z DOI: [10.4236/jeas.2018.84011](https://doi.org/10.4236/jeas.2018.84011).
- FÜLÖP, Z. et al., 2012. Self-assembly of cyclodextrins: formation of cyclodextrin polymer based nanoparticles. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* [online]. Roč. 22, č. 3, s. 215–221 [cit. 2023-04-03]. ISSN 17732247. Dostupné z DOI: [10.1016/S1773-2247\(12\)50032-8](https://doi.org/10.1016/S1773-2247(12)50032-8).
- GRABOWSKI, Grzegorz, 2019. Modelling of thermal expansion of single-and two-phase ceramic polycrystals utilising synthetic 3D microstructures. *Computational Materials Science* [online]. Roč. 156, s. 7–16 [cit. 2023-03-22]. ISSN 09270256. Dostupné z DOI: [10.1016/j.commatsci.2018.09.020](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.09.020).
- HAMASAKI, Keita et al., 1993. Fluorescent sensors of molecular recognition. Modified cyclodextrins capable of exhibiting guest-responsive twisted intramolecular charge transfer fluorescence. *Journal of the American Chemical Society* [online]. Roč. 115, č. 12, s. 5035–5040 [cit. 2023-05-12]. ISSN 0002-7863, ISSN 1520-5126. Dostupné z DOI: [10.1021/ja00065a012](https://doi.org/10.1021/ja00065a012).
- HENCH, Larry L. a Jon K. WEST, 1990. The sol-gel process. *Chemical Reviews* [online]. Roč. 90, č. 1, s. 33–72 [cit. 2023-03-21]. ISSN 0009-2665, ISSN 1520-6890. Dostupné z DOI: [10.1021/cr00099a003](https://doi.org/10.1021/cr00099a003).
- HOLUBOVÁ, Barbora et al., 2020. Novel chapter in hybrid materials: One-pot synthesis of purely organosilane fibers. *Polymer* [online]. Roč. 190 [cit. 2022-10-09]. ISSN 00323861. Dostupné z DOI: [10.1016/j.polymer.2020.122234](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122234).
- HSIEH, Ming-Lung et al., 2008. Single-step approach to β -cyclodextrin-bonded silica as monolithic stationary phases for CEC. *Journal of Separation Science* [online]. Roč. 31, č. 10, s. 1819–1827 [cit. 2023-05-05]. ISSN 16159306, ISSN 16159314. Dostupné z DOI: [10.1002/jssc.200700631](https://doi.org/10.1002/jssc.200700631).

- HU, Qi-Da, Gu-Ping TANG a Paul K. CHU, 2014. Cyclodextrin-Based Host–Guest Supramolecular Nanoparticles for Delivery: From Design to Applications. *Accounts of Chemical Research* [online]. Roč. 47, č. 7, s. 2017–2025 [cit. 2023-04-03]. ISSN 0001-4842, ISSN 1520-4898. Dostupné z DOI: [10.1021/ar500055s](https://doi.org/10.1021/ar500055s).
- HUANG, Z. et al., 1999. Growth of highly oriented carbon nanotubes by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*. Roč. 73, s. 3845–3847. Dostupné z DOI: [10.1063/1.122912](https://doi.org/10.1063/1.122912).
- HUSTON, Matthew et al., 2021. Green Synthesis of Nanomaterials. *Nanomaterials* [online]. Roč. 11, č. 8, s. 2130 [cit. 2023-03-22]. ISSN 2079-4991. Dostupné z DOI: [10.3390/nano11082130](https://doi.org/10.3390/nano11082130).
- CHEN, Dawei, Yuqin ZOU a Shuangyin WANG, 2019. Surface chemical-functionalization of ultrathin two-dimensional nanomaterials for electrocatalysis. *Materials Today Energy* [online]. Roč. 12, s. 250–268 [cit. 2023-03-22]. ISSN 24686069. Dostupné z DOI: [10.1016/j.mtener.2019.01.006](https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.01.006).
- KANG, Yan et al., 2011. β -Cyclodextrin-modified hybrid magnetic nanoparticles for catalysis and adsorption. *Journal of Materials Chemistry* [online]. Roč. 21, č. 11, s. 3704 [cit. 2023-04-03]. ISSN 0959-9428, ISSN 1364-5501. Dostupné z DOI: [10.1039/c0jm03513k](https://doi.org/10.1039/c0jm03513k).
