

Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság

**VIII. Nemzetközi
Vegyészkonferencia**

**Kolozsvár
2002. november 15–17.**

Kiadó

Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság (EMT)

Felelős kiadó

Égly János

Szerkesztő

Majdik Kornélia

Nyomdai előkészítés

Prokop Zoltán

Nyomtatás

Incitato nyomda – Kolozsvár

Felelős vezető: Biró Á. Attila

A kiadvány megjelenését támogatta

Illyés Közalapítvány – Budapest

Oktatási és Kutatási Minisztérium (MEC) – Bukarest

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
NEMZETKÖZI VEGYÉSZKONFERENCIA (8 ; 2002 ; Cluj-Napoca)
VIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia : Kolozsvár,
15-17. november 2002. - Kolozsvár [Cluj-Napoca] : Erdélyi Magyar
Műszaki Tudományos Társaság, 2002
p. ; cm.
ISBN 973-85809-8-6

54(063)

Enzimutánzó fémkomplexek immobilizálása pórusos mátrixokban

Labádi Imre¹, Szilágyi István¹, Sitkei Eszter¹,
Pálinkó István², Hernádi Klára³

¹Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

²Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék

³Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Bevezetés

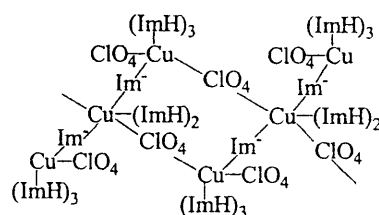
A rétegszilikátok és a mezopórusos molekulasziták (az MCM-típusú anyagok) egy részénél, a rétegek közötti távolság, illetve a pórusméret elég tág határok között változtatható. Továbbá ezen anyagok felülete viszonylag könnyen módosítható. A módosításra többek között felhasználhatók szerves molekulák, fémkomplexek, stb. E molekulák rögzíthetők másodlagos kötésekkel (pl. hidrogénhid), de az immobilizálás megtörténhet elsődleges kötésekkel is (kovalens vagy ionos kölcsönhatás), ha rendelkezésre állnak az ehhez megfelelő csoportok mind a rögzítendő vendégmolekulában, mind a gazda rétegszilikátban vagy mezopórusos molekulaszitában. Fémkomplexek rögzítése után kialakulhatnak olyan hibrid anyagok, amelyek jól utánozhatják bizonyos enzimek prosztetikus csoportjainak működését. Az így létrejövő heterogenizált katalizátorok kezelhetősége biztosan jobb, mint a homogén megfelelőké (használat után könnyen visszanyerhetők, és újra aktiválhatók), és várhatóan aktivitásuk és szelektivitásuk sem csökken jelentősen, sőt, szerencsés esetben még esetleg növekedhet is.

E munkában azokat az eredményeinket bocsájtjuk közre, amelyeket a *szuperoxid dizmutáz* enzim (SOD) működését utánzó komplex előállítására, rétegszilikátban, illetve mezopórusos molekulaszitában történő immobilizálására, és a kapott anyagok aktivitás-vizsgálata során nyertünk. Előállított anyagainkat különféle fizikai kémiai módszerekkel (IR spektroszkópia, röntgendiffrakció, termikus módszerek, BET felületmérés) jellemeztük, és aktivitásukat a hidrogénperoxid bontásával teszteltük.

Kísérleti rész

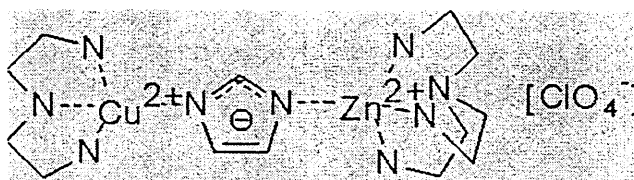
A komplexek előállítása és immobilizálásuk

Vendégmolekulaként különböző összetételű, többmagvú, nitrogéntartalmú ligandumokat és Cu(II)-ionokat, vagy Cu(II)- és Zn(II)-ionokat tartalmazó komplexeket alkalmaztunk (komplex 1 és 2 az 1. illetve 2. ábrán). A komplexek előállításához ismert receptet használtunk fel [1-3].



