

SYNTEZA ORAZ POTENCJALNE ZASTOSOWANIA MODYFIKOWANYCH UPORZĄDKO-WANYCH KRZEMIONEK MEZOPOROWATYCH

SYNTHESIS AND POTENTIAL APPLICATIONS OF THE MODIFIED ORDERED MESOPOROUS SILICAS

Paulina Dębek

Agata Wawrzyńczak

UAM w Poznaniu

Wydział Chemii

Pracownia Chemii Stosowanej

ul. Umultowska 89b

61-614 Poznań

e-mail: paulina.debek.91@gmail.com

e-mail: agata.wawrzynczak@amu.edu.pl

Abstract: For many years design and synthesis of inexpensive, environmentally friendly and selective solid catalysts, has been an important and challenging goal in chemical research. Hybrid materials are of interest from the commercial and scientific point of view because they potentially offer the combination of inorganic and organic properties. In 1999 three groups independently developed a novel class of organic-inorganic nanocomposites, known as PMO's (Periodic Mesoporous Organosilicas). In those materials organic groups are located within the structural tectons bridging at least two Si tetrahedral centers. Functional moieties may be incorporated into silica matrix in three different ways: 1) by grafting trialkoxyorganosilanes $(R'O)_3SiR$ onto the surface of silica; 2) by applying "one-pot" synthesis, which is based on the hydrolysis and condensation between a simple alcoxysilane $(R'O)_4Si$ and trialkoxyorganosilanes bearing functional groups $(R'O)_3SiR$; 3) by a condensation of bis-silylated organic compounds $(R'O)_3Si-R-(OR')_3$. So far the PMO-related research was focused mainly on the incorporation of various organic groups in order to design materials for adsorption applications and only limited number of materials was designed for catalysis. However, it is supposed that modifications with heteroatoms will alter chemical and physical properties of these materials due to large difference in the valence, coordination number, atomic weight and electronegativity between silicon and metallic elements. It is already known that pure silicas or organosilicas themselves are catalytically inactive in many reactions. Nevertheless, when metal atoms such as Al, Ti or other d-elements are incorporated into their frameworks, catalytically active sites can be generated.

Keywords: mesoporous silica materials, grafting, co-condensation, PMO's.

Wprowadzenie

Do lat 90-tych XX wieku najpopularniejszymi i najszerzej stosowanymi materiałami, charakteryzującymi się regularną, mikroporowatą strukturą były zeolity, jednakże rosnące zapotrzebowanie na wykorzystywanie sit molekularnych skłoniło naukowców do poszukiwania

materiałów jeszcze lepszych niż tradycyjnie stosowane krystaliczne glinokrzemiany. W roku 1992 firma Mobil Oil Company po raz pierwszy otrzymała nową grupę związków, czyli uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe, których matryce posiadały właściwości bardzo podobne do tych, które wykazują zeolity, tzn. wysoką pojemność sorpcyjną, dużą powierzchnię właściwą

(>700 m²·g⁻¹), obecność mezoporów o dużej objętości (>0,7 cm³·g⁻¹), jednorodną strukturę oraz dość wysoką stabilność termiczną i chemiczną [1]. Wszystkie te cechy sprawiły, że mezoporowate materiały krzemionkowe stały się obiecującymi kandydatami dla zastosowań w obszarze adsorpcji oraz katalizy [2, 3]. Główną ich zaletą jest to, że już na etapie syntezy ma się całkowitą kontrolę nad strukturą otrzymanych produktów. Można w ten sposób wpływać m.in. na powierzchnię właściwą oraz kształt i objętość porów końcowego materiału [4, 5].

Opis zagadnienia

Synteza nanoporowatych krzemianów oparta jest na użyciu odpowiednich surfaktantów (jonowych lub niejonowych), które w określonych warunkach zdolne są do tworzenia miceli, początkowo w rozproszeniu monomolekularnym, a następnie agregujących w cylindryczne lub pałeczkowate fazy ciekłokrystaliczne [6]. Jako źródło krzemu stosuje się ortokrzemian tetraetylu (TEOS), ortokrzemian tetrametylu (TMOS), krzemian sodu lub krzemionkę koloidalną. Tworzenie uporządkowanych materiałów krzemionkowych zachodzi dzięki procesom hydrolizy i kondensacji, w których krzemionka obudowuje się na agregatach utworzonych z surfaktantów, stanowiących tym samym czynniki strukturotwórcze (tzw. templaty) [7]. Po zakończeniu procesów kondensacyjnych następuje usunięcie z matrycy krzemionkowej templaty, co może być przeprowadzone za pomocą kalcynacji lub ekstrakcji.