- KARMAZÍNOVÁ, Petra, 2021. *Hybridní cyklodextrinové nanomateriály*. Dostupné také z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/160486>. DP.
- KATIYAR, Nirmal Kumar, Krishanu BISWAS a C. S. TIWARY, 2021. Cryomilling as environmentally friendly synthesis route to prepare nanomaterials. *International Materials Reviews* [online]. Roč. 66, č. 7, s. 493–532 [cit. 2023-03-22]. ISSN 0950-6608, ISSN 1743-2804. Dostupné z DOI: [10.1080/09506608.2020.1825175](https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1825175).
- KIM, Young-Hwa et al., 2011. Tumor Targeting and Imaging Using Cyclic RGD-PEGylated Gold Nanoparticle Probes with Directly Conjugated Iodine-125. *Small* [online]. Roč. 7, č. 14, s. 2052–2060 [cit. 2023-04-09]. ISSN 16136810. Dostupné z DOI: [10.1002/sml.201100927](https://doi.org/10.1002/sml.201100927).
- KOMARNENI, Sridhar, 1992. Feature article. Nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* [online]. Roč. 2, č. 12 [cit. 2023-03-21]. ISSN 1364-5501. Dostupné z DOI: [10.1039/JM9920201219](https://doi.org/10.1039/JM9920201219).
- KOSTOFF, Ronald N. et al., 2006. The seminal literature of nanotechnology research. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. Roč. 8, č. 2, s. 193–213 [cit. 2023-03-22]. ISSN 1388-0764, ISSN 1572-896X. Dostupné z DOI: [10.1007/s11051-005-9034-9](https://doi.org/10.1007/s11051-005-9034-9).
- LAKKAKULA, Jaya Raju a Rui Werner MAÇEDO KRAUSE, 2014. A vision for cyclodextrin nanoparticles in drug delivery systems and pharmaceutical applications. *Nanomedicine* [online]. Roč. 9, č. 6, s. 877–894 [cit. 2023-04-03]. ISSN 1743-5889, ISSN 1748-6963. Dostupné z DOI: [10.2217/nmm.14.41](https://doi.org/10.2217/nmm.14.41).

- LOFTSSON, Thorsteinn a Einar STEFÁNSSON, 2022. Aqueous eye drops containing drug/cyclodextrin nanoparticles deliver therapeutic drug concentrations to both anterior and posterior segment. *Acta Ophthalmologica* [online]. Roč. 100, č. 1, s. 7–25 [cit. 2023-04-03]. ISSN 1755-375X, ISSN 1755-3768. Dostupné z DOI: [10.1111/aos.14861](https://doi.org/10.1111/aos.14861).
- MACAEV, Fliur a Veaceslav BOLDESCU, 2015. Cyclodextrins in Asymmetric and Stereospecific Synthesis. *Symmetry* [online]. Roč. 7, č. 4, s. 1699–1720 [cit. 2023-04-11]. ISSN 2073-8994. Dostupné z DOI: [10.3390/sym7041699](https://doi.org/10.3390/sym7041699).
- MAFFEO, Davide et al., 2011. Real-time monitoring of nanomolar binding to a cyclodextrin monolayer immobilized on a Si/SiO₂/novolac surface using white light reflectance spectroscopy: The case of triclosan. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. Roč. 358, č. 2 [cit. 2023-05-18]. ISSN 00219797. Dostupné z DOI: [10.1016/j.jcis.2011.03.024](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.03.024).
- MACHADO, Fernando Machado et al., 2015. Carbon Nanoadsorbents. In: *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications* [online]. Cham: Springer International Publishing [cit. 2023-05-19]. ISBN 978-3-319-18875-1. Dostupné z DOI: [10.1007/978-3-319-18875-1_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1_2).
- MÁKOVÁ, Veronika et al., 2021. Hybrid organosilane fibrous materials and their contribution to modern science. *Polymer* [online]. Roč. 228 [cit. 2022-10-09]. ISSN 0032-3861. Dostupné z DOI: [10.1016/j.polymer.2021.123862](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123862).
