

---

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie  
Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály

**Mezoporézní částice - syntéza, funkcionalizace a  
vlastnosti**

**Mesoporous particles - synthesis,  
functionalization and properties**

**Bakalářská práce**

Autor: **Maxim Savelov**  
Vedoucí práce: RNDr. Michal Řezanka, Ph.D.  
Konzultant: prof. Ing. Ivan Stibor, CSc.

**V Liberci 14. 5. 2013**

Místo této stránky svázat zadání

## **Prohlášení**

Byl jsem seznámen s tím, 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 (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

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

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum

Podpis

## **Poděkování**

Rád bych zde poděkoval lidem, kteří svou pomocí se podíleli na vzniku této bakalářské práce. Především bych chtěl poděkovat vedoucímu bakalářské práce **RNDr. Michalu Řezankovi, Ph.D** a konzultantovi **prof. Ing. Ivanu Stiborovi, CSc.** za jejich nesmírně důležité odborné rady a čas, který mi věnovali při řešení dané problematiky.

Také bych chtěl poděkovat celé **katedře chemie** za poskytnutí prostoru a potřebného vybavení pro uskutečnění pokusů. Za snímky ze SEM bych chtěl poděkovat **Ing. Pavlu Kejzlarovi.**

## **Abstrakt**

Tato bakalářská práce pojednává o problematice spojené se syntézou křemičitých mezoporézních materiálů. Jsou zde popsány základní principy přípravy, funkcionalizace a zásady sledování sorpčních vlastností mezoporézních materiálů. Bakalářská práce se též věnuje poznatkům o biokompatibilitě křemičitých nanočástic.

V experimentální části je věnována pozornost především přípravě nanočástic MCM-41 a jejich funkcionalizaci roubovací metodou a metodou současné kondenzace obou komponent. Velký důraz je zde kladen na studium adsorpčních a desorpčních vlastností MCM-41 v závislosti na přítomnosti funkčních skupin, použitém sledovacím barvivu a pH prostředí. Přínosem je optimalizace procesu sledování desorpčních vlastností kontinuální metodou v kyvetě a způsob funkcionalizace roubovací metodou.

### **Klíčová slova:**

mezoporézní materiál, MCM-41, funkcionalizace, sorpce, methylenová modř.

## **Abstract**

This bachelor thesis deals with issue, connected with synthesis mesoporous silica materials. There are described basic principles of preparation, functionalization and principles for monitoring sorption properties of mesoporous materials. It also presents knowledge about the biocompatibility of silica nanoparticles.

In practical part attention is given to preparing nanoparticles MCM-41 and their postsynthetic grafting and co-condensation method of functionalization. Great emphasis is placed on the study of adsorption and desorption properties of MCM-41 depending on the presence of functional groups, used tracer dye and pH of solution, where dye is released. The benefit is the optimization of the dye release monitoring process by continuous method in cuvette and the way to functionalize material by the postsynthetic grafting method.

### **Keywords:**

mesoporous material, MCM-41, functionalization, sorption, methylene blue.

## Obsah

1. Úvod.....	9
2. Teoretická část .....	11
2.1. Základní druhy materiálů .....	12
2.1.1. M41S materiály .....	13
2.1.2. SBA .....	15
2.2. Základní principy přípravy mezostruktury.....	18
2.2.1. SDA .....	20
2.2.2. Křemičité činidlo .....	20
2.2.3. Reakční prostředí .....	21
2.2.4. Postup přípravy .....	22
2.3. Funkcionalizace povrchu mezoporézní látky .....	24
2.3.1. Roubovací metoda .....	25
2.3.2. Současná kondenzace obou komponent .....	26
2.4. Biokompatibilita.....	26
2.5. Sledování sorpčních vlastností .....	28
2.5.1. Sledování adsorpce .....	29
2.5.2. Sledování desorpce .....	30
3. Experimentální část.....	31
3.1. Příprava MCM-41 .....	31
3.2. Funkcionalizace mezoporézního materiálu .....	33
3.3. Sledování sorpčních vlastností .....	35
4. Výsledky a diskuse.....	37
4.1. Příprava MCM-41 .....	37
4.2. Příprava funkcionalizovaného materiálu .....	40
4.2.1. Roubovací metoda .....	40
4.2.2. Současná kondenzace obou komponent .....	41
4.3. Charakteristika připravených materiálů .....	42
4.3.1. Elementární analýza.....	42
4.3.2. SEM .....	43
4.4. Sledování sorpčních vlastností .....	44

4.4.1. Adsorpce .....	45
4.4.2. Desorpce .....	51
Závěr .....	56
Reference .....	57
Přílohy .....	62

### Seznam obrázků:

<i>Obrázek 1: Sférická morfologie křemičitých mezoporézních sloučenin MCM – 41. (a) SEM a (b) TEM</i> .....	10
<i>Obrázek 2: Schéma materiálů MCM – 41 a MCM – 48</i> .....	13
<i>Obrázek 3: Hexagonální morfologie pórů MCM-41</i> .....	14
<i>Obrázek 4: Schéma struktury materiálu MCM – 48</i> .....	15
<i>Obrázek 5: TEM snímky materiálu SBA – 12: nahoře – přímý pohled na póry, dole – podélný řez póry .</i> .....	16
<i>Obrázek 6: zleva – SEM snímek materiálu SBA – 16, zprava – TEM snímek materiálu SBA – 16</i> .....	16
<i>Obrázek 7: TEM snímky materiálu SBA – 15; vlevo – přímý pohled na póry, vpravo – podélný řez póry</i> .....	17
<i>Obrázek 8: různé modifikace SBA – 15 (kulovité částice, vlákna, tyčinky)</i> .....	17
<i>Obrázek 9: nahoře: vzorec CTABr, dole: reakce micel CTABr s TEOS</i> .....	18
<i>Obrázek 10: přehled nejčastějších způsobů přípravy mezostrukturních materiálů</i> .....	19
<i>Obrázek 11: Schématické znázornění funkcionalizace povrchu mezoporézní látky</i> .....	24
<i>Obrázek 12: Modrou barvou jsou prezentovány micely SDA, červená představuje funkční skupinu</i> .....	25
<i>Obrázek 13: procentuální rozdělení počáteční aplikované dávky nanočástic v jednotlivých orgánech</i> .....	27
<i>Obrázek 14: Strukturní vzorce (a) Basic Green 5 a (b) Rhodaminu B</i> .....	28
<i>Obrázek 15: Strukturní vzorec methylenové modři a její adsorpční mechanismus na SiO<sub>2</sub></i> .....	29
<i>Obrázek 16: Závislost absorbance methylenové modři na vlnové délce</i> .....	30
<i>Obrázek 17: Kontinuální sledování: vlevo – adsorpce, vpravo – desorpce barviva rhodaminu B</i> .....	31
<i>Obrázek 18: Schéma filtrační aparatury</i> .....	39
<i>Obrázek 19: Spektrometr, používaný při měření absorbance</i> .....	44
<i>Obrázek 20: Uvolňování látky pomocí azobenzenu</i> .....	44
<i>Obrázek 21: Srovnání mezoporézních materiálů po adsorpci methylenové modři</i> .....	50
<i>Obrázek 22: Srovnání mezoporézních materiálů po adsorpci rhodaminu B</i> .....	50

### Seznam tabulek:

<i>Tabulka 1: Elementární analýza mezoporézního materiálu funkcionalizovaného roubovací metodou</i> .....	43
<i>Tabulka 2: Elementární analýza mezoporézního materiálu funkc. současnou kondenzací obou komponent</i> .....	43
<i>Tabulka 3: Adsorpční charakteristiky rhodaminu B na vybraných mezoporézních materiálech</i> .....	48
<i>Tabulka 4: Adsorpční charakteristiky methylenové modři na vybraných mezoporézních materiálech</i> .....	49

### Seznam grafů:

<i>Graf 1: Závislost absorbance methylenové modři na vlnové délce s označeným sledovacím bodem.....</i>	<i>46</i>
<i>Graf 2: Závislost absorbance rhodaminu B na vlnové délce s označeným sledovacím bodem. ....</i>	<i>46</i>
<i>Graf 3: Kalibrační křivka methylenové modři.....</i>	<i>47</i>
<i>Graf 4: Kalibrační křivka rhodaminu B. ....</i>	<i>47</i>
<i>Graf 5: Uvolňování rhodaminu B při pH 9,18.....</i>	<i>51</i>
<i>Graf 6: Uvolňování z vybraného materiálu MCM-41 v destilované vodě.....</i>	<i>52</i>
<i>Graf 7: Uvolňování rhodaminu B z MCM-41 při pH 4,01 .....</i>	<i>53</i>
<i>Graf 8: Uvolňování methylenové modři z MCM-41 při pH 4,01 s proloženou spojnicí trendu .....</i>	<i>54</i>
<i>Graf 9: Uvolňování methylenové modři z MCM-41, funkcionalizované roubovací metodou.....</i>	<i>55</i>
<i>Graf 10: Srovnání desorpčních křivek methylenové modři ze dvou různých materiálů.....</i>	<i>55</i>

### Seznam zkratk:

ALD	Atomic Layer Deposition
APTES	3-(aminopropyl)triethoxysilan
CTABr	cetyltrimethylamoniumbromid
LD	lethal dose, smrtelná dávka
MCM-41	Mobil Composition of Matter, označení druhu mesoporézní látky
PAL	povrchově aktivní látka
rpm	revolutions per minute, otáček za minutu
SBA	Santa Barbara acids
SDA	structure directing agent
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TEOS	tetraethylorthokřemičitan



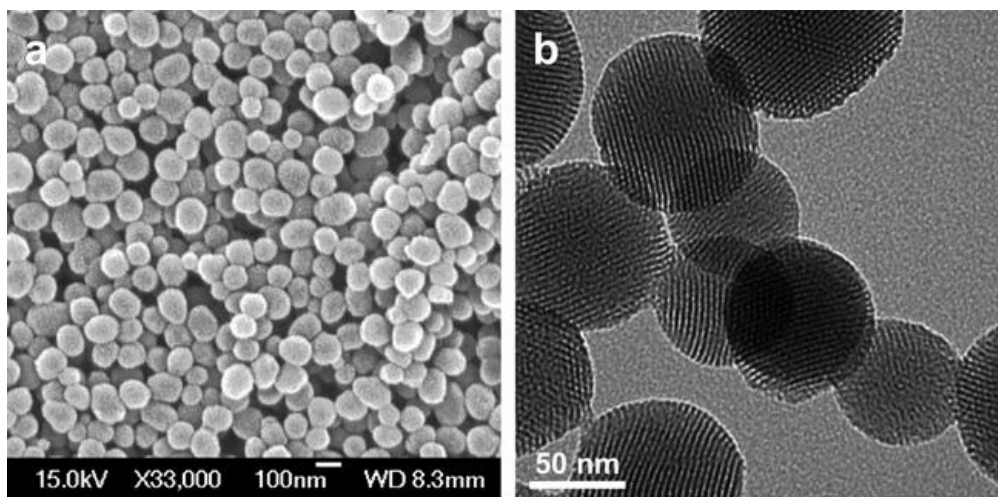
## 1. Úvod

Většina interakcí mezi různými molekulami, ať už se jedná o chemickou reakci nebo interakce na fyzikálním principu, probíhají na povrchu materiálu (částic, molekul, atd.). Snahou tedy je připravit materiál s co největším měrným povrchem. Tuto úlohu splňují nanomateriály, jako jsou nanovlákna, nanotrubičky, nanočástice a řada dalších materiálů, jejichž alespoň jeden rozměr spadá do intervalu 1 – 100 nanometrů. Vědní obor, který se touto problematikou zabývá, se nazývá nanotechnologie, a tyto materiály velmi malých rozměrů označujeme nanomateriály.

Máme-li práškový materiál, jehož částice jsou v rozměru nanometrů, tak sice splňuje cíl výrazného zvětšení měrného povrchu, avšak pro to, aby jeho povrch dosáhl svých maximálních hodnot, tak musí být porézní, tedy obsahovat póry. Z hlediska velikosti pórů rozdělujeme materiály na:

- mikroporézní, s póry o velikosti menší než 2 nm, sem patří např. zeolity
- mezoporézní, s póry o rozměrech 2 – 50 nm
- makroporézní, s póry o velikosti větší než 50 nm

Mnoho zajímavých aplikací, jako je navázání a následně cílené uvolnění léčiva [1][2], nosiče katalyzátorů [3], sorpční materiály [4] atd., využívá vlastností mezoporézního materiálu. Tento materiál totiž splňuje řadu specifických požadavků, mezi něž patří obrovský měrný povrch  $S_{\text{BET}}$  a jednotná velikost pórů a samotných částic. Má také výborný poměr velikosti měrného povrchu k velikosti pórů, což charakterizuje veličina, zvaná objem pórů v materiálu. Je totiž potřeba, aby látka, která se bude vázat na povrch, měla dostatek místa. Zároveň je potřeba, aby navazovaná látka měla dobrý přístup i do vnitřních částí pórů. Jelikož existuje velké množství druhů mezoporézního materiálu, získali si jednotlivé druhy vlastní označení. Materiál, jehož syntézou jsem se zabýval, nese označení MCM – 41, konkrétně má tento materiál hexagonální uspořádání mezopórů a vyznačuje se sférickou morfologií, což je demonstrováno na obrázku 1.



Obrázek 1: Sférická morfologie křemičitých mezoporézních sloučenin MCM – 41. (a) SEM a (b) TEM [5]

## 2. Teoretická část

V přírodě se vyskytují značně porézní materiály, zeolity, jež obsahují různé velikosti pórů, jejichž rozměr se pohybuje kolem hodnoty 5 – 12 Å [6], proto tyto materiály řadíme mezi mikroporézní s poměrně širokou distribuční křivkou pórů. Z těchto důvodů nelze v některých aplikacích využít značné pórovitosti tohoto materiálu, jednak protože je potřeba připravit materiál s přesně definovanou velikostí pórů, aby byla zajištěna homogenní distribuce adsorbovaných molekul [1], ale hlavním cílem je materiál s velikostí pórů dostatečných rozměrů pro navázání větších organických molekul. Zeolity mají širokou oblast použití, především v oblasti absorpce, kdy vážou na svůj vnitřní povrch menší molekuly, aniž by došlo ke změně struktury molekuly. Příkladem aplikace jsou molekulární síta s definovanou velikostí pórů, která dokáží absorbovat zbytkovou vodu z rozpouštědla.

Snahou však je, aby velikost pórů byla, co nejvíce konstantní, tedy distribuční křivka musí být poměrně úzká z již zmíněného důvodu. Tento požadavek poměrně dobře splňují křemičité mezoporézní materiály [5], vytvořené postupnou kondenzací křemičitého prekurzoru kolem micel povrchově aktivního činidla. Jejich studium nabývá v poslední době stále většího zájmu, díky rostoucím možnostem aplikací.

Příprava mezoporézního materiálu byla tedy již poměrně podrobně prostudována a lze v současnosti říci, že je možné vyrobit materiál s požadovanou velikostí pórů a úzkou distribuční křivkou [7]. Při některých aplikacích je také dáván důraz na tvar a velikost porézního materiálu. V tomto ohledu byla vytvořena řada různých materiálů, jež se liší nejen morfologií, ale i velikostí pórů, velikostí samotných nanočástic, přítomností různých stavebních prvků a řadou dalších vlastností, jež dávají unikátní možnosti pro určitý konkrétní materiál.

Díky obrovské velikosti povrchu, vztažené na gram vzorku mají mezoporézní materiály vynikající sorpční vlastnosti. Ty jsou však závislé na sorbované látce.

Základním materiálem, ze kterého vychází řada jiných materiálů, uplatňujících se při cílené dopravě léčiv, je anorganický křemičitý polymer, který nese označení MCM – 41. Poprvé byl představen v roce 1992 skupinou výzkumníků společnosti Mobil [8]. Toto označení je zkratkou názvu „Mobil Composition of Matter No. 41“. Spolu s obdobným materiálem s označením MCM–48 tvoří základní kostru

inteligentních materiálů, které se využívají nejen v medicíně, ale i jako molekulární síta, katalyzátory, absorpční média a v řadě dalších unikátních aplikací.

Tyto materiály se vyznačují nejen obrovským povrchem, ale i potřebnou jednotou velikostí pórů, které tvoří kanály napříč skoro celým polymerem. Velikost pórů se pohybuje většinou mezi hodnotami 1,5 až 20 nm [7]. Potřebnou velikost je možné v závislosti na pracovním postupu korigovat a upravovat dokonce v rámci hotového polymeru.

## 2.1. Základní druhy materiálů

Při přípravě mezoporézních materiálů nás zajímají jejich konkrétní vlastnosti, podle kterých lze tyto materiály členit a používat při různých aplikacích. Vlastnosti, které sledujeme, jsou: měrný povrch  $S_{\text{BET}}$ , objem pórů  $V_{\text{total}}$  a velikost pórů, případně jejich distribuční křivka. Na základě těchto parametrů dělíme mezoporézní materiály na dvě základní skupiny, a to M41S a SBA materiály, jež jsou detailněji popsány v následujících odstavcích.

Z důvodu dobré biokompatibility křemičitých mezoporézních materiálů je věnována pozornost těmto materiálům při biomedicínských aplikacích, a to ve dvou odvětvích:

1. cílený transport léčiv
2. regenerace kostní tkáně

Při těchto aplikacích je využívána schopnost mezoporézních křemičitých materiálů pohltit vysoké dávky léčiva do mezopórů. Navíc povrch, který je tvořen silanolovými skupinami Si-OH lze snadno funkcionalizovat a zajistit tak vytvoření určitého mechanismu pro následné cílené uvolnění léčiva [9].

Struktura stěn pórů se skládá z neuspořádané sítě siloxanových můstků Si-O-Si a volných silanolových skupin Si-OH, které tvoří reakční prostředí pro navázání požadovaných chemických sloučenin nebo chemických skupin. Tato vlastnost umožňuje i nefuncionalizované mezoporézní křemičité látky fungovat, jako materiál pro řízenou adsorpci a uvolňování samotných organických molekul bez potřeby funkcionalizace stěn pórů [1].

### 2.1.1. M41S materiály

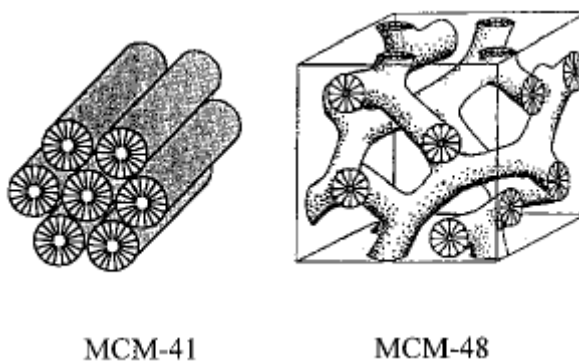
První objevenou skupinou mezoporézních materiálů s uspořádanou strukturou byly materiály s označením M41S – typ křemičité mezofáze. Poprvé byla tato řada představena výzkumným týmem společnosti ExxonMobil v roce 1992, který navrhnul použití povrchově aktivní látky (PAL) jako činidlo, určující strukturu připravované látky při procesu samoskladby a současném vzniku mezoporézního oxidu křemičitého [8].

M41S je hlavním označením materiálů, lišících se velikostí pórů, pod níž spadá podskupina tzv. MCM, což je zkratkou pro označení Mobil Composition of Matter.

Materiály, které patří do této skupiny, se vyznačují jednotnou velikostí pórů, které jsou orientovány podélně.

Změnou podmínek syntézy je možné řídit uspořádání struktury a upravovat vlastnosti připravovaného materiálu, získáme tak novou jedinečnou sloučeninu. Avšak, chceme-li získat materiál s potřebnými vlastnostmi, je potřeba vždy přesně dodržovat postup syntézy.

Syntéza těchto látek spočívá v použití hlavně kvartérních amoniových solí, jako SDA. Hlavními zástupci této skupiny jsou sloučeniny pod názvy MCM – 41, jenž má hexagonální uspořádání pórů a MCM – 48, jehož póry mají kubické uspořádání. Rozdíl je zřejmý z obrázku 2.

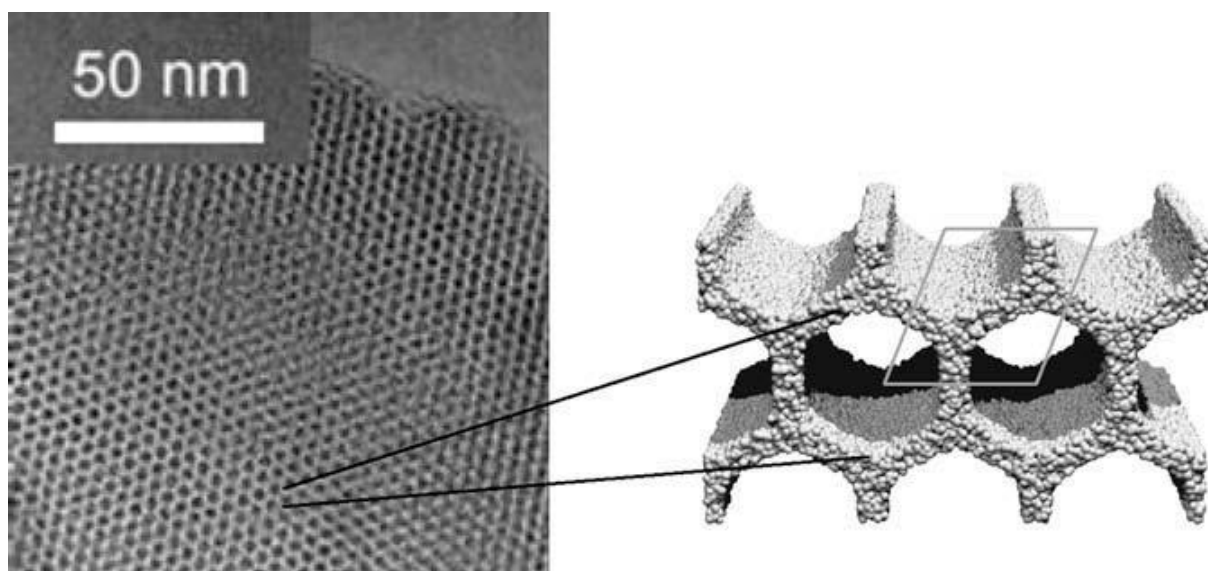


Obrázek 2: Schéma materiálů MCM – 41 a MCM – 48

### 2.1.1.1. MCM – 41

Jedná se o nejvíce studovaný materiál ze skupiny M41S. Často slouží, jako model, se kterým se porovnávají sorpční a jiné vlastnosti. Vyznačuje se jednoduchostí přípravy, nepatrným zesíťováním a zablokováním pórů. Kostra této sloučeniny se skládá z amorfního oxidu křemičitého, který vytváří hexagonální uspořádání pórů. Distribuční křivka pórů je velmi úzká, póry tedy mají téměř stejnou velikost.

