

# Лекция 10

## Катализ

и

катализаторы

# План

**10.1 Катализ и катализаторы**

**10.2 Кинетика ферментативных реакций.**

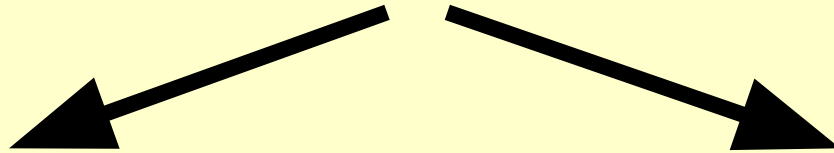
**10.1 Катализ – это явление изменения скорости реакции под влиянием веществ, называемых катализаторами.**

# 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.**

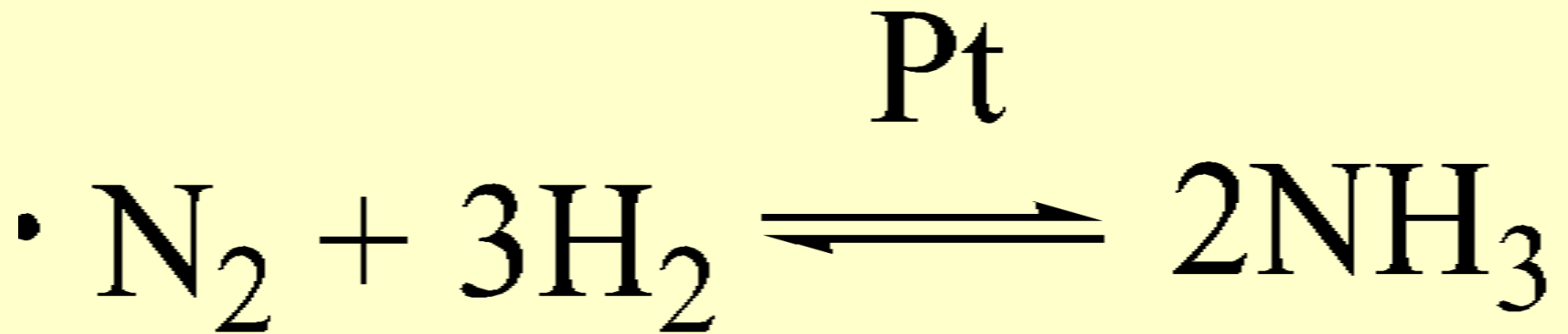
# *Катализаторы*



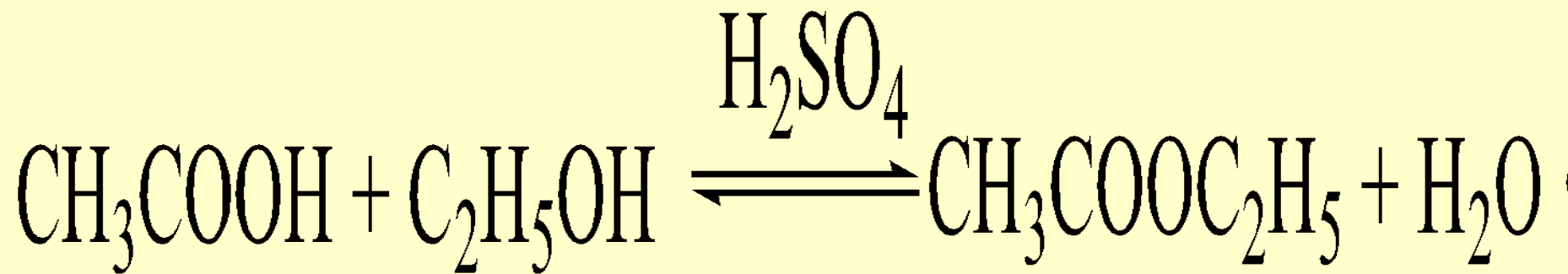
**ГОМОГЕННЫЕ**  
**в одной фазе**  
**с реагирующе-**  
**щими веществами**

