

Лекция 10

Катализ и катализаторы

План

10.1 Катализ и катализаторы.

10.2 Кинетика ферментативных реакций.

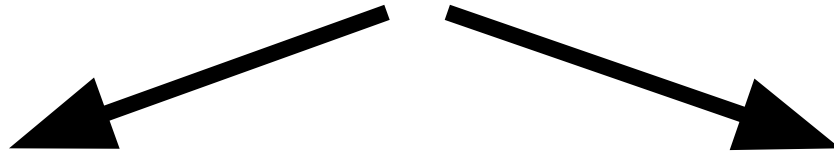
10.1 Катализ – это явление изменения скорости реакции под влиянием веществ, называемых катализаторами.

Катализаторы –

это вещества, изменяющие скорость химической реакции, но не изменяющиеся в ходе процесса ни качественно, ни количественно. Они не входят в состав продуктов реакции.

**Небольшие количества
катализаторов
способны существенно
изменить скорость
взаимодействия
большого количества
реагирующих веществ.**

Катализаторы



ГОМОГЕННЫЕ

в одной фазе

с реагирующе-

щими

веществами

гетерогенные

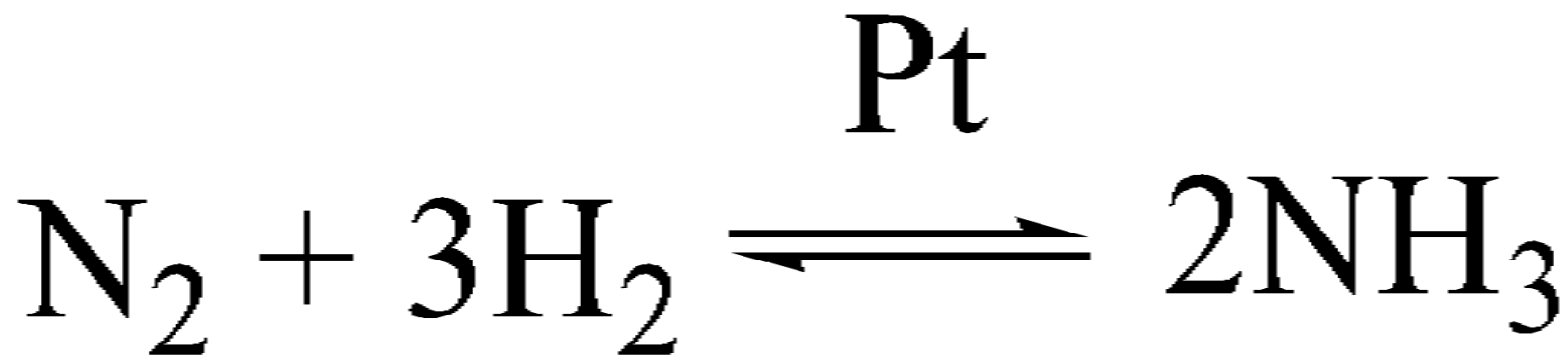
в разных

фазах с

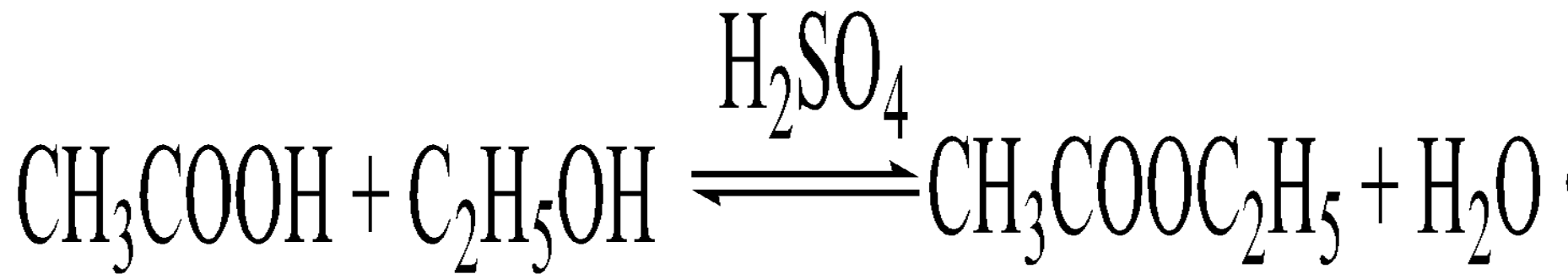
реагирующим

и веществами

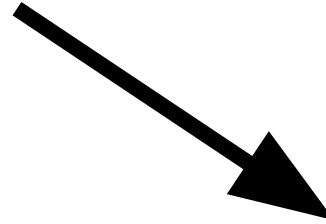
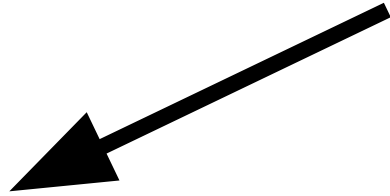
Пример гетерогенного катализа



Пример гомогенного катализа



Катализаторы



положительные
увеличивают
скорость
реакции

отрицательные
уменьшают
скорость
реакции

**Вещества, усиливающие
действие катализаторов,**

называются

промоторами, а

ослабляющие -

каталитическими ядами.

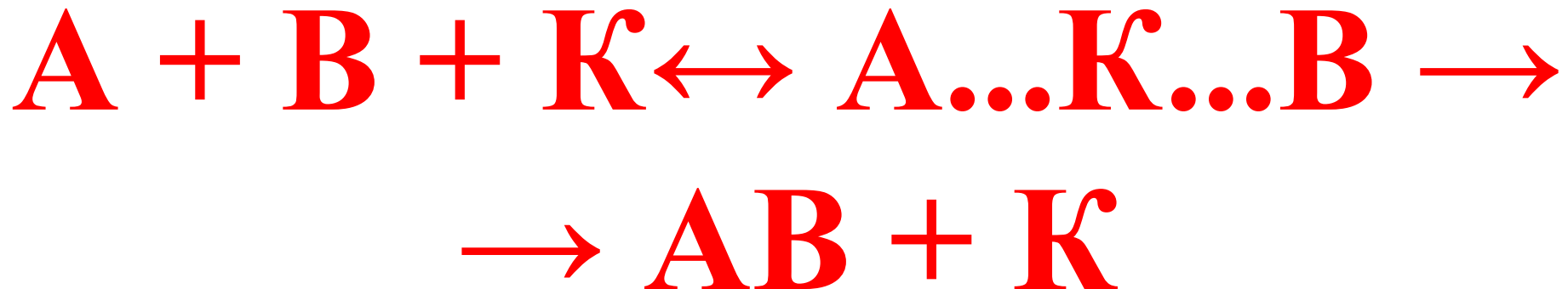
Ингибиторы –
вещества,
уменьшающие
скорость реакции,
но расходующиеся
при этом сами.

**С точки зрения теории
активного комплекса
механизм действия
катализаторов в том, что
они изменяют высоту
энергетического барьера
химической реакции.**

