

Hybridní mesoporézní organokřemičitanové materiály pro heterogenní katalýzu

Diplomová práce

<i>Studijní program:</i>	N3942 Nanotechnologie
<i>Studijní obor:</i>	Nanomateriály
<i>Autor práce:</i>	Bc. Tomáš Paška
<i>Vedoucí práce:</i>	Ing. Mgr. Barbora Holubová Katedra chemie
<i>Konzultant práce:</i>	Mgr. Veronika Mánková, Ph.D. Katedra chemie





Zadání diplomové práce

Hybridní mesoporézní organokřemičitanové materiály pro heterogenní katalýzu

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš Paška**
Osobní číslo: M17000152
Studijní program: N3942 Nanotechnologie
Studijní obor: Nanomateriály
Zadávací katedra: Katedra chemie
Akademický rok: 2019/2020

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování řešerše na téma současného poznání týkajícího se využití a výzkumu hybridních organokřemičitých materiálů v oblasti heterogenní katalýzy s důrazem na jejich využití v organické syntéze. Zaměřit se na různé formy materiálů takového chemického složení (prášky, vrstvy, vlákna) a různé metody jejich přípravy s akcentem na mesoporézní práškové systémy připravované s využitím známých metod templátové syntézy. Seznámit se s chemicko-fyzikálními a kinetickými zákonitostmi procesu sol-gel ve vztahu k přípravě různých forem hybridních organokřemičitanových materiálů.
2. Příprava modelových mesoporézních práškových materiálů vhodných pro účely heterogenní katalýzy v organické syntéze. Návrh a provedení syntézy takového materiálu na základě nově navržených organokřemičitanových prekurzorů, popřípadě příprava nových forem heterogenních organokřemičitanových materiálů.
3. Charakterizace připravených materiálů (SEM, TEM, termická analýza, stanovení texturních vlastností: měrný povrch (BET) a druh krystalinity (mikrodifrakce)).
4. Testování a vyhodnocení katalytických vlastností připravených materiálů na vybrané modelové organické reakci. Tato část bude probíhat ve spolupráci s Ústavem organické chemie na VŠCHT Praha.

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

dle potřeby dokumentace
50-70 stran
tištěná
Čeština



Seznam odborné literatury:

1. KICKELBICK, Guido. *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications*. Weinheim: Wiley – VCH, c2007. ISBN 3527312994.
2. BRINKER, C. Jeffrey a George W. SCHERER. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Boston: Academic Press, c1990. ISBN 0121349705.
3. DANKS, A. E., S. R. HALL a Z. SCHNEPP. *The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis*. *Materials Horizons*. 2016, **3**(2), 91-112. DOI: 10.1039/C5MH00260E.
4. PARK, Sung Soo, Madhappan SANTHA MOORTHY a Chang-Sik HA. *Periodic mesoporous organosilicas for advanced applications*. *NPG Asia Materials*. 2014, **6**(4), e96-e96. DOI: 10.1038/am.2014.13.
5. YANG, Qihua, Jian LIU, Lei ZHANG a Can LI. *Functionalized periodic mesoporous organosilicas for catalysis*. *Journal of Materials Chemistry*. 2009, **19**(14). DOI: 10.1039/b815012e.

Vedoucí práce:

Ing. Mgr. Barbora Holubová
Katedra chemie

Konzultant práce:

Mgr. Veronika Mátková, Ph.D.
Katedra chemie

Datum zadání práce:

7. října 2019

Předpokládaný termín odevzdání: 18. května 2020

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

L.S.

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

Prohlášení

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

Jsem si vědom 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 vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

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

Beru na vědomí, že má 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 vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

1. června 2020

Bc. Tomáš Paška

Poděkování

V první řadě bych rád poděkoval vedoucí mé diplomové práce paní Ing. Mgr. Barboře Holubové, Ph.D. za nezměrnou trpělivost, jenž při vedení mé práce prokázala. Dále bych chtěl poděkovat všem lidem, kteří mi pomáhali s prací v laboratoři, zejména pak paní Mgr. Veronice Mákové, Ph.D. Nemůžu opomenout ani pomoc pana Ing. Pavla Kejzlara, Ph.D., paní Ing. Jany Müllerové, Ph.D. a pana Ing. Martina Stuchlíka, bez nichž by analýza připravených vzorků nebyla možná. Závěrem děkuji panu Ing. Davidovi Tetourovi za provedení katalytického experimentu, jehož výsledky mi laskavě poskytl.

Abstrakt

Tato práce je součástí grantového projektu GAČR 18-09824S, jehož cílem je připravit heterogenní katalyzátory ve formě částic o vysokém měrném povrchu a přitom zajistit jejich vysokou enantioselektivní účinnost. Práce vychází ze zcela nově navržených a syntetizovaných monomerních organokřemičitých prekurzorů obsahujících funkční organické linkery o vysoké molekulové hmotnosti. Cílem je vhodnou úpravou podmínek procesu sol-gel připravit mezoporézní organokřemičité částice bez destrukce či odmísení organické části hybridního anorganicko-organického materiálu. Následně bude studována katalytická účinnost a enantioselektivita takto syntetizovaných práškových materiálů.

Klíčová slova: mezoporézní částice, organokřemičitan, proces sol-gel, heterogenní enantioselektivní katalýza

Abstract

This thesis is part of the grant project of Czech science foundation identified as 18-09824S, which aims to prepare heterogeneous catalysts in the form of particles with a high specific surface while ensuring their high enantioselective efficiency. The work is based on completely newly designed and synthesized monomer organosilane precursors containing functional organic linkers of high molecular weight. The aim is to prepare mesoporous organosilica particles without destruction or separation of the organic part of the hybrid inorganic-organic material by suitable modification of the sol-gel processing conditions. Subsequently, the catalytic efficiency and enantioselectivity of such synthesized powder materials will be studied.

Keywords: mesoporous particles, organosilica, sol-gel process, heterogeneous enantioselective catalysis

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů	9
1 Úvod	10
2 Teoretická část.....	11
2.1 Směsné materiály	11
2.1.1 Hybridní materiály.....	11
2.1.2 Kompozitní materiály.....	11
2.2 Terminologie	12
2.3 Periodické mezoporézní křemičité částice	14
2.3.1 Hybridní organokřemičité částice.....	15
2.3.2 Obecné vlastnosti MSPs.....	16
2.3.3 Křemičité částice typu MCM	17
2.3.4 Využití MSPs v oblasti enantioselektivní heterogenní katalýzy	17
2.4 Proces sol-gel	23
2.4.1 Sol-gel syntéza ve vodném prostředí.....	24
2.4.2 Sol-gel syntéza v bezvodém prostředí	27
2.4.3 Povrchově aktivní látky	28
2.4.4 Kritická micelární koncentrace.....	29
2.4.5 Využití micel jako templátu	30
2.5 Cíle práce.....	31
3 Experimentální část	32
3.1 Užití chemikálie.....	32
3.2 Použité přístroje.....	34
3.3 Syntéza mezoporézních organokřemičitých částic.....	35
3.3.1 Popis jednotlivých příprav a jejich specifické úpravy.....	36
3.4 Studium katalytické aktivity připravených materiálů.....	41

3.4.1	Pracovní postup katalytického experimentu.....	41
3.5	Metody charakterizace.....	42
3.5.1	Elektronová mikroskopie a mikroanalýza SEM/EDS	42
3.5.2	Transmisní elektronová mikroskopie	42
3.5.3	Infračervená spektroskopie.....	43
3.5.4	Průtokový chromatograf.....	43
4	Výsledky a diskuze.....	44
4.1	Modifikace syntetických postupů na bázi procesu sol-gel	44
4.2	Separace produktu z reakční směsi a jeho čištění.....	53
4.3	Charakterizace připravených materiálů.....	54
4.3.1	Energiově disperzní spektroskopie.....	54
4.3.2	Transmisní elektronová mikroskopie	55
4.3.3	IČ spektroskopie.....	57
4.4	Katalytická účinnost připravených materiálů.....	59
4.5	Výtěžky reakcí.....	61
5	Závěr.....	63
	Literatura	65
	Přílohy	74

Seznam použitých zkratk a symbolů

APTES	aminopropyl triethoxysilan
bis	bissilylovaný cinchoninový prekurzor (monomer)
CHD	cyklohexandiyl
CMC	critical micelle concentration – kritická micelární koncentrace
CTAB	cetyltrimethylamonium bromid, hexadecyltrimethylamonium bromid
EA	ethyl ester kyseliny octové
ee	enantiomeric excess – enantiomerní přebytek
ekv.	ekvivalent
EtOH	ethanol
GC	gel chromatography – gelová chromatografie
HCl	kyselina chlorovodíková
kat.	katalyzátor
M	molární
MSNPs	mesoporous silica nanoparticles – mezoporézní křemičité nanočástice
MSPs	mesoporous silica particles – mesoporézní křemičité částice
mono	monosilylovaný cinchoninový prekurzor (monomer)
NaOH	hydroxid sodný
ot	otáčky
R _f	retenční faktor
<i>t</i> BuOH	<i>tert</i> -butylalkohol
TEOS	tetraethyl ortosilan
TLC	thin layer chromatography – chromatografie na tenké vrstvě
TMOS	tetramethyl ortosilan
TPOS	tetrapropyl ortosilan
⊖	roztok

1 Úvod

Směsné materiály vždy budily velký zájem výzkumníků, neboť dovolují kombinovat vlastnosti i zcela odlišně funkčních chemických struktur a nadto spojovat poznatky z různých vědních oborů. Tak se daří nacházet zcela nový pohled na řešení problémů v celé řadě aplikačních oborů, mimo jiné i v oblasti katalýzy [1].

Oddělit homogenní katalyzátor od produktu katalytické reakce nemusí být snadné. Molekuly katalyzátoru jsou spolu s molekulami produktu rozptýleny v objemu reakční směsi. Oproti tomu heterogenní katalyzátor v pevné fázi ve formě částic o vysokém měrném povrchu je možné ze směsi produktů odstředit nebo odfiltrovat, v ideálním případě poté regenerovat a znovu použít. Tím se redukuje náklady na opětovnou syntézu katalyzátoru a zlepšuje se ekonomická bilance celého procesu [2, 3].

Tato práce se zabývá problematikou syntézy mezoporézních organokřemičitých částic procesem sol-gel. Monomerním prekurzorem jsou nově navržené a syntetizované hybridní organokřemičitany opatřené funkční organickou skupinou o vysoké molekulové hmotnosti schopné enantiosektivně katalyzovat specifické chemické reakce. Bylo vybráno několik syntetických cest, které byly v průběhu práce modifikovány podle průběžných výsledků kvality produktu na základě související literatury a znalostí principů procesu sol-gel. Připravené materiály jsou následně hodnoceny z hlediska tvaru, výtěžku a především jejich katalytických schopností.

2 Teoretická část

2.1 Směsné materiály

Tyto materiály dokáží kombinovat vlastnosti materiálů, z nichž jsou sestaveny. Podle toho, jestli jsou stavební prvky materiálu rovnoměrně rozptýlené ve směsi nebo tvoří fáze ostře rozdělené fázovými rozhraními, rozlišujeme takzvané hybridní materiály a kompozitní materiály. U takovýchto materiálů složených z více složek bývá pozorován takzvaný synergický efekt. Jeho podstatou je, že produkt má jiné vlastnosti než látky, ze kterých je složen a nedá se jich dosáhnout ani jejich součtem [1].

2.1.1 Hybridní materiály

Guido Kickelbrick [1] uvádí, že hybridní materiály jsou podle definice takové látky, kdy jsou dvě složky propojené na molekulární úrovni. Obvykle je jedna složka organického a druhá anorganického původu. Takovéto hybridní materiály jsou řazeny do dvou tříd podle pevnosti vazby, jakou jsou obě složky svázány. Do první třídy řadíme materiály spojené takzvanými slabými interakcemi, také označovanými jako ne vazebné, například vodíkovým můstkem a Van der Waalsovými silami. Do druhé třídy pak spadají silné interakce, jako je kovalentní, koordinačně kovalentní a iontová vazba. Organokřemičitany spadají právě do této skupiny [1].

2.1.2 Kompozitní materiály

Obvykle obsahují složku tvořící matici a alespoň jednu další složku tvořící disperzi. Tou mohou být částice, vlákna nebo desky. Důležité je, aby disperze byla rozptýlena co nejvíce rovnoměrně v matici. Tím se zajistí stejné mechanické vlastnosti. Co se týče vláken a desek, ty mohou být v materiálu orientovány jedním směrem. V tomto případě pak mluvíme o takzvané anizotropii materiálu [1]. Efekt kompozitního materiálu je odvislý od velikosti fázového rozhraní mezi maticí a disperzí. Mechanické vlastnosti kompozitu tedy závisí i na velikosti, tvaru a distribuci částic disperze, nejen na jejím podílu v matici [4].

Tato práce se zabývá syntézou periodických mezoporezních organokřemičitých částic, které dle výše uvedených definic spadají do kategorie hybridních materiálů druhé třídy. Jejich struktura, vlastnosti i možné postupy vedoucí k jejich přípravě budou popsány v následujících kapitolách se zaměřením na jejich aplikační potenciál v oblasti heterogenní enantioselektivní katalýzy. Nejdříve bude krátce zadefinován český překlad některých anglických termínů.

2.2 Terminologie

Pojmenovávání sloučenin v sol-gel chemii vychází z anglických originálů a jejich přímý překlad do českého jazyka se podobá mnohem starším názvům látek. Navíc pro poměrně velkou složitost systematického názvosloví se zde často využívá názvosloví polosystematického nebo triviálního. I přes tato úskalí si už české názvosloví v této oblasti chemie vybuďovalo jistou tradici.

Názvy hybridních anorganicko-organických látek vycházejí z anglických označení „organosilica“ obvykle používaného ve spojitosti s již vytvořeným gelem a „organosilane“ častěji ve spojitosti s výchozím monomermem. Tyto výrazy bývají překládány jako „organokřemičitý“, a to především při označování částic a výchozích monomerů. Setkáváme se i s výrazem „organokřemičitanový“, který bývá užíván častěji v případě vrstev nebo vláken [5, 6]. Zvláště pak druhý výraz může vzbuzovat dojem, že je jím pojmenována sůl kyseliny křemičité. Obě označení jsou si ale ekvivalentní a popisují struktury na bázi oxidu křemičitého svázaného kovalentními vazbami do polymerní sítě.

Výchozí látky pro tvorbu křemičitých polymerů procesem sol-gel, anglicky „precursors“, obvykle nebývají překládány a používá se pro ně počestělé slovo „prekurzor“. Takovýmito prekurzory mohou být například tetraethyl ortosilan nebo 1,4-bis(triethoxysilyl)benzen. V prvním případě mluvíme o anorganickém prekurzoru a jeho název tetraethyl ortosilan bývá zkracován pouze na „silan“. Stejně tak bistriethoxysilyl benzen pojmenujeme „organosilan“, případně „organokřemičitan“, pokud je takový název jednoznačný [7]. Tato podstatná jména je možné používat i jako přídavná jména určující daný prekurzor ve tvaru „silanový“, „organosilanový“ případně i „organokřemičitý“ prekurzor. Zde může opět název mylně odkazovat ke sloučeninám hydridů, z nichž jsou výše popsané látky odvozeny. Názvy ale určují sloučeniny na bázi alkoholu a křemíku, v případě organosilanů doplněné různým uhlovodíkovým řetězcem.

Pro tvorbu pórů v materiálu je používán „templát“ (anglicky „template“), jehož pojmenování by se dalo přeložit jako „vzor“ či „šablona“. Zde se opět zůstalo u počestělého originálu [8].

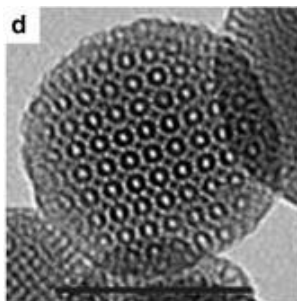
Systematické názvy monomerů bývají komplikované. Jestliže je nutné je jednoznačně určit, použijeme triviálního názvu. Populární jsou zkratková slova vzniklá ze systematických názvů. Jako příklad můžeme uvést TMOS – tetramethyl ortosilan, TEOS – tetraethyl ortosilan či APTES – 3-aminopropyltriethoxysilan. Možná pojmenování spočívají i v kódových výrazech nebo zkratkách vzniklých z částí názvů.

V této práci se pro určování nových objemných organických monomerů použilo polosystematického názvosloví. Název byl vytvořen na základě počtu triethoxysilylových skupin

obsažených v molekule daného monomeru a názvu centrální části molekuly. Konkrétně tedy „monosilylovaný“ a „bissilylovaný cinchoninový prekurzor“, případně „monomer“. V některých případech, zejména v tabulkách, mohly být tyto názvy, vzhledem k jejich jednoznačnosti, nahrazeny pouze číselnou předponou „mono“ a „bis“.

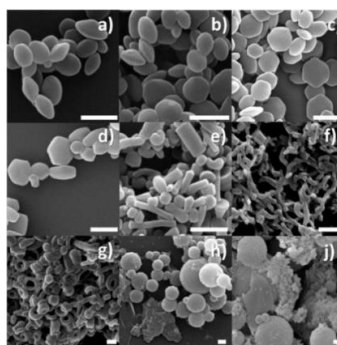
2.3 Periodické mezoporézní křemičité částice

Jako periodické mezoporézní křemičité částice (MSPs – mesoporous silica particles, popřípadě MSNPs – mesoporous silica nanoparticles) označíme ty částice, jejichž chemickou podstatou je hlavně oxid křemičitý spojený v polymerní síť, tvořící v částici pravidelně uspořádané kanálky (**obr. 1**).



Obrázek 1: Ilustrační snímek periodické mezoporézní křemičité částice snímané transmisním elektronovým mikroskopem (převzato z [9])

Velikost a tvar částic je určen způsobem jejich přípravy, kterou ovlivňuje mnoho faktorů, viz **obrázek 2**. Těmi nejdůležitějšími jsou délka syntézy, teplota reakční směsi, výchozí monomerní látka¹, pH prostředí, chemické složení reakční směsi a charakter povrchově aktivní látky. Proto, že syntéza obsahuje takové množství proměnných parametrů, je poměrně obtížné obecně říci, při jakých podmínkách bude jaký typ částic vznikat [11–15].

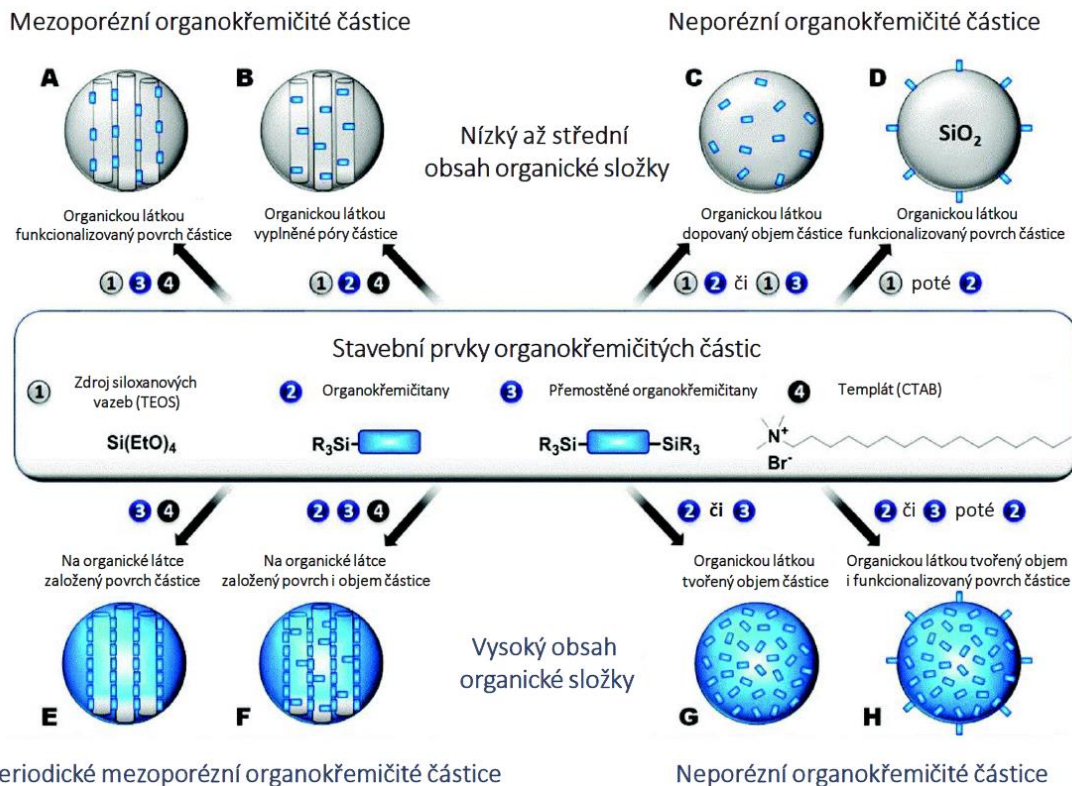


Obrázek 2: Autorům článku [16] se podařilo změnou poměru anionaktivní a kationaktivní povrchově aktivní látky v roztoku měnit tvar vznikajících mezoporézních křemičitých částic

¹ Tou může být typicky TEOS - tetraethylortosilan, TMOS – tetramethylortosilan, který je reaktivnější, TPOS – tetrapropylortosilan, který je méně reaktivní, nebo jiný substituovaný silan [10].

2.3.1 Hybridní organokřemičité částice

S využitím derivátů především TEOSu a jiných alkoholátů křemíku můžeme připravit kovalentně propojené kopolymerní struktury tak, jak je ukázáno na schématu níže (**obr. 3**).



Obrázek 3: Schéma vysvětlující, jakými způsoby lze připravit až 8 druhů hybridních anorganicko-organických křemičitých částic (převzato z [17])

Struktury A a B vznikají jako mezoporézní částice v přítomnosti templátu, například CTAB (cetyltrimethylamoniumbromid), kdy v případě A je použito dvou a více funkčního organokřemičitanu, který se navazuje do stěny pórů. Na rozdíl od příkladu A je v B použit jednovazný organokřemičitan, který po navázání vystupuje ven do prostoru póru částice.

Jestliže necháme reagovat ať už jednovazný nebo vícevazný organokřemičitan se zdrojem siloxanových vazeb, například TEOSem bez přítomnosti templátu, můžeme dojít k objemově dopované hybridní anorganicko-organické částici C. Částice D vznikne analogicky k postupu přípravy částice B s tím rozdílem, že vycházíme z neporézní křemičité částice. Tím se organokřemičitan váže pouze na její povrch a tím ho funkcionalizuje.

Částice E – H již vznikají bez přítomnosti TEOSu. Siloxanové vazby (Si-O-Si) zde slouží primárně k propojování jednotlivých molekul prekurzoru a jejich funkce tvorby hmoty částice je upozaděna. V ostatních ohledech jsou částice E – H obdobou částic A – D.

2.3.2 Obecné vlastnosti MSPs

Pro mezoporézní křemičité částice je charakteristický vysoký měrný povrch, který je vhodný jak pro funkcionalizaci specifickými molekulami či funkčními skupinami, tak pro adsorpci specifických molekul z roztoků [18–20]. Oxid křemičitý i kyselina polykřemičitá se v přírodě běžně vyskytují, dokonce jsou součástí těl některých živočichů [21, 22]. Navíc poměrně málo reagují s kyselými, o něco více pak s bazickými roztoky. Reaktivita, obvykle depolymerace siloxanových vazeb, roste spolu s množstvím hydroxylových skupin na jednotku hmoty [23].

Z toho vyplývá, že křemičité částice na bázi oxidu křemičitého, jsou z chemického pohledu velmi málo toxické. Škodlivost křemičitých částic může být způsobena jejich fyzikálními vlastnostmi, a to především jejich velikostí a tvarem. Je to podobné, jako v případě azbestu, patřícího mezi křemičitany, který je také velmi stálý v různých prostředích. Jeho jedovatost je způsobena tím, že jednotlivá vlákna azbestu mají takový tvar, který je schopen se dostávat do buněk organismu a mechanicky je dráždit. Udává se, že vlákna asbestu jsou schopna na sebe uvnitř buňky sorbovat makromolekulární látky včetně informačních kyselin a měnit jejich konformaci. Tím může dojít ke změnám uvnitř buňky vedoucím až k rakovinnému bujení [24].

Výhodou křemičitých částic je, že je možné vhodnou volbou postupu přípravy částic upravit jejich design tak, aby se po určitém čase rozpustily. Díky tomu je možné materiály na bázi oxidu křemičitého, respektive kyseliny polykřemičité, používat i ve zdravotnictví [23]. V porovnání například se zlatými částicemi je důležité zmínit i náklady na přípravu, které jsou několikanásobně krát nižší [25, 26]².