**гетерогенные**  
**в разных фа-**  
**зах с реагирующе-**  
**щими веществами**

# Пример гетерогенного катализа

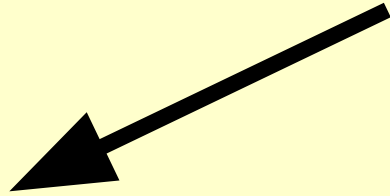


# Пример гомогенного катализа

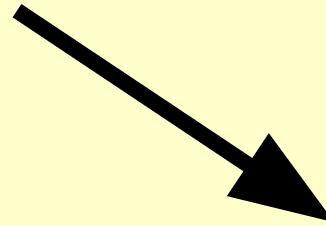




# *Катализаторы*



**положительные**  
**увеличивают**  
**скорость**  
**реакции**



**отрицательные**  
**уменьшают**  
**скорость**  
**реакции**

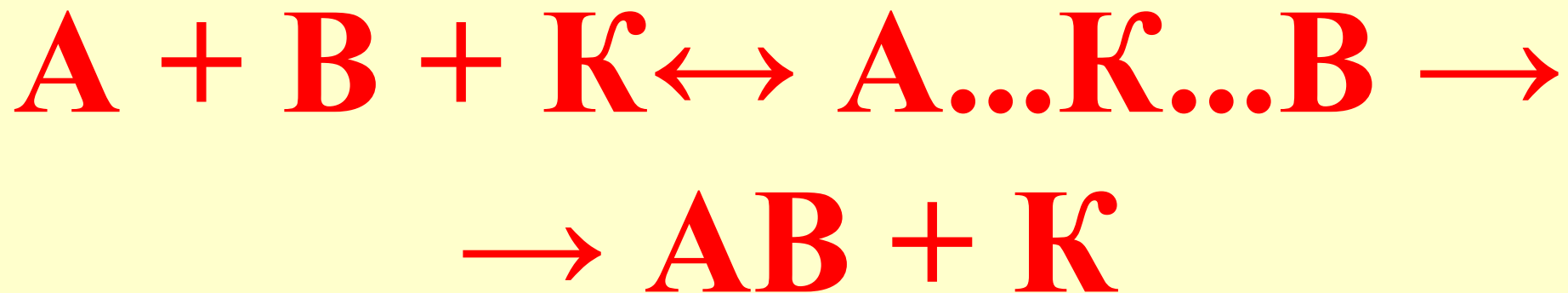
**Ингибаторы** –  
вещества, уменьша-  
ющие скорость реак-  
ции, но расходую-  
щиеся при этом сами.