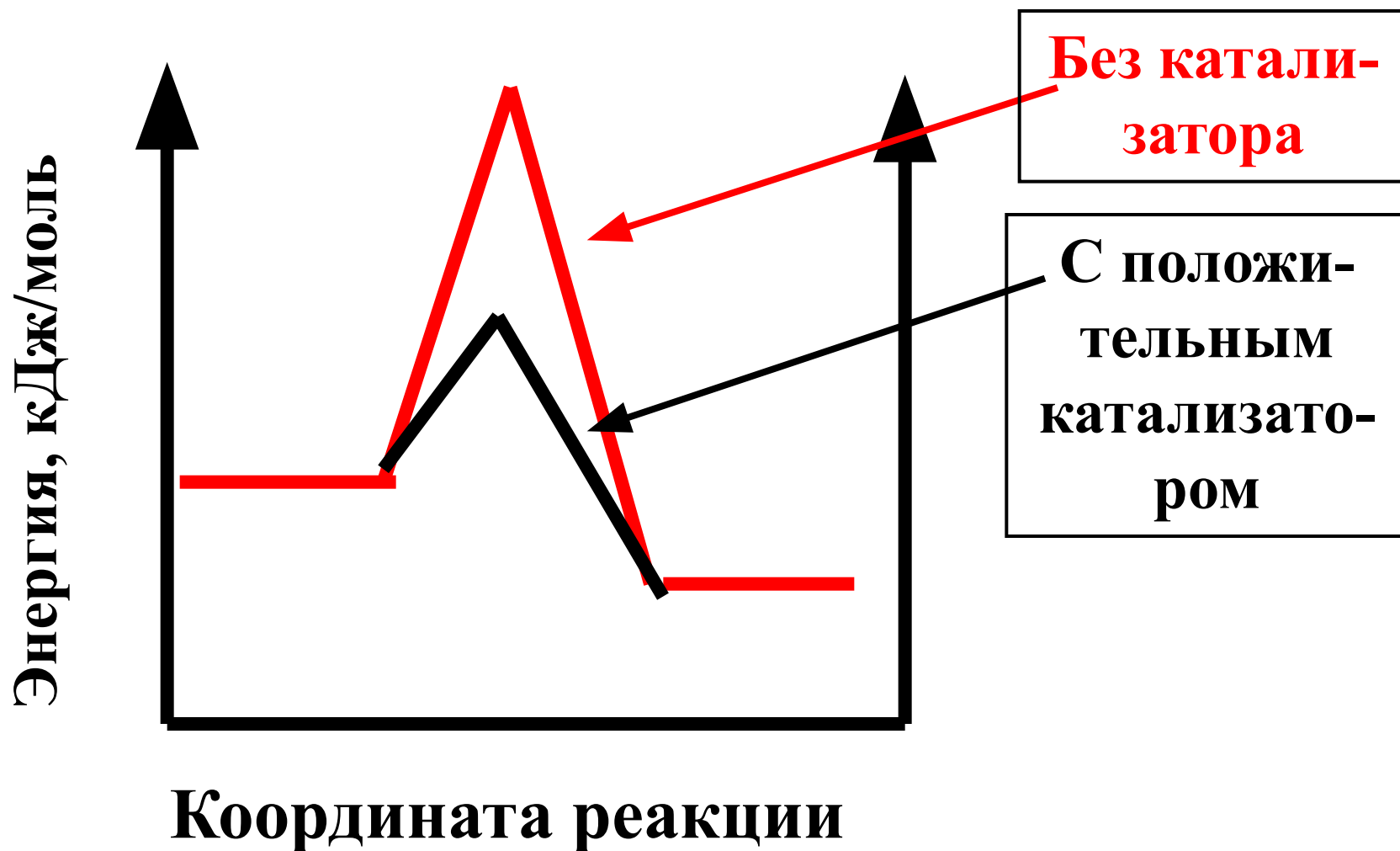
Без катализатора:



**В присутствии катали-
затора:**

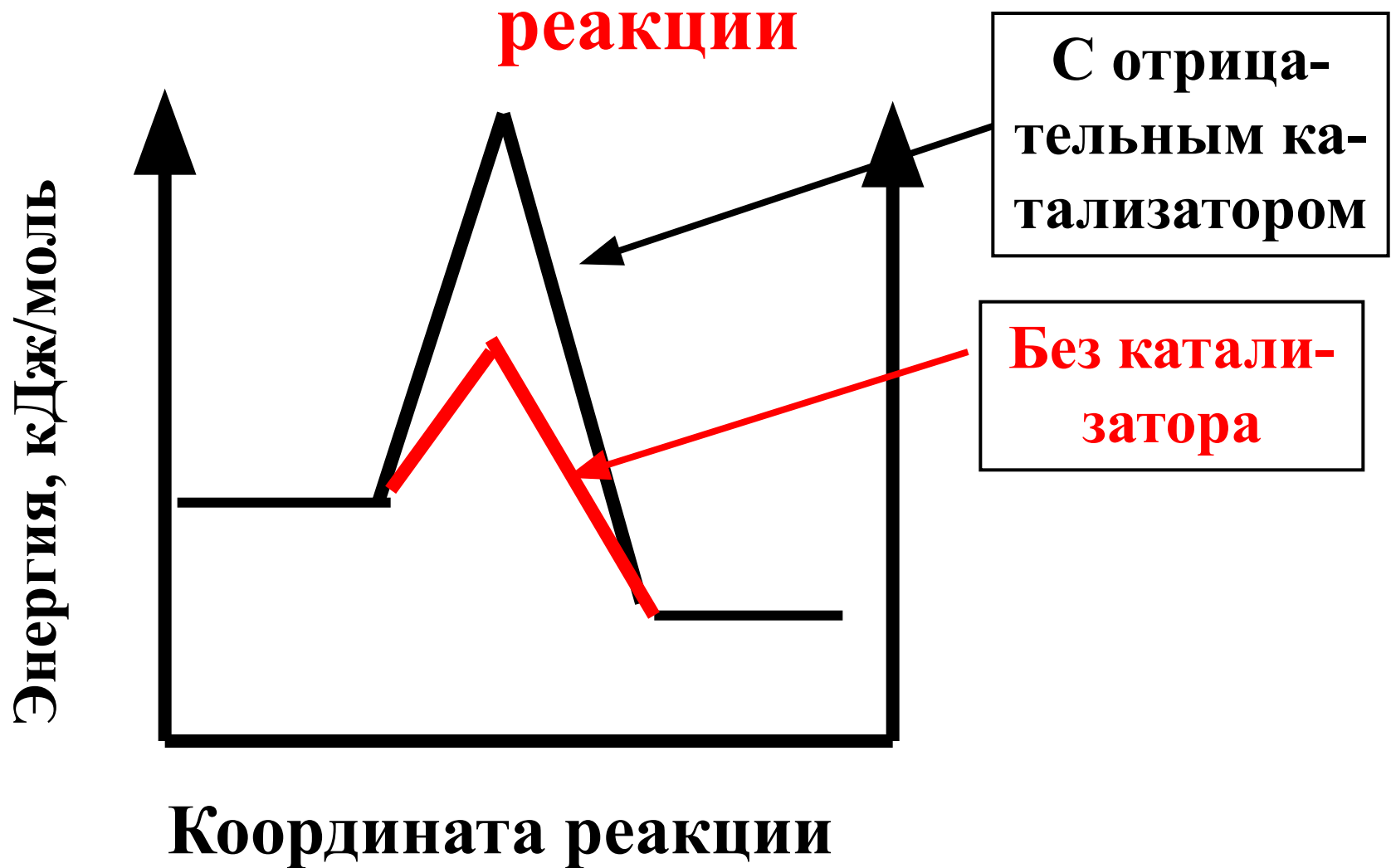


Положительный катализатор снижает энергетический барьер реакции



**Под воздействием
положительного
катализатора в
реакционной смеси
возрастает доля активных
молекул при данной
температуре. Скорость
реакции увеличивается.**

Отрицательный катализатор повышает энергетический барьер

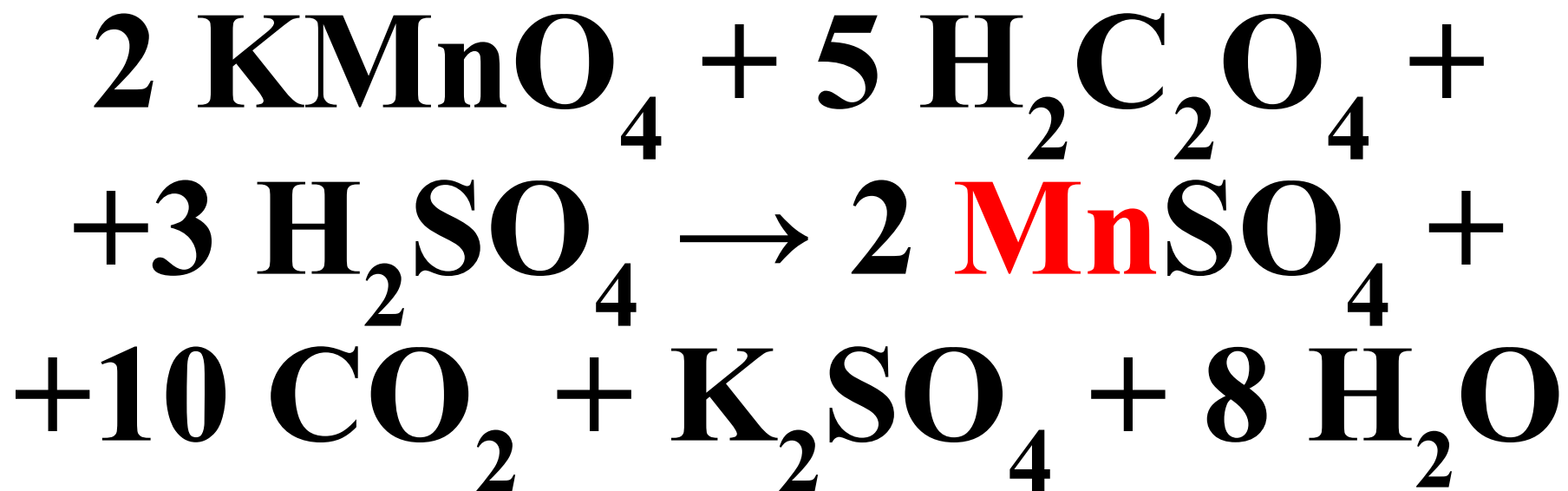


**Под воздействием
отрицательного
катализатора в
реакционной смеси
снижается доля активных
молекул при данной
температуре. Скорость
реакции уменьшается.**