² Křemičité částice nejsou se zlatými částicemi vždy ekvivalentní. V případě ale, že připravujeme částice jen jako nosič molekul nebo funkčních skupin, je i finanční náročnost syntézy jedním z faktorů, který bychom měli brát v úvahu.

2.3.3 Křemičité částice typu MCM

Na konci osmdesátých let minulého století byla ve společnosti ExxonMobil vyvinuta skupina porézních materiálů pojmenovaná M41S. Významným členem této skupiny je takzvaný MCM-41. První písmeno zkratky se vztahuje k názvu společnosti, jež materiál vyvinula, zbylá pak odkazují ke slovnímu spojení „composition of matter“, což by se dalo volně přeložit jako uspořádání hmoty. Materiál má šesterečnou strukturu připomínající včelí plástev. Další materiál, nesoucí označení MCM-48 má krychlovou strukturu, MCM-50 pak strukturu vrstevnatou (**obr. 4**) [27]. Tato kódová označení jsou rozšířenou formou rozeznávání vnitřní struktury mezoporézních částic. Daly by se připodobnit ke krystalografickým soustavám používaným v mineralogii.

Syntéza těchto částic a jejich následná funkcionalizace vhodným funkčním organokřemičítým prekurzorem bude jednou z možných strategií, kterou se tato práce bude zabývat.



Obrázek 4: Znárodnující uspořádání nejběžnějších mezoporézních materiálů (převzato z [28])

2.3.4 Využití MSPs v oblasti enantioselektivní heterogenní katalýzy

Při heterogenní enantioselektivní katalýze má kromě chemických vlastností funkcionalizovaných mezoporézních částic vliv i velikost a tvar pórů. Udává se, že jejich průměr se může pohybovat od 1,5 do 30 nm v závislosti na způsobu přípravy [29]. Na rozdíl od křemičitých částic mohou mít organokřemičité částice vyšší hydrofobicitu odvíjející se od charakteru organosilanu použitého k přípravě částice a také od jeho množství na povrchu částice. Toto se týká především organosilanů obsahujících nepolární řetězce s minimem heteroatomů [20].

Enantioselektivní reakce probíhají na základě sterických efektů mezi reagujícími látkami. V případě heterogenní katalýzy to znamená to, že reaktanty se musí určitým způsobem prostorově orientovat, aby došlo k chemické reakci. V některých případech stačí pouze to, že reakce probíhá na povrchu pevné látky. To zejména tehdy, brání-li vzniku jednomu z enantiomerů přítomnost

objemného substituentu navázaného na molekuly výchozí látky [30]. Některé enantiomery vznikají v přítomnosti určitých kovů. V tomto případě je možné postupovat tak, že se organická část silanu navrhne takovým způsobem, aby působila jako chelatační látka. Před samotnou katalytickou reakcí se v roztoku rozpustí příslušná sůl a kationty kovu se komplexně naváží na povrch organokřemičité částice [31]. Druhou možností je už výchozí křemičitý prekurzor navrhnout do podoby komplexu kovu [29]. Jindy je organická část molekuly navržena tím způsobem, že sama diriguje přistupující výchozí látky do určité orientace. K tomuto se mohou využívat například aromatické cykly zabudované do molekuly monomeru organického silanu. V tomto případě se již nevyužívá sterického bránění částice, ale sterických vlivů³ samotného organického řetězce [32].

Enantioselektivní reakce

Enantiomerní izomerie⁴ se týká pouze hybridizace sp³, při níž hybridizované orbitály uhlíku směřují do vrcholů pravidelného čtyřstěnu. Pakliže se na takovýto uhlík váží čtyři různé funkční skupiny, je možné dojít ke dvěma zrcadlově symetrickým uspořádáním. Takovéto molekuly se k sobě mají jako pravá a levá ruka, odtud pramení i označení chiralita⁵ [33, 35, 36]. Základním systematickým názvoslovím není možné jednotlivé izomery od sebe odlišit, proto se k názvu sloučeniny přidává dvojice deskriptorů R a S. Velmi frekventovaná je enantiomerní izomerie ve sloučeninách aminokyselin a také cukrů. Zde se často přechází do triviálního či semisystematického názvosloví a pro odlišení jednotlivých izomerů se používají deskriptory D a L psané před názvem⁶ [35].

Typickou vlastností stereoizomerních izomerů je stáčení roviny polarizovaného světla⁷, jehož směr nesouvisí s označením D a L, respektive R a S. Kombinace obou dvou izomerů v poměru 1 : 1

³ Tím může být například i interakce π – orbitalů aromatických cyklů výchozích látek s organickým řetězcem organokřemičité částice [32].

⁴ Izomerie je jev nastávající mezi dvěma molekulami se stejným sumárním ale odlišným strukturním vzorcem [33].

⁵ Řecké označení pro ruku je cheir [34].

⁶ Toto neplatí pouze pro aminokyseliny a cukry. Příkladem může být karnitin, který je kvarterní amoniovou sloučeninou [37]. Obecně se dá říci, že D a L deskriptory je možné použít u kterékoliv sloučeniny obsahující asymetrický uhlík s triviálním nebo semisystematickým názvem.

⁷ Takzvaná optická izomerie, jednotlivé izomery bývají nazývány optickými antipody [35].

je označována jako racemická směs, nebo také jako racemát, a nestáčí rovinu polarizovaného světla [38].

Ačkoli jsou si enantiomery navzájem velmi podobné, v některých vlastnostech jako je kyselost, zásaditost nebo obecně jejich rozpustnost v daném prostředí se nemusí vůbec lišit, některé reakce, do nichž vstupují, ale mohou probíhat výrazně jinak s odlišným produktem.

Vzhledem k podobným vlastnostem obou izomerů je poměrně obtížné je od sebe oddělit. Proto je výhodné nastavit reakci tak, aby probíhala enantioselektivně, tedy aby primárně vznikala pouze vybraný optický izomer [35].

Pro popsání efektivity enantioselektivní reakce se zavádí dvě kritéria. V první řadě se hodnotí, zda vznikla kýžená chemická látka. Určujeme tedy výtěžnost reakce. V druhém kroku pak hodnotíme, jaký je poměr enantiomerů v produktu. K tomu slouží relativní veličina označovaná jako ee [%] (enantiomeric excess), tedy enantiomerní přebytek. K výpočtu potřebujeme znát zastoupení jednotlivých enantiomerů v produktu. Pro zjištění tohoto poměru můžeme využít například nukleární magnetickou rezonanci či chirální kolonovou chromatografii. Nyní od změřeného množství cílového enantiomeru v produktu odečteme množství enantiomeru opačného. Výsledek je uváděn v absolutní hodnotě a označuje míru stereoselektivity reakce. Tedy pokud máme ee 0%, pak vzniká racemická směs, naopak, pokud máme ee 100%, vzniká pouze jeden z enantiomerů. Veličina se vztahuje pouze k míře stereoselektivity, nerozlišuje tedy, zda reakcí vzniká R, nebo S izomer [39].

Obecně se nedá říci, že by některé funkční skupiny nebo uspořádání atomů propůjčovaly molekulám enantioselektivní vlastnosti. Lze ale vyzorovat, že molekuly, které tyto vlastnosti mají, často obsahují heterocyklické nebo aromatické struktury. Dále se nezdá setkávat s komplexně navázaným kovem, jakým může být například platina, železo, rhodium, iridium a další. Látky s enantioselektivními vlastnostmi často samy obsahují asymetrický uhlík [40].

Heterogenní katalýza

Katalyzátor je látka ovlivňující rychlost chemické reakce snížením její aktivační energie a vystupující z reakce v nezměněném stavu [41]. Katalyzátor ale neposouvá chemickou rovnováhu reakční směsi [42]. Heterogenní katalyzátor se nachází v jiném skupenství než reakční směs. Typicky pevný katalyzátor působí na plynné nebo kapalně reaktanty. Tím, že reakce probíhá pouze na fázovém rozhraní katalyzátoru a reakční směsi, je výhodné, aby měl katalyzátor co největší měrný povrch. Katalyzátor může být vyroben z aktivní látky, časté je ale i nanášení aktivní látky na povrch inertního nosiče [43].

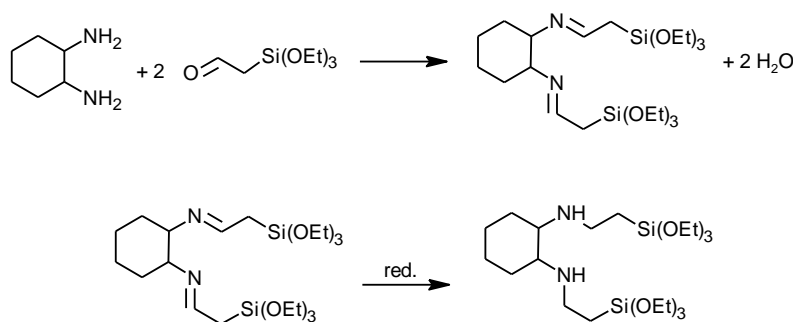
Katalyzátory mohou mít například formu textilie, membrány, částic, anebo pěny [44–46]. Pro rozšíření fázového rozhraní je dobré použít materiál s porézní strukturou typu zeolitu⁸ [47]. Heterogenní katalýzu můžeme nastavit tak, aby výchozí látky na jedné straně do reaktoru vstupovaly a na druhé straně byly z reaktoru odebírány produkty. Pokud toto není možné, je dobré navrhnout katalyzátor tak, aby byl znovu použitelný při opakování reakce.

Heterogenní katalyzátor používáme především proto, že aktivní látka je snadno oddělitelná od produktu katalýzy. Významný bývá také sterický efekt pevného katalyzátoru na průběh reakce, čehož se někdy využívá při přípravě stereoizomerů [30].

CHD látky

Tyto látky se souhrnně označují jako cyklohexandiolové prekurzory. Jejich charakteristickým rysem je cyklohexanový kruh v jejich geometrickém středu molekuly, na který jsou navázané dva identické řetězce typicky do polohy 1 a 2. Molekuly tedy bývají navrženy tak, aby se jimi dala proložit osa symetrie, což ale není pravidlem. V některých případech autoři substituovaly pouze jednu z funkčních, obvykle aminových skupin výchozího derivátu cyklohexanu [29].

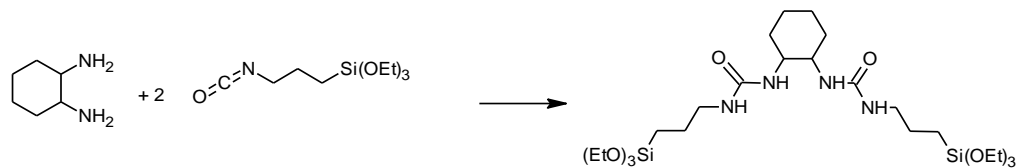
Při přípravě výchozího prekurzoru se nejčastěji vychází z *trans*-1,2-cyklohexandiaminu, viz **obrázek 5**. Na něj můžeme vázat například aldehyd za vzniku iminu [48, 49]. Ten může být následně redukován na sekundární amin. Výhodou této reakce je, že běží jednoznačně.



Obrázek 5: Schéma reakce 1,2-cyklohexandiaminu s triethoxysilylacetaldehydem

⁸ Na rozdíl od mezoporézních křemičitých částic mají zeolity mikroporézní strukturu, do které mohou vstupovat pouze malé molekuly. Navíc rychlost prostupu je menší, než u mezoporézních částic [29].

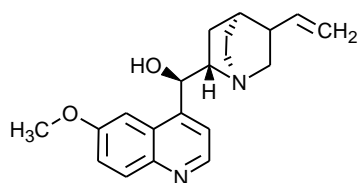
Dalším možným způsobem přípravy je reakce s alkyloisokyanátem za vzniku derivátu močoviny (**obr.6**) [50].



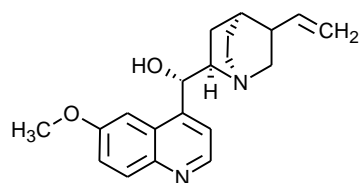
Obrázek 6: Schéma reakce 1,2-cyklohexandiaminu s isopropyl kyanátem.

Deriváty chininu a cinchoninu

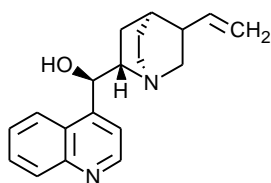
Chinin a cinchonin patří do skupiny alkaloidů obsažených především v kůře stromu chinovníku lékařského (*Cinchona officinalis*), ze které se také extrahují [51]. Existují ale i způsoby, jak tyto látky připravit laboratorně. Při přípravě se vychází z látky striktosidin, která je běžně používanou a dostupnou substancí pro syntézy mnohých látek založených na indolovém nebo chinolinovém kruhu [52, 53]. Jiný způsob přípravy vychází z jednodušších sloučenin, konkrétně z 3,3-diethoxypropan-1-aminu, 3-hydroxybenzaldehydu, kyseliny acetoctové a 4-methoxyanilinu [54]. Významným prvkem zmiňovaných molekul je asymetrický uhlík. K chininu je možné nalézt stereoizomer chinidin, k cinchoninu pak existuje cinchonidin (**obr. 7**) [55, 56].



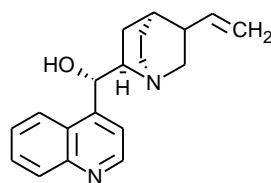
Chinin [56]



Chinidin [56]



Cinchonidin [53]



Cinchonin [53]

Obrázek 7: Strukturní vzorce chininu a jeho optického izomeru spolu s cinchoninem a jeho optickým izomerem

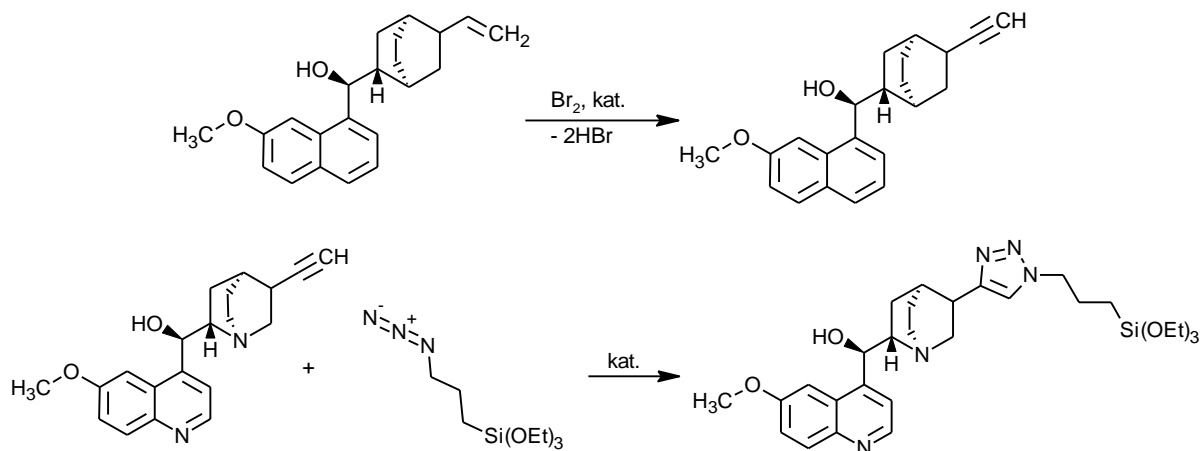
Látky se využívají v lékařství, mají ale mírně toxické účinky [56]. Například chinin má antimalarické účinky a snižuje horečku. Vedle toho se využívá v potravinářské chemii jako standard hořké chuti. Vyznačuje se tím, že pod ultrafialovým světlem vykazuje fluorescenci. U chinidinu byl popsán vliv při léčbě srdečních arytmií [57]. Cinchonin může být, podobně jako chinin, užit při léčbě malárie [5].

Organokřemičité prekurzory obsahující CHD látky nebo deriváty chininu a cinchoninu mají právě význam při organických syntézách pro své stereoselektivní vlastnosti. Například autoři článku [58] použili chinin jako katalyzátor při jednoznačném otevírání anhydridového kruhu 1,5-dikarboxylových kyselin. V dalším článku [59] byla popsána oxidace specifické dvojně vazby v přítomnosti chininu za vzniku epoxidu. Autoři uvádí, že katalyzátor neměl vliv pouze na konfiguraci produktu, ale i na samotný průběh reakce. Velmi četné jsou deriváty výše zmíněných sloučenin, jako jsou jejich ammoniové sole [60], primární aminy vzniklé substitucí hydroxylové skupiny [61], dále látky vzniklé spojením alkaloidu s jinou molekulou, například s polysacharidem [62] a bezpočet dalších modifikací. V přehledovém článku [63] je ukázáno, jaké mají vybrané deriváty znaky

a především to, že se liší svými katalytickými vlastnostmi. Na konkrétním derivátu nezávisí jen výtěžnost reakce, ale i její enantioselektivní účinnost. Na toto je potřeba při návrhu struktury molekuly organokřemičitanu myslet a po syntéze ověřit její katalytické účinky.

V této práci jsou zkoumány právě organokřemičité prekurzory obsahující v organické části derivát CHD anebo deriváty cinchoninu, a to konkrétně možnosti přípravy mezoporezních periodických organokřemičitých částic za užití těchto prekurzorů. To bude provedeno procesem sol-gel, jehož principům je věnována následující kapitola.

Příprava prekurzoru vychází z 10,11-didehydroderivátu chininového alkaloidu. Ten je možné koupit, případně se dá připravit dehydrobromací terminální dvojně skupiny na alifatické části řetězce molekuly [64]. Takto připravená molekula pak může reagovat s příslušným alkyl azidem obsahujícím triethoxysilylovou funkční skupinu (**obr. 8**) [65].

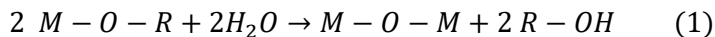


Obrázek 8 – Princip navázání triethoxysilylové skupiny na molekulu chininu

2.4 Proces sol-gel

Tento proces je vhodný pro specifické polykondenzační reakce. Jeho předností je, že reakce probíhají v jednom systému, ve kterém jsou veškeré komponenty rovnoměrně rozptýleny [66]. To je zajištěno tím, že výchozí monomerní látky jsou v kapalném skupenství. Pokud máme monomery ve skupenství pevném, je potřeba je rozpustit ve vhodném rozpouštědle. Po smísení výchozích látek vzniká takzvaný sol, tedy koloidní roztok suspenze reakčních center. Tato centra se postupně propojují za vzniku pevného gelu, v němž zůstává uzavřená kapalina, která původně sloužila jako prostředí [66]. Odstraněním zbylé kapalně fáze z gelu vzniká porézní struktura označovaná jako xerogel [67]. Vzhledem k tomu, že je možné nastavit parametry reakce tak, aby probíhala i za mírných podmínek, můžeme při syntéze použít i látky obsahující organickou složku. Takto připravené gely se označují jako Ormosil, což je zkratkové slovo vycházející z anglického výrazu organically modified silicates [68].

Pro přípravu oxidických materiálů vycházíme z alkoholátu příslušného kovu případně polokovu [66]. Ten reaguje s vodou za vzniku odpovídajícího alkoholu a oxidu kovu nebo polokovu podle reakce:



, kde M je příslušný kov či polokov, O atom kyslíku a R uhlovodíkový zbytek [69]. Na rychlost reakce má vliv délka a rozvětvenost uhlovodíkového řetězce alkoholu, ze kterého alkoholát vznikl. Na mechanismus reakce má vliv pH prostředí a množství vody v reakční směsi. Bylo zjištěno, že průběh reakce ovlivňuje vlastnosti vzniklého produktu [11]. Navíc můžeme jeden nebo více alkoholových zbytků alkoxidu nahradit jinou organickou funkční skupinou a vytvořit tak produkt se specifickými vlastnostmi [12].

2.4.1 Sol-gel syntéza ve vodném prostředí

Průběh polykondenzace je mimo jiné závislý na hydrolyze výchozího alkoholátu. Prvním krokem je atak hydridu oxoniovým kationtem, nebo hydroxylovým aniontem, podle pH prostředí [14]. V neutrálním prostředí hydrolyza probíhá velmi pomalu, neboť je závislá pouze na autoprotolýze vody, proto je třeba používat bazické a kyselé katalyzátory, podle toho, jakým směrem chceme reakci směřovat [11]. Dále pak, především pokud vytváříme organický kopolymer, je dobré podpořit rozpustnost organicky modifikovaného alkoholátu vhodným homogenizačním rozpouštědlem [14].

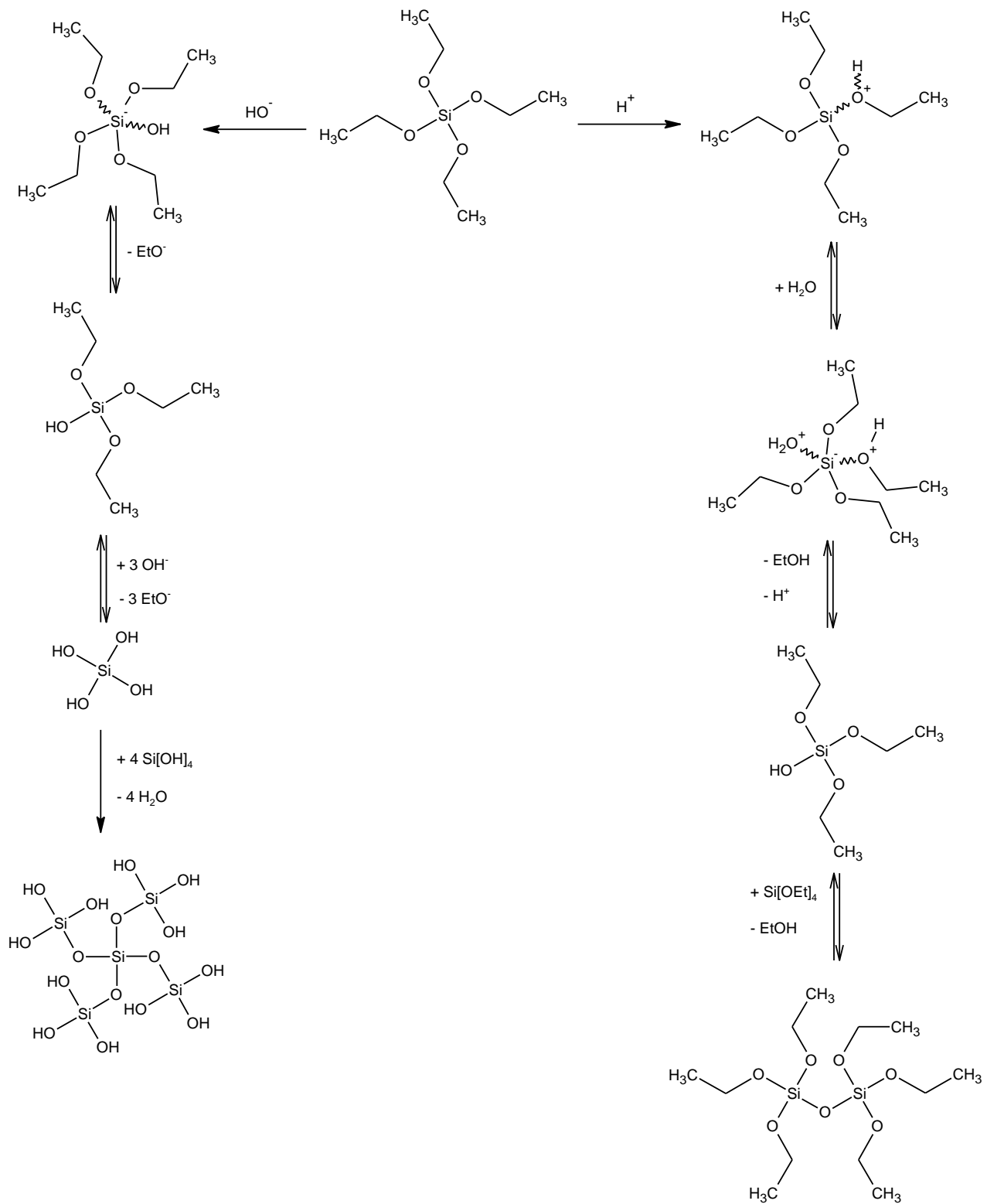
Kyselá katalýza

Při kyselé katalyzované polymeraci dochází nejprve k protonaci kyslíku alkoholového zbytku. Tím se vytváří kladný parciální náboj na křemíku, schopný přitáhnout molekulu vody. Vzniká nestabilní intermediát, který může odštěpit molekulu alkoholu a tím se hydrolyzovat, nebo se vrátit do výchozího stavu. Jakmile polymerace započne, začnou se kromě vazeb křemík – kyslík – uhlík objevovat i vazby křemík – kyslík – křemík. Uhlík má hodnotu elektronegativity 2,55, kdežto křemík 1,9, proto křemík, na který je vázaný přes kyslík uhlík, má větší parciální kladný náboj než křemík, na který je přes kyslík vázaný křemík. To má za následek, že hydrolyza a následná polykondenzace probíhá přednostně na monomerech vázaných do prvního stupně. Proces podporuje také to, že navázání molekuly vody na atom křemíku probíhá relativně špatně. Proto polykondenzační reakce předbíhá hydrolyzu. Kvůli těmto vlivům má výsledný polymer v první fázi charakter lineárního

řetězce, který až po čase zesílí. To znamená, že je kyselá katalýza vhodná především pro tvorbu vrstev a také zvlákňovacích roztoků [11, 14].