Dotychczas zsyntezowano setki materiałów krzemionkowych, różniących się między sobą strukturą, wielkością i rozmieszczeniem porów. Wśród sit molekularnych, najbardziej znane są te należące do klasy M41S (MCM-41, MCM-48, MCM-50) oraz SBA (SBA-15, SBA-16). Materiały te bazują na niemal obojętnej z chemicznego punktu widzenia krzemionce, jednak podjęto wiele prób modyfikacji, które prowadzić mogą do otrzymania matryc zdolnych nie tylko do adsorpcji fizycznej, ale także chemicznej. W tym celu szukano sposobów na efektywne „włączenie” związków organicznych do nieorganicznych matryc, chcąc osiągnąć swojego rodzaju hybrydę, posiadającą cechy obu tych komponentów [6]. Dzięki obecności na powierzchni matryc krzemionkowych grup silanolowych, możliwe jest

przyłączenie poprzez reakcje chemiczne różnych grup organicznych lub ugrupowań zawierających heteroatomy, takie jak np. azot lub siarkę. Wśród wielu metod funkcjonalizacji matryc krzemionkowych opracowywanych przez badaczy, wyróżnić można trzy podstawowe: 1) zaszczepianie, czyli tzw. „grafting”, gdzie modyfikacja grupami organicznymi zachodzi na gotowej macierzy krzemionkowej, najczęściej przy użyciu trialkoksyorganosilanów (R'O)₃SiR; 2) współkondensacja, która opiera się na procesach hydrolizy oraz kondensacji, zachodzących pomiędzy prostym alkoksylsilanem (R'O)₄Si a alkoksylorganosilanami (R'O)₃SiR, będącymi prekursorem grup funkcyjnych; 3) kondensacja bis-sililowanych związków organicznych (R'O)₃Si-R-(OR')₃, która prowadzi do otrzymania materiałów z grupy PMOs (*Periodic Mesoporous Organosilicas*).

Jedną z trzech metod otrzymywania organiczno-nieorganicznych hybryd krzemionkowych jest szczepienie, czyli tzw. „grafting”. Polega ono na modyfikacji powierzchni wcześniej zsyntetyzowanych mezoporowatych krzemionek, poprzez szczepienie odpowiednimi grupami funkcyjnymi. Proces ten opiera się głównie na reakcjach organosilanów (R'O)₃SiR, ale także chlorosilanów ClSiR₃ oraz silazanów HN(SiR₃)₃ z wolnymi grupami silanolowymi obecnymi na powierzchni porów krzemionki. Taki sposób funkcjonalizacji, przy przestrzeganiu odpowiednich warunków syntezy, pozwala na zachowanie struktury mezoporowatej krzemionki w jej wyjściowej postaci. Wadą tej metody jest to, że wiązanie grup organicznych we wnętrzu porów powoduje zmniejszenie ich wielkości. Dodatkowo, jeśli cząsteczki wprowadzonych związków w pierwszej kolejności zaczną osadzać się u wejścia kanałów, wówczas wiązanie kolejnych cząsteczek we wnętrzu porów jest utrudnione lub wręcz niemożliwe. W konsekwencji może prowadzić to do niejednorodnego rozmieszczenia ugrupowań organicznych, a nawet do całkowitego zamknięcia się porów. Na korzyść stosowania zaszczepiania przemawia fakt, że matryca otrzymana tą metodą jest wolna od molekuł surfaktanta, który usuwany jest z krzemionek jeszcze przed zaszczepianiem [8]. Materiały zsyntezowane tą metodą odznaczają się wysokim uporządkowaniem struktury i znalazły szereg zastosowań, a wiele przeszkód w otrzymaniu materiału o pożądanym parametrach można ominąć optymalizując

warunki procesu zaszczepiania. Materiały krzemionkowe modyfikowane w sposób

opisany powyżej zostały przez badaczy wykorzystane w różny sposób (tab. 1).