Реакция	E _{ак} , кДж/моль		Катализатор
	без катализатора	с катализатором	
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	180	40	Pt
		8	Си на угле
$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	750	55	I ₂
		20	каталаза

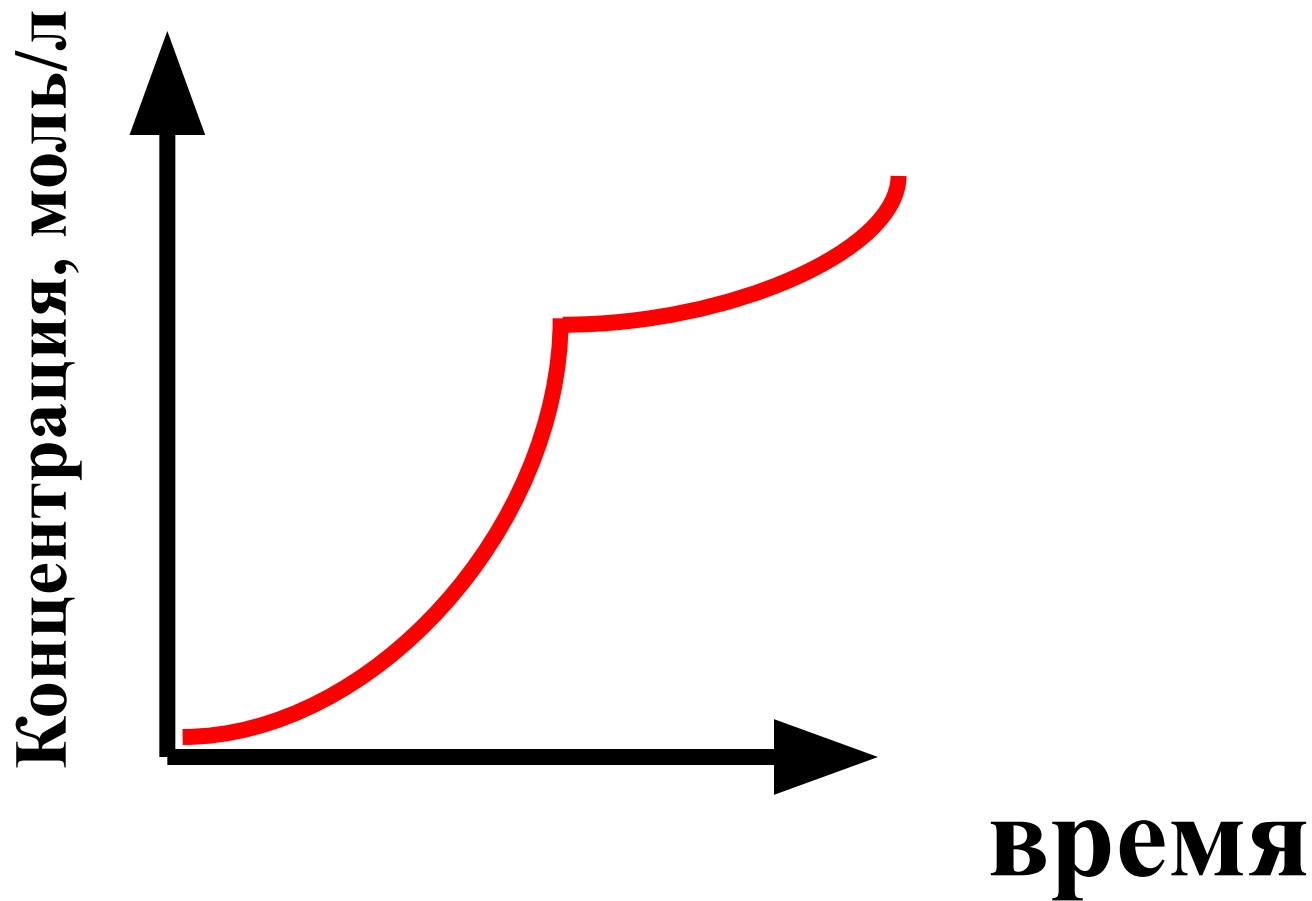
Частным случаем катализа является автокатализ:
катализатором служит один из продуктов реакции.

*Пример
автокаталитической
реакции:*



Катализатор: Mn^{2+}

Кинетическая кривая автокаталитической реакции



**Катализаторы широко
применяются в
химической
промышленности. В
США рынок
катализаторов
составляет ~2 млрд. \$.**

Однако некоторые

каталитические

процессы в природе

оказываются

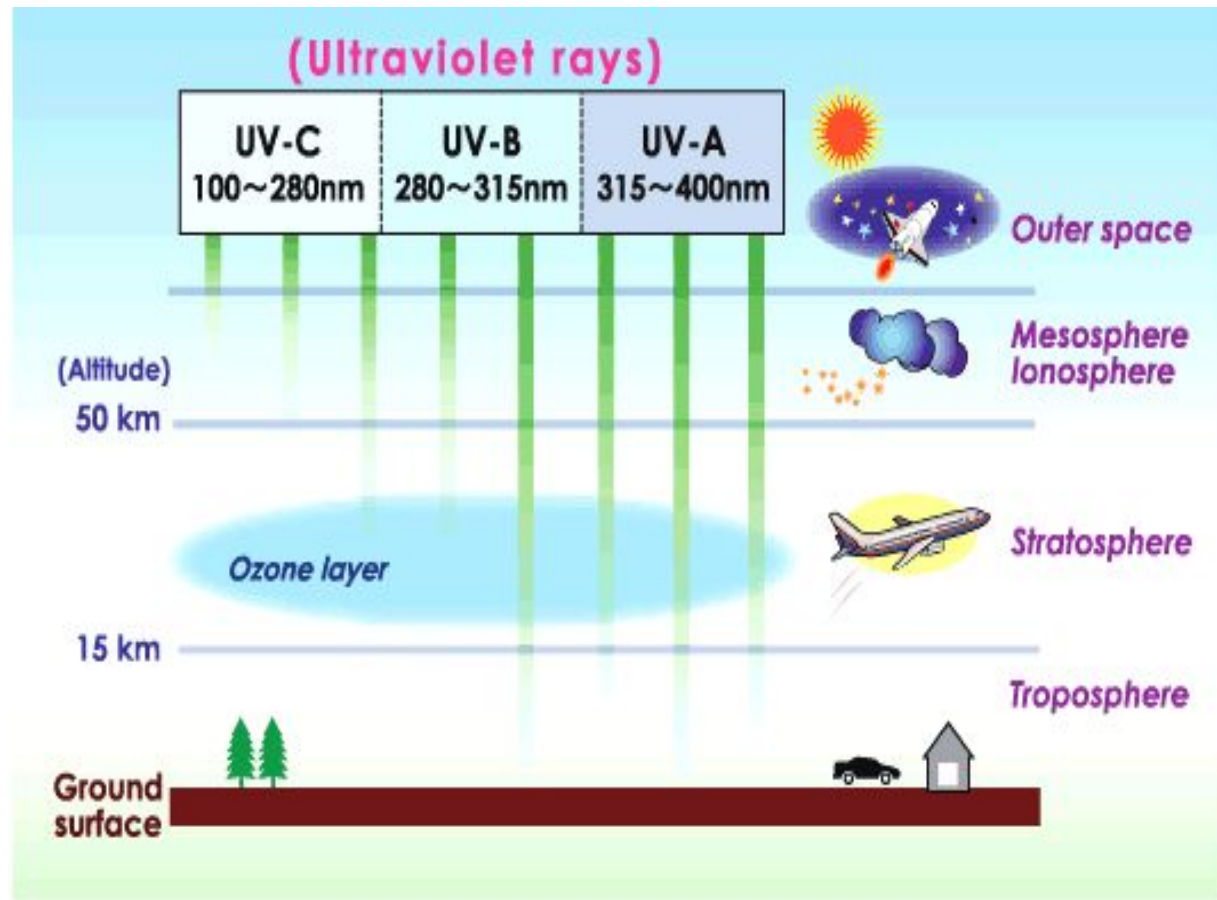
разрушительными для

окружающей среды.