1. ábra

A di-(μ-imidazolato, diperchlorato)-oktaimidazol-trisrész(II)perchlorát (komplex 1)



2. ábra

A Cu(II)-dietilén-triamino- μ -imidazolátó-Zn(II)-trisz-aminoetilamin triperklorátó komplex szerkezete (komplex 2)

Az egyik gazdaként alkalmazott anyagunk az AlMCM-41 mezopórusos aluminoszilikát, a másik pedig egy rétegszilikát, a montmorillonit (Bentolit-H, Laporte) volt. A komplexek bevitele izopropanolos közegben történt. A komplexeket nem összetevőnként, hanem szintézisük után immobilizáltuk úgy, hogy a gazdaanyag izopropanolos szuszpenziójához csepegtettük az izopropanolban oldott komplexet, az így kapott elegyet 24 órán át kevertettük. Az immobilizált anyaghoz szűrés és szárítás után jutottunk.

Az előállított anyagok jellemzése

A szabad komplexek és a szilárd mátrixban való rögzítésük után kapott anyagok IR spektrumait a KBr-os módszerrel vettük fel a közép-IR tartományban, BIO-RAD FTS-65A/896 spektrofotométert alkalmazva.

A termoanalitikai görbéket egy MOM derivatográffal, kerámiatégelyben, a 300 K – 1000 K hőmérséklettartományban, 10 K/min fűtési sebességet alkalmazva vettük fel. Referensanyagként Al_2O_3 -ot használtunk.

A BET-felületek megméréséhez egy közönséges volumetrikus adszorpciós készüléket használtunk. A mérések a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén történtek (77,4 K).

A porröntgen diffraktogramokat egy DRON 3 típusú készüléken rögzítettük, és az eredményeket a rétegtávolság és a pórusméret meghatározására használtuk.

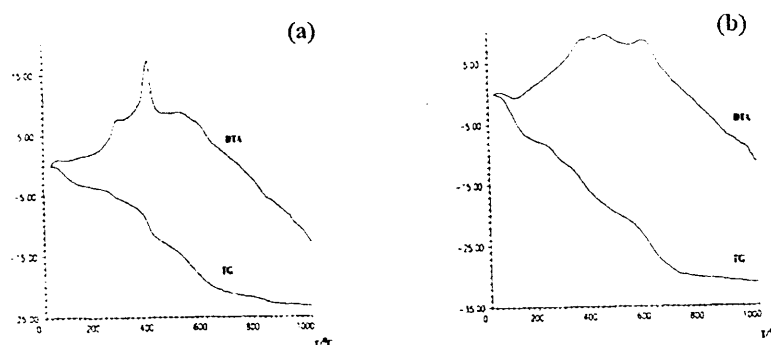
Tesztreakcióként a H_2O_2 bomlási reakcióját használtuk. Egy jól kevert üstreaktorba helyeztünk 100 mg katalizátort és H_2O_2 1,5%-os vizes oldatát. A reakcióhőmérséklet 333 K volt. A H_2O_2 koncentrációját, titanilszulfáttal való komplexképzés után, UV-VIS spektrofotometriával követtük.

Eredmények és értékelésük

Röntgen- és BET-felületmérések kimutatták, hogy immobilizálás után a gazdanyagok szerkezete alapjaiban nem módosult. A montmorillonit rétegtávolsága (1,46 nm), az AlMCM-41 pórusmérete (4,059 nm) nem változott az immobilizálás hatására, és a BET-felületek sem módosultak lényegesen. A szilárd mátrixba bevitt komplexek (1 és 2) viszont másként, illetve kissé magasabb hőmérsékleten bomlanak, mint szabad állapotban (3. ábra).

