

# SUPRAMOLEKULÁRNÍ TEMPLÁTOVÁNÍ: NOVÁ STRATEGIE SYNTÉZY MEZOPORÉZNÍCH MOLEKULOVÝCH SÍT

JIŘÍ RATHOUSKÝ, MARKĚTA ZUKALOVÁ  
a ARNOŠT ZUKAL

*Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8*

Došlo dne 13.I.1997

## Obsah

### 1. Úvod

#### 1.1. Molekulová síta

#### 1.2. Supramolekulární templátování

### 2. Souvislosti

### 3. Syntéza MCM-41

### 4. Charakterizace

### 5. Chemické a strukturální modifikace

### 6. Aplikační potenciál

## 1. Úvod

### 1.1. Molekulová síta

Pro většinu aplikací porézních látek je rozhodujícím parametrem velikost pórů, jež určuje jejich dostupnost pro dané molekuly. Jestliže tvar pórů není příliš komplikovaný, rozhoduje o dostupnosti pórů jejich nejmenší rozměr, tj. nejmenší vzdálenost mezi protilehlými stěnami. Pomocí této vzdálenosti se zpravidla velikost pórů definuje bez jakéhokoliv dalšího zpřesnění. Mezinárodně byla přijata následující klasifikace: mikropóry jsou menší než 2 nm, mezopóry mají velikost mezi 2 a 50 nm. Všechny větší póry jsou pak nazývány makropóry<sup>1</sup>.

Molekulovými sítmi jsou nazývány tuhé látky, které se vyznačují zcela uniformním porézním systémem; to znamená, že všechny póry - nebo jejich tzv. „okna“ - mají shodnou velikost. Typickým představitelem molekulových sít jsou zeolity, tj. krystalické aluminosilikáty, jejichž chemické složení udává obecný vzorec  $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$ ,

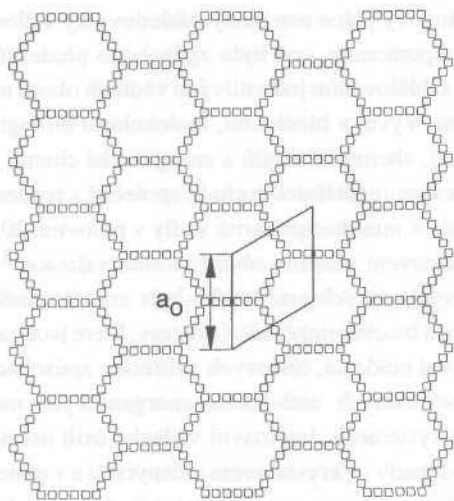
kde M označuje kation  $M^{n+}$ . Porézní systém v dehydratovaných krystalech zeolitů je vytvořen dokonale uspořádanou sítí kanálů nebo dutin. Jejich vnitřní rozměry jsou určeny polohami mřížkových atomů kyslíku tak přesně, jak přesně je krystalická mřížka zeolitu definována polohami všech svých atomů. Podle uvedené klasifikace pórů jsou zeolity běžných strukturálních typů látkami mikroporézními.

Významnou hnací silou výzkumu zeolitů je jejich využití v katalýze. Potřeba katalytických přeměn látek s objemnými molekulami vede k hledání nových zeolitů (příp. jejich analogů s jiným chemickým složením) s větší velikostí pórů. Jedním ze současných výsledků této snahy je objev mezoporézních molekulových sít, který byl firmou Mobil ohlášen v roce 1992 (cit. 2,3). Zájem mnoha pracovišť o mezoporézní molekulová síta vyústil v publikační explozi, kterou charakterizují dvě práce v roce 1992, desítky prací v roce 1993 a stovky v letech následujících.

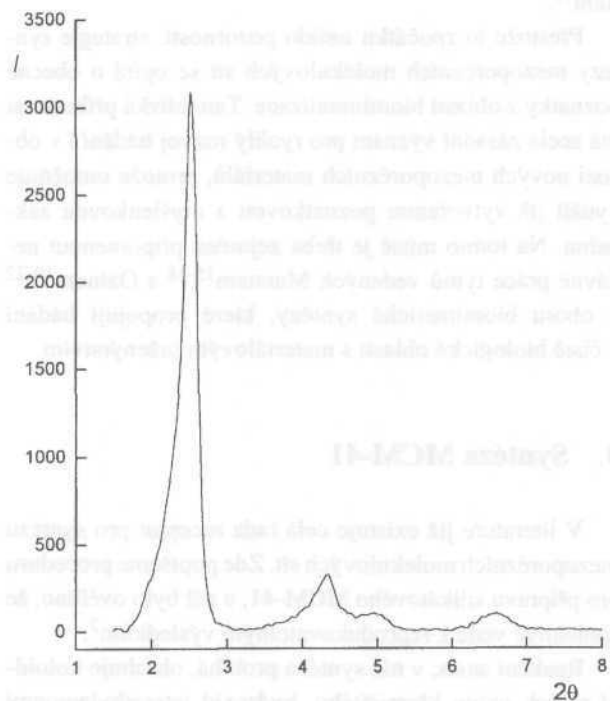
Dobře definovaným příkladem mezoporézního molekulového síta je materiál, který byl svými objeviteli označen jako MCM-41 (zkratka MCM se někdy vysvětluje jako „Mobil Composition of Matter“)<sup>2,3</sup>. V současné době je jediným mezoporézním molekulovým sítím, jehož porézní struktura byla plně identifikována. Je vytvořena rovnoběžnými kanály, které mají přibližně šestiúhelníkový průřez a jsou uspořádány do hexagonální voštinové struktury. (Idealizovaný řez voštinovou strukturou je znázorněn na obr. 1.) Velikost kanálů závisí na způsobu syntézy a zpravidla činí 3-4 nm; tloušťka jejich stěn kolísá v mezích 0,8-1 nm. Relativně tenké stěny ve srovnání s velikostí pórů způsobují, že texturní parametry molekulového síta MCM-41 nabývají extrémních hodnot: plocha povrchu kanálů dosahuje až  $1100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , jejich objem kolísá mezi  $0,8-0,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Rentgenový difraktogram molekulového síta MCM-41 obsahuje reflexy pouze v oblasti velmi malých úhlů  $2\theta$  (obr. 2). Odpovídá dvourozměrné hexagonální struktuře, jejíž elementární cela je vyznačena na obr. 1. (Mřížková konstanta  $a_0$  zpravidla činí 4-5 nm.) Z rentgenové difrakce tedy vyplývá, že molekulové síto MCM-41 není v atomárním měřítku uspořádané; pravidelnost jeho struktury se projevuje až ve větších vzdálenostech.

