



ФГБОУ ВО

**«Красноярский государственный медицинский университет
имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого»**

Министерства здравоохранения Российской Федерации

**Кафедра биологической химии с курсами медицинской, фармацевтической и
токсикологической химии**

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Лектор: к.х.н., доцент Ендржиевская – Шурыгина
Виктория Юлиановна**

ЛЕКЦИЯ № 33 по дисциплине «Физическая химия» для студентов 2 курса, обучающихся по специальности 30.05.03 - «Медицинская кибернетика»

Ферментативный катализ и его особенности

Практически все **биохимические** реакции как у простейших одноклеточных, так и у растений и животных носят *каталитический характер*. В качестве катализаторов биохимических реакций выступают **ферменты**

Ферменты (энзимы) -
высокоспецифичные белки,
выполняющие функции
биологических
катализаторов. **Катализатор** -
вещество, которое ускоряет
химическую реакцию, но само в
ходе реакции не расходуется.

Энзимология - раздел
биохимии, изучающий
ферменты

Общие признаки ферментов и катализаторов неорганической природы:

- катализируют только энергетически возможные реакции,
- не изменяют направление реакции,
- не расходуются в процессе реакции,
- не участвуют в образовании продуктов реакции.

Отличия ферментов от небиологических катализаторов (1):

- **белковое строение;**
- **высокая чувствительность к физико-химическим факторам среды, работают в более мягких условиях (P атмосферное, 30-40 °C, pH, близкое к нейтральному);**

Отличия ферментов от небиологических катализаторов (2):

-высокая

чувствительность к

химическим реагентам;

-высокая эффективность

действия (могут ускорять

реакцию в $10^8 - 10^{12}$ раз; одна

молекула **ФЕРМЕНТА** может

катализировать **1000-1000000**

молекул субстрата за **1 мин**);

Отличия ферментов от небиологических катализаторов (3):

-высокая избирательность
ферментов к субстратам –
(**субстратная специфичность**)
и к типу катализируемой
реакции -специфичность
действия;

- **активность фермента**
регулируется **особыми** механизмами.

По **строению** ферменты
делятся на **простые**
(однокомпонентные)
и **сложные**
(двухкомпонентные).

Простой состоит
только из белковой
части (молекулы)

Сложный фермент

(**холофермент**) состоит из белковой и небелковой частей. Белковая часть – **апофермент**, небелковая – **кофермент** (витамины B_1 , B_2 , B_5 , B_6 , H , Q и др.). Отдельно апофермент и кофермент не обладают каталитической активностью. Участок на поверхности молекулы фермента, который взаимодействует с молекулой субстрата – **активный центр**.

Строение ферментов

Субстратом (S) называют вещество, химические превращения которого в продукт (P) катализирует фермент (E).

Активный центр фермента - тот участок поверхности **молекулы фермента**, который непосредственно взаимодействует с молекулой субстрата.

Активный центр образован из остатков аминокислот, находящихся в составе различных участков полипептидной цепи или различных сближенных полипептидных цепей. Образуется на уровне третичной структуры белка-фермента. В его пределах различают субстратный (адсорбционный) центр и каталитический центр. Кроме активного центра встречаются особые функциональные участки – *аллостерические (регуляторные) центры*

Каталитический центр КЦ - это область активного центра фермента, которая непосредственно участвует в химических преобразованиях субстрата. КЦ простых ферментов – это сочетание нескольких аминокислотных остатков, расположенных в разных местах полипептидной цепи фермента, но пространственно сближенных между собой за счет изгибов этой цепи (серин, цистеин, тирозин, гистидин, аргинин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты).



**Каталитический центр
сложного белка устроен
сложнее, т.к. участвует
простетическая группа
фермента – **кофермент**
(водорастворимые
витамины и
жирорастворимый
витамины К)**

**ПРОСТЕТИЧЕСКАЯ ГРУППА —
ПРОСТЕТИЧЕСКАЯ ГРУППА** (от
греч. prosthetikos —
прибавляющий) — небелковая
часть молекул сложных белков, в
т. ч. **ферментов**. Может иметь
различную химическую природу:
от атомов металлов до
нуклеотидов.

Простетическая группа — небелковый (и не производный от аминокислот) компонент, ковалентно связанный с белком, который выполняет важную роль в биологической активности соответствующего белка. Простетические группы могут быть **органическими** (витамины, углеводы, липиды) или **неорганическими** (например, ионы металлов). **Простетическая группа - кофермент**, прочно связанный с апоферментом ковалентными связями.

