

Қарағанды Мемлекеттік Медицина Университеті  
Химия курсы мен фармацевтикалық пәндер кафедрасы

## СӨЖ

Тақырыбы: Химиялық реакциялардың кинетикалық жіктелуі. Ферментті катализ. Ферменттердің әсер ету ерекшеліктері.

Орындаған: Абулов Ш.Р.

117 топ

Тексерген: Сәрсенбекова А.Ж

Қарағанды 2011ж



# Жоспар

- Кіріспе
- Негізгі бөлім
  1. Химиялық реакциялардың кинетикалық жіктелуі.
  2. Катализ.
  3. Ферментті катализ
  4. Ферменттердің әсер ету механизмдері.
- Қорытынды
- Пайдаланылған әдебиеттер.



# 1) Химиялық реакциялардың кинетикалық жіктелуі.



- Химиялық кинетика - химиялық реакцияның жылдамдығын және оған әртүрлі факторлардың әсерін, реакцияның жүру механизмін зерттейді.

- Химиялық реакцияның жылдамдығы дегеніміз белгілі бір уақытта әрекеттесетін заттар мөлшерінің өзгеруін айтады.

Мыс: белгілі бір уақыт аралығында

болғанда, әрекеттесуші заттардың концентрациясы да  $\Delta C = C_1 - C_2$

өзгереді, яғни кемиді:

реакцияны  $v_{орташа} = -\frac{\Delta C}{\Delta \tau}$  амдығы

Сонда химиялық уақыт аралығында

тең болады.

- Теңдеудің сол жағындағы (-) белгі, химиялық реакция барысында әрекеттесуші заттардың концентрациясының кемитіндігін, соған орай реакция жылдамдығының

баяулайтындығын көрсетеді.



## Химиялық реакциялардың кинетикалық жіктелуі.

- Әрекеттесуші заттардың концентрациясын, әдетте ерітіндінің белгілі бір келемінде еріген заттың моль санымен керсетеді (моль/л), ал уақытты сек. не мин. керсетеді. Химиялық реакция жылдамдығын реакцияға қатысушы заттардың бірінің концентрациясының азаюы арқылы да керсетуге болады

$$\left(\frac{\Delta C}{\Delta \tau} < 0\right).$$

- Реакцияның орташа жылдамдығын әрекеттесуші заттың концентрациясының шексіз өзгеруінің ең шексіз кішкене уақытаралығына қатынасы өлшемімен керсетеді:

$$\bar{U} = \pm \frac{dc}{d\tau}$$

- Химиялық реакция жылдамдығын реттейтін факторлар: сқан заттардың табиғатына, (еріткіштің табиғатына) реагенттердің концентрациясына, температураға және катализатордың қатысу қатыспауына тікелей тәуелді болады. Реакцияға қатысатын заттардың агрегаттық күйіне байланысты химиялық реакция гомогендік және гетерогендік болып екі топқа бөлінеді. Әрекеттесетін және түзілетін заттар бірдей агрегаттық күйде болатын химиялық реакцияны гомогендік деп, ал қатысатын не түзілетін заттардың агрегаттық күйі әр түрлі болатын реакцияны гетерогендік деп атайды.



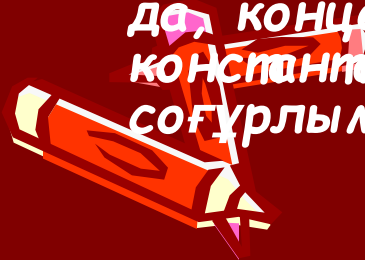
## Химиялық реакциялардың кинетикалық жіктелуі.

- Гомогендік реакция, гетерогендік реакцияға қарағанда жылдамырақ жүреді. Гетерогендік реакцияның жылдамдығы әрекеттесуші заттардың жанасу беткейінің көлеміне, дисперсиялық дәрежесіне тікелей байланысты. Егер әрекеттесуші заттар газ күйінде болса, химиялық реакцияның жылдамдығы қысымға тікелей байланысты болады, себебі қысымның өзгеруіне байланысты әрекеттесуші заттардың концентрациясы да өзгереді. Әрекеттесуші заттардың концентрациясы химиялық реакция жылдамдығына қалай әсер етеді?
- Химиялық реакция жүру үшін әрекеттесуші заттардың молекулалары бірімен-бірі соқтығысулары қажет. Бірақ әрбір соқтығысқан сайын бөлшектер әрекеттесе бермейді.



