

FUNKCIONALIZACE MEZOPORÉZNÍCH SILIKÁTOVÝCH MATERIÁLŮ

IVANA LUŠTICKÁ, ELIŠKA VYSKOČILOVÁ-LEITMANOVÁ a LIBOR ČERVENÝ

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Libor.Cerveny@vscht.cz

Došlo 10.8.11, přepracováno 21.5.12, přijato 7.6.12.

Klíčová slova: silikátové materiály, modifikátor, modifikace povrchu

Obsah

1. Úvod
2. Struktura povrchu silikátových materiálů
3. Modifikace povrchu
 - 3.1. Kondenzační metoda
 - 3.2. Roubovací metoda (silylace povrchu)
 - 3.3. Modifikační činidla
4. Závěr

1. Úvod

Silikátové materiály nalézají v posledních desetiletích uplatnění v mnoha oblastech, jsou používány například jako adsorbenty v analytické chemii (iontová výměna, sorbenty pro GC, HPLC), v syntetické chemii (heterogenní katalyzátory, nosiče homogenních katalyzátorů), v biochemii (nosiče enzymů), ve farmakochemii (nosiče farmaceutických substancí) aj.

K nejvíce sledovaným silikátovým materiálům patří tzv. mezoporézní molekulová síta. Tato skupina látek, objevená^{1–3} v 90. letech minulého století vědci firmy Mobil, je v literatuře běžně označovaná jako skupina materiálů M41S, z nich nejznámější je MCM-41 (Mobil Composition of Matter) a materiál SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) syntetizovaný⁴ o několik let později na Kalifornské univerzitě.

Široké uplatnění je dáno jejich vynikajícími fyzikálními i chemickými vlastnostmi⁵, ke kterým patří zejména vysoká tepelná stabilita a mechanická odolnost, velký specifický povrch^{6–9} ($\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), vysoká porozita^{7–10} (objem pórů $\sim 0,5\text{--}1,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) a dobře organizované póry (průměr pórů 2–15 nm). K dalším nesporným výhodám, které jsou ceněny zejména při použití ve farmacii, patří jejich zdravotní nezávadnost. Výhodou je i možnost jednoduché úpravy velikosti pórů změnou templátu při syntéze tak, aby vyhovovala různě velkým molekulám. Kromě

toho mohou být volné silanolové skupiny přítomné na povrchu modifikovány různými funkčními skupinami, čímž je možné změnit vlastnosti materiálů.

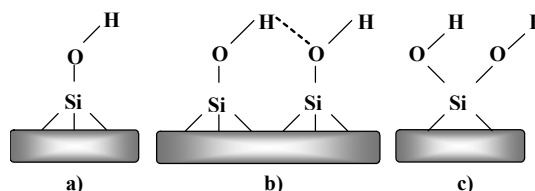
Funkcionalizace mezoporézních silikátových materiálů znamená tvorbu kovalentní vazby mezi povrchovým Si atomem nosiče a Si atomem modifikátoru, obvykle přes kyslíkový můstek. Tyto modifikace mohou být prováděny dvěma postupy: metodou kondenzační, kdy se vnášejí požadované funkční skupiny při syntéze materiálu samého a metodou roubovací, která obnáší následnou chemickou modifikaci materiálu s použitím modifikátoru. Vzhledem k relativní jednoduchosti chemické modifikace těchto materiálů, možnosti výběru širokého spektra funkčních skupin a tím rozšíření použití materiálů, jsou modifikace povrchu mezoporézních silikátových materiálů velmi vyhledávané.

2. Struktura povrchu silikátových materiálů

Povrchové (adsorpční) vlastnosti materiálů závisí^{11–13} zejména na koncentraci hydroxyskupin, resp. silanolových skupin ($\equiv\text{Si-OH}$). Vedle silanolových skupin se na povrchu vyskytují i skupiny siloxanové ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$).

Existuje několik různých typů silanolových skupin (obr. 1): izolované (volné) silanoly (a), kde je křemíkový atom na povrchu nosiče vázán třemi vazbami a čtvrtou vazbou na OH skupinu, vicinální (můstkové) silanoly (b), kde jsou jednotlivé OH skupiny připojeny na různé křemíkové atomy, které jsou dostatečně blízko, aby mohly interagovat vodíkovými můstky, a geminální silanoly (c), které se skládají ze dvou hydroxyskupin na stejném křemíkovém atomu.