Bazická katalýza

Reakce začíná atakem křemíku hydroxylovým aniontem, který je mnohem rychlejší než atak molekuly vody při kysele katalyzované polymeraci. Vzniká nestabilní komplex, kde soupeří hydroxylová skupina s alkoholovým zbytkem. Vzhledem k tomu, že hydroxylová skupina má mírně pevnější vazbu ke křemíku, než alkoholový zbytek, dochází při bazicky katalyzované polymeraci nejprve k hydrolyze alkoholových skupin. Tím vzniká vodný roztok kyseliny ortokřemičité, která je při koncentraci vyšší, než $0,1 \text{ mmol.l}^{-1}$ nestabilní a polymeruje za vzniku kyseliny polykřemičité tak jak je ukázáno na **obrázku 9** [21, 70]. Obdobně jako u kysele katalyzované polymerace má produkt charakter sítě siloxanových vazeb ohraničené hydroxylovými skupinami. Ke stabilizaci produktu a vzniku xerogelu je třeba produkt zahřát. Při tomto procesu kromě molekul rozpouštědla eliminuje i část hydroxylových skupin [13]. Proces je nastíněný na **obrázku 9**.



Obrázek 9: Princip kyselý a bazický katalyzované polykondenzace

2.4.2 Sol-gel syntéza v bezvodém prostředí

V některých případech není možné při polymeraci použít vodné prostředí. Jedním z případů může být směs dvou monomerů, ve které jeden z reaktantů reaguje ochotněji než druhý. Takováto reakce může vést k vydělování jedné z výchozích látek v podobě polymerních částic, zatímco druhá z látek zůstává rozptýlena v roztoku. Tím vznikají nestejnorodé částice. Další negativum přípravy gelu ve vodném prostředí jsou velké síly působící na póry při vysušování, které mohou vést až ke zhroucení pórů [15, 71].

Možným způsobem, jak provést polymeraci v bezvodém prostředí je nechat zreagovat výchozí alkoholát s kyselinou ortoboritou. Kyselina ortoboritá zde substituuje alkoholové zbytky za vzniku hydroxylových skupin a alkylesterů kyseliny borité, které je možné z reakční směsi odstranit destilací [71]. Obdobným způsobem může být použita tzv. alkylhalogenidová eliminace, tedy reakce halogenidu kovu s alkoholátem. Některé alkoholáty, jako například analogy tetratercetylortosilanu jsou tepelně nestabilní a samovolně polymerují [15]. Reakce může probíhat také s karboxylovými kyselinami za vzniku esterů nebo ve směsi alkoholátu a hydridu kovu. Tato reakce je označována jako tzv. Piers-Rubinszteinova reakce. Z výše popsaného je vidět, že sol-gel proces v bezvodém prostředí může probíhat mnoha různými způsoby [15].

Specifickou reakcí je takzvaná dvoukroková příprava mikročástic. V prvním kroku metody se vytvoří suspenze gelu v bazicky katalyzovaném vodném prostředí. Produkt je separován a sušen za mírných podmínek tak, aby se z gelu odstranily molekuly roztoku, ale aby nedošlo k eliminaci hydroxylových skupin na povrchu mikročástic. Ty posléze slouží k navázání specifického alkoxy-silanu na povrch částice. Tímto způsobem je tedy možné připravit například funkcionalizované křemičité částice. Mezi výhody této metody patří možnost provádět polymeraci v nepolárním prostředí, které je výhodné především při navazování velkých organických silanových prekurzorů a dále to, že alkoholát navázaný v druhém kroku je pouze na povrchu částice, tedy na fázovém rozhraní, a netvoří jádro částice. To je zejména výhodné, navazujeme-li drahé materiály, jakými mohou být třeba specifické organické molekuly nebo molekuly obsahující prvky vzácných zemin [72]. Nevýhodou metody je, že se organosilan navazuje již do vytvořených pórů mezoporézní křemičité částice a tím snižuje jejich kapacitu [73]. Při navazování organosilanu na povrch křemičité částice může ale dojít k substituci alkoholových zbytků za hydroxylové skupiny. Organosilan se poté může vázat na povrch částice nezávisle pomocí vodíkových můstků. Z tohoto důvodu je nezbytné pracovat v absolutně bezvodém prostředí [74].

2.4.3 Povrchově aktivní látky

Obsahuje-li směs dvě a více látek, které se navzájem nemísí, hovoříme o takzvaném heterogenním prostředí. Pro takovéto prostředí je typický ostrý přechod mezi jednotlivými fázemi označovaný jako fázové rozhraní. Systém je označován jako takzvaná disperze, ve které rozlišujeme diskrétní dispergovanou látku rozptýlenou ve spojitém disperzním prostředí. S klesající hmotností částic disperzního podílu klesá i rychlost sedimentace, tedy vydělování disperze z roztoku vlivem gravitační nebo odstředivé síly. Pokud je průměr částic disperze menší, než jeden mikrometr, hovoříme o takzvané koloidní soustavě [75]. Typické pro koloidní soustavy je, že sedimentují velmi pomalu. Heterogenní směsi rozdělujeme i podle skupenství látky dispergující i látky dispergované. Pro tuto práci je zásadní především suspenze, pevná látka rozptýlená v kapalině a emulze, tedy navzájem se nemísící kapaliny [76, 77].

Kromě látek nerozpustných v kapalině (lyofobních) a látek v kapalině rozpustných (lyofilních) existují i molekuly částečně rozpustné (amfifilní, amfipatické). Jedná se o relativně velké molekuly, kde jedna jejich část má velkou afinitu k rozpouštědлу, a jiná část téže molekuly je sama o sobě v daném rozpouštědle nerozpustná. Takovéto látky se označují jako povrchově aktivní [76, 78, 79].

Podle schopnosti disociovat ve vodném prostředí rozlišujeme látky ionogenní a neionogenní. Ionogenní látky dále rozdělujeme podle náboje většího iontu na anionaktivní se záporným nábojem, kationaktivní s nábojem kladným a amfoterní, které podle pH prostředí mohou mít náboj jak kladný, tak záporný. Neionogenní povrchově aktivní látky nemají skupinu schopnou disociovat v polárním rozpouštědle tak, jako ionogenní. Polárnost takovéto molekuly často zajišťuje opakující se hydroxylové nebo oxyethylenová skupina [76, 78, 79].

Zásadní vliv na chování molekuly ionogenní povrchově aktivní látky má to, jak snadno disociuje skupina atomů obsahující iontovou vazbu. Například karboxylové kyseliny s dlouhým uhlovodíkovým řetězcem ve vodném prostředí nedostatečně disociují, ale vydělují se jako tuhá, případně kapalná fáze [79]. Obdobný efekt nastává i u jejich solí s prvky jiné, než první hlavní skupiny. Teprve s prvky ze zmíněné první hlavní skupiny jsou schopny tvořit polární vazbu, která dostatečně disociuje a převáží nad vlivem nepolárního uhlovodíkového řetězce. Dále platí, že s rostoucí délkou uhlovodíkového řetězce klesá rozpustnost ve vodě, ale roste rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech [76, 80].

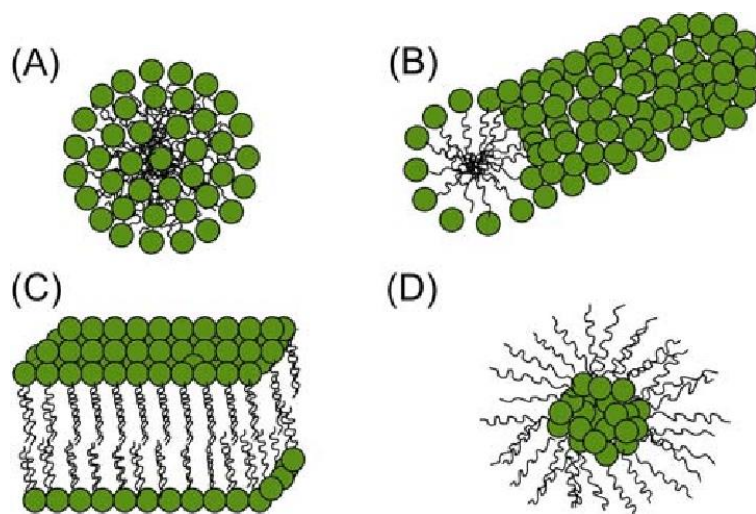
U povrchově aktivních látek rozpuštěných v polárním ale i nepolárním rozpouštědle od určité koncentrace dochází k orientaci molekul v prostoru tak, aby co nejmenší část molekuly, která není afinní k rozpouštědлу, byla s tímto rozpouštědlem v kontaktu. Tím vzniká kulovitý útvar nesoucí

označení micela pro polární rozpouštědla, v nepolárních rozpouštědlech se pak utváří inverzní micela [81]. Nejnižší koncentrace nutná k vytvoření micel se pak nazývá kritickou micelární koncentrací [76, 79].

2.4.4 Kritická micelární koncentrace

Důležité je zmínit, že tvorba micel je vratný děj závislý na koncentraci povrchově aktivní látky v daném roztoku. Velmi zředěné povrchově aktivní látky tvoří pravé roztoky. Obvykle již při koncentraci 0,01 až 1 mmol.l⁻¹ začínají vznikat micely. Zajímavé je, že od tohoto bodu se koncentrace povrchově aktivní látky volně rozpuštěné v roztoku prakticky nemění, různí se pouze počet micel a také se mění jejich poloměr.

Dosáhne-li roztok nasycení, mohou se kulovité micely začít protahovat v jednom směru a vytvářet válcovité micely. Druhou možností je, že poloměr kulovitých micel je tak velký, že dovnitř těchto struktur mohou pronikat molekuly povrchově aktivní látky a tvořit druhou vrstvu uvnitř koule. Tím vzniká takzvaný lyzozom. Významným je také takzvaný lamelární koloid, kde jednotlivé micely tvoří opačně orientované vrstvy [76, 79]. Tyto nejčastěji se vyskytující útvary jsou znázorněny na **obrázku 10**.



Obrázek 10: Modely základních micelárních útvarů, kde zelená koule představuje hydrofilní funkční skupinu a černá čára hydrofobní uhlovodíkový řetězec molekuly tenzidu. Na obrázku jsou znázorněny modely A – kulovité micely, B – válcovité micely, C – vrstevnaté micely a D – inverzní micely (převzato z [82])

Hodnota kritické micelární koncentrace je závislá na mnoha fyzikálně chemických vlivech, jako je tvar a chemická povaha molekuly povrchově aktivní látky, polarita rozpouštědla, přítomnost druhé fáze v roztoku, teplota roztoku a mnoho dalších vlivů, proto její výpočet není snadný, ale lze ji měřit například pomocí rozptylu světelného paprsku v micelárním roztoku [76, 79].

2.4.5 Využití micel jako templátu

Této metody se využívá při přípravě pevného produktu vznikajícího z roztoku. Do reakční směsi přidáme takové množství povrchově aktivní látky, aby se utvořily micely požadovaného tvaru. Tomu musí odpovídat i prostředí reakce. Tvorbu micel můžeme podpořit změnou reakční teploty, přidávanými látkami, jakými mohou být například alkoholy, a změnou pH roztoku [76]. Tyto úpravy ale ovlivňují průběh polymerace a tím mohou vést k jinému uspořádání výsledného polymeru⁹ [12, 14]. Jak pevná látka vzniká, micely se postupně zabudovávají do jejího objemu. Zároveň přítomnost povrchově aktivní látky v roztoku omezuje aglomeraci částic a brání tak rozpadu vznikající koloidní suspenze [76]. Po skončení reakce je nutné templát odstranit.

Jedou z možných cest je promývání produktu v roztoku. Výhodou je možnost znovupoužití templátu, pokud je drahý, ale také mírné podmínky procesu, které jsou zejména vhodné pro organokřemičité částice. Na druhou stranu je tímto způsobem poměrně obtížné úplně odstranit veškerý templát z produktu.

Alternativou může být žíhání produktu na vzduchu až na teploty přesahující 500 °C [83]. Tím dojde k tepelnému rozkladu organických molekul, které z produktu odchází v plynném skupenství. Navíc je takto produkt zbaven prakticky veškeré vody, čímž je mnohem méně náchylný k depolymeraci [23]. Vysoká teplota ale může negativně působit na strukturu vzniklých pórů. Organokřemičité mezoporezní částice mají ale maximální teplotní limit nižší, proto tuto metodu často nelze aplikovat. Byly ale popsány i poněkud exotické metody, jako je rozklad organických molekul UV zářením nebo oxidace ozónem [81].

⁹ Reakcí dochází k produktu se stejným chemickým složením, vzniklý produkt se ale liší svým prostorovým uspořádáním. Mohou vznikat částice různých velikostí a tvarů, jako jsou koule, tyčinky, destičky. Podle nastavených podmínek reakce vznikají částice různého uspořádání od velmi pravidelných připomínající krystaly až po naprosto beztvaré [12].

2.5 Cíle práce

Vizí této práce je najít postup vedoucí k přípravě heterogenního katalyzátoru založeného na specifických hybridních organokřemičitých mezoporezních částicích schopného s vysokou účinností katalyzovat enantiomerní organické syntézy. Na rozdíl od homogenního katalyzátoru, který by po reakci zůstal v roztoku spolu s produktem, je snadné heterogenní katalyzátor od produktu oddělit. Cílem je navrhnout takový katalyzátor, který by fungoval v reakci nepřetržitě, tedy že by na jedné straně vstupovaly výchozí látky a na druhé straně by byly odebírány produkty. Stejně tak by mohl být takovýto katalyzátor vložen do reakce, kterou by katalyzoval, po reakci by byl uveden do výchozího stavu a použit znovu. Toto by zjednodušilo katalyzované syntézy tím, že by se zmenšil počet operací vedoucích od výchozích látek k produktům a také snížilo finanční náklady díky tomu, že by se katalyzátor používal opakovaně.

Takto připravený katalyzátor musí katalyzovat reakce s vysokou účinností. Stabilita katalyzátoru je neméně důležitá. Žádné látky se nesmí z katalyzátoru do reakční směsi uvolňovat, stejně tak jako by katalyzátor neměl na sebe sorbovat molekuly z reakční směsi. Pro snadné vydělení katalyzátoru z roztoku produktů reakce je důležitý malý rozptyl velikostí částic.

Pro účely této práce byly ve spolupráci s VŠCHT Praha, Ústavem organické chemie vytipovány specifické výše popsané organokřemičité prekurzory, a to na bázi látek CHD a derivátů chinonů a cinchoninů. Chemické struktury užitých prekurzorů je nově navržena (nebyly dosud publikované) a syntetizovány na Ústavu organické chemie, VŠCHT Praha. Tato práce pak cílí na samotnou přípravu mezoporezních periodických organokřemičitých prekurzorů za využití těchto prekurzorů, a to s následujícími dílčími cíli:

1. Příprava modelových mezoporezních práškových materiálů vhodných pro účely heterogenní katalýzy. Návrh a provedení přípravy takového materiálu za pomoci procesu so-gel a na základě nově navržených organokřemičitých prekurzorů.
2. Charakterizace připravených materiálů za pomoci mikroskopických, spektroskopických a dalších metod.
3. Testování a vyhodnocení katalytických vlastností připravených materiálů na vybraných modelových organických reakcích. Tato část bude probíhat ve spolupráci s Ústavem organické chemie na VŠCHT Praha.

3 Experimentální část

3.1 Užití chemikálie

V práci byly použity následující chemikálie (**tab. 1**). Silanové prekurzory (**obr. 11-14**) byly komerčně zakoupeny nebo originálně navrženy a syntetizovány v laboratoři Ústavu organické chemie na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze v rámci grantové spolupráce [85].

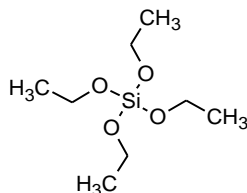
Tabulka 1. Seznam použitých chemikálií.

Chemikálie	Dodavatel	Obsah chemikálie [%]
Ethanol 96%	LACH-NER, s.r.o.	96,4
Ethanol absolutní	PENTA s.r.o.	99,8
CTAB	MERCK KGaA	≥ 99
22,7% roztok čpavkové vody	LACH-NER, s.r.o.	22,7
25% roztok čpavkové vody		26 ± 1
NaOH pecky		99,43
35% roztok HCl		37,11
Destilovaná voda připravená pomocí membránové filtrace		

Popis výchozích monomerů

TEOS

Systematický název: tetraethylortosilan, tetraethoxysilan, tetraethyl silikát
Relativní molekulová hmotnost: 208,33
Hustota: 0,933 g/cm³ při 20 °C
Povaha: Bezbarvá kapalina s mírným alkoholovým oděrem.
Neomezeně mísitelný s EtOH. Mísitelný s vodou, se kterou hydrolyzuje.



Obrázek 11: Strukturální vzorec TEOSu

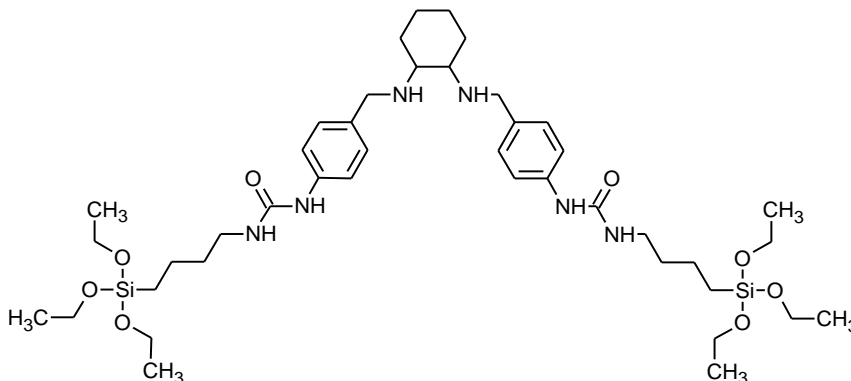
CHD (cyklohexandiylový prekurzor)

Systematický název: 1,1'-((1*S*,2*S*)-cyklohexan-1,2-diyl)bis(1-(4-aminobenzyl)-3-(3-(triethoxysilyl)propyl)močovina)

Relativní molekulová hmotnost: 847,24

Povaha: Oranžový práškový materiál.

Velmi dobře rozpustný v EtOH, nerozpustný v TEOSu a vodě. Se směsí TEOS/EtOH tvoří pravý roztok.



Obrázek 12: Strukturální vzorec CHD monomeru a jeho vzhled.

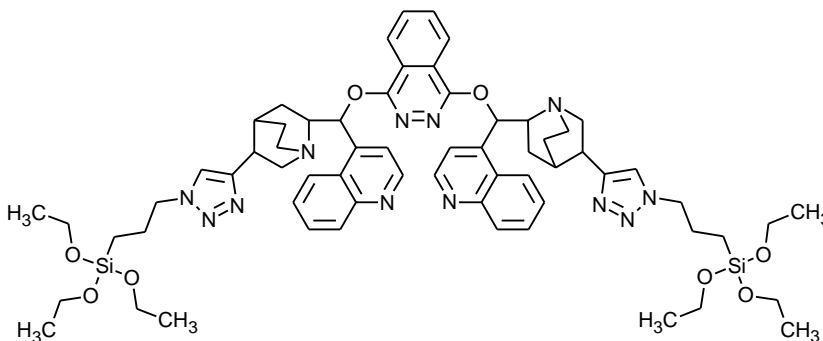
Bissilylovaný cinchoninový prekurzor

Systematický název: 1,4-Bis((*S*)-chinolin-4-yl)[(1*S*,2*R*,4*S*,5*R*)-5-{1-(3-[triethoxysilyl] propyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl}chinuklidin-2-yl]methoxy)ftalazin

Relativní molekulová hmotnost: 1205,62

Povaha: Běžový práškový materiál.

Velmi dobře rozpustný v EtOH, nerozpustný v TEOSu a vodě. Se směsí TEOS/EtOH tvoří pravý roztok.



Obrázek 13: Strukturální vzorec bissilylovaného cinchoninového monomeru a jeho vzhled.

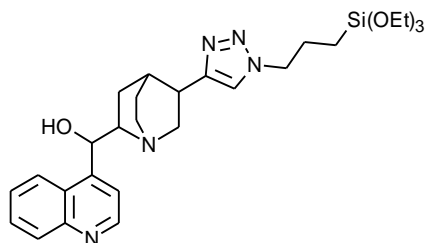
Monosilylovaný cinchoninový prekurzor

Systematický název: (S)-chinolin-4-yl[(1S,2R,4S,5R)-5-{1-(3-[triethoxysilyl]propyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl}chinuklidin-2-yl]methanol

Relativní molekulová hmotnost: 539,74

Povaha: Bílý práškový materiál.

Velmi dobře rozpustný v EtOH, nerozpustný v TEOSu a vodě. Se směsí TEOS/EtOH tvoří bílou sraženinu.



Obrázek 14: Strukturální vzorec monosilylovaného cinchoninového monomeru a jeho vzhled.

3.2 Použité přístroje

Při přípravě mezoporezních křemičitých částic byly použity přístroje popsané v následující tabulce 2.

Tabulka 2. Seznam přístrojů, jejich výrobce a parametrů.

zařízení	společnost	model	parametry
centrifuga	Hermle Labortechnik GmbH	Z 36 HK	30 000 ot/min
		Z 326	15 000 ot/min
vakuová odparka	BÜCHI Labortechnik AG	B-491	
pícka	Nabertherm GmbH	B180	30 – 3 000°C
lineární dávkovač	New Era Pump Systems, Inc	1000	
ultrazvuková lázeň	Ultrazvuk, s.r.o.	230HT	10 kHz; 120 W
membránová pumpa	VACUUBRAND GmbH + Co Kg	ME1C	100 mBar
lyofilizátor	Labconco Corp.	FreeZone 2.5	-84°C; 100 mBar

3.3 Syntéza mezoporézních organokřemičitých částic

Postup přípravy je vždy variací bazicky katalyzovaného sol-gel procesu ve vodném prostředí tak, jak je nastíněn výše v teoretickém úvodu. Sledem hydrolytických a polykondenzačních reakcí se utvoří sol, který přechází do stádia gelu. Tímto způsobem vznikne pevný hybridní anorganicko-organický materiál propojený siloxanovými vazbami (Si-O-Si) s malým podílem vazeb silanolových (Si-OH) přítomných převážně na povrchu výsledného produktu. Úpravami postupu se mění morfologie vznikajícího produktu. Vznikají částice různých velikostí, pravidelnosti tvarů a velikosti pórů, ale i amorfni skelná hmota.

Postup přípravy můžeme obecně vyjádřit v bodech:

1. Příprava micelárního roztoku

Do reakční baňky se odměří příslušné množství vody, povrchově aktivní látky (v našem případě kationaktivního tenzidu CTAB), EtOH a příslušné báze. Takto připravený roztok se nechá ustálit při dané teplotě a počtu otáček.

2. Příprava směsi výchozích monomerů

Výchozí monomerní prekurzory se přidávají do již ustáleného micelárního koloidu, a to jak jednorázově, tak lineárně (po kapkách). Pevné monomery je třeba převést do kapalného stavu. K tomu je nutné použít vhodné rozpouštědlo, například absolutní EtOH. Množství potřebné k rozpuštění pevného prekurzoru je potřeba odečíst z množství EtOH dodaného do micelárního koloidu. Připravujeme-li produkt z více monomerů, je možné provést tzv. kokondenzaci a to tak, že oba kapalné monomery spojíme v jeden pravý roztok a přidáváme je do reakce společně.

3. Průběh polymerace

Rychlost reakce závisí na mnoha faktorech. Velmi významný je poměr vody v reakční směsi a charakter monomeru. Rychlost pak dále ovlivňuje teplota reakční směsi, síla báze, pH reakční směsi a další jevy.

4. Oddělení produktu z reakční směsi

Produkt se z reakční směsi může odstředit. Pokud nedochází k oddělení fází, je možné nechat produkt ze směsi dekantovat. Nebezpečím zde je, že reakce není ukončena, takže zde hrozí změny produktu. V některých případech je vhodné změnit prostředí, ve kterém je produkt rozptýlen. Například, obsahuje-li micelární roztok přebytek EtOH, je možné do této směsi přidat velké množství vody. Tak může dojít k vytvoření sraženiny, kterou je již možné odstředit. Nakonec, lze také kapalnou fázi z reakční směsi odpařit a produkt společně s podpůrnými látkami reakce rozptýlit v jiném prostředí.