Na rozdíl od zeolitů a jejich analogů definovaná porézní



Obr. 1. Idealizovaný řez voštinovou strukturou



Obr. 2. Rentgenový difraktogram mezoporézního molekulového síta MCM-41

struktura mezoporézních molekulových sít není důsledkem pravidelného uspořádání atomů do krystalové mřížky. Při jejich syntéze se využívá zcela nové metody, jež se zpravidla nazývá supramolekulární templátování<sup>4</sup>. Tato metoda je založena na kooperativním samouspořádání anorganických a organických složek reakční směsi, v níž syntéza probíhá.

## 1.2. Supramolekulární templátování

Jako příklad syntézy mezoporézních molekulových sít supramolekulárním templátováním uvedeme přípravu silikátového síta MCM-41, jež byla v posledních letech podrobně zkoumána<sup>5-7</sup>. Tento materiál, který z hlediska svého chemického složení je čistým oxidem křemičitým, nám poslouží jako příklad nejen zde, ale i v některých dalších částech.

Meziproduktem při přípravě mezoporézních molekulových sít je kapalná krystalická mezofáze, jež obsahuje dvě složky: anorganickou a organickou. Její vznik ve vodném roztoku, tj. v reakční směsi, představuje první krok syntézy. Anorganickou složku mezofáze tvoří oligomerní křemičitanové anionty<sup>8</sup>, např.  $(\text{H}_n\text{Si}_8\text{O}_{20})^{(8-n)-}$ . Organickou složkou jsou micely surfaktantu např. typu  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{A}^-$ , kde  $\text{A}^- = \text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  nebo  $\text{Br}^-$ . Tyto supramolekulární útvary vznikají z kationtů surfaktantu již za velmi nízkých koncentrací<sup>9</sup>. Jejich povrch je pokryt amoniovými konci molekul s kladným nábojem, jejich vnitřek je v podstatě roztokem uhlovodíkových řetězců. Tvar a velikost micel jsou určeny koncentrací surfaktantu v roztoku a geometrií jeho molekul, jež je určena délkou a objemem uhlovodíkového řetězce a velikostí amoniové hlavičky. V menší míře je také ovlivňují případné další složky roztoku (elektrolyty)<sup>9</sup>.

Pro syntézu mezoporézního molekulového síta MCM-41 je významné, že surfaktanty uvedeného typu s délkou uhlovodíkového řetězce  $n = 8$  až 18 tvoří micely válcovitého tvaru. V důsledku samoorganizace micel a jejich interakce s křemičitanovými anionty se mezofáze v reakční směsi vytváří již po několika minutách<sup>10</sup>. Detailní mechanismus tohoto samouspořádání do kapalných krystalů není dosud úplně objasněn, neboť probíhající děje, včetně případných fázových přeměn (např. primární vznik metastabilní lamelární mezofáze a její rychlá přeměna na mezofázi hexagonální<sup>11</sup>), jsou značně komplikované. Podstatné však je, že mezofáze definuje strukturu molekulového síta MCM-41: obsahuje rovnoběžné, navzájem hexagonálně uspořádané micely, jejichž povrch je pokryt oligomerními křemičitanovými anionty. V důsledku silné interakce mezi těmito anionty a kladně nabitým povrchem micel jsou původně válcovité micely zdeformovány do šestiúhelníkového průřezu. To umožňuje dosažení termodynamické rovnováhy, neboť plocha, jež odděluje povrch micel a anorganické anionty, tímto dosahuje nejvyšší hodnoty.

Prakticky současně s prvním krokem syntézy, který nastává při laboratorní teplotě, začíná probíhat její druhý,

podstatně pomalejší krok, kterým je polymerace křemičitanových aniontů. Pro její urychlení se reakční směs udržuje v uzavřené nádobě 50 až 100 hod. nejčastěji při teplotě 100 °C. Rigidní stěny kanálů mezoporézního molekulového síta se tedy vytváří z křemičitanových aniontů na uspořádané šabloně (templátu), kterou tvoří micely surfaktantu. Náboj těchto aniontů kompenzuje kladný náboj na povrchu micel. Podmínka elektroneutrality určuje množství křemičitanových aniontů a tedy i tloušťku stěn kanálů, která kolísá v relativně úzkých mezích.

