

Дәріс 15. Фаза аралық тасымал катализі. Иммобилизацияланған катализаторлар. Катализдегі полимер-иммобилизацияланған кластерлер және металл нанобөлшектері. Тасымалдағыштарға отырғызылған полимермен қорғалған металл нанобөлшектеріне негізделген катализаторлар.

Гетерогенді катализаторлар көп жағдайда қатты тасымалдағыш (реакция жылдамдығын арттыру үшін әдетте кеуекті қатты зат) бетінде тасымалданатын каталитикалық белсенді компоненттерден тұрады және энергия мен мұнай өндірісінде, сондай-ақ тауарлық химиялық заттар кеңінен қолданылады. Катализ ғалымындағы соңғы кездегі бір стратегия – біртекті катализаторды ерімейтін тасымалдағышқа иммобилизациялау, яғни біртекті катализаторды гетерогенизациялау. Гомогенді иммобилизациялаудың төрт жалпы әдісі катализатор мен қатты тасымалдағыш арасындағы әрекеттесу негізінде анықталуы мүмкін: коваленттік байланыс, электростатикалық әрекеттесу, адсорбция және инкапсуляция.

Коваленттік байланыстыру біртекті катализаторларды иммобилизациялаудың ең жиі қолданылатын әдісі болып табылады. Электростатикалық иондық әрекеттесу арқылы иммобилизация концептуалды түрде қарапайым және иондық катализаторларды немесе иммобилизация жағдайында ионизациялануы мүмкін катализаторларды алудың жеңіл әдісі болып табылады.

Адсорбция әдісі қарапайым болғанымен, катализатор мен тасымалдағыш арасындағы әлсіз әрекеттесу салдарынан тұрақсыз катализаторды алуға бейім. Инкапсуляция катализатор мен тасымалдағыштің өзара әрекеттесуін қажет етпейтін жалғыз катализаторды иммобилизациялау әдісі болып табылады, бірақ тасымалдағыштағы саңылаулардың мөлшері иммобилизацияланған катализатордың кинетикалық өлшемінен кішірек болуы керек.

Осы төрт иммобилизация әдісіне қосымша ферменттердің көмегімен кросс-байланыстыру және тұзақтандыруды да қолдануға болады.

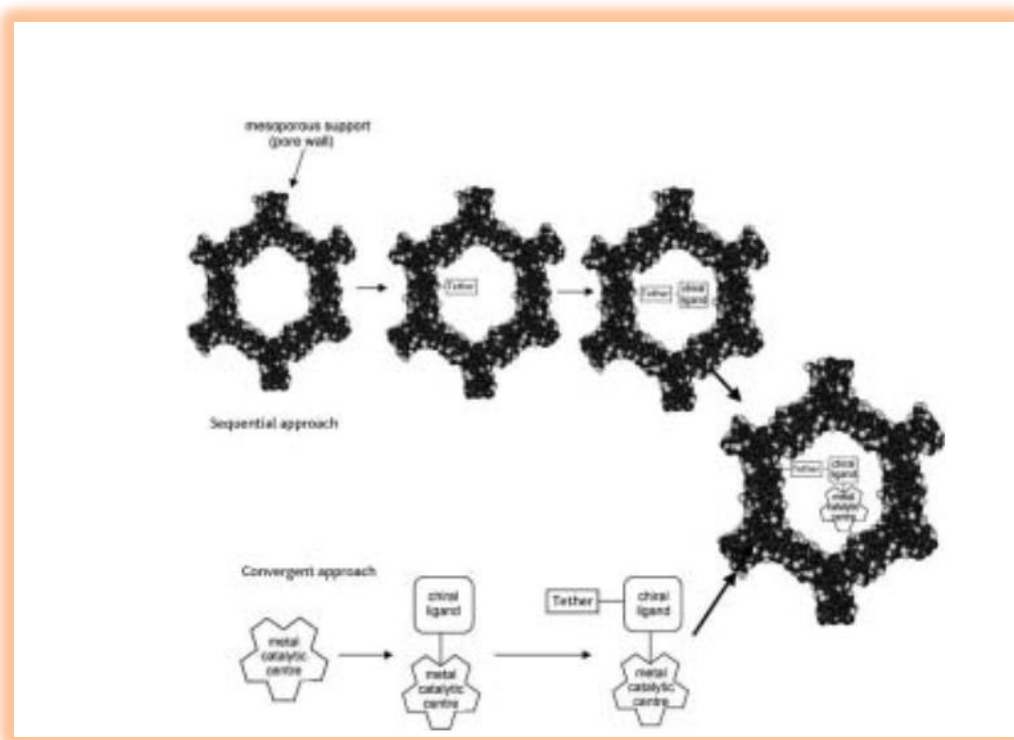
Коваленттік байланыс

Тұтастай алғанда, тиімді иммобилизациялау үшін алдымен тасымалдағыш функционалды болуы керек. Реттелген мезокеуекті кремнеземдер біртекті және ферменттік катализаторларды ковалентті байланыс арқылы иммобилизациялау үшін тамаша мүмкіндіктер береді, өйткені жақсы анықталған силанол топтарының болуымен түсіндіріледі. Бұл топтар функциялану үшін реактивті алаңдарды қамтамасыз етеді және иммобилизацияланған катализатордың орнын және тығыздығын дәл бақылауға мүмкіндік беретін реттелетін бет қасиеттерін ұсынады.

