

Hybridní cyklodextrinové nanomateriály

Diplomová práce

Studijní program:

N0719A270001 Nanotechnologie

Autor práce:

Bc. Petra Karmazínová

Vedoucí práce:

RNDr. Michal Řezanka, Ph.D.

Katedra chemie





Zadání diplomové práce

Hybridní cyklodextrinové nanomateriály

Jméno a příjmení: **Bc. Petra Karmazínová**
Osobní číslo: M19000144
Studijní program: N0719A270001 Nanotechnologie
Zadávací katedra: Katedra chemie
Akademický rok: **2020/2021**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracovat literární rešerši o cyklodextrinových nanomateriálech.
2. Syntetizovat cyklodextrinový organosilanový prekurzor.
3. Připravit hybridní cyklodextrinový nanomateriál a provést jeho charakterizaci.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování práce:
Jazyk práce:

dle potřeby dokumentace
30 stran
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

1. M. Arslan, S. Sayin, M. Yilmaz, *Tetrahedron-Asymmetr.* **2013**, 24, 982-989.
2. E. Ozyilmaz, S. Sayin, M. Arslan, M. Yilmaz, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2014**, 113, 182-189.
3. M. Řezanka, *Environ. Chem. Lett.* **2019**, 17, 49-63.

Vedoucí práce:

RNDr. Michal Řezanka, Ph.D.
Katedra chemie

Datum zadání práce:

9. října 2020

Předpokládaný termín odevzdání:

17. května 2021

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

L.S.

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

V Liberci dne 26. října 2020

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracovala samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

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

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

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

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

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

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

12. května 2021

Bc. Petra Karmazínová

Poděkování

Můj nekonečný dík patří RNDr. Michalovi Řezankovi, Ph.D. za skvělé vedení této diplomové práce a za obrovskou podporu. Za jeho ochotu a trpělivost při vysvětlování neustále se objevujících záhadností a krás organické, a především cyklodextrinové chemie. Velmi děkuji za jeho veselý přístup při řešení všech možných i nemožných obtíží, které se během práce vyskytovaly.

Také jsem velmi vděčná za klidné a přátelské prostředí, které v laboratoři vytvářejí spolupracovníci z oddělení nanochemie. Velmi pak děkuji především Ing. Iloně Krabicové za její přátelství a cenné rady při syntéze cyklodextrinových derivátů, Mgr. Veronice Mákové Ph.D. za pomocnou ruku při přípravě nanočástic a Mgr. Janě Melicharíkové za vynikající péči o laboratoř. Velmi děkuji také za stále zářící úsměv Mgr. Jany Karpíškové, Ph.D.

V neposlední řadě děkuji také Mgr. Vítu Novotnému za měření MS spekter, doc. Ing. Bohumilu Dolenskému za měření MNR spekter. Za měření FTIR spekter a za provedení TGA vděčím Ing. Janě Müllerové, Ph.D. a Ing. Martinovi Stuchlíkovi. Za měření elementární analýzy děkuji Mgr. Janě Melicharíkové a za pořízení SEM snímků Ing. Pavlovi Kejzlarovi, Ph.D.

Budu navždy vděčná svým rodičům za sdílení jejich nadšení a lásky k chemii a přírodním vědám, svému manželovi za jeho důvěru, pochopení a povzbuzování. Také za neustálé ukazování toho, co je v životě skutečně důležité. Ze srdce děkuji svému bratrovi za laskavou podporu během celého studia.

Tato práce vznikla za podpory projektu Výzkumné infrastruktury NanoEnviCz MŠMT ČR, registrovaného pod číslem LM2018124.

Abstrakt

Křemičité nanomateriály, ať již přírodního či umělého původu, jsou využívány v mnoha oblastech lidské činnosti. Přírodní křemičité nanomateriály tvoří často velmi elegantní a funkční struktury, které přesně plní svůj účel. To je něco, co se lidé snaží u jimi vyrobených nanomateriálů napodobit. Vlastnosti syntetických křemičitých nanomateriálů je obvykle možné zlepšit pomocí funkcionalizace organickými molekulami. Nicméně práci, které se zabývají zabudováním molekul cyklodextrinů do struktury křemičitých nanočástic je jen omezené množství a tyto nanomateriály tak mohou být uplatnitelné pouze v omezeném množství aplikací.

Tato práce popisuje přípravu monosilylovaného derivátu β -cyklodextrinu, který následně slouží jako prekurzor pro přípravu křemičitých nanočástic. Cyklodextrinový prekurzor i z něj připravené nanočástice byly následně charakterizovány a jsou tak výchozím bodem pro další aplikace cyklodextrinových organokřemičitých nanočástic.

Klíčová slova: cyklodextriny, monosubstituované deriváty, organosilany, organokřemičité nanočástice.

Abstract

Silica nanomaterials, whether natural or synthetic, are used in many areas of human activity. Natural silica nanomaterials often form very elegant and functional structures that perfectly fulfil their purpose. This is something that people try to imitate with the nanomaterials they make. The properties of synthetic silica nanomaterials can usually be improved by functionalization with organic molecules. However, there is only a limited amount of work involved in incorporating cyclodextrin molecules into the structure of silica nanoparticles, and these nanomaterials can only be applicable in a limited number of applications.

The thesis describes the preparation of a monosilylated β -cyclodextrin derivative, which is subsequently used as a precursor for the preparation of silica nanoparticles. The cyclodextrin precursor and the nanoparticles were characterized and are thus the starting point for further applications of cyclodextrin organosilica nanoparticles.

Key words: cyclodextrins, monosubstituted derivatives, organosilanes, organosilica nanoparticles.

Obsah

1	Úvod	10
2	Teoretická část	11
2.1	Cyklodextrinové nanomateriály	11
2.1.1	Cyklodextrinová nanovláknna	13
2.1.2	Cyklodextrinové nanohouby	16
2.1.3	Cyklodextrinové nanočástice	19
2.2	Cyklodextrinové organosilanové nanočástice	21
2.2.1	Syntéza prekurzorů	26
3	Experimentální část	29
3.1	Příprava tosylanhydridu	29
3.2	Příprava 6 ^A - <i>O</i> -tosyl-β-CD (1)	30
3.3	Příprava 6 ^A -azido-6 ^A -deoxy-β-CD (2)	31
3.4	Příprava 6 ^A -amino-6 ^A -deoxy-β-CD (3)	31
3.5	Příprava prekurzoru 4 (monosilylovaný derivát β-CD)	32
3.6	Příprava cyklodextrinových organosilanových nanočástic	33
4	Výsledky a diskuze	34
4.1	Příprava amin derivátu β-CD	34
4.2	Příprava prekurzoru 4 (monosilylovaný derivát β-CD)	35
4.3	Příprava cyklodextrinových organosilanových nanočástic	39
5	Závěr	42
	Seznam literatury:	43

Seznam zkratek

Ac	acetyl
APTES	(3-aminopropyl)triethoxysilan
CD	cyklodextrin(y)
CM- β -CD	karboxymethyl- β -cyklodextrin
CTAB	cetyltrimethylammoniumbromid
DCC	<i>N,N'</i> -dicyklohexylkarbodiimid
DMF	dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
Et	ethyl
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GSH	glutathion
hmot. %	hmotnostní procenta
Me	methyl
mol. %	molární procenta
MS	hmotnostní spektroskopie
NMR	nukleární magnetická rezonance
P123	PEG-PPG-PEG* Pluronic® P-123
p.a.	pro analýzu
PEG	polyethylenglykol
Ph	fenyl
PPG	polypropylenglykol
rpm	otáčky za minutu
r.t.	pokojová teplota
SA	kyselina salicylová
SDS	dodecylsulfát sodný
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
TEOS	tetraethoxysilan
TGA	termogravimetrická analýza
TLC	tenkovrstvá chromatografie
Ts	tosyl

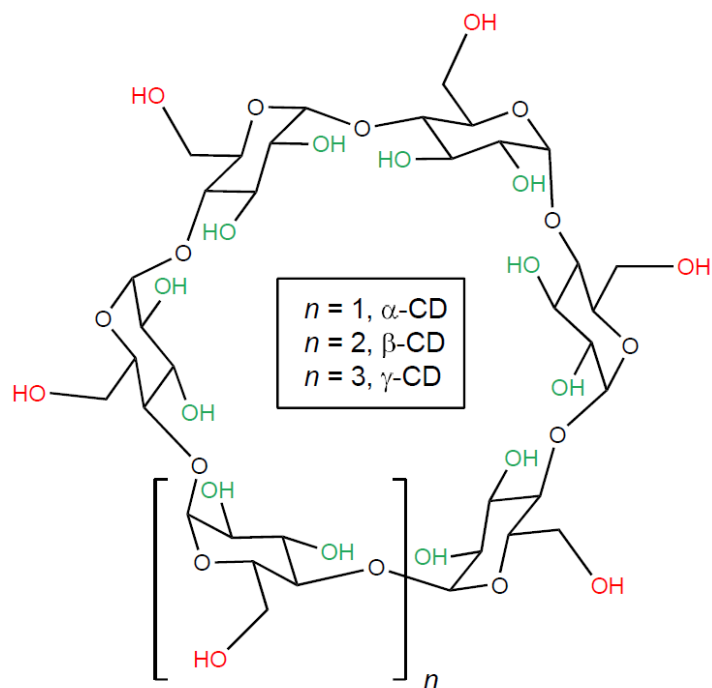
1 Úvod

Richard Phillips Feynman v prosinci roku 1959 na výročním zasedání fyziků na Cal-techu své kolegy ohromil velmi odvážnou představou o miniaturních materiálech, které umožní například zápis informací z mnohasvazkové encyklopedie na špendlíkovou hlavičku nebo o miniaturní technologii, díky které by bylo možné provést zákrok na srdci pacienta, aniž by bylo nutné do pacienta řezat skalpelem (Feynman 1960). Feynman a jeho slavný výrok "tam dole je spousta místa" tak stáli u zrodu nové technologie využívající nanomateriálů. 60 let od Feynmanovy vize věda velmi postoupila a nanomateriály jsou dnes již něčím, s čím se každý denně setkává. Stále se jedná o inovativní materiály, které mají velký potenciál. Mezi důležité vlastnosti nanomateriálů, kromě velmi malých rozměrů, patří obrovský měrný povrch. Jako nanomateriály označujeme takové struktury, jejichž alespoň jedna část má rozměr pod 100 nm (Nel 2006). Vlastnosti materiálu jsou dány jak tvarem či konkrétními rozměry, ale také chemickým složením. Velmi zajímavé vlastnosti mají nanomateriály, které ve své struktuře obsahují makromolekuly cyklodextrinů. A právě takovými materiály se bude zabývat tato práce.

2 Teoretická část

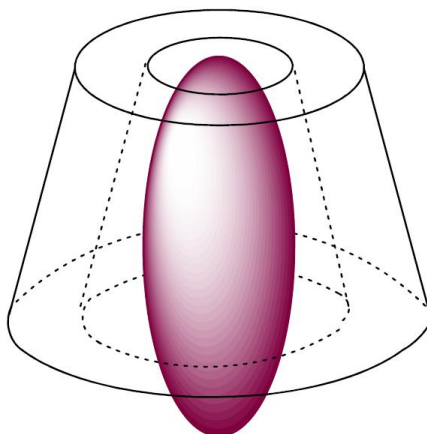
2.1 Cyklodextrinové nanomateriály

Cyklodextriny (CD) jsou cyklické oligosacharidy skládající se z glukopyranosových jednotek propojených α -(1 \rightarrow 4) glykosidickými vazbami. Struktura CD je zobrazena na *obrázku 1*. CD vznikají degradací škrobu za přítomnosti enzymu glykosyltransferasy. V přírodě tento enzym přirozeně produkují některé bakterie jako například *Bacillus macerans* (Crini 2014). Stejně jako škrob není toxický, tak ani cyklodextriny v malém množství nevykazují toxicitu (akceptovatelný denní příjem β -CD je $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) (Wang et al. 2019; Wimmer 2003). Podle počtu glukopyranosových jednotek označujeme cyklodextriny jako α -CD (šest jednotek v cyklu) β -CD (sedm jednotek v cyklu) nebo γ -CD (osm jednotek v cyklu). Kromě těchto cyklodextrinů existují i další s jak nižším (Maiti et al. 2021), tak vyšším (Ellouze et al. 2011; Endo 2011) počtem glukopyranosových jednotek, nicméně ty se využívají jen velmi zřídka. Ačkoli si jsou základní tři cyklodextriny velmi podobné (liší se vždy jen o jednu glukopyranosovou jednotku v cyklu), jejich základní vlastnosti mohou být rozdílné. Například β -CD má téměř o řád nižší rozpustnost ve vodě ($1,85 \text{ g}/100 \text{ ml}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$) než α -CD ($14,5 \text{ g}/100 \text{ ml}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$) nebo γ -CD ($23,2 \text{ g}/100 \text{ ml}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$) (Szejtli 1998). To je způsobeno vodíkovými můstky, které u β -CD tvoří kompletní prstenec (na rozdíl od α a γ -CD) (Szejtli 1998).



Obrázek 1 – struktura cyklodextrinu. Červeně jsou vyznačené primární hydroxylové skupiny, zatímco sekundární hydroxylové skupiny jsou znázorněné zeleně.

Cyklodextriny mají tvar dutého komolého kužele obsahující lipofilní kavitu. Do této kavity je možné zachytit různé molekuly (či jejich části) za vzniku supramolekulárního komplexu typu host-hostitel, *obrázek 2*. Formace inkluzního komplexu vede ke změně takových vlastností molekuly hosta jako je rozpustnost, těkavost či chemická stabilita vůči světlu, teplu či oxidaci (Mahmud a Wilson 2016). Proto jsou CD využívány jako nosiče a stabilizátory různých látek ve farmacii, kde jsou využity především



Obrázek 2 – inkluzní komplex cyklodextrinu s jinou molekulou.

pro zvýšení rozpustnosti léčiva ve vodném prostředí (Uekama et al. 1998), nebo v potravinářství, kde CD slouží jako stabilizátory (Gonzalez Pereira et al. 2021) popřípadě maskují nežádoucí chuť či zápach (Tian et al. 2020). Dále se cyklodextriny využívají například pro katalýzu nebo jako součást sensorových systémů (Healy et al. 2021; Rudnicki et al. 2020; Mahmud a Wilson 2016). Protože pro mnoho aplikací je výhodné propojit vlastnosti cyklodextrinů s vlastnostmi jiných materiálů, stávají se cyklodextriny součástí například nanovláken, nanočástic či nanovrstev.

2.1.1 Cyklodextrinová nanovláknna

Nanovláknenné materiály jsou dnes již široce využívány pro nespočet různých aplikací jako jsou například doprava léčiv a tkáňové nosiče (Sill a von Recum 2008), filtry pro čištění vod (Anjum et al. 2019) nebo katalyzátory chemických reakcí (Ghorbani-Choghamarani et al. 2021). Jednou z možných metod přípravy nanovláken je elektrospinning. Touto metodou vznikají vlákna o průměrech od 10 nm do 5 μm (Celebioglu et al. 2016; Ewaldz a Brettmann 2019), která mají malou hustotu, mohou mít porézní strukturu a mohou být dále dle potřeby funkcionalizována (Wang et al. 2019). Cyklodextriny mohou být přidány do zvláknovací směsi buď jako samostatné molekuly nebo ve formě jejich polymerů. Navíc je možné cyklodextriny přímo zvláknit a vytvořit tak vlákna, která neobsahují nic jiného než cyklodextriny či jejich inkluzní komplexy (Topuz a Uyar 2018).

Cyklodextriny nekovalentně vázané do polymerního nanovláknna

Nejčastějším způsobem přípravy nanovláken s nekovalentně zabudovanými cyklodextriny je přimíchání cyklodextrinu do polymerního roztoku, který je následně zvlákněn elektrostatickým zvlákněním. Tělo vlákna tvoří tedy polymer a v něm se vyskytují samostatné molekuly cyklodextrinu, přičemž jsou ve vláknu mechanicky uzamknuty mezi řetězci polymeru (Topuz a Uyar 2018). Znázornění struktury těchto vláken je na *obrázku 3*. Kromě klasických vláken, která mají stejné složení uvnitř i na povrchu vlákna, je možné připravit i koaxiální vlákna, která mají rozdílné složení těla vlákna a jeho obalu (Topuz a Uyar 2018). Toho je možné využít například pro řízené uvolňování léčiv, kdy tělo vláken tvoří cyklodextrinové komplexy s léčivem, obal

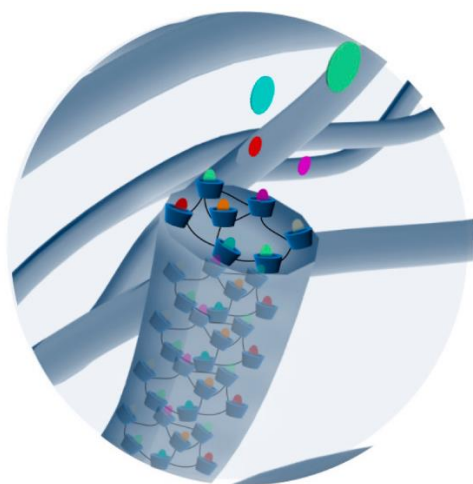
vláken je z biodegradabilního polymeru. Obal vlákna se postupně rozpadá a uvolňuje léčivou substanci. Obecně jsou tato vlákna testována například jako výše zmíněné systémy pro dopravu a řízené uvolňování léčiv (Topuz a Uyar 2020; Wang et al. 2019), pro speciální obaly potravin, které vykazují antioxidační, antibakteriální a antifungicidní vlastnosti (Topuz a Uyar 2020; Szente a Fenyvesi 2018) a dále jako antimikrobiální materiály (Maleki Dizaj et al. 2019).



Obrázek 3 – polymerní vlákno s cyklodextriny. Zdroj: Topuz a Uyar 2018.