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

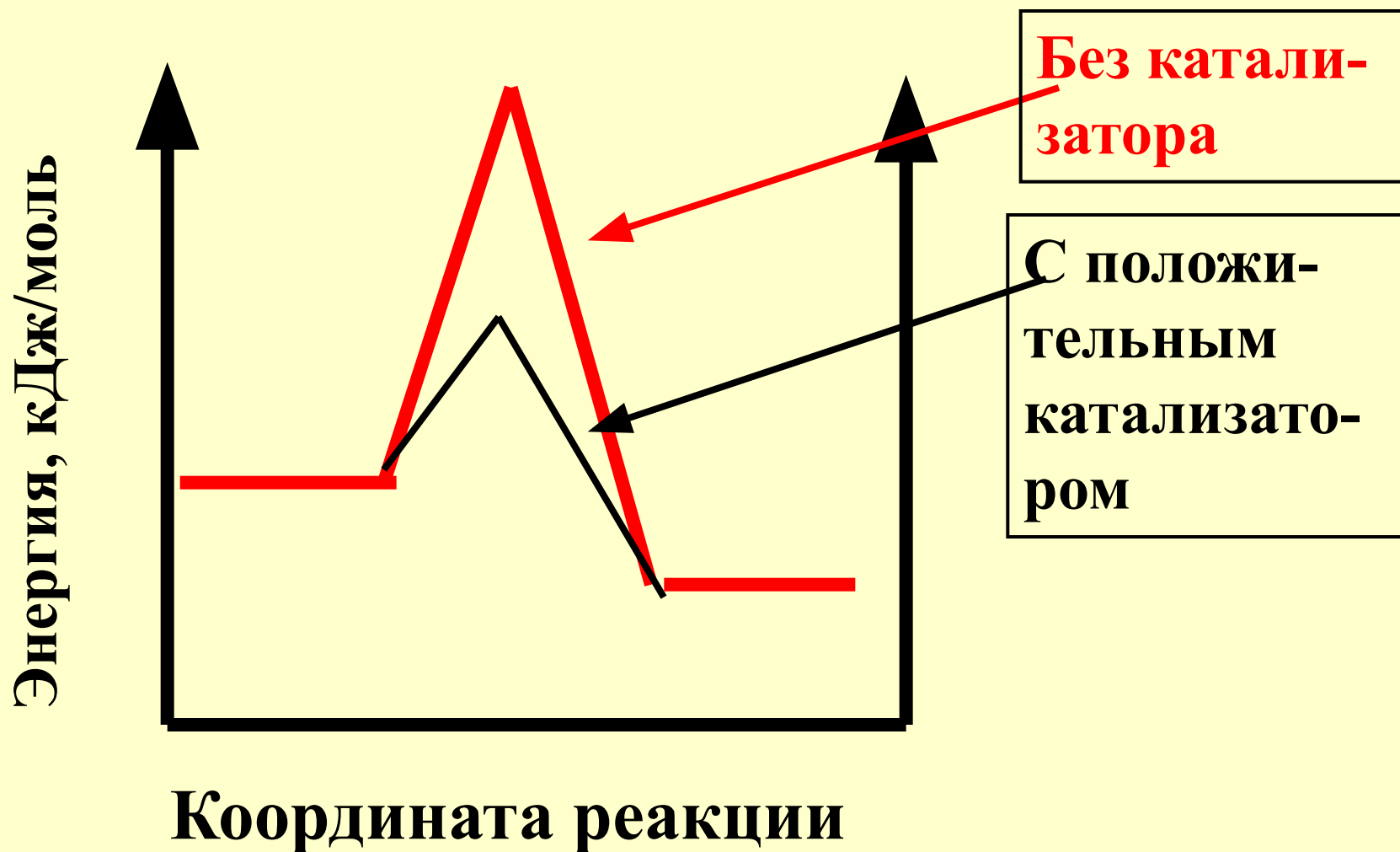
**Без катализатора:**



**В присутствии катали-  
затора:**

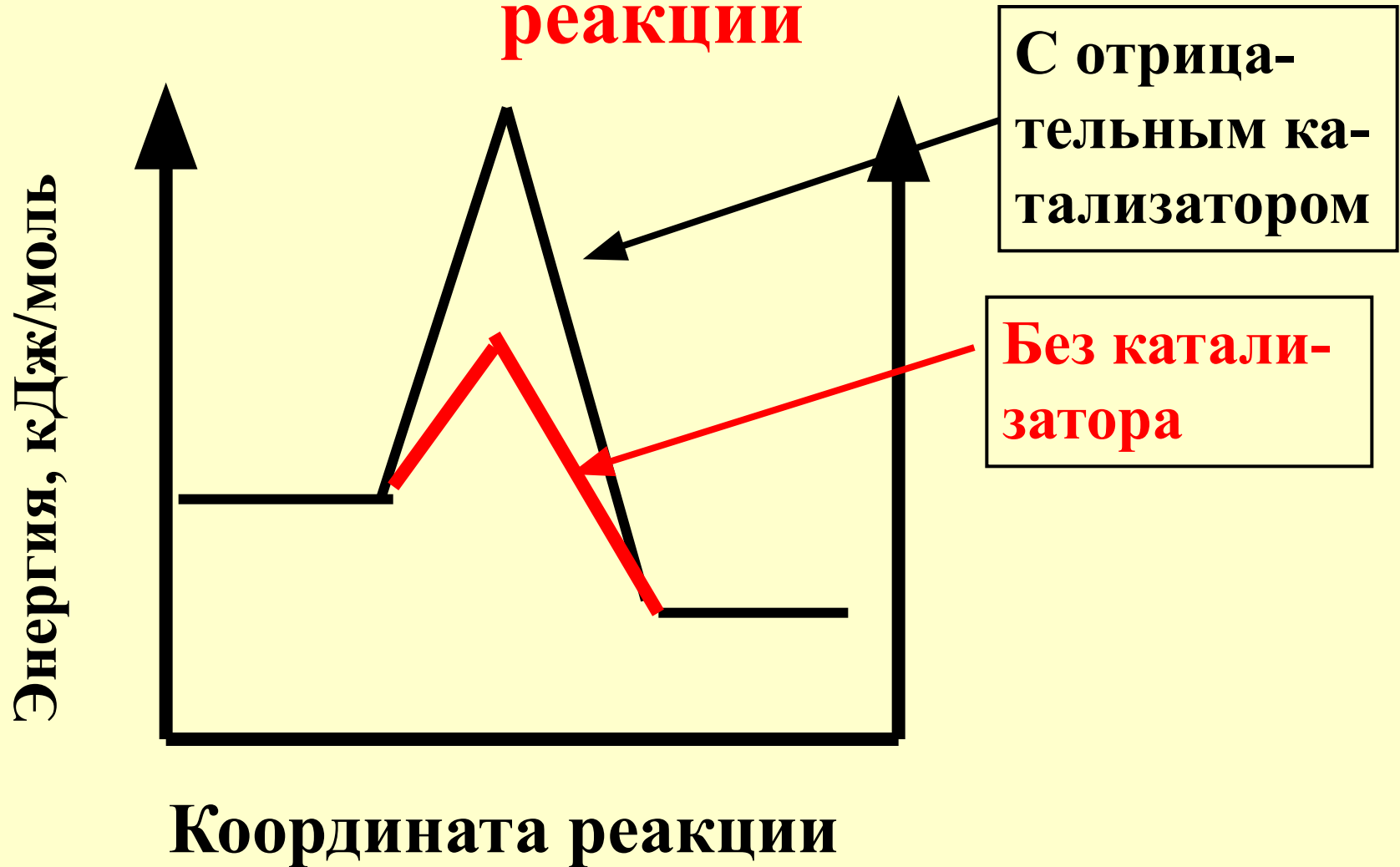


# Положительный катализатор снижает энергетический барьер реакции



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

# Отрицательный катализатор повышает энергетический барьер реакции



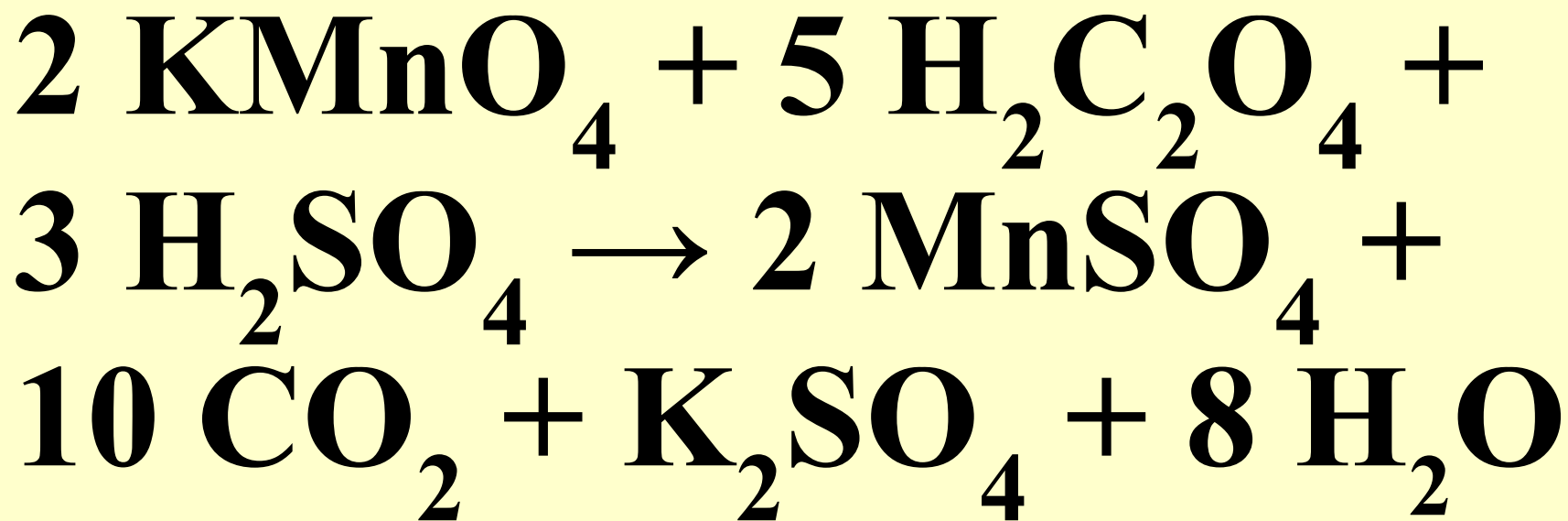
**Под воздействием отрицательного катализатора в реакционной смеси снижается доля активных молекул при данной температуре. Скорость реакции уменьшается.**