Коваленттік байланыс арқылы біртекті катализаторларды иммобилизациялау

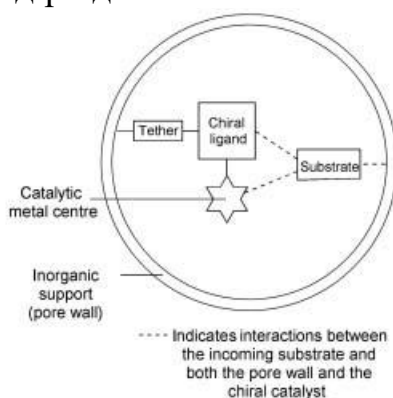
Хиральды біртекті катализаторларды байланыстыру үшін 1-суретте көрсетілгендей екі түрлі тәсілді қолдануға болады: дәйекті және конвергентті тәсілдер.

Әр түрлі ОММС арасында МСМ-41 жиі қолданылатын тасымалдағыш болып табылады. Оны қолдану керемет энантиоселектілік хиральды ферроценальды катализаторды қолдану кезінде байқалды, ол МСМ-41 ішкі қабырғаларында ковалентті түрде бекітілді.



Сурет. 1. мезопорлы кремний бетіндегі органометалл біртекті катализаторды иммобилизациялаудың екі тәсілінің схемасы

ОММС құрамындағы молекулалық катализаторлардың керемет аймақтық және стереоселективті қасиеттері 2-суретте көрсетілгендей субстраттың кеуек қабырғасымен, хиральды лигандпен және металл центрмен үш мүмкін өзара әрекеттесуі тұрғысынан түсіндірілді.

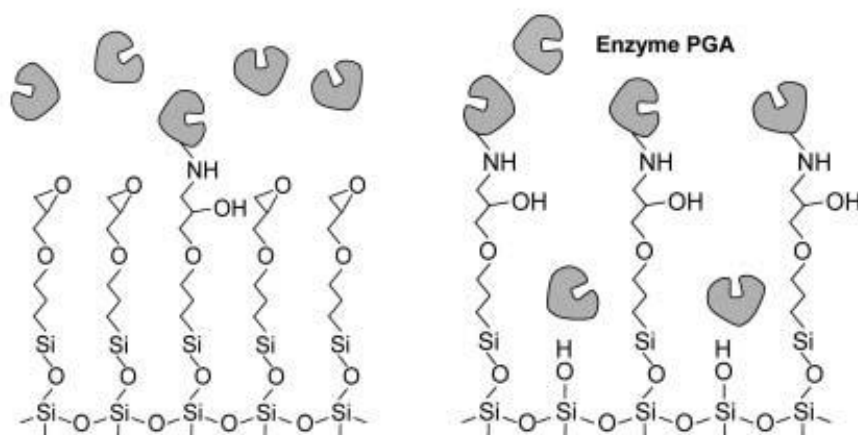


Сурет. 2 мезопорада қоршалған хиральды катализаторды көрсететін схема.

Ковалентті байланыстыру арқылы ферменттердің иммобилизациясы
Ең пайдалы беттік функционалды топтарға тиолдар, карбон қышқылдары, алкилхлоридтер және аминдер жатады. Винилдер сияқты басқа

функционалды топтар тірек бетінің гидрофобтылығын арттыру арқылы ферменттің ортасын өзгертетіні анықталды.

Ковалентті байланыстырудың басты артықшылығы-иммобилизацияланған ферменттің тұрақтылығы, бұл ферменттің шаймалануын азайтады. Ванг және оның әріптестері триметоксисилилпропаналмен жұмыс істейтін мезопорлы кремнеземдерге иммобилизацияланған α -химотрипсиннің жартылай шығарылу кезеңі > су ерітіндісінде де, органикалық еріткіштерде де жергілікті ферментке қарағанда 1000 есе жоғары екенін байқады.



Сур. 4 ішінара оксиранмен (оң жақта) жұмыс істейтін НАНОПОРЛЫ SBA-15-тің PGA ферментін толығымен байланыстыру қабілетін көрсететін схема, функционалданған SBA-15 (сол жақта)

Пайдаланылған әдебиеттер:

- 1) Zhao, X. S., et al., Surface functionalization of ordered nanoporous silicates. In Nanoporous Materials – Science and Engineering, Lu, G. Q., and Zhao, X. S. (eds.), Imperial College Press, London, UK, (2004), 393 31.
- 2) Thomas, J. M., et al., Acc. Chem. Res. (2003) 36, 20
- 3) Yiu, H. H. P., and Wright, P. A., Nanoporous materials as supports for enzyme immobilization. In Nanoporous Materials – Science and Engineering, Lu, G. Q., and Zhao, X. S. (eds.), Imperial College Press, London, UK, (2004), 849
- 4)