

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**

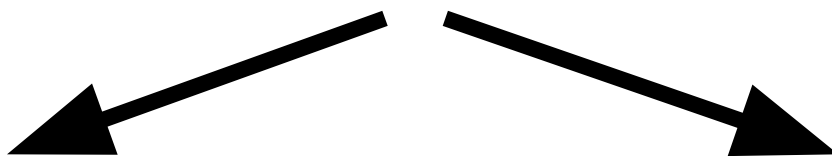
способны существенно

изменить скорость

взаимодействия

**большого количества
реагирующих веществ.**

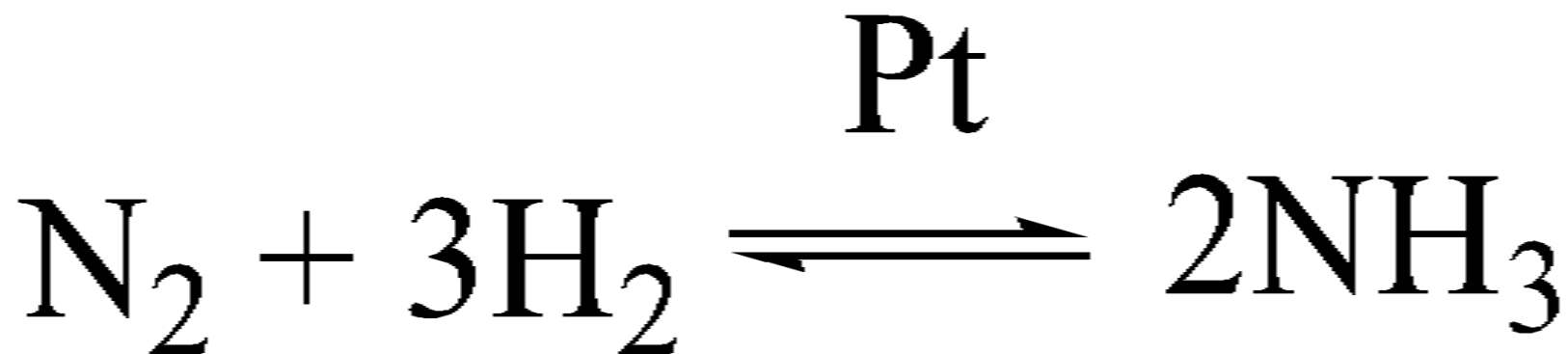
Катализаторы



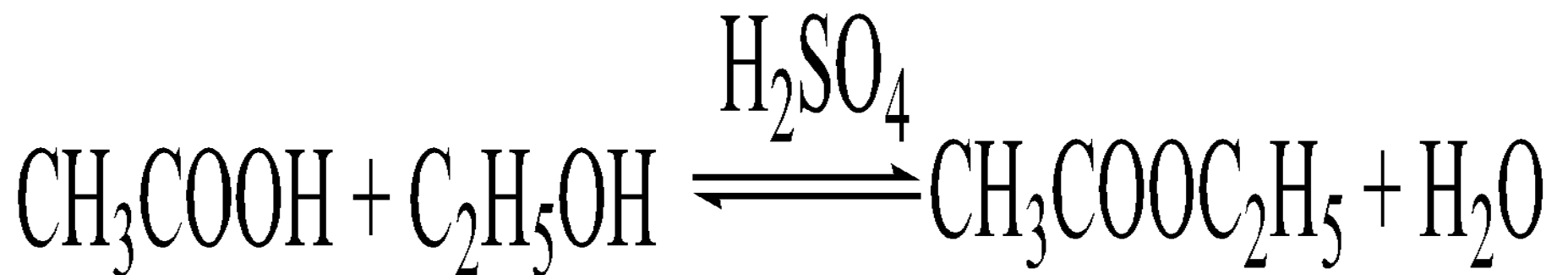
гомогенные
в одной фазе
с реагирующе-
щими
веществами

гетерогенные
в разных
фазах с
реагирующим
и веществами

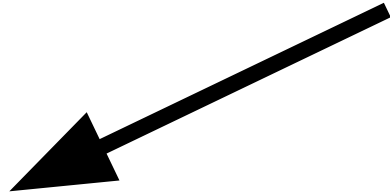
Пример гетерогенного катализа



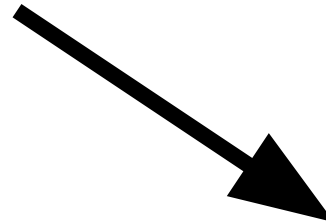
Пример гомогенного катализа



Катализаторы



положительные
увеличивают
скорость
реакции



отрицательные
уменьшают
скорость
реакции

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

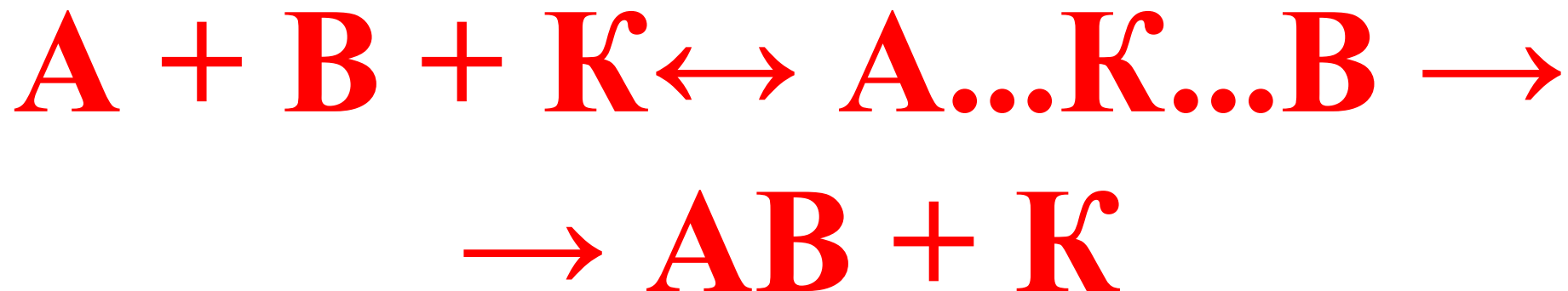
**Ингибаторы –
вещества,
уменьшающие
скорость реакции,
но расходующиеся
при этом сами.**