Реакция	E <sub>ак</sub> , 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 <sub>2</sub>
		20	каталаза

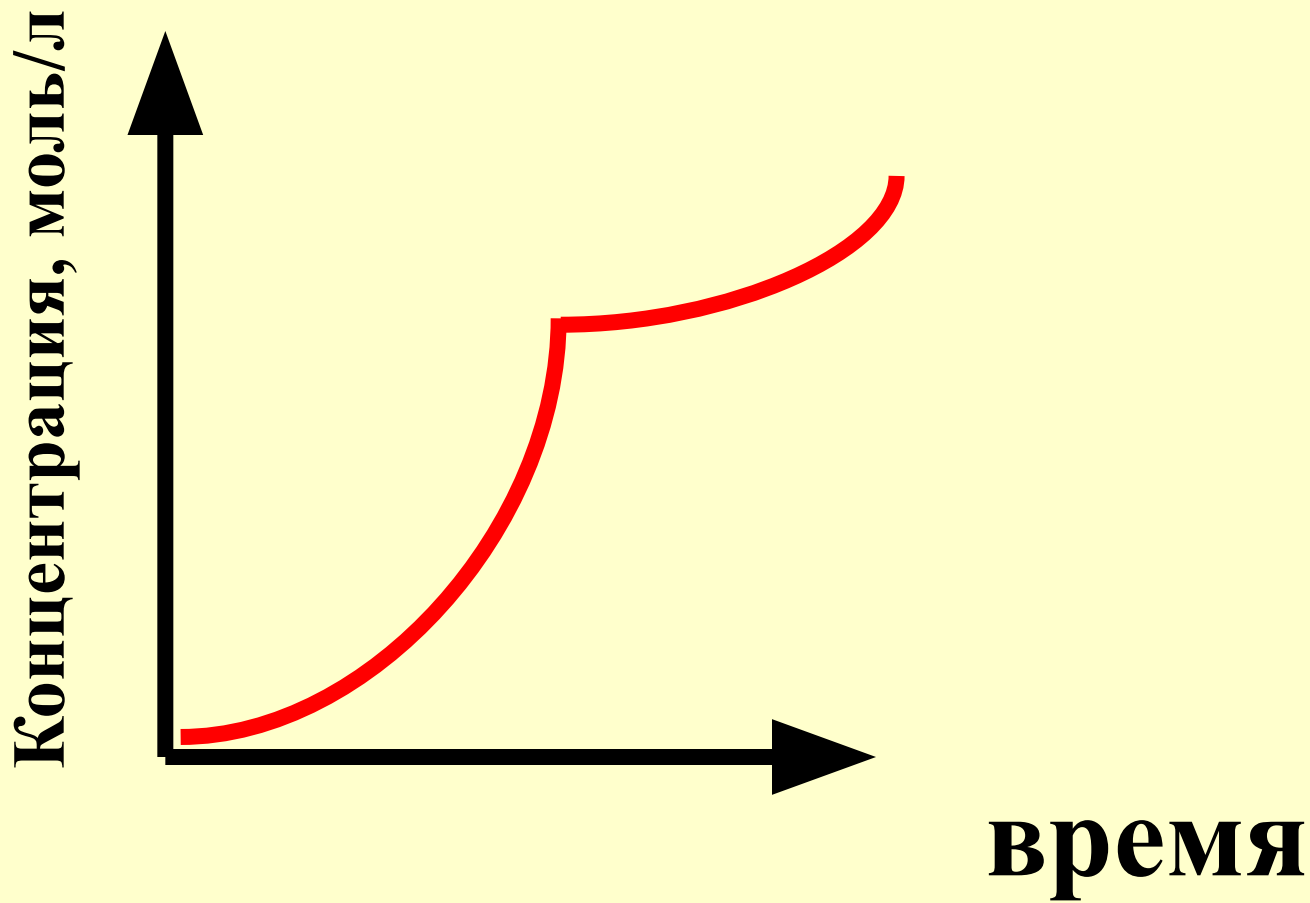
**Частным случаем катализа является автокатализ: катализатором служит один из продуктов реакции.**