Měrný povrch této látky je obrovský a dosahuje hodnoty  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ , což je spojené i s velkým objemem pórů. Póry mají stejnou orientaci podél vytvořeného polymeru, dosahují rozměrů blížících se submikronovému měřítku a vytváří strukturu podobnou včelím plástvím (obrázek 3).

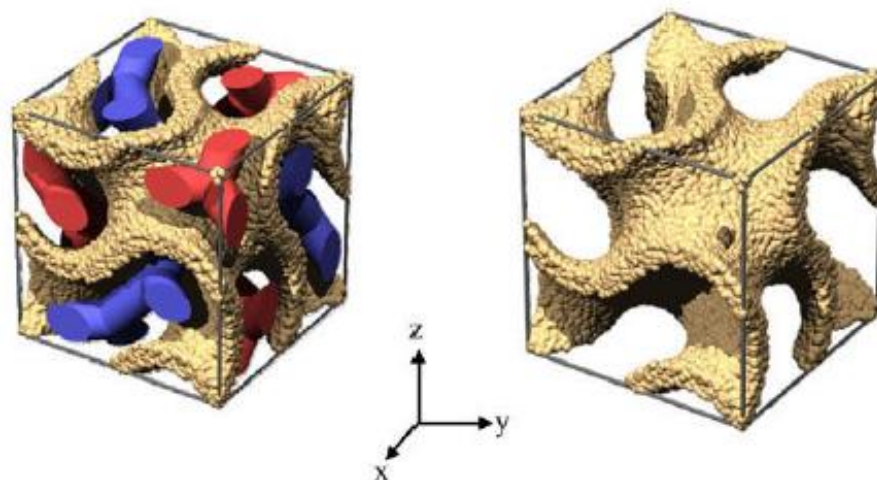


Obrázek 3: Hexagonální morfologie pórů MCM-41 [7]

V závislosti na reakčních podmínkách lze vytvořit póry o rozměrech v rozmezí 1,5 až 20 nm. Přičemž póry největších velikostí se připravují v přítomnosti bobtnajícího činidla [7]. Stěny pórů jsou velmi tenké – jejich tloušťka se pohybuje v rozmezí 1 až 1,5 nm. Tento fakt je příčinou chemické a hydrotermální nestability. Můžeme ji však vylepšit různými modifikacemi, například *in situ* přidáním různých solí [10]. Lze však také modifikovat povrch pórů po vytvoření polymeru metodami výměny iontů [11], úpravou v kyselině [12] nebo navázáním organokřemičitých funkčních skupin pro vytvoření hydrofóbních organických řetězců na povrchu [13].

### 2.1.1.2 MCM – 48

Tento materiál je druhým nejčastěji studovaným ze skupiny M41S. Vyznačuje se unikátními vlastnostmi, především pak svým uspořádáním pórů. Póry jsou uvnitř propojeny, jejich struktura je kubická, a tedy na rozdíl od MCM – 41 třídimenzionální [14] (obrázek 4). Na obrázku je červenou a modrou barvou naznačena přítomnost dvou různých micelárních systémů.



Obrázek 4: Schéma struktury materiálu MCM – 48 [7]

Měrný povrch, objem pórů a jejich velikost je podobná MCM – 41. Podobná je také chemická a hydrotermální odolnost, což je limitní pro určité aplikace [7].

Aplikační možnosti zatím nebyly dostatečně prostudovány. Předpokládá se však, že třídimenzionální porézní síť by mohla poskytnout důležité výhody v separačních a katalytických technologiích. Další výhodou třídimenzionálního systému je jeho schopnost snížit limitní vlastnosti difúze, tedy zvýšit její efektivnost [15].

### 2.1.2. SBA

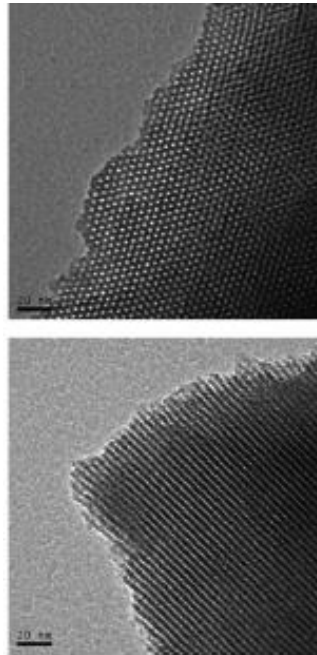
Další perspektivní skupina mezoporézních materiálů nese označení SBA, což je opět zkratka označující původ těchto materiálů – „Santa Barbara acids“. Byla syntetizována sice o něco později v roce 1998 [16], její význam však díky unikátním vlastnostem v poslední době prudce roste. Využití těchto materiálů je podobné, jako u skupiny M41S, tzn. v oblasti sorpčních technologiích, při katalýze a jiných aplikacích.

Syntéza je založena na použití polymerně organizovaných systémů povrchově aktivních činidel, které poskytují nepřímou reakci s kladně nabitým křemičitým zdrojem

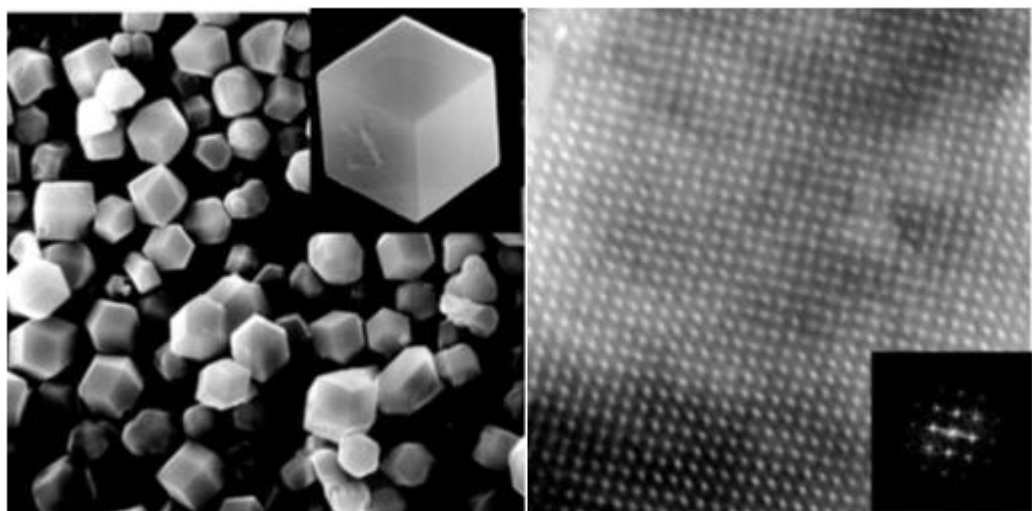


v kyselém prostředí. Schematicky  $(\text{Si}^0\text{H}^+)(\text{X}^-\text{T}^+)$ . Využívá se přitom třiblokových kopolymerů, jejichž hlavní složkou je polyethylenoxid a polypropylenoxid [17].

Různých druhů materiálů z této skupiny je celá řada: SBA – 11 (kubická struktura), SBA – 12 (třírozměrná hexagonální struktura, obrázek 5), SBA – 16 (obrázek 6) se strukturou podobnou MCM – 48 a další. Především se ale budu věnovat SBA – 15 s dvourozměrnou hexagonální strukturou.



Obrázek 5: TEM snímky materiálu SBA – 12: nahoře – přímý pohled na póry, dole – podélný řez póry [18].

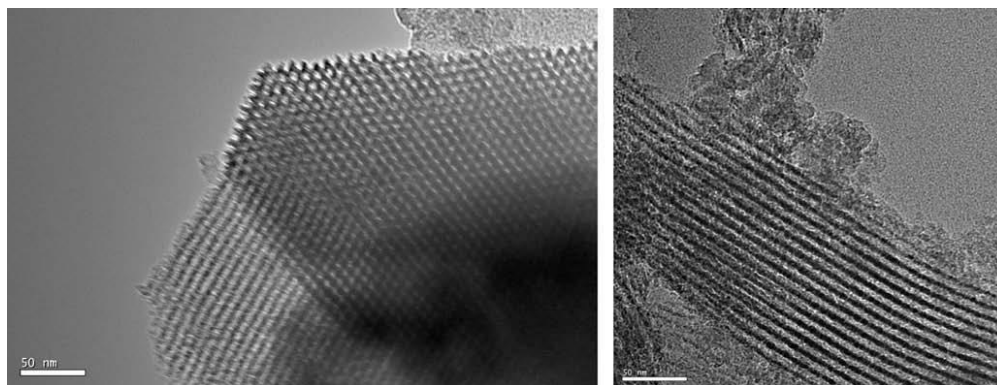


Obrázek 6: zleva – SEM snímek materiálu SBA – 16 a jeho krystalická struktura, zprava – TEM snímek materiálu SBA – 16 a jeho Fourierův difraktogram [19].



### 2.1.2.1. SBA – 15

V materiálu SBA – 15 jsou přítomny nejen mezopóry, jejichž velikost je mezi 4 – 14 nm, ale i mikropóry o velikosti, která je závislá na podmínkách syntézy a pohybuje se od 0,5 do 3 nm. Struktura mezopórů je dvourozměrná hexagonální (obrázek 7) a jejich velikost je jednotná.

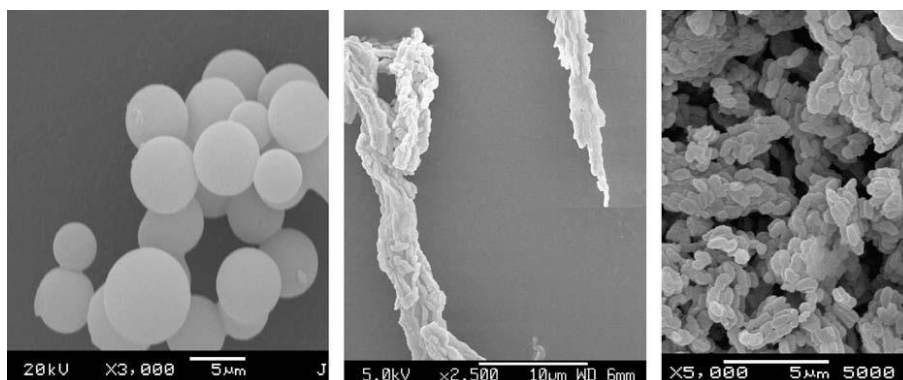


Obrázek 7: TEM snímky materiálu SBA – 15; vlevo – přímý pohled na póry, vpravo – podélný řez póry [7].

Hlavní nevýhodou MCM – 41 je již zmíněna chemická a hydrotermální nestabilita, způsobena malou tloušťkou stěn (cca 15 Å). Naproti tomu tloušťka stěn v SBA – 15 se pohybuje kolem 50 Å [20], což poskytuje tomuto materiálu větší hydrotermální stabilitu, která je vyžadována v některých aplikacích.

Tento materiál lze získat v několika různých modifikacích: ve formě různě jemných prášků, kde jemnost určuje velikost kulovitých částic (obrázek 8), ve formě tenkých filmů nebo například také ve formě monolitů.

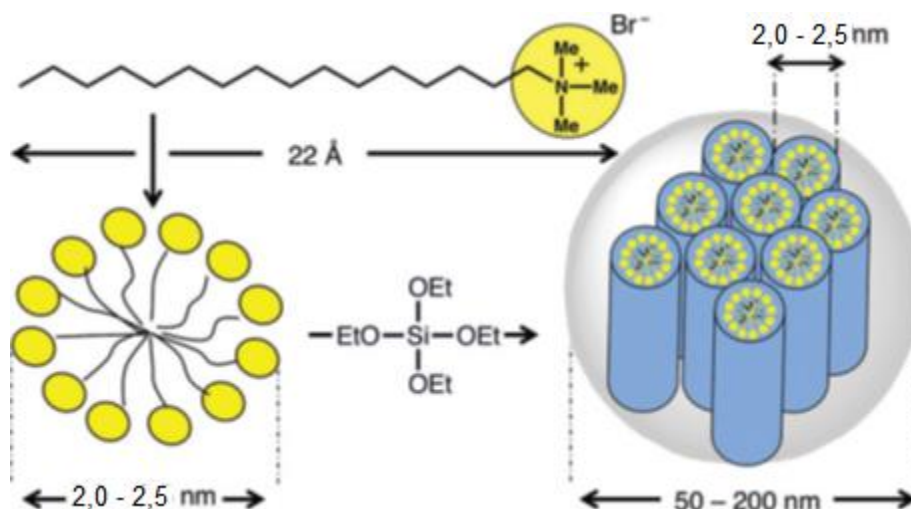
Aplikace tohoto materiálu jsou podobné, jako v případě MCM – 41. Navíc je zde možnost použití SBA – 15, jako šablony pro inverzní syntézu uhlíkatých částic [21].



Obrázek 8: různé modifikace SBA – 15 (kulovité částice, vlákna, tyčinky) [7].

## 2.2. Základní principy přípravy mezostruktury

Většina syntéz, které vedou k mezoporéznímu anorganickému materiálu, je prováděna na základě použití organického činidla, které má funkci šablony pro vznikající mezoporézní materiál. Nejčastěji tuto funkci splňuje cetyltrimethylamoniumbromid (CTABr). Materiál vzniká tak, že kolem vzorkovacího činidla kondenzuje křemičité činidlo, například tetraethylorthokřemičitan (TEOS). Schéma této syntézy je na obrázku 9.



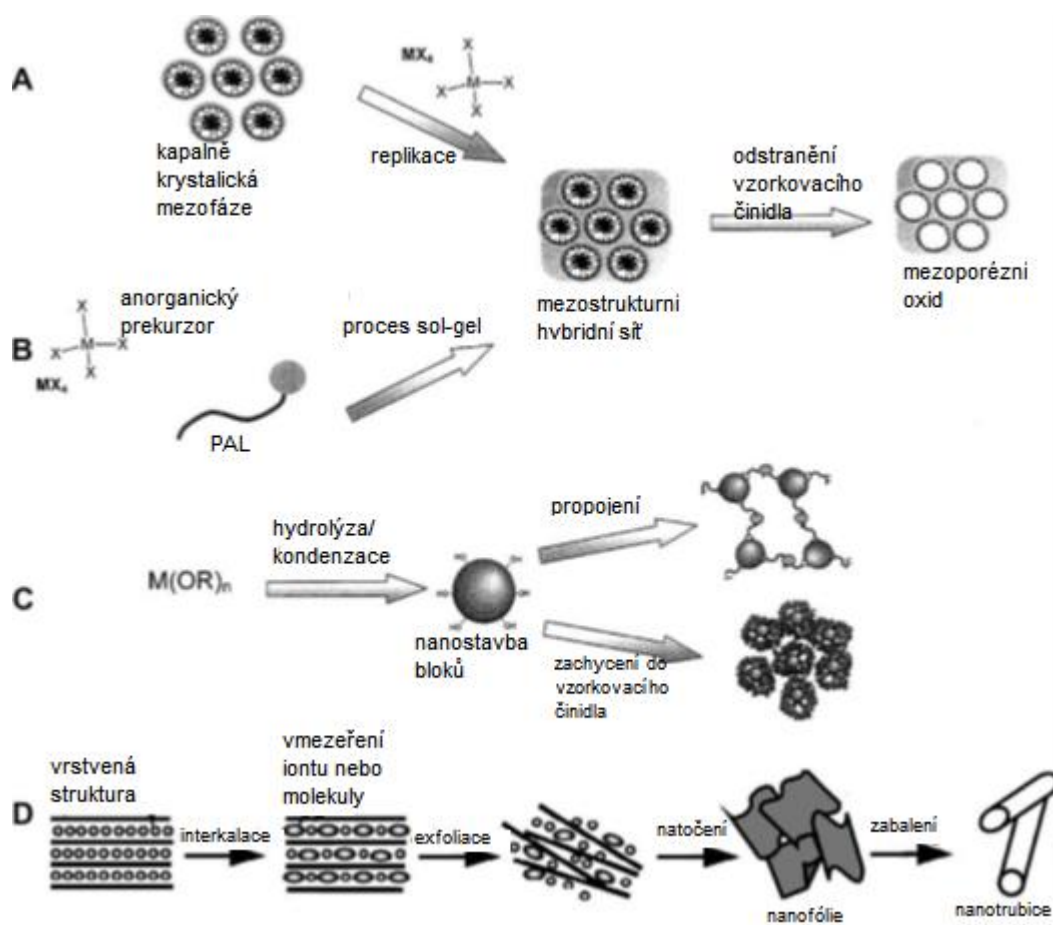
Obrázek 9: nahoře: vzorec CTABr, dole: reakce micel CTABr s TEOS [5]

Nicméně existují i způsoby přípravy bez pomocného organického činidla, jako je například „nanostavba bloků“ a další [7], uvedené na obrázku 10, tyto způsoby však nebyly předmětem mého zkoumání.

Velká rozmanitost mezoporézních materiálů a cest k nim vedoucích je založena na několika základních faktorech, jejichž dodržením dosáhneme požadované struktury. Těmito faktory jsou:

- volba vhodné povrchově aktivní látky – pomocí ní lze volit potřebné parametry vznikajícího produktu a následně řídit proces jeho vzniku
- poměry chemikálií a jejich charakter
- přítomnost aditiv
- vnější podmínky syntézy – teplota, míchání, reakce v autoklávu, mikrovlnné záření nebo reakce v ultrazvuku

Tyto a mnohé další vnější faktory dávají charakteristické výsledky pro jednotlivé způsoby syntézy.



**Obrázek 10, přehled nejčastějších způsobů přípravy mezostrukturálních materiálů. (A) vzorkování pomocí kapalně krystalické fáze, (B) samoskladba, (C) nanostavba bloků, (D) skládací mechanismus nanotrubic [7].**

Z tohoto důvodu je znalost podmínek syntézy, která vede k potřebným parametrům, klíčová. Umožňuje nám řídit morfologii a strukturní vlastnosti připravovaného materiálu, a dává smysl pojmu „inženýrství velikosti pórů“.

Ve zkratce lze říci, že pro přípravu potřebného materiálu s určitými požadovanými vlastnostmi musíme znát, případně zvolit kombinaci těchto tří faktorů: volba vhodného povrchově aktivního činidla, vnějších podmínek syntézy a volba křemičitého činidla, u kterého je třeba navíc zvážit jeho možnou interakci s molekulami vzorkovacího činidla [7].

### 2.2.1. SDA

Většina syntéz obdobných mezoporézních materiálů vychází z použití pro daný účel konkrétních pomocných organických činidel, které určují vlastnosti a parametry připravovaného materiálu. Anglický termín „structure directing agent“ (zkráceně SDA) perfektně vystihuje účel těchto organických činidel při syntéze mezoporézního materiálu, tedy určuje strukturu připravovaného polymeru.

Pro účely formování požadovaných vlastností pórů, nejlépe slouží povrchově aktivní látky (PAL) neboli surfaktanty (tenzidy), které jsou organického původu a tvoří micely. Tato vlastnost je stěžejní pro formování potřebné velikosti pórů. Při práci, za stejných podmínek a za stejného pracovního postupu, lze připravit polymer s požadovanou velikostí pórů pouhou změnou délky řetězce molekuly PAL.

Pro přípravu materiálů typu MCM se jako PAL, používají kvartérní amoniové soli, jejichž obecný vzorec je:  $C_nH_{2n+1}(C_mH_{2m+1})_3NX$ , kde  $n = 6 - 22$ ,  $m = 1 - 4$ ,  $X = Cl, Br, OH$  nebo  $HSO_4$ . Typickým příkladem takové soli je právě CTABr, jehož vzorec je  $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ .

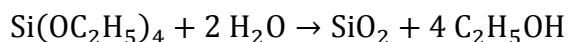
Hlavní funkcí PAL je tvorba micel, což jsou shluky molekul tenzidu, na jejichž povrchu je hydrofilní část tenzidu a uvnitř micely je hydrofobní část. Kolem micel se následně shlukuje křemičité činidlo, které však není schopno narušit strukturu micely, a proto při formování polymeru zůstává PAL uvnitř pórů.

Správná tvorba micel je nesmírně důležitým faktorem při syntéze mezoporézního materiálu, proto nelze tento krok jakkoliv zanedbat. Zejména je třeba zabránit nedokonalému rozpuštění PAL, protože by došlo nejen k nesprávné formaci pórů, ale i k problémům při odstraňování přebytečného množství tenzidu, který nelze jednoduše vymýt. Následkem toho se totiž při kalcinaci produktu na 550 °C materiál znehodnotí spálením přebytečného organického činidla na uhlík a oxid uhličitý. Při správné formaci micel se PAL kalcinací odstraní pouze ve formě vodní páry a oxidu uhličitého.

### 2.2.2. Křemičité činidlo

Ve většině případů se jako zdroj křemíku, který ve výsledku vytvoří oxid křemičitý,  $SiO_2$ , používají alkoxyxilany. Téměř vždy se však z této skupiny sloučenin

setkáváme s použitím tetraethylorthokřemičitanu. Vzorec této látky je  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . TEOS má tu unikátní schopnost, že dokáže poměrně jednoduše, například v pouhé přítomnosti vody, přecházet na oxid křemičitý podle následující reakce:



Výše uvedená reakce je klasickou reakcí typu sol – gel.

Také působením zvýšené teploty ( $> 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) TEOS snadno přechází na oxid křemičitý, za vzniku diethyletheru:



Právě působení tepla na vzorek nám poskytuje velmi čistý požadovaný oxid křemičitý se zachovalou uniformitou a velikostí pórů, jež je dána rozměry molekuly povrchově aktivního činidla (SDA), které je odstraněno vysokou teplotou.

Dalším způsobem, jak z kapalného TEOS připravit pevné křemičité částice, je nechat probíhat reakci v zásaditém nebo kyselém prostředí. Díky tomu, že vazba alkyl–kyslík v alkoxyasilanech je velmi nestabilní, lze právě působením kyseliny nebo zásady odštěpit alkylovou skupinu, která s činidlem reaguje, a na její místo se naváže vodík z kyseliny nebo zásady. Vytvoří se přitom na povrchu hydroxylová skupina -OH. Dochází tedy k jisté polykondenzaci za vzniku pevného polymeru. Tato reakce je však dost nepředvídatelná a nemůžeme s jistotou říci, kolik z celkových alkylových skupin se odštěpilo a nahradilo vodíkem.

Důvodem použití křemičitého činidla je to, že pro aplikace v medicíně, jako je například cílený přenos léčiva, se zdá být nejvhodnějším materiálem právě oxid křemičitý, o jehož biokompatibilitě budu pojednávat v kapitole 2.4.

### 2.2.3. Reakční prostředí

Mým hlavním předmětem zkoumání byl materiál MCM – 41 ze skupiny M41S. Patří sem také materiál s označením MCM – 48. Pro tuto skupinu bylo navrženo hned několik mechanismů vzniku: modelace prostřednictvím tekutých krystalů, samoskladba (anglicky self – assembly) a sdružená samoskladba. Vznik je umožněn tzv. iontovou interakcí mezi kladně nabitým molekulárním organizovaným systémem PAL

(micelami) a záporně nabitými molekulami křemičitého činidla. K této reakci je zapotřebí zásadité prostředí [7].