## Химиялық реакциялардың кинетикалық жіктелуі.

- Белгілі бір келемде белшектердің, молекулаларының саны неғұрлым көп болса, соғұрлым әрекеттесу нәтижелі болады. Коновалов және 1864 жылы норвег ғалымдары К. Гульберг пен П. Ваагеннің; ашқанан әрекеттесуші массалар заңы бойынша «Тұрақты температурадағы химиялық реакцияның жылдамдығы, стехиометриялық коэффициенттері дәреже керсеткіш түрінде әрекеттесуші заттардың концентрацияларының кебейтіндісіне тура пропорционалдық тәуелділікте болады». Мыс: мына схема бойынша жүретін яғни А-В типті мономолекулалық реакциялардың жылдамдығы төмендегідей кинетикалық тәндеумен керсетіледі:  $V = K [A] = K \cdot [A]$  немесе  $V = k_{сл} = K_{сл}[A]$  не  $CA - A$  затының сол кезіндегі концентрациясы;  $K$  - жылдамдық константасы, егер  $A$  затының концентрациясы  $[A] = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}$  болса,  $V = K$  болады.  $K-A$  затының табиғатына, температураға, катализатордың қатысуына тәуелді болады да, концентрациясына тәуелсіз болады. Жылдамдық константасы неғұрлым көп болса, реакция жылдамдығы соғұрлым тезірек болады.