Druhý krok syntézy končí oddělením připraveného materiálu filtrací. V třetím kroku je nutno z něj odstranit všechny surfaktant a další zbytky reakční směsi. Tento poslední krok syntézy představuje delikátní proceduru, neboť nesprávným provedením je možno vytvořený porézní systém značně poškodit<sup>7</sup>. Podrobněji bude popsán v části 3.

## 2. Souvislosti

Objev mezoporézních molekulových sít typu MCM-41 vyvolal v roce 1992 jistou senzaci, neboť se zdálo, že se jedná o syntetickou metodu založenou na zcela novém principu. To by byla skutečně pravda, pokud bychom se omezili pouze na vědeckou obec, zabývající se syntézou a katalytickými vlastnostmi zeolitů a jejich analogů. Další prohloubení znalostí o těchto nových materiálech společně s kontakty s vědci z jiných oborů na interdisciplinárních konferencích ukázaly nečekané souvislosti.

Syntéza mezoporézních molekulových sít supramolekulárním templátováním totiž úzce souvisí s chemií biomimetických anorganických materiálů, jež byla založena holandským vědcem Pieterem Hartingem již v druhé polovině minulého století<sup>12</sup>. Ve své klasické práci z roku 1872 ukázal, že nebiologické anorganické materiály podléhají rekonstrukčním transformacím, které připomínají vznik biominerálů v biologických systémech. Vycházel z toho, že příroda využívá k řízení tvorby vápenatých skeletálních struktur organické látky, a dokázal řídit transport, formování a krystalizaci solí vápníku, jako jsou např. uhličitan nebo fosfáty, pomocí biologických supramolekulárních útvarů téhož typu, který je charakteristický pro supramolekulární útvary nacházející se v bílku, želatině, krvi, žluči apod. Harting si byl vědom významu krystalového inženýrství, krystalové tektoniky a biomimetiky; některé poznatky, které získal v těchto oblastech, jsou srovnatelné s moderními studiiemi na totéž téma.

Hartingovy práce nenalezly následovníky a dlouho zůstávaly zapomenuty, což bylo způsobeno především vzájemným oddělováním jednotlivých vědních oborů na konci 19. století. Vývoj v biochemii, molekulární biologii, krystalochemii, chemii minerálů a anorganické chemii, rozvoj nových experimentálních technik společně s tendencí moderní vědy k interdisciplinaritě vedly v polovině 20. století k znovuuštění vědního oboru biomineralizace<sup>13,14</sup>. Pozornost výzkumných pracovníků byla znovu zaměřena na chemické a biochemické řídicí procesy, které jsou zapojeny v selektivní nukleaci, růstových vzorech a způsobech tvorby pozoruhodných architektur anorganických materiálů v živých systémech. Intenzivní vědecké úsilí má nyní významné dopady i v krystalovém inženýrství a v materiálové vědě. Důvtipné formy a rozmanitost funkcí přírodních organicko/anorganických kompozitů se staly významným vodítkem pro návrhy technologií přípravy nových materiálů<sup>15</sup>.

Přestože to zpočátku uniklo pozornosti, strategie syntézy mezoporézních molekulových sít se opírá o obecné poznatky z oblasti biomineralizace. Tato blízká příbuznost má zcela zásadní význam pro rychlý rozvoj bádání i v oblasti nových mezoporézních materiálů, protože umožňuje využít již vytvořenou poznatkovou a myšlenkovou základnu. Na tomto místě je třeba zejména připomenout nedávné práce týmů vedených Mannem<sup>15-18</sup> a Ozinem<sup>19-22</sup> v oboru biomimetické syntézy, které propojují bádání v čistě biologické oblasti s materiálovým inženýrstvím.

## 3. Syntéza MCM-41

V literatuře již existuje celá řada receptur pro syntézu mezoporézních molekulových sít. Zde popíšeme proceduru pro přípravu silikátového MCM-41, u níž bylo ověřeno, že spolehlivě vede k reprodukovatelným výsledkům<sup>7</sup>.

Reakční směs, v níž syntéza probíhá, obsahuje koloidní roztok oxidu křemičitého, hydroxid tetraethylamonný (TEAOH) a chlorid hexadecyltrimethylamonný (HDTMACl) v molárním poměru  $\text{SiO}_2 : \text{TEAOH} : \text{HDTMACl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0,21 : 0,16 : 27$ . Koloidní roztok  $\text{SiO}_2$  je vyráběn firmou Du Pont de Nemours pod obchodním názvem Ludox HS-40; obsahuje 40 hm. %  $\text{SiO}_2$  a je stabilizován 0,5 hm. % NaOH. TEAOH a HDTMACl jsou dodávány (např. firmou Aldrich) jako vodné roztoky o koncentraci 20 resp. 25 hm. %.