Dalším mezoporézním materiálem jsou sloučeniny s označením SBA, patří sem například SBA – 15 a SBA – 16, jež byly podrobněji popsány v kapitole 2.1.2. Tyto materiály mají poněkud odlišný princip reakce, proto je potřeba vytvořit pro ně specifické reakční prostředí, které je odlišné od materiálů M41S. Jedná se o interakci pomocí organizovaného systému PAL polymerního charakteru, která umožňuje takovému systému interagovat prostřednictvím nepřímé reakce povrchově aktivního činidla s kladně nabitými molekulami zdroje křemíku. Tato reakce probíhá v kyselém prostředí [7].

Existují samozřejmě i další vnější podmínky, které silně ovlivňují chod reakce a tedy i výsledný produkt. Mezi tyto faktory patří již zmiňované pH prostředí, v závislosti na druhu požadovaného materiálu zvolíme, zda reakce bude probíhat v kyselém, zásaditém či dokonce v neutrálním prostředí. Dalším faktorem je přítomnost aditiv, jako jsou různé soli, bobtnající prostředky [7], které zajišťují zvětšení pórů. Dále sem patří sekundární rozpouštědla, která jsou definovaná, jako látky organického původu, rozpustné ve vodě, používané obecně při přípravě některých léků. Jejich funkcí je zvýšení rozpustnosti, ve vodě málo rozpustných látek nebo ke zvýšení chemické stability systému. Společně s PAL se používají i sekundární PAL. Jsou to lehce amfifilní molekuly, které touto vlastností silně zvyšují agregaci primární PAL. Příkladem sekundárního rozpouštědla a zároveň sekundární PAL jsou alkoholy se středně dlouhým řetězcem (5 – 8 uhlíků) [22].

Jelikož se jedná o chemickou reakci, tak koncentrace jednotlivých sloučenin, výběr rozpouštědla a hlavně teplota zásadně ovlivňují výsledek syntézy. Je potřeba také přesně dodržovat experimentálně ověřené hodnoty otáček.

#### **2.2.4. Postup přípravy**

Proces přípravy mezoporézního materiálu můžeme popsat jako rozpuštění povrchově aktivního činidla (za konkrétních podmínek) a následné přidání křemičitého činidla, kterým může být již zmiňovaný TEOS, dále pak metasilikáty nebo tzv.

pyrogenní oxid křemičitý, jenž má sám o sobě poměrně velký povrch (cca 50 – 600 m<sup>2</sup>/g) [23].

Míchání reakční směsi za určité teploty poskytuje přístup jednotlivých reaktantů k sobě a potřebnou dobu na hydrolýzu a prekondenzaci. Proces následné kondenzace je možné řídit zvyšováním teploty.

Následujícím krokem je filtrace produktu. Z důvodu jemnosti připravovaného materiálu, jehož velikost se pohybuje od 50 – 500 nm je potřeba zvolit filtrační médium s velmi úzkými póry. Jelikož většina mezoporézních materiálů tvoří snadno shluky, plní tuto úlohu s postačujícími výsledky frita S4. Zároveň při filtraci je potřeba filtrovaný materiál postupně promývat. K tomu se používají různá rozpouštědla, například voda a alkoholy. Každé z těchto rozpouštědel je aplikováno samostatně, několikanásobně a v dostatečném množství.

Filtrací však nejsou dokonale odstraněny přebytečné zbytky rozpouštědel a dalších látek, které se účastní reakce. Z tohoto důvodu je potřeba nejdříve produkt vysušit při teplotě pohybující se kolem teploty varu rozpouštědel.

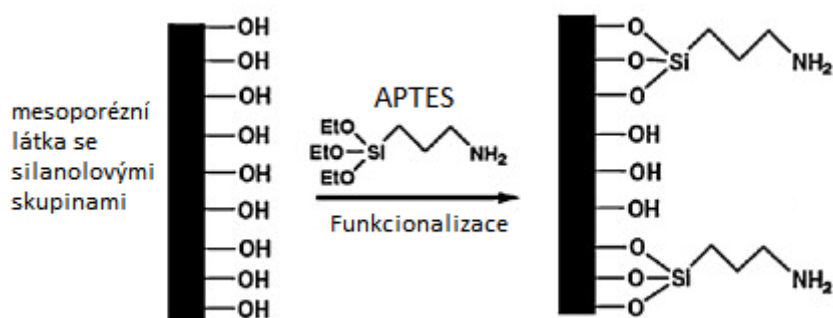
Posledním, avšak jedním z nejdůležitějších a nejtěžších úkolů, je odstranění PAL nejen z povrchu připravovaného materiálu, ale samozřejmě i z pórů. Toho lze dosáhnout dvěma základními cestami. Prvním způsobem je kalcinace, při níž je postupným ohřevem asi 1 °C/min zvýšena teplota na 500 °C. Jelikož požadované částice jsou složeny z molekul oxidu křemičitého, který snadno odolává takovýmto teplotám, je dosaženo úplného odstranění všech organických složek i zbytků rozpouštědla. Při kalcinaci je potřeba stupňování teploty dodržovat a nelze produkt přímo vystavit žíhací teplotě, protože by organická složka byla rozložena na uhlík místo oxidu uhličitého. Tímto by byl celý produkt znehodnocen. Druhou cestou pro odstranění PAL je metoda extrakce. Extrakční metoda je nezbytná, pokud se pokoušíme získat materiál funkcionalizovaný organickým činidlem, a tedy při kalcinaci by tato žádoucí funkcionalizující složka neodolala tak vysoké teplotě. Základním principem extrakce ve smyslu odstranění PAL z mezoporézního materiálu je jeho var v etanolu v kyselém prostředí, zajišťovaném kyselinou chlorovodíkovou. Máme-li však připravit pouze mezoporézní materiál bez organických složek, tak je lepší volit cestu kalcinace. Jednak není potřeba dalších chemikálií (ethanol, HCl), a také je při tomto procesu menší náročnost na obsluhu. Extrakce má však také své výhody, které se projevují až při

zautomatizování procesu a produkcích větších množství mezoporézního materiálu. Ekonomická výhoda spočívá v obnovení funkčnosti povrchově aktivního činidla. Z toho plyne i ekologická šetrnost této přípravy. Negativní stránkou je fakt, že extrakce je často nedostatečná pro odstranění PAL a nemůžeme ji použít pro jakékoliv druhy PAL a mezoporézního materiálu. Další nevýhodou je, že na rozdíl od kalcinace zde není podpořen proces další kondenzace křemičitého polymeru [7].

### 2.3. Funkcionalizace povrchu mezoporézní látky

Funkcionalizací rozumíme tvorbu kovalentní vazby mezi atomem křemíku na povrchu mezoporézní látky a atomem křemíku modifikátoru, nejčastěji přes kyslíkový můstek [24].

Pro vylepšení vlastností v oblasti cílené dopravy léčiv jsou studovány nejen samotné mezoporézní látky, jako nosiče pro navazované léčivo, ale je studován i vliv funkčních skupin na povrchu tohoto nosiče. Na povrch pórů a samotných částic se navazují organické sloučeniny, které jsou zakončeny funkční skupinou, zpravidla aminoskupinou  $-NH_2$  [5]. K tomuto účelu jsou nejvhodnější organoalkoxysilany, z nichž nejčastěji používaným je 3-(aminopropyl)triethoxysilan (APTES). Schéma reakce je na obrázku 11.



Obrázek 11; Schématické znázornění funkcionlizace povrchu mezoporézní látky [25]

Při funkcionlizaci dochází k vytvoření kovalentní vazby mezi povrchovými silanolovými skupinami a křemičitou částí funkcionlizujícího činidla. Tato reakce se nazývá silanizace. Obecně rozlišujeme funkcionlizaci dvou typů:

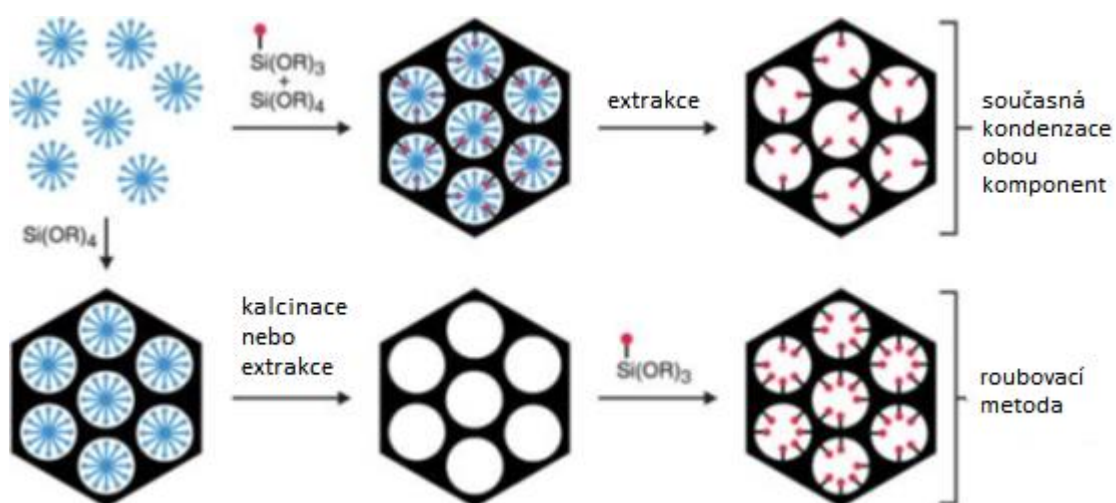
- roubovací metoda: nejdříve se připraví samotný mezoporézní materiál, následně je pak přidáno funkcionlizující činidlo.



- současná kondenzace obou komponent: při této přípravě je činidlo, které funkcionalizuje materiál, přidáno do směsi již na začátku reakce a funkcionalizace probíhá za současné tvorby porézní látky.

Rozdíl mezi oběma postupy je evidentní ze schématu uvedenému na obrázku 12.

Typ postupu, který si zvolíme, nám určuje umístění funkčních skupin a jejich množství na povrchu.



Obrázek 12: Modrou barvou jsou prezentovány micely SDA, červená představuje funkční skupinu [26]

### 2.3.1. Roubovací metoda

Prvním krokem pro funkcionalizaci roubovací metodou je příprava křemičitého porézního materiálu SiO<sub>2</sub>, již zbaveného PAL. Přidáním organoalkoxysilanu, reagují silanolové skupiny na povrchu mezoporézní látky s křemičtým zakončením funkcionalizujícího činidla a vytváří na povrchu skupinu -Si-O-Si-.

Funkční skupiny se zde spíše koncentrují kolem otvorů pórů a na vnějším povrchu křemičité látky [27]. Při této syntéze je snahou eliminovat vliv přítomnosti vody, proto je potřeba před samotnou funkcionalizací mezoporézní částice předupravit.

Existují přitom dvě základní metody funkcionalizace již připravených částic:

- 1) *navázání v plynné fázi* – nejprve se provádí v ALD reaktoru za sníženého tlaku, zvýšené teploty a v dusíkové atmosféře, pro odstranění adsorbované vody. Následně se přidá funkcionalizující činidlo, které je převedeno do plynné fáze. Tato metoda je výhodnější z pohledu, jak ekologického, tak i ekonomického, protože není závislá na použití drahých bezvodých látek. Vyžaduje však použití poměrně sofistikovaného zařízení – ALD reaktoru [28].
- 2) *depozice v toluenu* – v tomto případě je nutno výchozí materiál také nejdříve vysušit při 180 °C po dobu 2 hodin. Částice jsou následně dispergovány v suchém toluenu, v poměru 60 ml toluenu na 1 gram MCM – 41. Poté je do suspenze přidáno odpovídající množství funkcionalizujícího činidla, například pro APTES je vhodné množství 360 µl na 1 gram MCM – 41. Směs je zahřívána pod zpětným chladičem při 80 °C po dobu tří hodin [28].

### **2.3.2. Současná kondenzace obou komponent**

Tato metoda je založená na „one-pot“ syntéze, tzv. syntéze v jedné reakční nádobě. Technicky se provádí syntéza tak, že nejdříve jsou vytvořeny micely z PAL. Následně je přidáno funkcionalizující činidlo spolu s křemičitým činidlem, tzn. například APTES + TEOS. Vytvoří se křemičitá struktura, v jejích pórech jsou funkční skupiny. Jsou tam však přítomny i původní micely PAL. Ty jsou z výsledného produktu odstraněny již zmíněnou extrakcí, například kyselou hydrolyzou. Ta se provádí ve směsi 100 ml ethanolu a 10 ml 38% kyseliny chlorovodíkové na 1 gram funkcionalizovaného materiálu. Extrakce se provádí při 80 °C po dobu tří hodin [29].

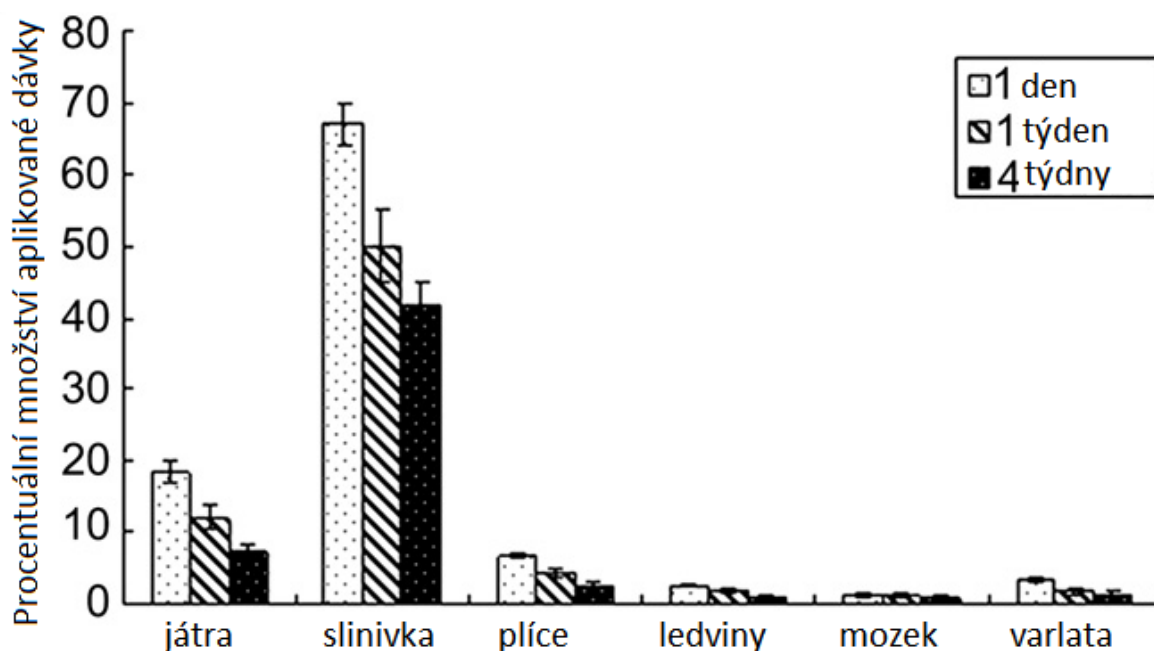
Rozmístění funkčních skupin na stěnách křemičité mezoporézní látky je v tomto případě téměř homogenní [27].

### **2.4. Biokompatibilita**

Pod pojmem biokompatibilita rozumíme snášenlivost materiálu v biologickém prostředí. Tato vlastnost je posuzována z hlediska jeho interakce s biologickým prostředím, především pak toxicita buněk, dále pak karcinogenita, mutagenita a teratogenita reakce na látku a v neposlední řadě biodegradace materiálu [30].

V poslední době množství aplikací křemičitých nanočástic SiO<sub>2</sub>, zvláště pak v oblasti medicíny, značně vzrostlo. Důvodem je mimo jiné právě biokompatibilita křemičitých materiálů. Důkazem je řada experimentů, prováděných na myších [31][32][33]. Zjistilo se, že smrtelná dávka LD<sub>50</sub>, která způsobí úhyn 50% testovaných živočichů do 24 hodin od expozice [34], nanočástic o velikosti 110 nm, překračuje hodnotu 1000 mg/kg, což řadí tento materiál do skupiny relativně bezpečných látek. Navíc bylo zjištěno, že při rozložení dávky na několik částí se toxicita výrazně sníží [32].

K největší akumulaci nanočástic dochází ve slinivce a v játrech. Tato závislost je znázorněna v grafu na obrázku 13.



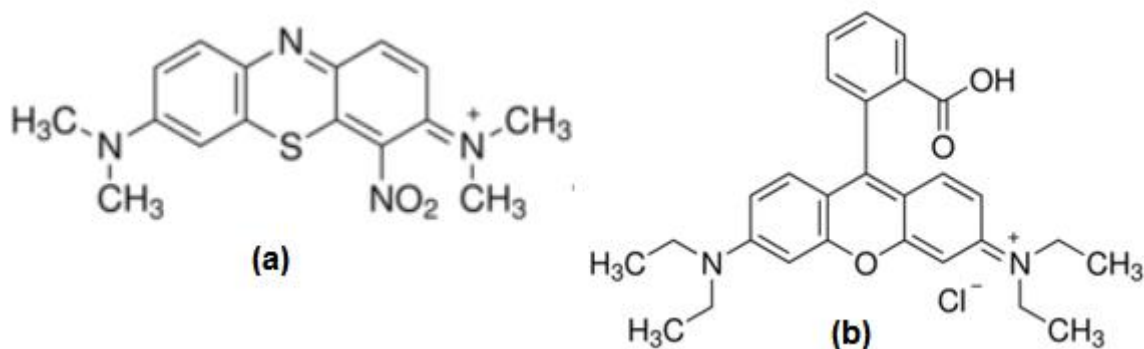
Obrázek 13: Procentuální rozdělení počáteční aplikované dávky a následující snížení množství nanočástic v jednotlivých orgánech [32].

Při aplikování dávky 160 mg/kg nebyla pozorována žádná toxicita, jedná se tedy o bezpečnou dávku. Pro některé orgány (slinivka, ledviny, plíce) je však bezpečná dávka několikanásobně vyšší, až 1280 mg/kg. Aplikované množství se s časem výrazně snižuje, po 45 dnech od aplikace nebyla pozorována žádná změna ve tkáních orgánů a téměř žádné množství původní aplikované dávky [32].

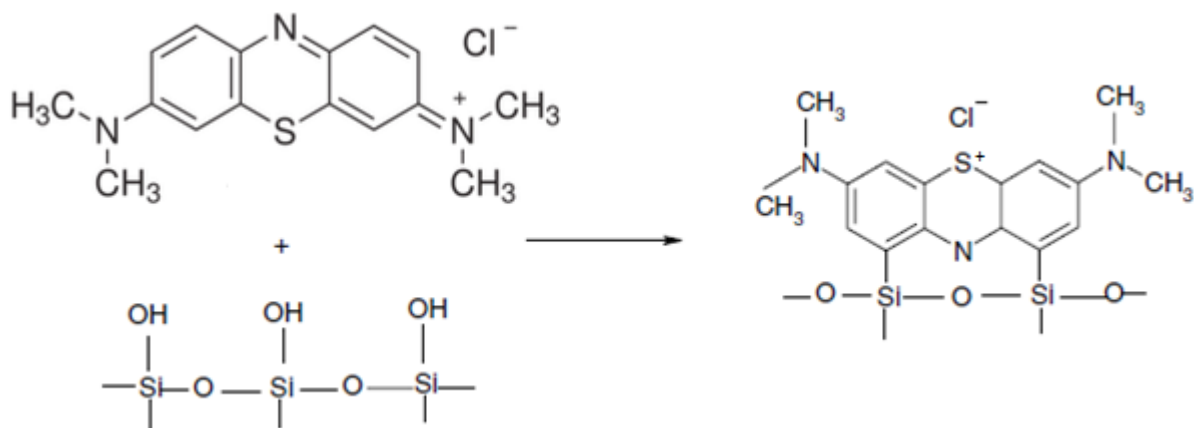
## 2.5. Sledování sorpčních vlastností

Pro studium sorpčních vlastností se nejčastěji používá modelování pomocí běžných barviv, jako je rhodamin B [35, 36], Basic Green 5 [37] nebo methylenová modř [38]. Jejich strukturální vzorce, stejně jako mechanismus adsorpce, jsou uvedeny na obrázcích 14 a 15. Uvedený mechanismus adsorpce methylenové modři je nejspíše uveden v [38] špatně, neboť v předloženém schématu dochází k navázání barviva kovalentní vazbou Si – C, což by se projevilo neschopností uvolňovat barvivo. Adsorpce by měla mít spíše charakter slabé interakce barviva s mezopórní látkou.

Důvodem jejich aplikace je snadné sledování úbytku nebo naopak nárůstu koncentrace, která je závislá na adsorbovaném množství. Můžeme ho sledovat kontinuálně [35, 36], tedy automatickým sledováním v čase nebo odebráním vzorků v určitých intervalech. Výhodou kontinuálního sledování je jeho nenáročnost na obsluhu, výsledky však mohou být zkresleny rozvířenými dispergovanými koloidními částicemi. Zpřesnění měření dosáhneme při postupném odebrání vzorku, doprovázeném centrifugací sledovaného vzorku.



Obrázek 14: Strukturální vzorce (a) Basic Green 5 [39], (b) Rhodaminu B [40].



Obrázek 15: Strukturální vzorec (vlevo nahoře) methylenové modři a její adsorpční mechanismus na  $\text{SiO}_2$  mezoporézní materiál [38, 41].