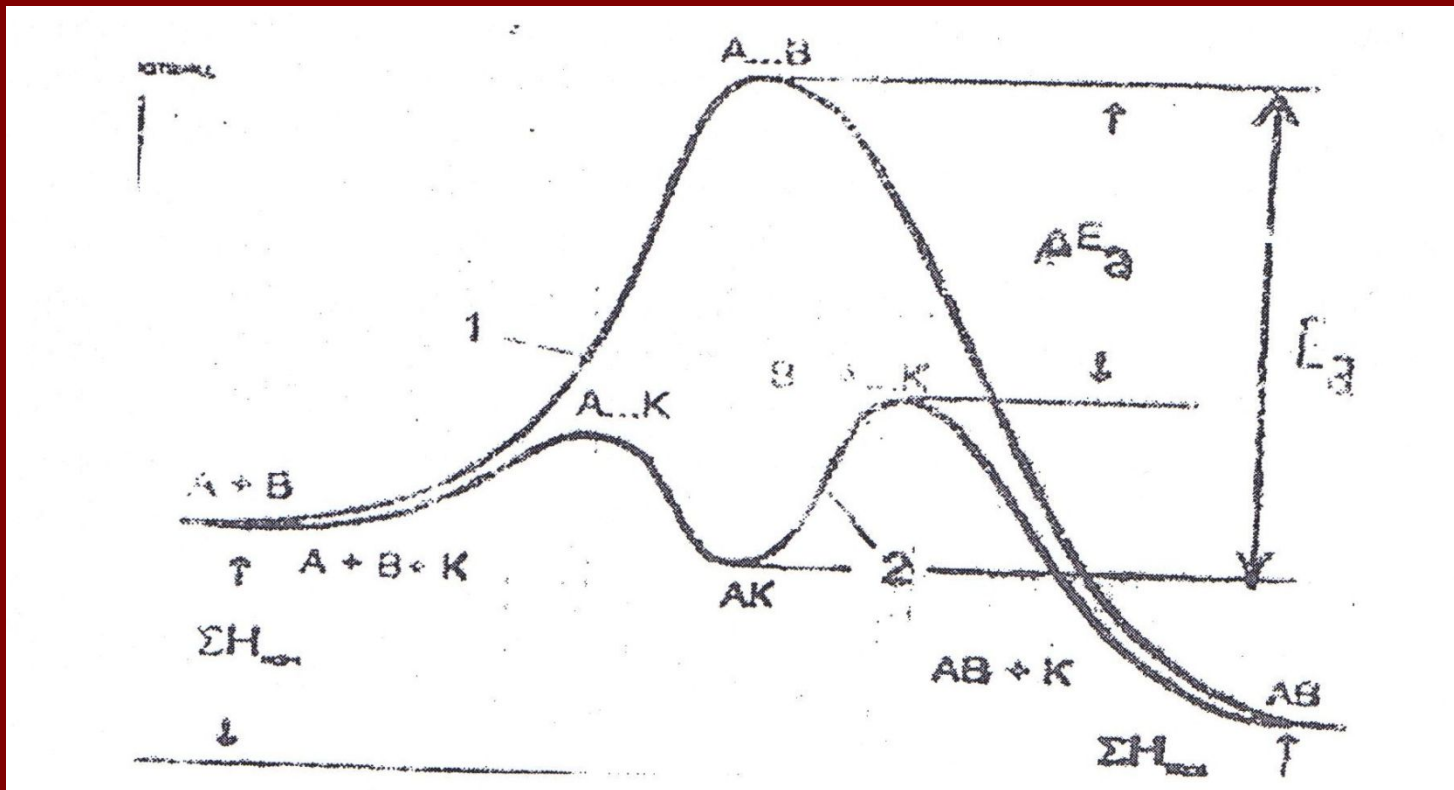


## 2) Катализ

- Химиялық өзгерістердің маңызды реттегіші катализаторлар болып табылады. Катализаторлар реакция компоненттерімен аралық химиялық әрекеттесуге бірнеше рет қатысып, құрамын сол күйінде сақтап қалуы нәтижесінде химиялық реакция жылдамдығын өзгертетін заттар.
- Катализатор қызметі берілген реакцияның активтендіру энергиясын төмендетіп, оның жаңа тиімді жолмен жүруін қамтамасыз етеді.
- Егер  $A + B \rightarrow AB$  реакциясы  $E_a$  активтендіру энергиясын иемденсе (сурет 1), онда катализатор (к) аралық өнім  $A + K \rightarrow AK$  түзуі арқылы  $E_a$  шамасын төмендетеді. Онда АК комплексі В компонентпен әрекеттеседі. Бұл реакция  $E_a$  салыстырғанда активтендіру энергиясы төмен жағдайда жүреді. Сонымен, әрекеттесудің қосындысы нәтижесінде АВ өнімі түзілді, ал катализатор реакциядан өзгеріссіз қалады.



# 1-сурет. Катализатордың әсер етуінің энергетикалық диаграммасы.



Суреттен көрініп тұрғандай,  $E_a$  шамасын аз өзгерткеніңөзі процесс жылдамдығын арттырады. Ол катализатордың үлкеншекті мәні бар екенін көрсетеді.



## Катализ екіге бөлінеді

1) оң (реакция жылдамдығы артады)

және

2) теріс (реакция аз жылдамдықпен өтеді).

- Соңғы катализдің түрін ингибирлеу деп атайды. Ингибиторлер практикада консерванттар, антиоксиданттар және т.б. ретінде қолданылады. Ингибирлеу оң катализ сияқты биопроцестердің жылдамдықтарын реттеу үшін қажет
- Егер реакция нәтижесінде түзілген өнім жылдамдыққа әсер етсе, оны автокатализ деп атайды. Автокатализ мысалына  $KMnO_4$  тотығуын келтіреді, оның жылдамдығының артуы реакциялық ортада жүрген катионының әсерінен жүзеге асады.

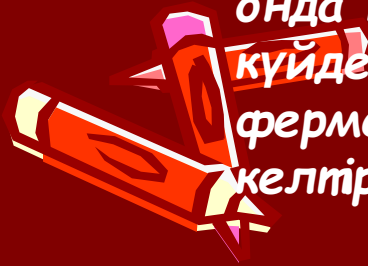


# Катализ бөлінеді:

## 1) Гомогенді

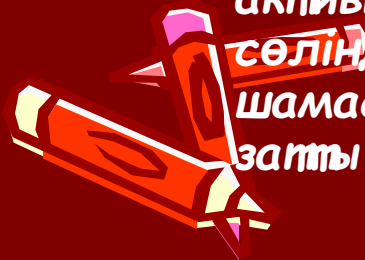
## 2) Гетерогенді

- Гомогенді катализде катализатормен реакцияға қатысатын заттар біртекті жүйе түзеді (әдетте сұйық немесе газды). Мысалы,  $CO$ -ның  $CO_2$  дейін тотығу су буының әсерінен жүреді.
- Гетерогенді катализде катализатор реакцияға түсетін заттардан бөлек фаза құрайды да, каталитикалық процесс жүйенің бөліну шекарасында өтеді. Гетерогенді катализаторлар ретінде металдар және олардың оксидтері және т.б. пайдаланылады. Гетерогенді катализдің теориясы өте күрделі.
- Катализде микрогетерогенді катализ ерекше орын алады, онда катализатор коллоидты немесе жоғары молекулалық күйде болады. Мысалы ретінде биокатализатор-ферменттердің әсерінен жүретін барлық биопроцестерді жетілдіруге болады.