Cyklodextriny kovalentně vázané v polymerním nanovlákně

Cyklodextriny mohou být zesíťované mnoha různými způsoby za vzniku polymerního materiálu. Toto zesíťování může probíhat náhodně (cyklodextriny ve výsledné struktuře budou vázány přes náhodné hydroxylové skupiny) nebo řízeně. Řízené polymerizace je možno dosáhnout například tak, že cyklodextriny jsou nejprve selektivně funkcionalizovány chemickou skupinou, na které snadno probíhá proces polymerizace. Tyto polycyklodextriny mohou být zvlákněny samostatně nebo ve směsi s jiným polymerem. Ve vzniklých vláknech jsou cyklodextriny vázány kovalentně (obrázek 4). Nicméně tyto materiály jsou na přípravu většinou výrazně složitější (vzhledem k nesnadné syntéze cyklodextrinových prekurzorů). Podobně jako v předchozím případě, je i z polycyklodextrinů možné připravit různé druhy vláken včetně těch koaxiálních (Topuz a Uyar 2018). Vlákna z polycyklodextrinů jsou využívána například jako sorbenty (Gentili 2020), speciální systémy pro uvolňování látek (jako například repelentu) (Ceccone et al. 2018) nebo do funkčních textilií (Martel et al. 2017).

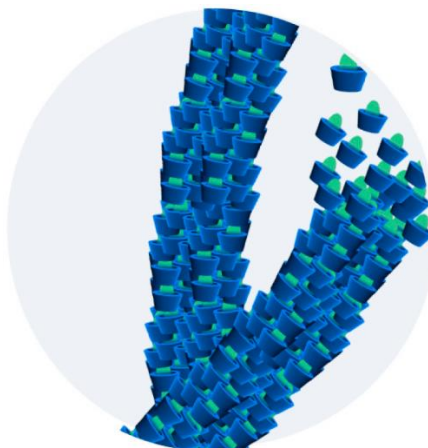


Obrázek 4 – polymerní nanovláknno s polycyklodextriny. Zdroj: Topuz a Uyar 2018.

Supramolekulární cyklodextrinová nanovláknna

Dříve se cyklodextriny jako samostatné molekuly nepovažovaly za zvláknitelné (kvůli relativně malé molekule a kuželovitému tvaru). Většina látek, které se zvlákní, jsou polymery s dlouhými molekulami. Jejich roztoky jsou velmi viskózní a molekuly polymerů jsou navzájem propletené, což způsobí vznik kohezních sil, které usnadní tvorbu dlouhého vláknitého útvaru a omezí rozpad trysky do kapek během elektrostatického zvláknování. Nicméně se ukázalo, že tyto kohezní síly mohou být nahrazeny mezimolekulárními interakcemi jako jsou například vodíkové můstky nebo hydrofobní interakce. Cyklodextriny jsou velmi dobře známé svou schopností tvořit vodíkové můstky, a tak byl v roce 2010 poprvé publikován úspěšný pokus o zvláknění cyklodextrinů bez přídavku jakéhokoli dalšího polymeru (Celebioglu a Uyar 2010). Supramolekulární asociace CD v roztocích byla posléze důkladně studována a ověřena (Loftsson et al. 2019). Vzniklá vlákna jsou většinou z nezesítěného polymeru a vzhledem k povaze cyklodextrinů bývají hydrofilní, proto se velmi snadno rozpouští ve vodném prostředí (molekuly cyklodextrinů mezi sebou nemají kovalentní vazby, ale jen vodíkové můstky). Znázornění struktury těchto vláken je uvedeno na *obrázku 5*. Tvorba vodíkové vazby je klíčová pro tvorbu těchto cyklodextrinových nanovláken, což bylo ukázáno při pokusech s močovinou, která narušuje vodíkové vazby. Když byla močovina přidána do původně zvláknitelného roztoku, začaly se na vláknech vytvářet kapičky, případně vlákna nevznikla vůbec (Celebioglu a Uyar 2010; Manasco et al.

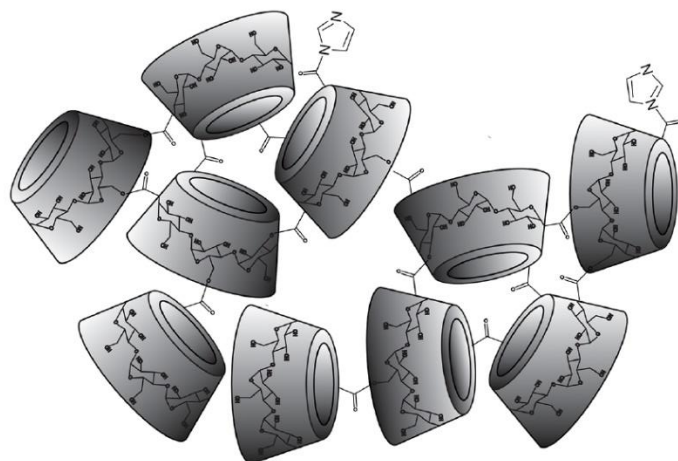
2012; Ewaldz a Brettmann 2019). Díky tomu, že cyklodextriny nejsou vázány kovalentními vazbami, stávají se výrazně citlivějšími na okolní podmínky než běžná polymerní vlákna. Supramolekulární cyklodextrinová nanovlákna mohou být použita v antimikrobiálních materiálech (Maleki Dizaj et al. 2019), v kosmetice, potravinářství či ve farmacii (Topuz a Uyar 2018).



Obrázek 5 – cyklodextrinové nanovlákno bez přidaného polymeru. Zdroj: Topuz a Uyar 2018.

2.1.2 Cyklodextrinové nanohouby

Poměrně novým typem nanomateriálů využívajících cyklodextriny jsou cyklodextrinové nanohouby. Jedná se o polymerní nanomateriál, který je připraven zesíťováním cyklodextrinů (obrázek 6). Při prvním pokusu o zesíťování cyklodextrinů v roce 1965 vznikla velmi zajímavá 3D houbovitá struktura (Solms a Egli 1965). Ukázalo se, že se jedná o nerozpustný materiál s vysokým obsahem velmi malých pórů (v měřítku nanometrů) s výjimečnými absorpčními či komplexačními vlastnostmi (Caldera et al. 2017). Póry u CD nanohub tvoří jak prostory mezi molekulami CD, tak i vnitřní kavity cyklodextrinu (Sherje et al. 2017). Zesíťování je možné díky mnoha hydroxylovým skupinám na okraji molekuly CD, které mohou snadno reagovat se širokým spektrem bi- nebo polyfunkčních sloučenin, jako jsou dianhydridy, diisokyanáty nebo epoxidy. Vlastnosti výsledné nanohouby jsou velmi ovlivněny vlastnostmi tohoto síťovacího činidla (Caldera et al. 2017).



Obrázek 6 – zesíťované cyklodextriny. Zdroj: Rubin Pedrazzo et al. 2020.

Nanohouby mají mnoho výhod v porovnání s volnými cyklodextriny. Cyklodextriny jako samostatné molekuly nemohou komplexovat některé hydrofilní či příliš objemné molekuly, což může být řešeno funkcionalizací cyklodextrinu. Nicméně se prokázalo, že cyklodextrinové nanohouby jsou schopny inkludovat více různých molekul, než je možné u podobného množství nezesíťovaných cyklodextrinů (Sherje et al. 2017). Důvodem jsou prostory mezi zesíťovanými cyklodextriny, kde mohou být drženy jak silně hydrofilní, tak objemné molekuly. Toto je velmi důležité například pro řízené uvolňování léčiv, kde nanohouby mají mnoho aplikací. Neméně zanedbatelné je dále to, že nanohouby jsou chemicky stabilnější než samotné molekuly cyklodextrinu. Také jsou nerozpustné a dají se tedy snadno odstranit z vodného prostředí (Shaw et al. 1984; Shaw a Wilson 1985; Sherje et al. 2017; Caldera et al. 2017).

Dle síťovacího činidla je možné nanohouby rozdělit na čtyři skupiny. Urethanové nanohouby jsou většinou připraveny pomocí diisokyanátů. Obvykle mají pevnou strukturu a jsou velmi odolné vůči chemickým látkám. Jedny z prvních CD urethanových nanohub byly vyvíjeny pro čištění odpadních vod. Ukázalo se, že se jedná o materiál, který je velmi účinný vzhledem k odstraňování některých organických látek, kterými jsou odpadní vody znečištěné (například rozpouštědla) (Li a Ma 1999; Ma a Li 1999; Mamba et al. 2009; Caldera et al. 2017). Kvůli poměrně malému povrchu urethanových nanohub ($1-2 \text{ m}^2/\text{g}$ (Li a Ma 2000)), což je výrazně méně než u aktivního uhlí, kde tato hodnota dosahuje až $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ (Zhai et al. 2011)) se předpokládá, že molekuly organických látek mohou difundovat skrz povrch a jsou následně absorbovány uvnitř nanohouby (Caldera et al. 2017).

Druhou skupinou CD nanohub jsou karbonátové nanohouby. Ty jsou připraveny pomocí reakcí s karbonylovými sloučeninami jako jsou například karbonyldiimidazol nebo difenylkarbonát. Podobně jako urethanové CD nanohouby, i tyto mají poměrně malý měrný povrch. Zároveň mají ale velmi dobré sorpční vlastnosti, které jsou srovnatelné (často dokonce lepší), než jsou sorpční schopnosti aktivovaného uhlí (Trotta a Cavalli 2009). Tento typ nanohub byl zkoušen pro aplikaci v dopravě a řízeném uvolňování různých léčiv jako jsou například některá cytostatika pro léčbu rakoviny (Mognetti et al. 2012), antihypertenziva (Olteanu et al. 2015), antioxidanty (Guernelli et al. 2020) nebo analgetika (Pawar et al. 2019).

Třetí skupinou CD nanohub jsou esterové nanohouby, které se připravují pomocí dianhydridů nebo di/polykarboxylových kyselin. Esterové CD nanohouby silně bobtnají a vytvářejí hydrogely (mohou pojmout až 25x více vody, než je jejich bezvodá hmotnost) (Caldera et al. 2017; Trotta 2011). Tento nanomateriál byl vyzkoušen ve formě hydrogelu jako nosič léčiv pro transdermální použití (Pushpalatha et al. 2019), ale také se ukázal jako účinný adsorbent farmaceutických residuů z odpadních vod (Moulaheene et al. 2015). Další práce ukázaly, že je možné tyto nanohouby využít také pro zachycení kationtů těžkých kovů (Kumari et al. 2020).

Čtvrtou skupinu tvoří etherové CD nanohouby. Jako síťovací činidlo se zde využívá sloučenin nesoucích epoxidovou skupinu jako například epichlorhydrin nebo ethylenglykoldiglycidylether. Jedná se o nanomateriály, které jsou vysoce chemicky odolné. Přestože má epichlorhydrin toxické účinky, jsou právě epichlorhydrinové CD nanohouby nejčastěji používány (Caldera et al. 2017). Jsou zkoumány jako nosiče léčiv a jako materiály, které urychlují proces hojení. Dále je možné je využít jako katalyzátory chemických reakcí, jako pevné fáze u chromatografické separace nebo jako adsorbenty organických látek (například halogenovaných polutantů nebo hormonů) (Morin-Crini a Crini 2013). Pokud zvolíme za síťovací činidlo ether z řad aromatických sloučenin, vznikne nanohouba s velkým měrným povrchem (35-263 m²/g), která může být velmi účinná pro odstraňování polutantů z odpadních vod. Alsbaiee et al. (2016) uvádí, že při vylučování hormonálně aktivních látek a farmaceutik jsou tyto nanohouby dokonce účinnější než aktivované uhlí.

CD nanohouby jsou nejčastěji použity ve formě kulových nanočástic (Shende et al. 2015). O dalších CD nanočásticích pak pojednává následující kapitola.

2.1.3 Cyklodextrinové nanočástice

Jako nanočástice označujeme takové částice, které mají rozměry ve všech směrech pod 100 nm (tato hodnota se může lišit v závislosti na zdroji) (Vert et al. 2012). Vlastnosti jednotlivých částic se liší v závislosti na jejich konkrétní velikosti, tvaru a složení. Běžně se setkáváme s magnetickými, polymerními i lipidovými nanočásticemi či s nanočásticemi ze zlata, stříbra nebo z oxidu křemíku. U všech těchto typů nanočástic již bylo vyzkoušeno zabudování cyklodextrinů na jejich povrch či přímo do těla částice.

Magnetické nanočástice

Magnetické nanočástice mají obvykle jádro z Fe_3O_4 . Mezi jejich užitečné vlastnosti patří vysoká stabilita v koloidním stavu a nízká toxicita. Zcela výjimečné jsou svými superparamagnetickými vlastnostmi. To znamená, že vykazují magnetické chování pouze v přítomnosti magnetického pole. Jakmile toto pole zmizí, zmizí i magnetické chování nanočástic. Díky tomu jsou magnetické nanočástice výhodné pro separační aplikace (Soylak et al. 2021). Dále jsou využívány pro diagnostiku či lokalizaci nádorových onemocnění či jiných patologií uvnitř organismu (Qin et al. 2021). Nicméně magnetické nanočástice snadno aglomerují a podléhají oxidaci. Proto jsou většinou obalovány povrchovou vrstvou. K tomu bývá často využita vrstva SiO_2 , která zvyšuje stabilitu částic. Cyklodextriny bývají k magnetickým nanočásticím navázány právě díky této SiO_2 vrstvě pomocí různých organosilanů (APTES, TEOS, ...). Díky funkcionalizaci cyklodextriny se magnetické nanočástice mohou stát nosiči léčiv, která jsou inkudována v cyklodextrinu. Tento systém CD-nanočástic bývá využit v protirakovinné léčbě (Yao et al. 2019). Dále se takové nanočástice využívají pro extrakci na pevné fázi. Zde molekula, která se extrahuje, vytváří inkluzní komplex s CD. Nanočástice jsou následně z roztoku odděleny pomocí magnetu. Dále se magnetické CD nanočástice uplatní i v biosenzorických materiálech (Shelley a Babu 2018).

Polymerní nanočástice

Jedná se o vysoce univerzální typ nanočástic. Je možné připravit částice různého tvaru i velikosti a existuje mnoho možností, jak funkcionalizovat jejich povrch. Navíc mohou být připraveny z biokompatibilních a biodegradabilních materiálů. Cyklodextriny u polymerních nanočástic mohou tvořit jen vnější obal, ale také mohou být zabudovány do polymeru tvořícího materiál a být tak v celém objemu nanočástice (Shelley a Babu 2018).

Lipidové nanočástice

Nanočástice tvořené lipidy jsou většinou využívány jako nosiče léčiv (Sharma et al. 2017). Existují v různých formách (nanoemulze, liposomy, pevné lipidové nanočástice atd.). Cyklodextriny jsou v případě těchto struktur využity především pro zvýšení rozpustnosti hydrofobních léčiv ve vodných částech systému. U nanoemulzí CD snižují mezifázové napětí a tím snižují velikost jednotlivých kapiček (Shelley a Babu 2018). Kromě toho u liposomů mohou cyklodextriny zpomalit uvolňování lipofilních léčiv. Lipofilní látky se totiž v liposomu nacházejí ve vnější fosfolipidové dvojvrstvě, odkud probíhá uvolňování látky relativně rychle. Ve formě CD inkluzního komplexu je však látka uchovávána v jádru liposomu (ve vodné fázi) a dochází tak k pomalejšímu uvolňování (Gharib et al. 2015).

Nanočástice ušlechtilých kovů

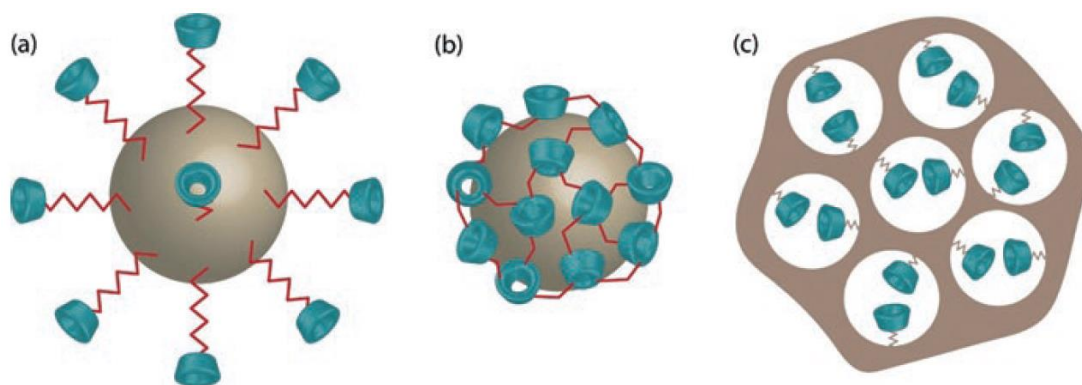
Nanočástice zlata a stříbra, ale i dalších ušlechtilých kovů mají potenciální aplikace například pro katalýzu (Haruta 2003), senzory (Du et al. 2021) nebo nanomedicínu (Doane a Burda 2012). Konkrétní aplikace silně závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech daných nanočástic. Cyklodextriny bývají využity pro povrchové úpravy Au a Ag nanočástic (Montes-García et al. 2014), kdy je na povrch nanočástice nejprve navázán linker, na který se později naváže cyklodextrin a to buď kovalentně nebo díky inkluznímu komplexu. Molekula připojeného CD může být sama předem funkcionalizována nebo může nést cílovou molekulu (například léčivo). Navíc stříbro je samo o sobě antibakteriální, což je velmi výhodné pro medicínské účely. Kromě farmacie a medicíny mohou být tyto systémy nanočástic využity pro absorpci polutantů

(Kumari et al. 2020), jako katalyzátory (Wang et al. 2021) nebo pro detekci analytů (například pesticidů nebo výbušnin) (Chen et al. 2012). Také jsou navrženy systémy těchto CD nanočástic, které slouží pro elektrické či kolorimetrické senzory (Salem 2020; Ghanizadeh Gerayeli et al. 2020). Cyklodextrin se může během komplexace s analytem oddělit z povrchu nanočástice, ta se stává vodivou a senzor zaznamená změnu v průběhu elektrického proudu. V případě kolorimetrických senzorů může analyzovaná látka s CD tvořit inkluzní komplex. Tato komplexace je díky zvláštním optickým vlastnostem kovových nanočástic doprovázena například změnou barvy (Kumari et al. 2020; Shelley a Babu 2018; Montes-García et al. 2014).