- MAYNARD, Dawn Kirby a Gyula VIGH, 2000. Synthesis and analytical characterization of the sodium salt of heptakis(2-*O*-methyl-3,6-di-*O*-sulfo)cyclomaltoheptaose, a chiral resolving agent candidate for capillary electrophoresis. *Carbohydrate Research* [online]. Roč. 328, č. 3 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0008-6215. Dostupné z DOI: [10.1016/S0008-6215\(00\)00114-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)00114-2).
- MEHROTRA, R. C., 1992. Present status and future potential of the Sol-Gel process. In: REISFELD, Renata a JJØRGENSEN, C. K. (ed.). *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses* [online]. Springer-Verlag. Sv. 77, s. 1–36 [cit. 2023-03-21]. ISBN 978-3-540-54374-9. Dostupné z DOI: [10.1007/BFb0036964](https://doi.org/10.1007/BFb0036964).
- MEJIA-ARIZA, Raquel et al., 2016. Cyclodextrin-based supramolecular nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry B* [online]. Roč. 5, č. 1, s. 36–52 [cit. 2023-04-11]. ISSN 2050-7518. Dostupné z DOI: [10.1039/C6TB02776H](https://doi.org/10.1039/C6TB02776H). Publisher: The Royal Society of Chemistry.
- MILENIN, Sergey A. et al., 2018. Synthesis of new organoelement copolymers based on polydimethylsiloxanes and aminophosphonates. *Journal of Organometallic Chemistry* [online]. Roč. 870 [cit. 2023-04-10]. ISSN 0022-328X. Dostupné z DOI: [10.1016/j.jorganchem.2018.06.026](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.06.026).

- MORIN-CRINI, Nadia et al., 2018. Silica Materials Containing Cyclodextrin for Pollutant Removal. In: FOURMENTIN, Sophie, CRINI, Grégorio a LICHT-FOUSE, Eric (ed.). *Cyclodextrin Applications in Medicine, Food, Environment and Liquid Crystals* [online]. Springer International Publishing [cit. 2023-04-11]. Environmental Chemistry for a Sustainable World. ISBN 978-3-319-76162-6. Dostupné z DOI: [10.1007/978-3-319-76162-6_6](https://doi.org/10.1007/978-3-319-76162-6_6).
- MORTIER, Tom, André PERSOONS a Thierry VERBIEST, 2006. Two-step synthesis of high aspect ratio gold nanorods. *Central European Journal of Chemistry - CENT EUR J CHEM*. Roč. 4, s. 160–165. Dostupné z DOI: [10.1007/s11532-005-0012-y](https://doi.org/10.1007/s11532-005-0012-y).
- OKTAY, Burcu, Nilhan KAYAMAN-APOHAN a Serap ERDEM, 2014. Fabrication of nanofiber mats from electrospinning of functionalized polymers. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Roč. 64. Dostupné z DOI: [10.1088/1757-899X/64/1/012011](https://doi.org/10.1088/1757-899X/64/1/012011).
- OMER, Muhammad, Sajjad HAIDER a Soo-Young PARK, 2011. A novel route for the preparation of thermally sensitive core-shell magnetic nanoparticles. *Polymer* [online]. Roč. 52, č. 1, s. 91–97 [cit. 2023-04-09]. ISSN 00323861. Dostupné z DOI: [10.1016/j.polymer.2010.11.011](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.011).
- OZYILMAZ, Elif et al., 2014. Improving catalytic hydrolysis reaction efficiency of sol-gel-encapsulated *Candida rugosa* lipase with magnetic β -cyclodextrin nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [online]. Roč. 113, s. 182–189 [cit. 2023-04-12]. ISSN 09277765. Dostupné z DOI: [10.1016/j.colsurfb.2013.08.019](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.08.019).
- PAN, Jianming et al., 2010. Selective recognition of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by uniformly sized molecularly imprinted microspheres with β -cyclodextrin/attapulgitite composites as support. *Chemical Engineering Journal* [online]. Roč. 162, č. 3, s. 910–918 [cit. 2023-05-18]. ISSN 13858947. Dostupné z DOI: [10.1016/j.cej.2010.06.039](https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.039).