# 3) Ферментті катализ

- Ферменттер ағзада жүретін химиялық реакциялардың катализаторлары болып табылады. қазіргі кезде 10000 жуық биохимиялық реакция белгілі, олардың әрқайсысы ферменттердің қатысуында жүзеге асырылады.
- Ферменттердің ерекше қасиеті – жоғарғы тиімділігінде. Мысалы, супектің асқын потығуының ыдырауы катализаторсыз активтендіру энергиясы 75 кДж/моль, гетерогенді катализде платинаның әсерінен активтендіру энергиясы 48 кДж/мольге дейін төмендейді, ал фермент-катализатордың қатысуында активтендіру энергиясының шамасы небарі 23 кДж/мольге ие болады. Мұндай активтендіру энергиясының өзгерісі реакция жылдамдығын 20 000 және 3-10<sup>11</sup> есе арттыруға әкеліп соқтырады.
- Ақсыл заттардың HCl әсерінен гидролизге ұшырауы үшін активтендіру энергиясы 80 кДж/моль болуы қажет, ал ақазан сөлінде кездесетін фермент трипсиннің қатысуында оның шамасы 50 кДж/моль болады, сөйтіп асқазанның ақсыл затты, тағамды сіңіруі іске асырылады.

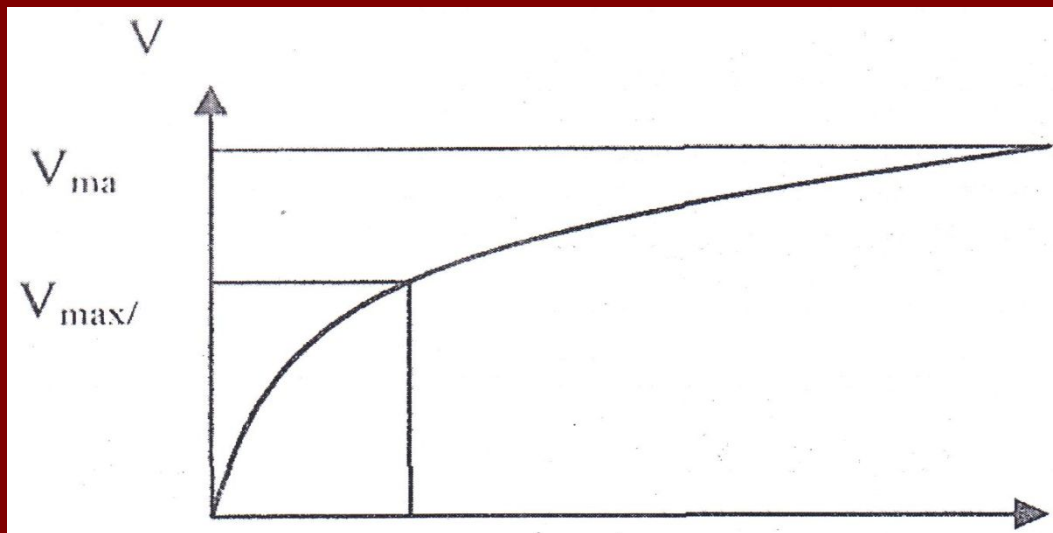


# Ферментті катализ

- Бір моль фермент 1000-100000 моль затты бір секунд ішінде тасымалдап ферменті жоқ реакцияның жылдамдығын  $10^{10}$ -10<sup>11</sup> есе арттырады. Ферменттің мыздай әсер керсетуі, біріншіден-ферменттің концентрациясына тәуелді, яғни ферменттің концентрациясы артқан сайын оның субстратты өзіне сорбциясы өсіп реакция жылдамдығын мың есе арттырады.
- Екіншіден-ферменттер кеңістіктік бағдарлану құбылысын танытады, ол реакция жылдамдығын шамамен мың есе арттырады. Осы құбылыс негізінде фермент пен субстрат кеңістікте оңтайлы түйіседі.
- Үшіншіден-ферменттер полифункционалық эффектке ие, ол олардың шешімді маңызын көрсетеді. Бұл эффекттің негізінде субстраттың молекуласына бір уақытта бірнеше шабуылдайтын ферменттер тобының әсерінде жатыр.