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

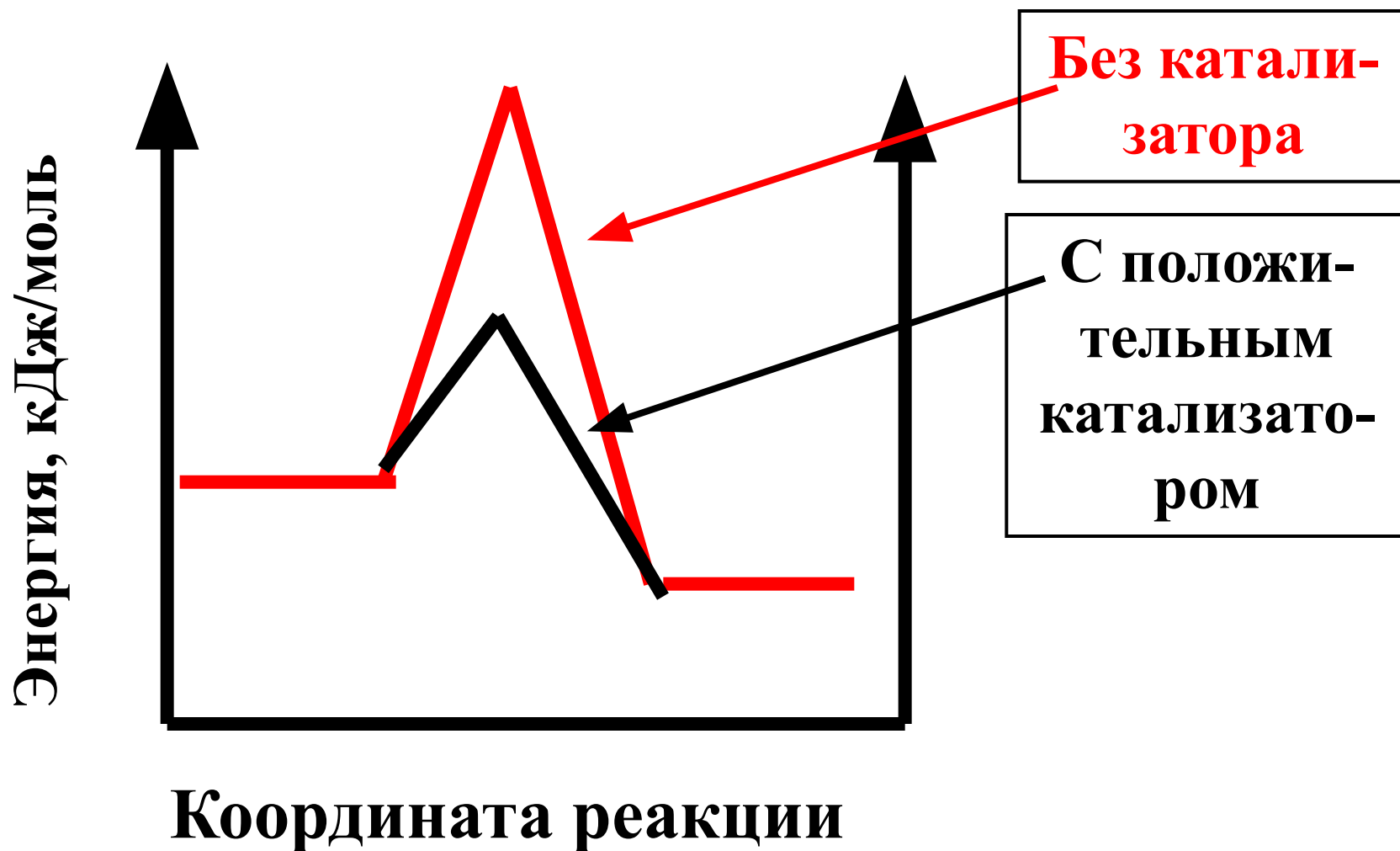
Без катализатора:



**В присутствии катали-
затора:**

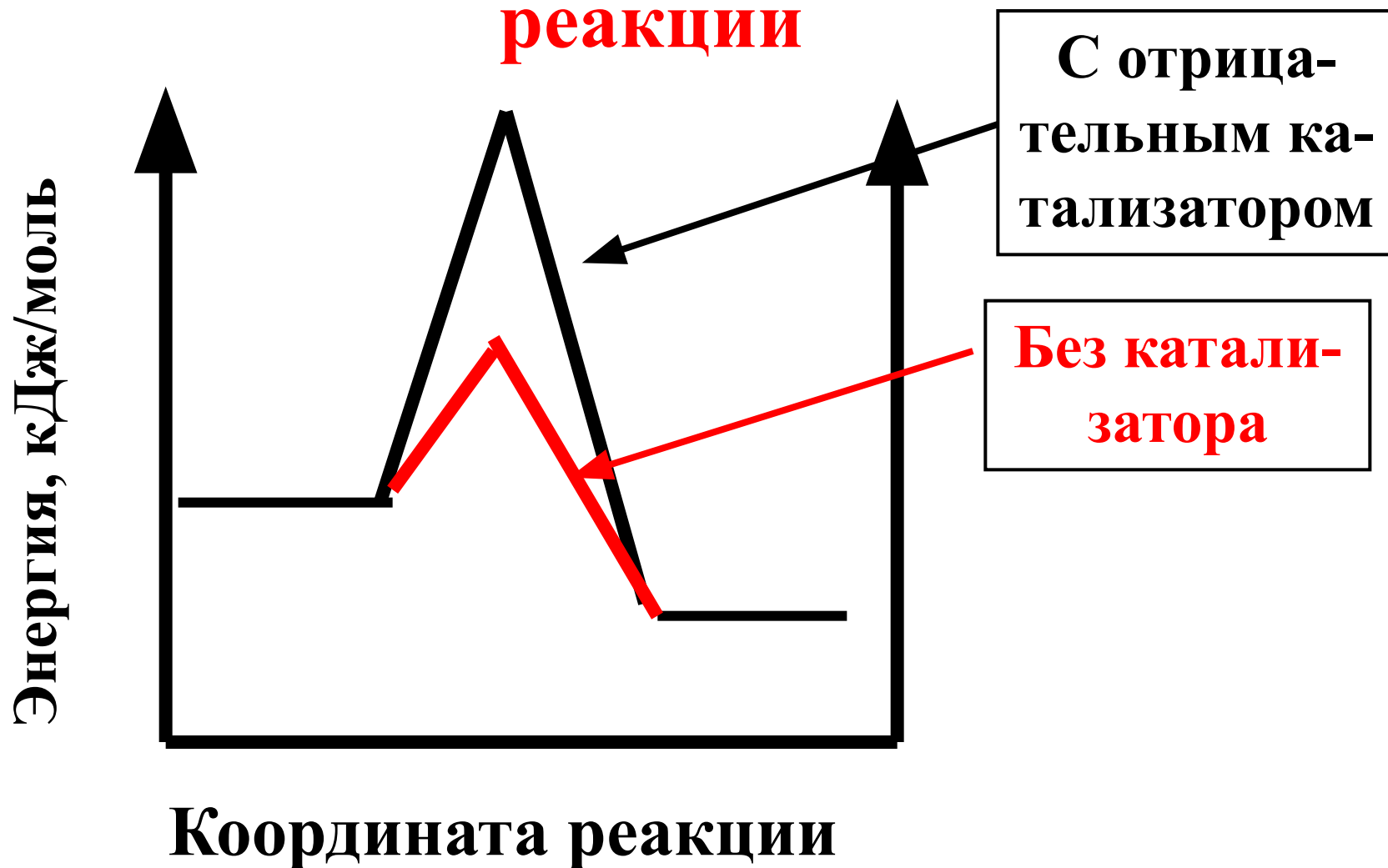


Положительный катализатор снижает энергетический барьер реакции



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

Отрицательный катализатор повышает энергетический барьер реакции

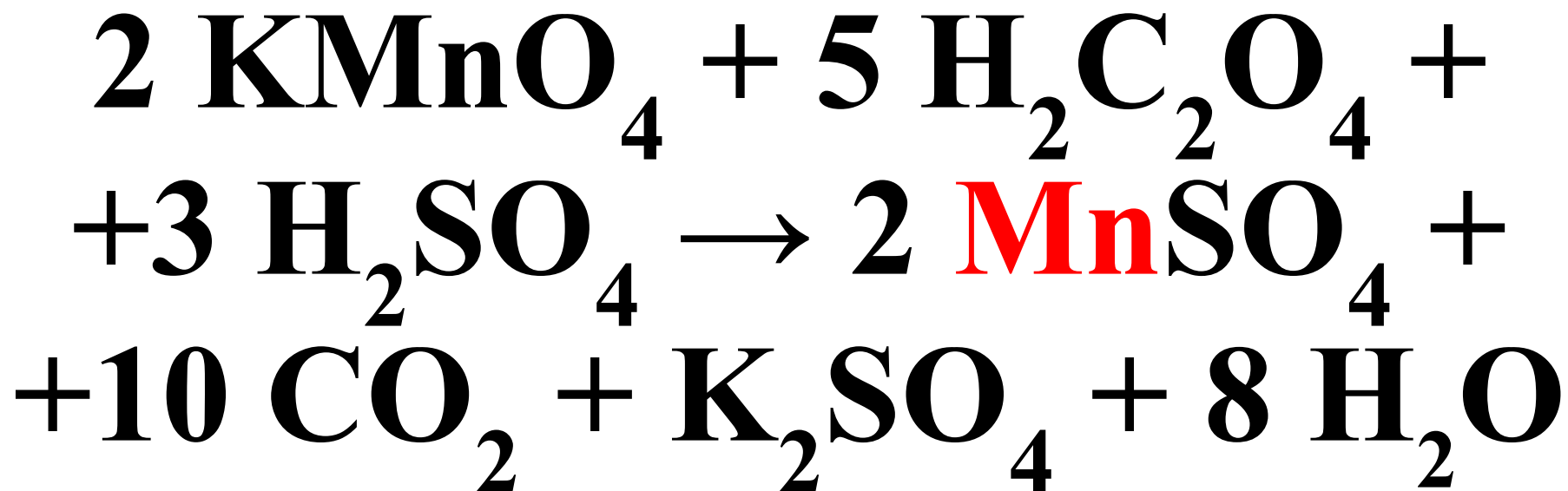


**Под воздействием
отрицательного
катализатора в
реакционной смеси
снижается доля активных
молекул при данной
температуре. Скорость
реакции уменьшается.**

Реакция	Е _{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	Cu 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

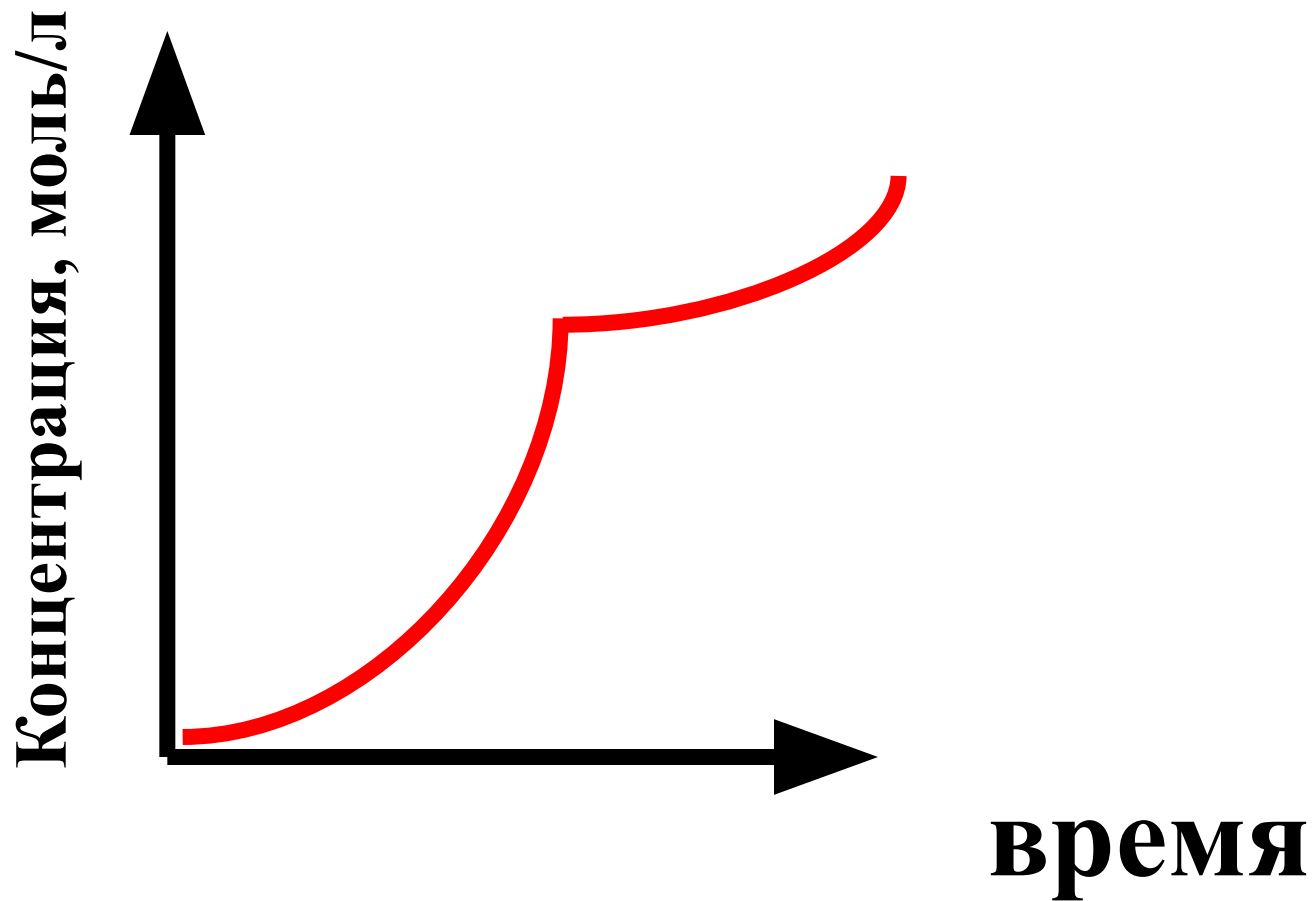
**Частным случаем
катализа является
автокатализ:
катализатором
служит один из
продуктов реакции.**