Разрушение озонового слоя Земли

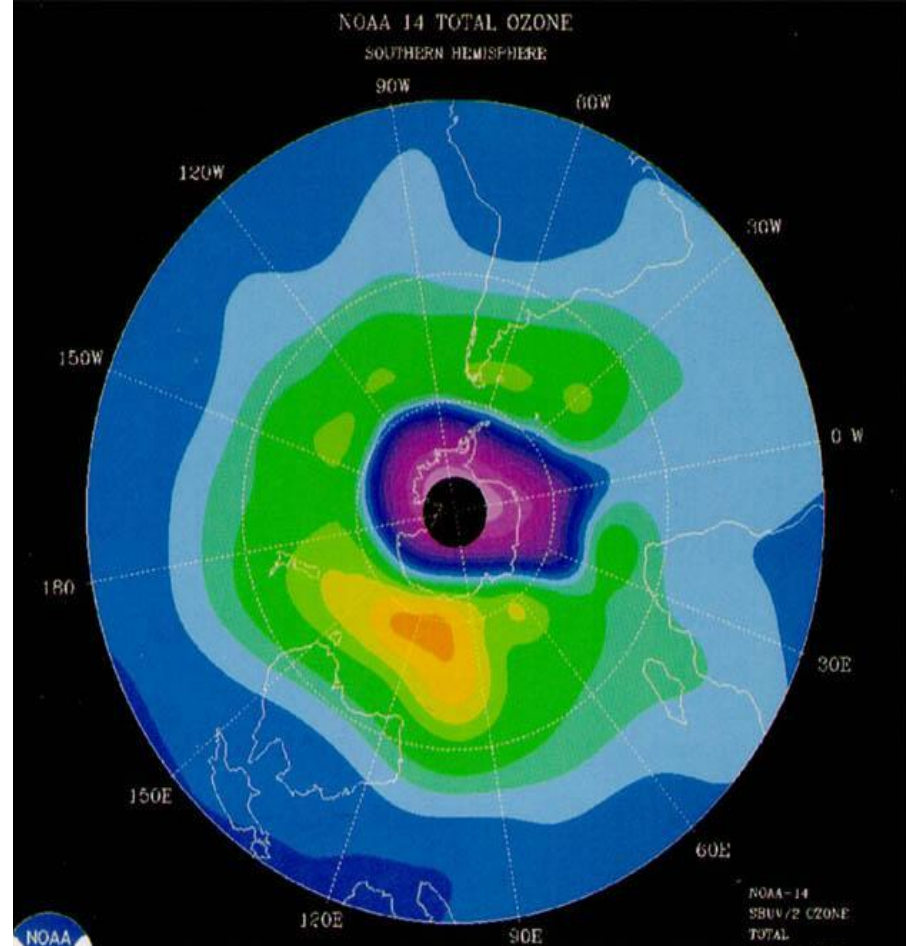
**– пример гомогенного
катализа, протекающего
в атмосфере под
воздействием фреонов.**

**Жизнь на
Земле
немыслима
без **ОЗОНОВОГО
СЛОЯ**,
предохраняю
щего все
живое от вредного ультрафиолетового
излучения Солнца.**



**Исчезновение озоносферы
привело бы к
непредсказуемым
последствиям - вспышке
рака кожи, уничтожению
планктона в океане,
мутациям растительного и
животного мира.**

В начале 80-х ученые выяснили, что над Антарктикой непрерывно истощается слой атмосферного озона. Наземные и спутниковые измерения обнаружили озоновую "дыру", в которой озона было на 30-50% меньше нормы. Позднее выяснилось, что озона в становится все меньше над Европой, США, Европейской частью России, Восточной Сибирью и Японией.



Озоновая дыра над Антарктидой

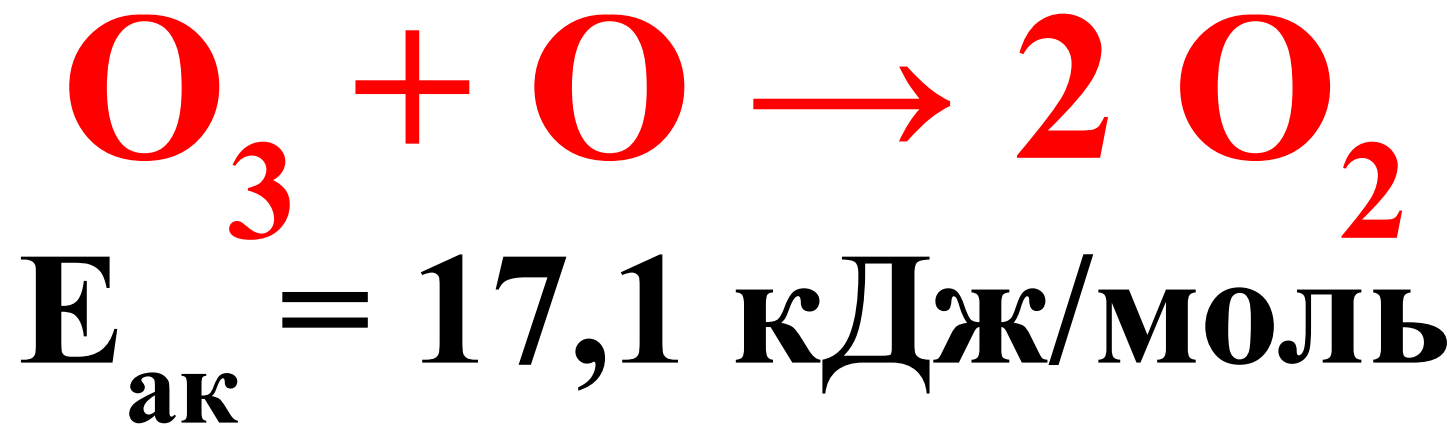
Фреоны – это фторо-
хлороуглеводороды (CF_2Cl_2),
применяемые как
хладагенты. При обычных
условиях они отличаются
высокой устойчивостью к
разложению.

**В атмосфере происходит
разложение фреонов под
воздействием
ультрафиолетового излучения
солнца:**

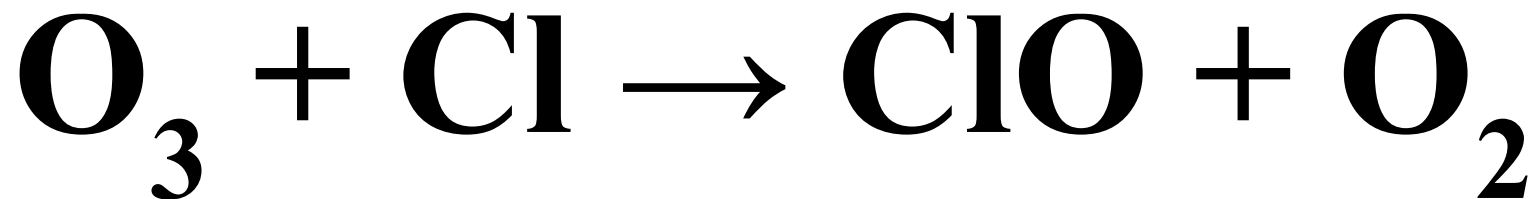


**Cl[•] - катализатор
разложения озона**

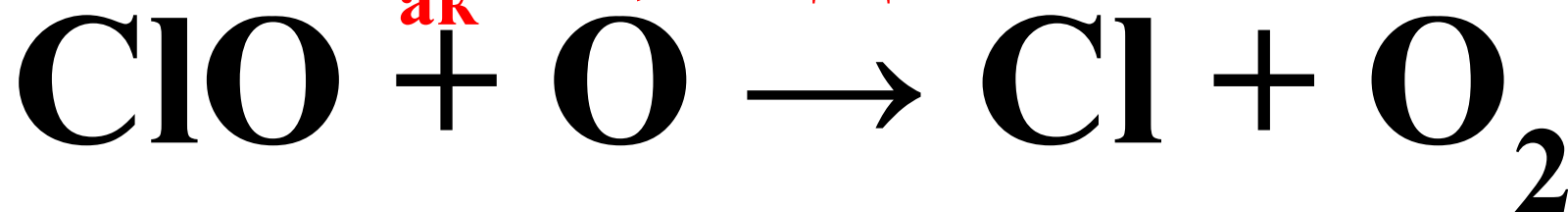
**Без катализатора
процесс протекает по
схеме:**