5. Zpracování produktu

Je důležité produkt neutralizovat. To je možné provést buďto okyselením suspenze produktu anebo opakovaným vymytím báze destilovanou vodou. Je také důležité odstranit zbytky povrchově aktivní látky. Hotový produkt není možné žíhat z důvodu přítomnosti organických látek, a tak je nutné hledat šetrnější metody čištění a stabilizace. Standardní proces sušení často působí spojení částic v kompaktní útvary, které se velmi obtížně dispergují. Proto je vhodné produkty rozptýlit v malém množství vody, hluboce zmrazit a poté sušit v lyofilizátoru za sníženého tlaku.

3.3.1 Popis jednotlivých příprav a jejich specifické úpravy

Organické monomery jsou nové, relativně složité molekuly. Tyto látky byly syntetizovány na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze několika krokovými postupy. Jednotlivé kroky měly výtěžnost mezi 40 % a 90 %. U cinchoninových prekurzorů byla jako poslední krok přípravy prováděna takzvaná click reakce, při které se na trojnou vazbu centrální části molekuly vázal azid obsahující triethoxysilylovou skupinu. Tato reakce byla prováděna v přítomnosti katalyzátoru a produkt této reakce již nebylo možné dále čistit. Proto byl tento poslední krok prováděn vždy s malým množstvím výchozích látek tak, aby v případě neúčinnosti katalyzátoru, nebo jiné chyby, nedošlo ke ztrátě velkého množství připravených výchozích látek. Prakticky byla tato reakce nastavena na teoretický výtěžek nepřesahující 2,5 g produktu. Takto vzniklý produkt byl charakterizován a poté byla reakce opakována.

Velmi omezené množství organických monomerů byl jeden z hlavních důvodů, proč nebylo možné přípravy produktů provádět v sériích. Zvolená metoda příprav spočívala v opakování publikovaných příprav s podobnými monomery a jejich následnou optimalizací.

Tabulka 3 shrnuje jednotlivé syntézy a udává pro orientaci jejich značení (zkratka TP a číslo), výchozí směs monomerních prekurzorů, užití bazické katalyzátory, rozpouštědla i tenzid. Taktéž tabulka obsahuje ve sloupci Komentář informace o úpravě jednotlivých syntetických kroků. Tyto úpravy byly provedeny empiricky vždy po charakterizaci získaného produktu, a to na základě primární literatury a znalostí principů procesu sol-gel.

Tabulka 3. Přehled parametrů jednotlivých příprav.

označení vzorku	výchozí monomerní látka				báze		prostředí		tenzid
	CHD m [mg]	mono m [mg]	bis m [mg]	TEOS V [ml]	čpavková voda	roztok NaOH	voda V [ml]	ethanol V [ml]	CTAB m [mg]
TP 1				8		20 ml 0,5 M ⊖	70		1,6017
TP 2				2,5	9,5 ml 25% ⊖		23,5	38	1,251
TP 3*				5	118 ml 29% ⊖		120		1
TP 4*	dvoukroková syntéza								
TP 5	200			1,04	2,8 ml 20% ⊖		7,3	3	6
TP 6	nevydařená příprava								
TP 7	204			1,017	3,482 ml 20% ⊖		9,427	2,412	201
TP 8	204			1,017	3,482 ml 20% ⊖		9,427	2,412	201
TP 9	204			1,017	3,482 ml 20% ⊖		9,427	2,412	201
TP 10			600		247 μl 22,7% ⊖		0,85	5	20
TP 11*			600			1,1 ml 2 M ⊖	0,85	5	20
TP 12			600			1,21 g 6 M ⊖	15,15		528
TP 13	nevydařená příprava								
TP 14			350			253 μl 2 M ⊖	34,7	0,5	72,3
TP 15			700			506 μl 2 M ⊖	69,4	1	144,6
TP 16			300		124 μl 22,7% ⊖		0,425	2,5	100
TP 17			100	0,957	4,01 ml 25 % ⊖		10,03	16,18	532
TP 18			200	0,851	4,01 ml 25 % ⊖		10,03	16,18	532
TP 19			600		247 μl 22,7% ⊖		0,85	5	100
TP 20		100		0,957	4,01 ml 25 % ⊖		10,03	16,18	532
TP 21			100	0,957	4,01 ml 25 % ⊖		10,03	16,18	532
TP 22		200		0,851	4,01 ml 25 % ⊖		10,03	16,18	532
TP 23			500		2,01 ml 25 % ⊖		5,015	8,09	266
TP 24			450		741 μl 22,7% ⊖		2,55	15	75
TP 25			450		741 μl 22,7% ⊖		2,55	15	300
TP 26			500	2,1275	10,03 ml 25 % ⊖		25,075	40,45	1330
TP 27			250	2,3925	10,03 ml 25 % ⊖		25,075	40,45	1330

*Syntézy vykazovaly neuspokojivé výsledky. Dále se s nimi nepracovalo.

Syntetická řada TP 5 – 7 – 8 – 9

Řada příprav **TP 5 – 7 – 8 – 9** byla inspirována postupem kolektivu Álvaro et al. [86] a upravována dle našeho návržení.

Syntéza **TP 5** probíhala za následujících podmínek: Do baňky s kulatým dnem bylo odváženo 200 mg CHD silanu, ke kterému byly odměřeny 3 ml 96% roztoku EtOH. Vznikl pravý roztok oranžové barvy, ke kterému byl přidán 1 ml TEOSu. Pak byl do reakční směsi odměřen CTAB o navážce 6 mg. Mezitím byl připraven roztok ze 7,3 ml vody a 2,8 ml 20% roztoku čpavkové vody. Jakmile se CTAB rozmíchal, byl do reakční směsi přidán připravený roztok čpavkové vody. Vzniklý bílý gel byl zahříván za teploty 90 °C pod zpětným chladičem za stálého míchání 500 ot/min; 4 dny. Poté byl produkt odstředěn při 8 000 ot/min; 15 min za laboratorní teploty a promyt vodou. Dále byl 5 hodin promýván 0,05 M roztokem HCl/ EtOH pod zpětným chladičem za teploty 60 °C. Nakonec byl produkt promyt vodou a sušen 24h/60 °C.

Syntéza **TP 7** je částečným opakováním postupu **TP 5**. Při syntéze **TP 8** byla teplota reakce snížena na 60 °C. Při syntéze **TP 9** byl nejdříve připraven micelární koloid, do kterého se po dobu půl hodiny přidávala směs prekurzorů rozpuštěná v 1 ml EtOH. Toto množství bylo odečteno od množství EtOH odměřeného do micelárního koloidu. Reakční teplota byla snížena na 60 °C.

Syntetická řada TP 10 – 16 – 19 – 24 – 25

Řada příprav **TP 10 – 16 – 19 – 24 – 25** byla inspirována postupem kolektivu Croissant et al. [87] a upravována dle našeho návržení.

Syntéza **TP 10** probíhala za následujících podmínek. Do varné baňky (50 ml) byla odměřena jedna polovina vypočítaného množství EtOH, tedy 2,5 ml, ve kterém bylo rozptýleno 20 mg CTAB. Poté, co vznikl pravý roztok, bylo do reakční směsi přidáno 247 µl 22,7% O čpavkové vody a 850 µl destilované vody. Pomocí lakmusového indikátoru bylo zkontrolováno, že se pH takto připravené směsi pohybuje okolo hodnoty 10. Dále pak byl odděleně připraven pravý roztok 600 mg bisilylovaného cinchoninového prekurzoru s druhou polovinou vypočteného množství EtOH (2,5ml). Tento roztok byl převeden do 3 ml injekční stříkačky a pomocí lineárního dávkovače byl přidáván do baňky s reakční směsí po dobu 1 hodiny. Reakce probíhala při laboratorní teplotě za stálého míchání 500 ot./min; 72 h. Produkt byl odstředován při 25 000 ot./min; 10 min, následně promyt vodou a EtOH. Nakonec byl sušen při 60 °C.

Syntéza **TP 16** je opakováním postupu **TP 10** s desetinásobným množstvím surfaktantu. Produkt nebyl odstředován, ale kapalná fáze micelárního koloidu byla odpařena proudem vzduchu. Zbytek po odpaření byl promyt 0,1 M roztokem NaOH, poté promýván destilovanou vodou do neutrálního pH a nakonec promyt EtOH. Zde vznikl čirý roztok, který byl odpařen ve vakuové odparce a poté promyt vodou. Opět vznikla suspenze, která byla odstředěna a sušena v exikátoru.

Syntéza **TP 19** je opakováním postupu **TP 10** s pětinasobným množstvím surfaktantu. Kapalná fáze byla zhruba z jedné poloviny odpařena proudem vzduchu. Takto koncentrovaný roztok byl zředěn 50 ml destilované vody. Okamžitě se zformovala bílá sraženina. Ta byla odstředěna a poté do druhého dne promývána v 0,1 M roztoku HCl/EtOH pod zpětným chladičem do druhého dne.

Syntéza **TP 24** je částečným opakováním postupu **TP 19**, kdy množství látek tvořících prostředí reakce, tedy vody, EtOH a čpavkové vody bylo zvýšeno čtyřikrát. Vydělení z reakční směsi bylo provedeno úplným odpařením kapalně složky a následným rozptýlením pevného produktu v destilované vodě.

Syntéza **TP 25** je opakování postupu **TP 24**, kde spolu s látkami tvořícími prostředí bylo čtyřikrát zvýšeno i množství povrchově aktivní látky.

Syntetický postup TP – 12

Příprava **TP 12** byla inspirována postupem kolektivu Inogaki et al. [88] a upravována dle našeho návržení.

Syntéza **TP 12** probíhala následovně: Do 15,15 ml destilované vody bylo přidáno 1,21 g 6 M Θ NaOH. Roztok byl poté zahřátý na teplotu 55 °C za stálého míchání 600 ot./min. Následně v něm bylo rozptýleno 528 mg CTAB. Takto připravený koloidní roztok se poté nechal zchladnout na laboratorní teplotu. Mezitím bylo 600 mg bisilylovaného cinchoninového prekurzoru rozpuštěno v 500 μ l EtOH a poté přidáno do již zchladlého koloidního systému za stálého míchání 600 ot./min. Ihned poté byl roztok ponechán 20 minut v ultrazvukové lázni tak, aby se velká část shluků rozptýlila. Následně byla reakční směs 20 hodin míchána při 600 ot./min. za laboratorní teploty. Nakonec byla směs zahřáta na 95 °C a proces pokračoval za dalších 20 hodin za neměnného míchání pod zpětným chladičem. Produkt byl z reakční směsi odstředěn při 25 000 ot./min, poté promyt EtOH a vodou. Vzniklý prášek byl zmražen na -80 °C a poté sušen v lyofilizátoru při teplotě -53 °C a tlaku 100 mbar.

Syntetická řada TP 14 – 15

Řada příprav **TP 14** a **15** byla inspirována postupem kolektivu Croissant et al. [89] a upravována dle našeho návržení.

Syntéza **TP 14** probíhala za následujících podmínek: Byl připraven micelární roztok z 34,7 ml vody, 72,3 mg CTAB a 253 ml 2M roztoku NaOH. Ten se nechal 50 minut ustálit při teplotě 80 °C a 300 ot./min. Pro rozpuštění 350 mg bissilylovaného cinchoninového prekurzoru bylo třeba použít 0,5 ml EtOH. Takto připravený organokřemičitan byl převeden do injekční stříkačky a po kapkách byl dávkován během 2 minut do horkého micelárního roztoku. K lepšímu rozptýlení monomeru byla směs vložena na 10 minut do ultrazvukové lázně. Poté byla reakční směs udržována při teplotě 80 °C a 300 ot./min po dobu 2 hodin. Následně byl vypnut ohřev a suspenze se nechala míchat do druhého dne. Hotový produkt byl odstředěn, dvakrát promyt demineralizovanou vodou a vysušen v exsikátoru. Dále byl produkt 7 hodin promýván ve 30 ml 0,1M roztoku HCl/EtOH při teplotě 75 °C. Suspenze pak byla odstředěna při 8 000 ot./min a 2x promyta demineralizovanou vodou. K odstranění zbytků HCl bylo použito 30 ml 0,1M NaOH a pak byl produkt promýván v demineralizované vodě, dokud pH kapalné fáze nebylo neutrální. Každá ze zmíněných operací byla proložena odstředěním kapalného média při 8 000 ot./min. Konečný produkt byl sušen v exsikátoru. Syntéza **TP 15** je opakováním postupu **TP 14**.

Syntetická řada TP 2 – 17 – 18 – 20 – 21 – 22 – 23

Řada příprav **TP 2 – 17 – 18 – 20 – 21 – 22 – 23** byla inspirována postupem kolektivu Swar et al. [90] a upravována dle našeho návržení.

Syntéza **TP 2** probíhala za následujících podmínek: Ve 23,5 ml vody bylo rozpuštěno 1 251 mg CTAB a vzniklý roztok byl následně míchán při 500 ot./min; 45 °C po dobu 1 hodiny. Jakmile roztok zchladl na laboratorní teplotu, bylo do reakční směsi přidáno 9,5 ml 25% roztoku čpavkové vody a 38 ml EtOH. TEOS (2,5 ml) se přidával po kapkách do reakční směsi po dobu 1 hodiny za stálého míchání 500 ot./min. Směs se poté nechala reagovat při laboratorní teplotě a 300 ot./min; 20 h. Produkt byl poté z reakční směsi odstředěn, promyt vodou, EtOH a nakonec žihán při 550 °C. Teplota byla zvyšována rychlostí 1 °C/min.

Při syntéze **TP 17 (TP 21)** bylo množství chemikálií sníženo 2,35x. Do reakce byl přidán bissilylovaný cinchoninový prekurzor v poměru ku TEOSu 10:90 hmotnostních dílů. Po skončení reakce nebyl produkt žihán, ale byl promýván pod zpětným chladičem v 0,1 M roztoku HCl/EtOH při teplotě 60 °C do druhého dne. Produkt byl poté odstředěn, jednorázově promyt v 0,1 M

vodném roztoku NaOH a poté promýván až do neutrálního pH destilovanou vodou. Takto připravený produkt byl sušen při 60 °C.

Syntéza **TP 18 (TP 22)** je opakováním postupu **TP 17**, kde poměr bissilylovaného cinchoninového prekurzoru ku TEOSu byl změněn na 20:80 hmotnostních dílů.

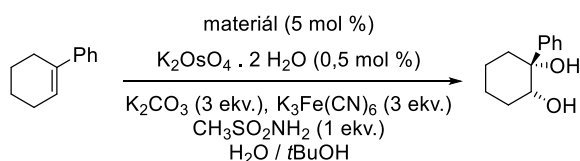
Syntéza **TP 20** je pak opakováním postupu **TP 17**, kde bissilylovaný cinchoninový prekurzor byl nahrazen monosilylovaným cinchoninovým prekurzorem ve stejném množství. V tomto a následujících postupech produkt po promývání v roztoku EtOH a HCl nebyl promyt v roztoku NaOH, ale vodou do neutrálního pH. Syntéza **TP 23** vychází pouze z bissilylovaného organického prekurzoru v ekvivalentní navážce k TEOSu v originálním postupu.

3.4 Studium katalytické aktivity připravených materiálů

Materiály byly testovány v laboratoři Ústavu organické chemie Vysoké školy chemicko-technologické na modelové reakci oxidace alkenů na *cis*-alkan-1,2-diol (**obr. 15**).

Jako substrát pro test katalytické aktivity byl vybrán 1-phenylcyklohex-1-en. Na něj bylo působeno červeným krevním barvivem $K_3Fe(CN)_6$, v této reakci vystupujícím jako oxidační činidlo. Reakce probíhala v přítomnosti katalyzátoru osmanu draselného $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$. Produktem této reakce by byla racemická směs *cis*- a *trans*- diolu. Proto je v reakci potřeba katalyzátor upřednostňující jeden z optických izomerů, v našem případě *cis*.

Bissilylovaný cinchoninový monomer zde působí jako chelatační činidlo a ne vazebně váže osmanový anion. Přitom mění svou konformaci tak, že 1-phenylcyklohex-1-en může k aniontu osmanu draselného přistoupit jen jedním způsobem. Tak je docíleno toho, že reakcí vzniká přednostně jeden optický izomer.



Obrázek 15: Schéma katalytické reakce

3.4.1 Pracovní postup katalytického experimentu

Do uzavíratelné vialky s míchadlem byly v uvedeném pořadí postupně naváženy následující chemikálie: hybridní materiál (13,2 mg; 0,0133 mmol); $CH_3SO_2NH_2$ (25,7 mg; 0,266 mmol); K_2CO_3 (112,0 mg; 0,798 mmol); $K_3Fe(CN)_6$ (267,0 mg; 0,798 mmol). Následně byla přidána

destilovaná voda (0,4 ml), *t*BuOH (0,4 ml), zásobní roztok K₂OsO₄ ve vodě (přidáno 135 µl ze zásobního roztoku o koncentraci 3,6 mg/ml; tj. 0,48 mg; 0,00133 mmol) a směs byla intenzivně míchána za laboratorní teploty. Po 10 minutách byl přidán 1-fenylcyklohexen (42,1 mg; 0,266 mmol) a reakční směs byla míchána za laboratorní teploty 16 – 40 hodin. Průběh reakce je možné sledovat GC (alternativně i TLC; hexan – EA 1:1; R_f diol = 0,5; R_f alken = 0,85; vizualizace KMnO₄). Po uplynutí reakční doby byl přidán EA (1,5 ml), destilovaná voda (1,5 ml) a vrstvy byly protřepány, odděleny a vodná vrstva byla ještě 2x extrahována 1 ml EA (pokud se vodná a organická fáze špatně dělí, je nutné vždy zvýšit množství vody (6 ml) a EA (6 ml), dispergovaný katalyzátor lze následně odstředit (5 000 ot./min; 2 minuty). Spojené organické vrstvy byly promyty vodou (1 ml) a sušeny Na₂SO₄. Po odfiltrování sušidla byla rozpouštědla odpařena na rotační vakuové odparce a surový produkt byl přečištěn flash chromatografií v gradientu hexan – EA 0-38%).

Všechny experimenty byly provedeny na škále 0,266 mmol alkenů (42 mg) a 5 mol% kat. (přepočítáno na organický fragment) a 0,5 mol% „osmia“. Navážky katalyzátorů se liší podle typu.

Podíl vzniklého diolu (racemátu) ku nezreagovanému alkenů byl zjištěn pomocí plynové chromatografie. Enantiomerní přebytek izomerů diolu byl hodnocen pomocí kapalinové chromatografie s chirální kolonou.

3.5 Metody charakterizace

3.5.1 Elektronová mikroskopie a mikroanalýza SEM/EDS

Morfologie vzorků a povrchová mikroanalýza prvkového složení byla studována za pomoci elektronového rastrovacího mikroskopu Carl Zeiss Ultra plus doplněném o EDS detektor X-Max 20 společnosti Oxford Instruments.

Vzorky byly na terčíky nanášeny na oboustrannou uhlíkovou pásku buďto ve formě prášku, nebo rozptýlené v destilované vodě. Díky vestavěné dusíkové sondě nebylo nutné vzorky zlatit.

3.5.2 Transmisní elektronová mikroskopie

Vzorky byly snímány na elektronovém mikroskopu s urychlovacím napětím až 200 kV v transmisním módu. Maximální rozlišovací schopnost mikroskopu je 2,3 Å. Strukturu materiálu lze pozorovat pouze u vzorků s maximálním průřezem 100 nm [91]. Analýza probíhala na vysušených materiálech bez dalších speciálních úprav.

3.5.3 Infračervená spektroskopie

Analýza chemické struktury produktů byla provedena na infračerveném spektrometru s Fourierovou transformací (Nicolet CZ s.r.o., iZ 10). Spektra byla analyzována v rozmezí $4\ 000 - 400\ \text{cm}^{-1}$ s rozlišením $4\ \text{cm}^{-1}/10$ scanů. Před měřením byla provedena atmosférická korekce. Analýza probíhala na vysušených materiálech bez dalších speciálních úprav. Na vzniklých spektrech byla provedena korekce baseline a grafy byly normalizovány.

3.5.4 Průtokový chromatograf

Analýza poměru vzniklého diolu ku nezreagovanému alkenu byla provedena pomocí plynové chromatografie na přístroji Agilent GC HP5890 Series II vybaveném kolonou DB-5MS $30\text{m} \times 0,25\ \text{mm} \times 0,25\ \mu\text{m}$. Použitým nosným plynem bylo helium. Průtok kolonou byl nastaven na $0,8\ \text{ml/min}$ při tlaku $88\ \text{kPa}$.

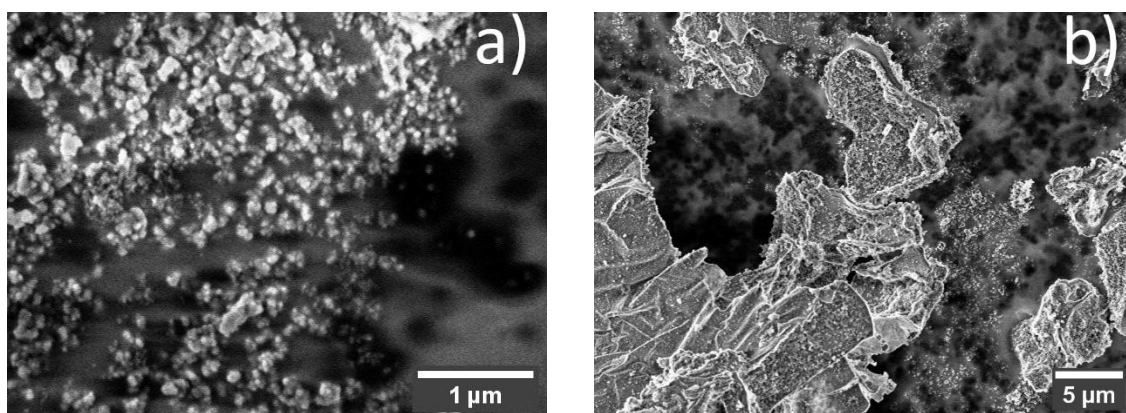
Zjištění enantiomerního přebytku bylo provedeno pomocí kapalinové chromatografie na chirální koloně YMC-SA. Pohyblivou fází byla směs heptanu s isopropyl alkoholem v poměru 95:5 objemových dílů. Průtok byl nastaven na $1\ \text{ml/min}$ při tlaku $3,8\ \text{MPa}$.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Modifikace syntetických postupů na bázi procesu sol-gel

Syntetická řada TP 5 – 7 – 8 – 9

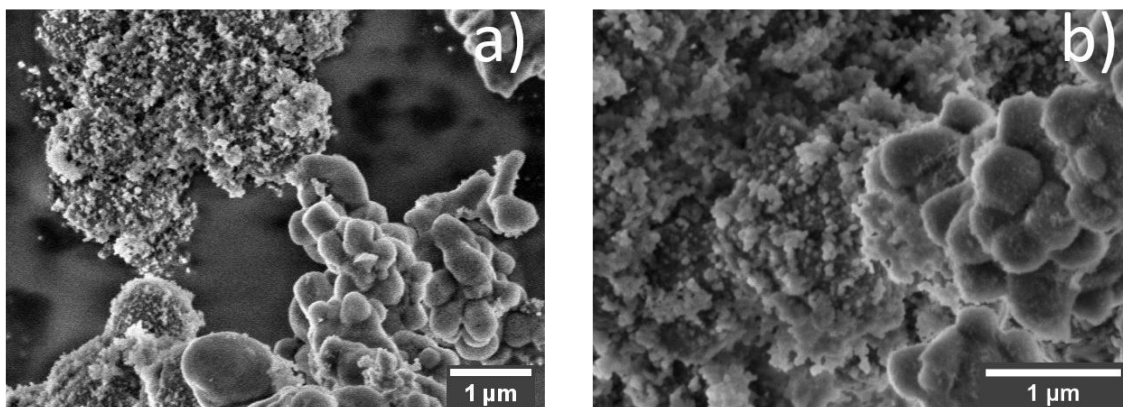
Při syntézách TP 5 (**obr. 16 a, b**) bylo použito 27x méně povrchově aktivní látky, než bylo doporučeno kolektivem Álvaro et al. [82]. Reakce probíhala za teploty 90 °C. Po zahřátí reakční směsi na 90 °C došlo k intenzivnímu varu, který trval odhadem 10 minut. Poté reakce probíhala klidně. Autoři článku [86] popisují, že reakci prováděli v plastové nádobě. Lze se domnívat, že jejich reakce běžela v uzavřeném kontejneru. Při reakci pod zpětným chladičem s nejvyšší pravděpodobností došlo k oddestilování většiny EtOH z reakční směsi



Obrázek 16: Snímek produktu TP 5

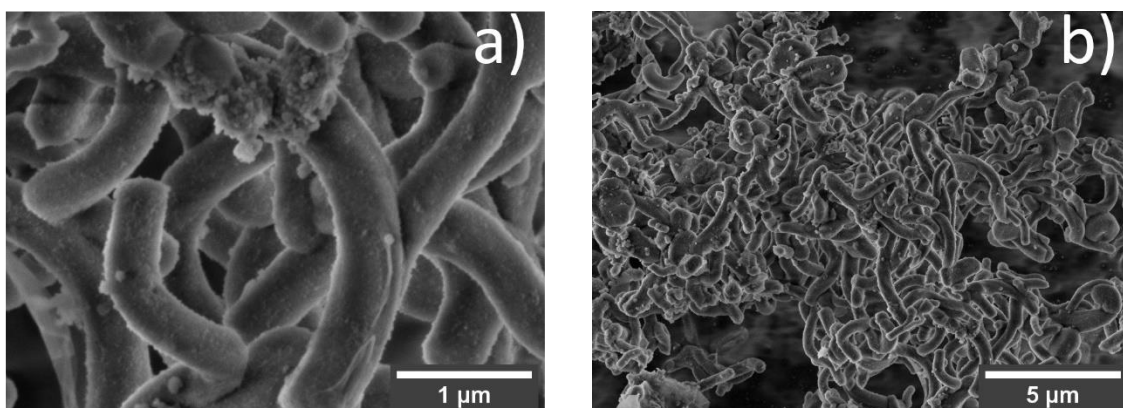
Reakcí se podařilo připravit velmi jemný materiál nepravidelného tvaru, který měl tendenci se shlukovat do větších celků. Takto jemný materiál není pro heterogenní katalýzu příliš vhodný kvůli jeho malé rychlosti sedimentace. Proto v následujících opakováních byla snížena reakční teplota a upraveno množství povrchově aktivní látky.

