Лекция 10

Катализ

и

катализаторы

План

10.1 Катализ и катализаторы

10.2 Кинетика фер-ментативных реак-ций.

10.1 Катализ – это явление изменения скорости реакции под влиянием ве-ществ, 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 реагирующими веществами

гетерогенные

в разных фазах с реагирующими веществами

Пример гетерогенного катализа

- $N_2 + 3H_2 \overset{Pt}{\rightleftharpoons} 2NH_3$

Пример гомогенного катализа

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \xrightleftharpoons{H_2SO_4} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Катализаторы

положительные

увеличивают скорость реакции

отрицательные

уменьшают скорость реакции

Ингибаторы – 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:

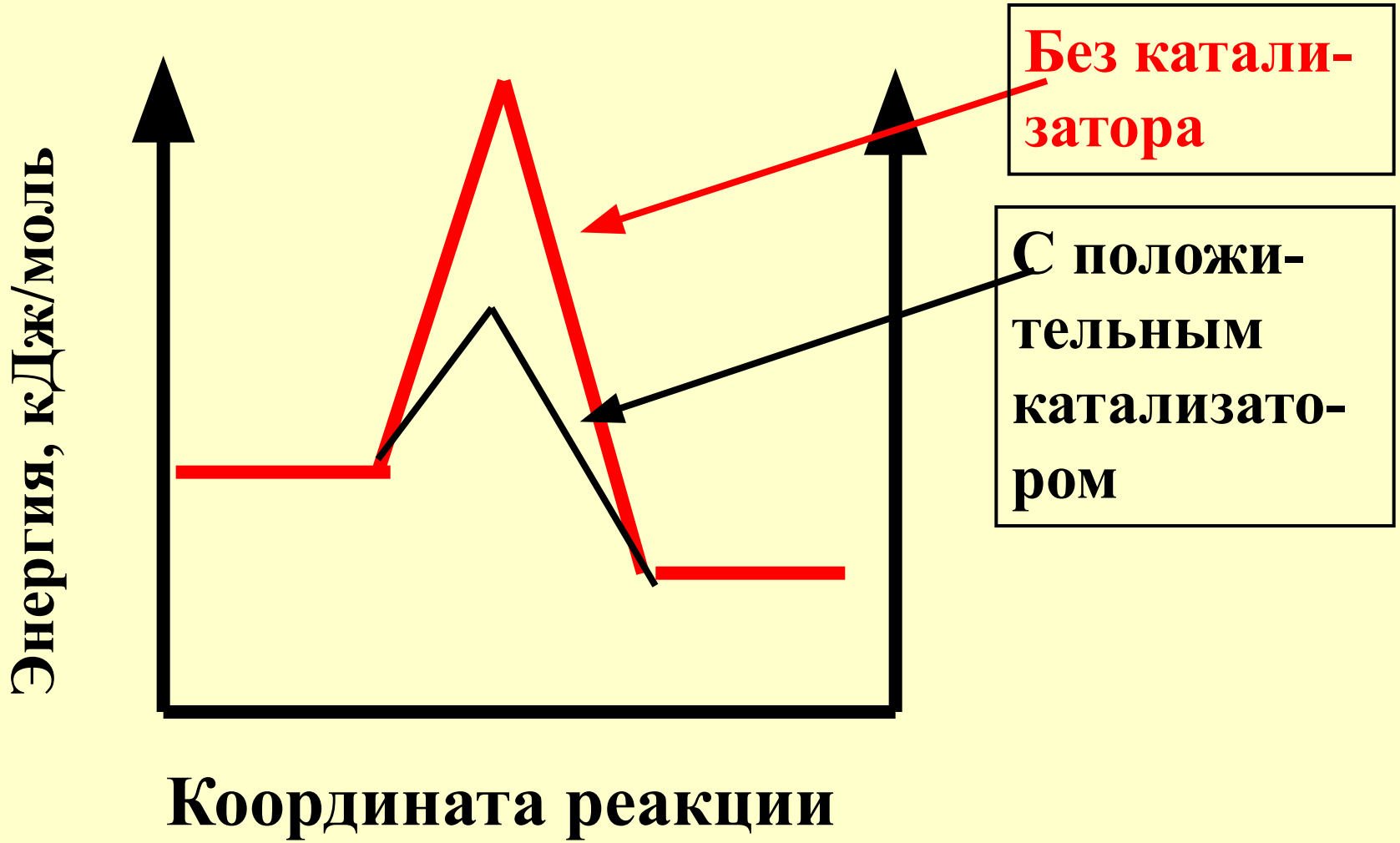
$$A + B \leftrightarrow A...B \rightarrow AB$$