Při dostatečné koncentraci silanolových skupin má povrch materiálu hydrofilní charakter. Tepelně neupravené silikátové materiály obsahují kromě siloxanových (Si-O) a silanolových (Si-OH) skupin i vodu, která se váže na silanolovou skupinu vodíkovými můstky. Při teplotách okolo 200 °C je všechna tato vázaná voda odstraněna, dalším zvyšováním teploty dochází k postupné přeměně silanolových skupin na siloxanové, čímž získává povrch



Obr. 1. Povrchové silanoly (a) izolované, (b) vicinální, (c) geminální

Tabulka I

Hodnoty silanolového čísla a stupně pokrytí povrchu hydroxyskupinami v závislosti na teplotě¹²

Teplota [°C]	Silanolové číslo	Stupeň pokrytí povrchu hydroxyskupinami, Θ
180–200	4,6	1
300	3,55	0,77
400	2,35	0,5
500	1,80	0,4
600	1,50	0,33
700	1,15	0,25
800	0,70	0,15
900	0,40	0,09
1000	0,25	0,05
1100	<0,15	0,03

materiálu hydrofobní charakter. Při vyšších teplotách (nad 800 °C) nastává destrukce porézní struktury materiálů.

Kvantitativní znalost pokrytí povrchu siliky hydroxyskupinami, za podmínek úplné hydroxylace, dává možnost určit maximální sorpční kapacitu povrchu silikátových materiálů. O koncentraci hydroxyskupin na povrchu silikátů vypovídá silanolové číslo. Hodnoty silanolového čísla a stupně pokrytí povrchu v závislosti na teplotě uvádí následující tabulka (tab. I).

Vzhledem k tomu, že silanoly hrají významnou roli při všech povrchových úpravách materiálů, je znalost počtu silanolů a jejich distribuce na povrchu silikátových materiálů velmi důležitá.

3. Modifikace povrchu

Při výběru modifikačních postupů musí být bráno v úvahu několik základních kritérií, jako jsou žádaný rozsah modifikace, orientace povrchových molekul a typ interakce dané molekuly s povrchem (fyzisorpce / chemisorpce).

Při modifikaci jsou nejčastěji používány dva postupy¹⁴. Jak bylo zmíněno výše, jde o metodu roubovací nebo metodu kondenzační. Pro oba typy modifikace se používají stejná modifikační činidla popsaná v následující kapitole.

3.1. Kondenzační metoda

V roce 1996 byla poprvé zveřejněna metoda kondenzační dvěma nezávislými výzkumnými skupinami. Tato metoda spočívá v přidávku modifikačního činidla přímo do reakční směsi při syntéze materiálu. Představuje tedy jednostupňový postup, který umožňuje pevnější fixaci a lepší distribuci organických skupin než metoda roubovací. Nevýhodou je častá tvorba materiálů s méně uspořáda-

nou strukturou, protože tato procedura neumožňuje přesné řízení morfologie vzniklého produktu. To má za následek často nereprodukovatelný postup funkcionalizace povrchu.

Chong a spol.¹⁰ publikovali postup přípravy mezoporézního materiálu SBA-15 nesoucího thiolovou, vinylovou, fenylovou, karboxylovou, sulfoskupinu a aminoskupinu. Při přípravě těchto materiálů použili komerčně dostupné modifikátory, jako zdroj křemíku byl použit tetraethylorthosilikát (TEOS) a příslušný modifikátor v molárním poměru modifikátor/TEOS=1/20, jako templát (strukturu určující šablona) byl použit neionogenní polymer. Použitý templát byl odstraněn trojí extrakcí ethanolem (70 °C/6 h). Získaná sulfid byl oxidován na sulfoxid, mícháním v 50% roztoku kyseliny sírové, pod refluxem (135 °C) po 3 h. Připravený materiál byl použit pro imobilizaci enzymu penicilinacylasy.

Mezoporézní MCM-41 modifikovaný trimethoxy(3-sulfonyl)propylsilanem připravili Shylesh a spol.¹⁵. Reakční směs skládající se z vodného roztoku templátu, tj. cetyltrimethylamoniumbromidu (C₁₆TMA), hydroxidu sodného, zdroje křemíku – 1,2-bis(triethoxysilyl)ethanu (BTEE) a modifikátoru trimethoxy(3-sulfonyl)propylsilanu byla míchána za laboratorní teploty (12 h), poté byla 24 h zahřívána na teplotu 100 °C. Pro odstranění použitého templátu (C₁₆TMA), byl syntetizovaný materiál míchán se směsí HCl-ethanol při teplotě 70 °C po 8 h. Po modifikaci materiálu, byla thiolová funkční skupina převedena oxidací vodným roztokem peroxidu vodíku na SO₃H skupinu (obr. 2).

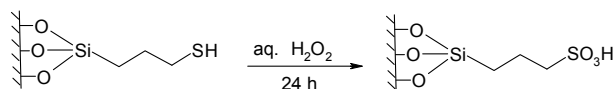
Připravený materiál byl použit jako katalyzátor pro reakce ethyl-acetoacetátu s ethylen-glykolem a anisolu s acetanhydridem.