Při syntéze TP 8 bylo upraveno množství povrchově aktivní látky v roztoku. Teplota reakce byla snížena na 60 °C. Při pozorování produktu na SEM bylo zjištěno, že se kromě jemných částic (**obr. 17 a, b**) velmi podobným částicím připraveným v předchozí přípravě podařilo vytvořit i větší částice. Tyto struktury již měly tendenci tvořit pravidelné útvary. Proto byl při následujícím opakování přípravy změněn sled kroků přípravy reakční směsi. Nejprve byl ustanoven micelární roztok, do něhož byla postupně dávkována směs výchozích monomerů. Tímto krokem dostaly formující se částice čas k pravidelnému růstu (**obr. I v Příloze**).



Obrázek 17: Snímek produktu TP 8

Při syntéze TP 9 byla směs prekurzorů do reakce přidávána po dobu 30 minut. Reakce probíhala při 60 °C. Podařilo se připravit pravidelné struktury protáhlého tvaru (**obr. 18 a, b**) připomínající krátká spirálovitě stočená vlákna. Bohužel pro heterogenní katalýzu nejsou takovéto částice příliš praktické. Nemají jednotnou velikost a mohou se lámat.



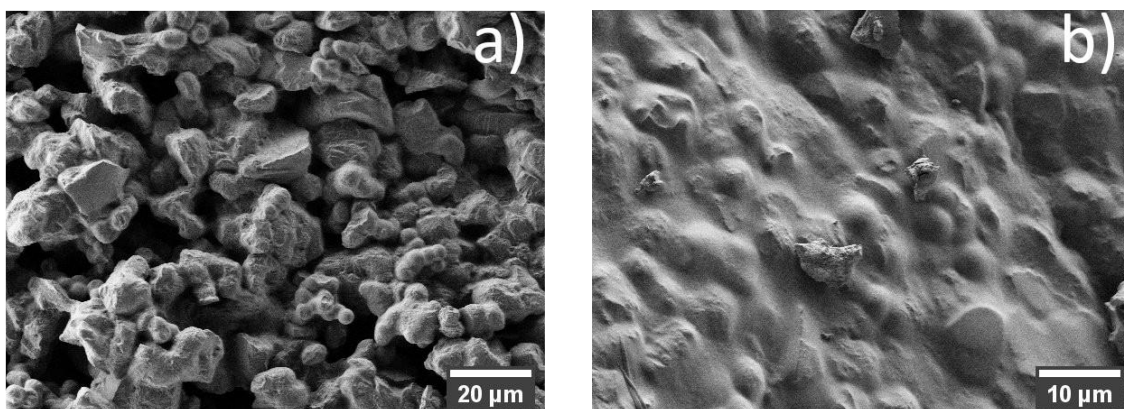
Obrázek 18: Snímek produktu TP 9

Nadto CHD prekurzor se nedařilo připravovat v požadované čistotě. V průběhu jeho syntézy vznikaly nežádoucí izomery, jež nebylo snadné od produktu oddělit. Z těchto důvodů bylo od tohoto způsobu přípravy upuštěno.

Syntetická řada TP 10 – 16 – 19 – 24 – 25

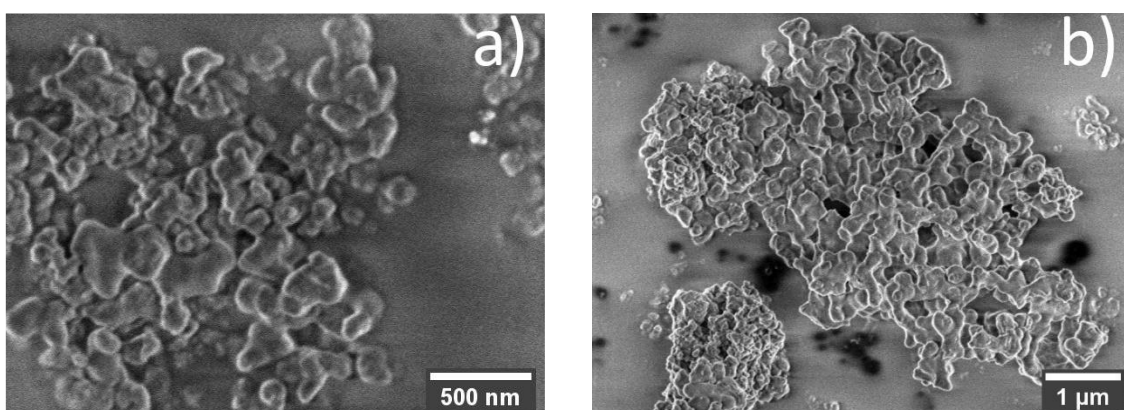
Následující série vzorků byla inspirována syntetickým postupem Croissant et al. [87]. Vycházelo se z bisilylového cinchoninového monomeru odlišné chemické struktury oproti výše uvedeným syntetickým řadám s cílem připravit nejlépe kulaté částice, a to bez použití TEOSu jako pojiva.

Syntéza TP 10 vycházela z článku [87], v jehož postupu byl ekvimolárně nahrazen náš monomer. Vzniklý produkt obsahoval určité množství kuliček zajímavé velikosti, převažovala ale beztvará hmota (**obr. 19 a, b**). Proto bylo v následujícím postupu desetinásobně zvýšeno množství povrchově aktivní látky za účelem podpoření tvorby kuliček.



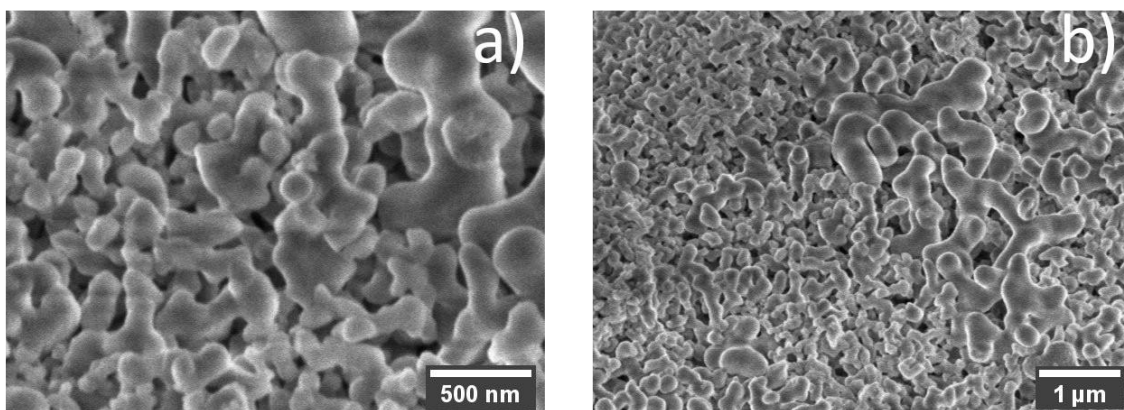
Obrázek 19: Snímek produktu TP 10

Při syntéze TP 16 bylo užito desetinásobné množství povrchově aktivní látky oproti vzorku TP 10. Po zvýšení navážky povrchově aktivní látky ve vzorku prakticky vymizela beztvará hmota. Produkt měl charakter jemných částic (**obr. 20 a, b**) pospojovaných do větších agregátů. Tato reakce byla poté zopakována jako reakce TP 19 s pětinašobným množstvím povrchově aktivní látky oproti postupu TP 10 a polovičním množstvím oproti postupu TP 16.



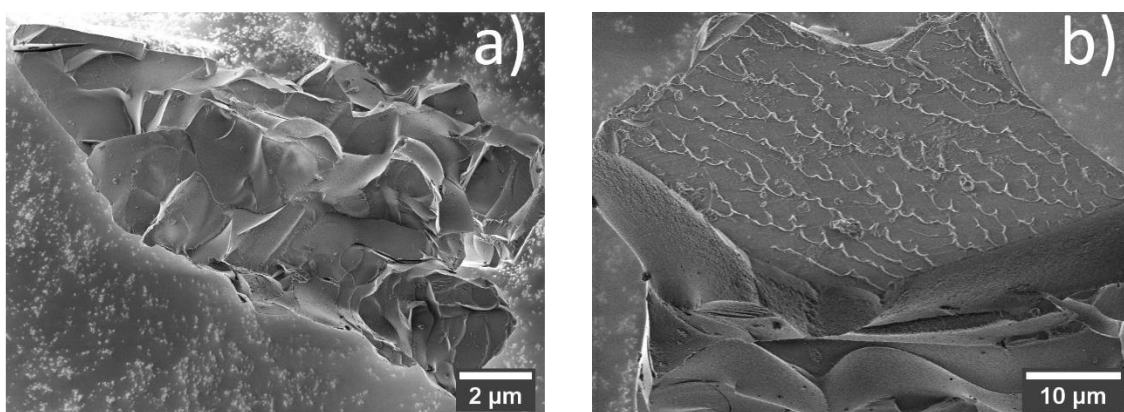
Obrázek 20: Snímek produktu TP 16

Množství povrchově aktivní látky bylo při přípravě vzorku TP 19 oproti vzorku TP 10 pětinásobné. Přípravou TP 19 vznikly jemné částice z velké části pospojované do aglomerátů (**obr. 21 a, b**). Byla pozorována tendence tvořit kuličky. K omezení tvorby aglomerátů byl následující postup opakován se čtyřnásobným množstvím látek tvořících prostředí reakce. Tímto opatřením by měly vznikající částice mít dostatek prostoru a neshlukovat se do velkých útvarů.



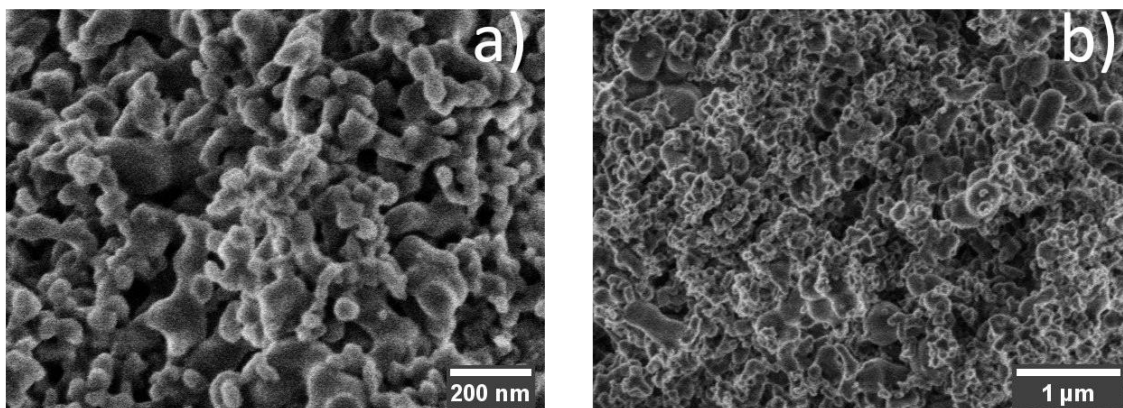
Obrázek 21: Snímek produktu TP 19

Vzorek TP 24 je opakováním reakce TP 19. Množství látek tvořících prostředí reakce bylo zvýšeno čtyřnásobně se zachováním stejného množství CTAB jako při přípravě TP 19. Produkt má podobnou povahu, jako TP 10. V tomto opakování se ale v produktu neobjevovaly žádné náznaky tvorby kulovitých útvarů a beztvare částice charakteru úlomků byly přibližně desetinásobné (**obr. 22 a, b**).



Obrázek 22: Snímek produktu TP 24

Vzorek TP 25 je opakováním reakce TP 19. Množství látek tvořících prostředí reakce spolu s množstvím CTAB bylo zvýšeno čtyřnásobně oproti přípravě TP 19. U vzorků TP 24 a TP 25 bylo záměrem vyzkoumat vliv množství povrchově aktivní látky na tvar produktu při navýšení objemu reakční směsi. Zajímavé je, že se tvar vzniklých částic oproti vzorku TP 19 (**obr. 23 a, b**) prakticky nezměnil, ale zmenšila se velikost utvořených částic přibližně na jednu polovinu.

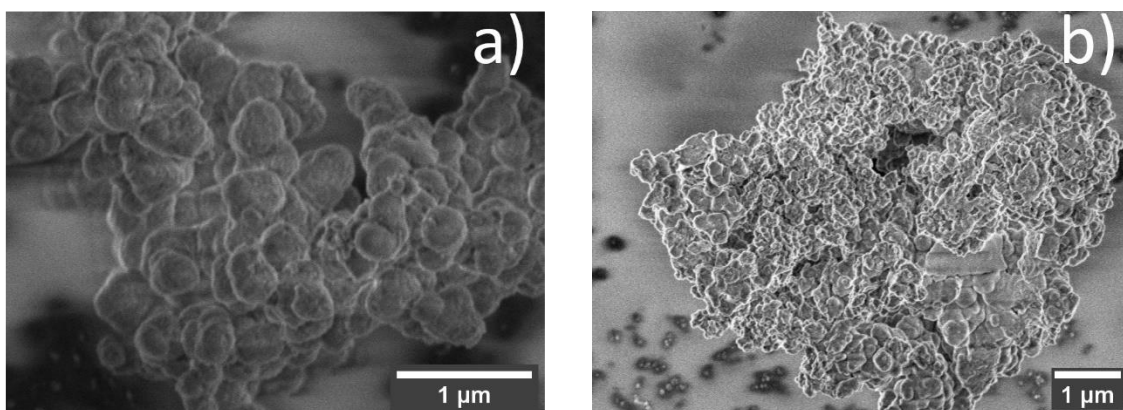


Obrázek 23: Snímek produktu TP 25

Syntéza TP 12

Paralelně k výše popsanému postupu byl vyzkoušen i postup TP 12 dle skupiny Inogaki et al. [88], ve kterém byla použita silnější báze.

Ačkoliv měl produkt (**obr 24 a, b**) tendenci tvořit kuličky, jeho příprava byla problematická a výtěžek byl velmi nízký (**tab. 6**). Nevýhodou při použití NaOH je, že do reakce zavádíme další prvek, který je potřeba po reakci odstraňovat. Z těchto důvodů bylo od tohoto postupu upuštěno.

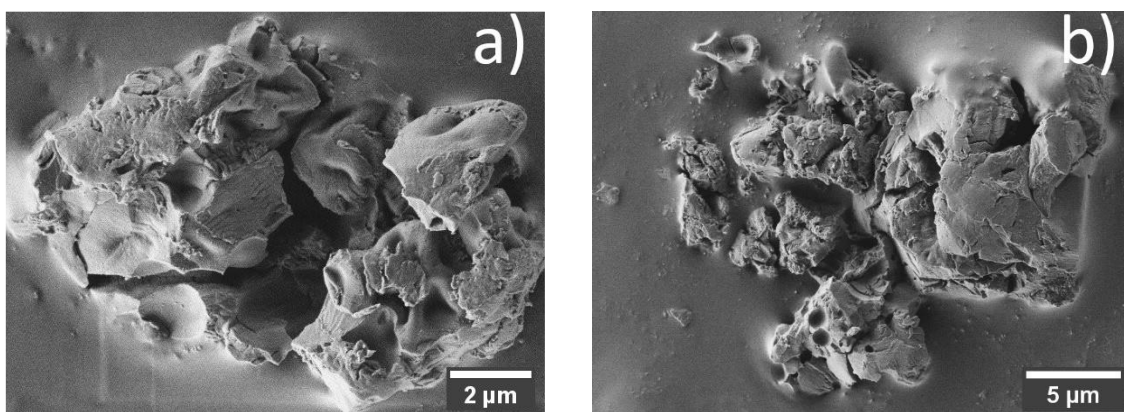


Obrázek 24: Snímek produktu TP 12

Syntetická řada TP 14 - 15

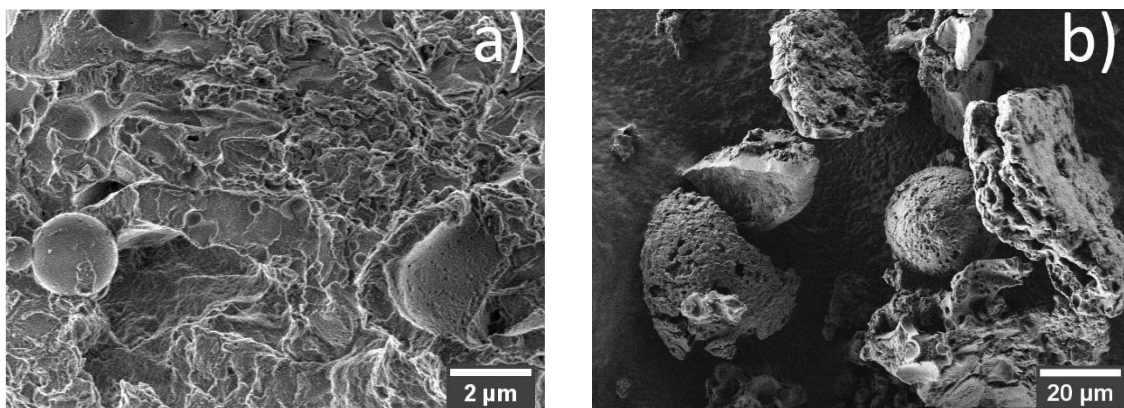
Následující syntetický postup dle Croissant et al. [89] pracuje s micelárním koloidem bez přítomnosti EtOH. To při přípravě působí problémy, protože výchozí monomer není ve vodném prostředí rozpustný a není ho možné přidávat do roztoku jako pevnou látku. Proto byl rozpuštěn v minimálním potřebném množství EtOH a přidán ve formě roztoku.

Okamžitě po přidání do micelárního koloidu se takto rozpuštěný monomer vydělil jako velmi viskózní, lepivá hmota svojí povahou připomínající karamel. Menší část zůstala na hladině reakční směsi, větší část klesla ke dnu nádoby, kde se přichytila k jejímu povrchu. Po působení ultrazvuku se část této hmoty uvolnila do objemu reakčního roztoku. V průběhu reakce se i zbytek této hmoty rozpadl a přešel do roztoku, ve kterém utvořil suspenzi. Tomuto chování odpovídá i tvar vzniklých částic (**obr. 25 a, b**). Ty jsou rozměrné a beztvaré. Na druhou stranu postup je relativně bezproblémový a vede k dobrým výtěžkům.



Obrázek 25: Snímek produktu TP 14

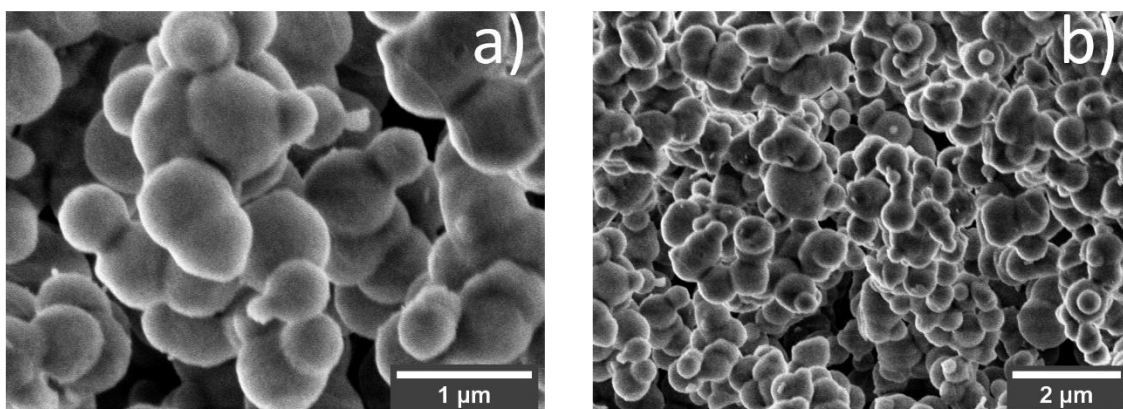
Při opakování syntézy TP 15 byly v produktu pozorovány kuličky (**obr 26 a, b**). Ty byly relativně velké a bylo jich velmi málo. Opět převažovala beztvará hmota.



Obrázek 26: Snímek produktu TP 15

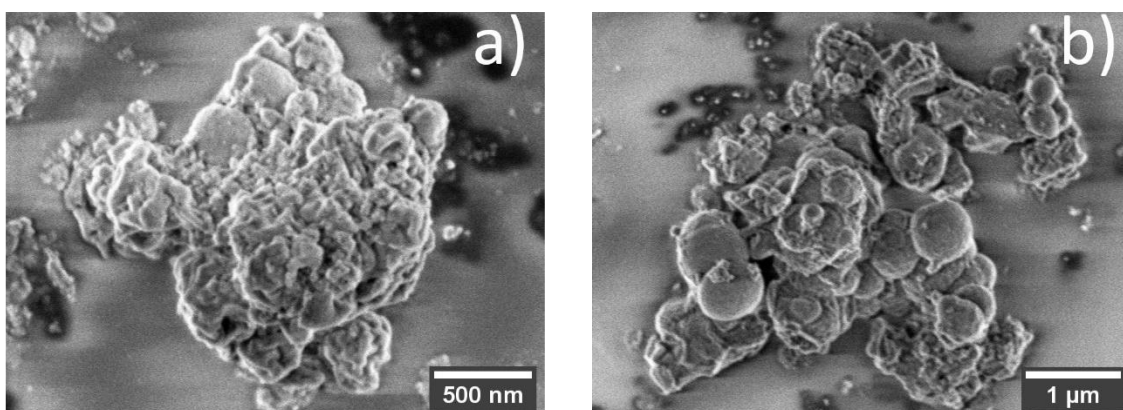
Syntetická řada TP 2 – 17 – 18 – 20 – 21 – 22 – 23.

Následující syntetický postup dle Swar et al. [90] originálně nepracuje s hybridními organokřemičitými monomery, ale pouze s TEOSem. Proto zde byla použita jiná strategie přípravy, než tomu bylo v předchozích přípravách. Nejprve byl proces zopakován pouze s TEOSem tak, jak byl výše popsán. Jak je vidět na snímku z rastrovacího elektronového mikroskopu (**obr. 27 a, b**), podařilo se připravit produkt charakteru kuliček, jejichž velikost odpovídá požadavkům heterogenního katalyzátoru. Proto byl pokus zopakován s přidavkem organosilanu.



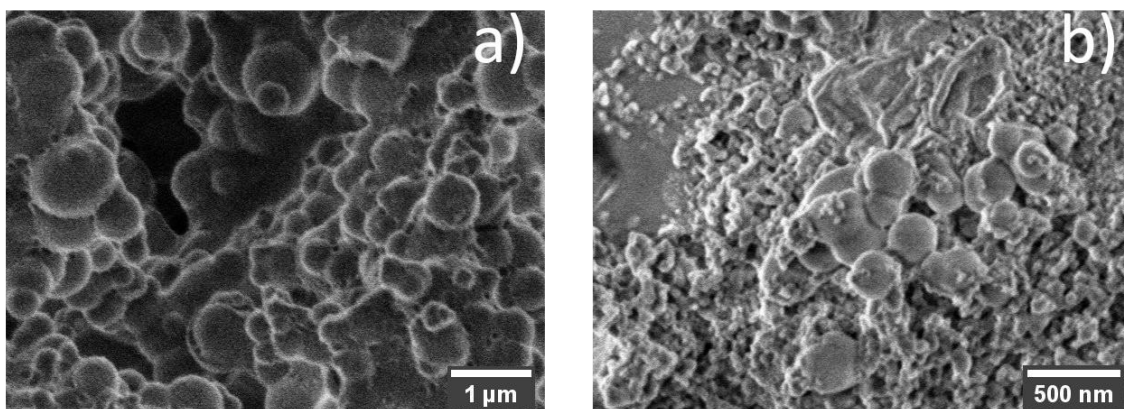
Obrázek 27: Snímek produktu TP 2

Vzorek TP 17 (**obr. 28 a, b**) byl připraven s TEOSem a cinchoninovým bisilylovaným prekurzorem ve hmotnostním poměru 9:1.