- PIRES, Felipe Q. et al., 2019. Lipid nanoparticles as carriers of cyclodextrin inclusion complexes: A promising approach for cutaneous delivery of a volatile essential oil. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [online]. Roč. 182, s. 110382 [cit. 2023-04-03]. ISSN 09277765. Dostupné z DOI: [10.1016/j.colsurfb.2019.110382](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110382).
- POH, Tuang Yeow et al., 2018. Inhaled nanomaterials and the respiratory microbiome: clinical, immunological and toxicological perspectives. *Particle and Fibre Toxicology* [online]. Roč. 15, č. 1, s. 46 [cit. 2023-04-10]. ISSN 1743-8977. Dostupné z DOI: [10.1186/s12989-018-0282-0](https://doi.org/10.1186/s12989-018-0282-0).
- PURCAR, Violeta et al., 2022. Investigation of Hybrid Films Based on Fluorinated Silica Materials Prepared by Sol-Gel Processing. *Coatings* [online]. Roč. 12, č. 10 [cit. 2023-04-10]. ISSN 2079-6412. Dostupné z DOI: [10.3390/coatings12101595](https://doi.org/10.3390/coatings12101595).
- QI, Qingsheng a Wolfgang ZIMMERMANN, 2005. Cyclodextrin glucanotransferase: from gene to applications. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. Roč. 66, č. 5, s. 475–485 [cit. 2023-03-26]. ISSN 0175-7598, ISSN 1432-0614. Dostupné z DOI: [10.1007/s00253-004-1781-5](https://doi.org/10.1007/s00253-004-1781-5).

- RIZZI, Vito et al., 2021. Cyclodextrin nanosponges as adsorbent material to remove hazardous pollutants from water: The case of ciprofloxacin. *Chemical Engineering Journal* [online]. Roč. 411 [cit. 2023-04-16]. ISSN 13858947. Dostupné z DOI: [10.1016/j.cej.2021.128514](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128514).
- ŘEZANKA, Michal, 2019. Synthesis of substituted cyclodextrins. *Environmental Chemistry Letters* [online]. Roč. 17, č. 1 [cit. 2023-05-21]. ISSN 1610-3661. Dostupné z DOI: [10.1007/s10311-018-0779-7](https://doi.org/10.1007/s10311-018-0779-7).
- ŘEZANKA, Michal a Jindřich JINDŘICH, 2011. Complete sets of monosubstituted cyclomaltohexaoses (α -cyclodextrins) as precursors for further synthesis. *Carbohydrate Research* [online]. Roč. 346, č. 15 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0008-6215. Dostupné z DOI: [10.1016/j.carres.2011.08.011](https://doi.org/10.1016/j.carres.2011.08.011).
- SANCHEZ, Clément et al., 2005. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* [online]. Roč. 15, č. 35-36 [cit. 2023-03-22]. ISSN 1364-5501. Dostupné z DOI: [10.1039/B509097K](https://doi.org/10.1039/B509097K).
- SENER, A.G., A.S. ALTAY a Filiz LOKUMCU ALTAY, 2011. *Effect of voltage on morphology of electrospun nanofibers*. ISBN 978-1-4673-0160-2.
- SENER, Jaqueline D. et al., 2009. Hydroxypropyl- α -Cyclodextrin-Capped Palladium Nanoparticles: Active Scaffolds for Efficient Carbon-Carbon Bond Forming Cross-Couplings in Water. *Advanced Synthesis & Catalysis* [online]. Roč. 351, č. 14-15, s. 2411–2422 [cit. 2023-04-03]. ISSN 16154150, ISSN 16154169. Dostupné z DOI: [10.1002/adsc.200900348](https://doi.org/10.1002/adsc.200900348).
- SHARMA, Neha a Ashish BALDI, 2016. Exploring versatile applications of cyclodextrins: an overview. *Drug Delivery* [online]. Roč. 23, č. 3, s. 729–747 [cit. 2023-03-30]. ISSN 1071-7544, ISSN 1521-0464. Dostupné z DOI: [10.3109/10717544.2014.938839](https://doi.org/10.3109/10717544.2014.938839).