Tabela 1. Przykładowe zastosowania krzemionek mezoporowatych modyfikowanych na drodze zaszczepiania

Materiał	Modyfikacja	Zastosowanie	Literatura
MCM-41	poходna kumaryny (TESPK)	kontrolowane systemy transportowe uwalniające związki aktywne (fenantren)	[9]
MCM-41	grupy aminowe (APTS lub BTSPA), tiolowe (MPTS) oraz winylowe (WTS)	adsorpcja i uwalnianie ibuprofenu oraz rodaminy 6G	[8]
MCM-41	grupy aminowe (APTS)	adsorpcja CO ₂	[10]
MCM-41 SBA-1	grupy aminowe (AP, AEAPTMS, TMSPDETA)	usuwanie toksycznych anionów, m.in. arsenianów i chromianów	[11]
MCM-41 MCM-48 SBA-15	grupy aminowe (APTS)	adsorpcja jonów NO ³⁻ oraz H ₂ PO ₄ ⁻	[12]
MCM-48	grupy aminowe (APTS)	usuwanie CO ₂ i H ₂ S z gazu ziemnego	[13]
SBA-15	grupy tiolowe (MPTS)	adsorpcja jonów Hg ²⁺	[14]
	grupy aminowe (AP)	sorpcja jonów Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cr ³⁺	
SBA-15	grupy karboksylowe (TMCES) oraz grupy aminowe (AP)	immobilizacja enzymu (arylodialkilofosfatazy – OPH)	[15]
SBA-15	grupy tiolowe (MPTS) i imidazolowe	adsorpcja jonów Pd ²⁺ i Pt ²⁺	[16]
SBA-12	grupy aminowe (AP, MAP lub PAP)	adsorpcja CO ₂	[17]
SBA-16	grupy aminowe (AEAPTMS)	adsorpcja CO ₂	[18]

TESPK – 7-[(3-trietoksylo)propoksy]kumaryna

BTSPA – bis(trietoksylopropilo)amina

WTS – winylotrimetoksylan

AEAPTMS – [1-(2-aminoetylo)-3-aminopropilo]trimetoksylan

TMCES – tris(metoksy)karboksylosilan

PAP – 3-(fenylamino)propylotrimetoksylan

APTS – 3-aminopropylotrimetoksylan

MPTS – 3-merkaptopropylotrimetoksylan

AP – 3-aminopropylotrimetoksylan

TMSPDETA – (trimetoksylo)propylodietylenotriamina

MAP – 3-(metylamino)propylotrimetoksylan

Kolejnym sposobem modyfikacji powierzchni mezoporowatych krzemionek jest współkondensacja, w której pożądane grupy organiczne wprowadzane są już na etapie syntezy [19].

W jej trakcie w obecności templaty zachodzą procesy kondensacji pomiędzy tetraalkoksylianami (RO₄)Si, np. TEOS a trialkoksyorganosilanami (R'O)₃SiR. Metoda ta prowadzi do otrzymania substancji, w których grupy funkcyjne są związane kowalencyjnie ze ścianami porów, a ich rozmieszczenie jest równomierne w całej objętości. Wadą tej procedury jest to, że wraz ze wzrostem stężenia trialkoksyorganosilanu w mieszaninie reakcyjnej, stopień uporządkowania struktury maleje na skutek dominacji reakcji homokondensacji nad kondensacją wspólną obu substratów krzemionkowych [20]. Dodatkowo, jeśli ilość wprowadzonych grup organicznych jest zbyt duża, to w konsekwencji następuje zmniejszenie porów krzemionki, a tym samym i powierzchni właściwej materiału. Problemem w metodzie kondensacji wspólnej jest także fakt, iż

cząsteczki surfaktantu są usuwane z matrycy dopiero po zakończeniu syntezy, a więc prawdopodobieństwo zniszczenia uporządkowanej struktury jest dość wysokie. Jednakże warunki syntezy można dobrać tak, aby produkt miał zadowalające właściwości [21]. Potencjalne zastosowania krzemionek mezoporowatych otrzymanych na drodze współkondensacji przedstawiono w tabeli 2.

Trzeci sposób syntezy krzemionkowych hybryd organiczno-nieorganicznych opiera się na reakcjach hydrolizy i kondensacji mostkowych prekursorów organicznych typu (R'O)₃Si-R-Si(OR')₃. Wprowadzane grupy modyfikujące wiążą się kowalencyjnie wewnątrz ścian porów, prowadząc do otrzymania nowej klasy związków tzw. PMOs. Materiały te cechuje obecność organicznych jednostek mostkowych we wnętrzu ścian porów, dzięki czemu stają się obiecującymi kandydatami w katalizie [22], chromatografii [23], nanoelektronice [24] oraz adsorpcji [25].