Reakční směs musí být připravena následujícím postupem: K danému množství koloidního roztoku oxidu

křemičitého (obvykle 20 až 30 g) se za stálého míchání po kapkách přidá roztok TEAOH. Vzniklá směs se míchá 24 hodin; během této doby se část  $\text{SiO}_2$  rozpustí a v roztoku se vytvoří dostatečná koncentrace křemičitanových aniontů. Po této době - aniž by míchání bylo přerušeno - se do směsi opět po kapkách přidá roztok HDTMACl a následuje další hodina míchání. Připravená směs se převede do polypropylenové láhve, uzavře se a udržuje se v termostatu při  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ; této teploty má být dosaženo rychlostí  $10\text{ }^\circ\text{C/hod}$ .

Přídavek surfaktantu způsobuje okamžitou flokulaci zbylých koloidních částic  $\text{SiO}_2$ , které jsou spojovány do vloček mŕstky ze surfaktantových micel. Na tomto procesu se však podílí jen menší část přítomných micel; jejich většina společně s křemičitanovými anionty vytváří kapalnou krystalickou mezofázi. Její množství dále vzrůstá během zahřívání reakční směsi, při němž se postupně rozpustí všechny částice  $\text{SiO}_2$ . Současně s tímto procesem nastává polymerace křemičitanových aniontů v mezofázi, jež je ukončena po cca 60 hodinách.

Z odfiltrovaného produktu je zapotřebí dokonale vymýt zbytky reakční směsi, zejména všech TEAOH. Nutná je alespoň desetinásobná dekantace horkou destilovanou vodou, následovaná vždy osmi hodinami extrakce vodou a ethanolom v Soxhletově přístroji. Tímto způsobem se však neodstraní micely surfaktantu, které vyplňují póry připraveného molekulového síta. Micely je možno odstranit pouze kalcinací, při níž se vzorek zahřívá v proudu dusíku na teplotu  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , které je dosaženo rychlostí  $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Při kalcinaci surfaktant téká z pórů, což je však doprovázeno jeho částečným rozkladem. Za účelem odstranění všech produktů tohoto rozkladu je nutno po dvou hodinách teplotu zvýšit na  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (opět rychlostí  $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), dusík zaměnit za vzduch a na uvedené teplotě vzorek udržovat dalších 15 hodin.

Špatně provedená extrakce nebo kalcinace má zničující vliv na strukturu molekulového síta. Bylo prokázáno, že TEAOH i ve velmi malých množstvích napadá stěny pórů v počátečním stadiu kalcinace, tj. dříve, než se působením vyšších teplot rozloží. Jestliže je kalcinace prováděna přímo na vzduchu, dochází se spalování surfaktantu a lokálnímu přehřívání vzorku, což opět negativně působí na jeho strukturu.

#### 4. Charakterizace

Jak jsme viděli v předchozím odstavci, není syntéza molekulových sít MCM-41 mimořádně obtížná. Mnohem

pracnější je charakterizace připraveného materiálu, neboť teprve ta ukazuje, zda daný vzorek má uniformně uspořádanou porézní strukturu. Jako základní metody pro charakterizaci jsou všeobecně používány rentgenová difrakce, rastrovací a transmisní elektronová mikroskopie a adsorpce par dusíku při teplotě jeho normálního bodu varu.

Při charakterizaci daného vzorku je nutno najít odpověď na tyto základní otázky:

- a) Jaká je čistota vzorku z hlediska jeho fázového složení?
- b) Obsahuje vzorek amorfní složku - jak ji odlišit od molekulového síta?
- c) Jaké hodnoty mají základní texturní parametry?

Na otázku (a) je možno získat odpověď měřením rentgenové difrakce. Tato metoda identifikuje strukturu molekulového síta a poskytuje informace o jeho fázové čistotě. U kvalitních vzorků, které obsahují jako uspořádanou složku pouze MCM-41, se difraktogram v oblasti  $2\theta < 7^\circ$  vyznačuje alespoň čtyřmi zřetelnými reflexy, které mohou být indexovány za předpokladu  $P6$  symetrie jako (100), (110), (200) a (210). Pro vyšší úhly difraktogram žádné Braggovy reflexe neobsahuje, pouze v oblasti  $2\theta$  mezi  $20$  až  $25^\circ$  má velmi široké a relativně nízké maximum, které je typické pro amorfní  $\text{SiO}_2$ . Existence tohoto maxima zcela znemožňuje odhad obsahu případné přítomné amorfní složky.

Rastrovací elektronová mikroskopie umožňuje pouze určení velikosti částic, které nemají žádný typický habitus; proto tvar částic neposkytuje žádné informace o jejich vnitřním uspořádání. Pomocí transmisní elektronové mikroskopie lze posoudit homogenitu získaných materiálů a do jisté míry i odhadnout velikost pórů. Protože však jednotlivé snímky zachycují pouze velmi malou část vzorku, je třeba pro celkovou charakterizaci produktu získat snímky poměrně velkého počtu různých částí vzorku. Celkově lze konstatovat, že k interpretaci získaných mikrosnímků je nutno přistupovat s maximální obezřetností.

Odpověď na otázky (b) a (c) lze získat pomocí analýzy adsorpčních izoterm dusíku. Nové metody, které byly v posledních letech rozpracovány, dovolují spolehlivé posouzení porézní struktury daného vzorku<sup>23</sup>. Tyto metody detegují přítomnost mikropórů a mezopórů; jejich rozlišení bývá totiž komplikované u vzorků obsahujících póry, jejichž velikost se pohybuje mezi 1 až 4 nm. U mezoporézních molekulových sít pak umožňují zjistit jejich základní texturní parametry, tj. velikost a objem pórů a plochu jejich vnitřního povrchu.