- SHYLESH, Sankaranarayananapillai, Volker SCHÜNEMANN a Werner R. THIEL, 2010. Magnetically Separable Nanocatalysts: Bridges between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. Roč. 49, č. 20, s. 3428–3459 [cit. 2023-04-09]. ISSN 14337851. Dostupné z DOI: [10.1002/anie.200905684](https://doi.org/10.1002/anie.200905684).
- SZEJTLI, J., 1982. Cyclodextrins in Food, Cosmetics and Toiletries. *Starch - Stärke* [online]. Roč. 34, č. 11, s. 379–385 [cit. 2023-03-30]. ISSN 00389056, ISSN 1521379X. Dostupné z DOI: [10.1002/star.19820341106](https://doi.org/10.1002/star.19820341106).
- TAKEO, Ken'Ichi, Kazuhiko UERAURA a Hisayoshi MITOH, 1988. Derivatives Of α -Cyclodextrin and the Synthesis of 6-*O*- α -D-Glucopyranosyl- α -Cyclodextrin. *Journal of Carbohydrate Chemistry* [online]. Roč. 7, č. 2 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0732-8303. Dostupné z DOI: [10.1080/07328308808058926](https://doi.org/10.1080/07328308808058926).
- TANAKA, Toyochi, 1981. Gels. *Scientific American* [online]. Roč. 244, č. 1, s. 124–138 [cit. 2023-03-21]. ISSN 0036-8733. Dostupné z DOI: [10.1038/scientificamerican0181-124](https://doi.org/10.1038/scientificamerican0181-124).

- THAMES, Shelby F. a Kamlesh G. PANJNANI, 1996. Organosilane polymer chemistry: A review. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* [online]. Roč. 6, č. 2 [cit. 2023-04-10]. ISSN 1572-8870. Dostupné z DOI: [10.1007/BF01098320](https://doi.org/10.1007/BF01098320).
- THOMAS, Neil R., 2010. Frederic Stanley Kipping—Pioneer in Silicon Chemistry: His Life & Legacy. *Silicon* [online]. Roč. 2, č. 4 [cit. 2023-04-10]. ISSN 1876-9918. Dostupné z DOI: [10.1007/s12633-010-9051-x](https://doi.org/10.1007/s12633-010-9051-x).
- TOLLES, W M, 1996. Nanoscience and nanotechnology in Europe. *Nanotechnology* [online]. Roč. 7, č. 2, s. 59–105 [cit. 2023-03-22]. ISSN 0957-4484, ISSN 1361-6528. Dostupné z DOI: [10.1088/0957-4484/7/2/001](https://doi.org/10.1088/0957-4484/7/2/001).
- TOPUZ, Fuat a Tamer UYAR, 2018. Electrospinning of Cyclodextrin Functional Nanofibers for Drug Delivery Applications. *Pharmaceutics* [online]. Roč. 11, č. 1 [cit. 2023-04-16]. ISSN 1999-4923. Dostupné z DOI: [10.3390/pharmaceutics11010006](https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11010006).
- VARAN, Gamze et al., 2017. Amphiphilic cyclodextrin nanoparticles. *International Journal of Pharmaceutics* [online]. Roč. 531, č. 2, s. 457–469 [cit. 2023-04-03]. ISSN 03785173. Dostupné z DOI: [10.1016/j.ijpharm.2017.06.010](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.06.010).
- WANG, Wen et al., 2009. Recyclable Nanobiocatalyst for Enantioselective Sulfoxidation: Facile Fabrication and High Performance of Chloroperoxidase-Coated Magnetic Nanoparticles with Iron Oxide Core and Polymer Shell. *Journal of the American Chemical Society* [online]. Roč. 131, č. 36, s. 12892–12893 [cit. 2023-04-09]. ISSN 0002-7863, ISSN 1520-5126. Dostupné z DOI: [10.1021/ja905477j](https://doi.org/10.1021/ja905477j).
- WANG, Yichuan et al., 2021. Cyclodextrin capped gold nanoparticles (AuNP@CDs): from synthesis to applications. *Journal of Materials Chemistry B* [online]. Roč. 9, č. 11, s. 2584–2593 [cit. 2023-04-11]. ISSN 2050-7518. Dostupné z DOI: [10.1039/D0TB02857F](https://doi.org/10.1039/D0TB02857F). Publisher: The Royal Society of Chemistry.