2.2 Cyklodextrinové organosilanové nanočástice

Pro některé aplikace (jako například heterogenní katalýza či chirální chromatografie) je nevýhodné, že jsou cyklodextriny rozpustné ve vodě, a tak je vhodné zvládnout převedení CD do takové formy, která ve vodě rozpustná není. Toho je možné docílit zesíťováním cyklodextrinů za vzniku CD nanohub či ve vodě nerozpustných polymerů (viz výše). Ty mají však často nízký měrný povrch. Proto se za tímto účelem dále využívají organicko-anorganické hybridní nanomateriály neboli materiály jejichž struktura obsahuje organickou i anorganickou složku (Huq et al. 2001). Cyklodextriny mohou tvořit organickou část hybridního systému a anorganickou částí mohou být křemičité materiály. Materiály na bázi křemíku bývají většinou cenově dostupné, netoxické, s velkým měrným povrchem, vysokou porozitou a mají často výhodné mechanické, fyzikální i chemické vlastnosti. Navíc je poměrně snadné je funkcionalizovat díky reaktivitě silanolové skupiny (Morin-Crini et al. 2018; Crini a Morcellet 2002). Propojením křemičitých struktur a cyklodextrinů získáme materiály s velmi zajímavými povrchovými a sorpčními vlastnostmi (Mahmud a Wilson 2016). A tak jsou křemičité nanomateriály funkcionalizované organickými skupinami používány pro katalýzu (Su et al. 2020; Rajendran et al. 2020; Pagliaro 2020), jako součásti senzorických systémů (Walcarius 2018), systémů pro uchovávání termální energie (Peng et al. 2021; Chen et al. 2020), nanoelektroniky (Laskowski et al. 2019) nebo pro různé optické aplikace (Kaczmarek a Van Der Voort 2020). Mnoho organosilanových nanomateriálů je vyvíjeno pro biomedicínské a farmaceutické využití (Chinnathambi a Tamanoi 2020;

Zou et al. 2021; Yang a Li 2020; Somasundaram 2018; Xu et al. 2019; Poscher a Salinas 2020; Chen et al. 2019; Guimaraes et al. 2020). Dále jsou také tyto nanomateriály využívány pro jejich sorpční či separační schopnosti (Ren a Tsuru 2019; Wu et al. 2017; Hirota 2020; Xu et al. 2016; Zuo et al. 2020; Vane 2019). Cyklodextriny mohou být zakomponovány do křemičité struktury více způsoby, jak ukazuje *obrázek 7* (Morin-Crini et al. 2018). Mohou být připojeny k povrchu křemičitého materiálu pomocí organického řetězce (tzv. roubování neboli grafting) (viz *obrázek 7a*), mohou být ale také těsně na povrchu daného materiálu a tvořit povlakovou vrstvu (viz *obrázek 7b*) nebo mohou být zakomponovány přímo do struktury materiálu (viz *obrázek 7c*) (Morin-Crini et al. 2018). Mesoporézní křemičité nanomateriály obsahující cyklodextriny jsou velmi zajímavé velkým měrným povrchem. Bývají často připravené kondenzací tetraethoxysilanu (TEOS) a silanového derivátu β -cyklodextrinu za přítomnosti micel povrchově aktivní látky (Huq et al. 2001).



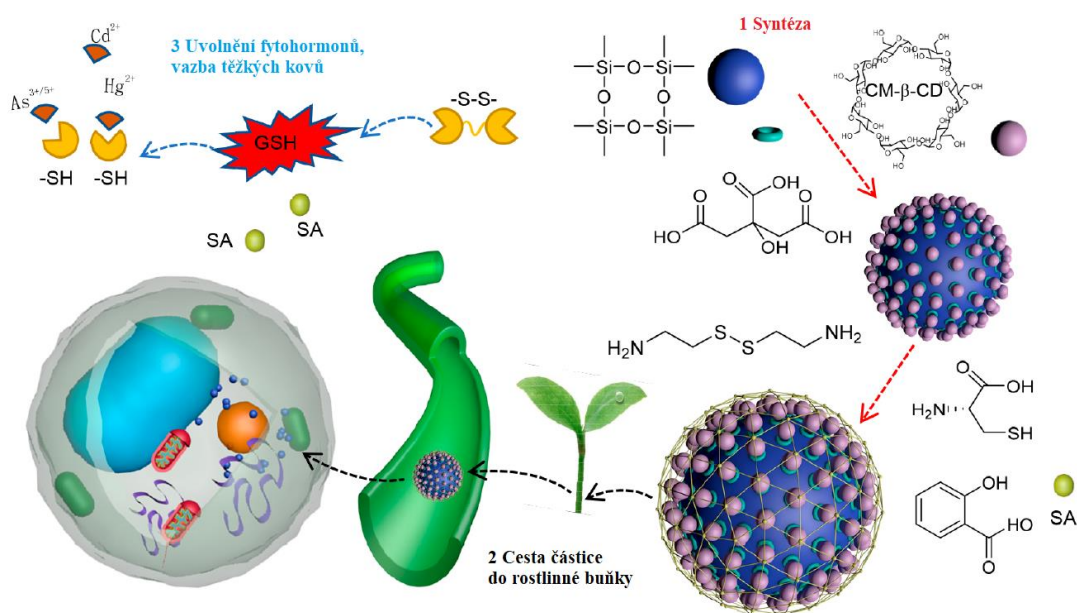
Obrázek 7 – různé možnosti zabudování cyklodextrinů do křemičitých nanomateriálů; a) grafting, b) vytvoření povrchové vrstvy, c) zakomponování cyklodextrinů uvnitř struktury nanomateriálu. Zdroj: Morin-Crini et al. 2018.

Například Sánchez-Orozco et al. (2020) k micelárnímu roztoku P123 (pluronic 123) přidal TEOS a připravil tak mesoporézní křemičité nanočástice (*obrázek 9a*). Ty dále funkcionalizoval pomocí sloučeniny kyseliny citronové a β -CD. Tyto nanočástice byly naplněny doxorubicinem (protinádorové léčivo) a sloužily jako systém pro postupné uvolňování léčiva. Za tímto účelem byly připraveny další mesoporézní nanočástice (pro přípravu micelárního roztoku byl použit CTAB, jako organosilan byl použit TEOS), na jejichž povrch byla navázána izokyanátová funkční skupina pomocí 3-(triethoxysilyl)propyl izokyanátu (Zhang et al. 2014) (*obrázek 9b*).

Na izokyanát byl dále navázán amin derivát β -CD. Nanočástice byly také použity pro postupné uvolňování doxorubicinu.

Další možné uplatnění nalézají cyklodextrinové organosilanové nanočástice v enantioseparačních aplikacích. Ai et al. (2013) funkcionalizoval povrch křemičité nanočástice alkynem, který následně reagoval s azidovým derivátem cyklodextrinu (za vzniku triazolového cyklu). Tyto částice byly využity pro rozdělení jednotlivých enantiomerů z racemických směsí sloučenin (například 1-fenylethanol, *N*-acetyl-DL-tryptofan, apod.). Téměř totožných částic využili do chromatografických kolon i Guo et al. (2007) a Jin et al. (2008).

Další z velmi zajímavých systémů, který využívá cyklodextrinových organosilanových nanomateriálů, připravil Li et al. (2020) (obrázek 9c). Vyrobili nanočástice naplněné fytohormony (například kyselinou salicylovou). Fytohormon je za přítomnosti glutathionu v rostlinné buňce uvolněn a prázdná nanočástice dokáže sorbovat těžké kovy (obrázek 8). Tyto nanočástice mají veliký potenciál pro použití v zemědělství.



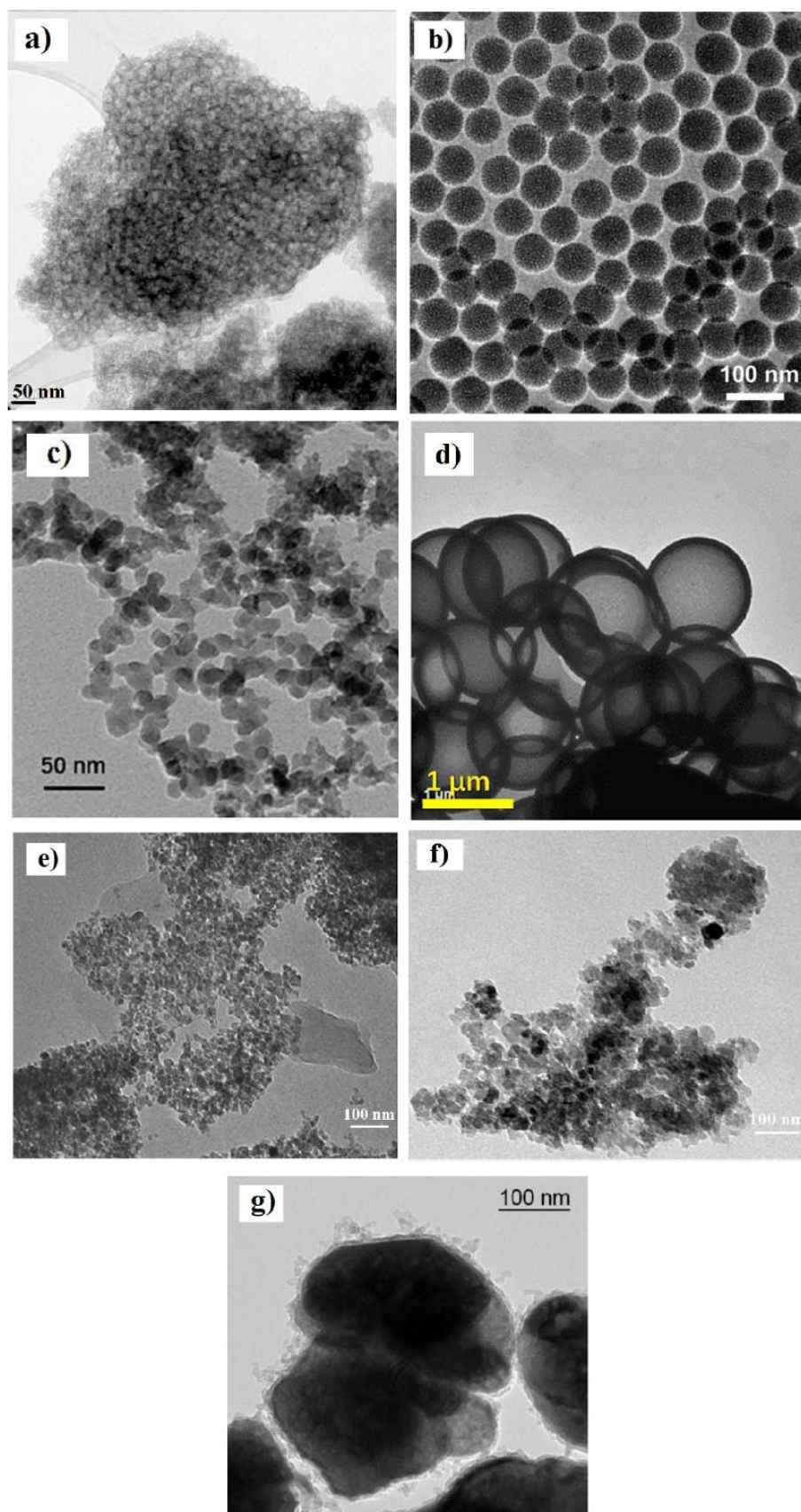
Obrázek 8 – schéma syntézy a princip působení nanočástic, které byly připraveny Li et al. (2020). SA označuje kyselinu salicylovou, GSH označuje glutathion. Převzato: Li et al. 2020.

Yang et al. (2020) připravil křemičité nanočástice (*obrázek 9d*), na kterých jsou cyklodextriny drženy nekovalentně (pomocí inkluzního komplexu, tvoří pseudorotaxan). Kromě toho, že tento systém může fungovat jako nosič léčiva, může být do cyklodextrinu zachycena také antikoroziní látka. Tyto nanočástice byly využity pro zpomalení koroze u slitin hořčíku.

Hojně využívané jsou také magnetické nanočástice obalené oxidem křemičitým. Například Arslan et al. (2013) připravil tři různé silanové deriváty β -cyklodextrinu. Tyto deriváty v roztoku s TEOS následně přidával k nanočásticím Fe_3O_4 . Výsledné nanočástice byly z reakční směsi získány pomocí magnetu. Tyto nanočástice byly využity pro enantioselektivní sorpci některých chirálních karboxylových kyselin. Kromě toho Ozyilmaz et al. (2014) použil velmi podobné magnetické nanočástice funkcionalizované amin derivátem β -CD jako katalyzátory. Do kavity cyklodextrinu inkludoval lipázu, která působí katalyticky při rozkladu tuků a olejů. Výhodou těchto nanočástic je kromě speciálních povrchových vlastností křemičitých materiálů navíc i magnetismus. Takové nanočástice lze snadno z roztoku oddělit pomocí magnetu.

Křemičité nanomateriály bývají využity jako sorpční materiály (viz výše). Nanočástice, které mají jak sorpční, tak magnetické vlastnosti, vytvořil Khammar et al. (2020) (*obrázek 9g*). Nejprve připravil nanočástice Fe_3O_4 , na které následně nanesl křemičitou vrstvu. Na tuto vrstvu dále navázal karboxymethyl- β -CD (za přítomnosti karbodiimidu). Tyto nanočástice byly navrženy pro sorpci polychlorovaných bifenyků jakožto polutantů životního prostředí.

Pro zabudování cyklodextrinů do organosilanových nanomateriálů je klíčová příprava vhodného prekurzoru. Proto se následující podkapitola bude věnovat právě syntéze prekurzorů těchto nanomateriálů.



Obrázek 9 – TEM snímky cyklodextrinových organosilanových nanočástic. a) Sánchez-Orozco et al. 2020. b) Zhang et al. 2014. c) Li et al. 2020. d) Yang et al. 2020. e, f) Arslan et al. 2013. g) Khammar et al. 2020.

2.2.1 Syntéza prekurzorů

Cyklodextrinové nanomateriály na bázi organosilanů je možné vytvořit buď tak, že se nejprve připraví daný křemičitý nanomateriál (například nanočástice nebo nanovlákná) a dále je funkcionalizován povrch tohoto nanomateriálu pomocí cyklodextrinů. Například je možné na křemičitý povrch navázat aminové funkční skupiny a na ty je dále navázán tosylový derivát CD (Fujimura et al. 1985). V tomto případě budou však cyklodextriny vždy pouze na povrchu nanomateriálu. Pokud je žádoucí, aby byly cyklodextriny zabudované přímo uvnitř materiálu, je nezbytné připravit cyklodextrin, na kterém bude navázána silylová skupina (nejčastěji $-\text{Si}(\text{OEt})_3$, popřípadě $-\text{Si}(\text{OMe})_3$). Proces sol-gel následně probíhá již s derivátem cyklodextrinu a ten je tak zabudován do vznikající struktury.

Syntéza těchto prekurzorů probíhá tak, že se na cyklodextrin či jeho derivát naváže vybraný organosilan. Nejčastěji jsou využívány (3-aminopropyl)triethoxysilan (APTES) (Arslan et al. 2013; Felix et al. 1996; Hsieh et al. 2008; Maffeo et al. 2011; Willai et al. 2008), (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilan (Arslan et al. 2013; Pan et al. 2010; Saeb et al. 2017), 3-(triethoxysilyl)propyl izokyanát (Arslan et al. 2013; Fujimura et al. 1990; Delahousse et al. 2013; Varga et al. 2010) nebo triethoxysilan (Lambert et al. 2003; Lai a Ng 2004). Tyto reakce většinou probíhají ve vysušených rozpouštědlech v inertní atmosféře, aby se zamezilo hydrolyze organosilanu se vzdušnou vlhkostí.

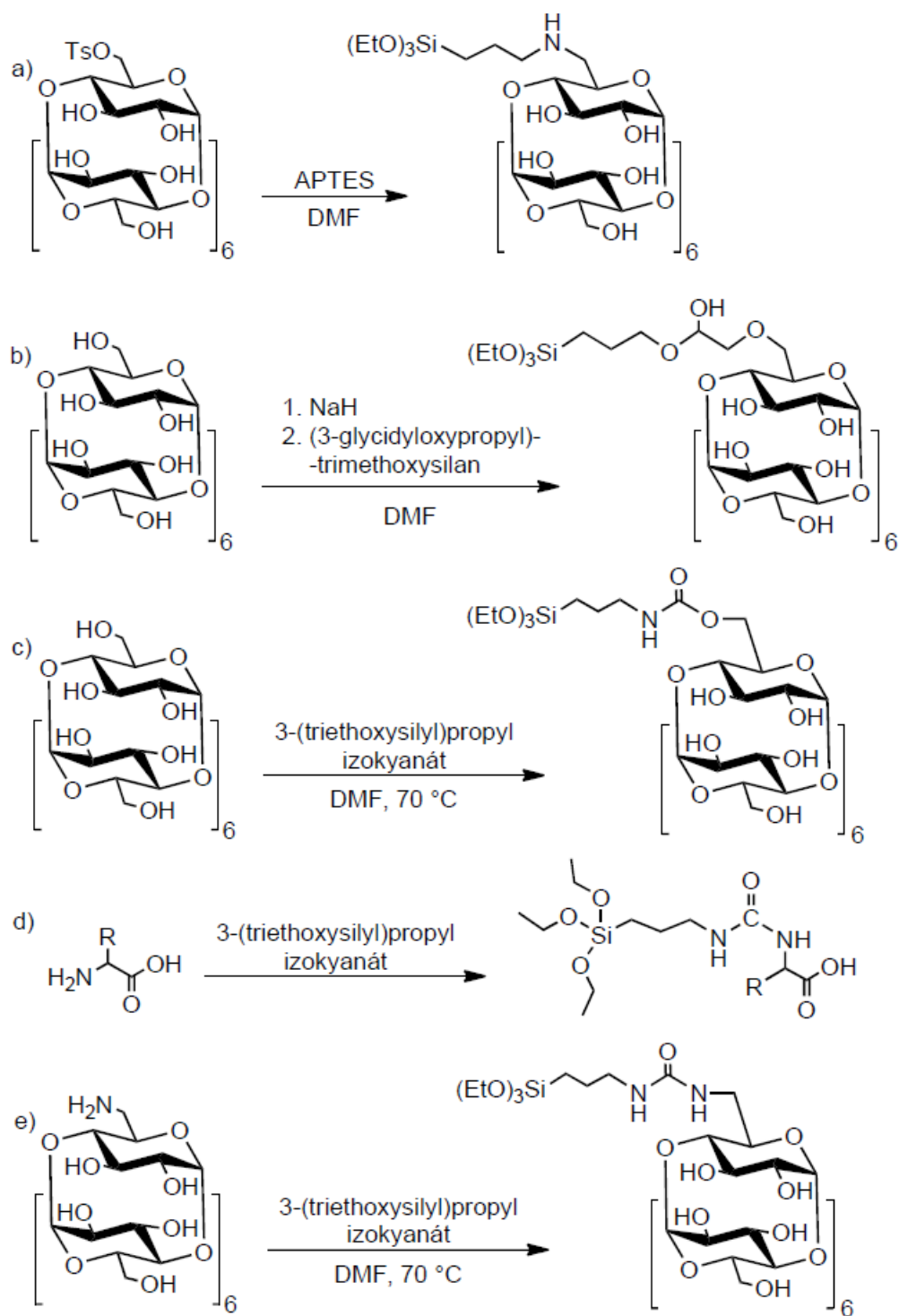
APTES bývá vázán na tosylový derivát cyklodextrinu. Například Hsieh et al. (2008) rozpustil $6^A\text{-O-tosyl-}\beta\text{-CD}$ v sušeném DMF, ke kterému přidal přebytek APTES. Reakce probíhala v inertní atmosféře při $70\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 6 hodin. APTES je na cyklodextrin navázán pomocí aminové funkční skupiny, struktura vzniklého silylového cyklodextrinu je na *obrázku 10a*. Z tohoto derivátu byly připraveny nanočástice pro chromatografickou kolonu. Totožný prekurzor připravil také Ozyilmaz et al. (2014), který pomocí něj připravil magnetické nanočástice s katalytickými schopnostmi.