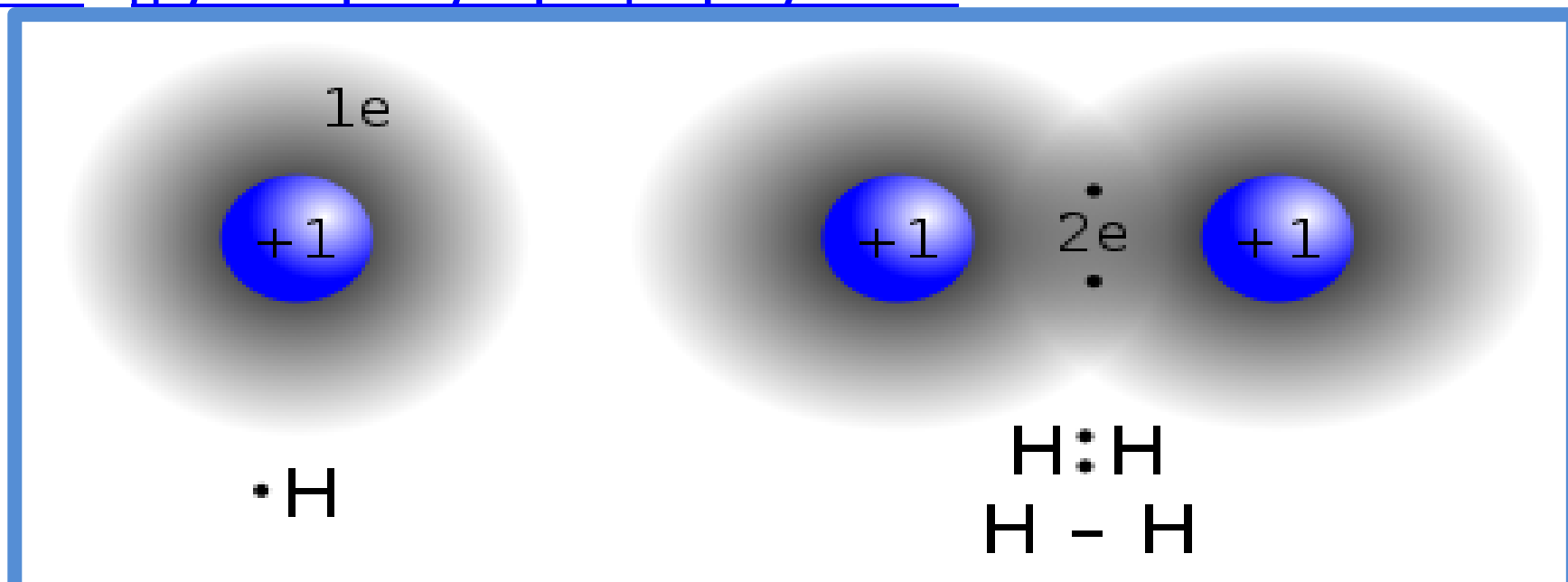
Простетические группы прочно связаны с белками и присоединены к ним ковалентными связями. Часто играют важную роль в функционировании ферментов. **Белок без простетической группы называется «апобелок», а белок с присоединенной группой — «холобелок» (или, соответственно, в случае ферментов — апофермент и холофермент).**

Примером может являться гем, который является простетической группой в молекуле гемоглобина.

Простетические группы — это подкласс кофакторов. Они отличаются от коферментов тем, что простетические группы постоянно связаны с ферментами ковалентной связью, в то время как коферменты связаны с ферментами непостоянно нековалентными межмолекулярными силами.

Ковалентная связь (от лат. *co* — «совместно» и *vales* — «имеющий силу») — химическая связь, образованная **перекрытием (обобществлением) пары валентных** (находящихся на внешней оболочке атома) электронных облаков. Обеспечивающие связь электронные облака (электроны) называются *общей электронной парой*.