- Ферменттердің активаторлары ретінде металл иондары немесе органикалық молекулалар болып табылады, оларға нуклеотидтер немесе витаминдер (дәрумендер) жатады. Оларды коферменттер деп атайды. Ферментті катализдің негізгі сипаты, фермент қатысуында жүретін реакция жылдамдығының белгілі шамаға жетіп тұрақты ( $V_{max}$ ) болып қалуында.
- Ферментті реакция жылдамдығының субстраттың концентрациясына  $C_s$  тәуелділігі суретте көрсетілген.

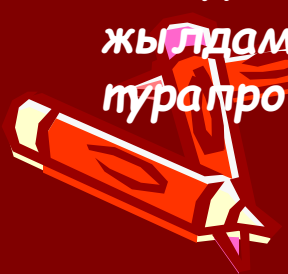


## Ферментті катализ

- Ферментті реакция жылдамдығының субстрат концентрациясына тәуелділігі 1913 жылы Михаэлис пен Ментен осы тәуелділіктің теориясын ұсынады. Ферментті процестің схемасын былай ұсынуға болады:



Ондағы  $E$  және  $S$  фермент және субстрат,  $ES$ -аралық фермент субстратты комплекс,  $P$ -реакция өнімі, ал  $k_1$ - $k_3$  реакцияларға сәйкес жылдамдық тұрақтылығы. Реакция өнімі  $P$  түзілуінің бастапқы жылдамдығы аралық комплекстің Концентрациясына тура пропорционал.



$$V_0 = \frac{d[P]}{d\tau} = K_3[ES]$$

- Басқа жағынан, реакция жылдамдығы барлық үш реакциялардың жылдамдықтарымен анықталады.

$$V_1 = K_1[E][S]$$

$$V_2 = K_2[ES]$$

$$V_3 = K_3[ES]$$

Ферменттің концентрациясы бірнеше уақыт аралығынан кейін

былай көрініс береді  $[E] = [E]_0 - [ES]$

Қайтымды процесте тепе-теңдік күйінде ES комплекстің түзілу жылдамдығы  $V_1$  оның ыдырау жылдамдығына  $V_2 + V_3$  тең

$$V_1 - (V_2 + V_3) = 0 = K_1[E][S] - K_2[ES] - K_3[ES] = K_1([E]_0 - [ES])[S] - K_2[ES] - K_3[ES]$$

- Осы теңдеуді  $[ES]$  арқылы шешіп, табамыз:

$$\text{Фе} \quad [ES] = \frac{K_2[E_0][S]}{K_1[S] + K_2 + K_3}$$

Бұл жағдайда ферментті реакцияның жылдамдығы мына теңдеумен өрнектеледі.

$$V_0 = \frac{K_3 K_1 [E_0] [S]}{K_1 [S] + K_2 + K_3}$$

$$V_0 = \frac{K_3 [E_0] [S]}{K_m + [S]}$$

$$K_m = \frac{K_2 + K_3}{K_1}$$

→ Михаэлис тұрақтысы деп аталады





## Ферментті катализ

- Кинетикалық зерттеуде максималды жылдамдық  $V_{\max}$  шамасы пайдаланылады, яғни ферменттің комплекс түрінде  $ES$  жылдамдығы. Онда  $[E_0]=[ES]$ ,  $V_{\max} K_3[ES]-K_2[E_0]$  Осы мәндерді алдындағы теңдеуге қойып мына теңдеуді аламыз:

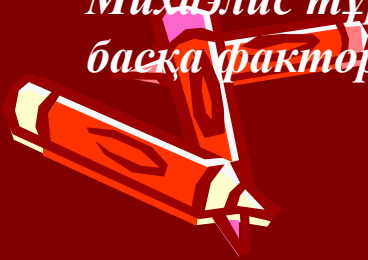
$$V_0 = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

Егер

$$V_0 = \frac{V_{\max}}{2}$$

болса, онда  $K_m = [S]$

Михаэлис тұрақтысы рН, температураға, субстрат табиғатына және басқа факторларға тәуелді.