В присутствии катализатора:

$$A + B + K \leftrightarrow A...K...B \rightarrow$$

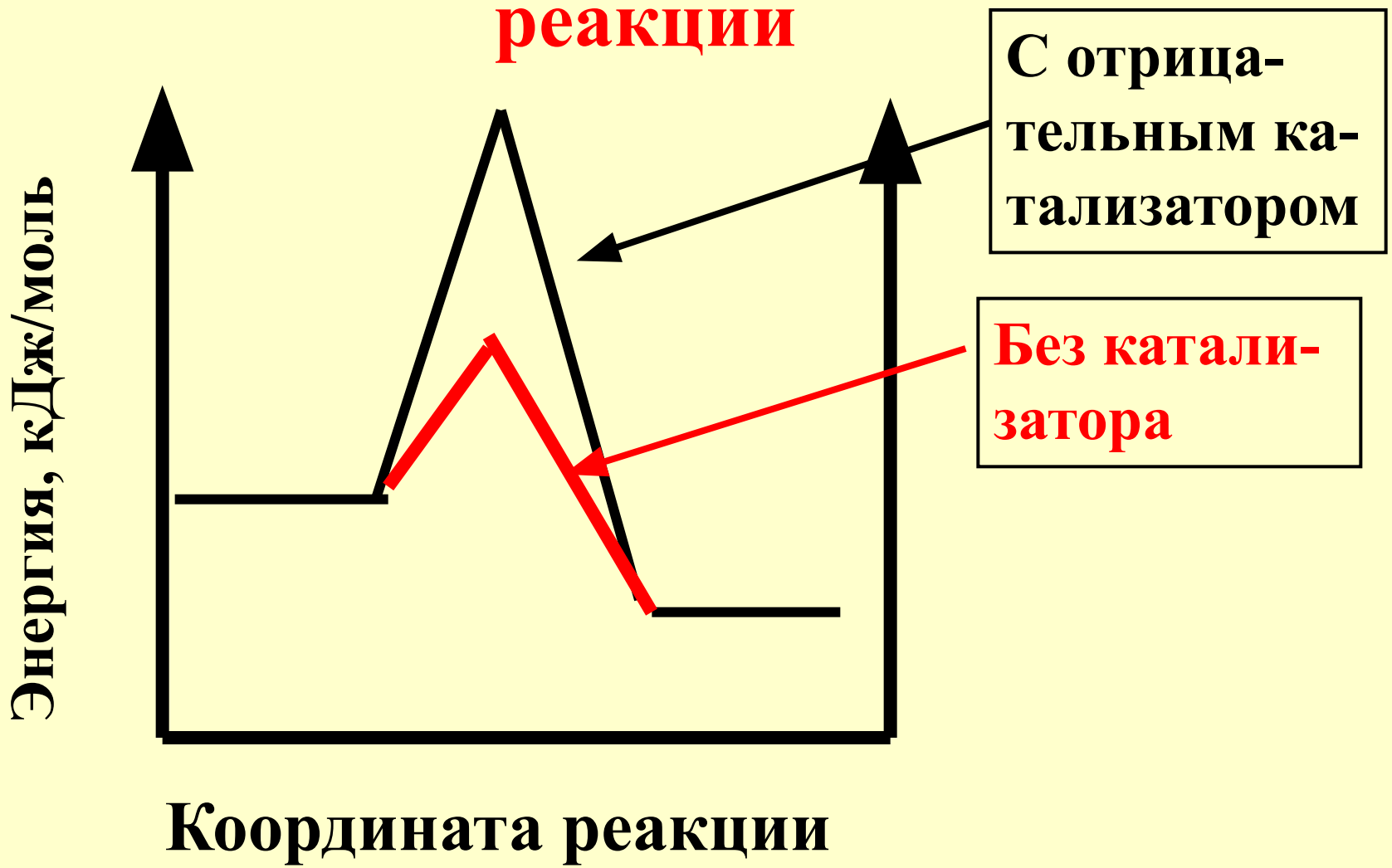
$$\rightarrow AB + K$$

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 реакции



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	
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	180	40	Pt
		8	Cu на угле
$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	750	55	I_2
		20	каталаза