- WHATMORE, Roger W., 2006. Nanotechnology—what is it? Should we be worried? *Occupational Medicine* [online]. Roč. 56, č. 5, s. 295–299 [cit. 2023-03-22]. ISSN 1471-8405, ISSN 0962-7480. Dostupné z DOI: [10.1093/occmed/kql050](https://doi.org/10.1093/occmed/kql050).
- XING, Malcolm et al., 2014. Nanosilver particles in medical applications: synthesis, performance, and toxicity. *International Journal of Nanomedicine* [online], s. 2399 [cit. 2023-04-09]. ISSN 1178-2013. Dostupné z DOI: [10.2147/IJN.S55015](https://doi.org/10.2147/IJN.S55015).
- XU, Meiyun et al., 2010. Cyclodextrin Supramolecular Complex as a Water-Soluble Ratiometric Sensor for Ferric Ion Sensing. *Langmuir* [online]. Roč. 26, č. 6, s. 4529–4534 [cit. 2023-04-11]. ISSN 0743-7463, ISSN 1520-5827. Dostupné z DOI: [10.1021/la9033244](https://doi.org/10.1021/la9033244).
- YEH, Yi-Cheun, Brian CRERAN a Vincent M. ROTELLO, 2012. Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology. *Nanoscale* [online]. Roč. 4, č. 6, s. 1871–1880 [cit. 2023-04-11]. ISSN 2040-3372. Dostupné z DOI: [10.1039/C1NR11188D](https://doi.org/10.1039/C1NR11188D).

- YU, Mingan et al., 2015. Supramolecular assemblies constructed from β -cyclodextrin-modified montmorillonite nanosheets as carriers for 5-fluorouracil. *Journal of Materials Chemistry B* [online]. Roč. 3, č. 46, s. 9043–9052 [cit. 2023-05-05]. ISSN 2050-7518. Dostupné z DOI: [10.1039/C5TB01513H](https://doi.org/10.1039/C5TB01513H). Publisher: The Royal Society of Chemistry.
- YUAN, Chao, Caiyun CHENG a Bo CUI, 2021. Pickering Emulsions Stabilized by Cyclodextrin Nanoparticles: A Review. *Starch - Stärke* [online]. Roč. 73, č. 11-12, s. 2100077 [cit. 2023-04-03]. ISSN 0038-9056, ISSN 1521-379X. Dostupné z DOI: [10.1002/star.202100077](https://doi.org/10.1002/star.202100077).
- YUAN, Yanping a Jimin CHEN, 2016. Nano-Welding of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Silicon and Silica Surface by Laser Irradiation. *Nanomaterials*. Roč. 6. Dostupné z DOI: [10.3390/nano6030036](https://doi.org/10.3390/nano6030036).
- ZHANG, Jianbo et al., 2011. H₂SO₄-SiO₂: Highly Efficient and Reusable Catalyst for per-*O*-Acetylation of Carbohydrates Under Solvent-Free Conditions. *Journal of Carbohydrate Chemistry* [online]. Roč. 30, č. 3 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0732-8303. Dostupné z DOI: [10.1080/07328303.2011.621042](https://doi.org/10.1080/07328303.2011.621042).
- ZHENG, M., T. ENDO a W. ZIMMERMANN, 2002. Enzymatic Synthesis and Analysis of Large-Ring Cyclodextrins. *Australian Journal of Chemistry* [online]. Roč. 55, č. 2, s. 39 [cit. 2023-03-26]. Dostupné z DOI: [10.1071/CH01189](https://doi.org/10.1071/CH01189).
- ZHONG, Ning, Hoe-Sup BYUN a Robert BITTMAN, 1998. An improved synthesis of 6-*O*-monotosyl-6-deoxy- β -cyclodextrin. *Tetrahedron Letters* [online]. Roč. 39, č. 19, s. 2919–2920 [cit. 2023-04-11]. ISSN 00404039. Dostupné z DOI: [10.1016/S0040-4039\(98\)00417-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(98)00417-1).