Tabela 2. Przykłady zastosowań krzemionek mezoporowatych modyfikowanych metodą współkondensacji

Materiał	Modyfikacja	Zastosowanie	Literatura
MCM-41	grupy aminowe	katalizatory w reakcji kondensacji Knoevenagela	[26, 27]
MCM-41	grupy fluorowęglowodorowe (F13)	otrzymywanie tkanin o wysokim stopniu hydrofobowości	[28]
SBA-15	rodamina-B	układy do kontrolowanego uwalniania leków, fluorescencyjne cząsteczki-sondy w diagnostyce medycznej oraz terapia synchrononowa	[29]
SBA-15	grupy aminowe (AP, AC)	katalizatory w kondensacji aldolowej 4-nitrobenzaldehydu i acetonu	[30]
HMS MSU-1 MSU-3	grupy aminowe (cyclam)	kompleksowanie jonów Cu^{2+} i Co^{2+}	[31]
MCM-41	grupy aminowe (APTS lub BTSPA), tiolowe (MPTS) oraz winylowe (WTS)	adsorpcja i uwalnianie ibuprofenu oraz rodminy 6G	[8]
MCM-41	grupy alkilowe (OTMS, DDTES, ODTES)	wypełnienia kolumn w HPLC	[32]
MCM-41 MCM-48 SBA-15	grupy aminowe (APTS)	adsorpcja jonów NO_3^- oraz H_2PO_4^-	[12]
SBA-15	grupy tiolowe (MPTS)	adsorpcja jonów Hg^{2+}	[33]
SBA-15	grupy aminowe (AP, NN, NNN)	adsorpcja jonów Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+}	[34, 35]
SBA-15	grupy aminowe (AP)	układy do kontrolowanego uwalniania ibuprofenu	[36]
SBA-15	grupy aminowe (AP)	immobilizacja chiralnego kompleksu salenowego z jonami Mn^{3+} i utworzenie selektywnego katalizatora asymetrycznej epoksydacji olefin	[37]
SBA-15	po pochodne mocznika (FTU)	adsorpcja jonów Hg^{2+}	[38]

F13 – tridekafluorooktylotrietoksylan
AC – 3-(trietoksylpropylo) *tert*-butylokarbaminian
APTS – 3-aminopropylotrietoksylan
MPTS – 3-merkaptopropylotrietoksylan
OTMS – n-oktylotrietoksylan
ODTES – n-oktadecylotrietoksylan
NN – [2-amino-etyloamino]-propylotrietoksylan
FTU – 1-furoilotiomocznik

AP – 3-aminopropylotrietoksylan
cyclam – 1,4,8,11-tetraazocykloheksan
BTSPA – bis(trietoksylpropylo)amina
WTS – winylotrietoksylan
DDTES – n-dodecylotrietoksylan
AP – aminopropylotrietoksylan
NNN – [(2-aminoetyloamino)etyloamino]propylotrietoksylan

Wielką zaletą materiałów PMOs jest też to, że możliwe jest dalsze modyfikowanie ich powierzchni poprzez wiązanie dodatkowych grup funkcyjnych [39]. Wśród prekursorów stosowanych do syntezy PMOs znajdują się m.in. bis-silanolowe pochodne metylu (bądź dalszych węglowodorów), jak również substraty o bardziej skomplikowanej budowie, np. pochodne aromatyczne lub związki zawierające heteroatomy. Wśród stosowanych środków powierzchniowo czynnych znajdują się zarówno te o budowie jonowej [40], jak i niejonowej [41]. Mnogość wariantów syntezy sprawia, że materiały z grupy PMOs stanowią

obecnie jedne z najczęściej badanych układów hybrydowych. Świadczyć może o tym liczba publikacji, w tym obszernych prac przeglądowych, które ukazały się w ostatnich latach w renomowanych czasopismach naukowych [42, 43]. W tabeli 3 zestawione zostały przykładowe zastosowania wybranych PMOs.