Ковалентная связь включает в себя многие виды взаимодействий, включая σ -связь, π -связь, металлическую связь, банановую связь и двухэлектронную трёхцентровую связь.^{[1][2]}



Ковалентная связь, формирующая молекулу водорода H_2 (справа), где два атома водорода перекрывают два электрона

Субстратный (адсорбционный) центр
СЦ - это участок активного центра фермента, на котором происходит сорбция (связывание) молекулы субстрата. СЦ формируется одним, двумя, чаще тремя радикалами аминокислот, которые обычно расположены рядом с каталитическим центром. **Главная функция СЦ** - связывание молекулы субстрата и ее передача каталитическому центру в наиболее удобном для него положении

Аллостерический центр ("имеющий иную пространственную структуру") - **участок** молекулы **фермента** вне его активного центра, который *обратимо* связывается с каким-либо веществом.

Такое связывание приводит к ***изменению конформации*** молекулы фермента и его активности. Активный центр либо начинает работать быстрее, либо медленнее. **Соответственно такие вещества называют аллостерическими активаторами либо аллостерическими ингибиторами**

**Примечание: Аллостерические
центры найдены не у всех
ферментов. Они есть у
ферментов, работа
которых изменяется под
действием гормонов,
медиаторов и других
биологически активных
веществ** ([Медиатор](#) (нейромедиатор) — биологически активное
химическое вещество для передачи нервного импульса от одной клетки к другой)

В ряде случаев молекулы
ферментов, катализирующие
одну и ту же реакцию, но в
разных тканях, имеют
отличия в составе белкового
компонента, их называют
изоферментами
(изоэнзимами)

Ферменты и их
каталитическая
активность
характеризуются
следующими
специфическими
свойствами

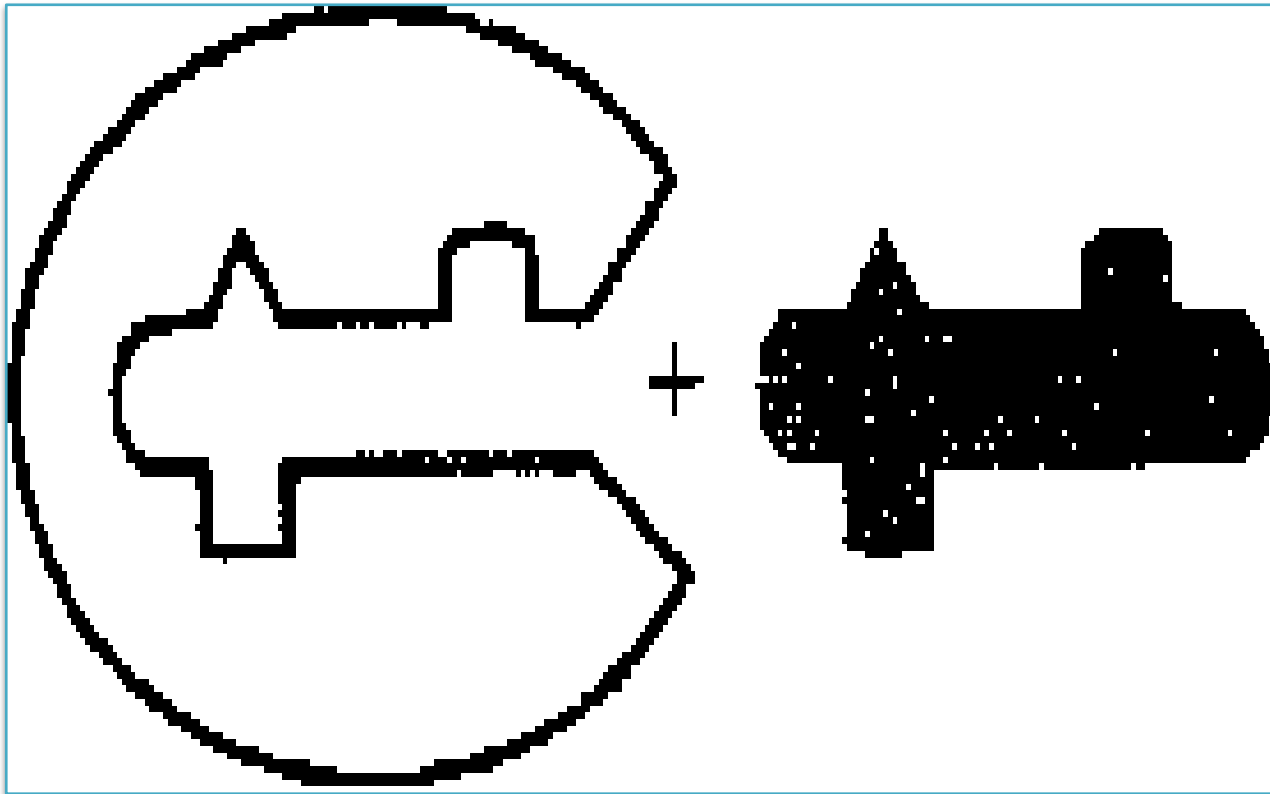
1) Размер. Относительная молекулярная масса ферментов составляет от 10^5 до 10^7 , это означает, что по размеру молекулы ферментов близки **коллоидным частицам.** Поэтому **ферменты нельзя четко отнести ни к гомогенным, ни к гетерогенным катализаторам.** Их выделяют в самостоятельный класс **ультрамикрогетерогенных катализаторов, имеющих активный и аллостерический центры**