U každého mezoporézního molekulového síta je třeba,

aby analýza adsorpčních dat vyloučila přítomnost mikropórů (a tím také přítomnost mikroporézní amorfni složky) a potvrdila uniformitu mezopórů. U materiálu MCM-41, jehož porézní struktura je relativně jednoduchá, lze ověřit, zda nalezené hodnoty strukturálních parametrů jsou reálné a navzájem konzistentní. Za tímto účelem byl autory tohoto článku navržen geometrický model voštinové struktury, v němž velikost kanálů je charakterizována průměrem  $D_p$  válcovitého póru, který má též objem a délku jako kanál s šestiúhelníkovým průřezem<sup>6,24</sup>. Model poskytuje dva vztahy mezi průměrem  $D_p$ , objemem  $V_p$ , plochou vnitřního povrchu  $S_w$  a tloušťkou stěn kanálů 5:

$$V_p / S_w = (\pi / 32 \sqrt{(3)})^{1/2} \cdot D_p \approx 0,24 \cdot D_p. \quad (1)$$

$$[C \cdot D_p / (5 + C \cdot D_p)]^2 = V_p / (V_p + 1 / p), \quad (2)$$

kde  $C = (n / 2 \sqrt{(3)})^{1/2} = 0,95$ . V rovnici (2) lze hustotu stěn pórů  $p$  aproximovat typickou hustotou neporézních silikátů ( $2,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Geometrický model také poskytuje vztah mezi  $D_p$ , 5 a mřížkovou konstantou  $a_0$ :

$$a_0 = 5 + (\pi / 2 \sqrt{(3)})^{1/2} \cdot D_p \approx 5 + 0,95 \cdot D_p. \quad (3)$$

Z uvedených rovnic je zřejmé, že znalost objemu a plochy vnitřního povrchu kanálů umožňuje stanovení velikosti kanálů a tloušťky jejich stěn. Navíc lze porovnat mřížkovou konstantu, jež byla vypočtena z adsorpčních dat, s její hodnotou přímo stanovenou pomocí rentgenové difrakce.

Aplikaci geometrického modelu voštinové struktury budeme ilustrovat pomocí dat, získaných na vzorku MCM-41, jehož syntéza byla popsána v předchozím oddílu. Z adsorpční izotermy dusíku bylo zjištěno, že plocha vnitřního povrchu kanálů  $S_w$  činí  $1020,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a jejich objem  $V_p$  je  $0,877 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Z rovnice (7) vyplývá, že průměr kanálů  $D_p$  je 3,6 nm. (Je třeba poznamenat, že ve vodných roztocích tvoří použitý surfaktant micely o průměru 3,1 nm. Lepší souhlas lze jen stěží očekávat, neboť reakční směs představuje ve srovnání s vodným roztokem surfaktantu podstatně komplikovanější soustavu.) Tloušťka stěn kanálů, vypočtená pomocí rovnice (2), je parametrem, které velmi citlivě reaguje na kvalitu struktury. Její příliš malé hodnoty jsou zřejmě nereálné, naopak příliš velké hodnoty signalizují přítomnost neporézní amorfni složky. V daném případě rovnice (2) poskytuje rozumnou hodnotu 0,8 nm. Konečně mřížková konstanta  $a_0$ , vypočtená pomocí rovnice (5), činí 4,2 nm. Její velikost se dobře shoduje

s hodnotou 4,4 nm, jež byla stanovena z rentgenového difraktogramu.

## 5. Strukturální a chemické modifikace

Po úspěšné přípravě mezoporézních molekulových sít typu MCM-41 byla velká pozornost věnována hledání takových postupů, které by umožňovaly řízené ovlivňování velikosti pórů a jejich geometrie. Jak vyplývá z části 1.2., pro přípravu sít s danou velikostí pórů je třeba příslušně nastavit průměr micel. Toho lze dosáhnout užitím surfaktantu s odpovídající délkou uhlovodíkového řetězce, který je hlavním faktorem určujícím průměr micel. Možnosti tohoto postupu jsou ohraničené, neboť krajní meze tvoří řetězce s osmi a osmnácti atomy uhlíku. Odpovídající velikost pórů leží mezi 1,5 a 4,5 nm. Micely s extrémě velkým průměrem lze vytvořit rozpouštěním vhodných hydrofobních molekul (např. parafinů, aromátů a alkoholů) v jejich jádru. Podle některých autorů lze takto připravit molekulová síta MCM-41 s velikostí kanálů až  $10 \text{ nm}^{23}$ .