Obrázek 28: Snímek produktu TP 17

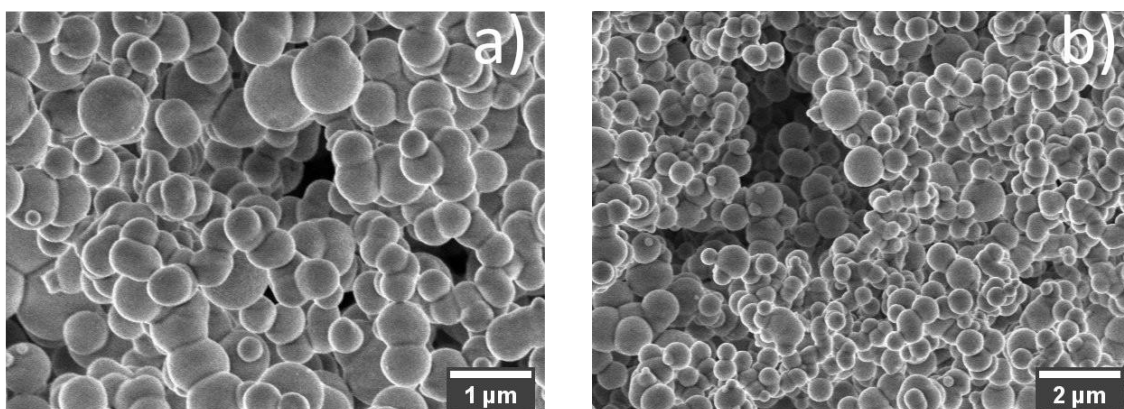
Vzorek TP 18 (**obr. 29 a, b**) byl připraven s TEOSem a cinchoninovým bissilylovaným prekurzorem ve hmotnostním poměru 8:2.



Obrázek 29: Snímek produktu TP 18

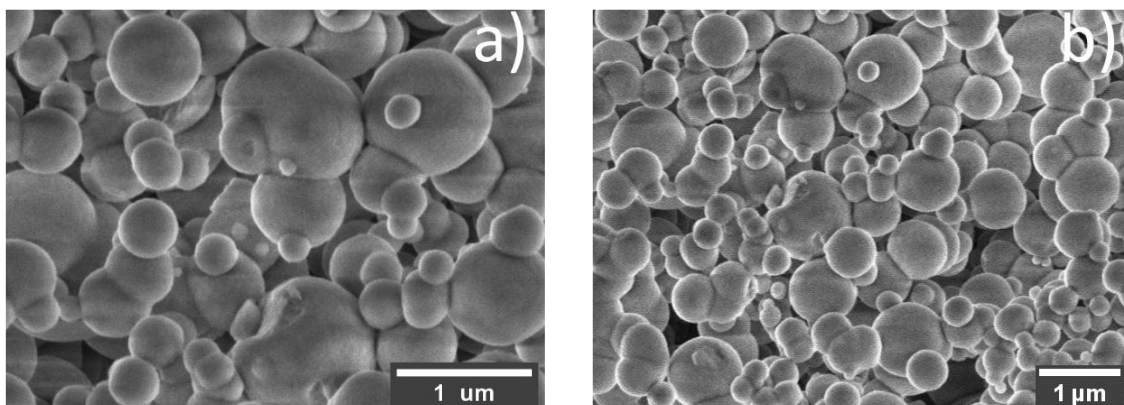
Vzhledem k tomu, že produkt obsahuje organickou složku, není možné jej žíhat, a proto bylo nutné nežádoucí látky z produktu vymýt. K tomuto účelu byl použit i roztok NaOH, který pravděpodobně způsobil rozpad produktu (**obr. 29 a, b**). Proto bylo potřeba proces promývání přepracovat.

Vzorek TP 20 byl připraven s TEOSem a cinchoninovým monosilylovaným prekurzorem ve hmotnostním poměru 9:1. I s 10% hmotnostním dílem organického monomeru na začátku reakce se podařilo připravit velmi pravidelný produkt morfologicky podobný produktu s použitím pouze TEOSu (**obr. 30 a, b**). Tatáž reakce byla zopakována s bissilylovaným organickým monomerem ve stejném hmotnostním podílu.



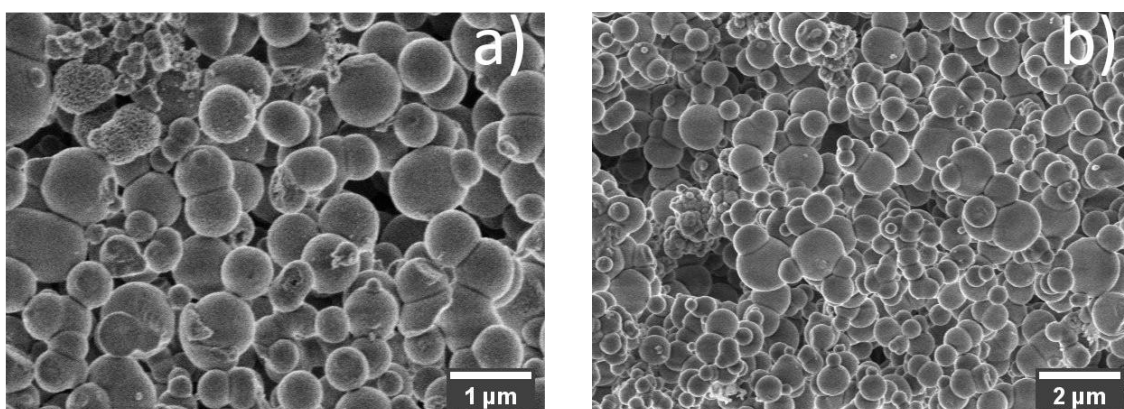
Obrázek 30: Snímek produktu TP 20

Vzorek TP 21 (**obr. 31 a, b**) byl připraven jako kopolymer TEOSu a cinchoninového bissilylovaného monomeru ve hmotnostním poměru 9:1.



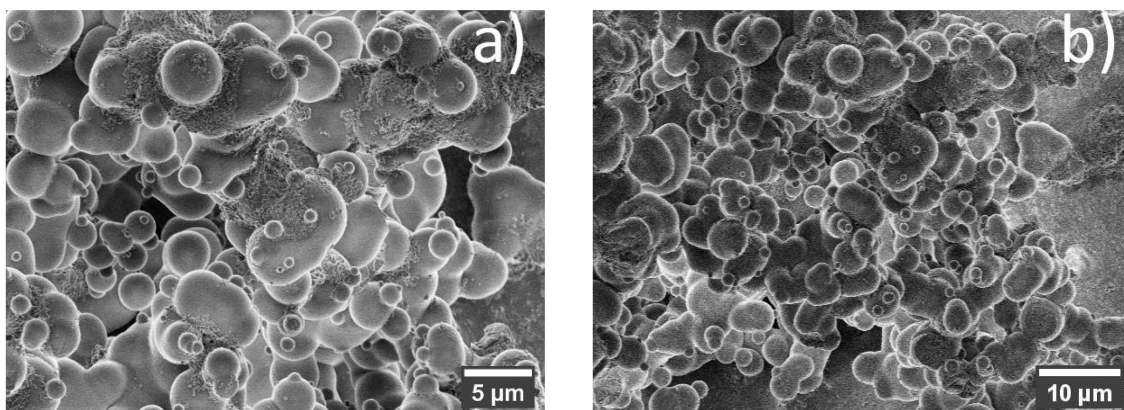
Obrázek 31: Snímek produktu TP 21

Vzorek TP 22 (**obr. 32 a, b**) byl připraven jako kopolymer TEOSu a cinchoninového bissilylovaného monomeru ve hmotnostním poměru 8:1.



Obrázek 32: Snímek produktu TP 22

Vzhledem k tomu, že reakce běžela velmi dobře nejen s TEOSem, ale i v kombinaci TEOSu s organickým hybridním monomerem, byla reakce zopakována i pouze s bissilylovaným cinchoninovým prekurzorem jako reakce TP 23. Bez přítomnosti TEOSu tato reakce probíhala mnohem pomaleji. Typický bílý zákal pozorovaný u předchozích reakcí se objevil až zhruba po hodině od zahájení reakce. Nicméně se podařilo připravit poměrně pravidelný produkt (**obr. 33 a, b**). Reakcí vznikly nedokonalé kuličky, jejichž průměr byl výrazně vyšší, než měly kuličky vzniklé jako kombinace TEOSu a hybridního organosilanu.



Obrázek 33: Snímek produktu TP 23

U vzorků TP 20 – TP 23 bylo pomocí programu ImageJ změřeno 100 průměrů kuliček vzniklých v jednotlivých reakcích (**tab. 4**). Z těchto hodnot byl vypočten průměr a výběrová směrodatná odchylka.

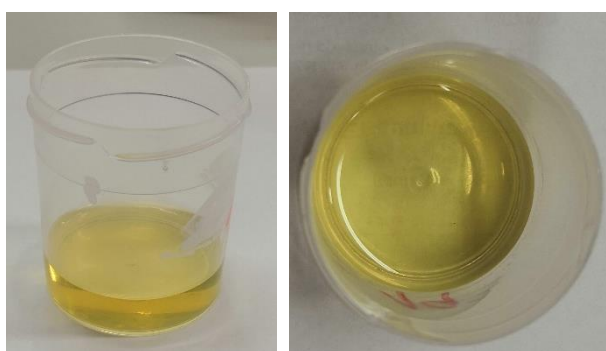
Tabulka 4. Střední hodnota průměru a rozptyl jeho velikostí vzorků TP 20 – 23.

	TP 20	TP 21	TP 22	TP 23
střední hodnota průměrů [nm]	543	462	598	2465
výběrová směrodatná odchylka [nm]	190	224	228	1813

4.2 Separace produktu z reakční směsi a jeho čištění

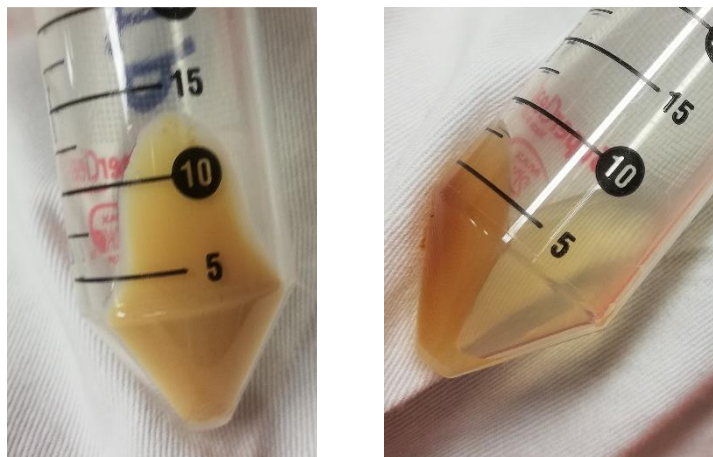
Obvykle byl produkt z reakční směsi odstředěn při 8 000 ot/min; 15 min. Tento postup šel obtížně v případě vzorku TP 12. Odstředění vedlo jen k minimálnímu výtěžku reakce.

Dále pak vzorky připravené pouze z bissilylovaného organokřemičitého monomeru měly tendenci dispergovat se v EtOH, a to i zředěném. V tomto prostředí tvořily velmi stabilní koloidy, které nebylo možné odstředit (**obr. 35**). Vzhledem k tomu, že článek [87] pracuje s reakční směsí, jejíž podstatou je EtOH, bylo potřeba najít jiný způsob separace produktu (**obr. 34**).



Obrázek 34: Reakční směs po ukončení přípravy vzorku TP 19

Byly vyzkoušeny dva způsoby separace. Prvním z nich bylo úplné odpaření kapalné fáze v plastové nádobě. Vznikla sklovitá hmota, která se poté přemístila do 40 ml destilované vody. V té se rozpadla v suspenzi, která byla opakovaně promyta destilovanou vodou a odstředěna při 8 000 ot./min; 15 min. Druhým způsobem bylo odpaření zhruba tří čtvrtin objemu kapalné fáze proudem vzduchu. Pro urychlení procesu je možné nádobu zahřívat v olejové lázni na 50 °C. Takto koncentrovaný roztok byl doplněn přebytkem destilované vody. Okamžitě se zformovala bílá sraženina, která byla odstředěna opět při 8 000 ot./min; 15 min a opakovaně promyta destilovanou vodou.



Obrázek 35: Částice vzniklé polymerací bissilylovaného cinchoninového monomeru dispergované ve vodě (vlevo) a roztoku EtOH (vpravo)

Částice připravené kopolymerací s TEOSem je možné promývat v EtOH, jsou ale citlivé na přítomnost báze. Proto na ně není možné působit roztokem NaOH.

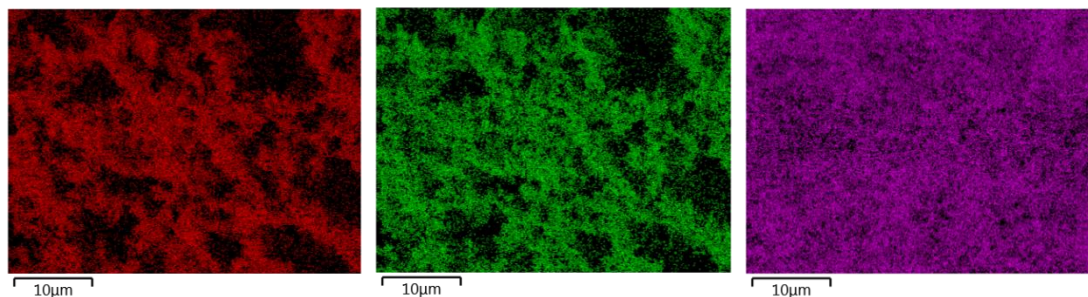
4.3 Charakterizace připravených materiálů

4.3.1 Energiově disperzní spektroskopie

Při tvorbě snímků na rastrovacím elektronovém mikroskopu byl zároveň vzorek podroben prvkové analýze pomocí vestavěného EDS detektoru SEM (**tabulka II v Příloze**). U většiny vzorků byla provedena bodová analýza, která měla za cíl určit, jestli se v produktu nenachází nečistoty. Rozbor se zaměřoval především na přítomnost atomů brómu, který by detekoval zbytky CTAB. Dále byl sledován sodík a chlór. Tyto prvky by se mohly vyskytovat u některých produktů z důvodu promývání produktu v roztocích HCl a NaOH. Navíc, vzorek TP 12 byl připravován místo čpavkové vody v přítomnosti roztoku NaOH. Nakonec, byla sledována i měď, která by mohla pocházet ze zbytků katalyzátoru, na němž byly monomery syntetizovány. Měření ale ani

v jednom případě žádné detekovatelné množství mědi nezobrazily. V případě, že se atomy sodíku, chlóru nebo bromu v produktech nacházely, pak hodnota jejich zastoupení byla nižší, než 1 %.

Kromě bodového spektra (**tab. II v Příloze**) byla provedena i plošná analýza (**obr. 36**). Cílem bylo především určit, zda jsou oba monomery (TEOS a organosilanový prekurzor, popř. anorganická složka hybridu oproti organické) ve výsledném hybridním materiálu rozprostřeny rovnoměrně a nedochází k odmísení. Ve vzorku se nenalezala oblast, kde by se vyskytoval pouze jeden z monomerů – k odmísení nedochází.

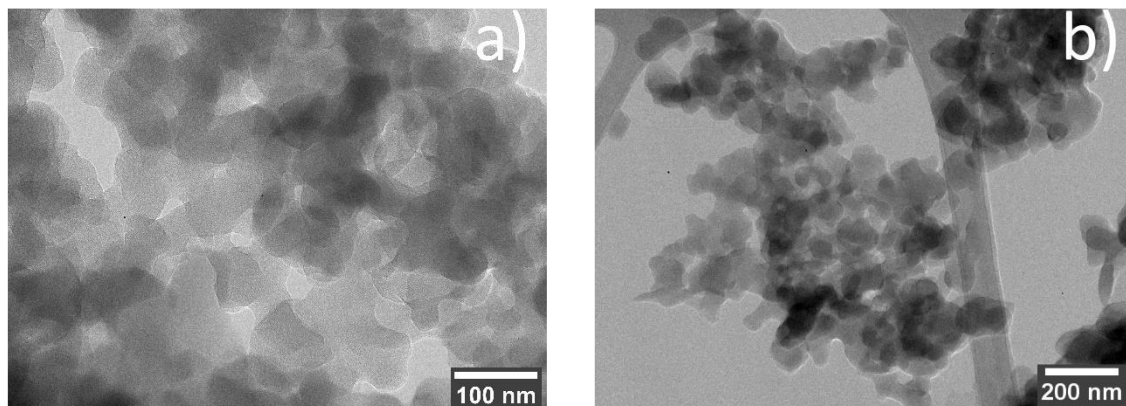


Obrázek 36: Mapa zachycující zastoupení uhlíku (vlevo), kyslíku (uprostřed) a křemíku (vpravo) ve vzorku TP 18.

4.3.2 Transmisní elektronová mikroskopie

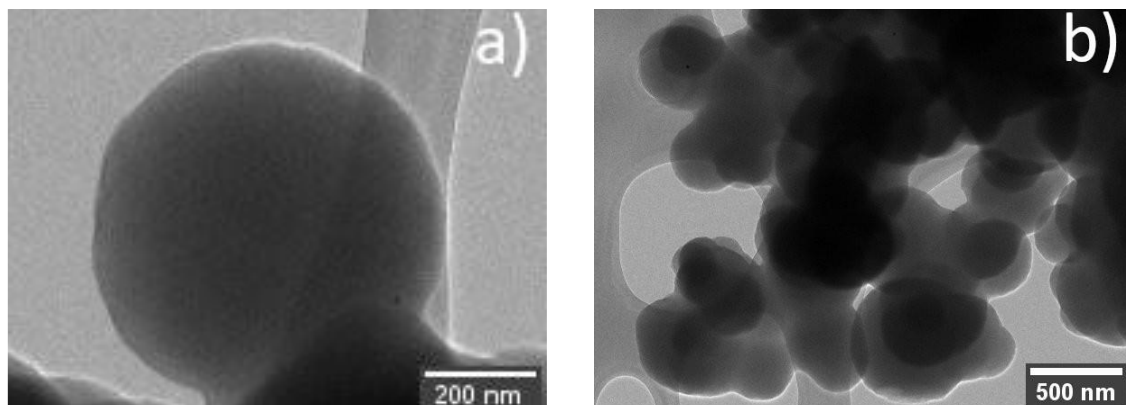
U vybraných vzorků TP 16, TP 26 a TP 27 byly vytvořeny snímky na transmisním elektronovém mikroskopu. Hlavním cílem analýzy bylo nalezení případných pórů uvnitř objemů částic, které na skenovacím elektronovém mikroskopu již není možné zobrazit.

Pomocí transmisního elektronového mikroskopu bylo zjištěno, že vzorek TP 16 obsahuje částice menší, než 100 nm a malého rozptylu velikostí (**obr. 37 a, b**). Ty jsou ale pospojované do větších klastrů. Tento problém se ani při různých úpravách postupu nepodařilo odstranit. Transmisní elektronová mikroskopie nezjistila přítomnost žádných pórů ve struktuře materiálu.



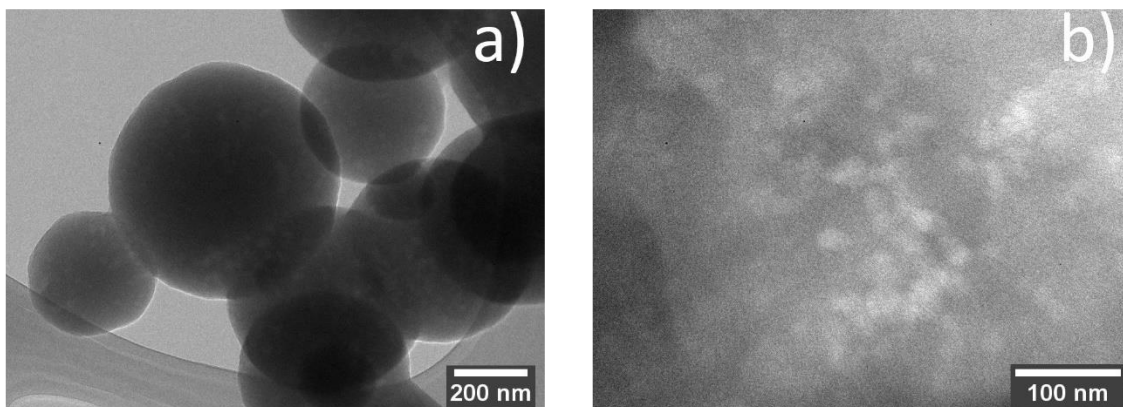
Obrázek 37: Snímek produktu TP 16

Příprava částic kopolymeru bissilylovaného cinchoninového prekurzoru s TEOSem v poměru 1:9 hmotnostních dílů. Transmisní elektronová mikroskopie nedokázala odhalit ve struktuře materiálu žádné náznaky tvorby pórů (**obr. 38 a, b**).



Obrázek 38: Snímek produktu TP 26

Příprava částic kopolymeru bissilylovaného cinchoninového monomeru s TEOSem v poměru 2:8 hmotnostních dílů (**obr. 39 a**). Ve struktuře materiálu se objevují světlé oblasti o průměru desítek nanometrů. Vzhledem k EDS mappingu, který prokázal homogennost kopolymerní struktury, je pravděpodobné, že zmíněné světlé oblasti jsou póry. Jejich průměr se pohybuje okolo 10 nm (**obr. 39 b**).



Obrázek 39: Snímek produktu TP 27 a detail jeho struktury

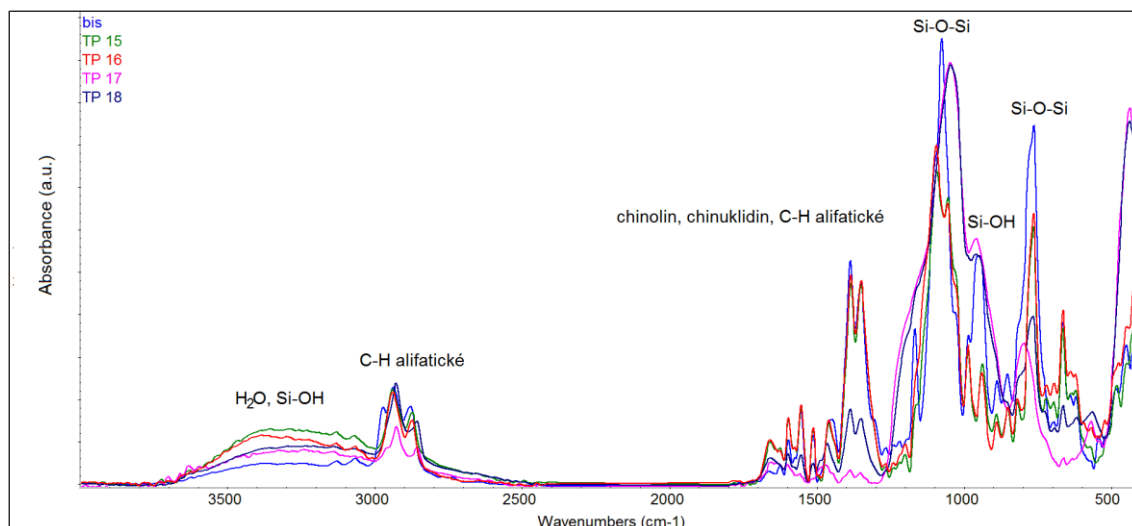
4.3.3 IČ spektroskopie

Ze spekter získaných za pomoci IČ spektroskopie lze usoudit, že během procesu sol-gel nedošlo k destrukci organického linkeru výchozích CHD a cinchoninových silylovaných prekurzorů (bissilylovaného i monosilylovaného) ani k porušení vazby Si-C. Nadto je možné se také domnívat, že u výsledných organokřemičitanových materiálů došlo k úspěšné hydrolyze i polykondenzaci výchozích složek (tedy sesíťování), čímž došlo k vytvoření hybridního anorganicko-organického materiálu s porézní strukturou.