*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.**

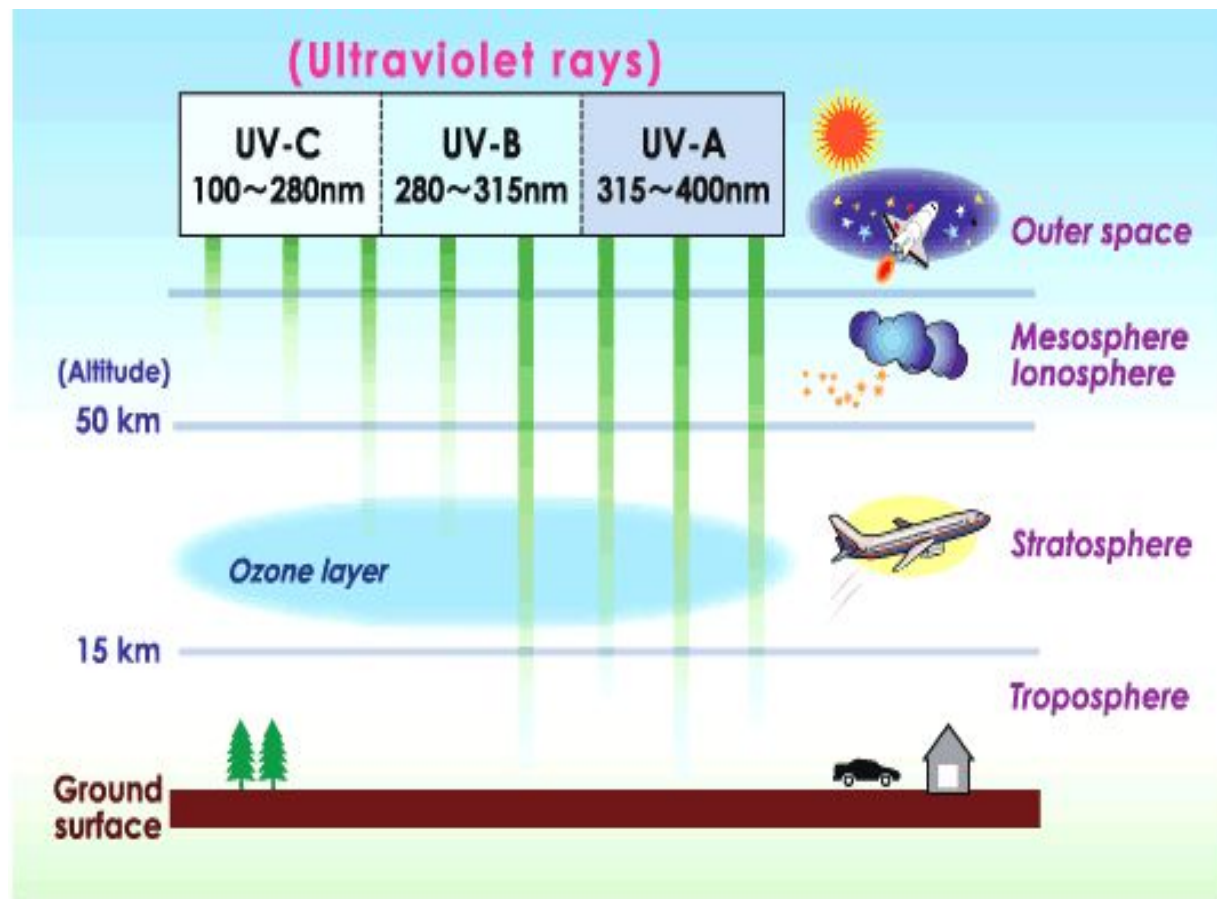
Разрушение озонового слоя Земли

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

Жизнь на
Земле
немыслима
без **ОЗОНОВОГО**
слоя,

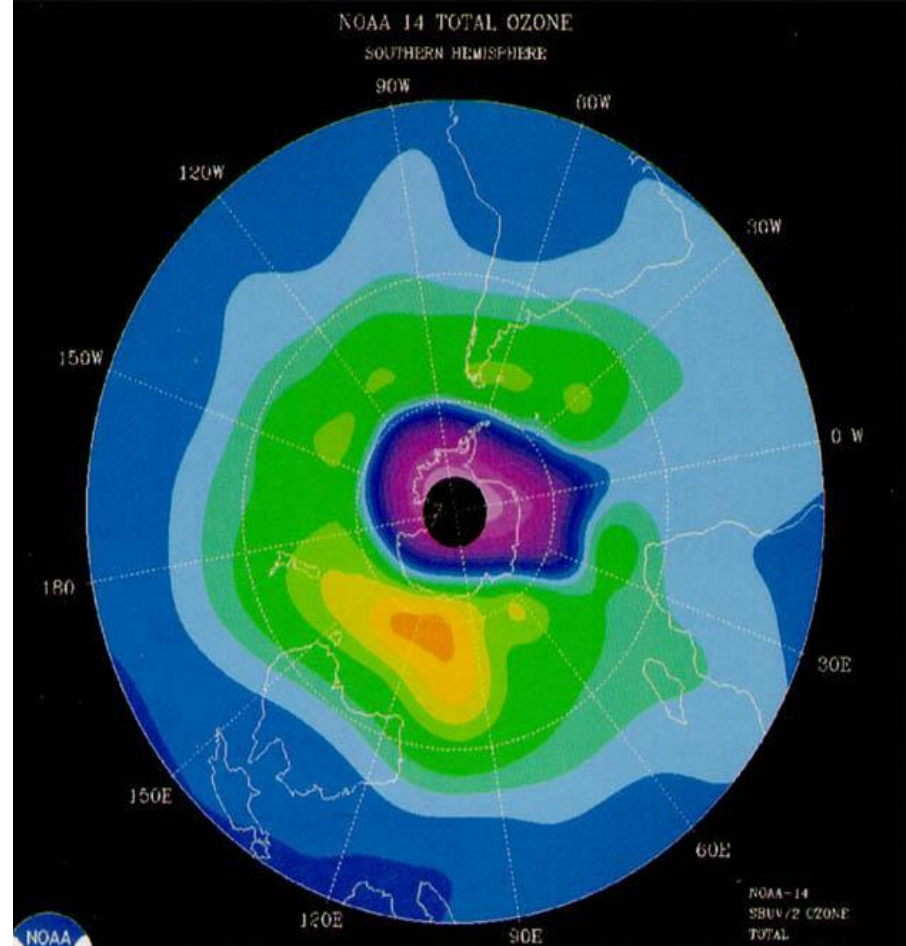
предохраняю
щего все

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

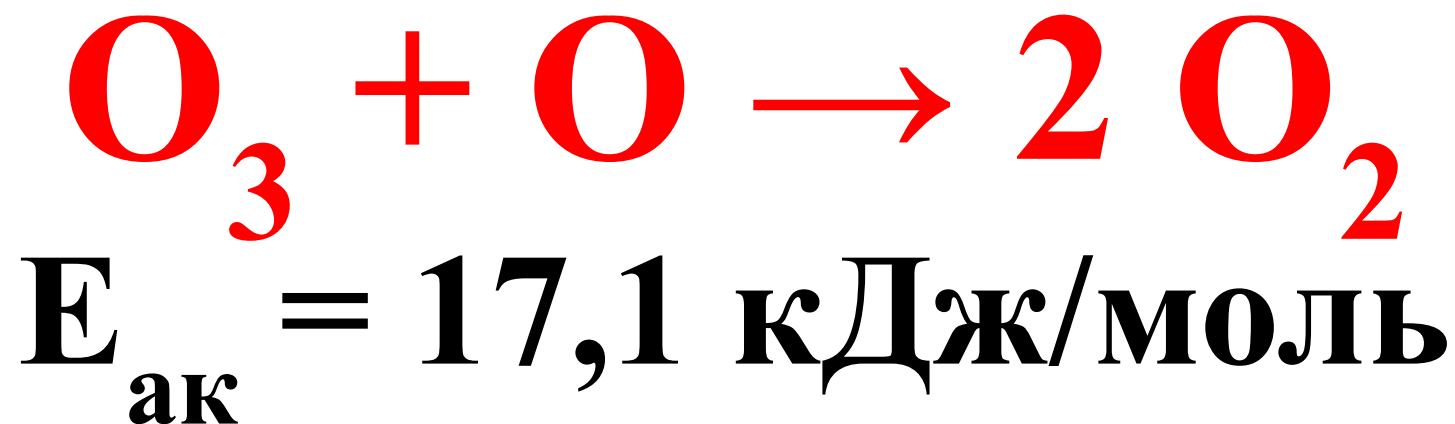
Фреоны – это фторо-
хлороуглеводороды (CF_2Cl_2),
применяемые как
хладагенты. При обычных
условиях они отличаются
высокой устойчивостью к
разложению.