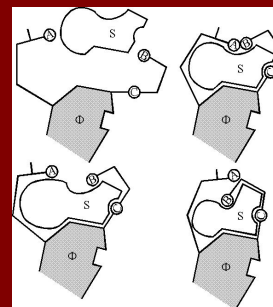
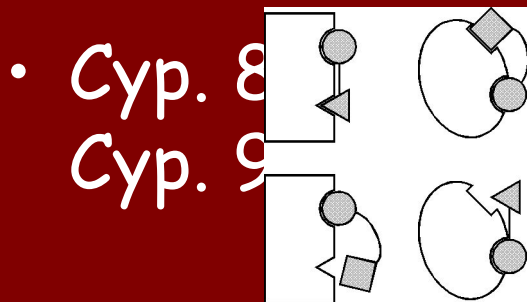


# Ферментті катализ

- Ферменттер адам өмірінде ерте кезден қолданылады. Ашыту, қышқылдау құбылыстары, жеміс-жидектерді өңдеу процесстерінің негізінде ферменттік катализ процесстері жатыр.
- Кейінгі кездері медициналық энзимология қарқынды түрде дамып келе жатыр, ол ферментті дәрілік заттар ретінде пайдаланумен шұғылданады, сонымен қатар ферменттер көмегімен диагностика әдісін ойлап табуда кең көлемді жұмыстар жүргізіліп жатыр.
- ХИМИЯЛЫҚ кинетика заңдылықтарының медицина ғылымына қолдану табуы - фармакинетика және токсикинетика, оның мақсаты дәрілік заттардың және улы заттардың әсер ету жылдамдығы мен ағзадан шығарумен шұғылдану болып табылады.



# 4) Ферменттердің әсер ету ерекшеліктері



- Ферменттік реакция жүруі үшін фермент субстратқа әсер етуі қажет. Бұл тек фермент молекуласындағы активті орталықтың құрылымына жанасу, каталиттік орталықтың, ғана емес сонымен бірге субстраттың да химиялық құрылысының ерекшеліктеріне байланысты болады. Фермент пен субстрат бір-біріне сәйкес келуі қажет немесе фермент өзі әсер ететін субстратты танып біледі. Бұл үшін фермент құрылымындағы жанастырушы орталықтың қызметі ерекше. Жанастырушы орталықтың көмегімен реакцияласушы зат фермент-субстрат комплексі түзіледі.

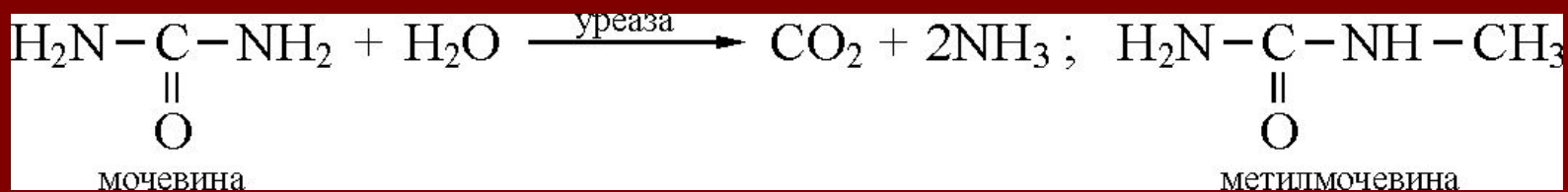


Субстраттық әсерлесу ерекшеліктері. Субстраттық (талғамдылық) әсерлесу ерекшелігі — бұл фермент молекуласының бір субстратқа немесе химиялық байланыстары мен топтары ұқсас бірнеше субстраттар топтарына әсері етуі қабілеті. Ферменттердің субстраттық әсерлесу ерекшелігі (талғамдылығы) оның активті орталығының субстратпен комплементарлы болып келуіне тәуелді болады. Субстраттық талғамдылықты шартты түрде үш түрге бөледі:



# Ферменттердің әсер ету ерекшеліктері

- :
- 1. Абсолюттік субстраттық әсерлесу ерекшелігі (талғамдылық) - бұл ферменттің тек белгілі бір ғана субстратқа әсер ету қабілеті. Мысалы, уреаза ферменті тек мочевианың гидролиттік ыдырау реакциясын катализдейді, ал ұқсас құрылыстағы метилмочевинаға әсер етпейді:



- Глюкокиназа ферменті гликолиттік ыдырау реакциясында тек глюкозаға әсер етеді.