*Пример автокаталитической реакции:*



**Катализатор:  $\text{Mn}^{2+}$**

# Кинетическая кривая автокаталитической реакции



# Разрушение озоново- го слоя Земли —

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

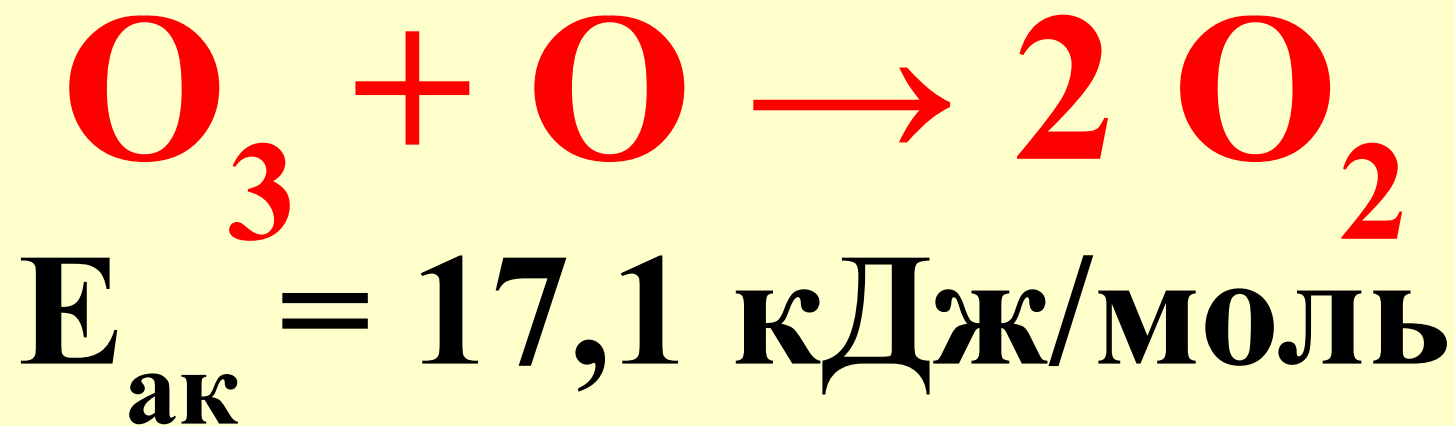
**Фреоны** – это фторо-  
хлороуглеводороды ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ),  
применяемые как хладаген-  
ты. При обычных условиях  
они отличаются высокой  
устойчивостью к разложе-  
нию.

**В атмосфере происходит  
разложение фреонов под  
воздействием ультрафиолето-  
вого излучения солнца:**



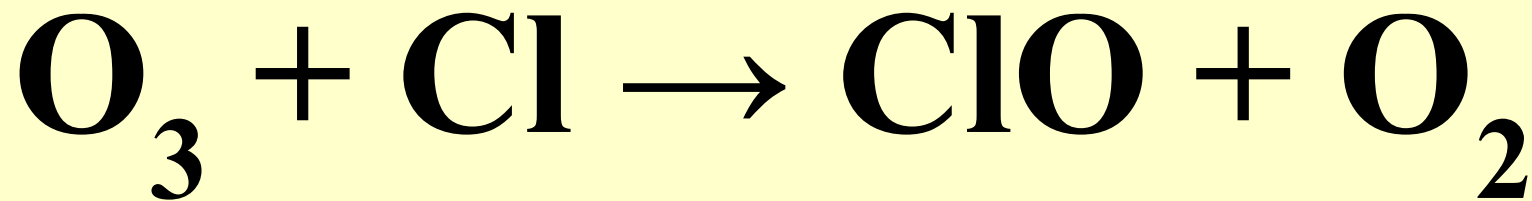
**Cl<sup>•</sup> - катализатор  
разложения озона**

**Без катализатора  
процесс протекает по  
схеме:**

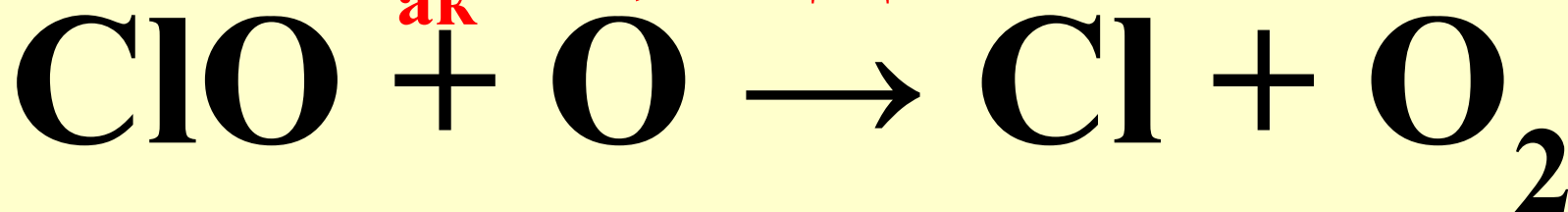




**В присутствии катализатора:**

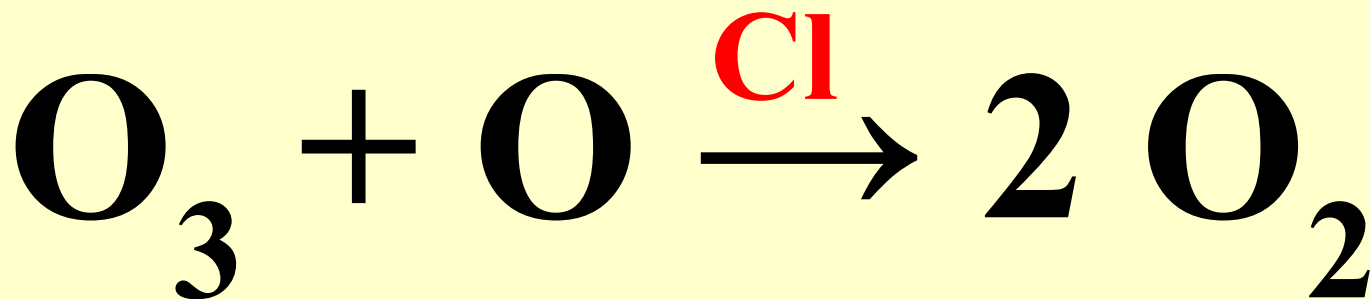


$E_{\text{ак}} = 2,1 \text{ кДж/моль}$



$E_{\text{ак}} = 0,4 \text{ кДж/моль}$

---



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:**



**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 ус-  
тойчивость фермент-  
субстратного комп-  
лекса (ES). Чем  
меньше  $K_M$ , тем ус-  
тойчивее 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  $25^{\circ}\text{C}$  .