To ilustrujme na příkladu TP 15 až 18, tedy materiálů připravených čistě z cinchoninového bissilylového prekurzoru (TP 15 a 16) a kopolymeru s TEOS (TP 17 a 18) (**obr. 40**). Organická část materiálu se manifestuje převážně v oblasti $3\,000 - 2\,800\text{ cm}^{-1}$ a v oblasti finger printu v rozmezí $1\,700 - 1\,300\text{ cm}^{-1}$. V těchto oblastech sledujeme řadu absorpčních píků pocházejících z chinolinických, chinuklidických a alkylových strukturních jednotek obsažených v organickém linkeru cinchoninového bissilylovaného prekurzoru zakomponovaného do výsledného hybridního materiálu. Jsou to především píky střední intenzity v oblasti $3\,000 - 2\,800\text{ cm}^{-1}$ náležející symetrickým a antisymetrickým valenčním vibračním skupinám $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ korespondujícím s výrazným dubletem střední intenzity v $1\,385$ a $1\,346\text{ cm}^{-1}$, který odkazuje k deformačním vibračním výše uvedených skupin. Tento dublet pravděpodobně silně přináleží můstku $>\text{CH}-\text{O}$ spojujícímu chinuklidické a chinolinické struktury. Oblast $1\,700 - 1\,400\text{ cm}^{-1}$ s řadou překrývajících se absorpčních píků je potom odrazem především valenčních vibrací

skupin C–C, C=C, C–N a C=N obsažených ve strukturních jednotkách chinolinu a chinuklidinu [92–94].

Anorganická část materiálu, tvořená především sítí siloxanových vazeb, je ve spektrech manifestována v oblasti finger printu $1300 - 400 \text{ cm}^{-1}$ a to částečně překrývajícími se absorpčními píky o silné intenzitě. Velmi silný absorpční pík s maximem okolo hodnoty 1050 cm^{-1} náleží transverzálnímu fononovému módu asymetrické valenční vibraci siloxanových vazeb (Si-O-Si) s korespondujícím píkem symetrických valenčních vibrací týchž strukturních jednotek v okolí hodnoty 750 cm^{-1} . Na pravé straně tohoto píku v okolí hodnoty 950 cm^{-1} lze nalézt částečně překrytý pík/raménko přináležející symetrickým nebo rovinným vibracím silanolových vazeb (Si-OH). Vyšší intenzita absorpčních píků vibrací Si-O-Si oproti vibracím Si-OH strukturních jednotek poukazuje s nejvyšší pravděpodobností právě na úspěšné zesíťování výsledného materiálu. Lze si také povšimnout, že nejvyššími intenzitami těchto píků disponují spektra materiálů TP 17 a 18, tedy materiálů, které byly připraveny kopolymerací cinchoninového prekurzoru a TEOSu. To jednoznačně poukazuje na posílené vytvoření siloxanové strukturní matrice pocházející právě přidavkem TEOS prekurzoru. Na levé straně nejintenzivnějšího absorpčního píku v této oblasti je možné nalézt raménko v okolí hodnoty 1200 cm^{-1} , které je připisováno longitudálnímu módu symetrické valenční vibrace Si-O-Si vazeb. Tyto vibrace se zpravidla projevují v případech, kdy jsou Si-O-Si strukturní jednotky a jejich vazby výrazněji ovlivňovány působením okolí. To může odkazovat na přítomnost vody nebo pórů v materiálu. Vzhledem k užití micel jako porotvorného činidla a méně zřetelného širokého pásu v oblasti $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ náležejícímu vodě a jednotkám Si-OH se lze domnívat, že byl úspěšně připraven porézní materiál. Zachování vazeb Si-C, a tedy zachování hybridní struktury druhé třídy, je manifestováno mezi hodnotami 780 a 800 cm^{-1} , kde se úbočí zřetelného píku mění v raménko, až se vytrácí s vyšší intenzitou silnějšího absorpčního píku symetrických valenčních vibrací Si-O-Si kol 750 cm^{-1} [6, 94, 95].



Obrázek 40: FTIR spektra připravených materiálů TP 15, 16, 17, 18 a bissilyovaného cinchoninového prekursoru.

4.4 Katalytická účinnost připravených materiálů

Katalytická účinnost připravených organokřemičitých mezoporézních materiálů v modelové reakci oxidace 1-fenylcyklohex-1-enu na *cis*-1-fenylcyklohexan-1,2-diol byla studována na UOCH v Praze. Výsledky této reakce jsou shrnuty v **tabulce 5**.

Tabulka 5. Výsledky katalytické aktivity.

materiál	prekursor	prekursor : TEOS	produkt:alken		výtěžek [%]	enantiomerní přebytek [%]
		poměr hmotnostních zlomků	16 hodin	40 hodin		
TP 14	bis	100:0	68:32	100:0	73	80,7
TP 15	bis	100:0	34:66	48:52	42	86,4
TP 16	bis	100:0	21:79	48:52	42	91,2
TP 17	bis	10:90	85:15	95:5	71	86,4
TP 18	bis	20:80	91:9	99:1	60	89,2
TP 21	bis	10:90	100:0	100:0	76	85,8
TP 20	mono	10:90	60:40	84:16	63	0,0
TP 23	bis	100:0	96:4	xxx	82	91,6

Z **tabulky 5** je možné vyčíst rychlost přeměny výchozího alkenu na produkty reakce po 16 a 40 hodinách. Dále je zde popsán výtěžek reakce, tedy zastoupení 1-fenylcyklohexan-1,2-diolu v produktu, a nakonec poměr *cis*- ku *trans*- izomeru 1-fenylcyklohexan-1,2-diolu (enantiomerní přebytek).

Nejllepší výsledek vykázal produkt TP 23, který již po 16 hodinách přeměnil 96% 1-fenylcyklohex-1-enu. V reakční směsi se tou dobou našel 1-fenylcyklohexan-1,2-diol v množství 82% s enantiomerním přebytkem 91,6% *cis*- izomeru.

Zajímavé je, že vzorky TP 14 a TP 15, ačkoliv byly připraveny stejným způsobem, nevykázaly stejnou katalytickou účinnost. Rozdíl ve výsledku mohl vzniknout kumulativní chybou přípravy, katalytické reakce a analýzy. Proto by bylo dobré všechny reakce ještě nejméně jednou ověřit.

Dále z měření vyplynulo, že monosilylovaný cinchoninový prekurzor není schopen tuto reakci katalyzovat. Důvodem je nejspíše to, že monosilylovaný cinchoninový monomer obsahuje pouze dva dostupné aromatické cykly, kdežto bissilylovaný cinchoninový monomer jich obsahuje šest. To je pravděpodobně důvodem, proč může materiál připravený z bissilylovaného cinchoninového prekurzoru silněji neovazně vázat osmanový aniont a více stericky dirigovat přístup katalyzovaného substrátu k tomuto iontu.

Z měření katalytické aktivity připravených produktů vyplývá, že kopolymer TEOSu a bissilylovaného cinchoninového prekurzoru dosahuje podobných katalytických výsledků, jako homopolymer připravený pouze z bissilylovaného cinchoninového prekurzoru. Kombinací aktivní látky s TEOSEm se snižuje spotřeba drahého prekurzoru bez ztráty katalytické aktivity.

Kromě toho TEOS podporuje pravidelnost vznikajících útvarů. Nevýhodou kopolymeru s TEOSEm je jeho citlivost na přítomnost báze, která u homopolymeru v takové míře pozorovaná nebyla. Všechny vzorky připravené z bissilylovaného cinchoninového prekurzoru po 40 hodinách vykázaly dobrou katalytickou účinnost nejméně 42 % s velmi vysoký ee, jehož hodnota vždy přesahovala 80 % (**tabulka 5**).

4.5 Výtěžky reakcí

Následující **tabulka 6** popisuje jednotlivé výtěžky reakcí a odhad jejich relativního výtěžku. Ten je založený na předpokladu úplné hydrolyzy všech alkoholových zbytků a polykondenzaci všech monomerů. Nezreagované hydroxyskupiny na povrchu monomeru byly zanedbány.

Způsob výpočtu odhadu relativního výtěžku reakce vychází ze vzorců

$$m(\text{teoretický})[\text{mg}] = m_1 \frac{Mr_1(\text{navázaný monomer})}{Mr_1(\text{výchozí monomer})} + m_2 \frac{Mr_2(\text{navázaný monomer})}{Mr_2(\text{výchozí monomer})} \quad (2)$$

a

$$\text{relativní výtěžek [\%]} = [m(\text{absolutní})/m(\text{teoretický})] \cdot 100 \quad (3)$$

,kde m_1 a m_2 jsou navážky monomerů vstupujících do reakce, Mr je relativní molekulová hmotnost výchozího monomeru, respektive navázaného monomeru.

Tabulka 6. Naměřená hodnota absolutních a vypočtený odhad relativních výtěžků jednotlivých syntéz.

vzorek	absolutní [mg]	relativní [%]	výchozí postup
TP 5	309,43	59,1	[86]
TP 7	71,46	13,8	
TP 8	361,48	69,8	
TP 9	366,51	70,8	
TP 10	67,54	13,8	[87]
TP 16	138,75	56,7	
TP 19	0,00	0,0	
TP 24	384,83	78,64	
TP 25	182,30	37,25	[88]
TP 12	4,78	1,0	
TP 14	78,89	27,6	[89]
TP 15	165,20	28,9	
TP 17	111,57	26,1	[90]
TP 18	313,58	66,6	
TP 20	489,90	115,2	
TP 21	426,85	99,8	
TP 22	198,25	42,5	
TP 23	288,24	70,7	
TP 26	1270,36	108	
TP 27	1163,00	108,8	

Pro lepší přehlednost výsledků byla tabulka absolutních výtěžků doplněna i o hodnotu výtěžku relativního, při jehož výpočtu byly některé proměnné zanedbány. Pro přesnější výpočet by bylo nutné znát, jaké množství vazeb zůstalo nezpolymerovaných. Některé vzorky, jako například TP 20, TP 26 a TP 27 vykazovaly výtěžnost vyšší, než 100% výtěžnost. Takto vysoká hodnota je nejspíše způsobena nedokonalým vysušením vzorku.

Produkty připravené v syntetické řadě TP 10 – 16 – 19 – 24 – 25 byly náchylné ke tvorbě stabilizovaných koloidů. Takovéto vzorky bylo pak velmi obtížné separovat. Vzorek TP 19 se podařilo připravit ve formě suspenze, v průběhu promývání ale přešel do formy stabilizovaného koloidu a již se ho nepodařilo separovat.

Příprava TP 12 byla poměrně komplikovaná. Tímto postupem se podařilo získat pouze minimální množství produktu. Navíc se reakční směs místo čpavkové vody obsahuje NaOH, jenž je po reakci obtížnější z produktu odstranit. Z těchto důvodů se od této syntézy upustilo, i přestože měl produkt tendenci tvořit relativně pravidelné kuličky.

5 Závěr

Organokřemičité částice byly připravovány pěti syntetickými cestami na bázi procesu sol-gel, které byly na základě průběžných výsledků dále upravovány. V průběhu práce bylo prokázáno, že lze připravovat pravidelné mezoporézní organokřemičité částice obsahující objemně přemostěné organosilany o vysoké molekulové hmotnosti i za laboratorních podmínek. Nejlepších výsledků při přípravách bylo dosahováno rozpuštěním hybridních monomerů v EtOH a jejich postupným dávkováním do již ustáleného micelárního koloidu. Navíc bylo nutné optimalizovat sestavu aparatury. Skleněné části byly nahrazeny teflonovými, čímž se omezilo nežádoucí sorbování výchozích látek na povrch skleněné nádoby.

V průběhu práce bylo vyzkoušeno několik způsobů čištění produktu. Bylo zjištěno, že částice připravené z organosilanu se velmi ochotně dispergují i ve zředěném roztoku EtOH. Částice připravené z kopolymeru organokřemičitanu s TEOSem jsou citlivé na přítomnost báze, proto na ně není možné působit roztokem NaOH. Efektivní způsob promývání všech druhů částic se v průběhu práce nepodařilo nalézt.

V průběhu práce se podařilo vhodnou úpravou podmínek procesu sol-gel připravit vzorky organokřemičitých částic různých velikostí a tvarů, vzniklých jak polymerací organokřemičitého monomeru, tak také jako kopolymer organokřemičitého monomeru s TEOSem ve dvou různých poměrech. Tyto produkty byly čištěny a poté studovány pomocí analýz EDS, SEM a FTIR. Pomocí EDS mappingu bylo dokázáno, že se při společné polymeraci TEOSu s organokřemičítým monomerem tvoří homogenní produkt. FTIR analýza prokázala, že organokřemičité prekurzory v průběhu bazicky katalyzovaného sol-gel procesu nedegradují.

Z morfologického hlediska nejkvalitnější částice byly vybrány pro test katalytické účinnosti. Ta prokázala, že částice připravené pouze z organokřemičitého monomeru dosahují mírně vyšší katalytické účinnosti, než částice vzniklé jako kopolymer organokřemičitého monomeru s TEOSem. Pomocí všech testovaných vzorků připravených z bisilylovaného cinchoninového monomeru se podařilo na modelové katalytické reakci dosáhnout nejméně 80% ee. Ukázalo se také, že monosilylovaný cinchoninový monomer není pro tuto katalytickou reakci vhodný.

Syntetická řada TP 2 – 17 – 18 – 20 – 21 – 22 – 23 poskytovala ze všech syntetických řad nejpravidelnější produkt. Byla také nejméně synteticky komplikovaná a nejtolerantnější k prováděným změnám. Navíc bylo možné produkt nejlépe z reakční směsi oddělit. Touto syntetickou řadou se také podařilo připravit produkt TP 23 vykazující nejlepší katalytický efekt. Částice vzorku TP 23 již po 16ti hodinách v modelové katalytické reakci přeměnily 96 %

výchozího 1-fenylcyklohex-1-enu na 1-fenylcyklohexan-1,2-diol s účinností 82% a ee cis-izomeru 91,6%.

Vzorky byly ve většině případů připravovány pouze v minimálním množství, proto nebylo možné provést dusíkovou adsorpci. Pro lepší analýzu struktury částic by, alespoň v případě produktů vykazujících dobré katalytické účinky, bylo vhodné přípravu zopakovat a produkt této analýze podrobit. Velmi přínosné by také bylo objasnit mechanismus tvorby částic takto složitých monomerů. Pro další výzkum těchto částic je také nutné nalézt vhodný způsob čištění produktů od zbytků látek tvořících prostředí reakce.

Literatura

- [1] KICKELBRICK, Guido. Introduction to Hybrid Materials. In: *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications*. B.m.: Wiley, 2007, s. 1–42. ISBN 978-3-527-31299-3.
- [2] ROSTAMI, Amin, Noosheen SAEDMOCHESHI a Zeinab SHIRVANDI. Zeolite nanoparticles (H-ZSM5) as a highly efficient, green, and reusable heterogeneous catalyst for selective oxidation of sulfides to sulfoxides under mild conditions. *Comptes Rendus Chimie* [online]. 2018, **21**(9), 835–839 [vid. 2020-05-30]. ISSN 16310748. Dostupné z: doi:10.1016/j.crci.2018.05.004
- [3] GHORBANI-CHOGHAMARANI, Arash a Zahra TAHERINIA. Chiral cobalt-peptide metal-organic framework (Co-P-MOF): As an efficient and reusable heterogeneous catalyst for the asymmetric sulfoxidative cross-coupling reaction using poly sulfynylpiperazine. *Synthetic Metals* [online]. 2020, **263**, 116362 [vid. 2020-05-30]. ISSN 03796779. Dostupné z: doi:10.1016/j.synthmet.2020.116362
- [4] KAULY, T., B. KEREN, A. SIEGMANN a M. NARKIS. Highly filled thermoplastic composites. II: Effects of particle size distribution on some properties. *Polymer Composites* [online]. 1996, **17**(6), 806–815 [vid. 2020-04-04]. ISSN 0272-8397, 1548-0569. Dostupné z: doi:10.1002/pc.10673
- [5] Skupina nanomateriálů. *Matematicko-fyzikální fakulta univerzity Karlovy* [online]. [vid. 2020-04-04]. Dostupné z: <https://nano.mff.cuni.cz/articles/hybridni-organokremicitanove-nanovlakenne-tkanove-nosice-pro-biomedicinske-aplikace-1181>
- [6] HOLUBOVÁ, Barbora. *Hybrid Organosilane Coatings on Glass: Synthesis, Characterization and Applications*. Praha, 2019. Disertace. Vysoká škola chemicko-technologická.
- [7] JAKOBOVÁ, Martina. *Diagnostika plazmatu během depozice organosilikonových vrstev* [online]. B.m., nedatováno. Bakalářská. Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=27261
- [8] PINKAS, Jiří, Markéta CHROMÁ a Jiří KŘIVOHLÁVEK. Úloha 3. Příprava mezoporézního materiálu MCM-41. *Informační systém Masarykovy univerzity* [online]. [vid. 2020-04-04]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/sci/jaro2018/C8870/um/3-mcm41/Uloha3_mesoporMCM-41.pdf
- [9] SUN, Yao, Kai MA, Teresa KAO, Katherine A. SPOTH, Hiroaki SAI, Duhan ZHANG, Lena F. KOURKOUTIS, Veit ELSER a Ulrich WIESNER. Formation pathways of mesoporous silica nanoparticles with dodecagonal tiling. *Nature Communications* [online]. 2017, **8**(1), 252 [vid. 2020-04-02]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/s41467-017-00351-8
- [10] BERNARDS, T.N.M., M.J. VAN BOMMEL a A.H. BOONSTRA. Hydrolysis-condensation processes of the tetra-alkoxysilanes TPOS, TEOS and TMOS in some alcoholic solvents. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1991, **134**(1–2), 1–13 [vid. 2020-04-01]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(91)90005-Q

- [11] DANKS, A. E., S. R. HALL a Z. SCHNEPP. The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons* [online]. 2016, **3**(2), 91–112 [vid. 2020-03-31]. ISSN 2051-6347, 2051-6355. Dostupné z: doi:10.1039/C5MH00260E
- [12] PARK, Sung Soo, Madhappan SANTHA MOORTHY a Chang-Sik HA. Periodic mesoporous organosilicas for advanced applications. *NPG Asia Materials* [online]. 2014, **6**(4), e96–e96 [vid. 2020-04-01]. ISSN 1884-4049, 1884-4057. Dostupné z: doi:10.1038/am.2014.13
- [13] KIM, Hyun Na a Sung Keun LEE. Atomic structure and dehydration mechanism of amorphous silica: Insights from ²⁹Si and ¹H solid-state MAS NMR study of SiO₂ nanoparticles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* [online]. 2013, **120**, 39–64 [vid. 2020-04-01]. ISSN 00167037. Dostupné z: doi:10.1016/j.gca.2013.05.047
- [14] BRINKER, C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1988, **100**(1–3), 31–50 [vid. 2020-04-01]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(88)90005-1
- [15] STYSKALIK, Ales, David SKODA, Craig BARNES a Jiri PINKAS. The Power of Non-Hydrolytic Sol-Gel Chemistry: A Review. *Catalysts* [online]. 2017, **7**(6), 168 [vid. 2020-04-01]. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal7060168
- [16] TRAVAGLINI, Leana, Pierre PICCHETTI, Alessandra DEL GIUDICE, Luciano GALANTINI a Luisa DE COLA. Tuning and controlling the shape of mesoporous silica particles with CTAB/sodium deoxycholate cationic mixtures. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2019, **279**, 423–431 [vid. 2020-04-02]. ISSN 13871811. Dostupné z: doi:10.1016/j.micromeso.2019.01.030
- [17] CROISSANT, Jonas G., Xavier CATTOËN, Jean-Olivier DURAND, Michel WONG CHI MAN a Niveen M. KHASHAB. Organosilica hybrid nanomaterials with a high organic content: syntheses and applications of silsesquioxanes. *Nanoscale* [online]. 2016, **8**(48) [vid. 2020-04-04]. ISSN 2040-3364, 2040-3372. Dostupné z: doi:10.1039/C6NR06862F
- [18] LEWANDOWSKA-ŁAŃCUCKA, Joanna, Adriana GILARSKA, Aleksandra BUŁA, Wojciech HORAK, Anna ŁATKIEWICZ a Maria NOWAKOWSKA. Genipin crosslinked bioactive collagen/chitosan/hyaluronic acid injectable hydrogels structurally amended via covalent attachment of surface-modified silica particles. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2019, **136**, 1196–1208 [vid. 2020-04-02]. ISSN 01418130. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.06.184
- [19] BAYRAMOGLU, Gulay a M. Yakup ARICA. MCM-41 silica particles grafted with polyacrylonitrile: Modification in to amidoxime and carboxyl groups for enhanced uranium removal from aqueous medium. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2016, **226**, 117–124 [vid. 2020-04-02]. ISSN 13871811. Dostupné z: doi:10.1016/j.micromeso.2015.12.040
- [20] DENG, Boxin, Wei XIAO, Cuibao LI, Feng ZHOU, Xuelin XIA, Tanyu CHENG a Guohua LIU. Imidazolium-based organoiridium-functionalized periodic mesoporous organosilica boosts enantioselective reduction of α -cyanoacetophenones, α -nitroacetophenones, and β -ketoesters. *Journal of Catalysis* [online]. 2014, **320**, 70–76 [vid. 2020-04-04]. ISSN 00219517. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcat.2014.09.019

- [21] BAI, Shuqin, Yoshihiro OKAUE a Takushi YOKOYAMA. Depolymerization of polysilicic acid by tiron. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2009, **94**(10), 1795–1799 [vid. 2020-04-01]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.06.006
- [22] *Křemelina* [online]. 2019 [vid. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=K%C5%99emelina&oldid=17576132>
- [23] HANZL, Vojtěch. *Studium kinetiky rozpouštění křemičitých nanovláken v simulovaných tělních tekutinách: kapitola Stabilizace vláken* [online]. B.m., 2019. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z: https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/153297/Diplomova_prace_Hanzl_2019.pdf
- [24] TUCKER, Pamela. *Asbestos Toxicity: kapitola Interaction with Cellular Macromolecules* [online]. B.m.: ATSDR. 29. leden 2014. Dostupné z: https://www.atsdr.cdc.gov/csem/asbestos_2014/docs/asbestos.pdf
- [25] *Tetraethyl orthosilicate | Sigma-Aldrich* [online]. [vid. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/tetraethylorthosilicate208337810411?lang=en®ion=CZ>
- [26] *chloroauric acid | Sigma-Aldrich* [online]. [vid. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=chloroauric+acid&interface=All&N=0&mode=partialmax&lang=en®ion=CZ&focus=product>
- [27] KRESGE, Charles T., James C. VARTULI, Wieslaw J. ROTH a Michael E. LEONOWICZ. The discovery of ExxonMobil's M41S family of mesoporous molecular sieves. In: *Studies in Surface Science and Catalysis* [online]. B.m.: Elsevier, 2004 [vid. 2020-04-02], s. 53–72. ISBN 978-0-444-51720-3. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-2991(04)80193-9
- [28] ALOTHMAN, Zeid. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials* [online]. 2012, **5**(12), 2874–2902 [vid. 2020-04-04]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma5122874
- [29] YANG, Qihua, Jian LIU, Lei ZHANG a Can LI. Functionalized periodic mesoporous organosilicas for catalysis. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2009, **19**(14), 1945 [vid. 2020-04-03]. ISSN 0959-9428, 1364-5501. Dostupné z: doi:10.1039/b815012e
- [30] SVOBODA, Jiří. Redukce. In: *Organická syntéza I*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2000, s. 18. ISBN 978-80-7080-385-1.
- [31] BHATT, Achyut P., Kavita PATHAK, Raksh V. JASRA, Rukhsana I. KURESHY, Noorul H. KHAN a Sayed H.R. ABDI. Chiral lanthanum–lithium–binaphthol complex covalently bonded to silica and MCM-41 for enantioselective nitroaldol (Henry) reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [online]. 2006, **244**(1–2), 110–117 [vid. 2020-04-04]. ISSN 13811169. Dostupné z: doi:10.1016/j.molcata.2005.08.045
- [32] OWOLABI, Isiaka A., U.V. SUBBA REDDY, Madhu CHENNAPURAM, Chigusa SEKI, Yuko OKUYAMA, Eunsang KWON, Koji UWAI, Michio TOKIWA, Mitsuhiro TAKESHITA a Hiroto NAKANO. A new type of amino amide organocatalyzed enantioselective crossed aldol reaction of ketones with aromatic aldehydes. *Tetrahedron*