Jinou skupinou organosilanů, které jsou využity pro syntézu cyklodextrinového silanového prekurzoru, jsou epoxidy. K cyklodextrinu rozpuštěnému ve vhodném rozpouštědle (například sušené DMF) je přidán hydrid sodný. Jakmile se z reakční směsi přestane uvolňovat plyn, je přebytečný NaH ze směsi odfiltrován. Následně je do re-

akce přidán silan obsahující epoxidovou skupinu (například (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilan). Struktura takto vzniklého prekurzoru je na *obrázku 10b*. Z tohoto CD derivátu byly připraveny sorpční materiály (Arslan et al. 2013; Pan et al. 2010). Dále byl tento prekurzor navázán na povrch magnetických nanočástic, které byly využity jako chemosensory reagující barevnou změnou na přítomnost Cu^{2+} (Zhang et al. 2015).

Trofymchuk et al. (2017) β -CD nejprve aktivovala pomocí *N,N'*-carbonyldiimidazolem v sušeném DMF a poté k němu přidala APTES. Struktura takto připraveného prekurzoru je totožná se strukturou na *obrázku 10a*. Mesoporézní křemičité nanočástice na jejichž povrch byl navázán tento prekurzor jsou schopny vázat některé aromatické sloučeniny a mohly by být využity pro čištění vod (Roik et al. 2017).

Další možností je využití 3-(triethoxysilyl)propyl izokyanátu (popř. jiného izokyanátového derivátu organosilanu). Arslan et al. (2013) využil tento izokyanát pro reakci s β -CD ve vysušeném DMF při 70 °C. Vzniklý derivát je vidět na *obrázku 10c*. Stejný organosilan použil Zhang et al. (2014). Před navázáním na cyklodextrin jej však navázal na mesoporézní křemičitou částici. Následně k těmto částicím přidal amin derivát β -CD (všechny primární -OH skupiny nahrazeny za -NH₂). -N=C=O skupina může reagovat jak s -OH skupinami, tak se skupinami -NH₂. Ratirotjanakul et al. (2019) připravoval mezoporézní křemičité nanočástice, na jejichž povrch vázal aminokyseliny, které obsahují aminoskupiny i hydroxylové skupiny. Prekurzor pro povrchovou úpravu nanočástic připravil reakcí 3-(triethoxysilyl)propyl izokyanátu s aminokyselinou (v poměru 1:1M) v sušeném DMF při 80 °C po dobu 24 hodin. Izokyanát se na aminokyselinu navázal v místě -NH₂ skupiny. Struktura tohoto prekurzoru je na *obrázku 10d*. Cílem této práce bylo navázat jeden 3-(triethoxysilyl)propyl izokyanát na derivát cyklodextrinu, na kterém byla jedna -OH skupina nahrazena -NH₂ skupinou (všechny ostatní -OH skupiny na CD zůstaly nezměněné) a z tohoto prekurzoru následně připravit nanočástice.



Obrázek 10 – schéma syntézy některých cyclodextrinových prekurzorů organokřemičitých materiálů.

3 Experimentální část

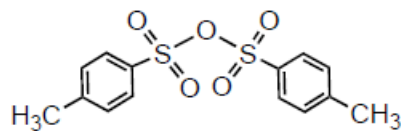
Pro reakce byly použity následující chemikálie: *p*-toluensulfonylchlorid (≥ 98 %, Sigma-Aldrich), monohydrát kyseliny *p*-toluensulfonové ($\geq 98,0$ %, Sigma-Aldrich), dichloromethan (čistý, Lach-Ner), β -cyklodextrin (CycloLab R&D Ltd.), hydroxid sodný (p.a., Penta chemicals), azid sodný (Sigma-Aldrich), trifenyfosfin (Sigma-Aldrich), dimethylformamid (p.a., sušeno na molekulárních sítích, Penta chemicals), vodný roztok amoniaku (24 %+, Penta chemicals), kyselina chlorovodíková (35 % G.R., Lach-Ner), 3-(triethoxysilyl)propyl izokyanát ($> 95,0$ %, TCI Europe N.V.), hexan (směs izomerů, Penta chemicals), methanol (p.a. Penta chemicals), aceton (p.a., Penta chemicals), *n*-propanol (p.a. Penta chemicals), ethylacetát (p.a. Lach-Ner), TEOS ($\geq 99,0$ %, Sigma-Aldrich) a Triton™ X-100 (Sigma-Aldrich). Pro TLC chromatografii byl použit TLC Silica gel 60 F₂₅₄ od firmy MERCK jako stacionární fáze a jako mobilní fáze byla použita směs rozpouštědel *n*-propanol:voda:EtOAc:NH₃ (25 %) v poměru 6:3:1:1.

Hmotnostní spektra látek byla měřena na hmotnostním spektrometru Sciex 3200 QTRAP (kromě hmotnostního spektra prekurzoru 4, který byl měřen na přístroji Sciex X500 QTOF). ¹H NMR spektra byla měřena na přístroji JEOL JNM-ECZR 500 MHz (11.74 Tesla). FTIR spektra byla měřena na spektrometru Nicolet iZ10, Thermo Scientific, USA (DTGS detektor, technika ATR s diamantovým krystalem). Termogravimetrická analýza byla provedena na přístroji TGA Q500 V20.13 Build 39. Elementární analýza byla provedena na přístroji Elementar vario EL Cube firmy Elementar. SEM snímky byly pořízeny na přístroji FE-SEM Zeiss Ultra Plus, SW: SmartSEM.

3.1 Příprava tosylnhydridu

Tosylnhydrid byl připraven dle modifikovaného postupu Zhong et al. (1998). *p*-Toluensulfonylchlorid (20,25 g, 0,21 mol) a monohydrát kyseliny *p*-toluensulfonové (5 g, 0,05 mol) byly rozpuštěny v dichloromethanu (125 ml) při pokojové teplotě. Směs byla míchána 24 hodin. Poté byl z reakční směsi odpařen CH₂Cl₂ na rotační vakuové

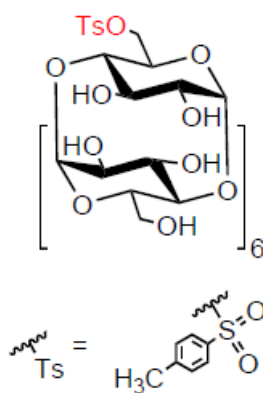
odparce. Sraženina byla následně rozpuštěna v CH_2Cl_2 (40 ml) a hexanu (200 ml). Následně byla rozpouštědla opět odpařena. Vzniklá bílá (či nažloutlá) krystalická látka je tosyľanhydrid (24,97 g, 37 %, *obrázek 11*).



Obrázek 11 – chemická struktura tosyľanhydridu.

3.2 Příprava 6^A-O-tosyl- β -CD (1)

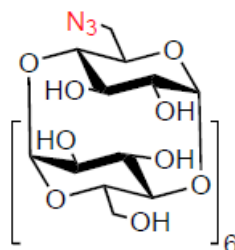
Syntéza byla provedena dle Zhonga et al. (1998). β -CD (20 g, 0,018 mol) spolu s tosyľanhydridem (8,62 g, 0,026 mol) byly míchány v destilované vodě (437 ml) při pokojové teplotě 2,5 hodiny. Poté byl k reakční směsi přidán předem připravený roztok NaOH (8,85 g v 87 ml H_2O , 0,22 mol). S NaOH byla reakční směs míchána 10 minut a poté byla přefiltrována přes fritu S3, aby byl odstraněn přebytečný tosyľanhydrid. Dále bylo snižováno pH filtrátu pomocí roztoku $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1). Při pH 7 se začala tvořit sraženina produktu. Roztok byl uložen do lednice do dalšího dne, kdy byla vysrážená bílá látka přefiltrována přes fritu S4. Produkt byl dále třikrát rekrystalizován v desetinásobném množství roztoku $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1). Čistota látky byla sledována pomocí TLC chromatografie a následně byla čistota produktu potvrzena pomocí ^1H NMR. Takto bylo získáno 3,93 g (17 %) monotosyľovaného derivátu β -CD (*obrázek 12*).



Obrázek 12 – 6^A-O-tosyl- β -CD (1)

3.3 Příprava 6^A-azido-6^A-deoxy-β-CD (2)

Syntéza byla provedena dle Bonneta et. al. (2003). Tosyl derivát **1** (5,16 g, 0,0040 mol) byl dispergován v destilované H₂O (60 ml). K roztoku byl následně přidán azid sodný (3,12 g, 0,048 mol) a směs byla krátce zahřáta, dokud se cyclodextrin nerozpustil. Poté byla reakční směs zahřívána na 80 °C a míchána po dobu 3 hodin. Reakční směs byla posléze vysrážena acetonem (500 ml), uložena do lednice a po vychladnutí přefiltrována přes fritu S3, propláchnuta acetonem a ponechána sušit na vzduchu. Produkt byl dále třikrát rekrystalizován v minimálním množství destilované H₂O. Po rekrystalizaci byl produkt vysušen na rotační vakuové odparce a čistota látky byla potvrzena pomocí TLC chromatografie. Takto bylo získáno 3,37 g (72 %) azido derivátu **2** (obrázek 13).

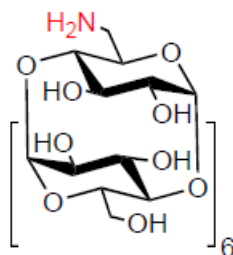


Obrázek 13 – 6^A-azido-6^A-deoxy-β-CD (2)

3.4 Příprava 6^A-amino-6^A-deoxy-β-CD (3)

Syntéza byla provedena dle Bonneta et al. (2003). Ke směsi azidu **2** (3,37 g, 0,0029 mol) a trifenylofosfinu (1,30 g, 0,0050 mol) byl přidán DMF (64 ml). Směs byla míchána při pokojové teplotě do rozpuštění. Poté bylo přidáno 10 ml 25% roztoku NH₄OH (0,18 mol). Tato směs byla míchána 24 hodin při pokojové teplotě. Průběh reakce byl sledován pomocí TLC chromatografie. Reakce byla ukončena vysrážením v acetonu (330 ml). Vzniklá sraženina byla přefiltrována přes fritu S4, opakovaně promyta

acetonem a vysušena na rotační vakuové odparce. Následně byla potvrzena čistota pomocí FTIR spektroskopie. Bylo získáno 3,06 g (93 %) amin **3** (obrázek 14).

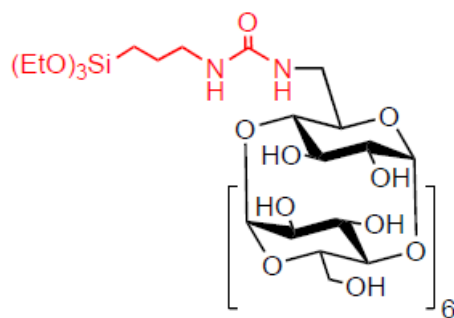


Obrázek 14 – 6^A-amino-6^A-deoxy- β -CD (**3**)

3.5 Příprava prekurzoru **4** (monosilylovaný derivát β -CD)

Syntéza byla upravena na základě Ratirotjanakul et al. (2019), Théron (2014) a Akae (2019). Nejprve bylo 5 ml 3-(triethoxysilyl)propyl izokyanátu (0,020 mol) rozmícháno v 50 ml DMF (0,65 mol). Tento roztok byl následně uložen do lednice na 20 minut. Stejně tak byl vychlazen amin **3** (1 g, 0,88 mmol). Po 20 minutách chlazení byl amin **3** přidán k roztoku izokyanátu, reakční směs byla míchána do rozpuštění a následně byla v ledové lázni opět uložena do lednice, kde byla ponechána 2,5 hodiny. Průběh reakce byl průběžně sledován pomocí TLC chromatografie. Reakce byla ukončena vysrážením ve vychlazeném acetonu. Celá směs byla následně uložena do lednice do dalšího dne. Poté byla sraženina centrifugována (10000 rpm, 10 min), třikrát promyta acetonem, a nakonec vysušena na rotační vakuové odparce. Produkt (0,77 g, 63 %, obrázek 15) uchovávaný pod argonem byl charakterizován pomocí MS a ¹H NMR.

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 5,95 (t, J = 5,6 Hz, 1 H, N-H), 5,83-5,56 (m, 14 H, H-7, H-8, N-H), 4,91-4,76 (m, 7 H, H-1), 4,75-4,33 (m, 6 H, H-9), 3,73 (q, J = 7,0 Hz, 6 H, H-2'), 3,69-3,10 (m, 42 H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6), 3,03-2,90 (m, 2 H, H-3'), 1,52-1,33 (m, 2 H, H-2'), 1,14 (t, J = 7,0 Hz, 9 H, H-1'), 0,59-0,42 (m, 2 H, H-1'); HRMS (ESI⁺): pro C₅₂H₉₂N₂O₃₈Si vypočteno [M+H]⁺ 1381,5170, nalezeno 1381,5195.



Obrázek 15 – Prekurzor 4

3.6 Příprava cyklodextrinových organosilanových nanočástic

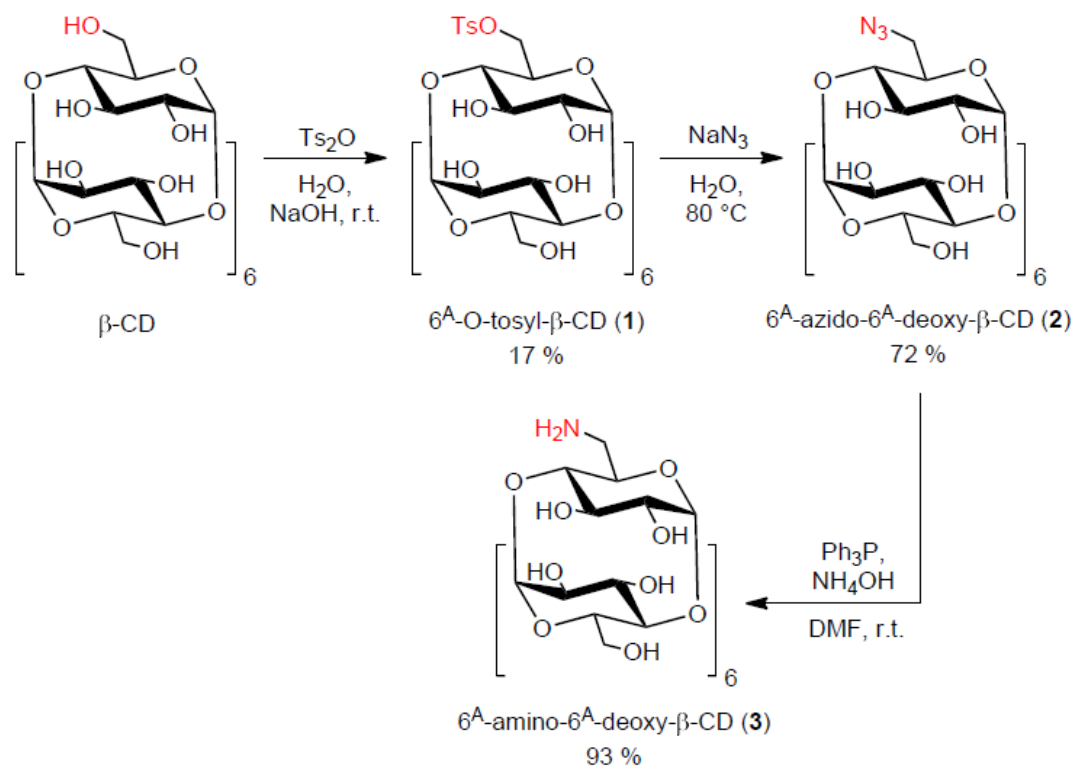
Příprava cyklodextrinových organosilanových nanočástic byla upravena dle Degoutin a Bacquet (2013) a Paška (2020). V plastové zkumavce byl připraven micelární roztok. 6,8 ml (0,011 mol) Tritonu X-100 bylo hodinu mícháno při 700 rpm v 5 ml (0,28 mol) H₂O při 45 °C. Mezitím bylo 50 mg (0,036 mmol) sloučeniny **4** rozpuštěno v malém množství H₂O:MeOH 1:1. Do tohoto roztoku byl následně přidán TEOS (0,16 ml, 0,72 mmol). Do vychladlého micelárního roztoku bylo přidáno 2 ml 25 % NH₄OH a 7,19 ml methanolu. K tomuto roztoku byl poté pomalu přikapáván roztok sloučeniny **4** a TEOS. Dále byla reakční směs ponechána míchat při 500 rpm, r.t. do následujícího dne. Následně byla z roztoku odstředěna bílá sraženina (12000 rpm, 10 min). Tato sraženina byla promyta 10 ml acetonu, 10 ml methanolu a poté opět 10 ml acetonu. Během promývání bylo sledováno pH, při pH = 7 bylo promývání ukončeno. Sraženina byla poté vysušena na rotační vakuové odparce. Produktu bylo získáno 107 mg (54 %).