Az illusztrációként használt mintákban (a szabad illetve a montmorillonitban rögzített 2 komplex) a TG görbe szerint először a Zn(II)-ionhoz kötött trisz-aminoetilamin ligandum távozik (530 K), majd a dietilén-triamino ligandum bomlik el. Utolsó lépésként az imidazolátó-híd tűnik el. A teljes bomlási folyamat véget ér 923 K-en.

A termogravimetriás görbék összehasonlító vizsgálata azt mutatja, hogy mindkét mátrix megnöveli a Cu-Zn-komplex stabilitását. Robbanás helyett (ezt tapasztaltuk a szabad komplex esetén) a teljes bomlás 673 K-en ér véget AlMCM-41-en, míg a rétegszilikát stabilizáló hatása 923 K-ig tart.



3. ábra

A (a) szabad Cu(II)-dietilén-triamino- μ -imidazolátó-Zn(II)-trisz-aminoetilamin triperklorátó komplex és (b) a montmorillonitban rögzített komplex TG (termogravimetriai) és DTA (differenciális termoanalitikai) görbéi

A stabilizáció ténye a szilárd mátrixszal való kölcsönhatásra utal, amely valószínűleg a nagy komplex-kation ioncseréje. A komplex rögzítését a ligandum nitrogénatomjai és a gazdaanyagok szilanolos hidroxilcsoportjai között kialakuló hidrogénhidak valószínűleg tovább erősítik.

A gazdaanyagok nem bontják a hidrogén-peroxidot ($\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$), de a szabad komplexek – 30 perc indukciós periódus után – igen. A Cu-Zn komplex a reakció végére (a gázfejlődés megszűnik) elbomlik – eredetileg kék színe zölddévá válik. A montmorillonitban rögzített Cu-Zn komplex bontja a H_2O_2 -t, igaz 70 perc indukciós idő eltelte után. Az immobilizált komplex aktivitása azonban nagyobb ($97,6 \text{ h}^{-1}$), mint azt a szabad komplex esetén tapasztaltuk ($71,6 \text{ h}^{-1}$). Az immobilizált komplex hőstabilitása is jobb, és élettartama is hosszabb. Legalább háromszor egymás után, lényeges aktivitáscsökkenés nélkül felhasználható, amíg a szabad komplex aktivitása gyorsan elenyészik. Ráadásul, a katalizátor nem igényel különösebb előkezelést a reakciók között. Meg kell azonban jegyeznünk, hogyha a Cu-imidazolátó komplexet akármelyik általunk használt gazdaanyagban, illetve a Cu-Zn komplexet AIMCM-41-ben rögzítjük, a hidrogénperoxid bomlásában tökéletesen inaktív anyagokat kapunk. Feltehetően az immobilizált komplexek ekkor teljesen kitöltik a rendelkezésükre álló teret, így a reaktáns nem éri el a potenciális aktív centrumokat.

Következtetések

A szuperoxid dizmutáz prosztetikus csoportjára hasonlító Cu-Zn komplex sikeresen rögzíthető mind a montmorillonit rétegszilikát rétegei között, mind az AIMCM-41 molekulaszita csatornáiban. A H_2O_2 bomlását azonban csak a montmorillonitban immobilizált komplex katalizálja. A heterogenizált komplex hőhatásra kevésbé érzékeny, hosszabb élettartamú és aktívabb, mint a szabad komplex.

Köszönetnyilvánítás

E munka az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA T034793) támogatásával készült. Az anyagi támogatásért a szerzők köszönetet mondanak.

Irodalomjegyzék

- [1] Sundberg R.J., Martin R.B., *Chem. Rev.* 74 (1974) 471.
- [2] Ivarsson, G., Bruno K.S., Lundberg K.S., Ingri N., *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 3005.
- [3] Sato, M., Nagae, S., Miyoshi U., Nakaya J., *J. Chem.Soc., Chem.Comm.* (1984) 1661.