Warto również wspomnieć o tym, że krzemionkowe mezoporowate sita molekularne modyfikowane mogą być nie tylko przy pomocy grup funkcyjnych, ale również poprzez wprowadzenie atomów metali, zarówno na powierzchnię, jak i do wnętrza ścian matrycy krzemionkowej [44, 45]. Ostatnio pojawiły się

również doniesienia o układach katalitycznych, w których uporządkowane krzemionki

mezoporowate posłużyły jednocześnie jako nośniki dla atomów metali oraz enzymów [46].

Tabela 3. Przykładowe zastosowania uporządkowanych materiałów krzemionkowych z grupy PMOs

Rodzaj PMO	Prekursory	Zastosowanie	Literatura
PMO z mostkami etylenowymi	BTME	adsorpcja lizozymu	[47]
PMO z mostkami benzenowymi i etylobenzenowymi	BTEB oraz BTMEB	wykrywanie i adsorpcja trinitrotoluenu (TNT)	[48]
PMO z mostkami etylenowymi i benzenowymi	BTEE oraz BTEEB	adsorpcja 4-nitrofenolu, 4-chlorofenolu oraz 4-metylofenolu	[49]
PMO z mostkami etylenowymi modyfikowane glinem	Al(OiPr) ₃ oraz BTME	katalizatory reakcji alkiłowania 2,4-di-tert-butylofenolu alkoholem cynamonowym	[50]
PMO z kompleksem palladowym	siliowany kompleks palladu	reakcja Suzukiego-Miyaura	[51]
PMO z kompleksami metaloorganicznymi M-PPh ₂ -PMO(R) gdzie: M = Pd ²⁺ , Au ⁺ , Ru ²⁺ , Rh ⁺ PPh ₂ = ligand: PPh ₂ CH ₂ CH ₂ - R = grupy fenyłowe (Ph) lub bifenyłowe (Ph ₂)	metaloorganiczne silany mostkowe	katalizatory reakcji organicznych prowadzonych w środowisku wodnym (sprzężanie Sonogashiry, reakcja Hecka, reakcja Barbiera)	[52, 53]
PMO z grupami sulfonowymi	BTEB oraz MPTMS	katalizatory w reakcji estryfikacji kwasu octowego etanolem	[54]
	BTESPTS	selektywna adsorpcja Hg ²⁺ w obecności innych jonów	[55]
	BTME oraz CSPTMS	katalizator w reakcjach eteryfikacji, materiał do produkcji ogniw paliwowych	[56]
PMO z grupami tiolowymi	silan zawierający grupy merkaptopropylowe	adsorpcja jonów Hg ²⁺	[57]

BTME – 1,2-bis(trimetoksylo)etan
BTMEB – bis(trimetoksylo)etylo)benzen
BTEEB – 1,4-bis(trimetoksylo)etylo)benzen
BTESPTS – tetraierczek (1,4)-bis(trimetoksylo)propanu

BTEB – 1,4-bis(trimetoksylo)benzen
BTEE – 1,2-bis(trimetoksylo)etan
MPTMS – 3-merkaptopropylotrimetoksylo)etan
CSPTMS – 2-(4-chlorosulfonylofenylo)etylotrimetoksylo)etan

Podsumowanie

Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe przez wielu badaczy są określane jako „materiały przyszłości”. Od czasu odkrycia na początku lat 90-tych XX w., zainteresowanie nimi nieustająco wzrasta, co potwierdza pojawiająca się co roku znaczna

ilość publikacji naukowych na ten temat. Funkcjonalizacja matryc krzemionkowych jest odpowiedzią na rosnące zapotrzebowanie na tego typu rozwiązania w wielu dziedzinach nauki i technologii, a specyficzne właściwości materiałów hybrydowych predestynują je do zastosowań w wielu gałęziach nauki, przede wszystkim w katalizie i adsorpcji.

Literatura

1. 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., McCullen, S.B., Higgins, J.B., Schlenker, J.L., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *JACS*, 1992, 114, pp. 10834-10843.
2. Corma, A., From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis, *Chem. Rev.*, 1997, 97, pp. 2373-2419.