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

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  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

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

**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

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

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

**Соответственно:**

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

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

ПОЭТОМУ

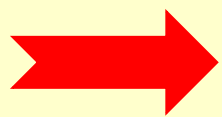
$$v = \frac{v_{\max}}{K_M} [S]$$



Кинетическое уравнение реакции 1-го порядка

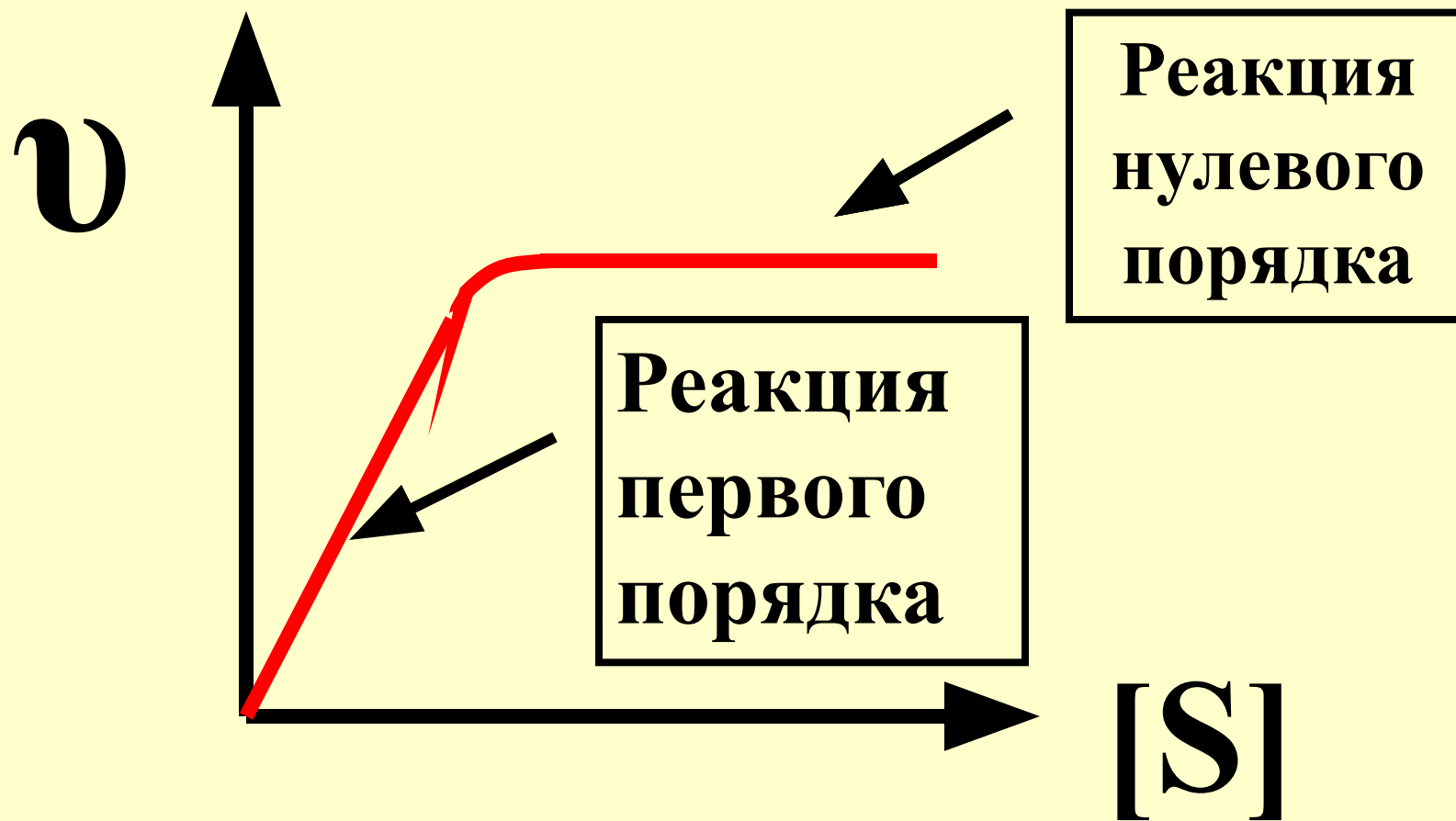
2) При высокой концентрации субстрата  $K_M \ll [S]$ ,  
поэтому