2) Высокая каталитическая эффективность. Отличительной особенностью любого фермента является его чрезвычайно высокая каталитическая эффективность. Так, **время полупревращения** для реакции разложения мочевины при температуре 25 °С составляет 10^9 с, а в присутствии фермента уреазы оно **снижается до 10^{-4} с**, т. е. уменьшается в 10^{13} раз.

Каталитическая активность ферментов во много раз превосходит активность обычных катализаторов. Например, 1 моль фермента алкогольдегидрогеназы за 1 с при температуре 25 °С способствует превращению 720 моль этанола в уксусный альдегид. Промышленный катализатор (1 моль) за 1 с даже при температуре 200 °С позволяет окислить только 1 моль этанола.

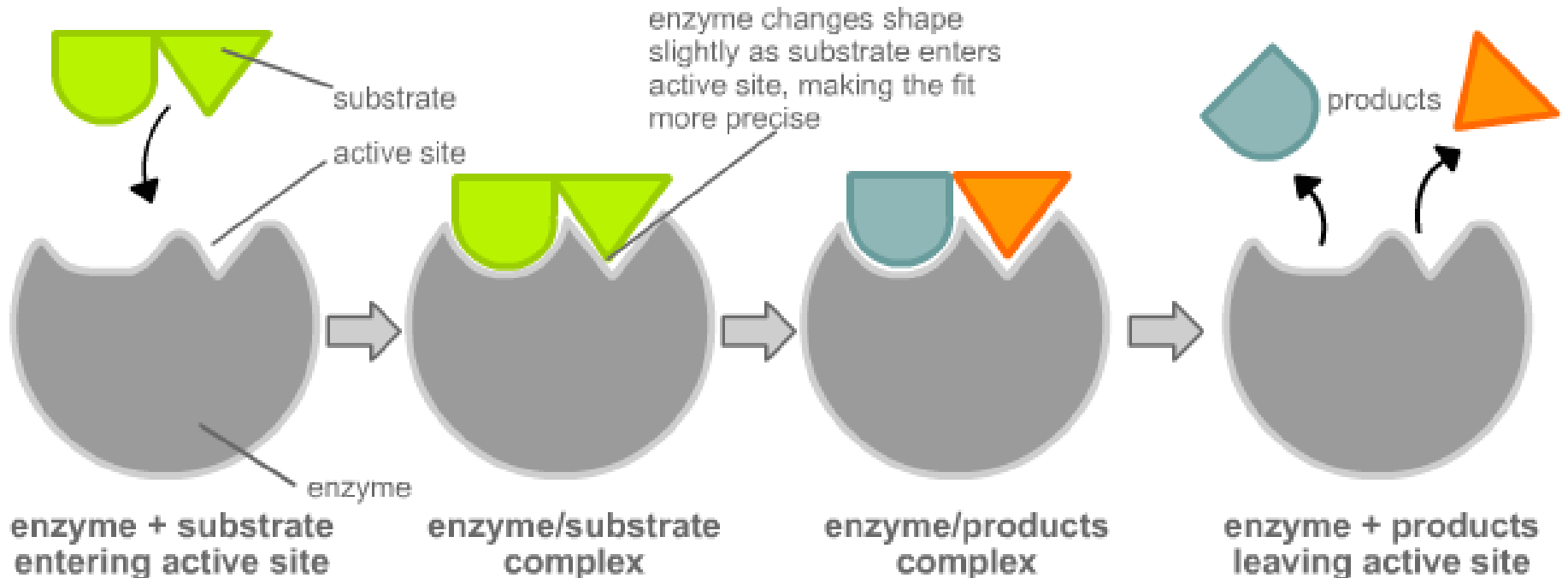
3) **Высокая специфичность**. Каждый фермент катализирует только определенную химическую реакцию. При этом некоторые ферменты *практически* полностью специфичны только для *определенного субстрата* и не оказывают каталитического действия на вещества, молекулы которых очень близки по строению молекуле субстрата. Например, фермент уреазы чрезвычайно эффективно **катализирует гидролиз мочевины**, но не катализирует гидролиз замещенных мочевины (например, N-метилмочевины).