3.2. Roubovací metoda (silylace povrchu)

Metoda roubování spočívá ve vazbě modifikačního činidla na předem syntetizovaný nosič. Nevýhodou této metody je často nerovnoměrná distribuce funkčních skupin na povrchu nosiče. Ty se nejvíce kumulují v ústí kanálků a na vnějším povrchu materiálu. Vlastní reakci lze provádět bez rozpouštědla či v rozpouštědle, většinou je preferována modifikace prováděná v rozpouštědle, protože vede k úspoře modifikačního materiálu.

Předúprava materiálů

Uspěšnost roubovací metody závisí na reakčních podmínkách, obvykle je prováděna v kapalně fázi a před modifikací samou je nutno silikátový materiál zbavit veškeré fyzisorbované vody, případně jiných rozpouštědel. Tento proces se nejčastěji provádí zahříváním materiálu na teplotu



Obr. 2. Oxidace materiálu s thiolovými skupinami

tu do 450 °C a to buď v proudu inertního plynu, nebo na vzduchu.

Majewski a Fuchs se zaměřili¹⁶ na modifikaci povrchu siliky. Komerčně dostupný oxid křemičitý se několik dní sušil při teplotě 450 °C na vzduchu. Tím se odstranila veškerá adsorbovaná voda. Nasycení povrchu OH skupinami pak autoři prováděli mícháním siliky v tzv. „piraňovém“ roztoku (70 obj.% H₂SO₄ + 30 obj.% H₂O₂ (30%)) po dobu 30 min, následně suspenzi přefiltrovali pod tlakem přes keramický filtr, promyli Milli-Q vodou a pevný podíl nechali sušit při laboratorní teplotě. Takto předupravený materiál byl potom modifikován NH₂, SH, SO₃H a CN skupinami.

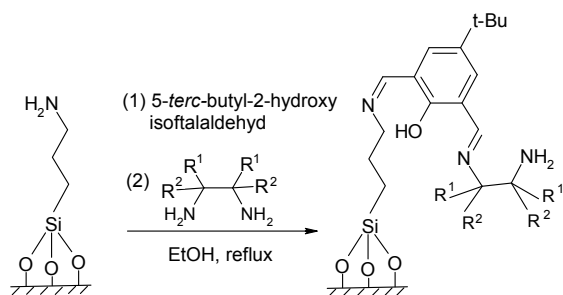
Bianchini¹⁷ upravoval mezoporézní siliku nejprve sušením na vzduchu při 500 °C po dobu 3 h a dále ve vakuu při stejné teplotě po celou noc. Rehydratace byla prováděna mícháním v deionizované vodě po dobu 3 h, získaný materiál byl sušen při 300 °C ve vakuu. Upravená silika byla použita pro imobilizaci homogenního rutheniového katalyzátoru.

Wang a spol. ve své studii¹⁸ porovnávali vlastnosti materiálu MCM-41 modifikovaného 3-aminopropylou, 3-merkaptopropylou, vinylovou a sekundární aminoskupinou pro navázání a následně uvolňování rhodaminu 6G a ibuprofenu. Modifikované nosiče připravovali oběma způsoby – metodou kondenzační a roubovací metodou na již připraveném materiálu. Modifikace se prováděla mícháním nosiče a modifikačního činidla v bezvodém toluenu po dobu 5 h.

Geong-Jong Kim a Ji-Hoon Shin použili¹⁹ MCM-41 modifikovaný aminoskupinou k navázání chirálního katalyzátoru. Modifikační činidlo (3-aminopropyl)triethoxysilan (APTES) spolu s nosičem v bezvodém toluenu refluxovali, po 6 h získaný materiál zfiltrovali a promyli diethyletherem.

Heterogenizovaný katalyzátor (obr. 3) byl s úspěchem použit pro katalytickou epoxidaci styrenu a α -methylstyrenu.

Vliv syntézy a modifikace povrchu MCM-41 aminopropylými skupinami na sorpci a následně uvolňování ibuprofenu zkoumali také Manzano a spol.²⁰ Byly připraveny tři materiály MCM-41 s různou velikostí částic (490,



Obr. 3. Imobilizace katalyzátoru salenového typu, na povrch mezoporézního molekulového síta, modifikovaného (3-aminopropyl)triethoxysilanem

615 a 770 nm). Bylo zjištěno, že nemodifikovaný materiál vykazuje malou závislost rychlosti uvolňování léčiva na morfologii materiálu, avšak po modifikaci APTESem docházelo ke zvýšení kapacity materiálu pro adsorpci léčiva (o cca 10 %). Navíc toto zvýšení nebylo závislé na velikosti a tvaru částic použitých materiálů. Při uvolňování léčiva z pevné matrice se objevovaly pouze mírné rozdíly.