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

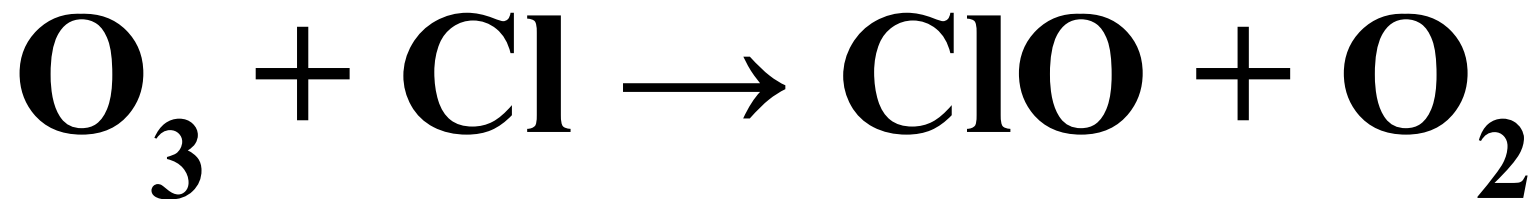


**$\text{Cl}^\bullet$ - катализатор
разложения озона**

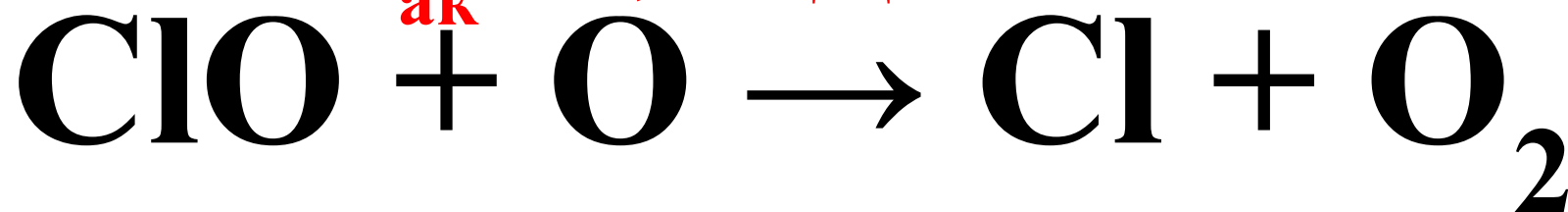
**Без катализатора
процесс протекает по
схеме:**



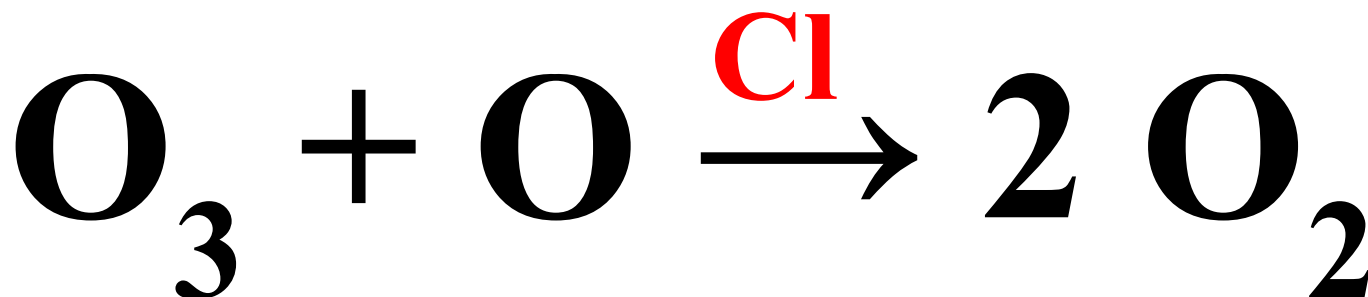
В присутствии катализатора:



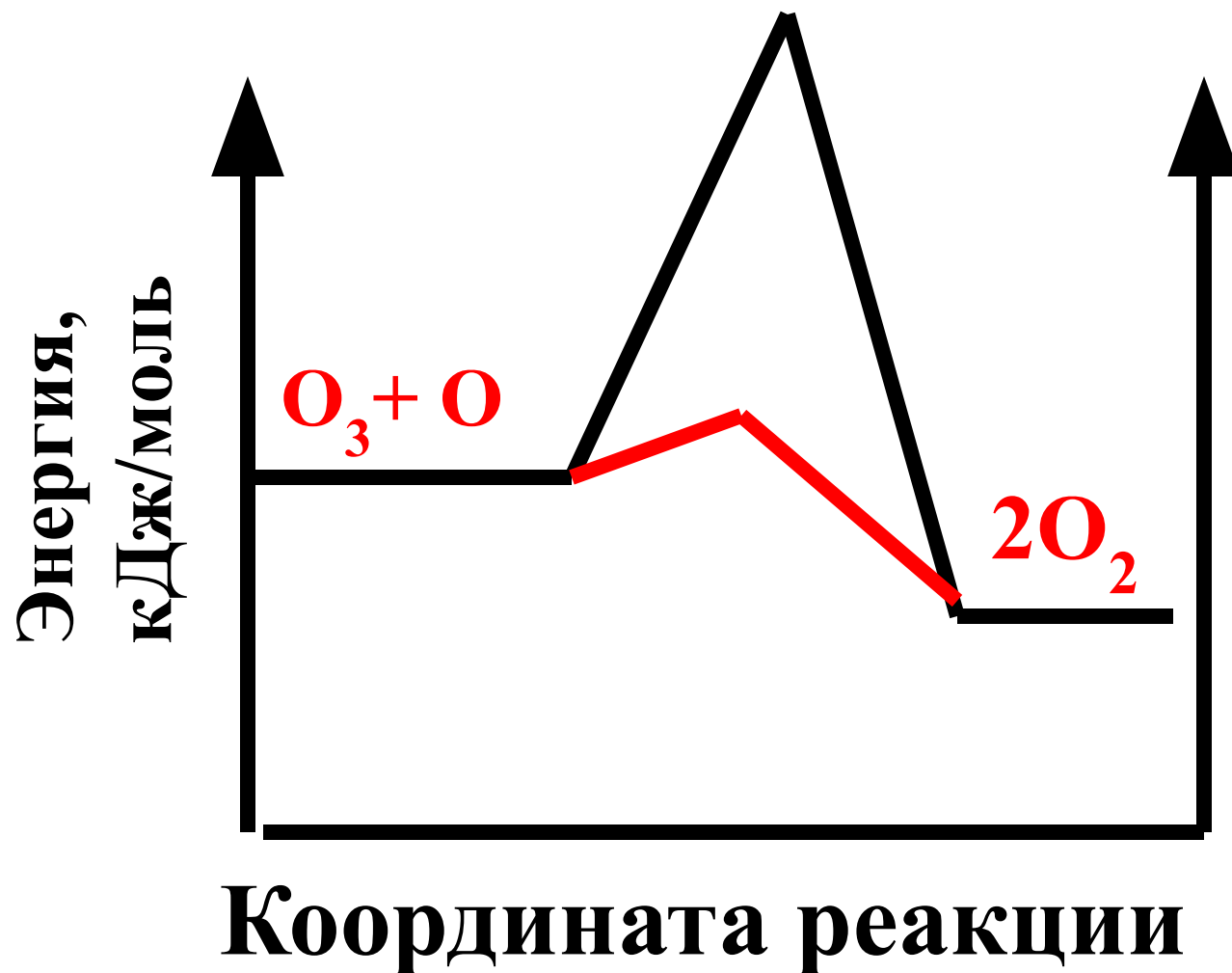
$E_{\text{ак}} = 2,1 \text{ кДж/моль}$



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



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



**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 одностратной
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**