4 Výsledky a diskuze

4.1 Příprava amin derivátu β -CD

Tato syntéza je tříkroková (*obrázek 16*). Nejprve byla provedena monotosylace beta-CD. Během reakce, která byla provedena podle Zhonga (1998), mezi sebou reagují β -CD a tosylanhydrid. Ten bylo nutné dopředu připravit z kyseliny *p*-toluensulfonové a tosylchloridu. Produkt, monotosylovaný derivát CD, byl přečištěn rekrystalizací. Bylo provedeno ^1H NMR měření, které potvrdilo nejen přítomnost látky, ale také její čistotu. Monotosylovaného β -CD bylo získáno 17 %. To je sice výrazně méně než kolik uvádí Zhong (1998), který ale ve svém postupu neuvádí žádné způsoby čištění a nezískává čistý produkt. Čištění produktu bylo proto provedeno dle Popr et al. (2014), který uvádí výtěžek čistého produktu 26 %. Tomu přibližně odpovídá výtěžek monotosylovaného derivátu CD v této práci.

Tosylová skupina cyklodextrinu dále reaguje s NaN_3 a vzniká tak azidový derivát CD (**2**). Reakce byla důsledně provedena podle Bonneta (2003). Čištění produktu opět proběhlo pomocí opakované rekrystalizace. Azidu **2** bylo získáno 72 %, na rozdíl od publikovaných 98 % (Bonnet et al. 2003). Ztráty produktu mohou být opět důsledkem čištění pomocí rekrystalizace. Azid **2** dále reagoval s NH_3 za přítomnosti trifenylofosfinu (PPh_3). Během této reakce vzniká amin derivát CD (**3**) (Bonnet et al. 2003). Čistota produktu byla sledována pomocí FTIR spektroskopie. Ve spektru sloučeniny **3** nebyla pozorována přítomnost azidové funkční skupiny, ani PPh_3 . Aminu **3** bylo získáno 93 %, což přibližně odpovídá údajům uvedeným v literatuře (tj. 98 %) (Bonnet et al. 2003).

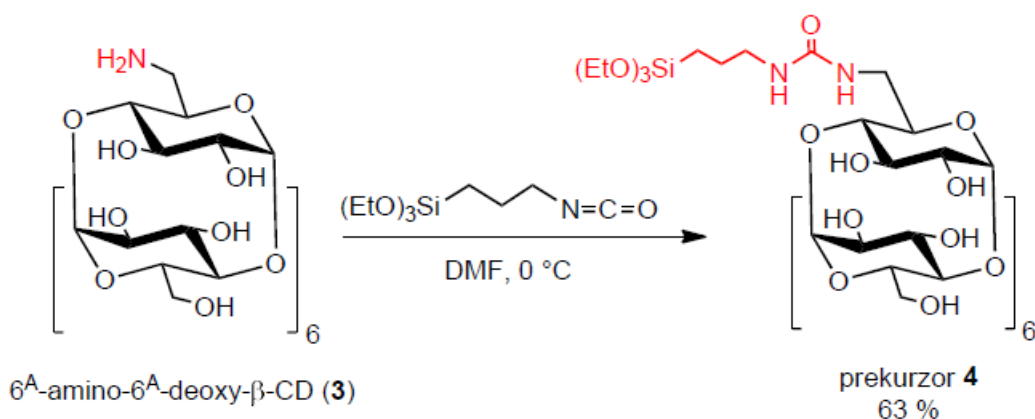


Obrázek 16 – schéma syntézy sloučeniny 3.

4.2 Příprava prekursoru 4 (monosilylovaný derivát β -CD)

Po prokázání čistoty byl amin **3** použit pro reakce s 3-(triethoxysilyl)propyl izokyanátem (obrázek 17). Prekursor 4 dosud není v literatuře popsán, a proto byly nejprve provedeny pilotní reakce (s 20 mg aminu **3**) dle tří různých postupů uvedených v literatuře (Planas et al. 2015; Ratirotjanakul et al. 2019; Théron et al. 2014), nicméně každá z těchto reakcí musela být upravena, protože ani jeden z autorů nepracoval přímo s cyclodextriny. První reakce probíhala ve směsi rozpouštědel acetonitrilu a ethanolu při pokojové teplotě (Planas et al. 2015). Druhá reakce probíhala v DMF při 80 °C (Ratirotjanakul et al. 2019) a třetí probíhala v sušeném DMSO při 60 °C (Théron et al. 2014). Sledování průběhu reakcí pomocí TLC prokázalo, že ve směsi acetonitrilu a ethanolu reakce téměř neprobíhá, na rozdíl od DMF a sušeného DMSO. Produkty reakcí s těmito dvěma rozpouštědly (DMF, DMSO) byly následně měřeny na hmotnostním spektrometru, která ukázala, v prostředí DMF vzniká čistější produkt (v porovnání s čistotou produktu z reakce v DMSO). Proto byla následně reakce v DMF zopakována s větším množstvím aminu **3** (s 1,3 g). Sledování průběhu reakce ukázalo,

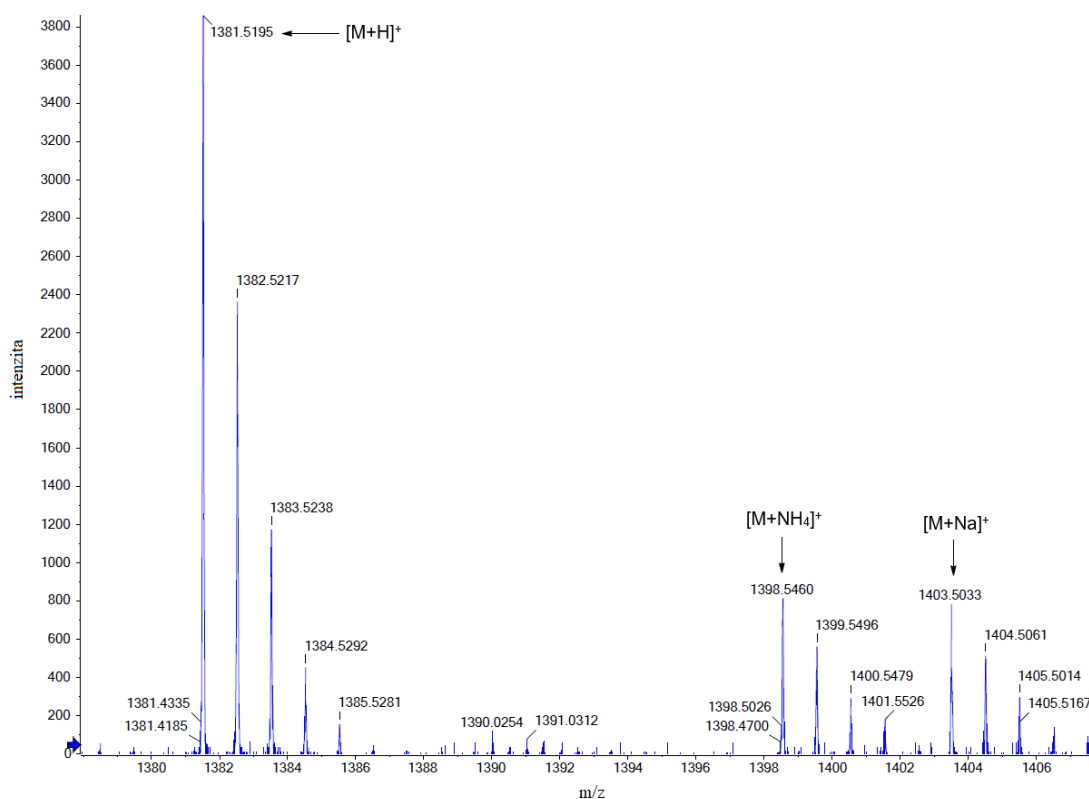
že během této reakce vzniká více různých produktů. Toto podezření bylo následně prokázáno i pomocí MS spektra. Pravděpodobně se během této reakce vázal izokyanát nejen na aminovou funkční skupinu, ale také na hydroxylové skupiny přítomné na skeletu cyclodextrinu. Protože organosilany velmi snadno hydrolyzují, je velmi složité produkt následně čistit, aniž by nedošlo k výrazným ztrátám produktu, a proto bylo cílem práce připravit produkt čistý. Z tohoto důvodu byla směs produktů považována za nežádoucí a bylo nutné nalézt postup, při kterém bude při reakci vznikat pouze požadovaný produkt. Byl vyzkoušen vliv množství rozpouštědla. Také bylo vyzkoušeno použití DMF sušeného na molekulárních sítích (předchozí reakce neprobíhaly v sušeném DMF). Dále byly porovnány reakce s 3-(triethoxysilyl)propyl isokyanátem od různých dodavatelů (TCI Europe N.V. a Sigma Aldrich). Při dalším pokusu byl 3-(triethoxysilyl)propyl isokyanát rozpuštěn v DMF a tato směs byla následně velmi pomalu přikapávána do zahřátého roztoku (80 °C) DMF a aminu **3**. V dalších reakcích byl do směsi v různém pořadí přidán *N,N'*-dicyklohexylkarbodiimid (DCC) (Kaaki et al. 2012). Nicméně žádný z těchto pokusů nebyl úspěšný. Byla také vyzkoušena reakce, která probíhala bez zahřívání pro prokázání vlivu teploty. Ačkoli stále dle TLC vznikala směs produktů, koncentrace cíleného produktu byla vyšší než v ostatních případech, kdy reakce probíhala při zahřívání. Během těchto pokusů byla několikrát spotřebován amin **3** a bylo proto nutné opakovat celou syntézu.



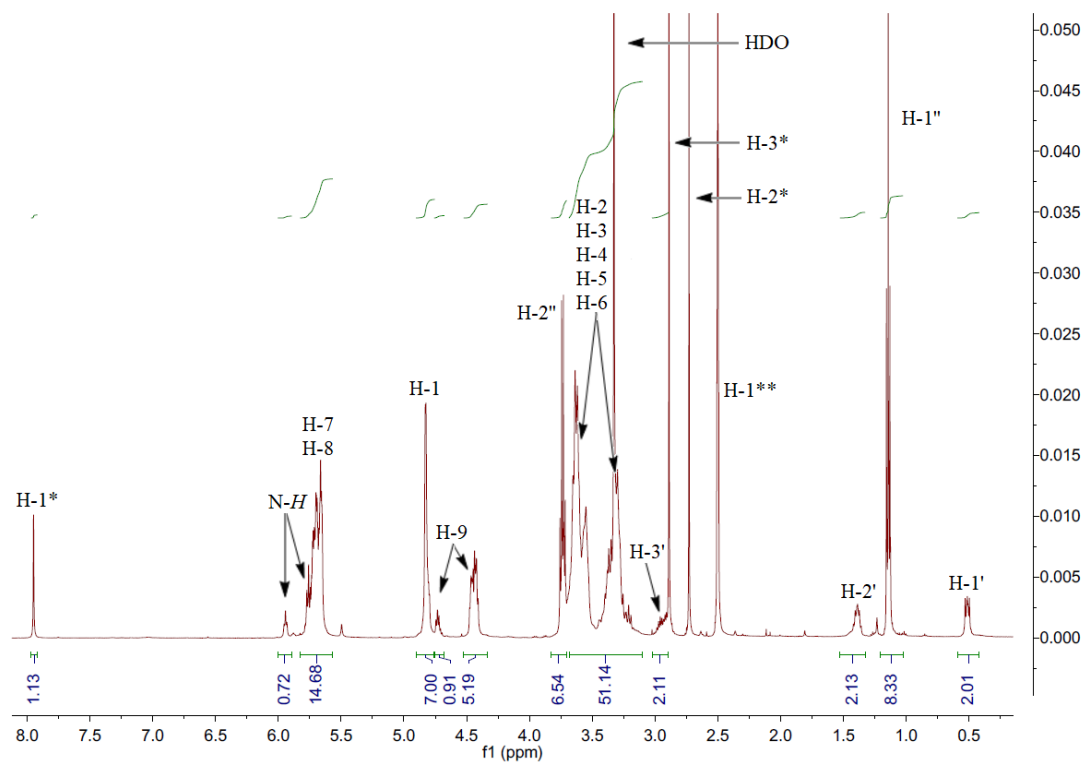
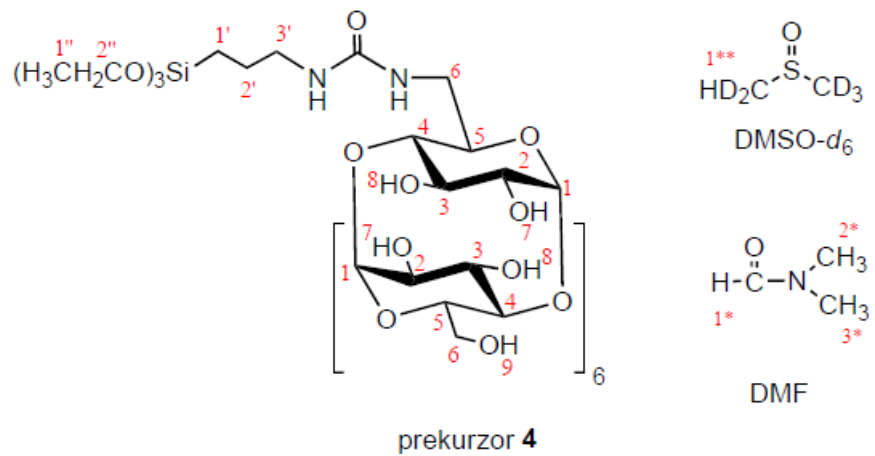
Obrázek 17 – schéma syntézy prekurzoru 4

Akae (2019) popsal reakci, během které amin inkudovaný v cyclodextrinu reagoval se sloučeninami obsahující izokyanátovou funkční skupinu. Při popisu průběhu reakce uvádí, že teplota reakční směsi byla snížena k 0 °C z důvodu prevence vedlejší

reakce izokyanátu a hydroxylových skupin cyklodextrinu. Proto byl následující pokus chlazen ledem. Tento pokus již byl úspěšný vzhledem k množství vznikajících produktů, nicméně v tomto případě v reakční směsi stále zůstávalo značné množství nereagovaného aminu **3**. Proto byla reakce dále provedena s přebytkem izokyanátu. Všechny sloučeniny, které tvořily reakční směs byly před použitím vychlazeny v lednici a reakce probíhala v ledové lázni. Navíc po rozpuštění aminu **3** byla reakční směs homogenní, nebylo tedy nezbytně nutné ji po celou dobu míchat a byla proto uložena do lednice, aby byla skutečně zajištěna nízká teplota reakční směsi. V tomto případě reakce již během 3 hodin doreagovala všechna výchozí sloučenina **3** a vznikal žádaný produkt. Pro ukončení reakce byla reakční směs vysrážena do acetonu a sraženina byla odstředěna. Získaný monosilylovaný derivát β -CD byl charakterizován pomocí MS spektroskopie (obrázek 18). Struktura této sloučeniny byla také potvrzena pomocí ^1H NMR spektroskopie, která prokázala i její čistotu (kromě zbytku DMF), obrázek 19.



Obrázek 18 – hmotnostní spektrum monosilylovaného prekurzoru.

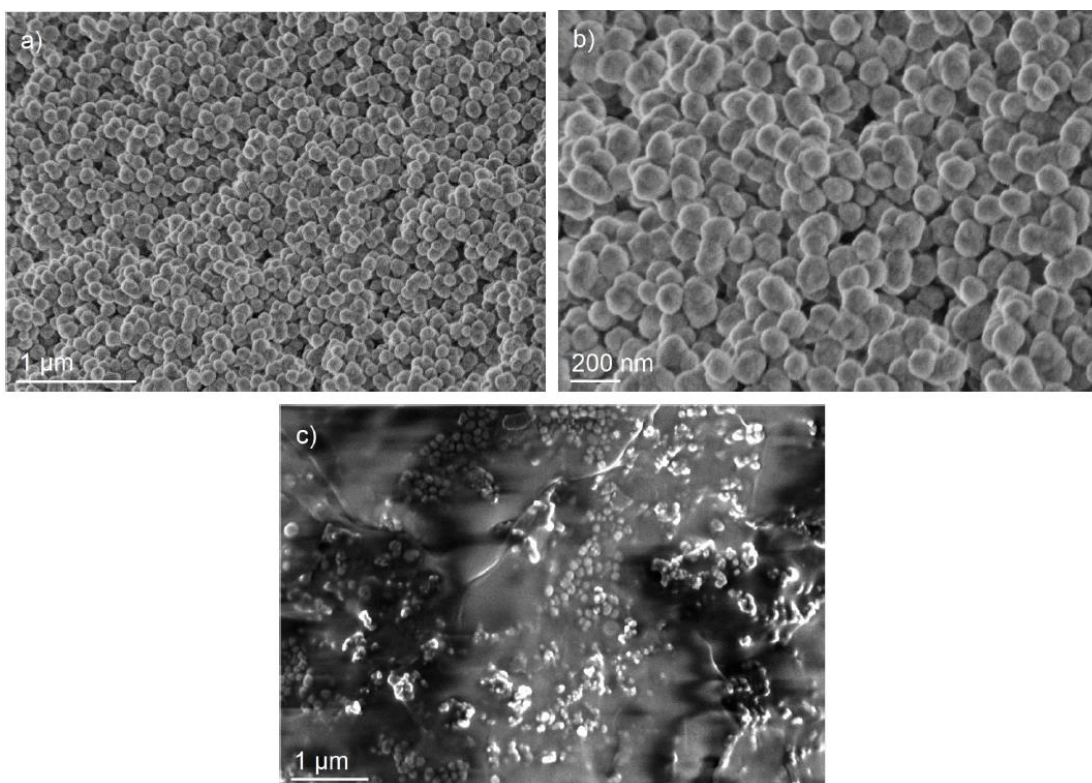


Obrázek 19 – ^1H NMR spektrum prekurzoru 4. Struktura nad spektrem obsahuje červeně označené pozice příslušných vodíků.