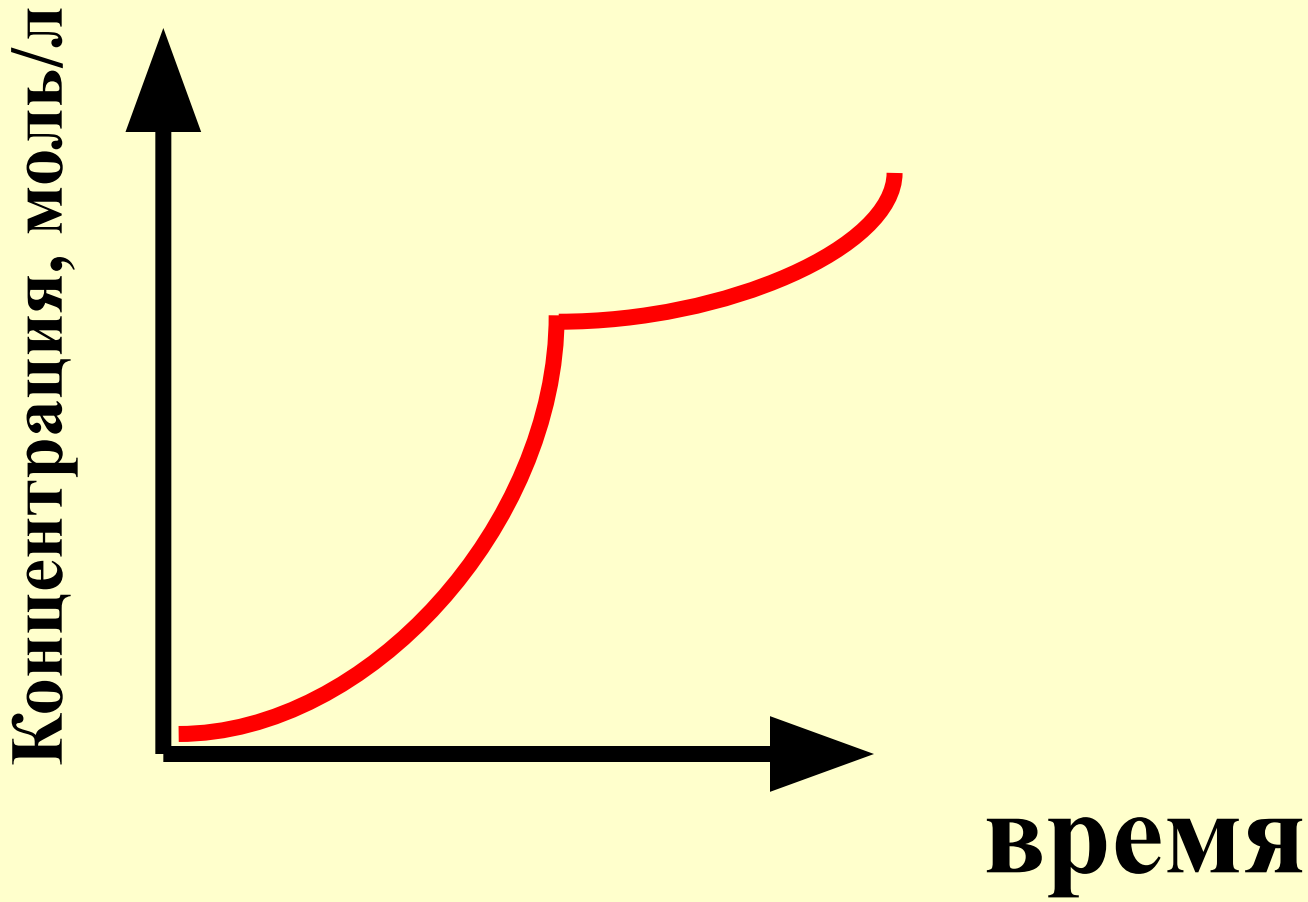
Частным случаем катализа является автокатализ: катализатором служит один из продуктов реакции.

Пример автокаталити-ческой реакции:

$$2\ KMnO_4 + 5\ H_2C_2O_4 + 3\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ MnSO_4 + 10\ CO_2 + K_2SO_4 + 8\ H_2O$$

Катализатор: Mn^{2+}

Кинетическая кривая автокаталитической реакции



Разрушение озонового слоя Земли – пример гомогенного катализа, протекающего в атмосфере под воздействием фреонов.