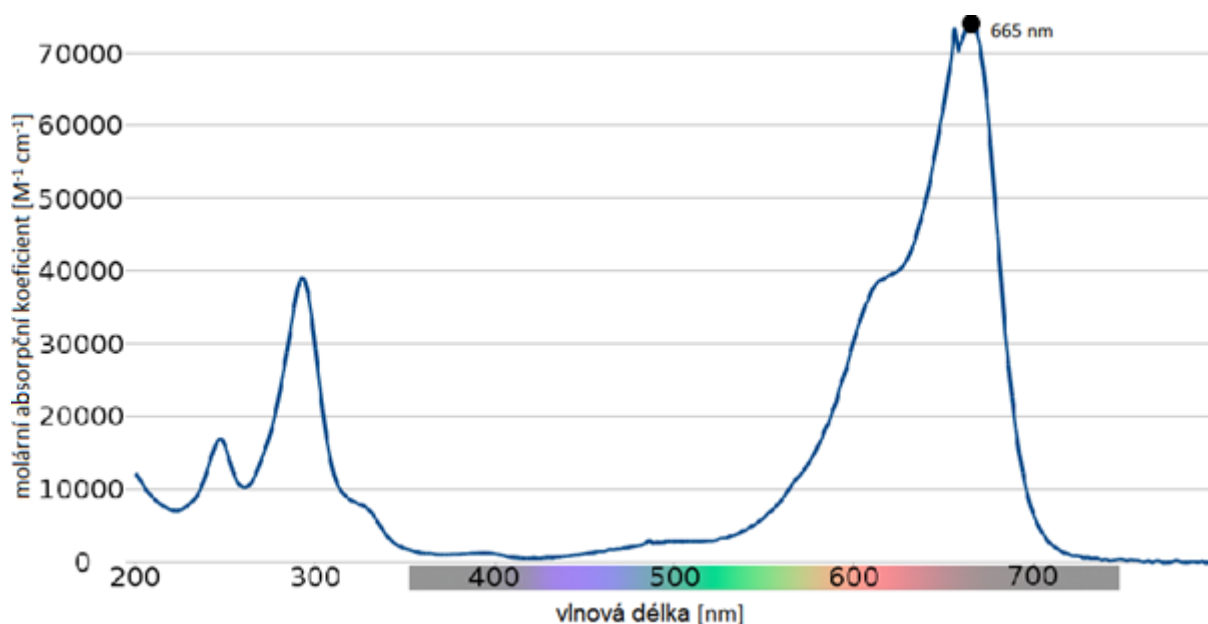
### 2.5.1. Sledování adsorpce

Prvním krokem je příprava roztoku o vhodné koncentraci, závislé na výběru určitého barviva (adsorbátu) a druhu mezoporézního materiálu (adsorbentu). Například hodnota koncentrace methylenové modři a adsorbentu ze skupiny M41S je  $10^{-4}$  M [38]. Proměří se kalibrační křivka pro určitou vlnovou délku  $\lambda$ , která je opět závislá na výběru barviva (pro methylenovou modř je většinou  $\lambda = 665$  nm [38], protože maximální absorbance světla tohoto barviva je právě kolem 670 nm [42]), abychom zjistili závislost absorbance na koncentraci. Ta je pro methylenovou modř znázorněna na obrázku 16.

Adsorbent je zpravidla slabě promícháván v roztoku barviva po dobu 24 hodin. Následně je směs centrifugována, je odebrán supernatant a je změřena absorbance [43]. Tímto zjistíme koncentraci barviva, zbylého po adsorpci. Adsorpční kapacita  $q_t$  [mg/g], tedy množství adsorbátu [mg] adsorbovaného na adsorbent [g] se pak snadno spočítá ze vzorce:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)}{W} \cdot V$$

kde  $c_0$  je koncentrace barviva na počátku [mg/l] a  $c_t$  je koncentrace barviva po ukončení adsorpce [mg/l],  $V$  je celkový objem roztoku barviva [l] a  $W$  je hmotnost suchého použitého adsorbentu [g] [38, 43].

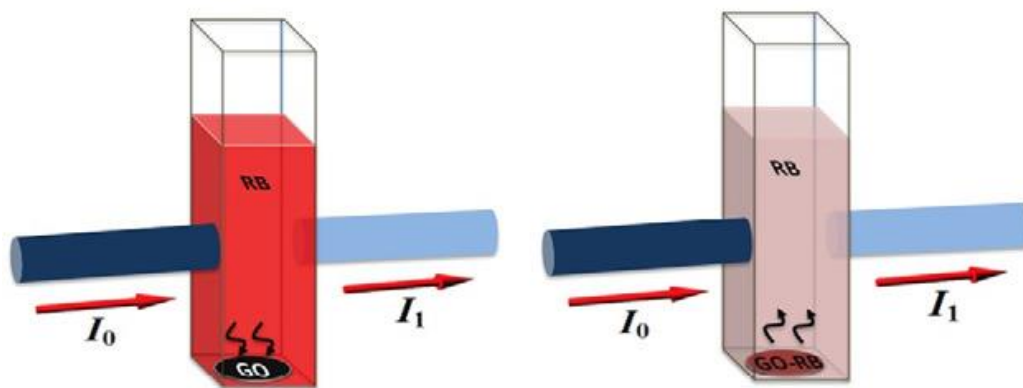


Obrázek 16: Závislost absorpce methylenové modři na vlnové délce [44]

V případě porézního materiálu je zásadním faktorem velikost i přístupnost pórů. Chceme-li adsorbovat barvivo větších rozměrů, většina se pravděpodobně naadsorbuje jen na povrch porézního materiálu, dovnitř se však nedostane. Z tohoto důvodu je potřeba zvážit, jaký druh barviva se bude aplikovat.

### 2.5.2. Sledování desorpce

Desorpční proces můžeme sledovat již zmíněným kontinuálním způsobem, znázorněném na obrázku 17. Sledujeme přitom nárůst absorpance, vyvolaný uvolňováním barviva do prostředí, přímo v kyvetě. Dalším, daleko náročnějším postupem, je postupné odebírání vzorků s následnou centrifugací a proměřením absorpance čirého roztoku [43].



Obrázek 17: Kontinuální sledování: vlevo – adsorpce, vpravo – desorpce barviva rhodaminu B z adsorbentu (grafen) [35].

Rychlost a míra desorpce je závislá na několika vnějších faktorech, především pak na čase, teplotě a pH prostředí. Závislost desorpce na čase je popsána kinetikou prvního řádu:

$$q_t = q_e e^{-k_d t}$$

kde  $q_t$  je množství barviva adsorbované na adsorbentu v čase  $t$ ,  $q_e$  je množství barviva adsorbované na adsorbentu ve stavu rovnováhy a  $k_d$  je desorpční rychlostní konstanta, zjištěná experimentálně [38].

### 3. Experimentální část

V následující části se budu věnovat přesně popsaným pokusům, které jsem provedl během studia problematiky mezoporézních křemičitých materiálů. Níže popsané postupy by měli dostatečně posloužit, jako návod k rekonstrukci experimentů. Popíši v nich laboratorní podmínky, za kterých se odehrával pokus, použité laboratorní vybavení a samozřejmě použité chemikálie s přesnými hodnotami navážek.

#### 3.1. Příprava MCM-41

##### 1. Příprava pilotního menšího vzorku (cca 1 g)

Při syntéze jsem vycházel převážně z postupu v již zmiňovaném článku [7]. Musel jsem ho však lehce modifikovat. Hlavními změnami bylo použití 25% vodního roztoku amoniaku místo 30% a zmenšení množství připravované látky na čtvrtinu.

Navážky jednotlivých chemikálií jsem prováděl diferenční metodou, tzn. přidávám-li látku do nádoby, tak si nejdříve zvažím nádobu, pak nádobu i s chemikálií a rozdíl hmotností je právě množství, přidané do směsi.

Nejprve jsem si do 250 ml Erlenmeyerovy baňky přidal 1,875 g CTABr a rozpouštěl jej v 35,355 g destilované vody. Teplotu směsi jsem zvýšil na 35 °C pro lepší rozpouštění CTABr. Hodnota otáček při míchání byla 1200 otáček za minutu (rpm). Po dokonalém rozpouštění bylo navrchu dost pěny, avšak přidáním 45 g absolutního (bezvodého) ethanolu pěna zmizela. Následně jsem přidal 12,87 g 25% roztoku amoniaku a celou směs jsem míchal 30 minut při 500 rpm. Dále jsem navážil 3,525 g TEOS, který jsem do roztoku přidával pomalu. Roztok byl do té doby čirý, avšak přidáním TEOS se po jedné minutě začal objevovat zákal. Po dvou minutách se celá původně homogenní směs změnila v suspenzi. Takto připravenou směs jsem míchal 3 hodiny při pokojové teplotě a 500 rpm. Následně jsem snížil počet otáček na 300 rpm a míchal 17 hodin.

Suspenzi jsem poté zfiltraval na fritě S4, schéma filtrace je na obrázku 18. Po filtraci původního roztoku jsem obsah frity promyl 75 ml methanolu a 75 ml vody tak, že jsem dávku methanolu rozdělil na dvě zhruba stejné části a nejdříve promyl obsah jednou částí methanolu natřikrát, dále pak celou dávkou vody na šestkrát a nakonec druhou částí methanolu, opět natřikrát.

Vzorek je potřeba v této chvíli vysušit a zbavit PAL. Nejprve jsem tedy vysušil vzorek v sušárně při 90 °C po dobu 20 hodin. Vysušený vzorek jsem pak umístil do pece, kde byl kalcinován tak, že teplota stoupala s krokem cca 1 °C/min. Ve chvíli, kdy teplota dosáhla hodnoty 550 °C, jsem vzorek ponechal při této teplotě po dobu 5 hodin. Výsledná hmotnost MCM-41 byla 0,9487 g. Vzorek jsem uzavřel do skleněné lahvičky a uzávěr omotal parafilmem.

## 2. Příprava většího množství MCM-41 (cca 5 g)

Princip je naprosto stejný jako výše popsany, liší se jen navážky jednotlivých chemikálií. Nejprve jsem přidal 9,375 g CTABr do 176,775 g vody. Jelikož množství povrchově aktivní látky je velké a její rozpouštění je obtížnější, míchal jsem směs po dobu 30 minut při 1200 rpm. V dalším kroku jsem přidal 64,35 g 25% roztoku



amoniaku a 225 g absolutního ethanolu a míchal po dobu 30 minut při 500 rpm. Následovalo přidání 17,625 gramů TEOS, míchání celé směsi 3 hodiny při 500 rpm a poté 20 hodin při 300 rpm.

Směs jsem následně zfiltraval a promýval 5×20 ml methanolu, 18×50 ml destilované vody a nakonec 5×20 ml methanolu. Filtrát jsem sušil v peci při 90 °C po dobu 20 hodin. Kalcinace probíhala stejně jako u vzorku popsaného výše, tedy v peci 5 hodin při teplotě 550 °C, s růstem teploty 1 °C/min. Výsledkem byl vzorek MCM-41 o hmotnosti 5,138 g, který jsem uzavřel do lahvičky a omotal víčko parafilmem.

Celkem jsem výše popsaným postupem připravoval větší množství produktu dvakrát. Důvod byl ten, že při prvním pokusu se mi výsledný materiál spálil během kalcinace v peci. Tento neúspěch si vysvětluji nedokonalým rozpuštěním organické povrchově aktivní látky, která nejspíše zůstává nejen v pórech mezoporézního materiálu, ale i na povrchu. Při vysokých teplotách se tento organický materiál spálí a znehodnotí přitom produkt. Z tohoto důvodu je potřeba věnovat rozpuštění PAL raději více času, než pak přijít o produkt v posledním stádiu syntézy. Materiál z druhého úspěšného pokusu jsem následně použil pro sledování jeho sorpčních vlastností.

### **3.2. Funkcionalizace mezoporézního materiálu**

Nejdříve jsem si, stejně jako při přípravě nanočástic MCM-41, vyzkoušel přípravu pilotního vzorku (cca 0,3 g). Následně jsem připravoval větší množství materiálu (cca 5 g).

#### **1) Funkcionalizace roubovací metodou, příprava cca 0,3 g vzorku**

Nejdříve jsem si předupravil lahvičku, ve které jsem následně předupravoval již připravené nanočástice MCM-41, při teplotě 110 °C po dobu 10 minut. Do lahvičky jsem pak přidal 0,2943 g MCM-41 a předupravoval v sušárně při 170 °C po dobu 1,5 hodiny, lahvičku pak zazátkoval a uzavřel parafilmem.

Po vysušení zbylo množství MCM-41 o hmotnosti 0,2787 g, které jsem dispergoval v 30 ml suchého toluenu a přidal 100 µl APTES. Směs jsem zahříval při 80 °C po dobu 3 hodin na olejové lázni. Baňka se směsí byla opatřena zpětným chladičem a chlorkalciovým uzávěrem. Zreagovanou směs jsem nechal vychladnout a zkusil

zfiltrovat na fritě S4 a poté centrifugovat po dobu 7 minut při 4400 otáčkách za minutu. Ani jeden ze způsobů nedokázal nanočástice separovat. Roztok s pevnou složkou jsem tedy potom odpařil na vakuové odparce při 40 °C, 20 torrech a 60 otáčkách za minutu. Rozpouštědlo (toluen) se odpařilo a produkt zůstal na stěnách, šel však snadno ze stěn seškrabat. Výsledné množství funkcionalizovaných nanočástic bylo 0,3153 g.

## 2) Funkcionalizace roubovací metodou, příprava cca 5 g vzorku

Technické provedení je stejné, jako metoda popsaná výše. Do předupravené lahvičky jsem přidal 5,189 g MCM-41 a nechal v sušárně při 180 °C po dobu 2 hodin. Po vysušení zbylo 5,009 g MCM-41, které jsem dispergoval v 300 ml suchého toluenu. Následně jsem přidal 1,8 ml APTES a směs zahříval na 80 °C po dobu 3 hodin. Výslednou suspenzi jsem nechal odpařit na vakuové odparce při 40 °C, 20 torrech a 60 otáčkách baňky za minutu. Po seškrabání vzorku ze stěn nádoby bylo výsledné množství vzorku 6,442 g. Takto připravené nanočástice se používaly v experimentu sledování jeho sorpčních vlastností.

## 3) Funkcionalizace současnou kondenzací obou komponent, příprava cca 1 g vzorku

Syntéza vycházela z principu přípravy samotných nanočástic MCM-41, kde bylo APTES nahrazeno 10% molárních TEOS. Nejdříve jsem smíchal 35,397 g destilované vody a 1,873 g CTABr v 250 ml Erlenmeyerově baňce. Směs jsem míchal 15 minut při 1200 rpm a 35 °C. Následně jsem přidal 45 g ethanolu a 12,87 g 25% roztoku amoniaku a míchal při 500 rpm po dobu 30 minut. Do směsi jsem přidal 0,3778 g APTES a 3,1799 g TEOS, míchal 3 hodiny při 500 rpm a 17 hodin při 300 rpm. Pevnou část jsem zfiltroval na fritě S4 a promyl 2×25 ml methanolu, 5×50 ml destilované vody a nakonec 2×25 ml methanolu. Vzorek jsem nechal sušit při 90 °C po dobu 1 hodiny.

Jelikož ve vzorku je přítomna organická složka, kalcinace nepřipadá v úvahu. Jedno z řešení je extrakce tzv. kyselou hydrolyzou. Vysušený vzorek měl hmotnost 1,438 g, dal jsem ho tedy do kulaté baňky (250 ml), přidal 144 g absolutního ethanolu a 14,4 g 38% HCl. Baňka se přitom mírně zahřála. Umístil jsem ji na topné hnízdo, přidal zpětný chladič a nechal zahřívat na 80 °C po dobu 6 hodin. Po třech hodinách jsem však zjistil, že se směs připaluje a na povrchu vzorek uhelnatí. Směs jsem tedy další 3 hodiny zahříval na olejové lázni a do směsi dal magnetické míchátko, které zajistilo rovnoměrnou teplotu ve směsi a rozptýlení pevného vzorku do celé směsi. Po uplynutí

extrakční doby jsem vzorek zfiltrval na fritě S4 a promyl 5×10 ml methanolu. Vzorek jsem poté sušil v sušárně při 60 °C po dobu 3 hodin. Výsledné množství činilo 0,973 g.

#### 4) Funkcionalizace současnou kondenzací obou komponent, příprava cca 5 g vzorku

Technická stránka procesu je popsána v 3). Prvním krokem bylo smíchání 177 g destilované vody a 9,365 g CTABr. Po jeho rozpuštění přidáno 225 g absolutního ethanolu a 64,35 g 25% roztoku amoniaku. Směs jsem míchal 30 minut při 500 rpm, poté jsem přidal 1,889 g APTES a 15,899 g TEOS pomocí injekčních stříkaček, abych obě složky přidal do směsi, s co možná nejkratším časovým odstupem. Po 3 hodinách míchání při 500 rpm a 17 hodinách při 300 rpm, jsem vzorek zfiltrval na fritě S4 a promyl 5×20 ml methanolu, 14×50 ml destilované vody a nakonec 5×20 ml methanolu. Po vysušení měl vzorek hmotnost 8,415 g, pro extrakci jsem tedy použil 840 g absolutního ethanolu a 84 g 38% HCl a extrahoval CTABr za podmínek, popsaných výše. Následně jsem vzorek zfiltrval a promyl 10×25 ml methanolu. Výsledné množství funkcionalizovaného vzorku bylo 7,768 g. Použil jsem jej později pro studování jeho sorpčních vlastností.

### **3.3. Sledování sorpčních vlastností**

Při vytváření postupu pro sledování sorpčních vlastností jednotlivých materiálů jsem vycházel z prací [35, 36, 38].

#### Adsorpce

Adsorpce probíhala vždy na stejném principu, měnily se pouze navážky adsorbentu, druh barviva a objem roztoku barviva. Proces začal vždy navážením určitého množství adsorbentu a přidáním k němu odpovídajícího objemu roztoku barviva. K navázání barviva v roztoku na mezoporézní látku docházelo po dobu 24 hodin. Následně jsem celý roztok centrifugoval 7 minut při 4400 rpm. Centrifugací usedla pevná složka na dno a svrchu jsem vždy odebral 3,5 ml vzorku roztoku barviva a v kyvetě, pomocí přístroje na obrázku 19, jsem změřil hodnotu absorbance. Dosazením její hodnoty do rovnice proložené kalibrační křivky jsem dostával aktuální koncentraci barviva, zbylého po adsorpci. Pevnou složku jsem následně třikrát promyl destilovanou vodou. Přitom, po každém promytí následovala centrifugace po dobu 7 minut při 4400 rpm. Po

posledním promytí je roztok téměř bezbarvý. Pevnou složku jsem poté vysušil, buď v sušárně při 80 °C, nebo ponechal (přikrytou) volně na vzduchu. Vysušený vzorek jsem uložil do označené lahvičky a použil později pro studium jeho desorpčních vlastností. Množství látek při jednotlivých pokusech a další důležité hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 3 a 4.

### Desorpce

Při studiu desorpčních vlastností materiálů jsem sledoval aktuální relativní množství uvolněného barviva. Nejlépe k tomu posloužila kontinuální metoda, kterou jsem prováděl sledováním koncentrace barviva v kyvetě pomocí spektrometru na obrázku 19, který odečítal aktuální hodnoty absorbance vzorku. V principu jsem vždy na dno 4 ml kyvety položil asi 0,5 cm sledovaného vzorku ve formě destiček nebo šupin, což bylo vždy množství 30 až 40 mg. Sledování probíhalo ve třech různých prostředích (kyselém, zásaditém a destilované vodě), proto ke vzorku jsem přidával 3,6 ml destilované vody nebo pufru o pH 4,01 a 9,18. Snažil jsem se o co nejmenší rozvíření obsahu kyvety. Po 5 minutách došlo k usazení částic na dno a kyvetu jsem umístil do spektrometru. U některých vzorků přitom docházelo k uvolňování bublin, které lehce zkreslovaly výsledky měření, proto bylo potřeba po 30 minutách od začátku desorpce, odstranit bubliny ze stěn kyvety. Desorpce probíhala po dobu 2 dnů, při odečítání hodnot po 100 vteřinách. Sledoval jsem desorpci vždy pro jednu konkrétní vlnovou délku, v případě rhodaminu B byla vlnová délka 554,5 nm a u methylenové modři 668,1 nm.

## 4. Výsledky a diskuse

V této kapitole bych rád popsal mnou provedené pokusy, které mi posloužili nejen k ověření teorie, ale i k lepšímu pochopení problematiky mezoporézních nanočástic. Konkrétněji jsem se věnoval přípravě materiálu MCM – 41 a jeho funkcionalizaci, jak metodou současné kondenzace obou komponent, tak i metodou po provedení syntézy.

Dalším úkolem bylo sledování sorpčních vlastností mezoporézního materiálu. Sledoval jsem tedy schopnost adsorpce i desorpce původního mezoporézního materiálu MCM-41 a dvou funkcionalizovaných materiálů. Sorpční vlastnosti některých materiálů jsem sledoval pro dvě různá barviva, a to pro rhodamin B a methylenovou modř. V průběhu experimentu se však osvědčilo použití methylenové modři, proto dominantní postavení při sledování sorpčních vlastností mělo právě toto barvivo.

Některé části celkového experimentu byly dělány podle přesných pokynů, obsažených v článcích, popisujících již ověřené způsoby syntézy. Jednalo se především o přípravu původního mezoporézního materiálu MCM-41, kdy jsem čerpal z velmi kvalitního zdroje [7]. Naopak při funkcionalizaci a při sledování sorpčních vlastností jsem byl nucen čerpat sice z kvalitních zdrojů [27–29, 38, 43], ty však většinou postrádaly přesný výstižný popis postupu. V těchto případech jsem měl volnější ruku k improvizaci, která přinesla poměrně hodnotné výsledky.

### 4.1. Příprava MCM-41

Po přečtení mnoha článků a publikací jsem se setkal s faktem, že nejčastějším studovaným křemičitým mezoporézním materiálem v oblasti cíleného přenosu léčiv v současné době je MCM-41, většinou sférické morfologie a hexagonálním tvarem pórů. Spoléhal jsem se tedy na zkušenější odborníky, kteří si od tohoto materiálu slibují mnohé a vybral pro svůj výzkum právě MCM-41.

Nejčastějším postupem při syntéze křemičitých nanočástic je tzv. Stöberova metoda, která vznikla už v roce 1968 [45]. Jejím výsledkem je efektivní příprava monodisperzních kulovitých křemičitých nanočástic. Princip spočívá v hydrolýze tetraalkyl křemičitanu ve směsi alkoholu a vody, za současného použití amoniaku, jako katalyzátoru. Tímto postupem získáme křemičité nanočástice, o velikosti v závislosti na

podmínkách od desítek nanometrů do několika mikrometrů [46]. Předchozí metoda pak byla jen modifikována přidáním povrchově aktivní látky, která tvoří micely a kolem níž dochází k samotné kondenzaci.

Pro přípravu kulovitých nanočástic bylo potřeba přesně dodržovat technologický postup, popsany v článku [7]. Molární poměr výchozích látek byl stanoven takto:

**1 TEOS : 0,3 CTABr : 122,6 H<sub>2</sub>O : 57,7 ethanol : 37,3 NH<sub>3</sub>**

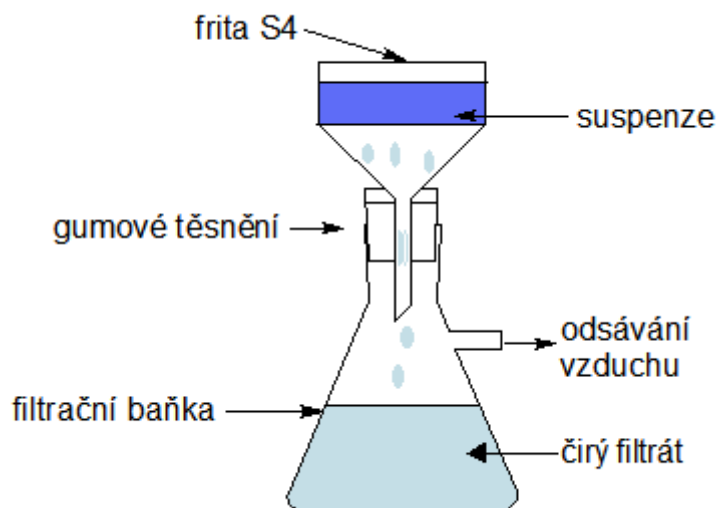
kde TEOS je tetraethylorthokřemičitan (křemičitý zdroj), CTABr cetyltrimethylamoniumbromid (povrchově aktivní látka), H<sub>2</sub>O destilovaná voda a NH<sub>3</sub> 30% vodný roztok amoniaku.