# Ферменттердің әсер ету ерекшеліктері



- **Субстраттық әсерлесу ерекшеліктері.** Субстраттық (талғамдылық) әсерлесу ерекшелігі — бұл фермент молекуласының бір субстратқа немесе химиялық байланыстары мен топтары ұқсас бірнеше субстраттар топтарына әсері етуі қабілеті. Ферменттердің субстраттық әсерлесу ерекшелігі (талғамдылығы) оның активті орталығының субстратпен комплементарлы болып келуіне тәуелді болады. Субстраттық талғамдылықты шартты түрде үш түрге бөледі:
- 1. **Абсолюттік субстраттық әсерлесу ерекшелігі** (талғамдылық) - бұл ферменттің тек белгілі бір ғана субстратқа әсер ету қабілеті. Мысалы, уреаза ферменті тек мочевинаның гидролиттік ыдырау реакциясын катализдейді,



- Глюкокиназа ферменті гликолиттік ыдырау реакциясында тек глюкозға әсер етеді.



## 4) Ферменттердің әсер ету ерекшеліктері

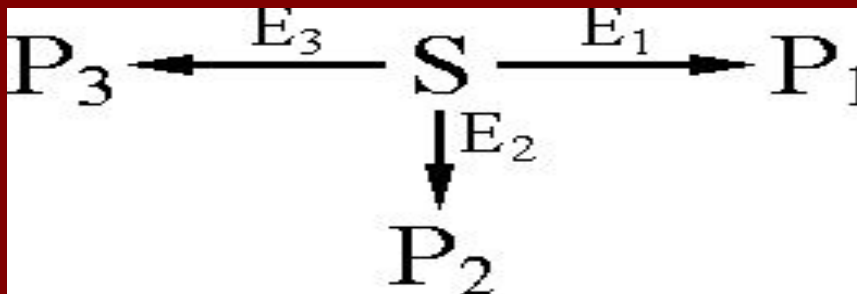
2. Субстраттық стереохимиялық әсерлесу ерекшелігі (талғамдылық) — бұл ферменттің тек бір ғана оптикалық (D немесе L), немесе, геометриялық (цис-, немесе транс-) изомерге әсер ету қабілеті. Мысалы, протеоолиттік ферменттердің тек L-аминқышқылдардан түзілген пептидтерге әсер етуі немесе L-аминооксидаза мен D-аминооксидазаның әсер етуі, лактатдегидрогеназаның тек L-сүт қышқылына әсер етіп, D-сүт қышқылына әсер етпеуі жатқызылады.



# 4) Ферменттердің әсер ету ерекшеліктері



- Ферменттік әсерлесу ерекшелігі. Ферменттердің әсеріндегі талғамдылығы — бұл бір субстратқа әртүрлі ферменттердің әсер етіп әртүрлі тек өзіне ғана пән реакцияларды катализдеуге қабілеттілігі.
- $E_1, E_2, E_3$  — ферменттер  $P_1, P_2, P_3$  — өнімдер  $S$  — субстрат
- Ферменттер ( $E_1, E_2, E_3$ ) тек өздеріне ғана пән әсерлесу талғамдылығына қабілетті және олар бір ғана субстратқа ( $S$ ) әсер етеді. Бірақ әрбір фермент тек бір ғана типтегі реакцияны жүргізеді. Бұл талғамдылықтың ерекшелігі фермент молекуласының каталиттік орталығындағы реакцияласушы топтардың қасиетіне (жай ферменттерде) және кофакторлардың химиялық қасиеттеріне (күрделі ферменттер) тығыз байланыстылығында.





## 5) Пайдаланылган әдебиеттер.

- 1) Ә.К. Патсаев, С.А. Шитыбаев, Қ.Н. Дәуренбеков,  
«Бейорганикалық және физколлоидтық химия» Шымкент 2004ж.
- 2) Ә.К. Патсаев, С.А. Шитыбаев,  
«Бейорганикалық және физколлоидтық химияның пәжірибелік зертханалық сабақтарына қолданба» Шымкент 2004ж.
- Ферменттердің әсер ету механизмдері.