Vzhledem k nebezpečí snadného zablokování jedno-rozměrných kanálů bylo vynakládáno úsilí též zaměřeno na syntézu molekulových sít s trojrozměrnými sítěmi kanálů. Získané materiály byly označeny jako MCM-48 (cit. <sup>25</sup>) a SBA-1, -2, -3 (cit. <sup>26</sup>). Vyznačují se podobnými rysy jako síta MCM-41, tj. obsahují krystalograficky uspořádané kanály, avšak stěny pórů jsou na atomární úrovni neuspořádané. Molekulové síto MCM-48 má kubickou strukturu, jež odpovídá prostorové grupě Ia3d (cit. <sup>25</sup>). Vzájemné uspořádání a propojení kanálů nebylo dosud definitivně stanoveno; předpokládá se, že kanály tvoří dva nezávislé, levo- a pravotočivé chirální systémy. Počítačová simulace transmisních elektronových mikrosnímek vedla k závěru, že vzájemně propojené jsou pouze kanály patřící k témuž chirálnímu systému. Další možnosti pro zásadní modifikaci mezoporézní struktury poskytují oligomerní nebo polymer-ní surfaktanty s prostorově oddělenými centry náboje, jako např. tzv. surfaktanty gemíni, jejichž kation s dvěma náboji je typu  $C_n H_{2n+1} N^+ (CH_3)_2 (CH_2)_s N^+ (CH_3)_2 C_m H_{2m+1}$ . Pomocí těchto surfaktantů byly získány materiály SBA-2 se zvláště zajímavou trojrozměrnou hexagonální dutinovou strukturou; mohly by být výhodnější než kanálové struktury pro aplikace v katalýze a v separačních procesech<sup>26</sup>.

V roce 1996 byl ohlášen objev nové třídy mezoporézních materiálů, jež vykazují uniformní velikost pórů, jež jsou ale jinak neuspořádané<sup>27</sup>. K této třídě moleku-



lových sít patří mezoporézní materiál označený jako KIT-1. Jeho krátké červovité kanály s uniformní velikostí jsou trojrozměrně a zcela neuspořádaně propojeny. Tento materiál má rovněž pozoruhodné některé další fyzikálně-chemické vlastnosti a vyznačuje se vysokou hydrotermální stabilitou.

V nejnovější době je značná pozornost věnována různým možnostem řízení morfologie částic molekulového síta MCM-41. Snad nejpozoruhodnější výsledek byl získán separací jednotlivých dějů v sekvenci: vznik mezofáze - transformace mezofáze - polymerace křemičitanových aniontů<sup>28</sup>. Výchozí mezofáze obsahuje rovinné útvary, které jsou oddělené rozpouštědlem. Úpravou pH rozpouštědla se pak tyto útvary stočí a vytvoří trubice. Po polymeraci a odstranění surfaktantu se získá molekulové síto MCM-41, jehož částice mají tvar trubic o průměru cca 1  $\mu\text{m}$ ; kanály ve stěnách trubic jsou rovnoběžné s jejich osou. Výsledný materiál má tedy hierarchické spořádání typu „trubice z trubiček“ („tubules-within-a-tubule“). Je zřejmé, že popsaný způsob řízení morfologie může poskytnout i cestu k tomu, jak zkoumat mnohé složité struktury kapalných krystalů, jež vznikají v roztocích surfaktantů.

Mezoporézní molekulová síta byla původně syntetizována jako křemičitany. V souvislosti s aplikačními možnostmi v katalýze byla následně značná pozornost věnována izomorfní substituci různých atomů do silikátové mřížky. Tato problematika je podrobněji rozvedena v části věnované aplikačnímu potenciálu mezoporézních molekulových sít. Zcela nedávno se badatelské úsilí řady týmů zaměřilo na syntézu mezoporézních oxidů přechodných kovů pomocí supramolekulárního templátování<sup>29</sup>. Tyto oxidy mají obvykle jen jednu nebo několik málo termodynamicky stabilních modifikací, což značně omezuje syntézní možnosti. Pokud tuhé oxidy vznikají při nízké teplotě, tj. za kinetického režimu, je možno připravit jejich metastabilní modifikace. Dosud bylo vyvinuto několik syntetických postupů, založených na různých typech interakcí mezi surfaktantem a prekursorem oxidu. Tyto postupy se snaží vyřešit základní problém, kterým je struktura mezofáze. Pokud je syntéza založena na kompenzaci iontových nábojů v mezofázi, vytváří většina oxidů přechodných kovů pouze lamelární struktury. Při odstraňování organické komponenty pak dochází ke kolapsu a vznikají neporézní, většinou amorfní oxidy. Z tohoto důvodu jsou postupy pro přípravu mezoporézních oxidů přechodných kovů nejčastěji založeny na tvorbě mezofáze bez účasti nábojů, tj. na interakci mezi organickou a anorganickou složkou typu vodíkových nebo kovalentních vazeb.

## 6. Aplikační potenciál

I když mezoporézní molekulová síta nejsou dosud komerčně využívána, řada týmů usilovně studuje jejich aplikační možnosti. Je nepochybné, že firma Mobil chtěla tyto materiály původně využít pro katalytické krakování těžkých olejových frakcí; to by bylo přímým rozšířením aplikace zeolitů Y, u nichž omezená velikost pórů vylučuje objemnější molekuly uhlovodíků z krakovacích procesů nastávajících uvnitř pórů. Kombinace středně silné acidity a velkých pórů činí z aluminosilikátového síta MCM-41 potenciálně vynikající katalyzátor pro hydrokrakování za mírných podmínek i pro oligomerizaci olefinů. Nízká hydrotermální stabilita těchto materiálů v drsných podmínkách regenerátorů krakovacích jednotek však zatím neumožňuje jejich průmyslové využití.