3.3. Modifikační činidla

Výběr modifikačního činidla je velmi důležitý, vhodná skupina může zajistit hydrofilitu či hydrofobnost povrchu. Další vlastnost²¹, která má velký vliv na vlastnosti povrchu, je např. délka uhlíkatého řetězce použitého modifikátoru, příkladem může být použití modifikátoru s C16 řetězcem 1-[(karboxymethyl)sulfoxy]-16-(trichlorsilyl)hexadekanu v porovnání s (3-aminopropyl)triethoxysilanem. Je zřejmé, že při použití materiálů modifikovaných velmi dlouhým uhlíkatým řetězcem je navázaná substance ovlivňována mnohem méně vlastnostmi nosiče než při použití modifikátoru s krátkým uhlíkatým řetězcem.

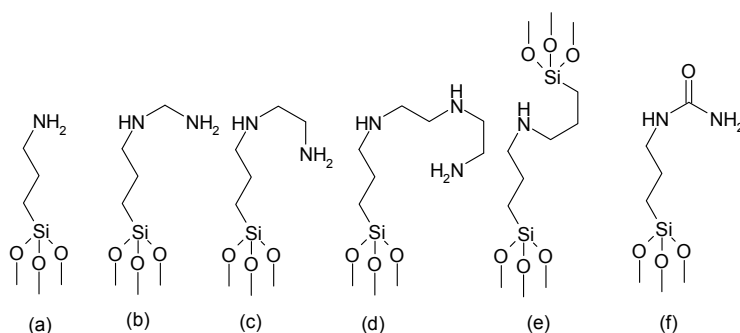
Poměr modifikovaného anorganického materiálu a organického modifikátoru se řídí jednak zamýšlenou aplikací, jednak velikostí povrchu nosiče.

K modifikátorům nejčastěji citovaným v literatuře patří modifikátory na bázi silanolů. Základní složkou těchto látek je křemík, vázaný kyslíkovým můstkem na alkylovou skupinu. Použití silanů je vhodné z několika důvodů, z nichž nejpodstatnější je jejich nízká toxicita.

Mezi nejčastěji používaná modifikační činidla patří látky, které ve své molekule obsahují aminoskupinu (obr. 4). Navázáním těchto látek na povrch nosiče se volné silanolové skupiny přemění na primární či sekundární aminoskupinu, čímž se povrch nosiče stává více hydrofilním. K významným modifikátorům, používaným v mnoha pracích patří (3-aminopropyl)triethoxysilan (cit.^{6,16,18–20,22–36}), (3-aminopropyl)trimethoxysilan^{37,38}, *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl] ethylenediamin³¹, [3-(methylamino)propyl]trimethoxysilan²⁵, [3-{2-[(2-aminoethyl)amino]ethyl}amino]propyl]trimethoxysilan^{18,23–25}, bis[3-(triethoxysilyl)propyl]amin²², [3-(trimethoxysilyl)propyl]trimethylamonium-chlorid³⁹ a [3-(trimethoxysilyl)propyl] močovina²³.

Luechinger a spol.³⁷ modifikovali siliku (3-aminopropyl)trimethoxysilanem (APTMS) a methyltrimethoxysilanem (MTMS). Autoři doložili, že účinnost modifikace povrchu silikátů je vyšší při použití směsi obou modifikačních činidel (APTMS a MTMS) než u materiálů modifikovaných pouze jedním z nich (MTMS nebo APTMS). Tato skutečnost byla vysvětlena dvěma způsoby: (a) přítomná aminoskupina bazicky katalyzuje hydrolyzu trimethoxysilanů, a tak zvyšuje reaktivitu této skupiny vůči silanolům (Si-OH) nosiče a (b) vzhledem k menší velikosti methylové skupiny je snadnější zaplnit mezery mezi 3-aminopropylými skupinami.

Hong-Ping Lin a spol.²⁴ se zabývali modifikací silikátů připravených kyselou cestou. Modifikační činidla (3-aminopropyl)trimethoxysilan, chlortrimethoxysilan,

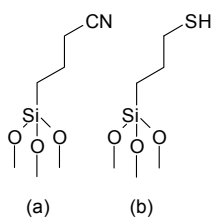


Obr. 4. Modifikace povrchu nosiče primární (a) nebo sekundární (b-e) aminoskupinou a amidovou skupinou (f)

(3-sulfonylpropyl)trimethoxysilan, rozpuštěná v ethanolu, byla převedena na připravený nosič. Vzniklá suspenze byla udržována za varu po dobu 3 h. Potom byl odfiltrován pevný podíl, promyt ethanolom a sušen při teplotě 100 °C. Materiál byl charakterizován pomocí NMR a XRD, těmito metodami byla dokázána odlišná struktura modifikovaných a nemodifikovaných materiálů.