4.3 Příprava cyklodextrinových organosilanových nanočástic

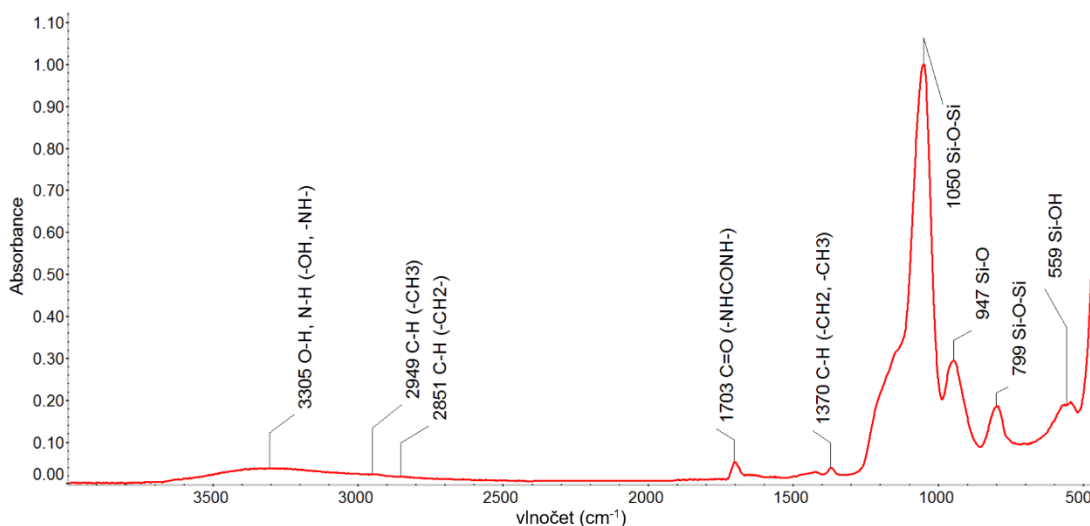
Z prekurzoru **4** byly následně připravovány nanočástice. Postup byl upraven dle Paška (2020) a Degoutin a Bacquet (2013). Příprava byla vyzkoušena z čistého prekurzoru **4** i ze směsi prekurzoru **4** a TEOS (1:3 hmot. %, tj. 1:20 mol. %) se třemi různými surfaktanty (P123, Triton X-100, SDS). Také byla vyzkoušena příprava nanočástic ze sloučeniny **4** a TEOS (1:9 hmot. %) se surfaktantem CTAB, nicméně v tomto případě vzhledem k přítomnému dusíku jak v prekurzoru, tak v surfaktantu, bylo velmi náročné dokázat, že nanočástice vznikly skutečně nejen z TEOS, ale i z prekurzoru **4**.

Z reakční směsi se podařilo získat, vyčistit a následně charakterizovat pouze nanočástice vzniklé z prekurzoru **4** a TEOS (1:20 mol. %) v micelárním roztoku Tritonu X-100. SEM snímky těchto nanočástic jsou na *obrázcích 20a, 20b*. Nanočástice sice vznikly i v některých dalších roztocích, nicméně byly příliš malé a během centrifugace se z roztoku neoddělily. Snímek zatím znečištěných nanočástic je na *obrázku 20c*. V případě přípravy těchto nanočástic tak bude nutné dále pokračovat ve výzkumu.



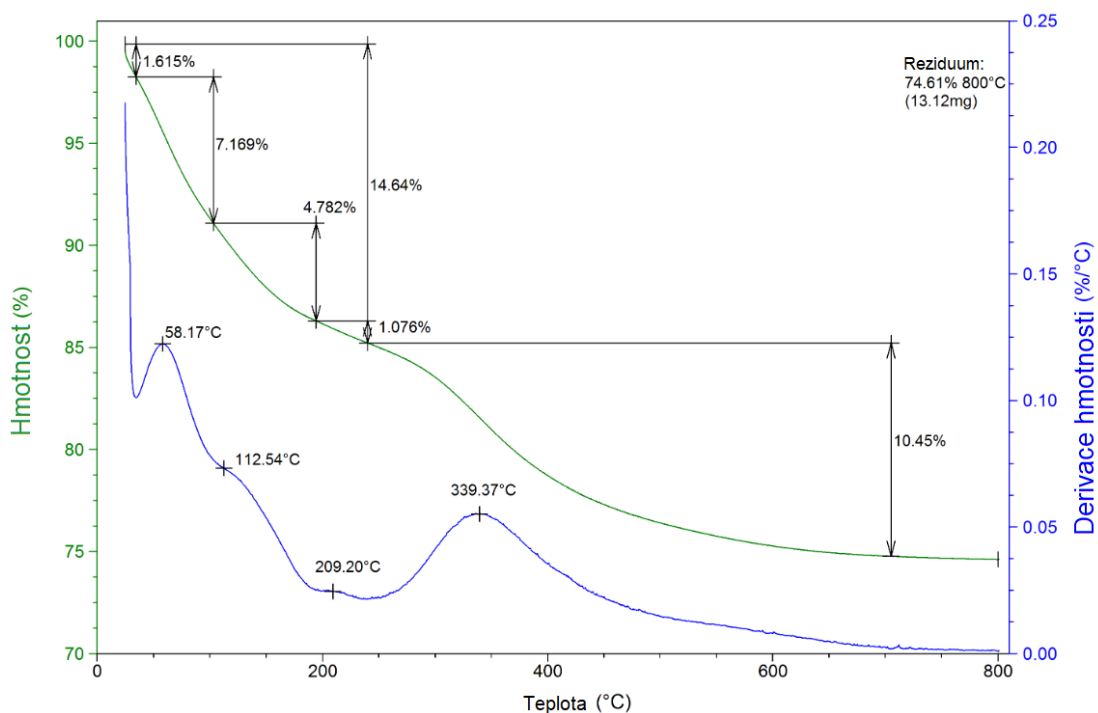
Obrázek 20 – SEM snímky nanočástic připravených z a, b) prekurzoru **4** a TEOS (1:20 x %) v micelárním roztoku Tritonu X-100, c) prekurzoru **4** v micelárním roztoku SDS.

Nanočástice prekursoru **4** a TEOS z micelárního roztoku Tritonu X-100 byly dále charakterizovány. Pomocí FTIR spektroskopie (*obrázek 21*) byla dokázána přítomnost karbonylové skupiny (1703 cm^{-1}). Z použitých sloučenin obsahuje karbonylovou funkční skupinu pouze prekursor **4** a je tedy tímto potvrzena přítomnost tohoto prekursoru v připravených křemičitých nanočásticích.



Obrázek 21 – FTIR spektrum připravených nanočástic

Dále byla provedena termogravimetrická analýza (TGA), *obrázek 22*. Ačkoli byly nanočástice vysušeny na rotační vakuové odparce, SiO_2 i cyklodextriny velmi snadno do sorbují vzdušnou vlhkost, navíc sol-gel proces, při kterém nanočástice vznikají, probíhá ve vodném prostředí. Je proto velmi pravděpodobné, že během zahřívání vzorku nejprve probíhá vypařování molekul vody. Tento proces pravděpodobně odpovídá hmotnostnímu úbytku 13,57 %. Protože při 800 °C již ve vzorku nezůstává žádná organická složka, odpovídá hmotnostní residuum 74,61 % anorganické složce nanočástic (SiO_2 , $M_r = 59,97\text{ g/mol}$). Cyklodextrinové složce nanočástic ($\text{C}_{46}\text{H}_{77}\text{N}_2\text{O}_{35}$, $M_r = 1217,43\text{ g/mol}$) tedy dle TGA odpovídá hmotnostní část 11,53 %. To odpovídá molárnímu poměru prekursoru **4**:TEOS 1:132. Podobné výsledky byly získány pomocí elementární analýzy. Hmotnostnímu zastoupení uhlíku $7,2 \pm 0,1\%$ odpovídá molární přibližně poměr prekursoru **4**:TEOS 1:107. Zatímco hmotnostnímu zastoupení dusíku $0,7 \pm 0,1\%$ odpovídá přibližně molární poměr prekursoru **4**:TEOS 1:50. Během syntézy nanočástic byl použit roztok NH_4OH a je tudíž možné, že vzorek nebyl dostatečně promyt.



Obrázek 22 – TGA připravených nanočástic

I přes výše uvedené nesrovnalosti výsledky dohromady jednoznačně ukazují na zabudování prekurzoru **4** do připravených nanočástic. Nicméně tento prekurzor se zde vyskytuje v nižší koncentraci, než v jaké byl do reakční směsi přidán (tj. prekurzor **4**:TEOS 1:20 mol. %), což může být dáno potížemi při syntetickém postupu: Pro přípravu nanočástic byl prekurzor **4** rozpuštěn ve směsi H₂O:MeOH 1:1. K tomuto roztoku byl následně přidán TEOS. TEOS se však ve směsi nerozpustil a vytvořil se tak roztok se 2 fázemi. Protože byl tento roztok připraven společně pro 3 reakce, je tedy možné, že do reakční směsi zde popsanych nanočástic byl (kvůli nedokonalé homogenitě roztoku) přidán jiný poměr prekurzoru **4**:TEOS než jaký byl poměr teoretický. Pro ověření této teorie a pro přípravu a vyčištění nanočástic ze 100 % prekurzoru by bylo nutné dalších pokusů, ke kterým však nedošlo vzhledem k časové tísní způsobené epidemiologickými opatřeními proti šíření SARS-CoV-2.

5 Závěr

Cílem této práce bylo syntetizovat organosilanový cyclodextrinový prekurzor, který ještě nebyl v literatuře popsán, a z tohoto prekurzoru následně připravit nanočástice. Při syntéze prekurzoru bylo nutné provést řadu experimentů pro optimalizaci podmínek reakce tak, aby tento prekurzor nebylo nutné následně přečišťovat. Pro přípravu bylo využito derivátu 6^A-amino-6^A-deoxy-β-CD reagujícího s 3-(triethoxysilyl)propyl izokyanátem. Ukázalo se, že nejvýraznější vliv na čistotu vznikajícího produktu má teplota, která byla během reakce udržována kolem 0 °C.

Z připraveného prekurzoru byly dále syntetizovány nanočástice. Tato syntéza proběhla úspěšně, nicméně charakterizovat se zatím podařilo pouze nanočástice, které vznikaly ze směsi připraveného prekurzoru a TEOS. Obsah zabudovaného prekurzoru vůči TEOS v nanočástici však neodpovídá předpokládané koncentraci těchto látek v reakční směsi zřejmě vzhledem k možné experimentální chybě. Přesné stanovení složení nanočástic se zatím nepodařilo a bude nutné v této oblasti provést více experimentů. Tyto experimenty nebyly v rámci této práce provedeny z důvodu omezení přítomnosti studentů na vysokých školách kvůli epidemiologické situaci.

I přes výše uvedené nedostatky v syntéze a charakterizaci připravených cyclodextrinových organosilanových nanočástic, je možné považovat provedené experimenty za pootevřené dveře pro další uplatnění těchto nanomateriálů v různých aplikacích počínajících u čištění vod, linoucích se přes nosiče pro cílenou dopravu léčiv a rozhodně nekončících jen při aplikacích v enantioselektivní katalýze chemických reakcí.

Seznam literatury:

AI, Feng, Yong WANG, Hui CHEN, Yanhui YANG, Timothy Thatt YANG TAN a Siu-Choon NG, 2013. Enantioselective separation of dansyl-dl-amino acids and some racemates on “click” functionalized native α -cyclodextrin based sub-2 μm columns. *The Analyst* [online]. **138**(8), 2289. ISSN 0003-2654, 1364-5528. Dostupné z: doi:10.1039/c3an36125j

AKAE, Yosuke, Hiromitsu SOGAWA a Toshikazu TAKATA, 2019. Effective Synthesis and Modification of α -Cyclodextrin-Based [3]Rotaxanes Enabling Versatile Molecular Design: Effective Synthesis and Modification of α -Cyclodextrin-Based [3]Rotaxanes Enabling Versatile Molecular Design. *European Journal of Organic Chemistry* [online]. **2019**(22), 3605–3613. ISSN 1434193X. Dostupné z: doi:10.1002/ejoc.201900362

ALSBAIEE, Alaaeddin, Brian J. SMITH, Leilei XIAO, Yuhan LING, Damian E. HELBLING a William R. DICHTTEL, 2016. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous beta-cyclodextrin polymer. *Nature* [online]. **529**(7585), 190-U146. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/nature16185

ANJUM, Muzammil, R. MIANDAD, Muhammad WAQAS, F. GEHANY a M.A. BARAKAT, 2019. Remediation of wastewater using various nano-materials. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. **12**(8), 4897–4919. ISSN 18785352. Dostupné z: doi:10.1016/j.arabjc.2016.10.004

ARSLAN, Mustafa, Serkan SAYIN a Mustafa YILMAZ, 2013. Enantioselective sorption of some chiral carboxylic acids by various cyclodextrin-grafted iron oxide magnetic nanoparticles. *Tetrahedron: Asymmetry* [online]. **24**(17), 982–989. ISSN 09574166. Dostupné z: doi:10.1016/j.tetasy.2013.07.015

BONNET, Véronique, Raphaël DUVAL, Vinh TRAN a Claude RABILLER, 2003. Mono-N-glycosylation of β -Cyclodextrin– Synthesis of 6-(β -Cyclodextrinylamino)-6-deoxy-D-galactosides and of N-(6-Deoxy- β -cyclodextrinyl)galacto-azepane. *European Journal of Organic Chemistry* [online]. **2003**(24), 4810–4818. ISSN 1434-193X, 1099-0690. Dostupné z: doi:10.1002/ejoc.200300449

CALDERA, Fabrizio, Maria TANNOUS, Roberta CAVALLI, Marco ZANETTI a Francesco TROTТА, 2017. Evolution of Cyclodextrin Nanosponges. *International Journal of Pharmaceutics* [online]. **531**(2), 470–479. ISSN 03785173. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijpharm.2017.06.072

CECONE, Claudio, Fabrizio CALDERA, Francesco TROTТА, Pierangiola BRACCO a Marco ZANETTI, 2018. Controlled Release of DEET Loaded on Fibrous Mats from Electrospun PMDA/Cyclodextrin Polymer. *Molecules* [online]. **23**(7), 1694. Dostupné z: doi:10.3390/molecules23071694

CELEBIOGLU, Asli, Fatma KAYACI-SENIRMAK, Semran İPEK, Engin DURGUN a Tamer UYAR, 2016. Polymer-free nanofibers from vanillin/cyclodextrin inclusion complexes: high thermal stability, enhanced solubility and antioxidant property. *Food & Function* [online]. **7**(7), 3141–3153. ISSN 2042-6496, 2042-650X. Dostupné z: doi:10.1039/C6FO00569A

CELEBIOGLU, Asli a Tamer UYAR, 2010. Cyclodextrin nanofibers by electrospinning. *Chemical Communications* [online]. **46**(37), 6903. ISSN 1359-7345, 1364-548X. Dostupné z: doi:10.1039/c0cc01484b

CRINI, Gregorio, 2014. Review: A History of Cyclodextrins. *Chemical Reviews* [online]. **114**(21), 10940–10975. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr500081p

CRINI, Gregorio a Michel MORCELLET, 2002. Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins. *Journal of Separation Science* [online]. **25**(13), 789–813. ISSN 1615-9314. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1002/1615-9314(20020901)25:13<789::AID-JSSC789>3.0.CO;2-J

DEGOUTIN, Stephanie a Maryse BACQUET, 2013. Novel porous organosilica containing amino and β -cyclodextrin groups. *Journal of Porous Materials* [online]. **20**(4), 663–671. ISSN 1380-2224, 1573-4854. Dostupné z: doi:10.1007/s10934-012-9640-8