$$v = v_{\max}$$



Кинетическое уравнение  
реакции 0-го порядка

# Кинетическая кривая ферментативной реакции

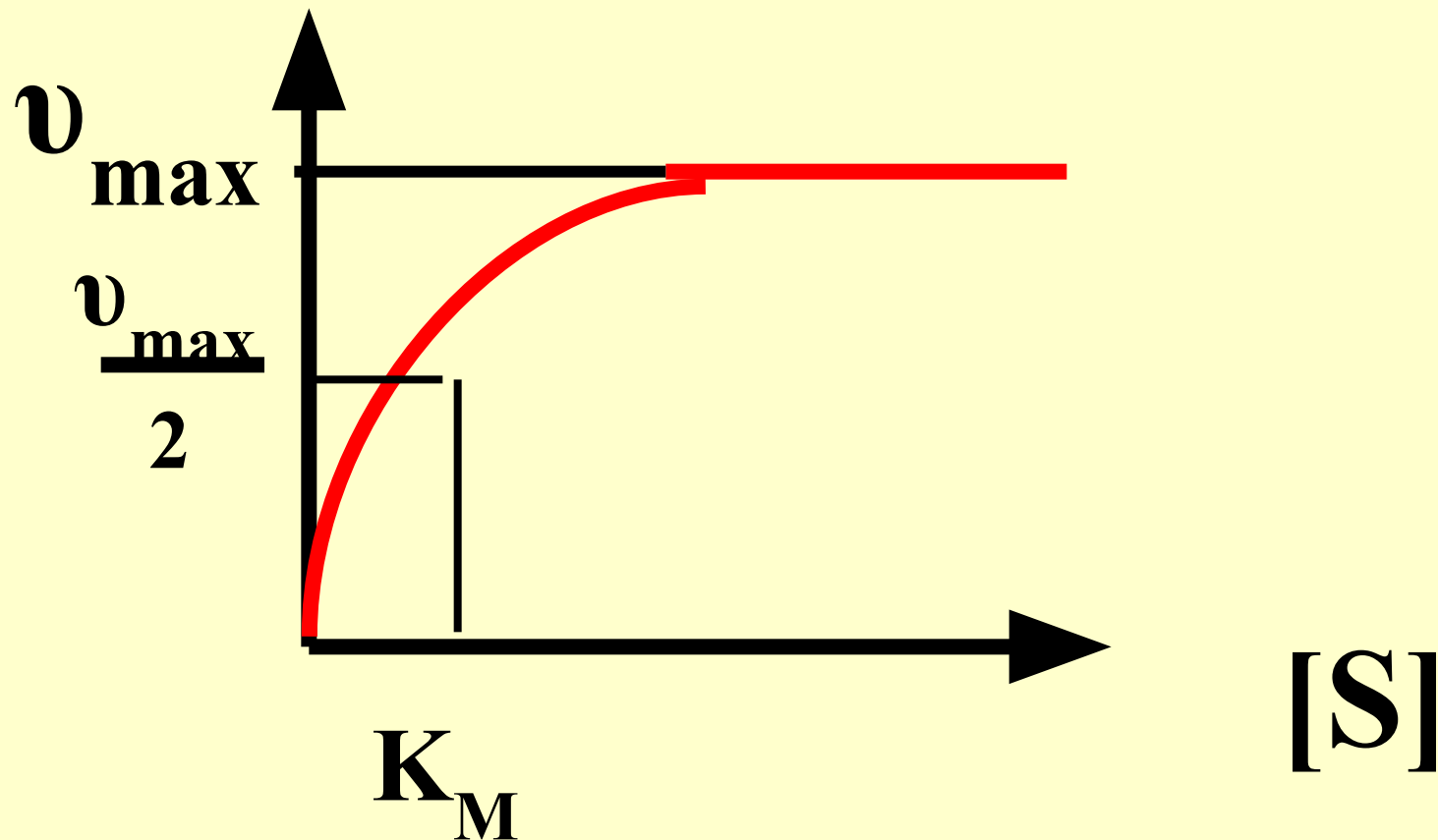


3) Если  $[S] = K_M$ , то

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

что позволяет графически  
определять  $K_M$

# Графическое определение константы Михаэлиса ( $K_M$ )

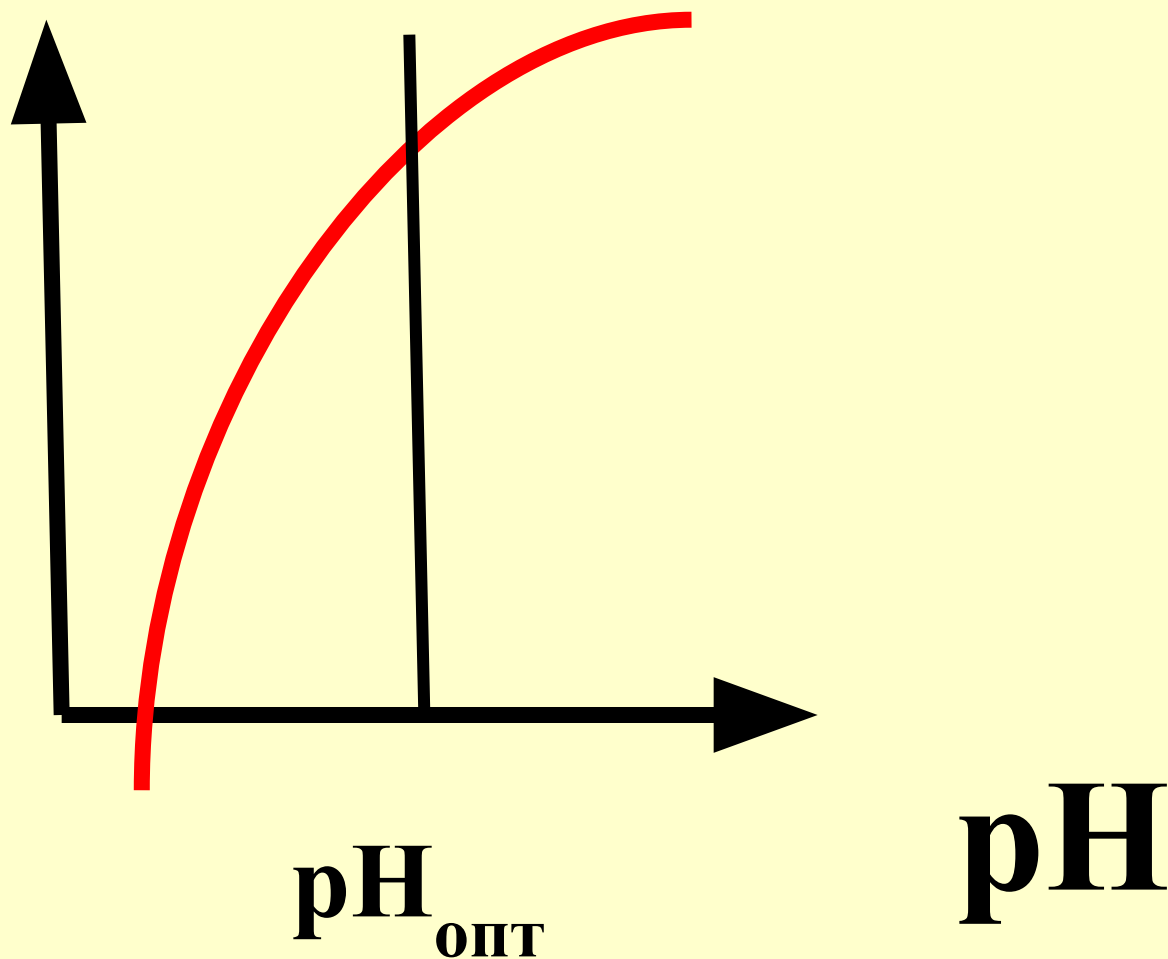




**На активность ферментов оказывают влияние:**

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