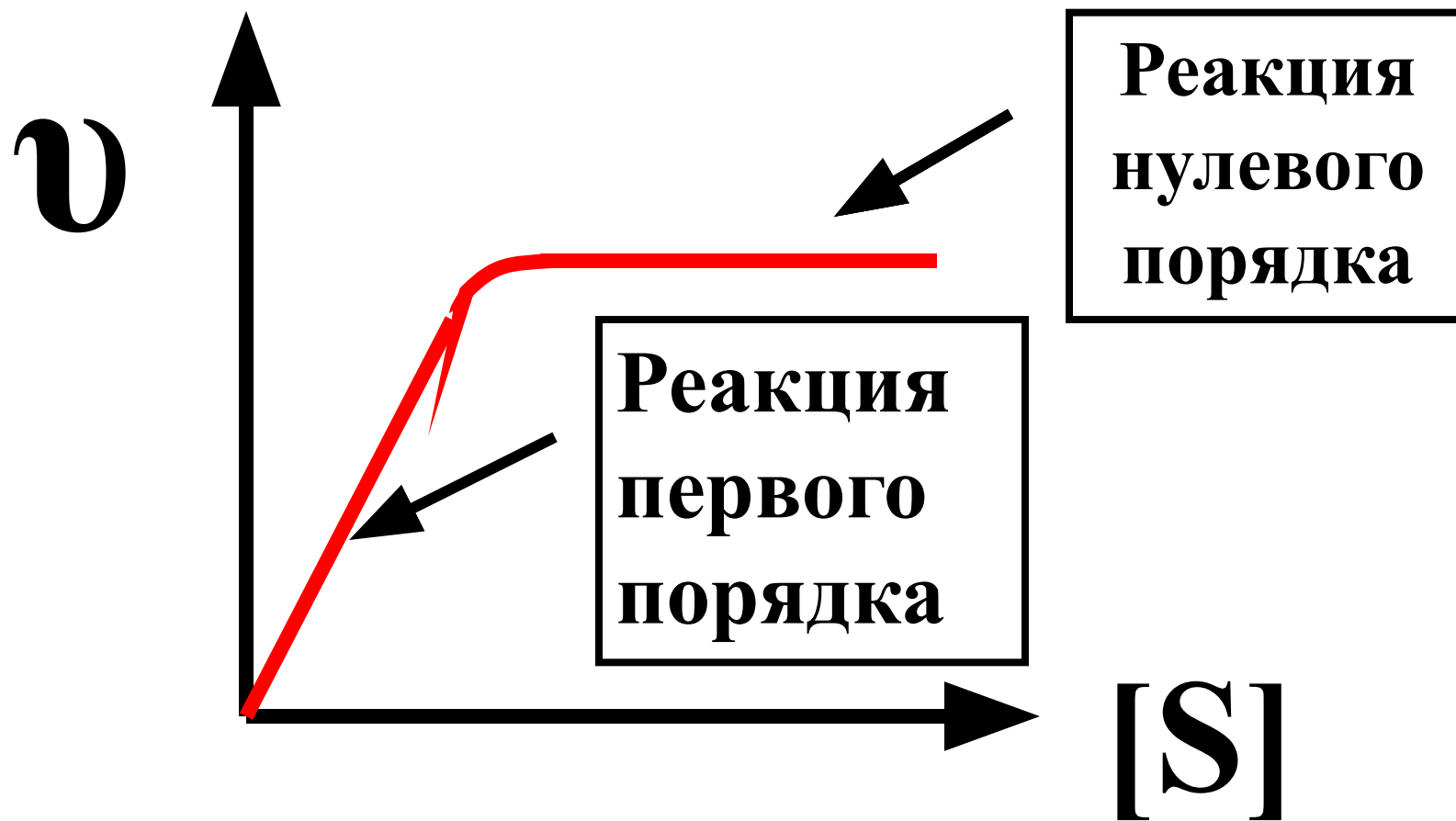
$K_M \ll [S]$, поэтому

$$v = v_{\max}$$



**Кинетическое уравнение
реакции 0-го порядка**

Кинетическая кривая ферментативной реакции

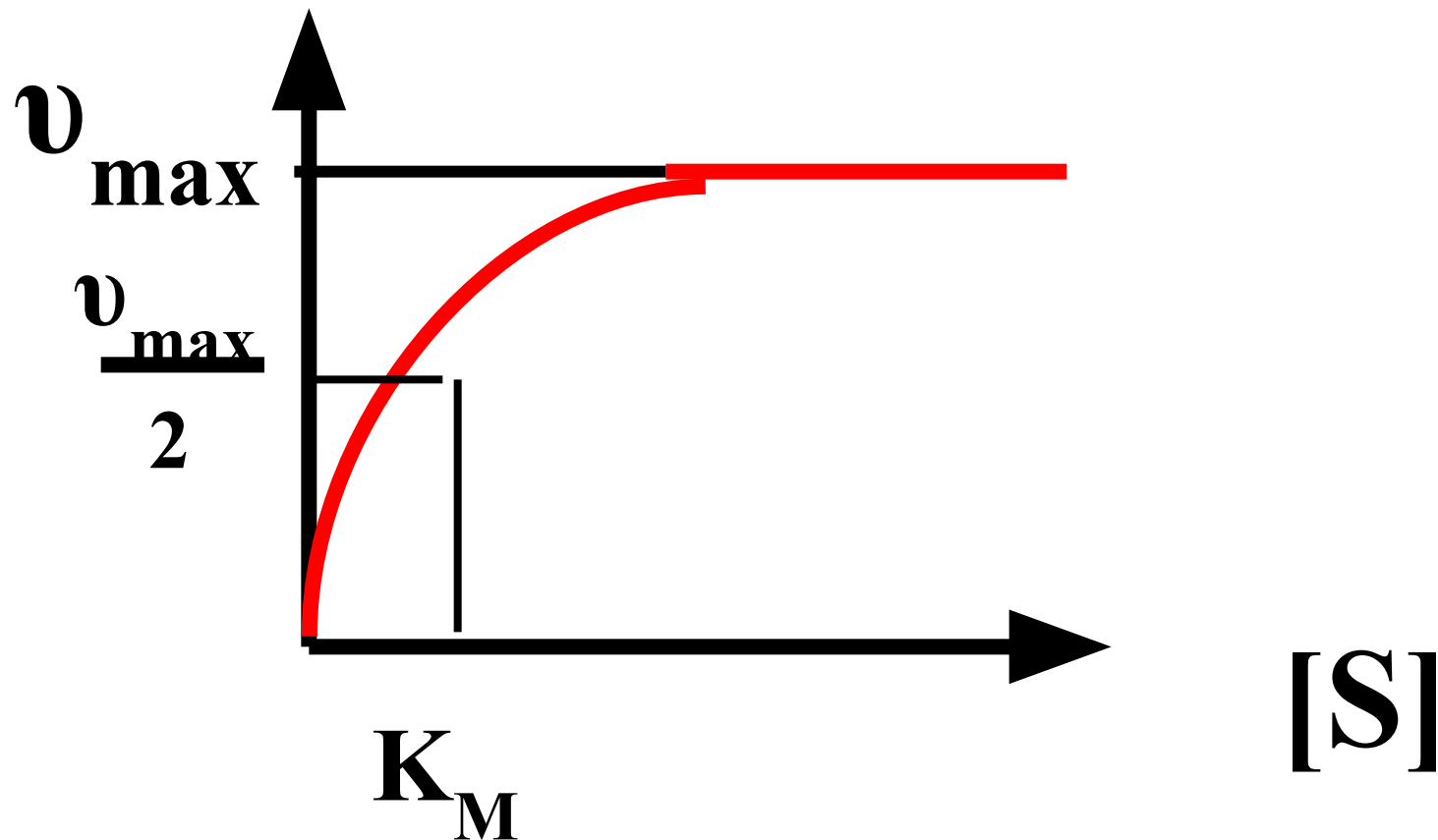


3) Если $[S] = K_M$, то

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

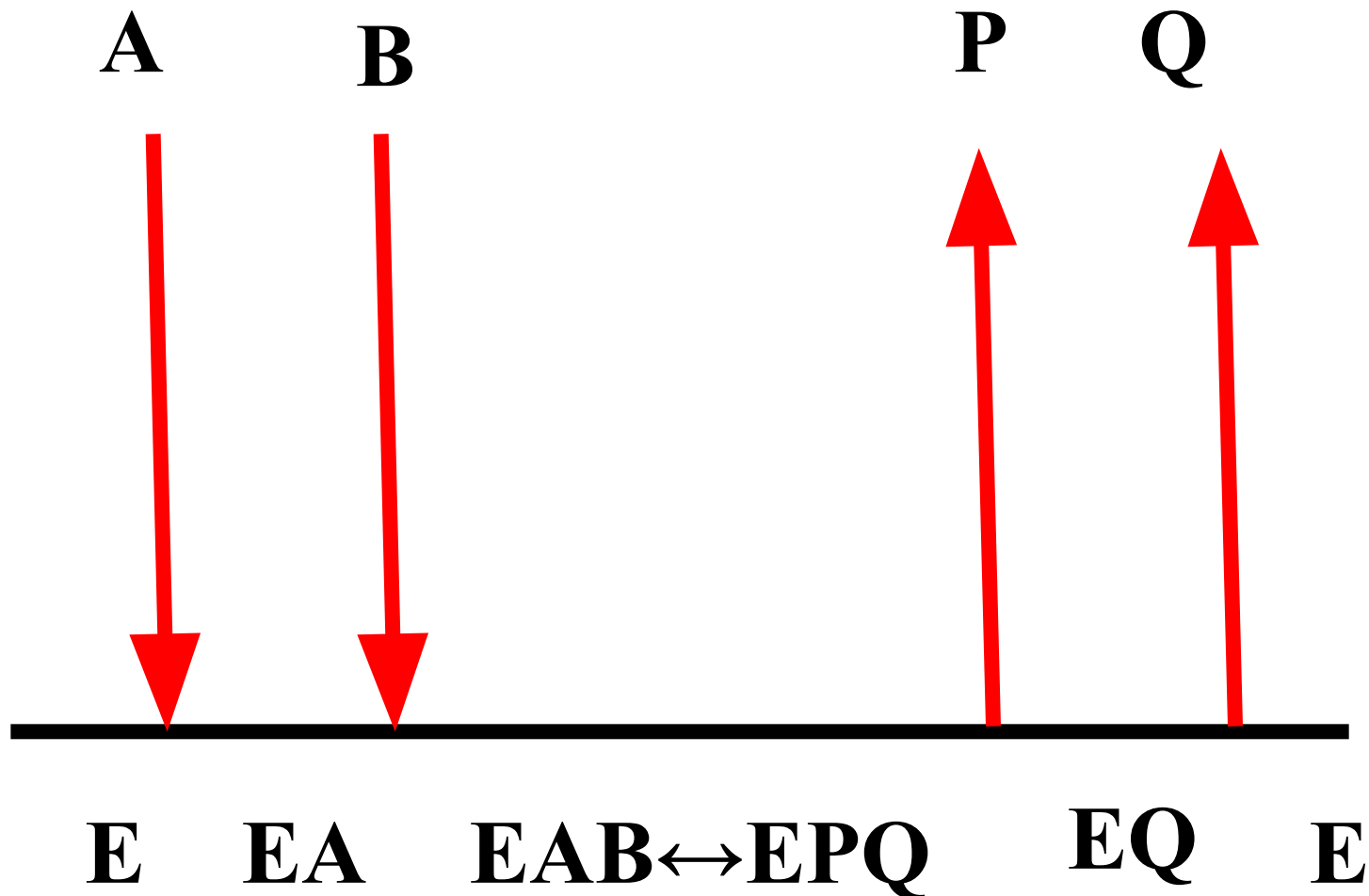
что позволяет графически