- DELAHOUSSE, Guillaume, Valérie PEULON-AGASSE, Jean-Christophe DEBRAY, Marie VACCARO, Giancarlo CRAVOTTO, Ivan JABIN a Pascal CARDINAEL, 2013. The incorporation of calix[6]arene and cyclodextrin derivatives into sol–gels for the preparation of stationary phases for gas chromatography. *Journal of Chromatography A* [online]. **1318**, 207–216. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2013.10.007
- DOANE, Tennyson L. a Clemens BURDA, 2012. The unique role of nanoparticles in nanomedicine: imaging, drug delivery and therapy. *Chemical Society Reviews* [online]. **41**(7), 2885. ISSN 0306-0012, 1460-4744. Dostupné z: doi:10.1039/c2cs15260f
- DU, Hao, Yuqun XIE a Jun WANG, 2021. Nanomaterial-sensors for herbicides detection using electrochemical techniques and prospect applications. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* [online]. **135**, 116178. ISSN 0165-9936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2020.116178
- ELLOUZE, Fatma, Nihel BEN AMAR a André DERATANI, 2011. Les cyclodextrines a large cycle : synthèse, purification et applications. *Comptes Rendus Chimie* [online]. **14**(10), 967–971. ISSN 16310748. Dostupné z: doi:10.1016/j.crci.2011.02.006
- ENDO, Tomohiro, 2011. Large-ring Cyclodextrins. *Trends in Glycoscience and Glycotechnology* [online]. **23**(130), 79–92. ISSN 0915-7352, 1883-2113. Dostupné z: doi:10.4052/tigg.23.79
- EWALDZ, Elena a Blair BRETTMANN, 2019. Molecular Interactions in Electrospinning: From Polymer Mixtures to Supramolecular Assemblies. *ACS Applied Polymer Materials* [online]. **1**(3), 298–308. ISSN 2637-6105, 2637-6105. Dostupné z: doi:10.1021/acsapm.8b00073
- FELIX, G., C. CACHAU, A. THIENPONT a M. H. SOULARD, 1996. Synthesis and chromatographic properties of HPLC chiral stationary phases based upon beta-cyclodextrins. *Chromatographia* [online]. **42**(9–10), 583–590. ISSN 0009-5893. Dostupné z: doi:10.1007/BF02290296
- FEYNMAN, Richard P., 1960. There's Plenty of Room at the Bottom. *Engineering and Science*. **23**(5), 22–36. ISSN 0013-7812.
- FUJIMURA, K., M. KITAGAWA, H. TAKAYANAGI a T. ANDO, 1985. High-Performance Liquid-Chromatographic Separation of Aromatic Carboxylic-Acids with Beta-Cyclodextrin-Bonded Stationary Phases. *Journal of Chromatography* [online]. **350**(2), 371–380. ISSN 0021-9673. Dostupné z: doi:10.1016/S0021-9673(01)93542-3
- FUJIMURA, Kazumi., Shinji. SUZUKI, Kousuke. HAYASHI a Satoru. MASUDA, 1990. Retention behavior and chiral recognition mechanism of several cyclodextrin-bonded stationary phases for dansyl amino acids. *Analytical Chemistry* [online]. **62**(20), 2198–2205. ISSN 0003-2700, 1520-6882. Dostupné z: doi:10.1021/ac00219a009
- GENTILI, Alessandra, 2020. Cyclodextrin-based sorbents for solid phase extraction. *Journal of Chromatography A* [online]. **1609**, 460654. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2019.460654
- GHANIZADEH GERAYELI, Farhad, Farnaz HOSSEINI, Zohreh BAGHERI, Amir SAVARDASH-TAKI, Zahra SHABANINEJAD, Ali Mohammad AMANI a Sohrab NAJAFIPOUR, 2020. Colorimetric Sensor Based on β -Cyclodextrin-Functionalized Silver Nanoparticles for Zidovudine Sensitive Determination. *International Journal of Analytical Chemistry* [online]. **2020**, 1–7. ISSN 1687-8760, 1687-8779. Dostupné z: doi:10.1155/2020/5054864
- GHARIB, Riham, Helene GREIGE-GERGES, Sophie FOURMENTIN, Catherine CHARCOSSET a Lizette AUEZOVA, 2015. Liposomes incorporating cyclodextrin-drug inclusion complexes: Current state of knowledge. *Carbohydrate Polymers* [online]. **129**, 175–186. ISSN 0144-8617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2015.04.048
- GHORBANI-CHOGHAMARANI, Arash, Zahra TAHERINIA, Zahra HEIDARNEZHAD a Zahra MORADI, 2021. Application of Nanofibers Based on Natural Materials as Catalyst in Organic Reactions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. **94**, 1–61. ISSN 1226086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2020.10.028

- GONZALEZ PEREIRA, Antía, Maria CARPENA, Paula GARCÍA OLIVEIRA, Juan Carlos MEJUTO, Miguel Angel PRIETO a Jesus SIMAL GANDARA, 2021. Main Applications of Cyclodextrins in the Food Industry as the Compounds of Choice to Form Host-Guest Complexes. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. **22**(3). ISSN 1422-0067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms22031339
- GUERNELLI, Susanna, Alice CARIOLA, Andrea BASCHIERI, Riccardo AMORATI a Paolo LO MEO, 2020. Nanosponges for the protection and release of the natural phenolic antioxidants quercetin, curcumin and phenethyl caffeate. *Materials Advances* [online]. **1**(7), 2501–2508. Dostupné z: doi:10.1039/d0ma00566e
- GUIMARAES, Rafaela S., Carolina F. RODRIGUES, Andre F. MOREIRA a Ilidio J. CORREIA, 2020. Overview of stimuli-responsive mesoporous organosilica nanocarriers for drug delivery. *Pharmacological Research* [online]. **155**, 104742. ISSN 1043-6618. Dostupné z: doi:10.1016/j.phrs.2020.104742
- GUO, Zhimou, Aiwon LEI, Yongping ZHANG, Qing XU, Xingya XUE, Feifang ZHANG a Xinmiao LIANG, 2007. “Click saccharides”: novel separation materials for hydrophilic interaction liquid chromatography. *Chem. Commun.* [online]. (24), 2491–2493. ISSN 1359-7345, 1364-548X. Dostupné z: doi:10.1039/B701831B
- HARUTA, Masatake, 2003. When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles. *The Chemical Record* [online]. **3**(2), 75–87. ISSN 1527-8999, 1528-0691. Dostupné z: doi:10.1002/tcr.10053
- HEALY, Bronach, Tian YU, Daniele C. DA SILVA ALVES, Cynthia OKEKE a Carmel B. BRESLIN, 2021. Cyclodextrins as Supramolecular Recognition Systems: Applications in the Fabrication of Electrochemical Sensors. *Materials* [online]. **14**(7), 1668. Dostupné z: doi:10.3390/ma14071668
- HIROTA, Yuichiro, 2020. Development of Organosilica Membranes with Ionic Liquid-like Properties and Application to Organic Vapor Separation. *Journal of the Japan Petroleum Institute* [online]. **63**(5), 248–257. ISSN 1346-8804. Dostupné z: doi:10.1627/jpi.63.248
- HSIEH, Ming-Lung, Guan-Yi LI, Lai-Kwan CHAU a Yung-Son HON, 2008. Single-step approach to β -cyclodextrin-bonded silica as monolithic stationary phases for CEC. *Journal of Separation Science* [online]. **31**(10), 1819–1827. ISSN 16159306, 16159314. Dostupné z: doi:10.1002/jssc.200700631
- HUQ, R., L. MERCIER a P. J. KOOYMAN, 2001. Incorporation of Cyclodextrin into Mesostructured Silica. *Chemistry of Materials* [online]. **13**(12), 4512–4519. ISSN 0897-4756, 1520-5002. Dostupné z: doi:10.1021/cm010171i
- CHEN, Liang, Xiaojun ZHOU a Chuanglong HE, 2019. Mesoporous silica nanoparticles for tissue-engineering applications. *Wiley Interdisciplinary Reviews-Nanomedicine and Nanobiotechnology* [online]. **11**(6), e1573. ISSN 1939-5116. Dostupné z: doi:10.1002/wnan.1573
- CHEN, Xiao, Zhaodi TANG, Yueqi CHANG, Hongyi GAO, Piao CHENG, Zhang TAO a Junjun LV, 2020. Toward Tailoring Chemistry of Silica-Based Phase Change Materials for Thermal Energy Storage. *iScience* [online]. **23**(10), 101606. ISSN 2589-0042. Dostupné z: doi:10.1016/j.isci.2020.101606
- CHEN, Xin, Xiaoyu CHENG a J. Justin GOODING, 2012. Detection of Trace Nitroaromatic Isomers Using Indium Tin Oxide Electrodes Modified Using β -Cyclodextrin and Silver Nanoparticles. *Analytical Chemistry* [online]. **84**(20), 8557–8563. ISSN 0003-2700, 1520-6882. Dostupné z: doi:10.1021/ac3014675
- CHINNATHAMBI, Shanmugavel a Fuyuhiko TAMANOI, 2020. Recent Development to Explore the Use of Biodegradable Periodic Mesoporous Organosilica (BPMO) Nanomaterials for Cancer Therapy. *Pharmaceutics* [online]. **12**(9), 890. Dostupné z: doi:10.3390/pharmaceutics12090890
- JIN, Gaowa, Zhimou GUO, Feifang ZHANG, Xingya XUE, Yu JIN a Xinmiao LIANG, 2008. Study on the retention equation in hydrophilic interaction liquid chromatography. *Talanta* [online]. **76**(3), 522–527. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2008.03.042

- KAAKI, Karine, Katel HERVÉ-AUBERT, Manuela CHIPER, Andriy SHKILNYY, Martin SOUCÉ, Roland BENOIT, Archibald PAILLARD, Pierre DUBOIS, Marie-Louise SABOUNGI a Igor CHOURPA, 2012. Magnetic Nanocarriers of Doxorubicin Coated with Poly(ethylene glycol) and Folic Acid: Relation between Coating Structure, Surface Properties, Colloidal Stability, and Cancer Cell Targeting. *Langmuir* [online]. **28**(2), 1496–1505. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Dostupné z: doi:10.1021/la2037845
- KACZMAREK, Anna M. a Pascal VAN DER VOORT, 2020. Light-Emitting Lanthanide Periodic Mesoporous Organosilica (PMO) Hybrid Materials. *Materials* [online]. **13**(3), 566. Dostupné z: doi:10.3390/ma13030566
- KHAMMAR, Sanaz, Nader BAHRAMIFAR a Habibollah YOUNESI, 2020. Optimization using the response surface methodology for adsorption of polychlorinated biphenyls (PCBs) from transformer oil by magnetic CMCD-Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* [online]. **252**, 123195. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2020.123195
- KUMARI, Pratibha, Parul SINGH, Anchal SINGHAL a ALKA, 2020. Cyclodextrin-based nanostructured materials for sustainable water remediation applications. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. **27**(26), 32432–32448. ISSN 0944-1344. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-020-09519-0
- LAI, Xiang-Hua a Siu-Choon NG, 2004. Enantioseparation on mono(6A-N-allylamino-6A-deoxy)per-methylated β-cyclodextrin covalently bonded silica gel. *Journal of Chromatography A* [online]. **1059**(1–2), 53–59. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2004.07.018
- LAMBERT, Joseph B., Chunqing LIU, Michael T. BOYNE, Adrianna P. ZHANG a Yunxia YIN, 2003. Solid Phase Host–Guest Properties of Cyclodextrins and Calixarenes Covalently Attached to a Polysil-sesquioxane Matrix. *Chemistry of Materials* [online]. **15**(1), 131–145. ISSN 0897-4756, 1520-5002. Dostupné z: doi:10.1021/cm020751v
- LASKOWSKI, Lukasz, Magdalena LASKOWSKA, Neus VILA, Mateusz SCHABIKOWSKI a Alain WALCARIUS, 2019. Mesoporous Silica-Based Materials for Electronics-Oriented Applications. *Molecules* [online]. **24**(13), 2395. Dostupné z: doi:10.3390/molecules24132395
- LI, D. a M. MA, 2000. Nanosponges for water purification. *Clean Products and Processes* [online]. **2**(2), 0112–0116. ISSN 1618954X. Dostupné z: doi:10.1007/s100980000061
- LI, D. Q. a M. MA, 1999. Nanosponges: From inclusion chemistry to water purifying technology. *Chemtech*. **29**(5), 31–37. ISSN 0009-2703.
- LI, Yucheng, Yuanfeng PAN, Bo LI, Lidong WANG a Huining XIAO, 2020. Dual-Functional Redox-Responsive Nanocarriers for Loading Phytohormone and Complexation with Heavy Metal Ions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. **68**(18), 5076–5085. ISSN 0021-8561, 1520-5118. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jafc.0c01651
- LOFTSSON, Thorsteinn, Phennapha SAOKHAM a André Rodrigues SÁ COUTO, 2019. Self-association of cyclodextrins and cyclodextrin complexes in aqueous solutions. *International Journal of Pharmaceutics* [online]. **560**, 228–234. ISSN 03785173. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijpharm.2019.02.004
- MA, Min a DeQuan LI, 1999. New Organic Nanoporous Polymers and Their Inclusion Complexes. *Chemistry of Materials* [online]. **11**(4), 872–874. ISSN 0897-4756, 1520-5002. Dostupné z: doi:10.1021/cm981090y
- MAFFEO, Davide, Zhivko VELKOV, Konstantinos MISIAKOS, Konstantina MERGIA, Anastasia PAULIDOU, Maria ZAVALI, Irene M. MAVRIDIS a Konstantina YANNAKOPOULOU, 2011. Real-time monitoring of nanomolar binding to a cyclodextrin monolayer immobilized on a Si/SiO₂/novolac surface using white light reflectance spectroscopy: The case of triclosan. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. **358**(2), 369–375. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2011.03.024

- MAHMUD, Sarker T. a Lee D. WILSON, 2016. Synthesis and characterization of surface-modified mesoporous silica materials with β -cyclodextrin. *Cogent Chemistry* [online]. **2**(1), 1132984. ISSN 2331-2009. Dostupné z: doi:10.1080/23312009.2015.1132984
- MAITI, Krishnagopal, Gopal Ch SAMANTA a Narayanaswamy JAYARAMAN, 2021. Chemical synthesis of small-ring cyclic oligosaccharides. *Arkivoc* [online]. 113–136. ISSN 1551-7004. Dostupné z: doi:10.24820/ark.5550190.p011.345
- MALEKI DIZAJ, Solmaz, Simin SHARIFI a Azin JAHANGIRI, 2019. Electrospun nanofibers as versatile platform in antimicrobial delivery: current state and perspectives. *Pharmaceutical Development and Technology* [online]. **24**(10), 1187–1199. ISSN 1083-7450, 1097-9867. Dostupné z: doi:10.1080/10837450.2019.1656238
- MAMBA, B. B., R. W. KRAUSE, T. J. MALEFETSE, G. GERICKE a S. P. SITHOLE, 2009. Cyclodextrin nanosponges in the removal of organic matter for ultrapure water in power generation. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua* [online]. **58**(4), 299–304. ISSN 0003-7214. Dostupné z: doi:10.2166/aqua.2009.039
- MANASCO, Joshua L., Carl D. SAQUING, Christina TANG a Saad A. KHAN, 2012. Cyclodextrin fibers via polymer-free electrospinning. *RSC Advances* [online]. **2**(9), 3778. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/c2ra00004k
- MARTEL, Bernard, Christine CAMPAGNE a Nemeshwaree Behary MASSIKA, 2017. When textiles help your recovery. *M S-Medecine Sciences* [online]. **33**(1), 73–80. ISSN 0767-0974. Dostupné z: doi:10.1051/medsci/20173301012
- MOGNETTI, Barbara, Alessandro BARBERIS, Silvia MARINO, Giovanni BERTA, Silvia DE FRANCIA, Francesco TROTTA a Roberta CAVALLI, 2012. In vitro enhancement of anticancer activity of paclitaxel by a Cremophor free cyclodextrin-based nanosponge formulation. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* [online]. **74**(1–4), 201–210. ISSN 1388-3127. Dostupné z: doi:10.1007/s10847-011-0101-9
- MONTES-GARCÍA, Verónica, Jorge PÉREZ-JUSTE, Isabel PASTORIZA-SANTOS a Luis M. LIZMARZÁN, 2014. Metal Nanoparticles and Supramolecular Macrocycles: A Tale of Synergy. *Chemistry - A European Journal* [online]. **20**(35), 10874–10883. ISSN 09476539. Dostupné z: doi:10.1002/chem.201403107
- MORIN-CRINI, Nadia a Gregorio CRINI, 2013. Environmental applications of water-insoluble beta-cyclodextrin-epichlorohydrin polymers. *Progress in Polymer Science* [online]. **38**(2), 344–368. ISSN 0079-6700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.06.005
- MORIN-CRINI, Nadia, Marc FOURMENTIN, Sophie FOURMENTIN, Giangiacomo TORRI a Grégorio CRINI, 2018. Silica Materials Containing Cyclodextrin for Pollutant Removal. In: Sophie FOURMENTIN, Grégorio CRINI a Eric LICHTFOUSE, ed. *Cyclodextrin Applications in Medicine, Food, Environment and Liquid Crystals* [online]. Cham: Springer International Publishing, Environmental Chemistry for a Sustainable World, s. 149–182 [vid. 2021-04-18]. ISBN 978-3-319-76161-9. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-76162-6_6
- MOULAHCENE, L., M. SKIBA, O. SENHADJI, N. MILON, M. BENAMOR a M. LAHIANI-SKIBA, 2015. Inclusion and removal of pharmaceutical residues from aqueous solution using water-insoluble cyclodextrin polymers. *Chemical Engineering Research & Design* [online]. **97**, 145–158. ISSN 0263-8762. Dostupné z: doi:10.1016/j.cherd.2014.08.023
- NEL, A., 2006. Toxic Potential of Materials at the Nanolevel. *Science* [online]. **311**(5761), 622–627. ISSN 0036-8075, 1095-9203. Dostupné z: doi:10.1126/science.1114397
- OLTEANU, Andreea Alexandra, Corina-Cristina ARAMA, Coralia BLEOTU, Dumitru LUPULEASA a Crina Maria MONCIU, 2015. Investigation of Cyclodextrin Based Nanosponges Complexes with Angiotensin I Converting Enzyme Inhibitors (enalapril, Captopril, Cilazapril). *Farmacia*. **63**(4), 492–503. ISSN 0014-8237.