- [online]. 2018, **74**(36), 4705–4711 [vid. 2020-04-04]. ISSN 00404020. Dostupné z: doi:10.1016/j.tet.2018.07.016
- [33] PAŘÍK, Petr. Prostorová struktura organických sloučenin. In: [online]. Pardubice. 2007. Dostupné z: https://fcht.upce.cz/sites/default/files/public/papa0159/ppstereochemie_78748.pdf
- [34] NOVOTNÁ, Kamila. *Latinské a řecké výrazy z oblasti medicíny – části těla* [online]. B.m.: Gymnázium Slovanské náměstí. rvena 2013. Dostupné z: http://www.gymnaslo.cz/files/users/spravce/dum/latinskaGramatika/VY_32_INOVACE_LA.2.13.pdf
- [35] ČERVINKA, Otakar. Chiralita a pojmy s ní související [online]. nedatováno, **1999**(93), 294–305. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1999_05_294-305.pdf
- [36] OPENSTAX. 8.2 Hybrid Atomic Orbitals. In: *Chemistry* [online]. 2016 [vid. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://opentextbc.ca/chemistry/chapter/8-2-hybrid-atomic-orbitals/>
- [37] JUBIE, S, N JAWAHAR, A ARIGO, Thangavelu PRABHA a Pb ANJALI. Stability enhancement and formulation development of l-Carnitine fast-dissolving pellets through pro-drug strategy. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* [online]. 2020, **55**, 101474 [vid. 2020-04-02]. ISSN 17732247. Dostupné z: doi:10.1016/j.jddst.2019.101474
- [38] KEDROVÁ, Kateřina. *racemická směs* [online]. Dostupné z: http://www.mojechemie.cz/Organick%C3%A1_Chemie:Recemicka_smes
- [39] Chirální katalýza: Základní principy chirální katalýzy. *Univerzita Pardubice: Fakulta chemicko-technologická* [online]. [vid. 2020-04-04]. Dostupné z: https://fcht.upce.cz/sites/default/files/public/papa0159/ktol-chiralkatal_78739.pdf
- [40] OJIMA, Iwao, ed. *Catalytic asymmetric synthesis*. 2nd ed. New York: Wiley-VCH, 2000. ISBN 978-0-471-29805-2.
- [41] HELMENSTINE, Anne-Marie. Catalysis Definition in Chemistry. *ThoughtCo* [online]. 4. duben 2019. Dostupné z: <https://www.thoughtco.com/definition-of-catalyst-604402>
- [42] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Chemická kinetika: Katalyzované reakce* [online]. B.m.: Vysoká škola chemicko-technologická. 14. leden 2016. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/bartovska/Kin-teorie/6-KatalyzovaneReakce.pdf>
- [43] BALÁŠ, Marek. *Čištění plynu kovovými katalyzátory*. B.m., nedatováno. Disertace. Vysoké učení technické v Brně.
- [44] BALZHINIMAEV, B.S., E.A. PAUKSHTIS, S.V. VANAG, A.P. SUKNEV a A.N. ZAGORUIKO. Glass-fiber catalysts: Novel oxidation catalysts, catalytic technologies for environmental protection. *Catalysis Today* [online]. 2010, **151**(1–2), 195–199 [vid. 2020-04-03]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2010.01.011
- [45] HNÁT, Jaromír, Michaela PLEVOVA, Ramato Ashu TUFA, Jan ZITKA, Martin PAIDAR a Karel BOUZEK. Development and testing of a novel catalyst-coated membrane with platinum-free catalysts for alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2019, **44**(33), 17493–17504 [vid. 2020-04-03]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2019.05.054

- [46] LI, Kai, Yilai JIAO, Zhenming YANG a Jinsong ZHANG. A comparative study of Ni/Al₂O₃-SiC foam catalysts and powder catalysts for the liquid-phase hydrogenation of benzaldehyde. *Journal of Materials Science & Technology* [online]. 2019, **35**(1), 159–167 [vid. 2020-04-03]. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2018.09.018
- [47] ZHANG, Hongwei, Weijia YANG, Irwan Iskandar ROSLAN, Stephan JAENICKE a Gaik-Khuan CHUAH. A combo Zr-HY and Al-HY zeolite catalysts for the one-pot cascade transformation of biomass-derived furfural to γ -valerolactone. *Journal of Catalysis* [online]. 2019, **375**, 56–67 [vid. 2020-04-03]. ISSN 00219517. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcat.2019.05.020
- [48] SOUNDIRESSANE, Tamijselvy, S. SELVAKUMAR, Stéphane MÉNAGE, Olivier HAMELIN, Marc FONTECAVE a Anand P. SINGH. Ru- and Fe-based N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-N-methyl-(1S,2S)-1,2-cyclohexanediamine complexes immobilised on mesoporous MCM-41: Synthesis, characterization and catalytic applications. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [online]. 2007, **270**(1–2), 132–143 [vid. 2020-04-04]. ISSN 13811169. Dostupné z: doi:10.1016/j.molcata.2007.01.037
- [49] SVOBODA, Jiří. Funkční deriváty karbonylové a karboxylové skupiny. In: *Organická syntéza I*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2000, s. 262. ISBN 978-80-7080-385-1.
- [50] VOGEL, Brandon M., Dean M. DELONGCHAMP, Christine M. MAHONEY, Leah A. LUCAS, Daniel A. FISCHER a Eric K. LIN. Interfacial modification of silica surfaces through γ -isocyanatopropyl triethoxy silane-amine coupling reactions. *Applied Surface Science* [online]. 2008, **254**(6), 1789–1796 [vid. 2020-04-04]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2007.07.170
- [51] ZIKÁN, Vladimír. *Chinovník (Cinchona officinalis)* [online]. 30. březen 2019. Dostupné z: <https://www.afrikaonline.cz/chinovnik/>
- [52] STÖCKIGT, Joachim, Leif BARLEBEN, Santosh PANJIKAR a Elke A. LORIS. 3D-Structure and function of strictosidine synthase – the key enzyme of monoterpene indole alkaloid biosynthesis. *Plant Physiology and Biochemistry* [online]. 2008, **46**(3), 340–355 [vid. 2020-04-04]. ISSN 09819428. Dostupné z: doi:10.1016/j.plaphy.2007.12.011
- [53] ANISZEWSKI, Tadeusz. Quinine, quinidine and cinchonine synthesis pathway. In: *Alkaloids - secrets of life*. Amsterdam: Elsevier, 2007, s. 83–84. ISBN 978-0-444-52736-3.
- [54] VARDANYAN, Ruben a Victor HRUBY. Quinine. In: *Synthesis of Essential Drugs* [online]. B.m.: Elsevier, 2006, s. 564–567. ISBN 978-0-444-52166-8. Dostupné z: <https://www.mobt3ath.com/uplode/book/book-36191.pdf>
- [55] BOSAK, Anita, Alma RAMIĆ, Tamara ŠMIDLEHNER, Tomica HRENAR, Ines PRIMOŽIČ a Zrinka KOVARIK. Design and evaluation of selective butyrylcholinesterase inhibitors based on Cinchona alkaloid scaffold. *PLOS ONE* [online]. 2018, **13**(10), e0205193 [vid. 2020-04-04]. ISSN 1932-6203. Dostupné z: doi:10.1371/journal.pone.0205193
- [56] VARDANYAN, Ruben a Victor HRUBY. Antiarrhythmic Drugs. In: *Synthesis of Essential Drugs* [online]. B.m.: Elsevier, 2006, s. 245–255. ISBN 978-0-444-52166-8. Dostupné z: <https://www.mobt3ath.com/uplode/book/book-36191.pdf>

- [57] MANDER, Lewis a Liu HUNG-WEN. Quinine. In: *Comprehensive Natural Products II: Chemistry and Biology* [online]. B.m.: Elsevier, 2010, s. 645. ISBN 978-0-08-045382-8. Dostupné z: <https://bit.ly/2wcn5ts>
- [58] IVŠIĆ, Trpimir a Zdenko HAMERŠAK. Inversion of enantioselectivity in quinine-mediated desymmetrization of glutaric meso-anhydrides. *Tetrahedron: Asymmetry* [online]. 2009, **20**(10), 1095–1098 [vid. 2020-04-04]. ISSN 09574166. Dostupné z: doi:10.1016/j.tetasy.2009.02.049
- [59] CHOUHAN, Mangilal, Anang PAL, Ratnesh SHARMA a Vipin A. NAIR. Quinine as an organocatalytic dual activator for the diastereoselective synthesis of spiro-epoxyoxindoles. *Tetrahedron Letters* [online]. 2013, **54**(52), 7119–7123 [vid. 2020-04-04]. ISSN 00404039. Dostupné z: doi:10.1016/j.tetlet.2013.10.115
- [60] MA, Bing, Jared L. PARKINSON a Steven L. CASTLE. Novel Cinchona alkaloid derived ammonium salts as catalysts for the asymmetric synthesis of β -hydroxy α -amino acids via aldol reactions. *Tetrahedron Letters* [online]. 2007, **48**(12), 2083–2086 [vid. 2020-04-04]. ISSN 00404039. Dostupné z: doi:10.1016/j.tetlet.2007.01.132
- [61] LEE, Su-Jeong, Jun-Gi AHN a Chang-Woo CHO. Cinchona-based primary amine-catalyzed enantioselective aza-Michael reactions of pyrroles with α,β -unsaturated aldehydes. *Tetrahedron: Asymmetry* [online]. 2014, **25**(20–21), 1383–1388 [vid. 2020-04-04]. ISSN 09574166. Dostupné z: doi:10.1016/j.tetasy.2014.09.002
- [62] YANG, Lili, Dapeng ZHOU, Chengke QU a Yuanchen CUI. Carboxymethylcellulose Supported Cinchonine as a Recyclable Catalyst for Asymmetric Michael Reaction. *Catalysis Letters* [online]. 2012, **142**(11), 1405–1410 [vid. 2020-04-04]. ISSN 1011-372X, 1572-879X. Dostupné z: doi:10.1007/s10562-012-0915-0
- [63] KACPRZAK, K. a J. GAWROŃSKI. Cinchona Alkaloids and Their Derivatives: Versatile Catalysts and Ligands in Asymmetric Synthesis. *Synthesis* [online]. 2004, **2001**(07), 961–998 [vid. 2020-04-04]. ISSN 0039-7881, 1437-210X. Dostupné z: doi:10.1055/s-2001-14560
- [64] BRAJE, Wilfried, Jens FRACKENPOHL, Olaf SHRAKE, Rudolf WARTCHOW a Martin HOFFMANN. Synthesis of 10,11-Didehydro Cinchona Alkaloids and Key Derivatives [online]. 2000, (83), 777–792. Dostupné z: <https://pdfslide.net/download/link/synthesis-of-1011-didehydro-cinchona-alkaloids-and-key-derivatives>
- [65] IZQUIERDO, Javier, Carles AYATS, Andrea H. HENSELER a Miquel A. PERICÀS. A polystyrene-supported 9-amino(9-deoxy)epi quinine derivative for continuous flow asymmetric Michael reactions. *Organic & Biomolecular Chemistry* [online]. 2015, **13**(14), 4204–4209 [vid. 2020-04-04]. ISSN 1477-0520, 1477-0539. Dostupné z: doi:10.1039/C5OB00325C
- [66] ESPOSITO, Serena. “Traditional” Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts. *Materials* [online]. 2019, **12**(4), 668 [vid. 2020-03-31]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12040668
- [67] *Xerogel* [online]. B.m.: Vysoká škola chemicko-technologická. Dostupné z: https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/xerogel.html

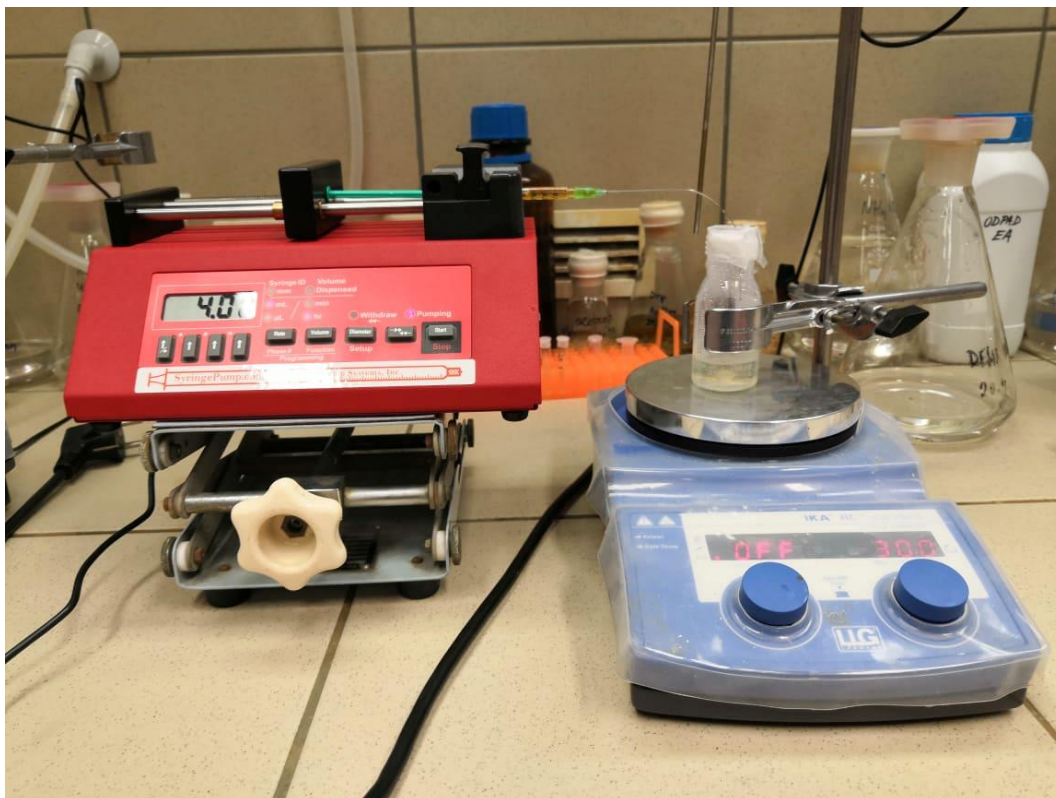
- [68] LI, Chia-Yen, Justine Y. TSENG, Kazuki MORITA, C. L. LECHNER a Yi HU. ORMOSILS as matrices in inorganic-organic nanocomposites for various optical applications. In: John D. MACKENZIE, ed. *San Diego '92* [online]. 1992, s. 410 [vid. 2020-03-31]. Dostupné z: doi:10.1117/12.132033
- [69] Hydrolysis of Metal Alkoxides and Synthesis of Simple Oxides by The Sol-Gel Method. In: *The Chemistry of Metal Alkoxides* [online]. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002 [vid. 2020-04-01], s. 107–125. ISBN 978-0-7923-7521-0. Dostupné z: doi:10.1007/0-306-47657-6_9
- [70] SEGUINE, Marie-Christine a Jean GEYNE. Complex containing biologically assimilable orthosilicic acid, which is under solid form, stable and concentrated, and a process for preparation of said complex [online]. US6335457B1. Dostupné z: <https://patents.google.com/patent/US6335457B1/en>
- [71] BAYRAMOĞLU, Gülay, İbrahim AHBAB, M. Vezir KAHRAMAN a Atilla GÜNGÖR. Photocurable cyanate ester containing hybrid coatings by an anhydrous sol-gel technique. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2012, **74**(3), 511–519 [vid. 2020-04-01]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2012.01.017
- [72] KRIESEL, Joshua W., Melissa S. SANDER a T. Don TILLEY. Block Copolymer-Assisted Synthesis of Mesoporous, Multicomponent Oxides by Nonhydrolytic, Thermolytic Decomposition of Molecular Precursors in Nonpolar Media. *Chemistry of Materials* [online]. 2001, **13**(10), 3554–3563 [vid. 2020-04-02]. ISSN 0897-4756, 1520-5002. Dostupné z: doi:10.1021/cm010068t
- [73] WYMAN, Elias a Mathis SKIEF. Morphosynthesis and Catalysis by Organofunctionalized Mesoporous Materials. In: *Organosilanes: properties, performance and applications*. New York: Nova Science Publishers, 2010, s. 104. ISBN 978-1-60876-452-5.
- [74] WYMAN, Elias a Mathis SKIEF. Organosilanes as Primer Layers in Corrosion Protection. In: *Organosilanes: properties, performance and applications*. New York: Nova Science Publishers, 2010, s. 193. ISBN 978-1-60876-452-5.
- [75] KVÍTEK, Libor a Aleš PANÁČEK. *Základy koloidní chemie: Klasifikace disperzních soustav* [online]. 2007. Dostupné z: <https://fch.upol.cz/wp-content/uploads/2015/07/Kolonoidni-chemie-text.pdf>
- [76] BARTOVSKÁ, Lidmila, Marie ŠÍŠKOVÁ a VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2010. ISBN 978-80-7080-745-3.
- [77] BARTOVSKÁ, Lidmila a Alena RANDOVÁ. Disperzní soustavy. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze* [online]. [vid. 2020-04-04]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/bartovska/09-Disperze.pdf>
- [78] Povrchově aktivní látky. *Masarykova univerzita* [online]. [vid. 2020-04-04]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1411/podzim2014/BLKLC011p/um/Povrchove_aktivni_latky.pdf
- [79] KOTLÍK, Petr. Možnosti použití micelárních koloidů a mikroemulzí při restaurování památek [online]. 2014, 1113–1118. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_12_1113-1118.pdf

- [80] MEYER, Helmut. Method for the production of waterinsoluble fatty acid salts of multivalent-metals [online]. US2993921A. 1961. Dostupné z: <https://patents.google.com/patent/US2993921>
- [81] SADANA, Ajit. *Bioseparation of proteins: kapitola 9.III.G - Reverse micelles*. San Diego: Academic Press, 1998. Separation science and technology, v. 1. ISBN 978-0-12-614040-8.
- [82] LUGO QUIJADA, Dersy Marileth. Adsorption of Surfactants on Colloidal Silica: Effects of Surface Curvature on the Structure of Surface Aggregates [online]. 2010 [vid. 2020-03-11]. Dostupné z: doi:10.14279/DEPOSITONCE-2439
- [83] YU, Jun, Dongsen MAO, Lupeng HAN, Qiangsheng GUO a Guanzhong LU. Synthesis of C2 oxygenates from syngas over monodispersed SiO₂ supported Rh-based catalysts: Effect of calcination temperature of SiO₂. *Fuel Processing Technology* [online]. 2013, **106**, 344–349 [vid. 2020-04-01]. ISSN 03783820. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuproc.2012.08.020
- [84] LI, Xiangping, Han YIN, Jianguang ZHANG, Juping LIU a Guanyi CHEN. Effect of organic template removal approaches on physiochemical characterization of Ni/Al-SBA-15 and eugenol hydrodeoxygenation. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2020, **282**, 121063 [vid. 2020-04-01]. ISSN 00224596. Dostupné z: doi:10.1016/j.jssc.2019.121063
- [85] HODAČOVÁ, Jana. Hybridní organokřemičité nanomateriály pro heterogenní katalýzu enantioselektivních reakcí. *STARFOS* [online]. Dostupné z: <https://starfos.tacr.cz/cs/project/GA18-09824S#project-main>
- [86] ÁLVARO, Mercedes, Miriam BENITEZ, Debasish DAS, Belén FERRER a Hermenegildo GARCÍA. Synthesis of Chiral Periodic Mesoporous Silicas (ChiMO) of MCM-41 Type with Binaphthyl and Cyclohexadiyl Groups Incorporated in the Framework and Direct Measurement of Their Optical Activity. *Chemistry of Materials* [online]. 2004, **16**(11), 2222–2228 [vid. 2020-05-27]. ISSN 0897-4756, 1520-5002. Dostupné z: doi:10.1021/cm0311630
- [87] CROISSANT, Jonas G., Yevhen FATIEIEV, Khachatur JULFAKYAN, Jie LU, Abdul-Hamid EMWAS, Dalaver H. ANJUM, Haneen OMAR, Fuyuhiko TAMANOI, Jeffrey I. ZINK a Niveen M. KHASHAB. Biodegradable Oxamide-Phenylene-Based Mesoporous Organosilica Nanoparticles with Unprecedented Drug Payloads for Delivery in Cells. *Chemistry - A European Journal* [online]. 2016, **22**(42), 14806–14811 [vid. 2020-05-27]. ISSN 09476539. Dostupné z: doi:10.1002/chem.201601714
- [88] INAGAKI, Shinji, Shiyu GUAN, Tetsu OHSUNA a Osamu TERASAKI. An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure. *Nature* [online]. 2002, **416**(6878), 304–307 [vid. 2020-05-27]. ISSN 0028-0836, 1476-4687. Dostupné z: doi:10.1038/416304a
- [89] CROISSANT, Jonas G., Yevhen FATIEIEV, Haneen OMAR, Dalaver H. ANJUM, Andrey GURINOV, Jie LU, Fuyuhiko TAMANOI, Jeffrey I. ZINK a Niveen M. KHASHAB. Periodic Mesoporous Organosilica Nanoparticles with Controlled Morphologies and High Drug/Dye Loadings for Multicargo Delivery in Cancer Cells. *Chemistry - A European Journal* [online]. 2016, **22**(28), 9607–9615 [vid. 2020-05-27]. ISSN 09476539. Dostupné z: doi:10.1002/chem.201600587

- [90] SWAR, Sumita, Veronika MÁKOVÁ a Ivan STIBOR. Effectiveness of Diverse Mesoporous Silica Nanoparticles as Potent Vehicles for the Drug L-DOPA. *Materials* [online]. 2019, **12**(19), 3202 [vid. 2020-05-27]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12193202
- [91] PRCHAL, Jan. *Laboratoř transmisní elektronové mikroskopie* [online]. Dostupné z: <https://clab.vscht.cz/tem>
- [92] MUTHUSELVI, Chandran, Sankara Sabapathy PANDIARAJA, Bhagatsingh RAVIKUMAR, Shunmuganarayanan ATHIMOOLAM a Rajaputi Venkatraman KRISHNAKUM. Spectroscopic Investigation of 7'-Nitro-6'-phenyl-1',6',7',7a'-tetrahydro-spiro[indeno[1,2-b]quinoxaline-11,5'-pyrrolo[1,2-c] [1,3]thiazole] Crystal. *Asian Journal of Applied Sciences* [online]. 2018, **11**(1), 9–19 [vid. 2020-05-29]. ISSN 19963343. Dostupné z: doi:10.3923/ajaps.2018.9.19
- [93] KRAYNOV, A., A. SUCHOPAR, L. D'SOUZA a R. RICHARDS. Determination of geometric orientation of adsorbed cinchonidine on Pt and Fe and quiphos on Pt nanoclusters via DRIFTS. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2006, **8**(11), 1321 [vid. 2020-05-29]. ISSN 1463-9076, 1463-9084. Dostupné z: doi:10.1039/b514750f
- [94] LLOPIS, Sebastián, Teresa GARCÍA, Ángel CANTÍN, Alexandra VELTY, Urbano DÍAZ a Avelino CORMA. Chiral hybrid materials based on pyrrolidine building units to perform asymmetric Michael additions with high stereocontrol. *Catalysis Science & Technology* [online]. 2018, **8**(22), 5835–5847 [vid. 2020-05-29]. ISSN 2044-4753, 2044-4761. Dostupné z: doi:10.1039/C8CY01650J
- [95] INNOCENZI, Plinio. Infrared spectroscopy of sol–gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2003, **316**(2–3), 309–319 [vid. 2020-05-29]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-3093(02)01637-X

Přílohy

Obrázek I: Sestava aparatury. Kapalná směs výchozích monomerů je pomocí lineárního dávkovače odměřována do teflonové nádoby s reakční směsí.



Tabulka II. Prvkového zastoupení v produktu určená pomocí EDS bodové analýzy v hm.%. Pro ilustraci jsou uvedeny výsledky jednoho měření.

	křemík	kyslík	uhlík	dusík	sodík	fluor	chlór	bróm
TP 5	20,01	39,61	34,62	4,84	0,00	0,00	0,93	0,00
TP 10	2,06	8,78	72,98	16,17	0,00	0,00	0,00	0,01
TP 12	3,10	9,33	72,60	13,86	0,09	0,94	0,00	0,08
TP 14	1,80	8,97	74,75	14,49	0,00	0,00	0,00	0,00
TP 15	2,59	9,18	75,80	12,28	0,08	0,00	0,06	0,01
TP 16	1,80	10,04	75,00	13,16	0,00	0,00	0,00	0,00
TP 18	9,26	26,54	58,71	5,47	0,00	0,00	0,00	0,02
TP 19	2,14	7,37	74,47	15,80	0,00	0,00	0,00	0,23
TP 20	22,03	53,14	24,41	0,00	0,01	0,00	0,41	0,00
TP 21	26,66	51,74	21,01	0,14	0,00	0,00	0,45	0,00
TP 22	32,99	54,53	12,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TP 23	3,13	9,43	74,06	13,23	0,00	0,00	0,00	0,15
TP 24	1,05	9,77	69,8	19,19	0,00	0,00	0,00	0,19
TP 25	3,84	7,99	75,85	12,11	0,00	0,00	0,00	0,22