определять K_M

Графическое определение константы Михаэлиса(K_M)

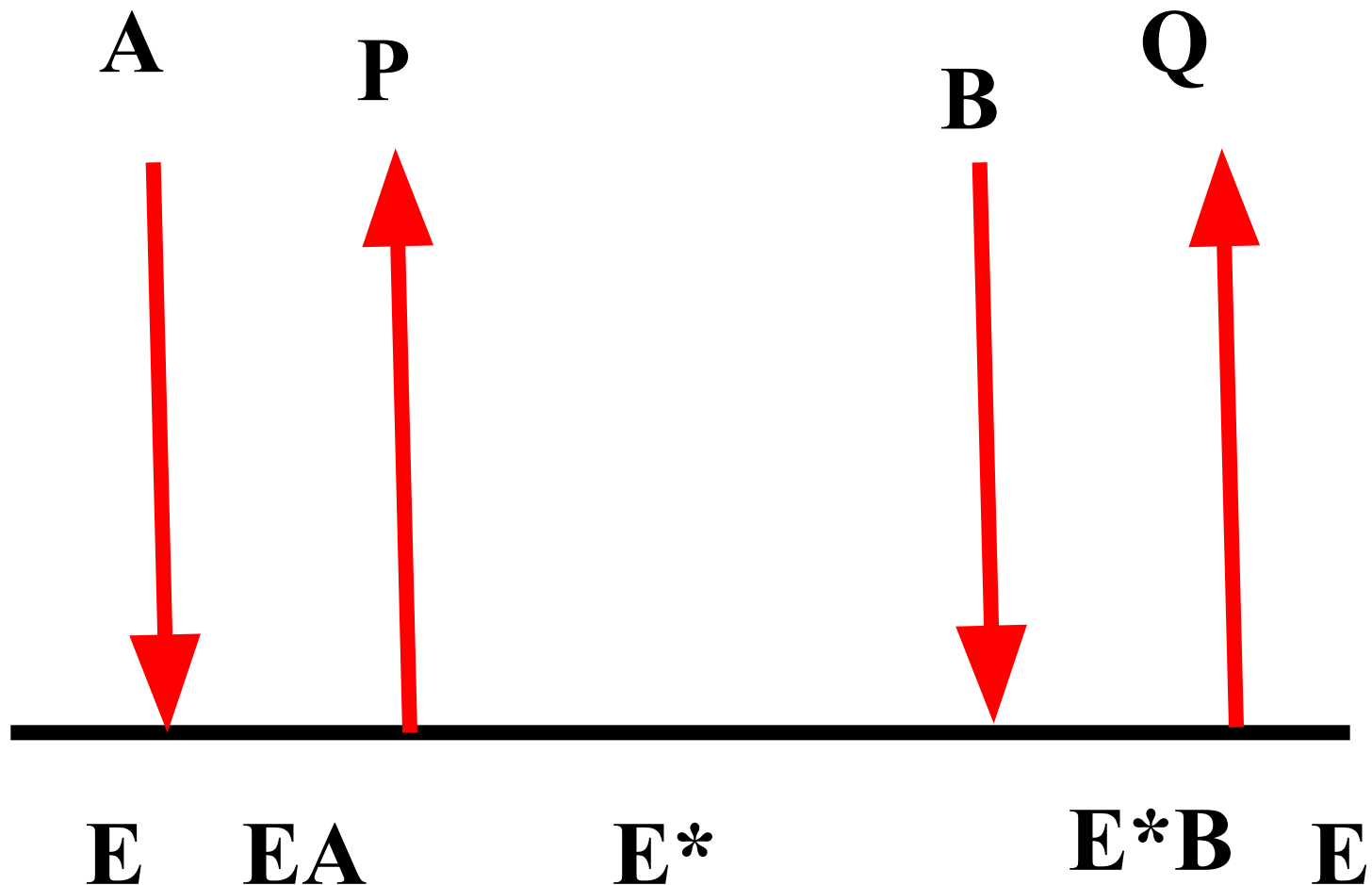


**Ферменты, как правило,
катализируют реакции с участием
двух или нескольких субстратов.
Для изображения **двухсубстратных
реакций** используют схемы, в
которых обозначены
промежуточные стадии, а также
стадии ввода субстратов и вывода
продуктов.**