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:

$$CF_2Cl_2 \rightarrow CF_2Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

$Cl^{\bullet}$ - катализатор разложения озона

Без катализатора процесс протекает по схеме:

$$O_3 + O \rightarrow 2\,O_2$$

$$E_{ак} = 17{,}1 \text{ кДж/моль}$$

В присутствии катализатора:

$$O_3 + Cl \rightarrow ClO + O_2$$

$E_{ак} = 2{,}1$ кДж/моль

$$ClO + O \rightarrow Cl + O_2$$

$E_{ак} = 0{,}4$ кДж/моль

$$O_3 + O \xrightarrow{Cl} 2\,O_2$$

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

Вещества, усиливающие действие катализаторов, называются промоторами, а ослабляющие - каталитическими ядами.

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 препа-ратов.

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 ферментативной реакции можно представить схемой:

$$E + S \xleftrightarrow{K_M} ES \xrightarrow{k_2} P + E$$

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.

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

$K_M = 10^{-5}–10^{-3}$ моль/л

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

Кинетическое уравнение:

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

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 25^0C .

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

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 г.)

Уравнение Михаэлиса-Ментен

$$\upsilon = k_2 \frac{[E]_{общ}\,[S]}{K_M + [S]}$$

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

Соответственно:

$$\upsilon = \frac{\upsilon_{max}[S]}{K_M + [S]}$$

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

поэтому

$$\upsilon = \frac{\upsilon_{max}}{K_M} [S]$$

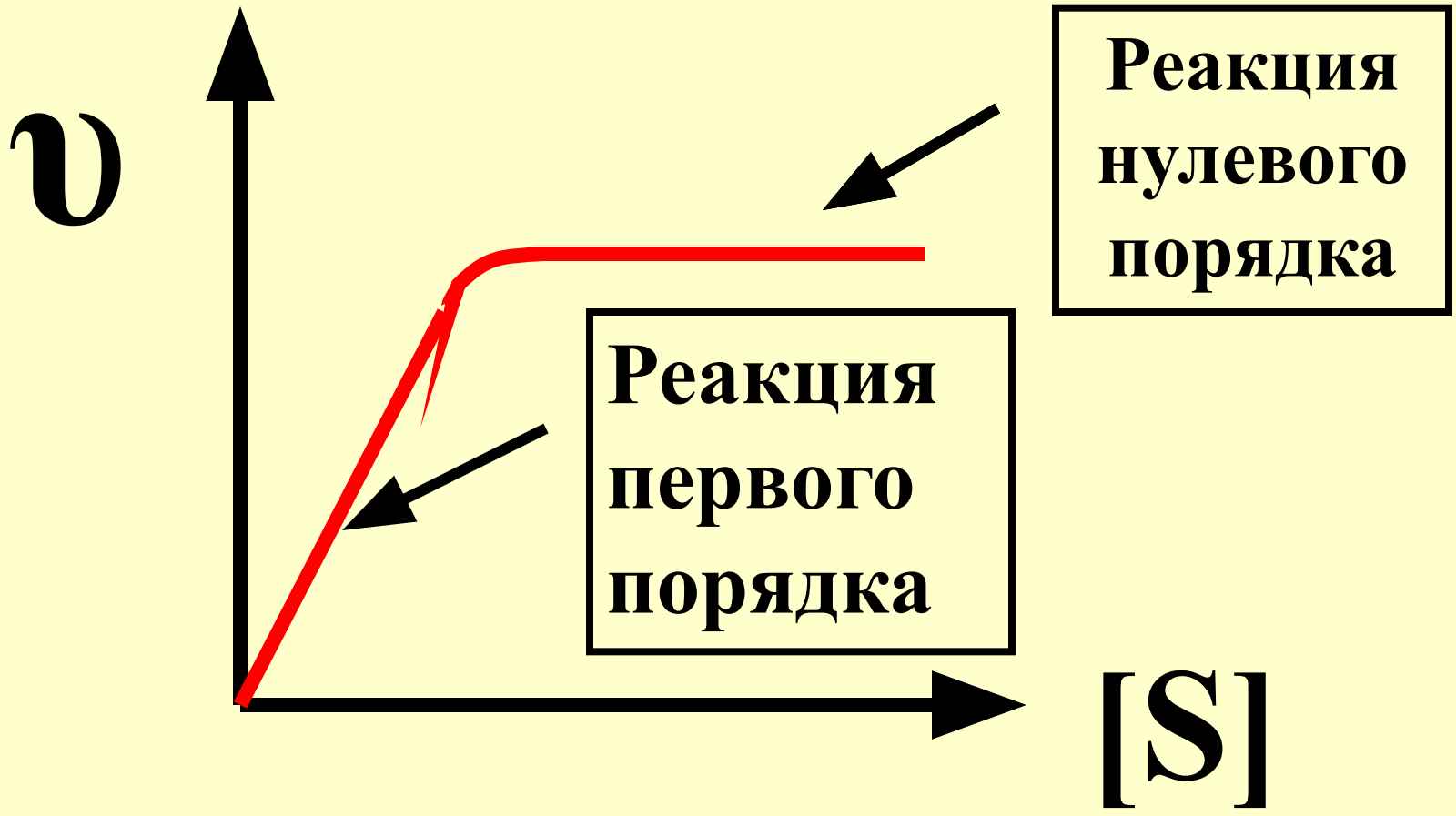
→ Кинетическое уравнение реакции 1-го порядка