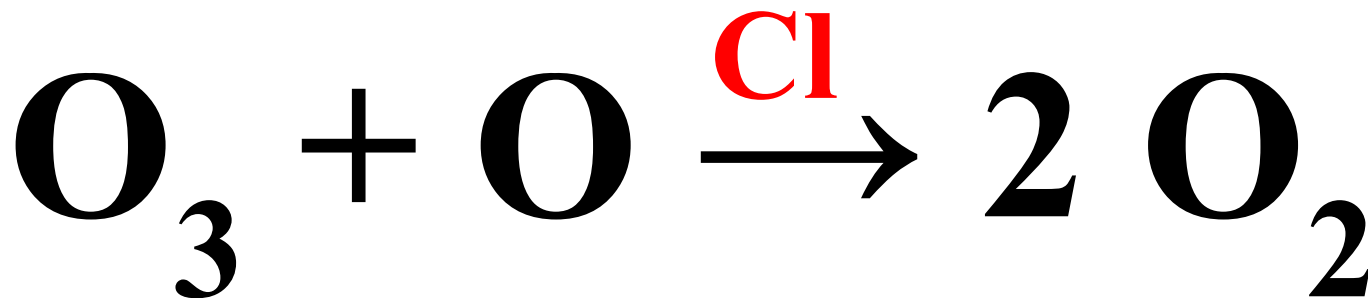
В присутствии катализатора:



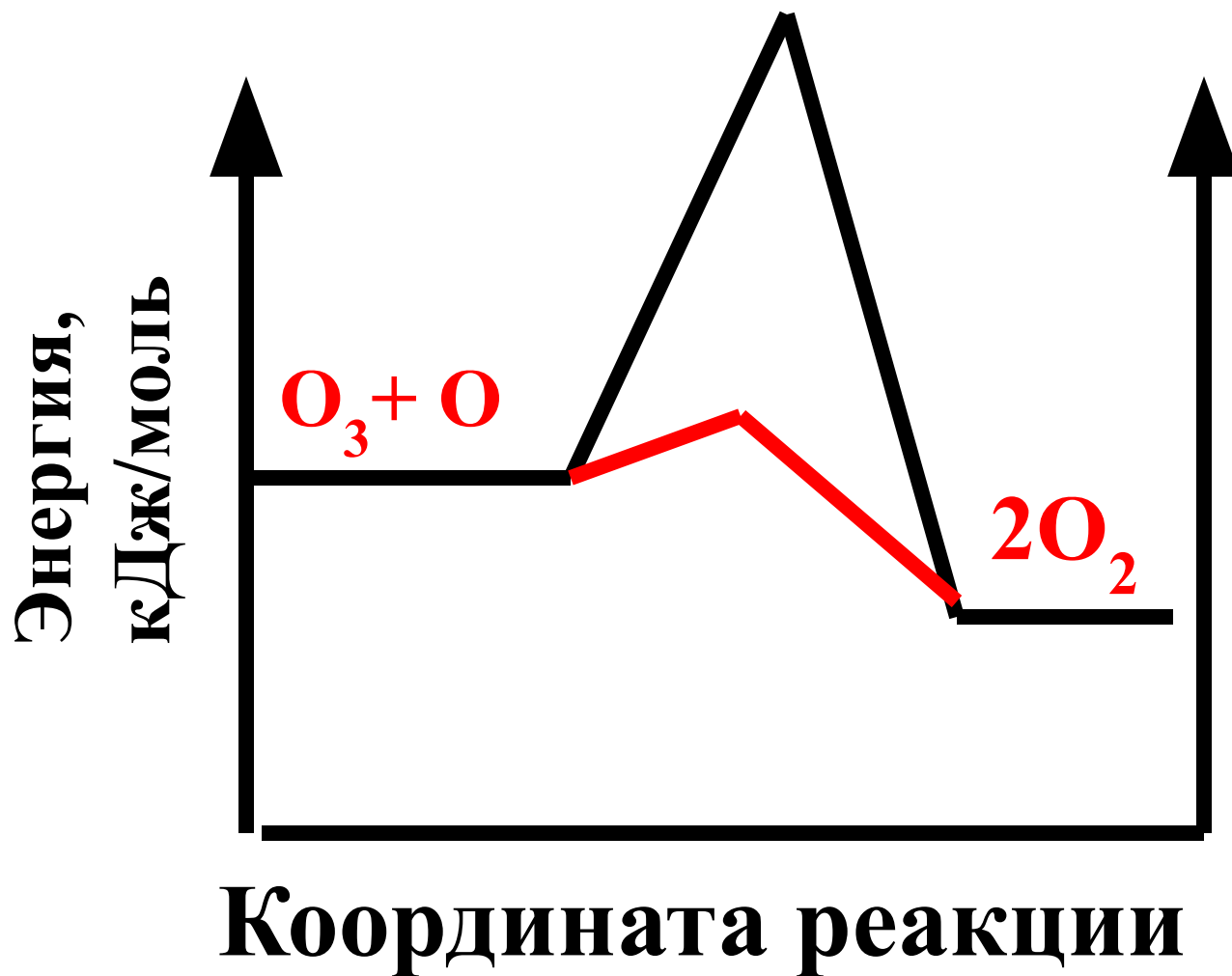
$E_{\text{ак}} = 2,1$ кДж/моль



$E_{\text{ак}} = 0,4$ кДж/моль



Присутствие катализатора существенно снижает энергетический барьер реакции, увеличивая скорость разложения озона.



**1987 году в Монреале
состоялась Международная
конференция, посвященная
угрозе озоновому слою.**

**Промышленно развитые
страны договорились о
сокращении производства**

***хлорированных и
фторированных углеводородов.***

К 1992 году замена этих веществ на безопасные проходила так успешно, что было принято решение о полном их уничтожении к 1996 году.

Сегодня ученые верят, что лет через пятьдесят озоновый слой восстановится полностью.

**10.2 Практически
все биохимические
реакции являются
ферментативными.**

Ферменты
(биокатализаторы) –
это вещества
белковой природы,
активированные
катионами металлов.

Известно около 2000
различных ферментов,
~150 из них выделены,
причем некоторые
используются в качестве
лекарственных
препаратов.

Трипсин и химотрипсин

– лечение бронхитов и
пневмонии;

пепсин – лечение гастрита;

плазмин – лечение
инфаркта;

панкреатин – лечение
поджелудочной железы.

Ферменты отличаются от обычных катализаторов:

а) более высокой каталитической активностью;

б) высокой специфичностью, т.е.

избирательностью действия.

Механизм односубстратной ферментативной реакции можно представить схемой:



**Лимитирующая
стадия**

E	–	фермент,
S	–	субстрат,
ES	–	фермент- субстратный комплекс,
P	–	продукт

**Характеристикой первой
стадии ферментативной
реакции является K_M –
константа Михаэлиса.**

**K_M является величиной,
обратной константе
равновесия.**

$$K_M = \frac{[S][E]}{[ES]}$$

$$K_M = 10^{-5} - 10^{-3} \text{ моль/л}$$

K_M характеризует
устойчивость
фермент-субстратного
комплекса (ES). Чем
меньше K_M , тем
устойчивее комплекс .

Кинетическое уравнение:

$$v = k_2 [ES], \quad (1)$$

где k_2 – константа скорости, называемая числом оборотов или молекулярной активностью фермента.

k_2 равна числу молекул субстрата, претерпевающих превращения под воздействием одной молекулы фермента за 1 минуту при 25⁰С

$$1 \cdot 10^4 < k_2 < 6 \cdot 10^6 \text{ мин}^{-1}$$

Для **уреазы**, ускоряющей гидролиз мочевины:

$$k_2 = 1,85 \cdot 10^6 \text{ мин}^{-1}$$

Для **аденозинтрифосфатазы**, ускоряющей гидролиз АТФ:

$$k_2 = 6,24 \cdot 10^6 \text{ мин}^{-1}$$

Для **каталазы**, ускоряющей разложение H_2O_2 :

$$k_2 = 5 \cdot 10^6 \text{ мин}^{-1}$$

**Существенным
недостатком**

уравнения (1) является

невозможность

экспериментального

определения [ES].