K dalším používaným modifikátorům, jež zajišťují hydrofilní povrch, patří alkylsilany nesoucí thiolovou či kyanoskupinu (obr. 5). Obě funkční skupiny lze snadno oxidovat na karboxylovou a sulfonovou kyselinu. K nejčastěji používaným modifikátorům patří (3-sulfonylpropyl)trimethoxysilan^{16,40,41}, (3-sulfonylpropyl)triethoxysilan^{15,16,22,23,32,42,43}, (3-kyanopropyl)trichlorosilan (cit.^{16,20,22,33,34}) a 4-(trichlorsilyl)butannitril¹⁶.

Majewski a Fuchs se zaměřili¹⁶ na modifikaci povrchu siliky pomocí 4-(trichlorsilyl)butannitrilu, (3-sulfonylpropyl)trimethoxysilanu a (3-aminopropyl)trimethoxysilanu. Předem upravenou siliku modifikovali mícháním v toluenovém roztoku obsahujícím 1 obj.% příslušného modifikátoru. Suspenzi filtrovali keramickým filtrem a vlhký prášek promyli v ultrazvukové lázni nejprve chloroformem a nakonec vodou Milli-Q. Tím byl odstraněn veškerý nezreagovaný modifikátor. Thiolové skupiny SH dále oxidací převedli na SO₃H skupinu. Modifikované nosiče byly nakonec sušeny na vzduchu při laboratorní teplotě. Připravené materiály byly charakterizovány metodami FT-IR a ToFSIMS (time-of-flight-secondary-ion-mass-spectrometry). Úspěšné navázání použitých modifikátorů dokazuje přítomnost CH₂ skupin a zároveň charakteristických skupin modifikátoru v FT-IR spektru a měření



Obr. 5. Modifikace povrchu nosiče (a) kyanovou skupinou a (b) thiolovou skupinou

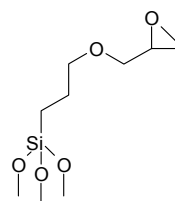
ζ-potenciálu vzorků, které ukazují jasné rozdíly v závislosti na typu modifikace ve srovnání s ζ-potenciálem čistého nemodifikovaného materiálu.

Dalším často používaným typem modifikace je nahrazení silanolové skupiny epoxyskupinou. Pro tyto účely se používá komerčně dostupný modifikátor [3-(glycidyl)propyl]trimethoxysilan^{15,23,24,43–45} (obr. 6).

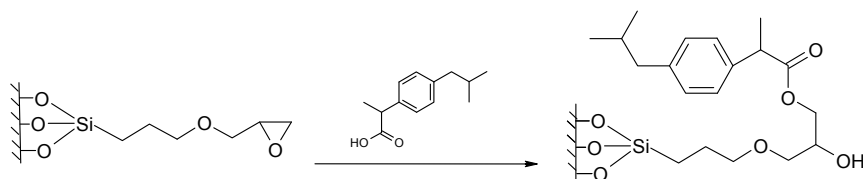
V práci Tourné-Péteilh a spol. byl použit⁴⁴ k modifikaci povrchu nosičů MCM-41 a siliky [3-(glycidyl)propyl]trimethoxysilan (GPTMS). Reakční směs obsahující roztok modifikátoru v toluenu a pevný nosič byl 1,5 hodiny zahříván k varu, poté byl oddestilován vzniklý methanol a suspenze byla opět 1,5 hodiny zahřívána k varu. Po ukončení zahřívání byla pevná fáze odfiltrována a promyta toluenem a diethyletherem a sušena při teplotě 160 °C. Na modifikovaný materiál bylo zakotveno nesteroidní protizánětlivé léčivo – ibuprofen (obr. 7).

Pro modifikaci mezopórního SBA-15 oxiránem použili Hong-Ping a spol.²⁴ tentýž modifikátor, tj. [3-(glycidyl)propyl]trimethoxysilan. Toluenovou suspenzi nosič-modifikátor zahřívali k bodu varu v proudu dusíku po 12 h. Poté odfiltrovali pevný podíl, který promyli acetonem a sušili za vakua. Získaný materiál charakterizovali metodou SAXS a použili pro imobilizaci enzymu penicilinacylasy.

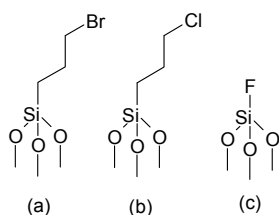
Pro získání hydrofobního povrchu nosiče lze silikátové materiály modifikovat chlorem, fluorem či bromem (obr. 8). Příkladem modifikátorů může být trichlor(3-chlorpropyl)silan^{10,22,24}, triethoxyfluorsilan⁴⁷, dichlordimethylsilan^{47,48}, chlortrimethoxysilan^{48–50} a (brommethyl)chlor-dimethylsilan²⁵.