Prvním krokem je vytvoření micel povrchově aktivní látky ve vodě. Ta je ve vodě rozpouštěná za stálého míchání při vysokých otáčkách (nad 1000 otáček za minutu). Chceme-li připravit větší množství produktu, tvorba micel ve větším množství vyžaduje poměrně dost času. Zřídka uváděným způsobem vyladění procesu je nepatrné zvýšení teploty reakční směsi na 30 až 40 °C. Při tomto procesu se tvoří velké množství pěny, která zůstává nad reakční směsí. Podle charakteru reakční směsi můžeme analyzovat průběh tvoření micel. Při jejich tvoření je totiž roztok silně zakalený. Zánik zákalu je signálem dokončené tvorby micel. Je nezbytné, aby roztok na dně byl naprosto čirý. V opačném případě zůstává část nerozpuštěných micel na povrchu výsledného křemičitého materiálu, která při kalcinaci absolutně znehodnotí produkt.

Přidáním ethanolu do směsi dojde k úplnému rozplynutí pěny na povrchu díky snížení povrchového napětí. Dále se přidá odpovídající množství vodního roztoku amoniaku pro vytvoření zásaditého prostředí. Směs je potřeba dostatečně promísit po dobu alespoň půl hodiny. Pozorujeme přitom vznik homogenního roztoku.

V této chvíli jsou připraveny a stabilizovány micely, na kterých bude kondenzovat křemičité činidlo TEOS. Přidáváme jej do směsi velmi pomalu, v množství daném výše uvedeným poměrem. Roztok je nadále homogenní, avšak po jedné minutě probíhající kondenzace vznikají koloidní částice, jejichž množství rapidně roste. Během dvou minut od přidání TEOS tak vzniká suspenze (heterogenní směs), která má tendenci k sedimentaci. K dostatečné kondenzaci je zapotřebí poměrně dlouhá doba (přes 20 hodin) a dodržení předepsaných hodnot otáček.

Výslednou heterogenní směs lze snadno zfiltrovat na fritě S4. Důkazem dobré filtrace je dokonalá čírost filtrátu. Při filtrování promýváme pevné částice methanolem a destilovanou vodou. Filtrační aparatura je zobrazena na obrázku 18.



Obrázek 18: Schéma filtrační aparatury

Z takto odfiltrovaných nanočástic je potřeba dodatečně odstranit zbytky vody, ethanolu a methanolu. Z tohoto důvodu sušíme produkt v peci při 90 °C po dobu 20 hodin.

Následuje však nejdůležitější překážka, a to odstranění povrchově aktivní látky z pórů. Tato procedura se nazývá kalcinace a odehrává ve vysokoteplotní peci, za teplot přesahujících 500 °C. Nelze však dopustit prudké ohřívání. Musí být pozvolné s krokem přibližně 1 °C za minutu. Při dosažení nejvyšší požadované teploty je vzorek vystaven kalcinaci po dobu pěti hodin.

Tímto postupem jsem nejprve připravil pilotní vzorek, jehož vlastnosti jsem prověřil. Parametry se shodovali s údaji uváděnými autory článku [7], který byl primárním zdrojem při přípravě materiálu. Proto jsem následně připravil pětinasobně větší množství, abych při dalším sledování vlastností vycházel vždy ze stejného produktu.

## 4.2. Příprava funkcionalizovaného materiálu

Funkcionalizovaný materiál má na svém povrchu funkční skupiny, díky nimž nabývá materiál jiných vlastností, především se to projeví na adsorpci a desorpci sloučenin, navázaných na povrch. Nejčastěji používaným funkcionalizujícím činidlem v této oblasti je 3-(aminopropyl)triethoxysilan (APTES). Již bylo řečeno, že existují dva základní způsoby, jak dosáhnout ukotvení funkčních skupin. Je to velmi důležitý proces modifikace vlastností mezoporézního materiálu, který má řadu úskalí a k jeho osvojení je zapotřebí určitá zkušenost práce s takovýmto materiálem. Rád bych zde proto popsal obě cesty, jak se dostat k funkcionalizovanému materiálu.

Podotýkám, že jsem si nejdříve vždy připravil pilotní vzorek do 1 gramu. Při úspěšném pokusu jsem postup opakoval a vytvořil přitom větší množství (přes 5 gramů) vzorku, abych mohl při studiu sorpčních vlastností vycházet ze stejného vzorku.

### 4.2.1. Roubovací metoda

Tímto pojmem je myšleno navázání funkčních skupin po provedení syntézy základního mezoporézního materiálu, v mém případě MCM-41.

V teoretické části již bylo zmíněno, že existují dva základní způsoby funkcionalizace po provedení syntézy, a to navázání v plynné fázi (v ALD reaktoru) a depozice v toluenu. Z důvodů praktických i technických, kdy jsem neměl k dispozici ALD reaktor, jsem se rozhodl vyzkoušet si depozici funkčních skupin v toluenu.

Nejprve je potřeba odstranit vodu a další sloučeniny, které se naadsorbují na povrch ze vzduchu, protože obzvlášť voda hraje důležitou roli při funkcionalizaci [47]. Provádíme to v peci, kde zahříváme produkt na teplotu nad 100 °C po dobu alespoň půl hodiny. Vzorek mezoporézního materiálu je následně dispergován v přesném množství toluenu, a to v 60 ml toluenu na 1 gram MCM-41. Podstatným faktorem je použití suchého, tedy bezvodého toluenu, z důvodu vlivu přítomnosti vody, uvedeném výše [47]. Následně je přidána funkcionalizující složka APTES v daném poměru 360  $\mu$ l na 1 gram MCM-41.



Takto připravená směs je zahřívána na 80 °C po dobu tří hodin v olejové lázni, za stálého míchání. Je přitom použit zpětný chladič s chlorkalciovým uzávěrem, který brání zpětné sorpci vzdušné vlhkosti.

Problém však nastane, chceme-li nanočástice filtrovat klasickým způsobem přes fritu S4, protože většina částic se dostává přes fritu do filtrátu. Proto lze získat připravené funkcionalizované nanočástice odpařením rozpouštědla (toluenu) ve vakuové odparce. Produkt lze pak snadno dostat z povrchu baňky, kde se odpařily přebytečné složky původní směsi.

#### **4.2.2. Současná kondenzace obou komponent**

Tato funkcionalizace je založená na myšlence spolu kondenzujících obou hlavních složek směsi, tedy křemičitého činidla TEOS a funkcionalizujícího činidla APTES. Musí se však zároveň tvořit porézní struktura, proto je nezbytné použití povrchově aktivní látky CTABr, kolem jejichž micel dochází právě ke kondenzaci.

Opět existuje několik způsobů, jak připravit mezoporézní strukturu nanočástic s povrchovými funkčními skupinami. Všechny však vedou ke dvěma principům: zásadité prostředí reakce a současné přidání obou složek. Z tohoto důvodu jsem se rozhodl pouze modifikovat postup přípravy samotných nanočástic MCM-41 tak, že 10% molárních křemičitého činidla TEOS nahradit funkcionalizujícím činidlem APTES. Celý postup je pak zachován, až do momentu odstranění povrchově aktivní látky.

Sloučenina, která plní roli funkcionalizace se ve výsledku na jednom konci připojí k povrchu mezoporézní látky a na druhém konci má skupinu  $-NH_2$ , mezitím je však organická část, která by vysoké teploty při kalcinaci nevydržela a vypálila by se i s funkční skupinou. Z tohoto důvodu se zavádí extrakční proces, konkrétněji pak kyselá hydrolýza. Její princip spočívá v použití odpovídajícího množství ethanolu (100 ml na 1 gram vzorku) a kyseliny chlorovodíkové (10 ml 38% na 1 g vzorku). Ve směsi přesně odměřeného množství ethanolu a kyseliny chlorovodíkové je následně dispergován připravený vysušený vzorek. Směs je zahřívána na olejové lázni při 80 °C po dobu 6 hodin za stálého míchání. Při zahřívání je potřeba se vyvarovat použití topného hnízda, které sice zajistí požadovanou teplotu, ale dochází k neustálým utajeným varům a

připálení vrchní vrstvy sedimentovaných částic. Je tedy nutné směs neustále promíchávat.

Poté je vzorek zfiltrován na fritě S4, promyt ethanolem nebo methanolem a vodou. Poslední fází je umístění do sušárny na 80 °C.

### **4.3. Charakteristika připravených materiálů**

Rozhodl jsem se charakterizovat základní, avšak velmi důležité vlastnosti připravených materiálů. Jednalo se o elementární analýzu funkcionalizovaných vzorků, abych zjistil množství přítomných funkčních skupin. Dále jsem nechal udělat snímky jednotlivých materiálů pomocí SEM. Měření měrného povrchu  $S_{BET}$  a distribuce a velikost pórů právě probíhá. Výsledky měření těchto veličin budu prezentovat při obhajobě bakalářské práce. V následujícím textu okomentuji již naměřené jednotlivé výsledky.

#### **4.3.1 Elementární analýza**

Výsledkem této charakteristiky jsou hodnoty váhových procent jednotlivých prvků ve vzorku. Sledoval jsem množství uhlíku, vodíku a dusíku u funkcionalizovaných vzorků. Jelikož mým cílem bylo zjistit množství aminoskupin vztažené na gram, vycházel jsem hlavně z hodnot váhových procent dusíku, přítomného ve vzorku. Dalším faktem, který je potřeba si uvědomit, je vliv množství uhlíku a vodíku výchozího křemičitého činidla TEOS na výslednou hodnotu váhových procent obou prvků. Ze struktury funkcionalizujícího činidla APTES vím, že skupina  $-NH_2$  je v APTES pouze jednou, tedy v jednom molu je 14 gramů dusíku. Zná-li z analýzy množství dusíku v jednom gramu, mohu s určitou jistotou říci množství aminoskupin na 1 gram, resp. na 1 m<sup>2</sup>. Měření obou vzorků probíhalo dvakrát, výsledky jsou v tabulkách 1 a 2.

Na základě výsledků měření jsem vypočítal, že počet aminoskupin u materiálu funkcionalizovaného roubovací metodou je 1,17 mmol na gram mezoporézní látky. Zatímco navázáním funkčních skupin metodou současné kondenzace obou komponent

jsem obdržel o něco menší množství aminoskupin, a to 1,05 mmol na gram mezoporézní látky. Obdržené výsledky téměř dokonale souhlasí s výsledky v [27].

MCM-41 funk. roubovací metodou			
prvek	1. měření	2. měření	průměr
uhlík	7,92	7,97	7,945
vodík	2,44	2,47	2,455
dusík	1,71	1,57	1,64

**Tabulka 1: Elementární analýza mezoporézního materiálu, funkcionalizovaného roubovací metodou**

MCM-41 funk. současnou kondenzací obou komponent			
prvek	1. měření	2. měření	průměr
uhlík	6,72	6,74	6,73
vodík	3,06	3,09	3,075
dusík	1,47	1,47	1,47

**Tabulka 2: Elementární analýza mezoporézního materiálu, funkcionalizovaného současnou kondenzací obou komponent**

. Hodnoty váhových procent uhlíku a vodíku sice neodpovídají požadovanému poměru 36 (uhlík) : 8 (vodík) : 14 (dusík), to je však nejspíše způsobeno nedokonalou hydrolyzou a kondenzací. Navíc elementární analýza, která počítá výsledky na základě plynných zplodin spalování, látek, které jsou převážně anorganického charakteru, je zatížená poměrně velkou chybou. Každopádně byla dokázána přítomnost velkého množství aminoskupin u obou vzorků.

#### 4.3.2. SEM

Skenovací elektronovou mikroskopií jsem prokázal skutečnost, že všechny připravované vzorky jsou většinou kulovitěho tvaru, tvořící často větší shluky (přílohy 1, 3, 5). Velikost částic všech vzorků je srovnatelná a pohybuje se většinou kolem hodnot 50 až 500 nm. Na snímcích můžeme vidět silně porézní strukturu nefunkcionalizovaného mezoporézního materiálu (přílohy č. 1 a 2). Vzorek materiálu, funkcionalizovaného roubovací metodou, má evidentně drsnější povrch, způsobený právě přítomností otvorů do pórů (přílohy č. 3 a 4). Navíc je zde patrná přítomnost dvou různých druhů materiálů, lišících se velikostí pórů. Oba materiály, jak nefunkcionalizovaný, tak i funkcionalizovaný roubovací metodou, mají díky lepší dostupnosti do pórů podobné, ale hlavně mnohem lepší sorpční vlastnosti, než materiál,

funkcionalizovaný současnou kondenzací obou komponent. Na jeho snímcích (přílohy č. 5 a 6) vidíme naprosto hladký povrch a žádný náznak otvorů do pórů. Tento fakt se také odrazil na jeho sorpčních vlastnostech, popsaných v kapitole 4.4. Je třeba dodat, že na zlomu těchto nanočástic póry vidíme (příloha č. 6), tzn. uvnitř se jedná o porézní strukturu.

#### 4.4. Sledování sorpčních vlastností

Jednou z aplikací mezoporézních křemičitých materiálů je cílený transport léčiva. Ten je založen na přenesení léku, naadsorbovaného na určité matici. Chceme-li analyzovat vliv funkcionalizace mezoporézního materiálu na jeho sorpční vlastnosti a porovnat je přitom se sorpčními schopnostmi nefunkcionalizovaného materiálu, můžeme tuto situaci modelovat pomocí adsorpce tzv. sledovacích barviv. Jejich primární vlastností je výrazná absorbance v několika úzkých oblastech vlnových délek, ve viditelné oblasti se jedná většinou pouze o jednu oblast. Závislost absorbance na vlnové délce lze měřit pomocí spektrometrů, které mohou, což byl i můj případ, dosahovat kapesních rozměrů. Na obrázku 19 je spektrometr od firmy Vernier, označení SpectroVis Plus Spectrophotometer, který jsem používal po celou dobu měření.

Sledujeme přitom závislost, že s rostoucí koncentrací roste i absorbance pro zvolenou vlnovou délku. Proto hlavní myšlenkou je sledování úbytku nebo růstu koncentrace barviva v reálném čase.

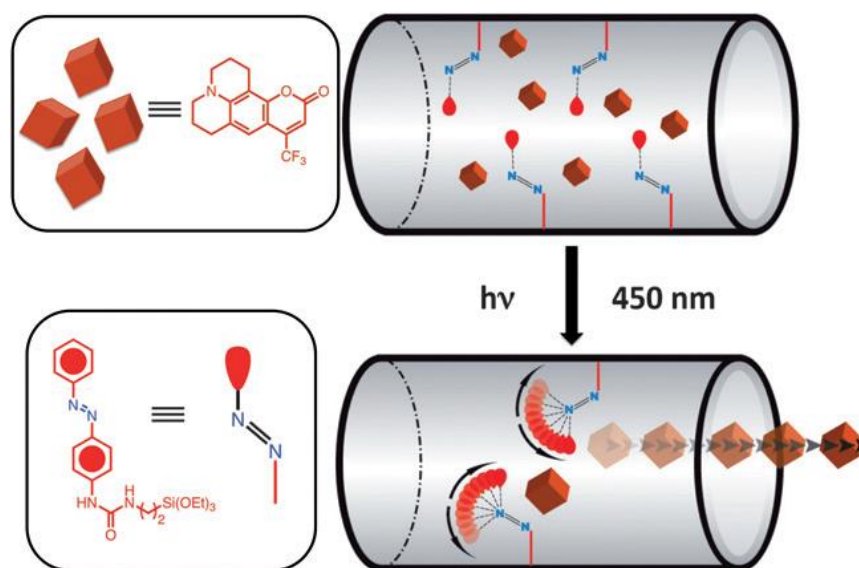


Obrázek 19: Spektrometr, používaný při měření absorbance, převzato z [48].

#### 4.4.1. Adsorpce

Při adsorpci rozlišujeme dvě základní místa pro navázání sledovaného barviva, a to vnější povrch samotné nanočástice a povrch vnitřní, který se nachází uvnitř pórů. Z tohoto hlediska je logické, že větší molekuly se do omezeného prostoru pórů nedostanou, proto se molekuly větších rozměrů navazují pouze na vnější povrch nanočástice. Cílený transport léčiva však spočívá v uzavření látky v matrici, opatřené určitým mechanismem, např. azobenzeny [5], přičemž k desorpci dochází na určitý vnější podnět. V případě azobenzenů se používá jejich schopnost fotoisomerizace, kdy při určité vlnové délce záření dochází k *cis* – *trans* izomerizaci azobenzenu, díky čemuž se otevírají póry, v nichž je uzavřena adsorbovaná látka a usnadňuje se její uvolnění (obrázek 20).

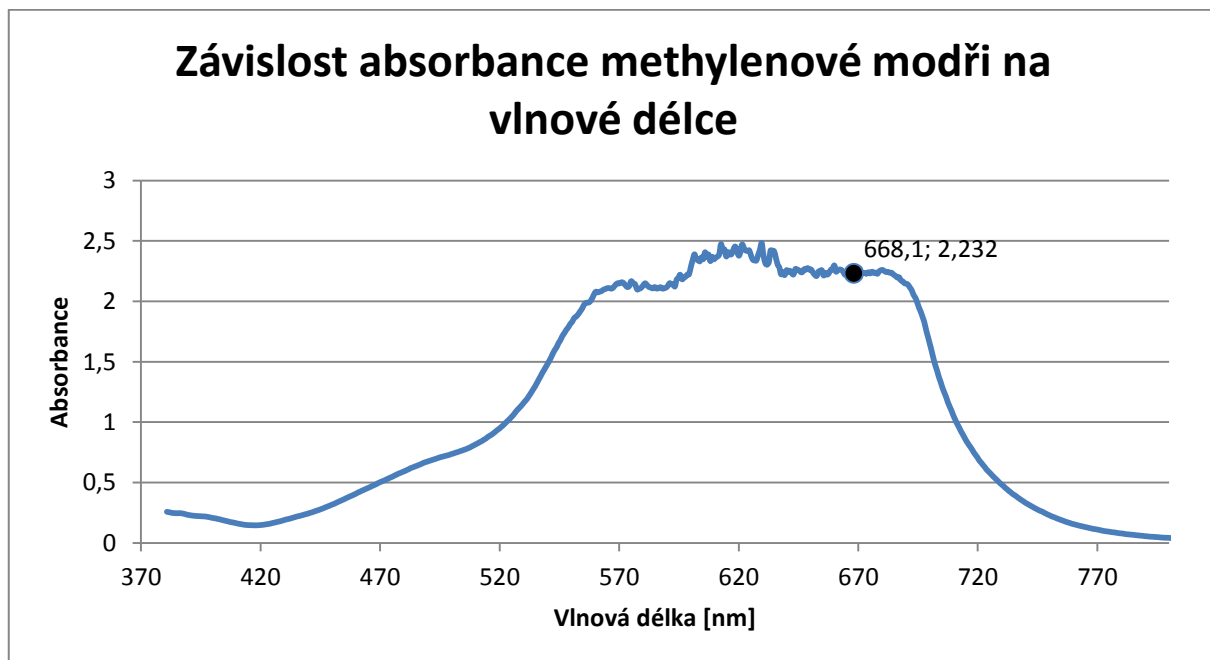
Z výše uvedeného důvodu lze konstatovat, že podstatné při sledování možnosti cílené dopravy léčiv, je analýza sorpčních schopností látky na vnitřním povrchu pórů. Je tedy potřeba sledovat aspekty sorpce molekul menších rozměrů. Proto jsem porovnával sorpční vlastnosti na dvou rozdílných barvivech, která se liší velikostí. Jednalo se o rhodamin B a methylenovou modř.



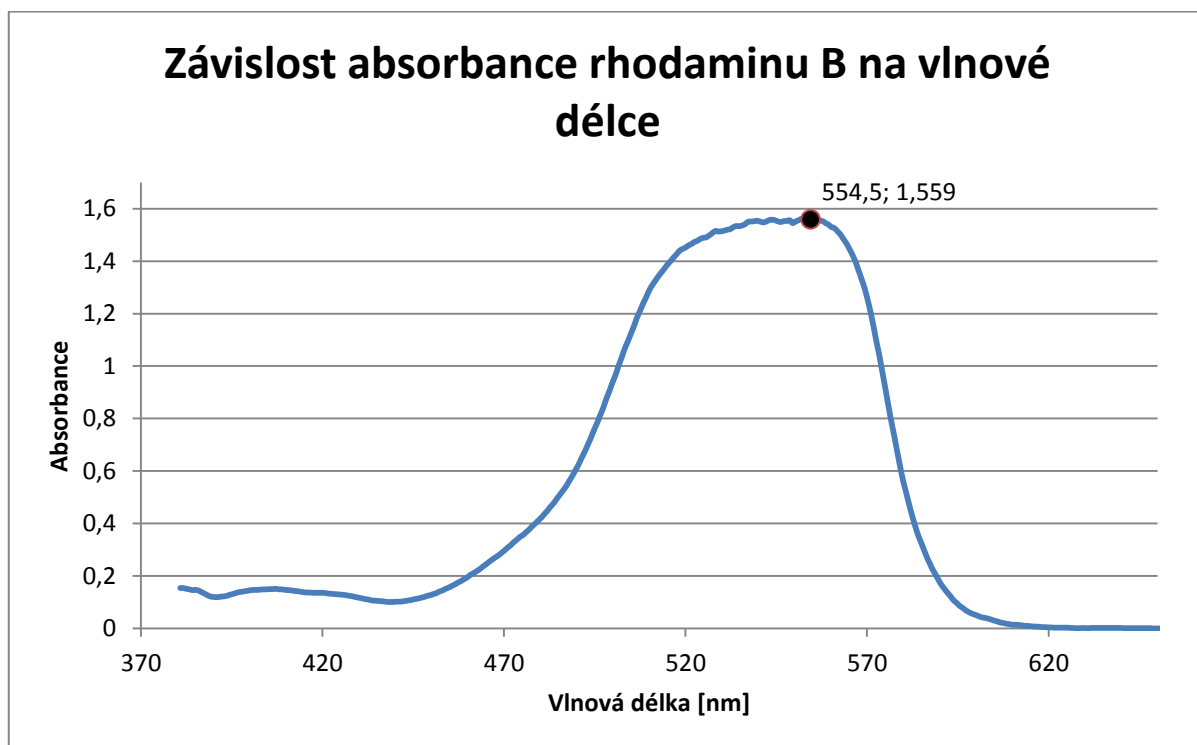
Obrázek 20: Uvolnění látky pomocí azobenzenu, vlevo nahoře – struktura sorbované látky (Kumarin 540A), vlevo dole – struktura použitého azobenzenu (4-fenylazobenzenu), vpravo – mechanismus uvolnění izomerací azobenzenu při záření o vlnové délce 450 nm.