- OZYILMAZ, Elif, Serkan SAYIN, Mustafa ARSLAN a Mustafa YILMAZ, 2014. Improving catalytic hydrolysis reaction efficiency of sol-gel-encapsulated *Candida rugosa* lipase with magnetic β -cyclodextrin nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [online]. **113**, 182–189. ISSN 09277765. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfb.2013.08.019
- PAGLIARO, Mario, 2020. Sol-gel catalysts for synthetic organic chemistry: milestones in 30 years of successful innovation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. **95**(3), 551–561. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-020-05266-3
- PAN, Jianming, Xiaohua ZOU, Xue WANG, Wei GUAN, Yongsheng YAN a Juan HAN, 2010. Selective recognition of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by uniformly sized molecularly imprinted microspheres with β -cyclodextrin/attapulgitite composites as support. *Chemical Engineering Journal* [online]. **162**(3), 910–918. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2010.06.039
- PAŠKA, Tomáš, 2020. Hybridní mesoporézní organokřemičitanové materiály pro heterogenní katalýzu [online]. [vid. 2021-05-08]. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/157746>
- PAWAR, Sandip, Pravin SHENDE a Francesco TROTTA, 2019. Diversity of β -cyclodextrin-based nanosponges for transformation of actives. *International Journal of Pharmaceutics* [online]. **565**, 333–350. ISSN 03785173. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijpharm.2019.05.015
- PENG, Hao, Jinghang WANG, Xinwen ZHANG, Jie MA, Tongtong SHEN, Songlin LI a Beibei DONG, 2021. A review on synthesis, characterization and application of nanoencapsulated phase change materials for thermal energy storage systems. *Applied Thermal Engineering* [online]. **185**, 116326. ISSN 1359-4311. Dostupné z: doi:10.1016/j.applthermaleng.2020.116326
- PLANAS, Oriol, Roger BRESOLÍ-OBACH, Jaume NOS, Thibault GALLAVARDIN, Rubén RUIZ-GONZÁLEZ, Montserrat AGUT a Santi NONELL, 2015. Synthesis, Photophysical Characterization, and Photoinduced Antibacterial Activity of Methylene Blue-loaded Amino- and Mannose-Targeted Mesoporous Silica Nanoparticles. *Molecules* [online]. **20**(4), 6284–6298. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules20046284
- POPR, Martin, Simona HYBELBAUEROVÁ a Jindřich JINDŘICH, 2014. A complete series of 6-deoxy-monosubstituted tetraalkylammonium derivatives of α -, β -, and γ -cyclodextrin with 1, 2, and 3 permanent positive charges. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* [online]. **10**, 1390–1396. ISSN 1860-5397. Dostupné z: doi:10.3762/bjoc.10.142
- POSCHER, Vanessa a Yolanda SALINAS, 2020. Trends in Degradable Mesoporous Organosilica-Based Nanomaterials for Controlling Drug Delivery: A Mini Review. *Materials* [online]. **13**(17), 3668. Dostupné z: doi:10.3390/ma13173668
- PUSHPALATHA, R., S. SELVAMUTHUKUMAR a D. KILIMOZHI, 2019. Cyclodextrin nanosponge based hydrogel for the transdermal co-delivery of curcumin and resveratrol: Development, optimization, in vitro and ex vivo evaluation. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* [online]. **52**, 55–64. ISSN 1773-2247. Dostupné z: doi:10.1016/j.jddst.2019.04.025
- QIN, Miao, Mengjie XU, Lulu NIU, Yizhu CHENG, Xiaolian NIU, Jinlong KONG, Xiumei ZHANG, Yan WEI a Di HUANG, 2021. Multifunctional modification of Fe₃O₄ nanoparticles for diagnosis and treatment of diseases: A review. *Frontiers of Materials Science* [online]. **15**(1), 36–53. ISSN 2095-025X, 2095-0268. Dostupné z: doi:10.1007/s11706-021-0543-y
- RAJENDRAN, Antony, Marimuthu RAJENDIRAN, Zhi-Fen YANG, Hong-Xia FAN, Tian-You CUI, Ya-Gang ZHANG a Wen-Ying LI, 2020. Functionalized Silicas for Metal-Free and Metal-Based Catalytic Applications: A Review in Perspective of Green Chemistry. *Chemical Record* [online]. **20**(6), 513–540. ISSN 1527-8999. Dostupné z: doi:10.1002/tcr.201900056
- RATIROTJANAKUL, Waranya, Teeraporn SUTEEWONG, Duangporn POLPANICH a Pramuan TANGBORIBOONRAT, 2019. Amino acid as a biodegradation accelerator of mesoporous silica nanoparticles. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. **282**, 243–251. ISSN 13871811. Dostupné z: doi:10.1016/j.micromeso.2019.02.033

- REN, Xiuxiu a Toshinori TSURU, 2019. Organosilica-Based Membranes in Gas and Liquid-Phase Separation. *Membranes* [online]. **9**(9), 107. Dostupné z: doi:10.3390/membranes9090107
- ROIK, Nadiia V., Lyudmila A. BELYAKOVA, Iryna M. TROFYMCHUK, Marina O. DZIAZKO a Olena I. ORANSKA, 2017. Mesoporous silicas with covalently immobilized β -cyclodextrin moieties: synthesis, structure, and sorption properties. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. **19**(9), 317. ISSN 1388-0764, 1572-896X. Dostupné z: doi:10.1007/s11051-017-3999-z
- RUDNICKI, Konrad, Karolina SIPA, Mariola BRYCHT, Paulina BORGUL, Sławomira SKRZYPEK a Lukasz POLTORAK, 2020. Electrochemical sensing of fluoroquinolone antibiotics. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. **128**, 115907. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2020.115907
- SAEB, Mohammad Reza, Hadi RASTIN, Meisam SHABANIAN, Mehdi GHAFARI a Ghasem BAHLAKEH, 2017. Cure kinetics of epoxy/ β -cyclodextrin-functionalized Fe₃O₄ nanocomposites: Experimental analysis, mathematical modeling, and molecular dynamics simulation. *Progress in Organic Coatings* [online]. **110**, 172–181. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2017.05.007
- SALEM, Waheed M., 2020. Improvement of Adsorptive Voltammetric Methods for Determination of Midodrine by Carbon Paste Electrode Modified with Gold Nano Particles in Presence of Beta-Cyclodextrin. *Egyptian Journal of Chemistry* [online]. **63**(6), 2185–2199. ISSN 0449-2285. Dostupné z: doi:10.21608/ejchem.2019.17052.2131
- SÁNCHEZ-OROZCO, Jorge L., Bertha PUENTE-URBINA, J. Alfonso MERCADO-SILVA a H. Iván MELÉNDEZ-ORTIZ, 2020. β -Cyclodextrin-functionalized mesocellular silica foams as nanocarriers of doxorubicin. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. **292**, 121728. ISSN 00224596. Dostupné z: doi:10.1016/j.jssc.2020.121728
- SHARMA, Gajanand, Kanika THAKUR, Kaisar RAZA, Bhupinder SINGH a Om Parkash KATARE, 2017. Nanostructured Lipid Carriers: A New Paradigm in Topical Delivery for Dermal and Transdermal Applications. *Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems* [online]. **34**(4), 355–386. ISSN 0743-4863. Dostupné z: doi:10.1615/CritRevTherDrugCarrierSyst.2017019047
- SHAW, Philip E., James H. TATUM a Charles W. WILSON, 1984. Improved flavor of navel orange and grapefruit juices by removal of bitter components with β -cyclodextrin polymer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. **32**(4), 832–836. ISSN 0021-8561, 1520-5118. Dostupné z: doi:10.1021/jf00124a034
- SHAW, Philip E. a Charles W. WILSON, 1985. Reduction of Bitterness in Grapefruit Juice with Beta-Cyclodextrin Polymer in a Continuous-Flow Process. *Journal of Food Science* [online]. **50**(4), 1205–1207. ISSN 0022-1147, 1750-3841. Dostupné z: doi:10.1111/j.1365-2621.1985.tb13054.x
- SHELLEY, Haley a R. Jayachandra BABU, 2018. Role of Cyclodextrins in Nanoparticle-Based Drug Delivery Systems. *Journal of Pharmaceutical Sciences* [online]. **107**(7), 1741–1753. ISSN 0022-3549. Dostupné z: doi:10.1016/j.xphs.2018.03.021
- SHENDE, Pravin, Yogesh A. KULKARNI, R. S. GAUD, Kiran DESHMUKH, Roberta CAVALLI, Francesco TROTTA a Fabrizio CALDERA, 2015. Acute and Repeated Dose Toxicity Studies of Different β -Cyclodextrin-Based Nanosponge Formulations. *Journal of Pharmaceutical Sciences* [online]. **104**(5), 1856–1863. ISSN 0022-3549. Dostupné z: doi:10.1002/jps.24416
- SHERJE, Atul P., Bhushan R. DRAVYAKAR, Darshana KADAM a Mrunal JADHAV, 2017. Cyclodextrin-based nanosponges: A critical review. *Carbohydrate Polymers* [online]. **173**, 37–49. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2017.05.086
- SILL, Travis J. a Horst A. VON RECUM, 2008. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials* [online]. **29**(13), 1989–2006. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/j.biomaterials.2008.01.011

SOLMS, J. a R. H. EGLI, 1965. Harze mit Einschlu shohlr umen von Cyclodextrin-Struktur. *Helvetica Chimica Acta* [online]. **48**(6), 1225–1228. ISSN 1522-2675. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1002/hlca.19650480603

SOMASUNDARAM, Sahadev, 2018. Silane coatings of metallic biomaterials for biomedical implants: A preliminary review. *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials* [online]. **106**(8), 2901–2918. ISSN 1552-4973. Dostupné z: doi:10.1002/jbm.b.34151

SOYLAK, Mustafa, Ozgur OZALP a Furkan UZCAN, 2021. Magnetic nanomaterials for the removal, separation and preconcentration of organic and inorganic pollutants at trace levels and their practical applications: A review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* [online]. **29**, e00109. ISSN 2214-1588. Dostupné z: doi:10.1016/j.teac.2020.e00109

SU, Haiyang, Qiang TIAN, Cameron-Alexander Hurd PRICE, Lin XU, Kun QIAN a Jian LIU, 2020. Nanoporous core@shell particles: Design, preparation, applications in bioadsorption and biocatalysis. *Nano Today* [online]. **31**, 100834. ISSN 1748-0132. Dostupné z: doi:10.1016/j.nantod.2019.100834

SZEJTLI, J zsef, 1998. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry. *Chemical Reviews* [online]. **98**(5), 1743–1754. ISSN 0009-2665, 1520-6890. Dostupné z: doi:10.1021/cr970022c

SZENTE, Lajos a  va FENYVESI, 2018. Cyclodextrin-Enabled Polymer Composites for Packaging. *Molecules* [online]. **23**(7), 1556. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules23071556

THÉRON, Christophe, Audrey GALLUD, Carole CARCEL, Magali GARY-BOBO, Marie MAYNADIER, Marcel GARCIA, Jie LU, Fuyuhiko TAMANOI, Jeffrey I. ZINK a Michel WONG CHI MAN, 2014. Hybrid Mesoporous Silica Nanoparticles with pH-Operated and Complementary H-Bonding Caps as an Autonomous Drug-Delivery System. *Chemistry - A European Journal* [online]. **20**(30), 9372–9380. ISSN 09476539. Dostupné z: doi:10.1002/chem.201402864

TIAN, Bingren, Dong XIAO, Tingting HEI, Rui PING, Shiyao HUA a Jiayue LIU, 2020. The application and prospects of cyclodextrin inclusion complexes and polymers in the food industry: a review. *Polymer International* [online]. **69**(7), 597–603. ISSN 0959-8103, 1097-0126. Dostupné z: doi:10.1002/pi.5992

TOPUZ, Fuat a Tamer UYAR, 2018. Electrospinning of Cyclodextrin Functional Nanofibers for Drug Delivery Applications. *Pharmaceutics* [online]. **11**(1), 6. ISSN 1999-4923. Dostupné z: doi:10.3390/pharmaceutics11010006

TOPUZ, Fuat a Tamer UYAR, 2020. Antioxidant, antibacterial and antifungal electrospun nanofibers for food packaging applications. *Food Research International* [online]. **130**, 108927. ISSN 09639969. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodres.2019.108927

TROFYMCHUK, Iryna, Nadiia ROIK a Lyudmila BELYAKOVA, 2017. Structural Variety and Adsorptive Properties of Mesoporous Silicas with Immobilized Oligosaccharide Groups. *Nanoscale Research Letters* [online]. **12**(1), 307. ISSN 1556-276X. Dostupné z: doi:10.1186/s11671-017-2072-2

TROTТА, Francesco, 2011. Cyclodextrin Nanosponges and their Applications. In: Erem BILENSOY, ed. *Cyclodextrins in Pharmaceutics, Cosmetics, and Biomedicine* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., s. 323–342 [vid. 2021-04-18]. ISBN 978-0-470-92681-9. Dostupné z: doi:10.1002/9780470926819.ch17

TROTТА, Francesco a Roberta CAVALLI, 2009. Characterization and Applications of New Hyper-Cross-Linked Cyclodextrins. *Composite Interfaces* [online]. **16**(1), 39–48. ISSN 0927-6440, 1568-5543. Dostupné z: doi:10.1163/156855408X379388

UEKAMA, K., F. HIRAYAMA a T. IRIE, 1998. Cyclodextrin drug carrier systems. *Chemical Reviews* [online]. **98**(5), 2045–2076. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr970025p

- VANE, Leland M., 2019. Review: membrane materials for the removal of water from industrial solvents by pervaporation and vapor permeation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* [online]. **94**(2), 343–365. ISSN 0268-2575. Dostupné z: doi:10.1002/jctb.5839
- VARGA, Gábor, Gábor TÁRKÁNYI, Krisztina NÉMETH, Róbert IVÁNYI, László JICSINSZKY, Orsolya TÓKE, Júlia VISY, Lajos SZENTE, Julianna SZEMÁN a Miklós SIMONYI, 2010. Chiral separation by a monofunctionalized cyclodextrin derivative: From selector to permethyl- β -cyclodextrin bonded stationary phase. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* [online]. **51**(1), 84–89. ISSN 07317085. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpba.2009.08.009
- VERT, Michel, Yoshiharu DOI, Karl-Heinz HELWICH, Michael HESS, Philip HODGE, Przemyslaw KUBISA, Marguerite RINAUDO a François SCHUÉ, 2012. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure and Applied Chemistry* [online]. **84**(2), 377–410. ISSN 1365-3075, 0033-4545. Dostupné z: doi:10.1351/PAC-REC-10-12-04
- WALCARIUS, Alain, 2018. Silica-based electrochemical sensors and biosensors: Recent trends. *Current Opinion in Electrochemistry* [online]. **10**, 88–97. ISSN 2451-9103. Dostupné z: doi:10.1016/j.coelec.2018.03.017
- WANG, Yi, Joshua CHOU, Yulong SUN, Shizhu WEN, Steven VASILESCU a Hongyu ZHANG, 2019. Supramolecular-based nanofibers. *Materials Science and Engineering: C* [online]. **101**, 650–659. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2019.04.021
- WANG, Yichuan, Yufen HAN, Xiaoling TAN, Yu DAI, Fan XIA a Xiaojin ZHANG, 2021. Cyclodextrin capped gold nanoparticles (AuNP@CDs): from synthesis to applications. *Journal of Materials Chemistry B* [online]. **9**(11), 2584–2593. ISSN 2050-750X. Dostupné z: doi:10.1039/d0tb02857f
- WILLAI, Stephanie, Maryse BACQUET a Michel MORCELLET, 2008. *Organosilica Mesoporous Materials with Double Functionality: Amino Groups and beta-Cyclodextrin Synthesis and Properties* [online]. Dordrecht: Springer. ISBN 978-1-4020-8527-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4020-8528-4_15
- WIMMER, Thomas, 2003. Cyclodextrins. In: WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA, ed. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, s. e08_e02 [vid. 2021-04-28]. ISBN 978-3-527-30673-2. Dostupné z: doi:10.1002/14356007.e08_e02
- WU, Qi, Yaming SUN, Jie GAO, Shuqing DONG, Guoying LUO, Hui LI a Liang ZHAO, 2017. Applications of hybrid organic–inorganic materials in chiral separation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. **95**, 140–148. ISSN 0165-9936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2017.08.005
- XU, Chun, Chang LEI a Chengzhong YU, 2019. Mesoporous Silica Nanoparticles for Protein Protection and Delivery. *Frontiers in Chemistry* [online]. **7**, 290. ISSN 2296-2646. Dostupné z: doi:10.3389/fchem.2019.00290
- XU, Rong, Peng LIN, Qi ZHANG, Jing ZHONG a Toshinori TSURU, 2016. Development of Ethenylene-Bridged Organosilica Membranes for Desalination Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. **55**(7), 2183–2190. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.5b04439
- YANG, Shan-Shan, Zhan CHEN, Tian-Qi CHEN a Chao-Yang FU, 2020. Hollow Mesoporous Silica Nanoparticles Decorated with Cyclodextrin for Inhibiting the Corrosion of Mg Alloys. *ACS Applied Nano Materials* [online]. **3**(5), 4542–4552. ISSN 2574-0970, 2574-0970. Dostupné z: doi:10.1021/acsanm.0c00616
- YANG, Shaobo a Yongsheng LI, 2020. Fluorescent hybrid silica nanoparticles and their biomedical applications. *Wiley Interdisciplinary Reviews-Nanomedicine and Nanobiotechnology* [online]. **12**(3), e1603. ISSN 1939-5116. Dostupné z: doi:10.1002/wnan.1603

YAO, Xikuang, Jing MU, Leli ZENG, Jing LIN, Zhihong NIE, Xiqun JIANG a Peng HUANG, 2019. Stimuli-responsive cyclodextrin-based nanoplatfoms for cancer treatment and theranostics. *Materials Horizons* [online]. **6**(5), 846–870. ISSN 2051-6347, 2051-6355. Dostupné z: doi:10.1039/C9MH00166B

ZHAI, Yunpu, Yuqian DOU, Dongyuan ZHAO, Pasquale F. FULVIO, Richard T. MAYES a Sheng DAI, 2011. Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage. *Advanced Materials* [online]. **23**(42), 4828–4850. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201100984

ZHANG, Quan, Koon Gee NEOH, Liqun XU, Shengjie LU, En Tang KANG, Ratha MAHENDRAN a Edmund CHIONG, 2014. Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles with Mucoadhesive and Sustained Drug Release Properties for Potential Bladder Cancer Therapy. *Langmuir* [online]. **30**(21), 6151–6161. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Dostupné z: doi:10.1021/la500746e

ZHANG, Yue, Wei WANG, Qiang LI, Qingbiao YANG, Yaoxian LI a Jianshi DU, 2015. Colorimetric magnetic microspheres as chemosensor for Cu²⁺ prepared from adamantane-modified rhodamine and β-cyclodextrin-modified Fe₃O₄@SiO₂ via host–guest interaction. *Talanta* [online]. **141**, 33–40. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2015.03.015

ZHONG, Ning, Hoe-Sup BYUN a Robert BITTMAN, 1998. An improved synthesis of 6-O-monotosyl-6-deoxy-β-cyclodextrin. *Tetrahedron Letters* [online]. **39**(19), 2919–2920. ISSN 0040-4039. Dostupné z: doi:10.1016/S0040-4039(98)00417-1

ZOU, Yidong, Biaotong HUANG, Liehu CAO, Yonghui DENG a Jiacan SU, 2021. Tailored Mesoporous Inorganic Biomaterials: Assembly, Functionalization, and Drug Delivery Engineering. *Advanced Materials* [online]. **33**(2), 2005215. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.202005215

ZUO, Hao-Ran, Peng SHI a Ming DUAN, 2020. A review on thermally stable membranes for water treatment: Material, fabrication, and application. *Separation and Purification Technology* [online]. **236**, 116223. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2019.116223