Obr. 6. Modifikace povrchu nosiče glycidyl skupinou



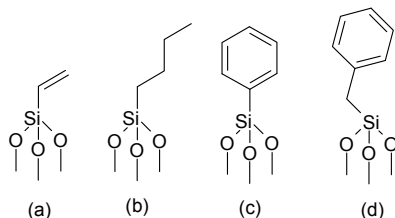
Obr. 7. Navázání ibuprofenu na MCM-41 modifikované epoxidovou skupinou



Obr. 8. Modifikace povrchu nosiče (a) bromem, (b) chlorem a (c) fluorem

Kuwahara a spol.⁴⁸ modifikovali povrch hexagonální mezoporézní siliky (HMS) fluoroskupinami. Získali tak materiál s hydrofobním povrchem, který použili jako nosič pro fotokatalyzátor TiO₂. Modifikace povrchu byla provedena mícháním modifikačního činidla triethoxyfluorosilanu (TEFS) v propan-2-olu při laboratorní teplotě po dobu 1 h, poté bylo oddestilováno rozpouštědlo za vakua a materiál byl sušen při 100 °C po 8 h a kalcinován na vzduchu při teplotě 500 °C po 5 h. Provedené strukturální analýzy XRD a adsorpce a desorpce dusíku ukázaly, že mezoporézní struktura o velkém specifickém povrchu zůstala zachována i po modifikaci. Chemické složení povrchu získané analýzou XPS ukázalo, že se činidlo TEFS kovalentně váže na povrch nosiče za vzniku Si-F vazeb.

Hydrofobní povrch nosiče lze také získat jeho modifikací alkylym či arylem (obr. 9). K nejčastěji zmiňovaným modifikátorům patří trimethoxyvinylsilan^{9,22,30,51–53}, chlortrimethylsilan^{25,49}, benzyltrichlorsilan²², fenyltrimethoxysilan⁵⁴, (1-fenylethyl)(3-aminopropyl)silan⁵⁵, triethoxyfenylsilan^{52,56}, dichlor(fenyl)methylsilan⁵⁴, bis[(2-ethylhexyl)oxy]silan⁵², (butyl)trichlorsilan²², (*tert*-butyl)di-



Obr. 9. Modifikace povrchu nosiče (a, b) alkyly nebo (c, d) aryly

methylchlorsilan^{24,36}, trimethoxymethylsilan^{37,52}, trimethoxyoktylsilan^{36,40,57} a trimethoxyoktadecylsilan^{40,57}.

Modifikací materiálu MCM-41 se zabývali Horcajada a spol.²² při imobilizaci ibuprofenu a jeho následným uvolňováním z pevné matrice. Používali trichlor(3-chlorpropyl)silan, trichlor(fenyl)silan, benzyltrichlorsilan, triethoxy(3-sulfonylpropyl)silan, trichlor(3-kyanpropyl)silan a butyltrichlorsilan. Nejprve syntetizovali vlastní nosič MCM-41, který potom kalcinovali a sušili. Samotnou modifikaci pak prováděli v roztoku toluenu v inertní atmosféře (Ar) za varu po dobu 16 h. Suspenzi filtrovali, promyli směsí CH₂Cl₂/Et₂O (1:1) a sušili při 65 °C. Připravené materiály byly charakterizovány metodou XRD, TGA a adsorpce dusíku.

4. Závěr

Silikátové materiály nalézají široká použití v mnoha procesech, ať už jako inertní nosiče aktivních látek, tak i jako katalyzátory. Jejich využití je intenzivně zkoumáno, zejména od objevu mezoporézních molekulových sít v 90. letech minulého století. Chemická modifikace povrchu těchto materiálů umožňuje jejich další využití. Vhodnou volbou modifikačního činidla lze upravovat například sorpční i katalytické vlastnosti materiálů. Jako modifikační činidla jsou nejčastěji používány alkoxyxilany. Modifikace materiálů spočívá v tvorbě kovalentní vazby mezi povrchovým Si atomem nosiče a Si atomem modifikačního činidla. Tyto funkcionizace mohou být prováděny dvěma postupy: jednostupňovou metodou kondenzační a dvoustupňovou metodou roubovací. Obě tyto metody mají své výhody, v prvním případě je to zejména lepší distribuce navázaných funkčních skupin na nosiči a v případě druhém zachování uspořádané struktury materiálu.

Autoři děkují Grantové agentuře České republiky za finanční podporu tohoto projektu (203/08 H032).