Nejprve jsem zjistil oblast vlnových délek, při kterých dochází k nejvýraznější absorpenci. Závislosti absorpance obou látek na vlnové délce jsou znázorněny v grafech 1 a 2. Na základě studovaných materiálů [35, 36, 38] jsem se rozhodl sledovat změny

koncentrace barviv rhodaminu B při 554,5 nm a methylenové modři při 668,1 nm. Tyto body jsem také vynesl do grafů 1 a 2.

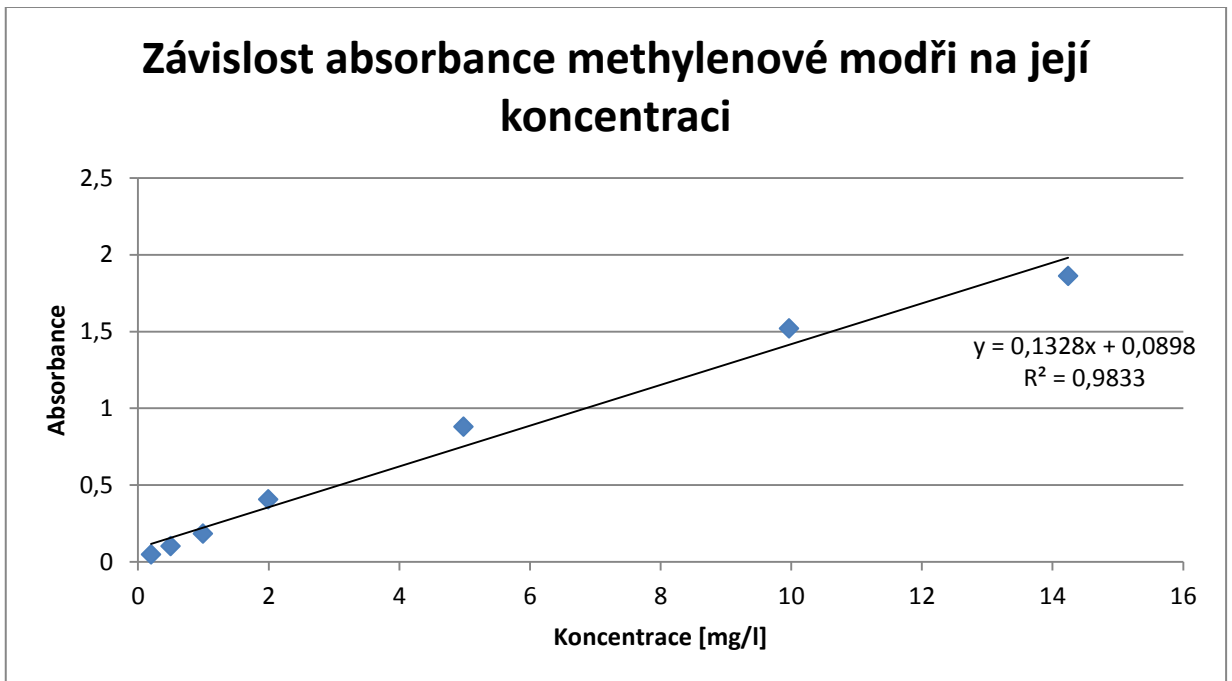


Graf 1: Závislost absorpance methylenové modři na vlnové délce s označeným sledovacím bodem.

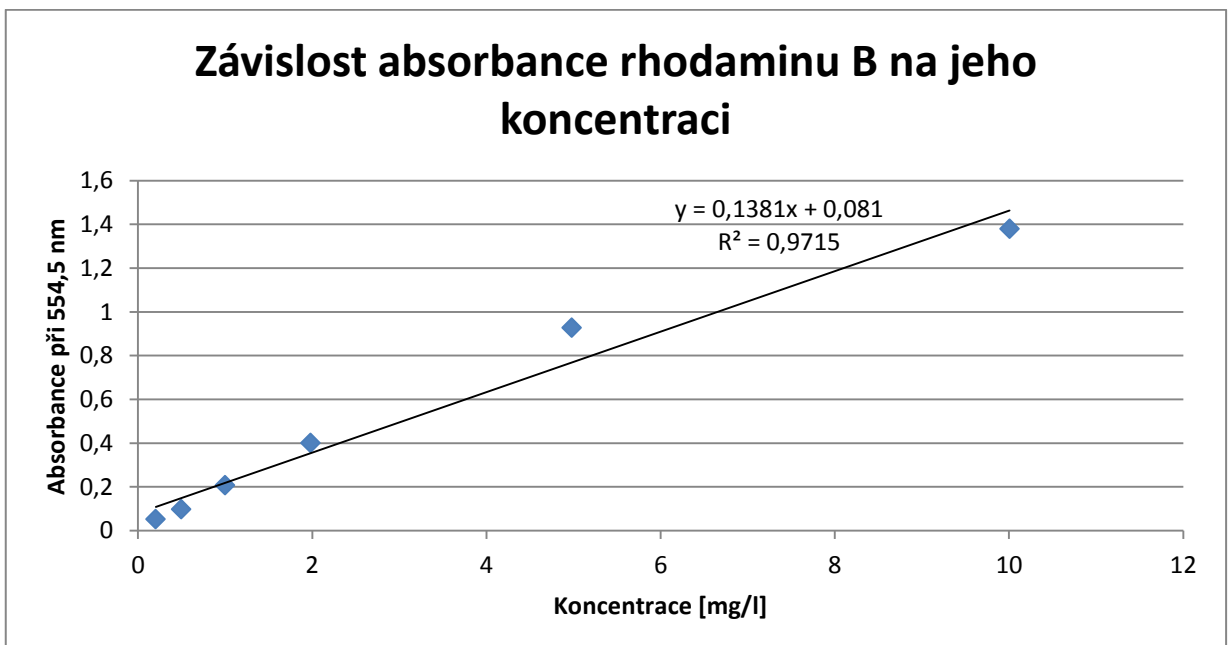


Graf 2: Závislost absorpance rhodaminu B na vlnové délce s označeným sledovacím bodem.

Pro zjištění aktuální koncentrace je potřeba vytvořit kalibrační křivku obou barviv, kde je vynesena závislost absorbance na koncentraci barviva. Pomocí ní, při znalosti hodnoty absorbance, dokážeme stanovit aktuální koncentraci barviva během desorpce nebo po dokončení adsorpce. Obě křivky jsou vyneseny do grafů 3 a 4.



Graf 3: Kalibrační křivka methylenové modři.



Graf 4: Kalibrační křivka rhodaminu B.

Způsob adsorpce pro obě barviva jsem zvoliv obdobný, tedy za stejných podmínek jsem nechal mezoporézní materiál sorbovat barvivo po stejné dlouhou dobu.

Určité množství vzorku každého adsorbentu, funkcionalizovaného i nefuncionalizovaného jsem ponechal, za slabého míchání (100 rpm), v barvivo o předem zvolené určité koncentraci po dobu 24 hodin. Za tak dlouhou dobu dochází k rovnováze, kdy je vzorek maximálně naadsorbován a zároveň neuvolňuje barvivo zpátky do roztoku.

Vzorek je následně i s roztokem centrifugován, aby se co nejvíce eliminoval vliv rozptýlených koloidních částic na absorbanci. Pro stanovení koncentrace se zjištěná hodnota absorbance dosadí do rovnice kalibrační křivky. Na konci je pak porovnána výsledná koncentrace po adsorpci s koncentrací původního roztoku barviva. Výsledky adsorpce jednotlivých mezoporézních materiálů jsou uvedeny v tabulkách 3 a 4.

Charakteristickou veličinou sorpčního materiálu je jeho adsorpční koeficient  $q_t$ , který se vztahuje vždy ke konkrétnímu adsorbátu, tedy sorbované látce a k adsorbentu. Díky stanovenému adsorpčnímu koeficientu můžeme porovnávat jednotlivé materiály z hlediska jejich schopnosti sorbovat určitou látku. Zároveň jsem, porovnáním adsorpčních koeficientu různých materiálů ve dvou barvivech (methylenová modř a rhodamin B), experimentálně dokázal, že lépe mezoporézní látka adsorbuje methylenovou modř. Adsorpční koeficient pro ni je téměř dvojnásobný, tzn. stejné množství mezoporézního adsorbentu zachytí na svém povrchu dvojnásobně větší množství methylenové modři než rhodaminu B.

rhodamin B (50,8 mg/l)					
vzorek	objem přid. roztoku barviva [ml]	absorbance	zbylá koncentrace [mg/l]	hm. adsorbentu [g]	$q_t$ [mg/g]
MCM-41	30	0,879	5,78	0,2043	6,61
MCM-41 funk. roubovací metodou	30	1,658	11,42	0,2223	5,31
MCM-41 funk. současnou kondenzací obou komponent	30	1,723	11,89	0,2117	5,51

Tabulka 3: Adsorpční charakteristiky rhodaminu B na vybraných mezoporézních materiálech

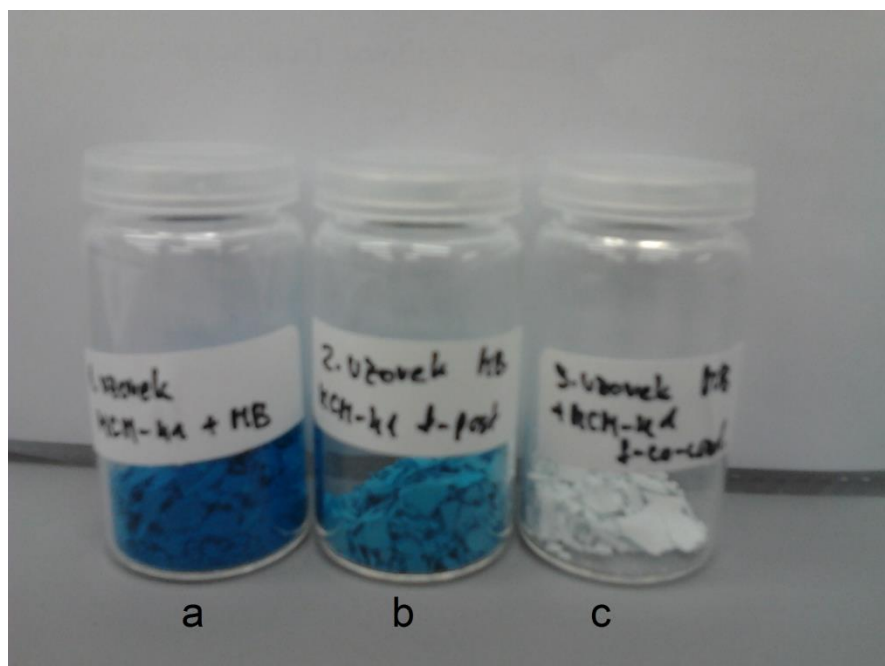


methylenová modř (71,2 mg/l)					
vzorek	objem přid. roztoku barviva [ml]	absorbance	zbylá koncentrace [mg/l]	hm. adsorbentu [g]	$q_t$ [mg/g]
MCM-41	95	1,078	7,44	0,5557	10,9
MCM-41 funk. roubovací metodou	95	1,658	11,81	0,5815	9,7
MCM-41 funk. současnou kondenzací obou komponent	30	2,191	50,16	0,1831	3,45

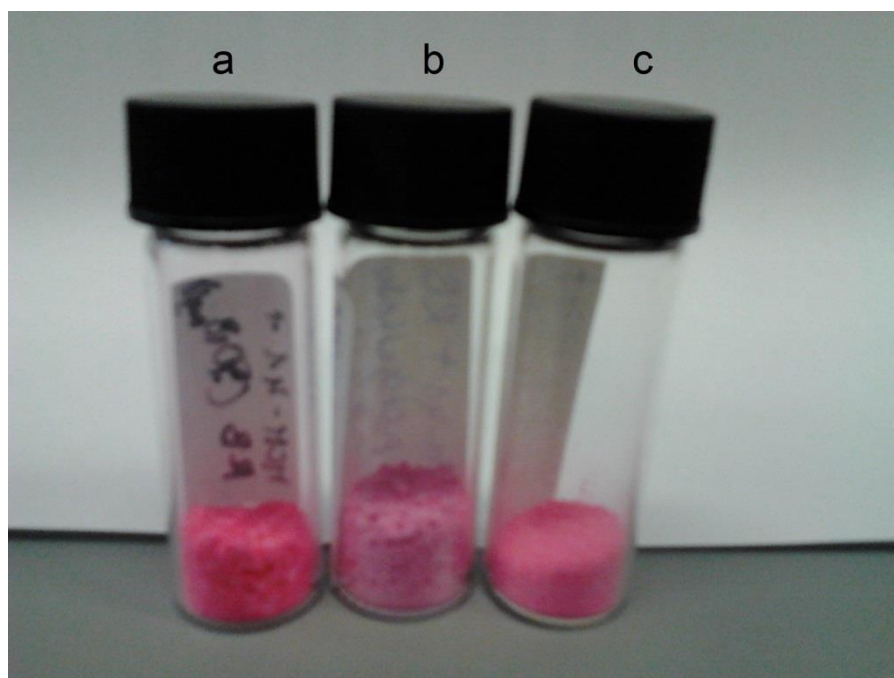
**Tabulka 4: Adsorpční charakteristiky methylenové modři na vybraných mezoporézních materiálech**

Díky stanovenému  $q_t$  a ze znalosti přesné koncentrace roztoku sorbované látky, lze téměř přesně odhadnout množství adsorbentu, potřebné pro adsorbování veškerého adsorbátu, obsaženého v roztoku.

Při tomto pokusu jsem zjistil, že největší adsorpční kapacitu má nefunkcionalizovaný materiál MCM-41, naopak nejhorší se z výsledků pokusů ukázal materiál MCM-41, funkcionalizovaný současnou kondenzací obou komponent. Jelikož všechny tři původní materiály (před adsorpcí barviva) mají bílou barvu, tak díky adsorpci barevné látky lze i vizuálně dokázat předchozí tvrzení (obrázky 21 a 22). Nefunkcionalizované nanočástice mají mnohem intenzivnější barvu než částice funkcionalizované. U nich lze i na základě obrázků ukázat, že při adsorpci rhodaminu B mají obě látky přibližně stejné zbarvení, jejich adsorpční koeficienty mají zhruba stejnou hodnotu. Zatímco při adsorpci methylenové modři je rozdíl v intenzitě zbarvení výraznější, což se projevuje i v hodnotách adsorpčního koeficientu obou látek.



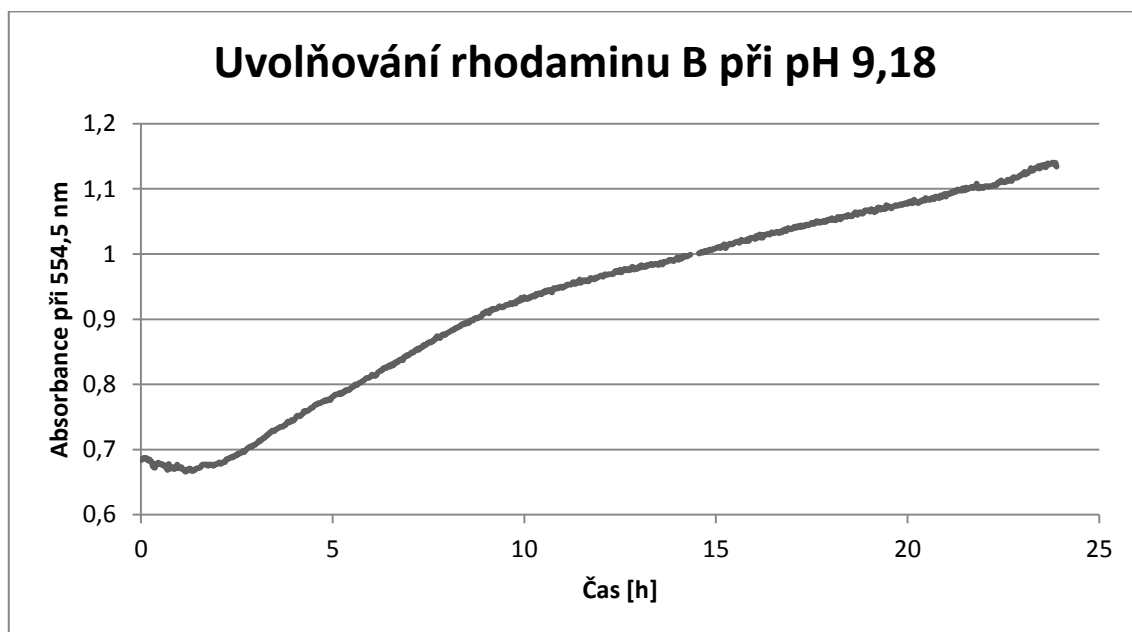
Obrázek 201: Srovnání mezoporézních materiálů po adsorpci methylenové modři: (a) MCM-41, (b) MCM-41, funkcionalizované roubovací metodou, (c) MCM-41, funkcionalizované současnou kondenzací obou komponent



Obrázek 212: Srovnání mezoporézních materiálů po adsorpci rhodaminu B: (a) MCM-41, (b) MCM-41, funkcionalizované roubovací metodou, (c) MCM-41, funkcionalizované současnou kondenzací obou komponent

#### 4.4.2. Desorpce

Pro aplikaci cílené dopravy léčiv je zapotřebí, aby materiál, který obsahuje adsorbovanou látku, dokázal ji poměrně snadno také uvolňovat. Tento proces je modelován zpravidla ve třech základních prostředích: kyselém, zásaditém a destilované vodě. Křemičitá mezoporézní struktura se v zásaditém prostředí rozpadá a k uvolnění dochází právě rozpadem, nikoliv desorpcí. Z tohoto důvodu nelze považovat uvolňování v zásaditém prostředí za objektivní, přesto jsem fakt růstu koncentrace barviva při pH 9,18 pro jeden vzorek dokázal (graf 5). Rychlost desorpce je závislá také na teplotě, proto pro srovnání jsem prováděl všechny experimenty za přibližně konstantní laboratorní teploty.

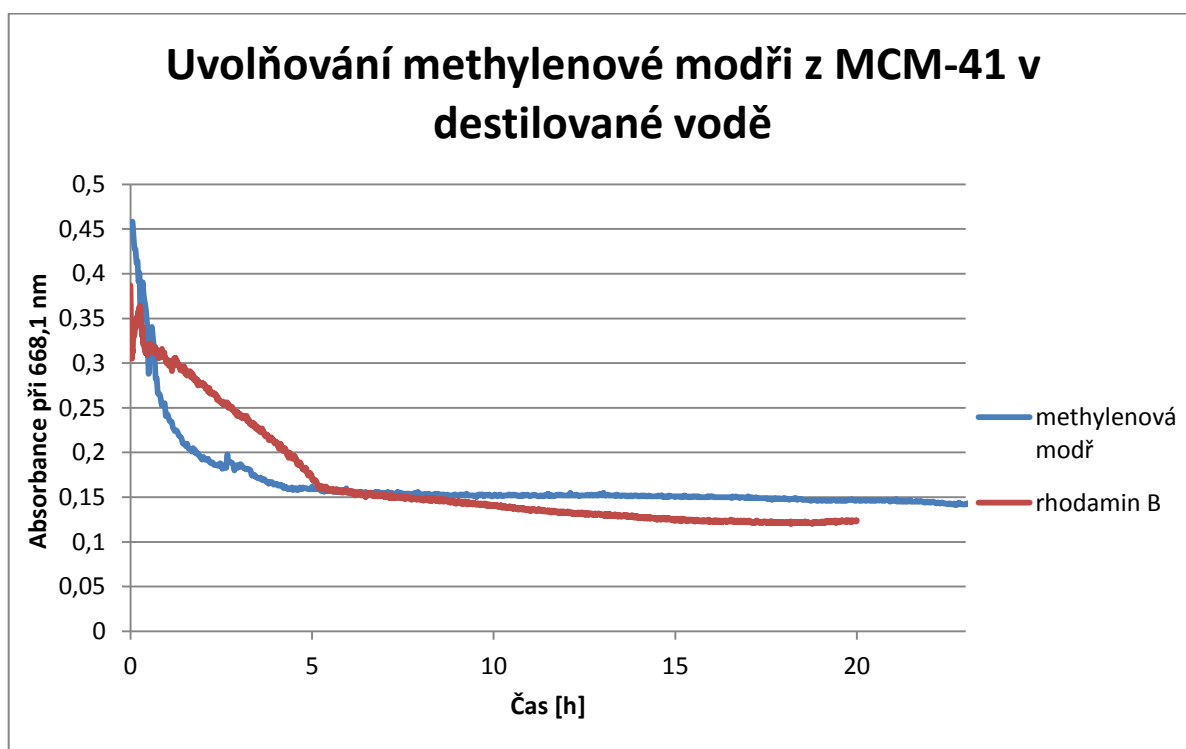


Graf 5: Uvolňování rhodaminu B při pH 9,18

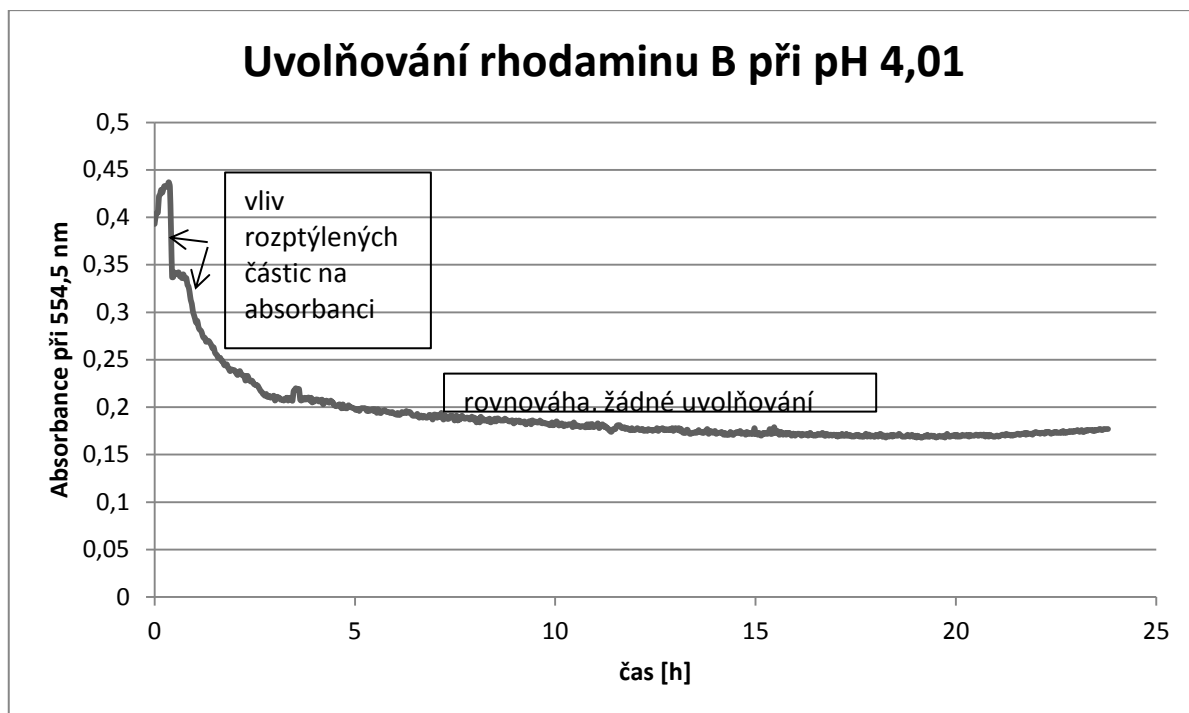
Výslednému experimentu předcházela řada nepovedených pokusů. Hlavním problémem desorpce jsou rozptýlené koloidní částice, které silně ovlivňují hodnoty absorbance. K jeho vyřešení mi trochu pomohl článek [35], kde uvolňovali rhodamin B z grafenu, který pokládali na dno kyvety ve formě tenkých filmů. Z něj se barvivo postupně uvolňovalo, proto mohli sledovat přibývání koncentrace barviva v reálném čase, aniž by směs před měření museli centrifugovat pro usazení koloidních částic. Proto po adsorpci jsem vzorek vždy rovnoměrně rozprostřel na velké Petriho misce a vysušil v peci při 80 °C. Vzorek vysušením lze pak odebírat ve formě šupin, které jsem také umisťoval na dno kyvety. Při tomto postupu se koloidní částice nerozptylují, což

mi umožňovalo sledovat desorpci v reálném čase. Na tento poznatek jsem ale přišel až s odstupem času, proto v grafech je patrný vliv rozptýlených částic na absorbanci, jehož projev je vysvětlen v grafu 7. Cílem tedy bylo dokázat uvolnění barviva v destilované vodě a v kyselém prostředí. Díky experimentu v destilované vodě jsem dokázal, že žádný materiál, adsorbovaný oběma barvivy, nevykazuje známky desorpce (graf 6, vybrán nefunkcionalizovaný materiál MCM-41).