# Влияние кислотности растворов на активность ферментов

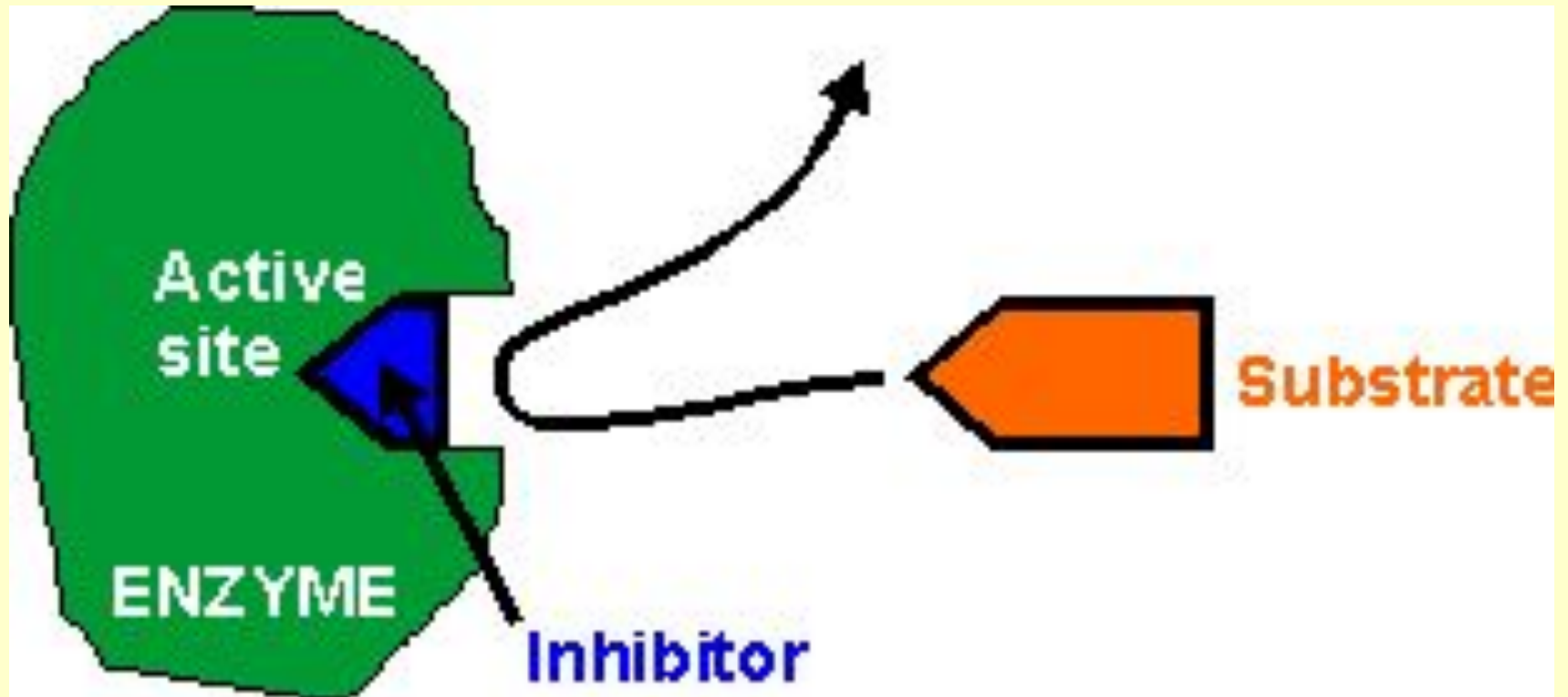


Для большинства ферментов оптимальные значения рН совпадают с физиологическими значениями (7,3-7,4).

**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, занима-**  
**ющие часть активных**  
**центров молекул фермен-**  
**та, 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!!!**