Для объяснения высокой специфичности ферментов используется теория «*КЛЮЧ В ЗАМКЕ*». Согласно этой теории, структура активного центра фермента является точным шаблоном структуры молекулы субстрата, который в результате взаимодействия с ферментом превращается в продукты реакции.



Принцип действия ферментов

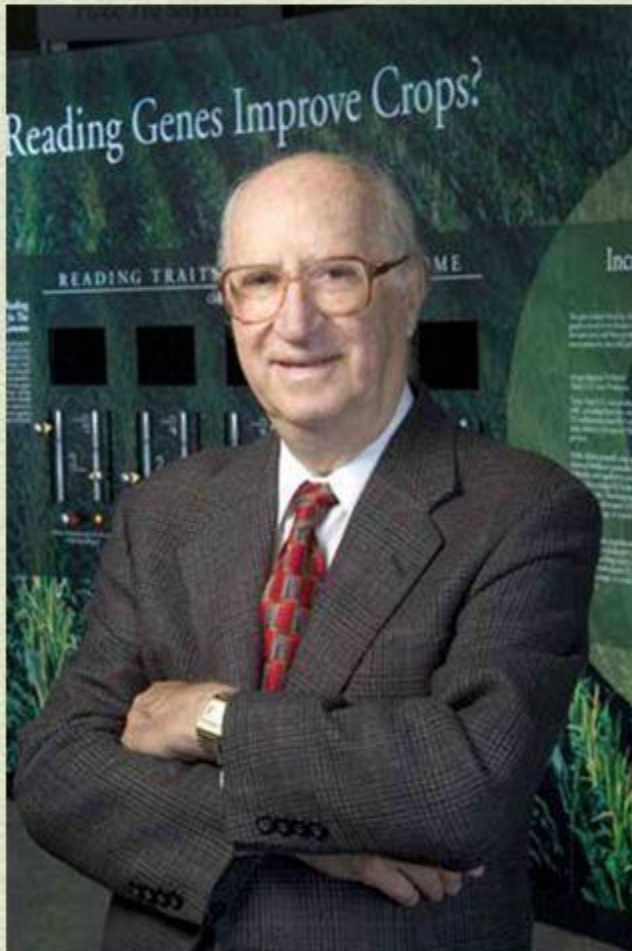
- 1. Модель «ключ-замок»:** В 1890 г. Эмиль Фишер предположил, что специфичность ферментов определяется точным соответствием формы фермента и субстрата



Другой случай представляют ферменты со сравнительно широкой специфичностью в отношении субстрата. Так, ферменты фосфатазы способны катализировать дефосфорилирование (отделение остатков фосфорной кислоты) широкого спектра фосфатов вне зависимости от их состава.

Широкая специфичность объясняется **теорией**
индуцированной приспособляемости
фермента и субстрата: субстрат,
взаимодействуя с аллостерическим центром
фермента, вызывает **изменение конформации**
фермента, и в **то же время в молекуле субстрата**
также происходят некоторые необходимые
изменения. В результате **индуцированной**
приспособляемости фермента и субстрата
формируется **переходный комплекс фермент -**
субстрат, который в дальнейшем распадается
на фермент и продукты реакции

Теория индуцированного соответствия



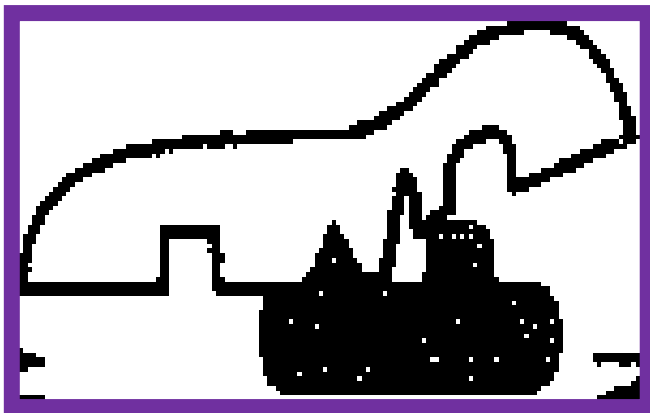
Дэниэл Эдвард Кошланд
1920, Нью-Йорк – 1919, Калифорния
американский биохимик