Oproti tomu je situace v kyselém prostředí mnohem zajímavější. Sledoval jsem zde, jak vliv adsorbentu, tak i zvoleného adsorbátu (barviva) na charakter desorpce. Pro začátek bych vyřadil pozorování desorpce rhodaminu B ze všech materiálů, protože ta má stejný průběh, jako jeho desorpce v destilované vodě, tedy žádná tendence k uvolnění barviva (graf 7).



Graf 6: Uvolňování z vybraného materiálu MCM-41 v destilované vodě



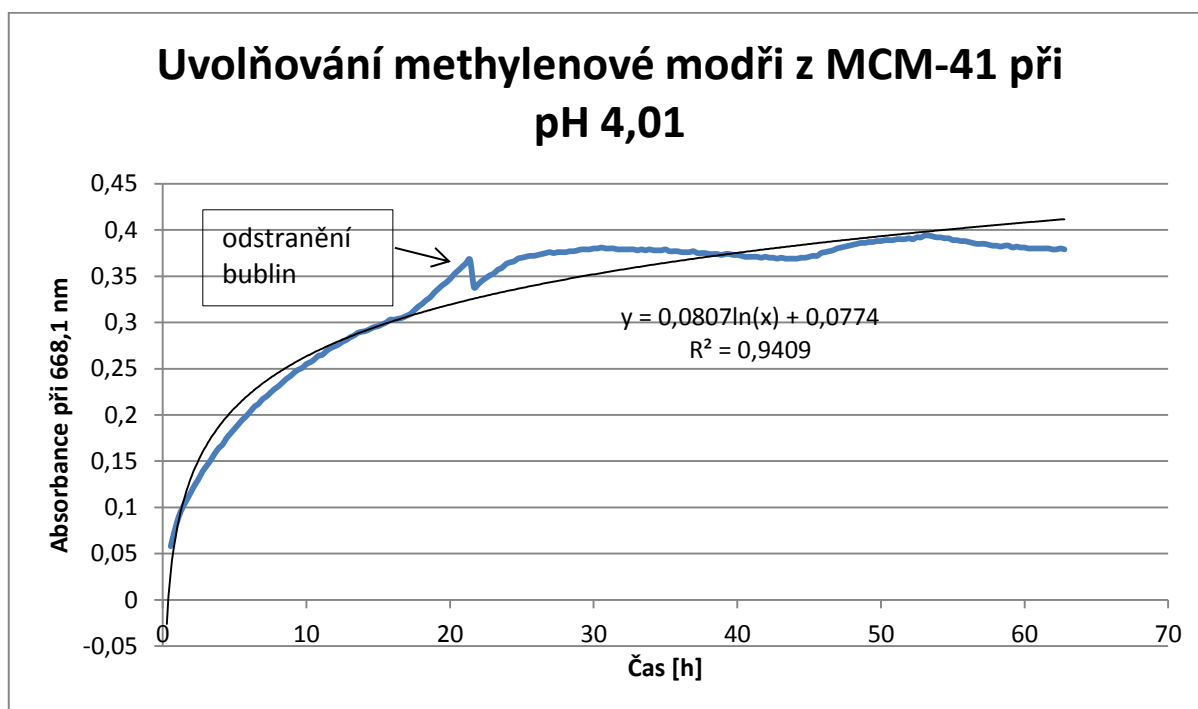
Graf 7: Uvolňování rhodaminu B z MCM-41 při pH 4,01

Při sledování uvolňování materiálů, které předtím adsorbovali methylenovou modř, jsem se dostal k velice zajímavým závěrům. Pozoroval jsem přitom rozdíl mezi desorcí funkcionalizovaných a nefunkcionalizovaných částic, který je dán právě přítomností funkčních skupin. Pracovní hypotéza je taková, že v kyselém prostředí se aminoskupina protonizuje a vznikne přitom amoniový kationt  $-\text{NH}_3^+$ . Kationty se navzájem odpuzují, a proto dochází k otevření pórů a snadnějšímu uvolnění barviva. V grafu 8 je vynesena časová závislost uvolňování z MCM-41 a k ní odpovídající spojnice trendu logaritmického charakteru. Ze závislosti je patrné, že k nejprudšímu uvolňování dochází během prvních 14 hodin. Pak sice koncentrace barviva mírně roste, ale zhruba po jednom dni uvolňování se ustálí a lehce osciluje kolem rovnovážné hodnoty.

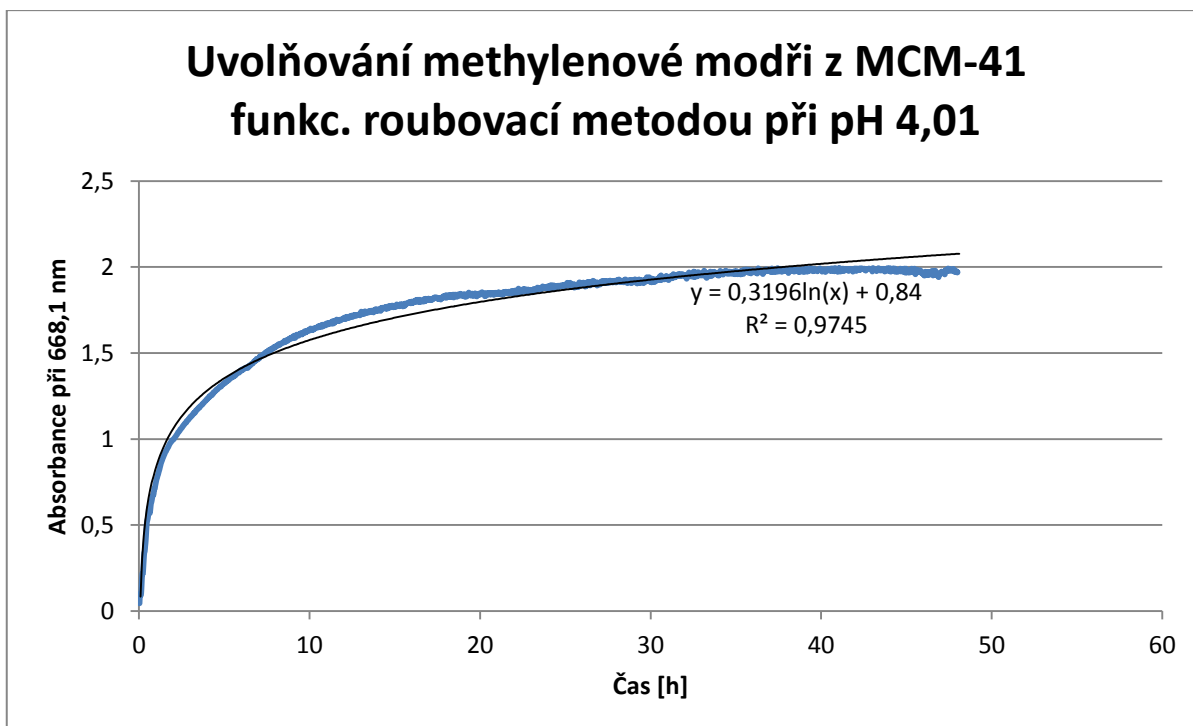
Oproti nefunkcionalizovanému materiálu se materiál s funkčními skupinami na povrchu chová mnohem předvídatelněji (graf 9), čemuž odpovídá i hodnota spolehlivosti  $R^2$  spojnice trendu, která se výrazně blíží hodnotě 1 (při ní je 100% shoda se spojnicí trendu).

Během uvolňování jsem pozoroval pouze relativní hodnoty růstu koncentrace, tedy žádné konkrétní hodnoty nebylo potřeba dopočítávat, avšak při srovnání grafů 8 a 9 si můžeme všimnout velmi zajímavé skutečnosti. Pro sledování byly navážky vzorků

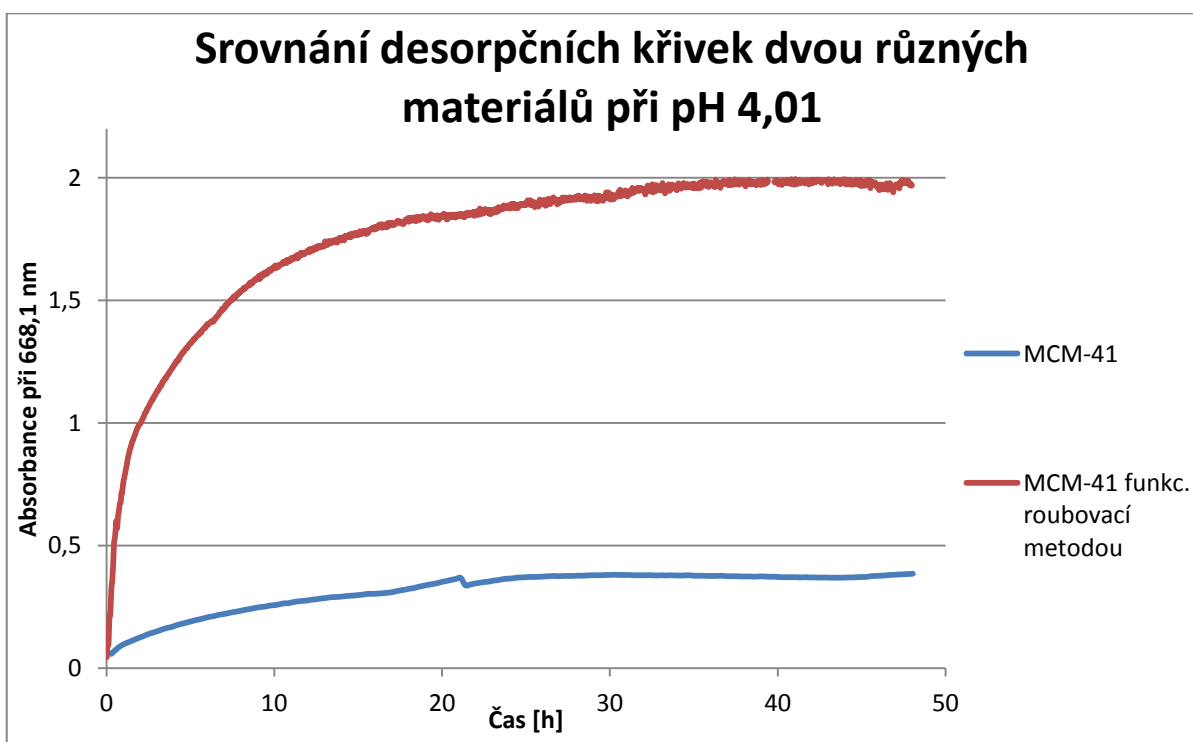
trochu odlišné: 30,1 mg MCM-41 a 38,6 mg MCM-41 funkcionalizované roubovací metodou. Nefuncionalizované částice MCM-41 však už zpočátku adsorbovali více barviva než funkcionalizované, můžeme tedy říci, že množství přítomného barviva je v obou vzorcích zhruba stejné. Porovnáme-li však desorpční křivky (graf 10) obou materiálů, vidíme, že hodnoty absorbance, v případě uvolňování z MCM-41 funkcionalizované roubovací metodou, jsou mnohem vyšší, to znamená i větší koncentraci v daný moment. Z toho vyplývá, že materiál funkcionalizovaný roubovací metodou uvolňuje barvivo nejen rychleji, ale i mnohém větší množství. Dalo by se dokonce říci, že uvolňuje během jednoho dne veškeré obsažené barvivo. Z tohoto hlediska se materiál MCM-41, funkcionalizovaný roubovací metodou, jeví jako nejvhodnější kandidát pro další studium potenciálního nosiče léčiv, při jejich cíleném transportu.



Graf 8: Uvolňování methylenové modři z MCM-41 při pH 4,01 s proloženou spojnicí trendu



Graf 9: Uvolňování methylenové modři při pH 4,01 z MCM-41, funkcionalizovaných roubovací metodou, závislost proložena spojnicí trendu.



Graf 10: Srovnání desorpčních křivek methylenové modři ze dvou různých materiálů při pH 4,01.

## Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo studium a sjednocení poznatků o křemičitých mezoporézních materiálech. Při vypracovávání rešerše jsem se snažil vycházet z nejnovějších článků, zabývajících se touto problematikou. Podrobně jsem zde popsal principy přípravy těchto materiálů, včetně rozboru použití jednotlivých komponent syntézy.

V experimentální části jsem přesně popsal jednotlivé prováděné pokusy. Připravil jsem křemičitý mezoporézní materiál MCM-41. Vycházejíc z něj jsem roubovací metodou tento materiál funkcionalizoval. Druhou metodou funkcionalizace byla současná kondenzace obou komponent TEOS a APTES. Všechny tři materiály jsem charakterizoval pomocí SEM a u funkcionalizovaných materiálů byla provedena elementární analýza pro stanovení množství funkčních skupin ve vzorku. Snímky ze SEM prokázaly, že funkcionalizací roubovací metodou lze zachovat značnou porozitu materiálu, zatímco funkcionalizující činidlo APTES blokuje póry při funkcionalizaci současnou kondenzací obou komponent. Všechny parametry se shodovaly s údaji v literatuře, ze které jsem vycházel. Z tohoto hlediska považuji syntézu mezoporézních materiálů za zdařenou. Dalším úkolem bylo sledování sorpčních vlastností jednotlivých mezoporézních materiálů. Za tímto účelem jsem používal barviva rhodamin B a methylenovou modř. Přitom jsem sledoval aktuální množství barviva, přítomné ve vzorku pomocí spektrometru. Dokázal jsem, že největší adsorpční kapacitu má nefunkcionalizovaný materiál. Podobnou adsorpční kapacitu vykazoval i materiál, funkcionalizovaný roubovací metodou, avšak současnou kondenzací obou komponent, způsobem popsaným v experimentální části, dostaneme materiál, který má malou adsorpční kapacitu a je naprosto nevhodný pro adsorpci. Sledováním desorpce barviva z jednotlivých mezoporézních materiálů jsem potvrdil fakt, že funkcionalizovaný materiál je schopen uvolnit v kyselém prostředí téměř celé množství naadsorbovaného barviva do 24 hodin.

Z výsledků bakalářské práce plyne, že pro další studium křemičitých mezoporézních materiálů z hlediska použití v oblasti cílené dopravy léčiv je nejvhodnější mezoporézní materiál funkcionalizovaný roubovací metodou. Vyznačuje se totiž dobrými adsorpčními vlastnostmi a zároveň poměrně snadno uvolňuje adsorbát.

V bakalářské práci jsem úspěšně splnil všechny body zadání.



## Reference

- [1]. VALLET-REGI, M., A. RÁMILA, R. P. DEL REAL a J. PÉREZ-PARIENTE. A New Property of MCM-41: Drug Delivery System. *Chemistry of Materials*. únor 2001, roč. 13, č. 2, s. 308–311. ISSN 0897-4756, 1520-5002. doi 10.1021/cm0011559.
- [2]. SZEGEDI, Agnes, Margarita POPOVA, Ivan GOSHEV, Szilvia KLÉBERT a Judit MIHÁLY. Controlled drug release on amine functionalized spherical MCM-41. *Journal of Solid State Chemistry*. jen 2012, roč. 194, s. 257–263. ISSN 0022-4596. doi 10.1016/j.jssc.2012.05.030.
- [3]. SILVESTRE-ALBERO, J., J.C. SERRANO-RUIZ, A. SEPÚLVEDA-ESCRIBANO a F. RODRÍGUEZ-REINOSO. Zn-modified MCM-41 as support for Pt catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 15. prosinec 2008, roč. 351, č. 1, s. 16–23. ISSN 0926-860X. doi 10.1016/j.apcata.2008.08.021.
- [4]. TIAN, Lihua, Huitao LIU a Yuan GAO. Degradation and adsorption of rhodamine B and phenol on TiO<sub>2</sub>/MCM-41. *Kinetics and Catalysis*. 1. září 2012, roč. 53, č. 5, s. 554–559. ISSN 0023-1584, 1608-3210. doi 10.1134/S0023158412050175.
- [5]. COTÍ, Karla K., Matthew E. BELOWICH, Monty LIONG, Michael W. AMBROGIO, Yuen A. LAU, Hussam A. KHATIB, Jeffrey I. ZINK, Niveen M. KHASHAB a J. Fraser STODDART. Mechanised nanoparticles for drug delivery. *Nanoscale*. 2009, roč. 1, č. 1, s. 16. ISSN 2040-3364, 2040-3372. doi 10.1039/b9nr00162j.
- [6]. CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical Reviews*. říjen 1997, roč. 97, č. 6, s. 2373–2419. ISSN 0009-2665. doi 10.1021/cr960406n.
- [7]. MEYNEN, V., P. COOL a E.F. VANSANT. Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. jen 2009, roč. 125, č. 3, s. 170–223. ISSN 1387-1811. doi 10.1016/j.micromeso.2009.03.046.
- [8]. KRESGE, Charles T., James C. VARTULI, Wieslaw J. ROTH a Michael E. LEONOWICZ. The discovery of ExxonMobil's M41S family of mesoporous molecular sieves. In: OSAMU TERASAKI, ed. *Studies in Surface Science and Catalysis* [online]. S.l.: Elsevier, 2004. s. 53–72. [vid. 17. března 2013]. ISBN 0167-2991. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299104801939>.
- [9]. VALLET-REGÍ, María. Ordered Mesoporous Materials in the Context of Drug Delivery Systems and Bone Tissue Engineering. *Chemistry – A European Journal*. 2006, roč. 12, č. 23, s. 5934–5943. ISSN 1521-3765. doi 10.1002/chem.200600226.
- [10]. KIM, Ji Man, Shinae JUN a Ryong RYOO. Improvement of Hydrothermal Stability of Mesoporous Silica Using Salts: Reinvestigation for Time-Dependent Effects. *The Journal of Physical Chemistry B*. červenec 1999, roč. 103, č. 30, s. 6200–6205. ISSN 1520-6106. doi 10.1021/jp990394k.

- [11]. KIM, Ji Man, Ja Hun KWAK, Shinae JUN a Ryong RYOO. Ion Exchange and Thermal Stability of MCM-41. *The Journal of Physical Chemistry*. 1. listopad 1995, roč. 99, č. 45, s. 16742–16747. ISSN 0022-3654. doi 10.1021/j100045a039.
- [12]. EDLER, Karen J. a John W. WHITE. Preparation dependent stability of pure silica MCM-41. *Journal of Materials Chemistry*. 1. leden 1999, roč. 9, č. 10, s. 2611–2615. ISSN 1364-5501. doi 10.1039/A904582A.
- [13]. SELVAM, Parasuraman, Suresh K. BHATIA a Chandrashekar G. SONWANE. Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. ervenec 2001, roč. 40, č. 15, s. 3237–3261. ISSN 0888-5885. doi 10.1021/ie0010666.
- [14]. JANG, Hyun Tae, YoonKook PARK, Yong Sig KO, Ji Yun LEE a Bhagiyalakshmi MARGANDAN. Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO<sub>2</sub> adsorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. září 2009, roč. 3, č. 5, s. 545–549. ISSN 1750-5836. doi 10.1016/j.ijggc.2009.02.008.
- [15]. ØYE, Gisle, Johan SJÖBLOM a Michael STÖCKER. Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range. *Advances in Colloid and Interface Science*. 29. leden 2001, roč. 89–90, s. 439–466. ISSN 0001-8686. doi 10.1016/S0001-8686(00)00066-X.
- [16]. ZHU, Junjiang, Tao WANG, Xuelian XU, Ping XIAO a Jinlin LI. Pt nanoparticles supported on SBA-15: Synthesis, characterization and applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. nor 2013, roč. 130–131, s. 197–217. ISSN 0926-3373. doi 10.1016/j.apcatb.2012.11.005.
- [17]. ZHAO, Dongyuan, Qisheng HUO, Jianglin FENG, Bradley F. CHMELKA a Galen D. STUCKY. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *Journal of the American Chemical Society*. erven 1998, roč. 120, č. 24, s. 6024–6036. ISSN 0002-7863. doi 10.1021/ja974025i.
- [18]. ZELEŇÁK, V., M. BADANIČOVÁ, D. HALAMOVÁ, J. ČEJKA, A. ZUKAL, N. MURAFKA a G. GOERIGK. Amine-modified ordered mesoporous silica: Effect of pore size on carbon dioxide capture. *Chemical Engineering Journal*. jen 2008, roč. 144, č. 2, s. 336–342. ISSN 1385-8947. doi 10.1016/j.cej.2008.07.025.
- [19]. LIN, Chun-Ling, Yi-Shung PANG, Mann-Chien CHAO, Bi-Chung CHEN, Hong-Ping LIN, Chih-Yuan TANG a Ching-Yen LIN. Synthesis of SBA-16 and SBA-15 mesoporous silica crystals templated with neutral block copolymer surfactants. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. nor 2008, roč. 69, č. 2–3, s. 415–419. ISSN 0022-3697. doi 10.1016/j.jpcs.2007.07.006.
- [20]. BENNADJA, Y, P BEAUNIER, D MARGOLESE a A DAVIDSON. Fine tuning of the interaction between Pluronic surfactants and silica walls in SBA-15 nanostructured materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. 6. duben 2001, roč. 44–45, s. 147–152. ISSN 1387-1811. doi 10.1016/S1387-1811(01)00178-0.