**Выразив [ES] через другие
величины, получаем
кинетическое уравнение
ферментативных реакций,
называемое **уравнением
Михаэлиса-Ментен (1913)****

Уравнение Михаэлиса-Ментен

$$v = k_2 \frac{[E]_{\text{общ}} [S]}{K_M + [S]}$$

Произведение $k_2[E]_{\text{общ}}$
является величиной
постоянной, которую
обозначают v_{max}
(максимальная
скорость).

Соответственно:

$$v = \frac{v_{\max} [S]}{K_M + [S]}$$

1) При низкой концентрации субстрата $K_M \gg [S]$,

ПОЭТОМУ

$$v = \frac{v_{\max}}{K_M} [S]$$



Кинетическое уравнение реакции 1-го порядка

**2) При высокой
концентрации субстрата**

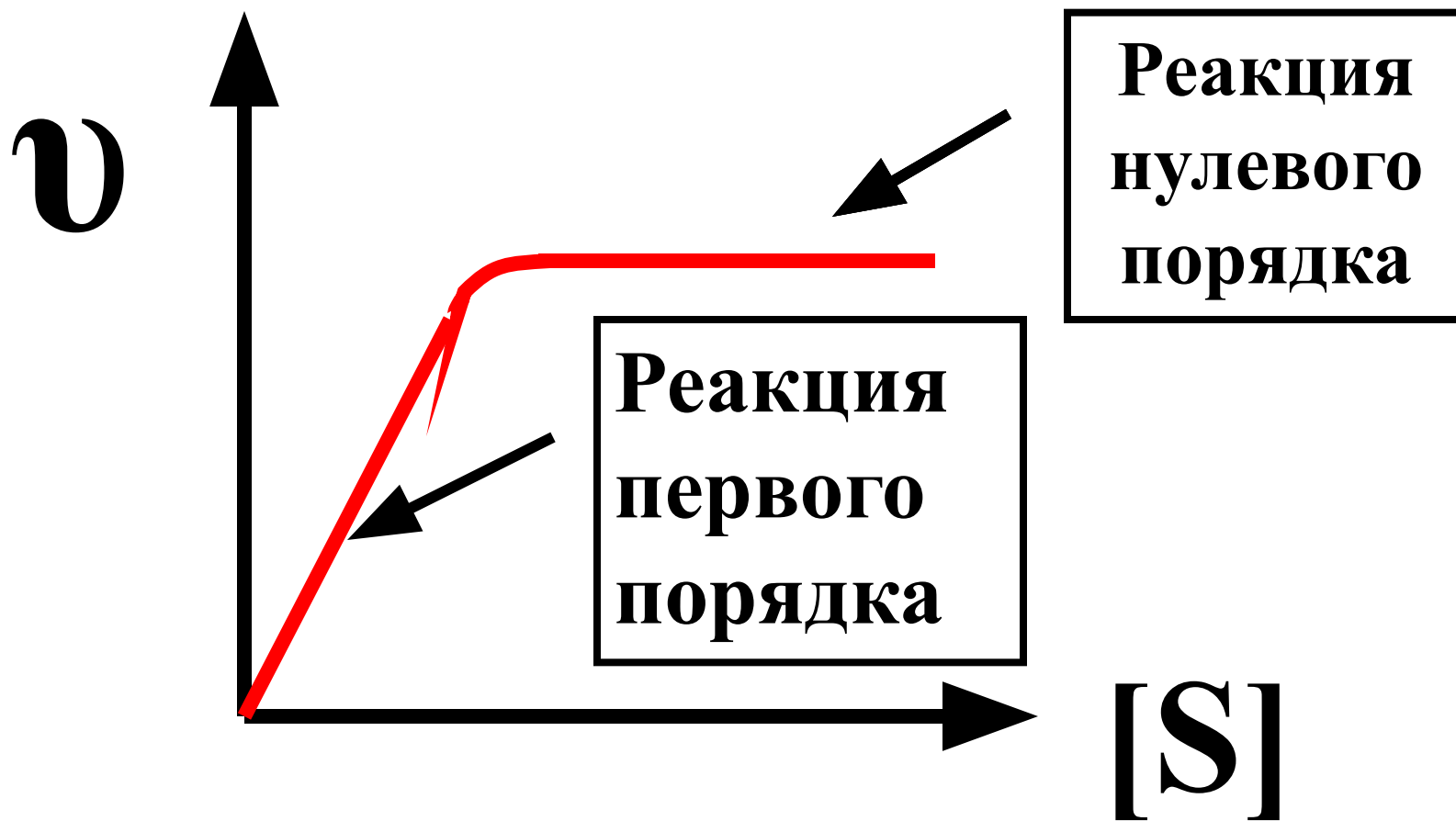