2) При высокой концентрации субстрата $K_м << [S]$, поэтому

$$\upsilon = \upsilon_{max}$$

Кинетическое уравнение реакции 0-го порядка

Кинетическая кривая ферментативной реакции

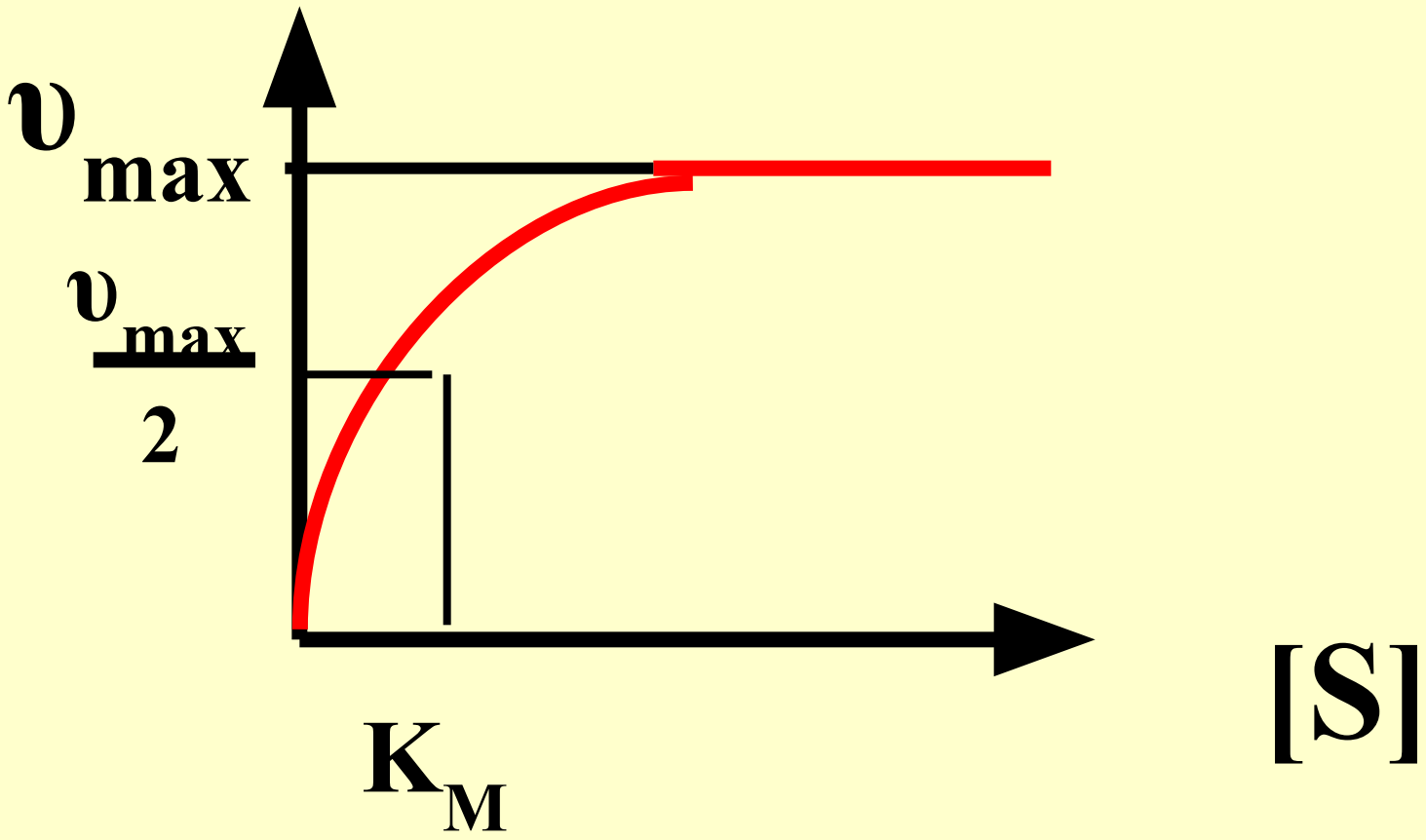