LITERATURA

- Beck J., Chu C. T. W., Johnson I. D., Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. W.: PCT Int. Appl. WO 9111390.
- Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T. W., Olson D. H., Sheppard E. W: J. Am. Chem. Soc. 27, 10834

- (1992).
3. Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S.: *Nature* 359, 710 (1992).
 4. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Frederickson G. H., Chmelka B. F., Stucky G. D.: *Science* 279, 548 (1998).
 5. Selvam P., Bhatia S. K., Sonwane C. S.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 3237 (2001).
 6. Zhao X. S., Bao X. Y., Guo W., Lee F. Y.: *Mater. Today* 9, 32 (2006).
 7. Sousa A., Souza K. C., Reis S. C., Sousa R. G., Windmüller D., Machado J. C., Sousa E. M. B.: *J. Non-Cryst. Solids* 354, 4800 (2008).
 8. Cho Y. S., Park J. Ch., Lee B., Kim Y., Yi J.: *Catal. Lett.* 81, 89 (2002).
 9. Galarneau A., Cambon H., Renzo F. D., Fajula F.: *Langmuir* 17, 8328 (2001).
 10. Chong A. S. M., Zhao X. S.: *Appl. Surf. Sci.* 237, 398 (2004).
 11. Venkatesan C., Singh A. P.: *Catal. Lett.* 88, 193 (2003).
 12. Zhuravlev L. T.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 50, 15 (1993).
 13. Vigil G., Xu Z., Steinberg S., Israelachvili J.: *J. Colloid Interface Sci.* 165, 367 (1994).
 14. Li Z., Su K., Cheng B., Deng Y.: *J. Colloid Interface Sci.* 342, 607 (2010).
 15. Shylesh S., Samuel P. P., Srilakshmi C., Parischa R., Singh A. P.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* 274, 153 (2007).
 16. Majewski P. J., Fuchs T. M.: *Adv. Powder Technol.* 18, 303 (2007).
 17. Bianchini C., Dal Santo V., Meli A., Moneti S., Moreno M., Oberhauser W., Psaro R., Sordelli L., Vizza F.: *J. Catal.* 213, 47 (2003).
 18. Wang G., Otuonye A. N., Blair E. A., Denton K., Tao Z., Asefa T.: *J. Solid State Chem.* 182, 1649 (2009).
 19. Geong-Joong Kim, Ji-Hoon Shin: *Tetrahedron Lett.* 40, 6827 (1999).
 20. Manzano M., Aina V., Areán C. O., Balas F., Cauda V., Colila M., Delgado M. R., Vallet-Regí M.: *Chem. Eng. J.* 137, 30 (2008).
 21. Luderer F., Walschus U.: *Top. Curr. Chem.* 260, 37 (2005).
 22. Horcajada P., Rámila A., Férey G., Vallet-Regí M.: *Solid State Sci.* 8, 1243 (2006).
 23. Ehlert N., Mueller P. P., Stieve M., Behrens P.: *Microporous Mesoporous Mater.* 131, 51 (2010).
 24. Lin Hong-Ping, Yang Lu-Yi, Mou Chung-Yuan, Liu Shang-Bin, Lee Huang-Kuei: *New J. Chem.* 24, 253 (2000).
 25. Liu Yi-Hsin, Lin Hong-Ping, Mou Chung-Yuan: *Langmuir* 20, 3231 (2004).
 26. Asefa T., Otunye A. N., Wang G. Blair E. A., Vathyam R., Denton K.: *Adsorption* 15, 287 (2009).
 27. Sujandi, Park Sang-Eon, Han Dae-Soo, Han Sang-Cheol, Jin Myung-Jong, Ohsuna Tetsu: *Chem. Commun.* 39, 4131 (2006).
 28. Munoz B., Rámila A., Pérez-Pariente J., Díaz I., Vall-et-Regí M.: *Chem. Mater.* 15, 500 (2003).
 29. Howarter J. A., Youngblood J. P.: *Langmuir* 22, 11142 (2006).
 30. Nair B. P., Pavithran Ch.: *J. Am. Chem. Soc.* 26, 730 (2010).
 31. Hwang D. H., Lee D., Lee H., Choe D., Lee S. H., Lee K.: *Korean J. Chem. Eng.* 27, 1087 (2010).
 32. Di Pasqua A. J., Sharma K. K., Shi Y. L., Toms B. B., Ouellette W., Dabrowiak J. C., Asefa T.: *J. Inorg. Biochem.* 102, 1416 (2008).
 33. Zeng W., Qian X.-F., Zhang Y.-B., Yin J., Zhu Z.-K.: *Mater. Res. Bull.* 40, 766 (2005).
 34. Wang X.-L., Mei A., Li M., Lin Y., Nan C.-W.: *Solid State Ionics* 177, 1287 (2006).
 35. Abdullah A. Z., Sulaiman N. S., Kamaruddin A. H.: *Biochem. Eng. J.* 44, 263 (2009).
 36. Jaroniec C. P., Kruk M., Jaroniec M., Sayari A.: *J. Phys. Chem. B* 102, 5503 (1998).
 37. Luechinger M., Prius R., Pirngruber G. D.: *Microporous Mesoporous Mater.* 85, 111 (2005).
 38. Prado A. G. S., Airoidi C.: *Pest Manage. Sci.* 56, 419 (2000).
 39. Tao Z., Toms B. B., Goodisman J., Asefa T.: *Chem. Res. Toxicol.* 22, 1869 (2009).
 40. Badley R. D., Ford W. T., McEnroe, Assinks R.: *Langmuir* 6, 792 (1990).
 41. Rotgerink H. K., Wieland S., Auer E.: EP 771589 (1997).
 42. Ide Y., Ozaki G., Ogawa M.: *Langmuir* 25, 5276 (2009).
 43. Gaslain F. O. M., Delacote C., Walcarius A., Lebeau B.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 49, 112 (2009).
 44. Courine Tourné-Peteilh, Brunela D., Bégu S., Chichea B., Fajula F., Lerner D. A., Devoisselleab J.-M.: *New J. Chem.* 27, 1415 (2003).
 45. Tshavhungwe A. M., Layh M., Coville N. J.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 29, 167 (2004).
 46. Tegou E.: *J. Photopolym. Sci. Technol.* 14, 495 (2001).
 47. Long Y., Dong W., Xu T., Gao X., Xie G., Sun Y.: *Chin. Sci. Bull.* 42, 828 (1997).
 48. Kuwamura Y., Keiichi M., Matsumura Y., Kamegawa T., Mori K., Yamashita H.: *J. Phys. Chem. C* 113, 1552 (2009).
 49. Slavov S. V., Chuang K. T., Sanger A. R.: *J. Phys. Chem.* 100, 16285 (1996).
 50. Blitz J. P., Christensen J. M., Deakynne C. A., Gunko V. M.: *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8, 660 (2008).
 51. Anwander R., Nagl I., Widenmeyer M.: *J. Phys. Chem.* 104, 3532 (2000).
 52. Vorotilov K. A.; Petrovsky V. I.; Vasiljev V. A.; Sobolevsky M. V.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8, 581 (1997).
 53. Lim M. H., Blandford Ch. F., Stein A.: *J. Am. Chem. Soc.* 119, 4090 (1997).
 54. Lindlar B., Luchinger M., Röthlisberger A., Haouas M., Pirngruber G., Kogelbauer A., Prins R.: *J. Mater. Chem.* 12, 528 (2002).