Vzhledem k flexibilitě mezoporézních molekulových sít se velký zájem o jejich katalytické aplikace brzy rozšířil do celé katalytické komunity. Izomorfní substituce některých prvků (např. Al) do silikátové mřížky propůjčuje těmto materiálům kyselé vlastnosti<sup>30</sup>, zatímco inkorporace vanadu a titanu oxidační vlastnosti<sup>31-33</sup>. Náhradou protonů alkalickými kationty ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) získáváme materiály s bazickým charakterem.

V tomto přehledu katalytických vlastností molekulového síta MCM-41 budou ukázány vybrané příklady acidické, bazické a redox katalýzy. V oboru kvalifikované chemie může být v katalyzovaných reakcích, zahrnujících velké molekuly, využito aluminosilikátové síto MCM-41 (cit. <sup>30</sup>); to ilustruje řada selektivních alkylací objemných aromátů nebo acetalizační reakce. Molekulová síta MCM-41 obsahující titan (Ti-MCM-41) se jeví jako alternativní katalyzátory k zeolitům s inkorporovaným titanem (TS-1, Ti-Beta) pro selektivní oxidace objemných molekul peroxidem vodíku, např. pro epoxidaci objemných olefinů, oxidaci 2,6-di-*tert*-butylfenolu na odpovídající chinon a oxidace thiolů na sulfoxidy a sulfony. Jestliže jsou jako oxidanty použity organické hydroperoxydy, je Ti-MCM-41 účinným oxidačním katalyzátorem v případech, kdy je žádoucí bezvodné prostředí. Příkladem bazické katalýzy využívající kationtově vyměněná síta MCM-41 je Knoevenagelova kondenzace.

Extremě velká plocha povrchu síta MCM-41 z něj principiálně činí vhodný nosič pro jemné disperze přechodných (např. Ni, Mo, W, Co) nebo ušlechtilých (Pt, Pd) kovů. Vzhledem k velikosti pórů síta MCM-41 jsou jejich vnitřní stěny také vhodné pro imobilizaci organokovových komplexů a heteropolykyselin. Dva důležité příklady reakcí

katalyzovaných kovy, které je třeba na tomto místě uvést, jsou hydrodesulfurizace plynového oleje a hydrogenace aromátů, jež jsou velmi zajímavé pro rafinérský průmysl. Ukázalo se, že pro tyto reakce má molekulové síto MCM-41 má lepší katalytické vlastnosti než zeolity či konvenční amorfní aluminosilikát.

Lze shrnout, že objev uspořádaných mezoporézních materiálů poskytuje nové a atraktivní možnosti na poli heterogenní katalýzy. Možnost řídit průměr pórů a vytvářet aktivní centra různé povahy inkorporací heteroatomů ve stěnách nebo v mimomřížkových polohách značně rozšiřuje spektrum potenciálních aplikací těchto materiálů.

Materiály MCM-41 mají dále zásadní význam jako adsorbenty. Je například známo, že zeolity s čistě silikátovou mřížkou vykazují vysokou účinnost v selektivní sorpci hydrofobních organických polutantů z odpadních vod. Větší velikost pórů molekulového síta MCM-41 by mohla umožnit jeho využití při adsorpci objemnějších molekul, např. molekul toxických polychlorovaných bifenyly z různých chemických produktů nebo stop herbicidů a pesticidů z pitné vody.

Silikátová molekulová síta MCM-41 jsou rovněž velmi slibná jako nosiče při přípravě materiálů pro pokročilé aplikace. V jejich kanálech byla například úspěšně syntetizována vlákna konjugovaných polymerů s pohyblivými nosiči náboje, což představuje první krok ke konstrukci nanometrových elektronických zařízení<sup>34, 35</sup>.

Co se týče mezoporézních oxidů kovů, jejich aplikace v heterogenní katalýze je evidentní. Např. dostupnost aluminu s velkou plochou povrchu a úzkou distribucí pórů by mohla přinést v řadě katalyzovaných reakcí podstatný užitek; oxidy přechodných kovů by mohly být přímo použity jako redox katalyzátory. Kromě klasických aplikací jsou mezoporézní oxidy kovů zajímavé i z jiných důvodů. Vzhledem k tomu, že jsou strukturovány v délkovém měřítku, v němž lze očekávat kvantová omezení elektronických stavů, měly by mít tyto oxidy i změněné elektronické struktury. Např. u mezoporézního oxidu rhenového, který je jako neporézní tuhá látka kovovým vodičem, by přechod kov-polovodič byl funkcí průměru pórů. Velikost pórů by určovala elektronické vlastnosti anorganické tuhé látky, neboť s rostoucím průměrem pórů by se rozšiřoval zakázaný pás. Takové mezoporézní polovodiče s velkým vnitřním povrchem by mohly nalézt aplikace jako vysoce citlivé senzory.