3) Если $[S] = K_M$, то

$$\upsilon = \frac{\upsilon_{max}}{2},$$

что позволяет графически определять Км

Графическое определение константы Михаэлиса(K_M)



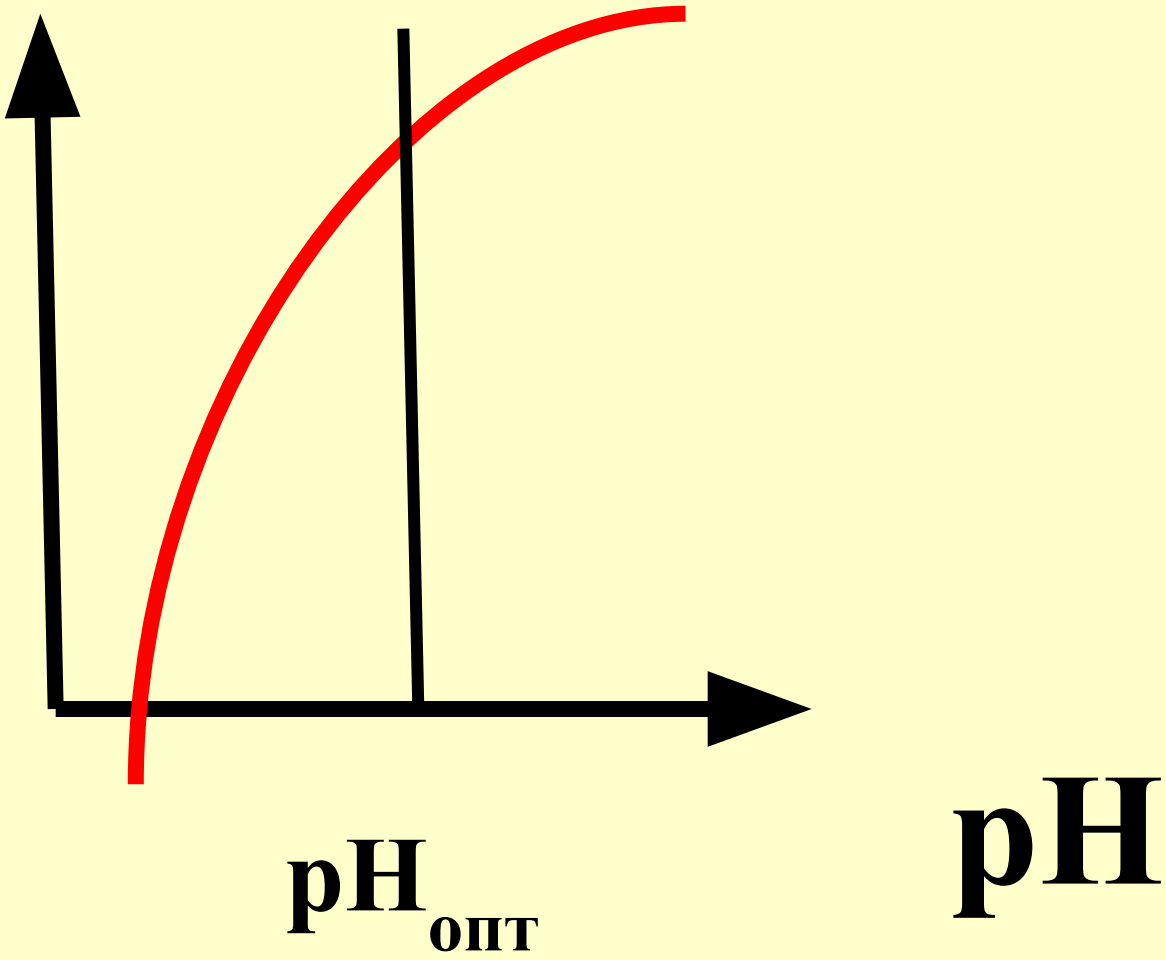
На активность фермен-тов оказывают влия-ние:

а) температура,

б) кислотность среды,

в) наличие ингибиторов

Влияние кислотности растворов на активность ферментов

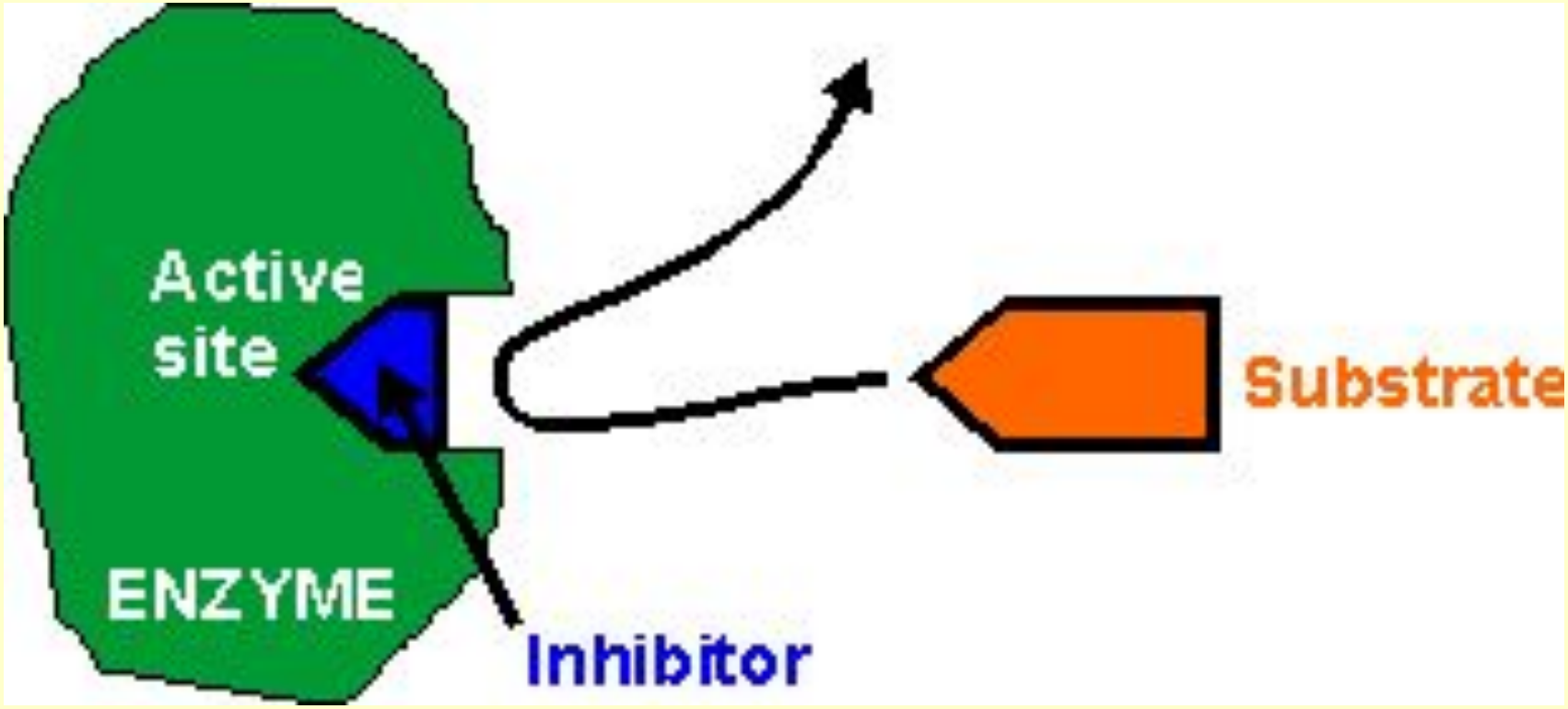


Для большинства ферментов оптимальные значения pH совпадают с физиологическими значениями (7,3-7,4).

Однако существуют ферменты, для нормального функционирования которых нужна сильнокислая (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!!!