55. Čapka M.: CS 257226 (1989).
 56. Andersson J., Rosenholm J., Areva S., Lindén M.: Chem. Mater. 16, 4160 (2004).
 57. Doadrio J. C., Sonsa E. M. B., Izquierdo-Barba I., Doadrio A. L., Perez-Pariente J., Vallet-Regí M.: J. Mater. Chem. 16, 462 (2006).

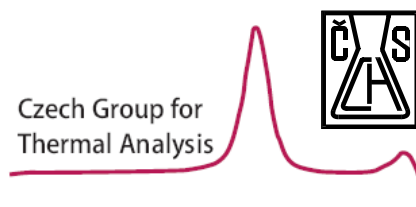
I. Luštická, E. Vyskočilová-Leitmannová, and L. Červený (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Functionalization of Mesoporous Silicate Materials**

Modification of surface of silicates materials with organic functional groups has been widely investigated in

recent years. The modified materials are used in separation technology, electronic devices, controlled drug delivery and in chemical processes using immobilized catalysts. Two main methods of preparation of the materials are reviewed. The one-pot synthesis of support and its reaction with a modification agent leads to the product with even distribution of active groups but less ordered structure. The other methods are based on post-grafting of the modified support surface. The disadvantage of the latter method is often uneven distribution of active groups.

**4th Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovak Thermoanalytical Conference,
 24.6.-27.6.2013,
 Pardubice, Czech Republic**

WWW.THERMAL-ANALYSIS.CZ



HISTORY AND SCOPE

The 4th Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovak Thermoanalytical Conference is another in a series of meetings of the four national thermoanalytical groups – Czech, Hungary, Polish and Slovak. The conference originated within 2005-2006 when the Heads of national thermoanalytical groups decided to merge their local conferences into an international one with a higher scientific impact. After Sopron (Hungary, 2007), Zakopane (Poland, 2009) and Stará Lesná (High Tatras – Slovakia, 2011), in 2013 the conference is held on 24-27 June 2013 in Pardubice (Czech Republic).

The 4th joint thermoanalytical conference of four states is going to be organized by Czech Group for Thermal Analysis (Czech Chemical Society) and University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology.

TOPICS

- TA and inorganic, organic and biological materials;
- kinetics and reactivity of solids;
- solution calorimetry;
- food systems;
- new solutions in theory and instrumentations.

...

Any other topics are welcome.

GENERAL INFORMATION

Date: 24th to 27th June 2013.

Language: English.

Presentations: plenary lectures (40 min), oral presentations (25 min), posters (90×110 cm).

Registration, full text submission and payment deadline: **31st March 2013**.

The accepted contributions can be published in the Special Issue of Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.

More information: <http://www.thermal-analysis.cz>