$K_M \ll [S]$, ПОЭТОМУ

$v = v_{\max}$



**Кинетическое уравнение
реакции 0-го порядка**

Кинетическая кривая ферментативной реакции

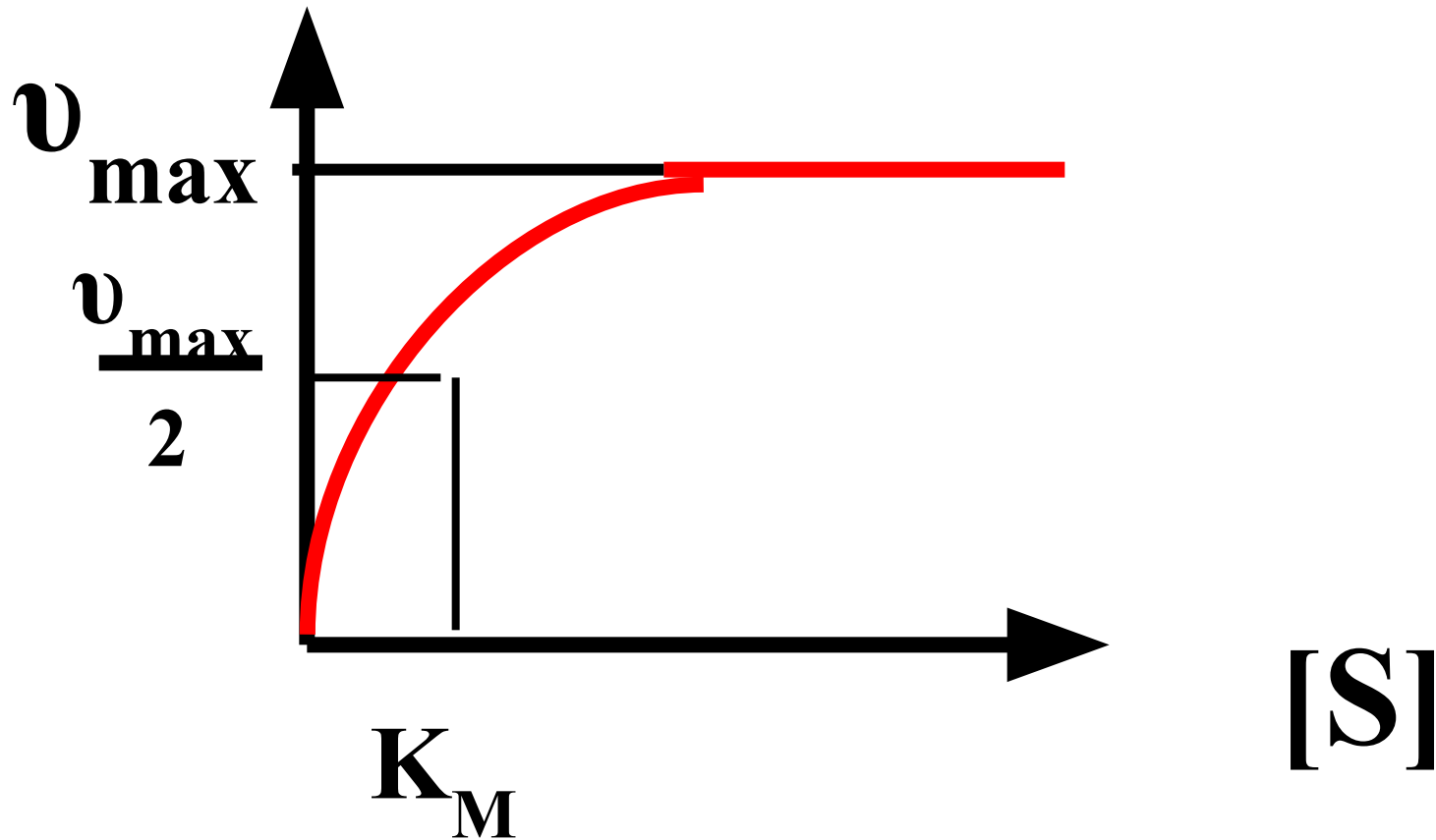


3) Если $[S] = K_M$, то

$$v = \frac{v_{\max}}{2},$$

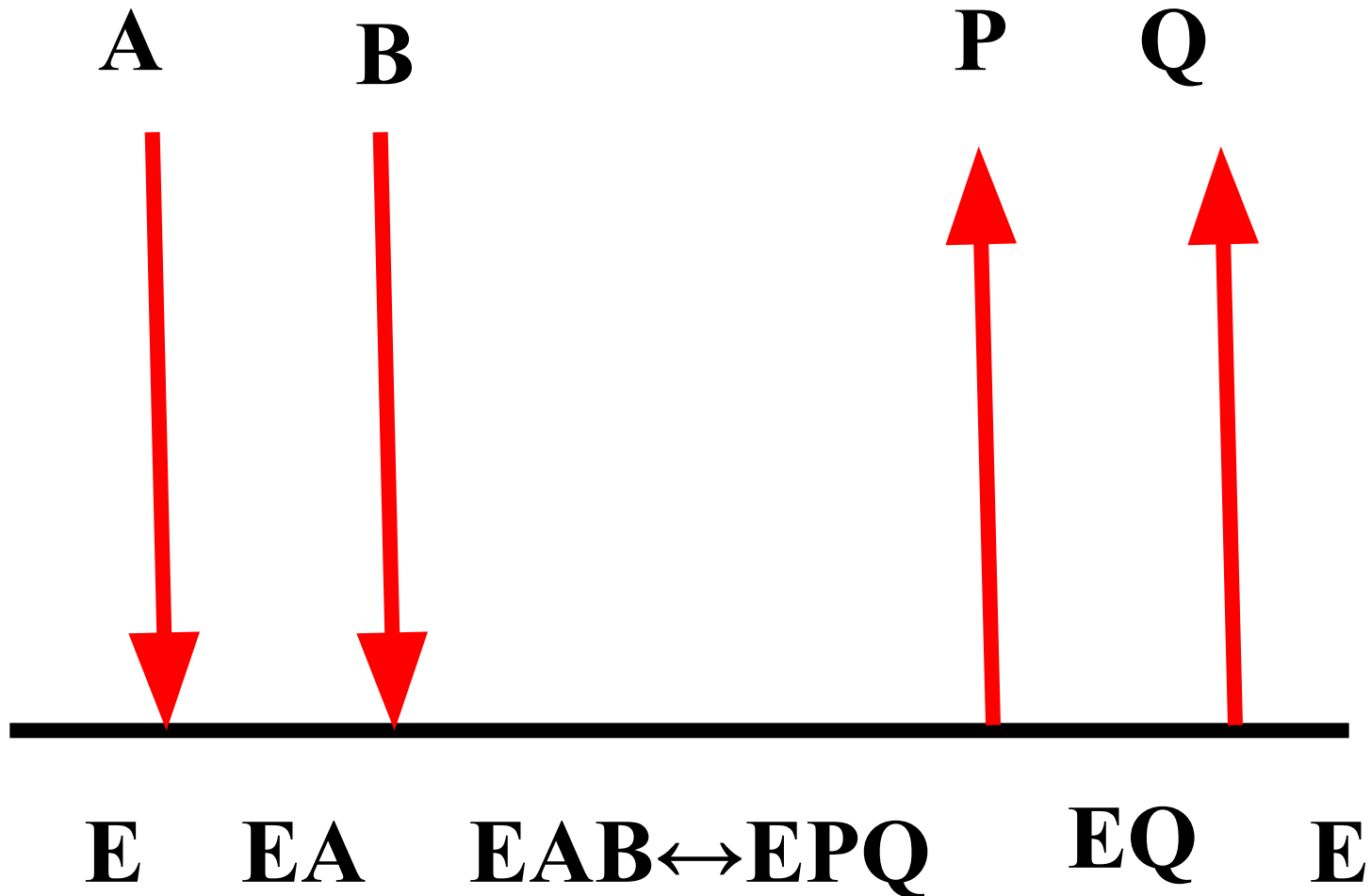
что позволяет графически
определять K_M

Графическое определение константы Михаэлиса (K_M)

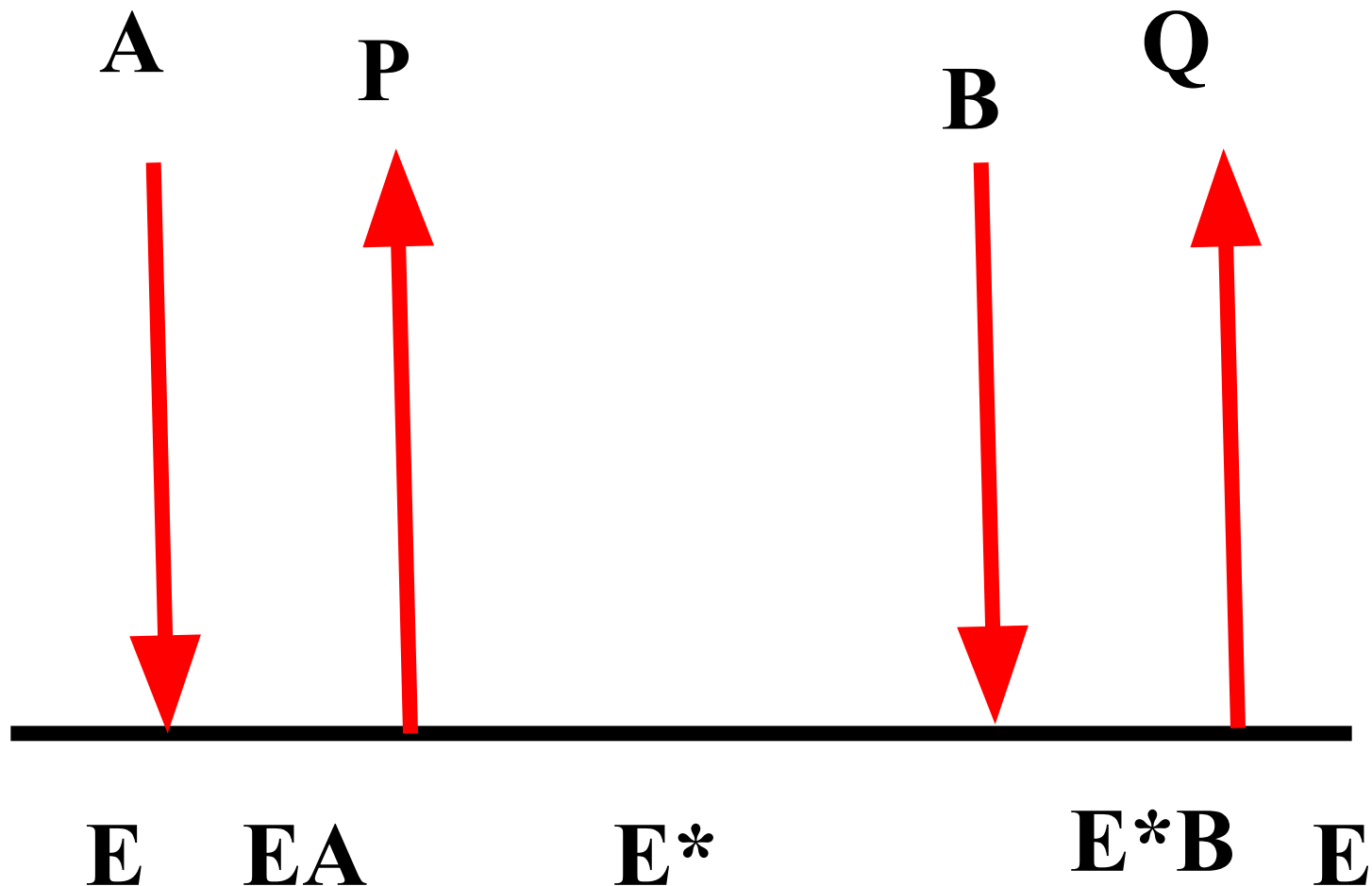


Ферменты, как правило, катализируют реакции с участием двух или нескольких субстратов. Для изображения **двухсубстратных реакций используют схемы, в которых обозначены промежуточные стадии, а также стадии ввода субстратов и вывода продуктов.**