*Tento výzkum je finančně podporován grantem Nadace Volkswagen č. I/72134.*

## LITERATURA

1. Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C. W., Everett D. H., Heynes J. H., Pernicone N., Ramsay J. D. F., Sing K. S. W., Unger K. K.: *Pure & Appl. Chem.* **66**, 1739 (1994).
2. Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S.: *Nature* **359**, 710 (1992).
3. 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., Scheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834 (1992).
4. Beck J. S., Vartuli J. C., Kennedy G. J., Kresge C. T., Roth W. J., Schramm S. E.: *Chem. Mater.* **6**, 1816 (1994).
5. Franke O., Rathouský J., Schulz-Ekloff G., Zukal A.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* **91**, 309 (1995).
6. Ortlam A., Rathouský J., Schulz-Ekloff G., Zukal A.: *Microporous Materials* **6**, 171 (1996).
7. Rathouský J., Zukalová M., Zukal A.: *Langmuir* (v tisku).
8. Firouzi A., Stucky G. D., Chmelka B. F.: *Synthesis of Microporous Materials: Zeolites, Clays, and Nanostructures* (Ocelli M., Kessler H., ed.), str. 379. M. Dekker, Inc., New York 1996.
9. Israelachvili J. N.: *Intermolecular & Surface Forces*. Academic Press, London 1992.
10. Huo Q., Margolese D. I., Ciesla U., Demuth D. G., Feng P., Gier T. E., Sieger P., Firouzi A., Chmelka B. F., Schuth F., Stucky G. D.: *Chem. Mater.* **6**, 1176 (1994).
11. Monnier A., Schüth F., Huo Q., Kumar D., Margolese D., Maxwell R. S., Stucky G. D., Krishnamurty M., Petroff P., Firouzi A., Janicke M., Chmelka B. F.: *Science* **261**, 1299 (1993).
12. Harting P.: *Quart. J. Microsc. Sci.* **12**, 118 (1872).
13. Simkiss K., Wilbur K. M.: *Biom mineralization: Cell Biology and Mineral Deposition*. Academic Press, San Diego 1989.
14. *Biom mineralization: Chemical and Biochemical Perspectives* (Mann S., Webb J., Williams R., ed.). VCH, New York 1989.
15. *Biomimetic Materials Chemistry* (Mann S., ed.). VCH, Weinheim 1996.
16. Heywood B. R., Mann S.: *Adv Mater.* **6**, 9 (1994).
17. Mann S., Ozin G. A.: *Nature* **382**, 313 (1996).

18. Mann S., Walsh D.: Chem. Brit. 32, 31 (1996).
19. Ozin, G. A., Oliver S.: Adv. Mater. 7, 943 (1995).
20. Oliver S., Ozin G. A., Ozin L. A.: Adv. Mater. 7, 948 (1995).
21. Bowes C. L., Ozin G. A.: Adv. Mater. 8, 13 (1996).
22. Yang H., Kuperman A., Coombs N., Mamicheafara S., Ozin G. A.: Nature 379, 703 (1996).
23. Rathouský J., Schulz-Ekloff G., Zukal A.: Microporous Mater. 6, 385 (1996).
24. Schulz-Ekloff G., Rathouský J., Zukal A.: *Synthesis of Microporous Materials: Zeolites, Clays, and Nanostructures* (Occelli M., Kessler H., ed.), str. 391. M. Dekker, Inc., New York, 1996.
25. Vartuli J. C., Schmitt K. D., Kresge C. T., Roth W. J., Leonowicz M. E., McCullen S. B., Hellring S. D., Beck J. S., Schlenker J. L., Olson D. H., Scheppard E. W.: Chem. Mater. 6, 2317 (1994).
26. Huo Q., Leon R., Petroff P. M., Stucky G. D.: Science 268, 1324 (1995).
27. Ryoo R., Kim J. M., Ko C. H., Shin C. H.: J. Phys. Chem. 100, 17718 (1996).
28. Lin H. P., Mou C. Y.: Science 273, 765 (1996).
29. Behrens P.: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35, 515 (1996).
30. Corma A., Fornés V., Navarro M. T., Pérez-Pariente J.: J. Catal. 148, 569 (1994).
31. Corma A., Navarro M. T., Pérez Pariente J.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994, 147.
32. Franke O., Rathouský J., Schulz-Ekloff G., Stárek J., Zukal A.: Stud. Surf. Sci. Catal. 84, 11 (1994).
33. Tanev P. T., Chibwe M., Pinnavaia T. J.: Nature 368, 321 (1994).
34. Wu C.-G., Bein T.: Science 264, 1757 (1994).
35. Wu C.-G., Bein T.: Science 266, 1013 (1994).

**J. Rathouský, M. Zúkalová and A. Zúkal (J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): Supramolecular Templating: A New Strategy for the Synthesis of Mesoporous Molecular Sieves**

The need to transform compounds with bulky molecules has been a permanent incentive to search for new large-pore molecular sieves. This effort has been recently rewarded by the discovery of a family of mesoporous molecular sieves reported by the Mobil people in 1992. At present, however, the structure of only one member of this family designated as MCM-41 has been completely resolved, consisting of parallel channels ordered into a hexagonal honeycomb structure.

For the synthesis of this class of materials, a completely new procedure, the so called supramolecular templating, has been developed. It is based on the cooperative self-assembling of inorganic and organic components of the reaction mixture into a liquid crystalline mesophase, which determines the structure of the molecular sieve. With MCM-41, this mesophase consists of parallel, hexagonally ordered cylindrical surfactant micelles, whose surface is covered by inorganic anions. Afterwards, their polymerization secures the rigidity of the channel walls. After the removal of the organic component, the porous material proper is obtained.

Mesoporous molecular sieves prepared up to now are either pure silicates or metallosilicates (such as Al, V, or Ti-substituted silicates). These materials have been providing new and attractive possibilities in the field of heterogeneous catalysis. They are also very promising supports for the preparation of materials for advanced applications. Great efforts have been also given to the preparation of mesoporous oxides of transition metals by various modifications of the supramolecular templating.