3. Taguchi, A., Schüth, F., Ordered mesoporous materials in catalysis, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, 77, pp. 1-45.
4. Lin, H.-P., Mou, Ch.-Y., Structural and morphological control of cationic surfactant-templated mesoporous silica, *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35, pp. 927-935.
5. Huo, Q., Margolese, D.I., Stucky, G.D., Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials, *Chem. Mater.*, 1996, 8, pp. 1147-1160.
6. Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J., Fröba, M., Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, pp. 3216-3251.
7. Ying, J.Y., Mehnert, C.P., Wong, M.S., Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, pp. 56-77.
8. Wang, G., Otuonye, A.N., Blair, E.A., Denton, K., Tao, Z., Asefa, T., Functionalized mesoporous materials for adsorption and release of different drug molecules: A comparative study, *J. Solid State Chem.*, 2009, 182, pp. 1649-1660.
9. Mal, N.K., Fujiwara, M., Tanaka, Y., Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarin-modified mesoporous silica, *Nature*, 2003, 421, pp. 350-353.
10. Kim, S.-N., Son, W.-J., Choi, J.-S., Ahn, W.-S., CO₂ adsorption using amine-functionalized mesoporous silica prepared via anionic surfactant-mediated synthesis, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, 115, pp. 497-503.
11. Yoshitake, H., Yokoi, T., Tatsumi, T., Adsorption of chromate and arsenate by amino-functionalized MCM-41 and SBA-1, *Chem. Mater.*, 2002, 14, pp. 4603-4610.
12. Saad, R., Hamoudi, S., Belkacemi, K., Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-functionalized mesoporous silicas, *J. Porous Mater.*, 2008, 15, pp. 315-323.
13. Huang, H.Y., Yang, R.T. Amine-grafted MCM-48 and silica xerogel as superior sorbents for acidic gas removal from natural gas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42, pp. 2427-2433.
14. Liu, A.M., Hidajat, K., Kawi, S., Zhao, D.Y., A new class of hybrid mesoporous materials with functionalized organic monolayers for selective adsorption of heavy metal ions, *Chem. Commun.*, 2000, 13, pp. 1145-1146.
15. Lei, Ch., Shin, Y., Liu, J., Ackerman, E.J., Entrapping enzyme in a functionalized nanoporous support, *JACS*, 2002, 124, pp. 11242-11243.
16. Kang, T., Park, Y., Choi, K., Lee, J.S., Yi J., Ordered mesoporous silica derivatized with imidazole-containing functionalities as a selective adsorbent of precious metal ions. *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, pp. 1043-1049.
17. Zelenak, V., Halamova, D., Gaberova, L., Bloch, E., Llewellyn, P., Amine-modified SBA-12 mesoporous silica for carbon dioxide capture, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, 116, pp. 358-364.
18. Wei, J., Shi, J., Pan, H., Zhao, W., Ye, Q., Shi, Y., Adsorption of carbon dioxide on organically functionalized SBA-16, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, 116, pp. 394-399.
19. Huh, S., Wiench, J.W., Yoo, J.-Ch., Pruski, M., Lin, V.S.-Y., Organic functionalization and morphology control of mesoporous silicas via a co-condensation synthesis method, *Chem. Mater.*, 2003, 15, pp. 4247-4256.
20. Trewyn, B.G., Slowing, I.I., Giri, S., Chen, H.-T., Lin, V.S.-Y., Synthesis and functionalization of a mesoporous silica nanoparticle based on the sol-gel process and applications in controlled release, *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40, pp. 846-853.
21. Kumar, P., Gulianti, V.V., Periodic mesoporous organic-inorganic hybrid materials: Applications in membrane separations and adsorption, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2010, 132, pp. 1-14.
22. Yang, Q., Liu, J., Zhang, L., Li, C., Functionalized periodic mesoporous organosilicas for catalysis, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, pp. 1945-1955.
23. Martin, T., Galarneau, A., Di Renzo, F., Brunel, D., Fajula, F., Great improvement of chromatographic performance using MCM-41 spheres as stationary phase in HPLC, *Chem. Mater.*, 2004, 16, pp. 1725-1731.
24. Hatton, B. D., Landskron, K., Whitnall, W., Perovic, D. D., Ozin, G. A. Spin-coated PMOs thin films towards a new generation of low-dielectric-constant materials, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15, pp. 823-829.
25. Vidal, C.B., Barros, A.L., Moura, C.P., de Lima, A.C.A., Dias, F.S., Vasconcelos, L.C.G., Fechine, P.B.A., Nascimento, R.F., Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous

- solutions by modified periodic mesoporous organosilica, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2011, 357, pp. 466-473.
26. Macquarrie, D.J., Jackson, D.B., Aminopropylated MCMs as base catalysts: a comparison with aminopropylated silica, *Chem. Commun.*, 1997, 18, pp. 1781-1782.
27. Macquarrie, D.J., Jackson, D.B., Tailland, S., Utting, K.A., Organically modified hexagonal mesoporous silicas (HMS) – remarkable effect of preparation solvent on physical and chemical properties, *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, pp. 1843-1849.
28. Pereira, C., Alves, C., Monteiro, A., Magén, C., Pereira, A.M., Ibarra, A., Ibarra, M.R., Tavares, P.B., Araújo, J.P., Blanco, G., Pintado, J.M., Carvalho, A.P., Pires, J., Pereira, M.F.R., Freire, C., Designing novel hybrid materials by one-pot co-condensation: From hydrophobic mesoporous silica nanoparticles to superamphiphobic cotton textiles, *Appl. Mater. Interfaces.*, 2011, 3, pp. 2289-2299.
29. He, Q., Shi J., Cui, X., Zhao, J., Chen, Y., Zhou, J., Rhodamine B-co-condensed spherical SBA-15 nanoparticles: Facile co-condensation synthesis and excellent fluorescence features, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, pp. 3395-3403.
30. Brunelli, N.A., Venkatasubbaiah, K., Jones, C.W., Cooperative catalysis with acid-base bifunctional mesoporous silica: Impact of grafting and co-condensation synthesis methods on material structure and catalytic properties, *Chem. Mater.*, 2012, 24, pp. 2433-2442.
31. Corriu, R.J.P., Mehdi, A., Reyé, C., Thieuleux, C. Direct synthesis of functionalized mesoporous silica by non-ionic assembly routes. *Chem. Mater.*, 2004, 16, pp. 159-166.
32. Salesch, T., Bachmann, S., Brugger, S., Rabelo-Schaefer, R., Albert, K., Steinbrecher, S., Plies, E., Mehdi, A., Reyé, C., Corriu, R.J.P., Lindner, E., New inorganic-organic hybrid materials for HPLC separation obtained by direct synthesis in the presence of a surfactant, *Adv. Funct. Mater.*, 2002, 12, pp. 134-142.
33. Aguado, J., Arsuaga, J.M., Arencibia, A., Influence of synthesis conditions on mercury adsorption capacity of propylthiol functionalized SBA-15 obtained by co-condensation, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, 109, pp. 513-524.
34. Aguado, J., Arsuaga, J.M., Arencibia, A. Lindo, M., Gascón, V., Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 163, pp. 213-221.
35. Da'na, E., De Silva, N., Sayari, A. Adsorption of copper on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Kinetics properties, *Chem. Eng. J.*, 2011, 166, pp. 454-459.
36. Song, S.-W., Hidajat, K., Kawi, S., Functionalized SBA-15 materials as carriers for controlled drug delivery: Influence of surface properties on matrix-drug interactions, *Langmuir*, 2005, 21, pp. 9568-9575.
37. Lou, L.-L., Jiang, S., Yu, K., Gu, Z., Ji, R., Dong, Y., Liu, S., Mesoporous silicas functionalized with aminopropyl via co-condensation: Effective supports for chiral Mn(III) salen complex, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2011, 142, pp. 214-220.
38. Mureseanu, M., Reiss, A., Cioatera, N., Trandafir, I., Hulea, V., Mesoporous silica functionalized with 1-furoyl thiourea urea for Hg(II) adsorption from aqueous media, *J. Hazard. Mater.*, 2010, 182, pp. 197-203.
39. Xia, H.-S., Zhou, (Clayton) Ch.-H., Tong, D.S., Lin, Ch.X., Synthesis chemistry and application development of periodic mesoporous organosilicas, *J. Porous Mater.*, 2010, 17, pp. 225-252.
40. Hamoudi, S., Yang, Y., Moudrakovski, I.L., Lang, S., Sayari, A., Synthesis of porous organosilicates in the presence of alkyltrimethylammonium chlorides: Effect of the alkyl chain length, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, pp. 9118-9123.
41. Muth, O., Schellbach, C., Fröba, M., Triblock copolymer assisted synthesis of periodic mesoporous organosilicas (PMOs) with large pores, *Chem. Commun.*, 2001, 19, pp. 2032-2033.
42. Mizoshita, N., Tania, T., Inagaki, S., Syntheses, properties and applications of periodic mesoporous organosilicas prepared from bridged organosilane precursors, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, pp. 789-800.
43. Van Der Voort, P., Esquivel, D., De Canck, E., Goethals, F., Van Driessche, I., Romero-Salguero, F.J., Periodic Mesoporous Organosilicas: From simple to complex bridges; a comprehensive overview of functions, morphologies and applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, pp. 3913-3955.
44. Huirache-Acuña, R., Nava, R., Peza-Ledesma, C.L., Lara-Romero, J., Alonso-Núñez, G., Pawelec, B., Rivera-Muñoz, E.M., SBA-15 silica as catalytic support for hydrodesulfurization catalysts, *Materials*, 2013, 6, pp. 4139-4167.