- [21]. YU, C. Z., J. FAN, B. Z. TIAN, D. Y. ZHAO a G. D. STUCKY. High-yield synthesis of periodic mesoporous silica rods and their replication to mesoporous carbon rods. *Advanced Materials*. 3. prosinec 2002, roč. 14, č. 23, s. 1742–+. ISSN 0935-9648. doi 10.1002/1521-4095(20021203)14:23<1742::AID-ADMA1742>3.0.CO;2-3.
- [22]. CHENNAMSETTY, N., H. BOCK, L. F. SCANU, F. R. SIPERSTEIN a K. E. GUBBINS. Cosurfactant and cosolvent effects on surfactant self-assembly in supercritical carbon dioxide. *Journal of Chemical Physics*. 1. březen 2005, roč. 122, č. 9. ISSN 0021-9606. doi 10.1063/1.1855291.
- [23]. *Fumed silica* [online]. S.l.: s.n., 2013. [vid. 28. březen 2013]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Fumed\\_silica&oldid=536484631](http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Fumed_silica&oldid=536484631).
- [24]. I. LUŠTICKÁ, E. VYSKOČILOVÁ-LEITMANNOVÁ, L. ČERVENÝ. FUNKCIONALIZACE MEZOPORÉZNÍCH SILIKÁTOVÝCH MATERIÁLŮ. *Chem. Listy*. 2013, roč. 107, s. 114–120.
- [25]. ZHAO, Liang, Hongqiang QIN, Ren'an WU a Hanfa ZOU. Recent advances of mesoporous materials in sample preparation. *Journal of Chromatography A*. 9. březen 2012, roč. 1228, s. 193–204. ISSN 0021-9673. doi 10.1016/j.chroma.2011.09.051.
- [26]. BRÜHWILER, Dominik. Postsynthetic functionalization of mesoporous silica. *Nanoscale*. 9. červen 2010, roč. 2, č. 6, s. 887–892. ISSN 2040-3372. doi 10.1039/C0NR00039F.
- [27]. YOKOI, Toshiyuki, Yoshihiro KUBOTA a Takashi TATSUMI. Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent. *Applied Catalysis A: General*. 16. duben 2012, roč. 421–422, s. 14–37. ISSN 0926-860X. doi 10.1016/j.apcata.2012.02.004.
- [28]. RITTER, Hanna, Minna NIEMINEN, Maarit KARPPINEN a Dominik BRÜHWILER. A comparative study of the functionalization of mesoporous silica MCM-41 by deposition of 3-aminopropyltrimethoxysilane from toluene and from the vapor phase. *Microporous and Mesoporous Materials*. květen 2009, roč. 121, č. 1-3, s. 79–83. ISSN 13871811. doi 10.1016/j.micromeso.2009.01.006.
- [29]. ZENG, Wei, Xue-Feng QIAN, Jie YIN a Zi-Kang ZHU. The drug delivery system of MCM-41 materials via co-condensation synthesis. *Materials Chemistry and Physics*. červen 2006, roč. 97, č. 2–3, s. 437–441. ISSN 0254-0584. doi 10.1016/j.matchemphys.2005.08.040.
- [30]. biokompatibilita | Velký lékařský slovník On-Line. [online]. [vid. 6. květen 2013]. Dostupné z: <http://lekarske.slovniky.cz/pojem/biokompatibilita>
- [31]. HUDSON, Sarah P., Robert F. PADERA, Robert LANGER a Daniel S. KOHANE. The biocompatibility of mesoporous silicates. *Biomaterials*. jen 2008, roč. 29, č. 30, s. 4045–4055. ISSN 0142-9612. doi 10.1016/j.biomaterials.2008.07.007.
- [32]. LIU, Tianlong, Linlin LI, Xu TENG, Xinglu HUANG, Huiyu LIU, Dong CHEN, Jun REN, Junqi HE a Fangqiong TANG. Single and repeated dose toxicity of

mesoporous hollow silica nanoparticles in intravenously exposed mice. *Biomaterials*. nor 2011, roč. 32, č. 6, s. 1657–1668. ISSN 0142-9612. doi 10.1016/j.biomaterials.2010.10.035.

[33]. JAGANATHAN, Hamsa a Biana GODIN. Biocompatibility assessment of Si-based nano- and micro-particles. *Advanced Drug Delivery Reviews*. prosinec 2012, roč. 64, č. 15, s. 1800–1819. ISSN 0169-409X. doi 10.1016/j.addr.2012.05.008.

[34]. *Smrtelná dávka* [online]. S.l.: s.n., 2013. [vid. 12. květen 2013]. Dostupné z: [http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Smrteln%C3%A1\\_d%C3%A1vka&oldid=9847174](http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Smrteln%C3%A1_d%C3%A1vka&oldid=9847174).

[35]. ZHANG, Renyun, Magnus HUMMELGÅRD, Gang LV a Håkan OLIN. Real time monitoring of the drug release of rhodamine B on graphene oxide. *Carbon*. duben 2011, roč. 49, č. 4, s. 1126–1132. ISSN 0008-6223. doi 10.1016/j.carbon.2010.11.026.

[36]. ZHANG, Renyun a Håkan OLIN. Carbon nanomaterials as drug carriers: Real time drug release investigation. *Materials Science and Engineering: C*. ervenec 2012, roč. 32, č. 5, s. 1247–1252. ISSN 0928-4931. doi 10.1016/j.msec.2012.03.016.

[37]. JUANG, Lain-Chuen, Cheng-Cai WANG a Chung-Kung LEE. Adsorption of basic dyes onto MCM-41. *Chemosphere*. září 2006, roč. 64, č. 11, s. 1920–1928. ISSN 0045-6535. doi 10.1016/j.chemosphere.2006.01.024.

[38]. WANG, Shaobin a Huiting LI. Structure directed reversible adsorption of organic dye on mesoporous silica in aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*. 29. prosinec 2006, roč. 97, č. 1–3, s. 21–26. ISSN 1387-1811. doi 10.1016/j.micromeso.2006.08.005.

[39]. Methylene Green zinc chloride double salt | Sigma-Aldrich. [online]. [vid. 9. květen 2013]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/m7766?lang=en&region=CZ>

[40]. Rhodamine B Dye content ~95 % | Sigma-Aldrich. [online]. [vid. 9. květen 2013]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/r6626?lang=en&region=CZ>

[41]. Methylene blue certified by the Biological Stain Commission | Sigma-Aldrich. [online]. [vid. 9. květen 2013]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/M9140?lang=en&region=CZ>

[42]. CENENS, J. a R. A. SCHOONHEYDT. Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite B, and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals*. 1988, roč. 36, č. 3, s. 214–224.

[43]. EFTEKHARI, S, A HABIBI-YANGJEH a Sh SOHRABNEZHAD. Application of AIMCM-41 for competitive adsorption of methylene blue and rhodamine B: Thermodynamic and kinetic studies. *Journal of hazardous materials*. 15. červen 2010, roč. 178, č. 1-3, s. 349–355. ISSN 1873-3336. doi 10.1016/j.jhazmat.2010.01.086.

[44]. *Methylene blue* [online]. S.l.: s.n., 2013. [vid. 12. květen 2013]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Methylene\\_blue&oldid=552600699](http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Methylene_blue&oldid=552600699).

[45]. STÖBER, Werner, Arthur FINK a Ernst BOHN. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*. leden 1968, roč. 26, č. 1, s. 62–69. ISSN 0021-9797. doi 10.1016/0021-9797(68)90272-5.

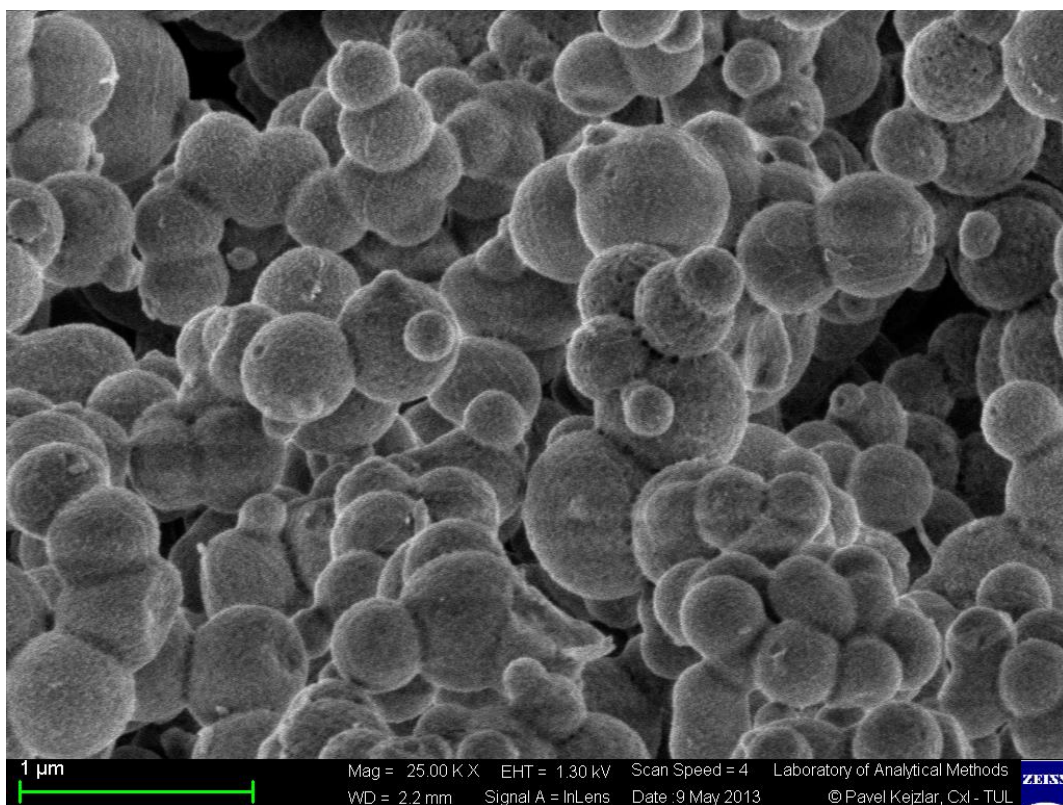
[46]. WU, Si-Han, Chung-Yuan MOU a Hong-Ping LIN. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. *Chemical Society reviews*. 7. květen 2013, roč. 42, č. 9, s. 3862–3875. ISSN 1460-4744. doi 10.1039/c3cs35405a.

[47]. GARTMANN, Nando, Christina SCHÜTZE, Hanna RITTER a Dominik BRÜHWILER. The Effect of Water on the Functionalization of Mesoporous Silica with 3-Aminopropyltriethoxysilane. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 7. leden 2010, roč. 1, č. 1, s. 379–382. ISSN 1948-7185. doi 10.1021/jz9002795.

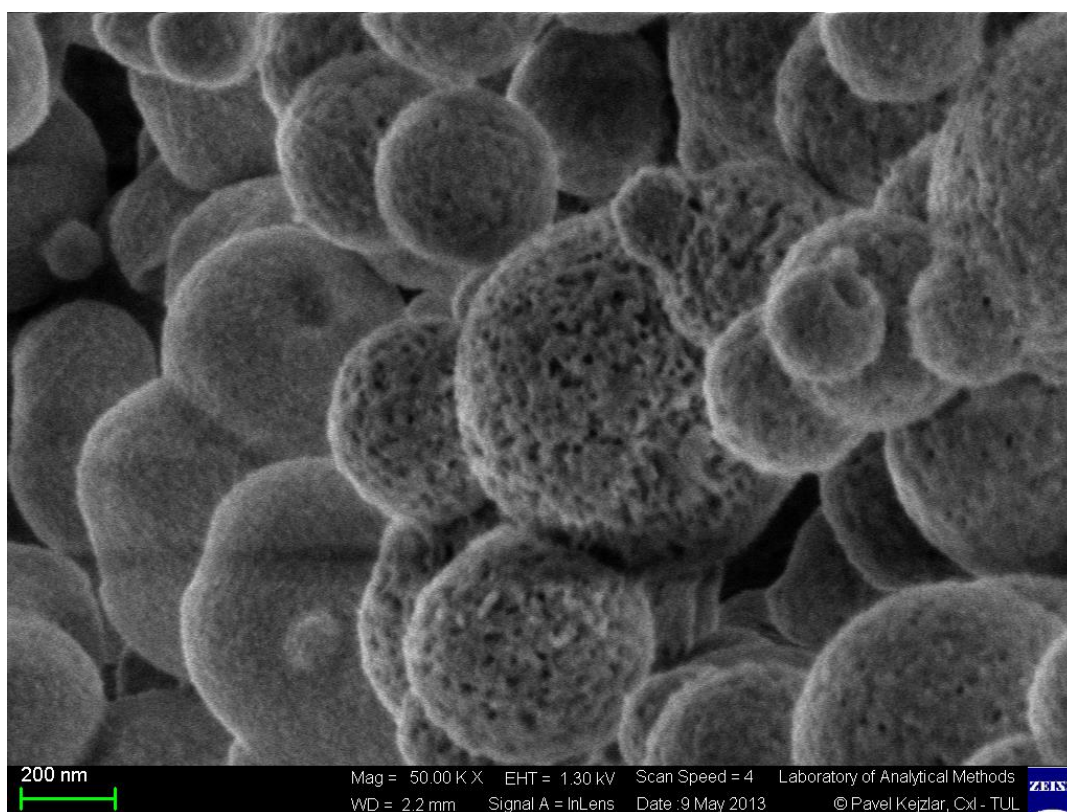
[48]. SpectroVis Plus Spectrophotometer > Vernier Software & Technology. [online]. [vid. 28. duben 2013]. Dostupné z: <http://www.vernier.com/products/sensors/spectrometers/svis-pl/>

## Přílohy

Příloha č. 1

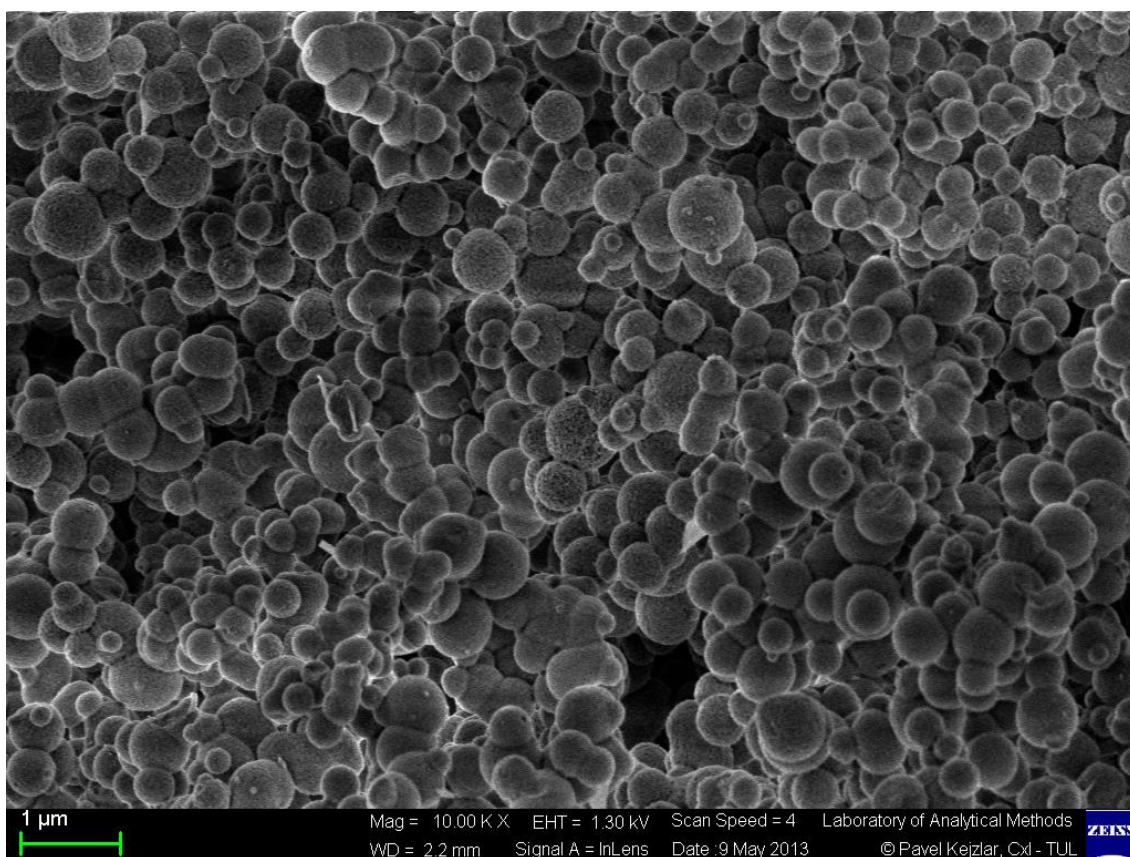


Příloha č. 2

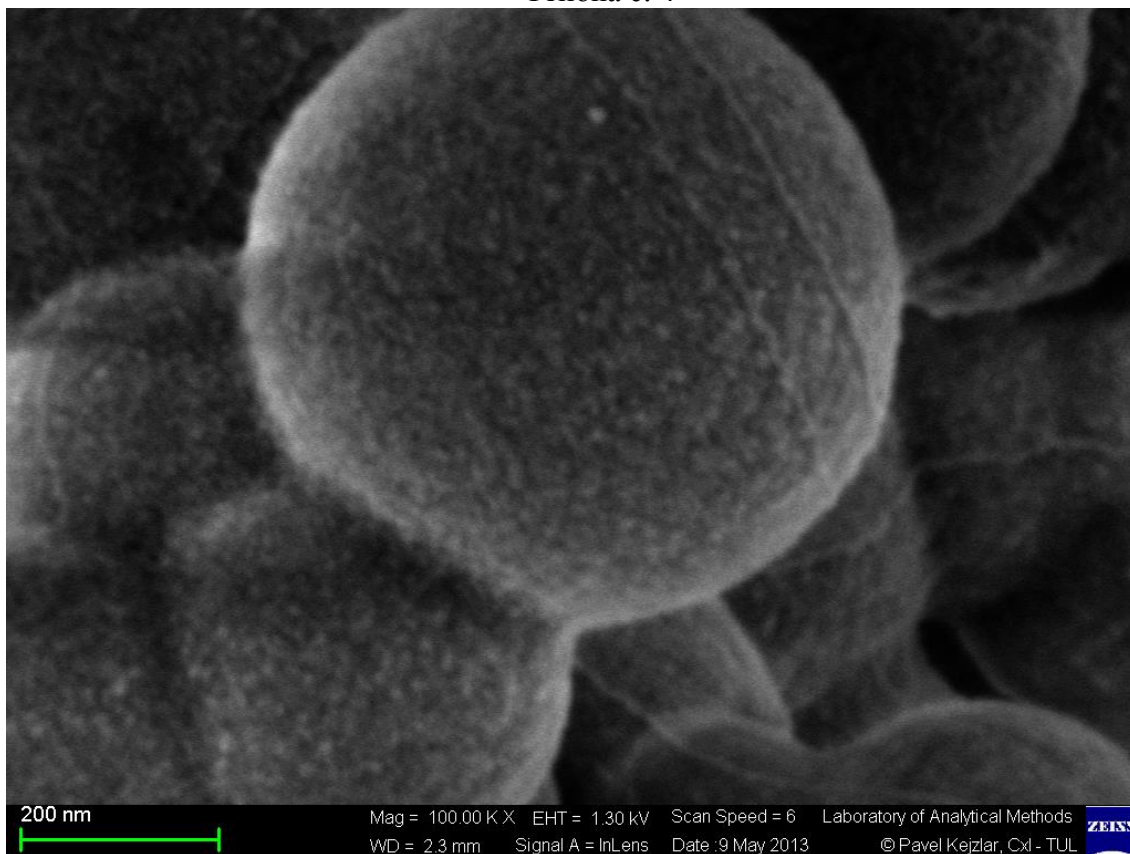




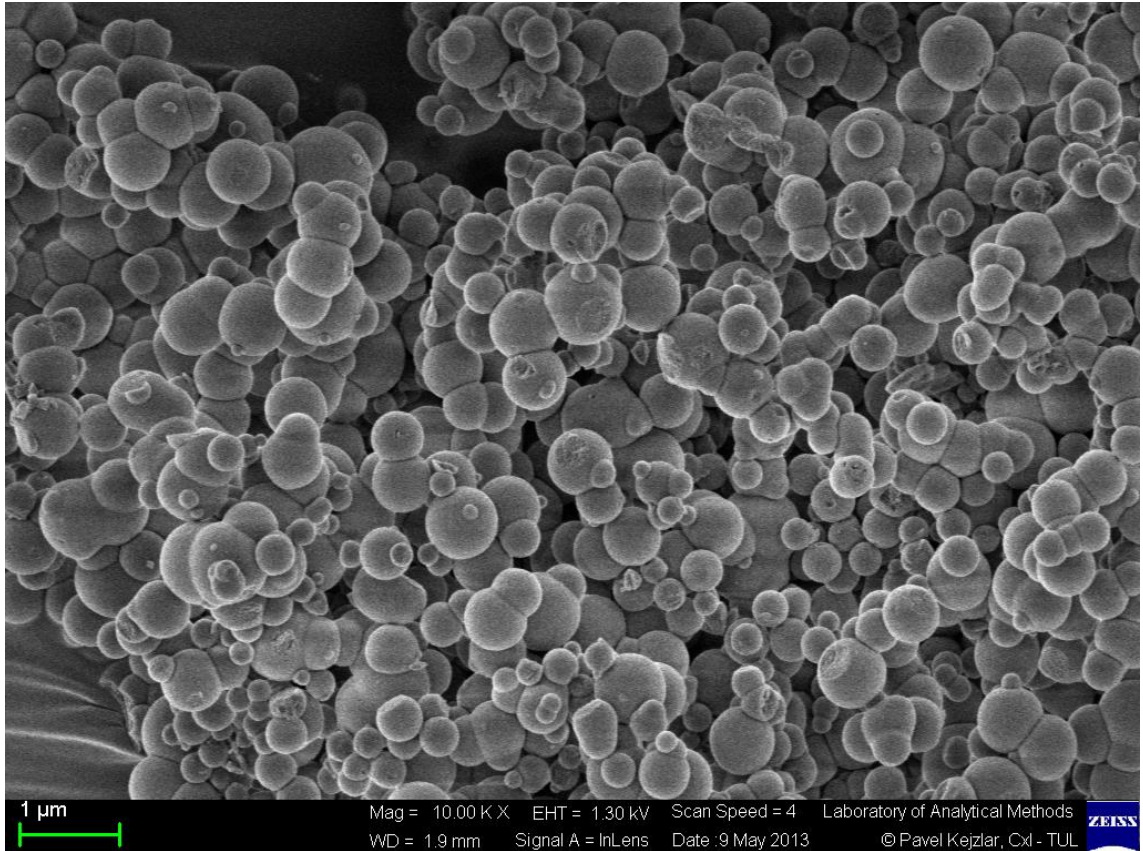
Příloha č. 3



Příloha č. 4



Příloha č. 5



Příloha č. 6