Последовательный механизм ферментативных реакций



Пинг-понговый механизм ферментативной реакции

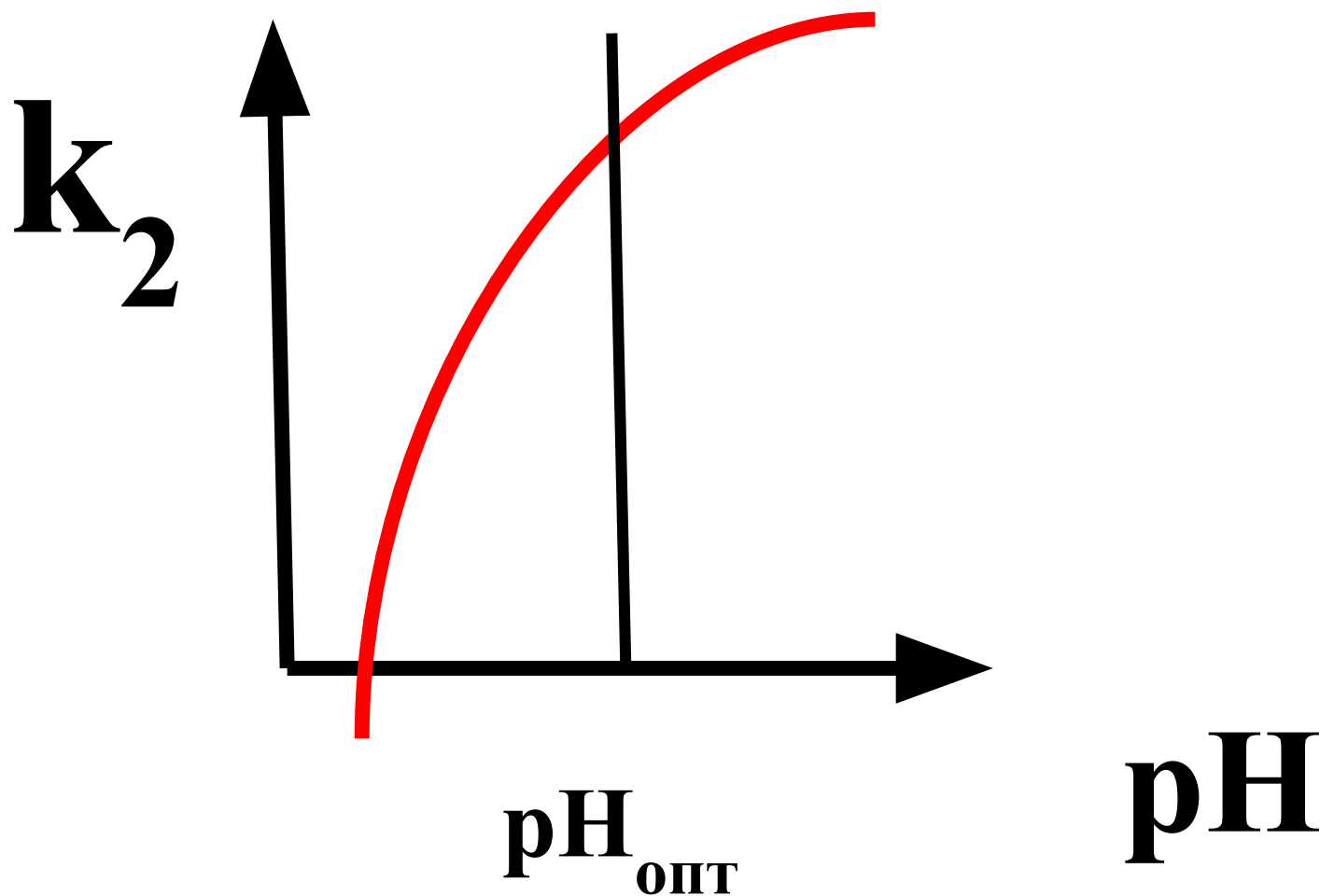


На активность ферментов

оказывают влияние:

- а) температура,**
- б) кислотность среды,**
- в) наличие ингибиторов**

Влияние кислотности растворов на активность ферментов

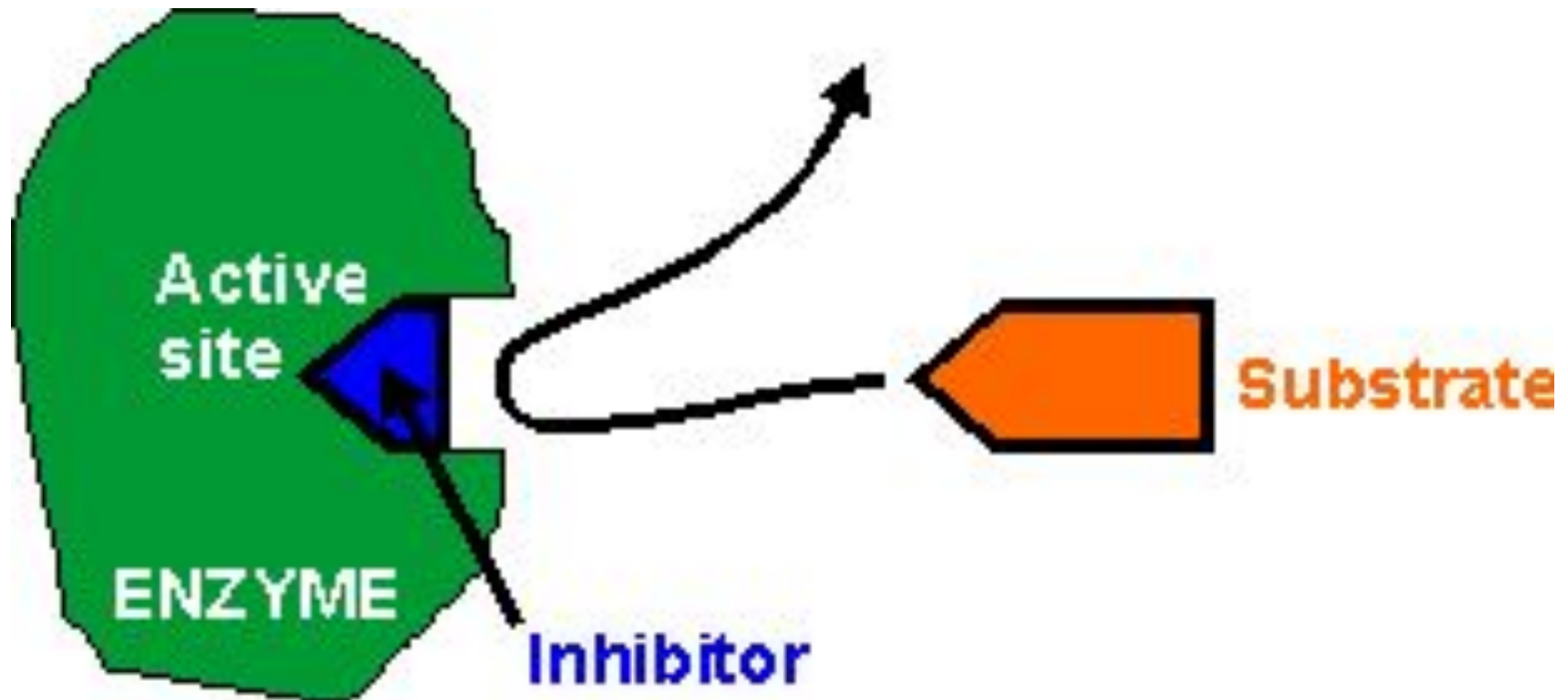


Для большинства ферментов **оптимальные значения рН** совпадают с физиологическими значениями (7,3-7,4).

Однако существуют ферменты, для нормального функционирования которых нужна сильноокислая (пепсин – 1,5-2,5) или достаточно щелочная среда (аргиназа – 9,5-9,9).

Ингибиторы ферментов –
это вещества,
занимающие часть
активных центров
молекул фермента, в
результате чего скорость
ферментативной реакции
уменьшается.

В роли ингибиторов выступают катионы тяжелых металлов, органические кислоты и другие соединения.



"Ключ к познанию ферментов лежит в изучении скоростей реакций".

Дж.Холдейн

Благодарим

за

Внимание!!!