Последовательный механизм ферментативных реакций



Пинг-понговый механизм ферментативной реакции

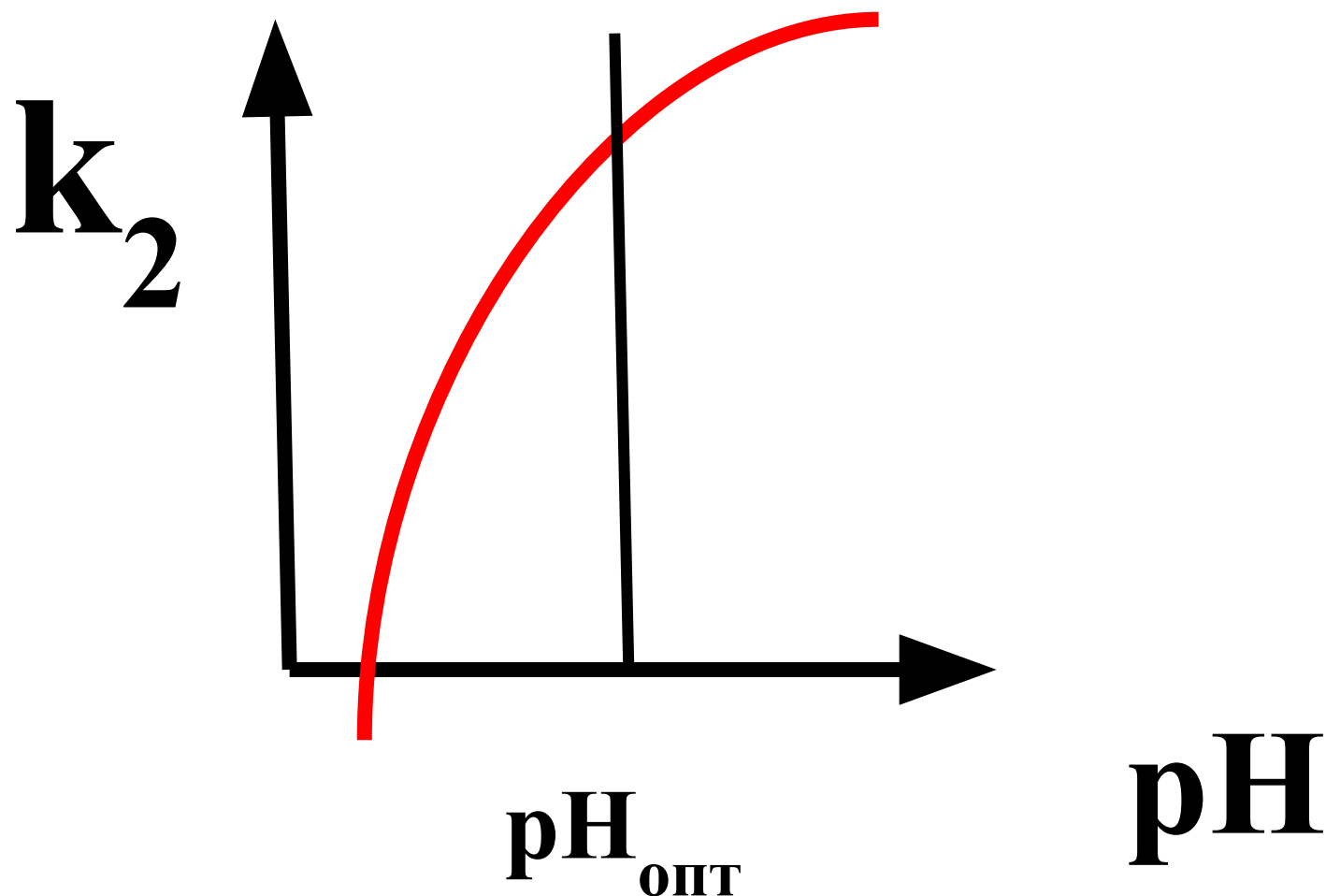


На активность ферментов

оказывают влияние:

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

Влияние кислотности растворов на активность ферментов

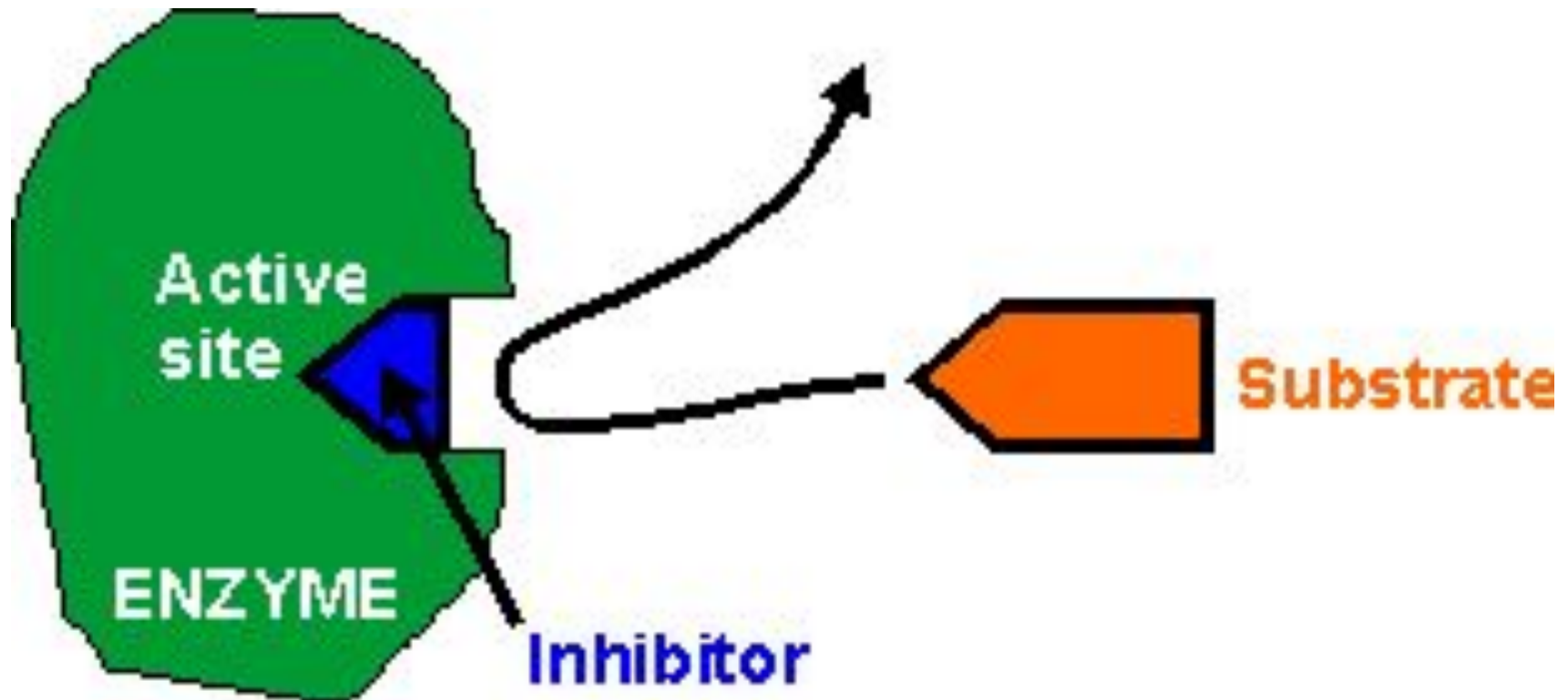


**Для большинства
ферментов оптимальные
значения pH совпадают
с физиологическими
значениями (7,3-7,4).**

**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!!!