45. Yang, X., Chen, D., Liao, S., Song, H., Li, Y., Fu, Z., Su, Y., High-performance Pd-Au bimetallic catalyst with mesoporous silica nanoparticles as support and its catalysis of cinnamaldehyde hydrogenation, *J. Catal.*, 2012, 291, p. 36.
46. Engström, K., Johnston, E.V., Verho, O., Gustafson, K.P.J., Shakeri, M., Tai, Ch.-W., Bäckvall, J.-E., Co-immobilization of an enzyme and a metal into the compartments of mesoporous silica for cooperative tandem catalysis: an artificial metalloenzyme, *Angew. Chem.*, 2013, 125, pp. 14256-14260.
47. Qiao, S.Z., Djojoputro, H., Hu, Q., Lu, G.Q., Synthesis and lysozyme adsorption of rod-like large-pore periodic mesoporous organosilica, *Prog. Solid State Ch.*, 2006, 34, pp. 249-256.
48. Trammell, S.A., Zeinali, M., Melde, B.J., Charles, P.T., Velez, F.L., Dinderman, M.A., Kusterbeck, A., Markowitz, M.A., Nanoporous organosilicas as preconcentration materials for the electrochemical detection of trinitrotoluene, *Anal. Chem.*, 2008, 80, pp. 4627-4633.
49. Burleigh, M.C., Markowitz, M.A., Spector, M.S., Gaber, B.P., Porous polysilsesquioxanes for the adsorption of phenols, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36, pp. 2515-2518.
50. Yang, Q., Li, Y., Zhang, L., Yang, J., Liu, J., Li, C., Hydrothermal stability and catalytic activity of aluminum-containing mesoporous ethane-silicas, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, pp. 7934-7937.
51. Corma, A., Das, D., García, H., Leyva, A., A periodic mesoporous organosilica containing a carbapalladacycle complex as heterogeneous catalyst for Suzuki cross-coupling. *J. Catal.* 2005, 229, pp. 322-331.
52. Huang, J., Zhu, F., He, W., Zhang, F., Wang, W., Li, H., Periodic mesoporous organometallic silicas with unary or binary organometals inside the channel walls as active and reusable catalysts in aqueous organic reactions, *JACS*, 2010, 132, pp. 1492-1493.
53. Zhang, F., Li, H., Water-medium organic synthesis over active and reusable organometal catalysts with tunable nanostructures, *Chem. Sci.*, 2014, 5, pp. 3695-3707.
54. Yang, Q., Kapoor, M.P., Inagaki, S., Shirokura, N., Kondo, J.N., Domen, K., Catalytic application of sulfonic acid functionalized mesoporous benzene-silica with crystal-like pore wall structure in esterification, *J. Mol. Catal. A*, 2005, 230, pp. 85-89.
55. Zhang, L., Zhang, W., Shi, J., Hua, Z., Li, Y., Yan, J., A new thioether functionalized organic-inorganic mesoporous composite as a highly selective and capacious Hg^{2+} adsorbent, *Chem. Commun.*, 2003, 2, pp. 210-211.
56. Hamoudi, S., Royer, S., Kaliaguine, S., Propyl- and arene-sulfonic acid functionalized periodic mesoporous organosilicas, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2004, 71, pp. 17-25.
57. Zhang, W.-H., Zhang, X., Zhang, L., Schroeder, F., Harish, P., Hermes, S., Shi, J., Fischer, R.A., Synthesis of periodic mesoporous organosilicas with chemically active bridging groups and high loadings of thiol groups, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, pp. 4320-4326.