Комплементарность (взаимодополнение)

Объясняет отсутствие ферментативной активности с небольшими субстратами, такими как вода, в которых нет групп, способных обеспечить связывание и энергию для приведения фермента в активное состояние. Является модификацией модели «ключ-замок» - модель «рука-перчатка».

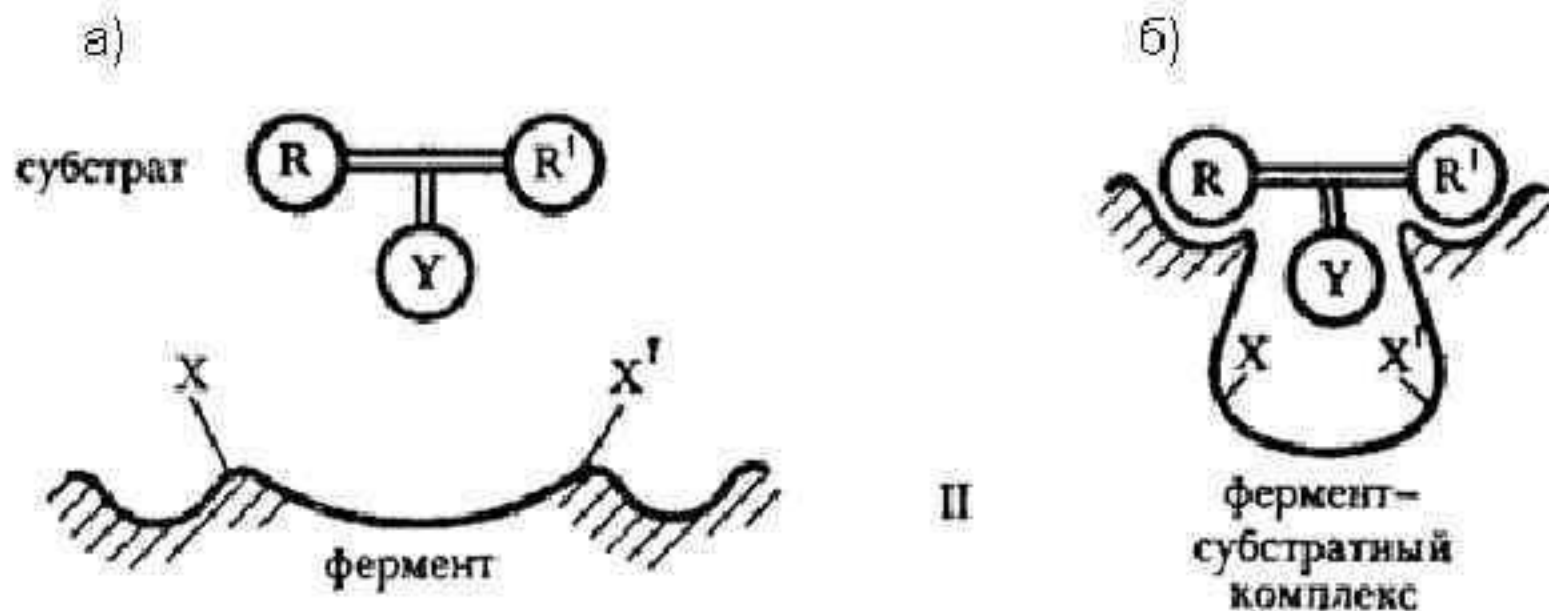
Предполагается, что в отсутствии субстрата фермент структурно некомплементарен переходному состоянию. Однако, поскольку молекула фермента довольно гибкая, а субстрат имеет жесткую структуру, при образовании фермент-субстратного комплекса каталитические группы на ферменте ориентируются оптимальным для катализа образом: фермент становится комплементарным переходному состоянию только после связывания субстрата. Перестройка области активного центра при связывании с субстратом названа процессом конформационной адаптации.

Теория "Индукцированной приспособляемости фермента к субстрату"

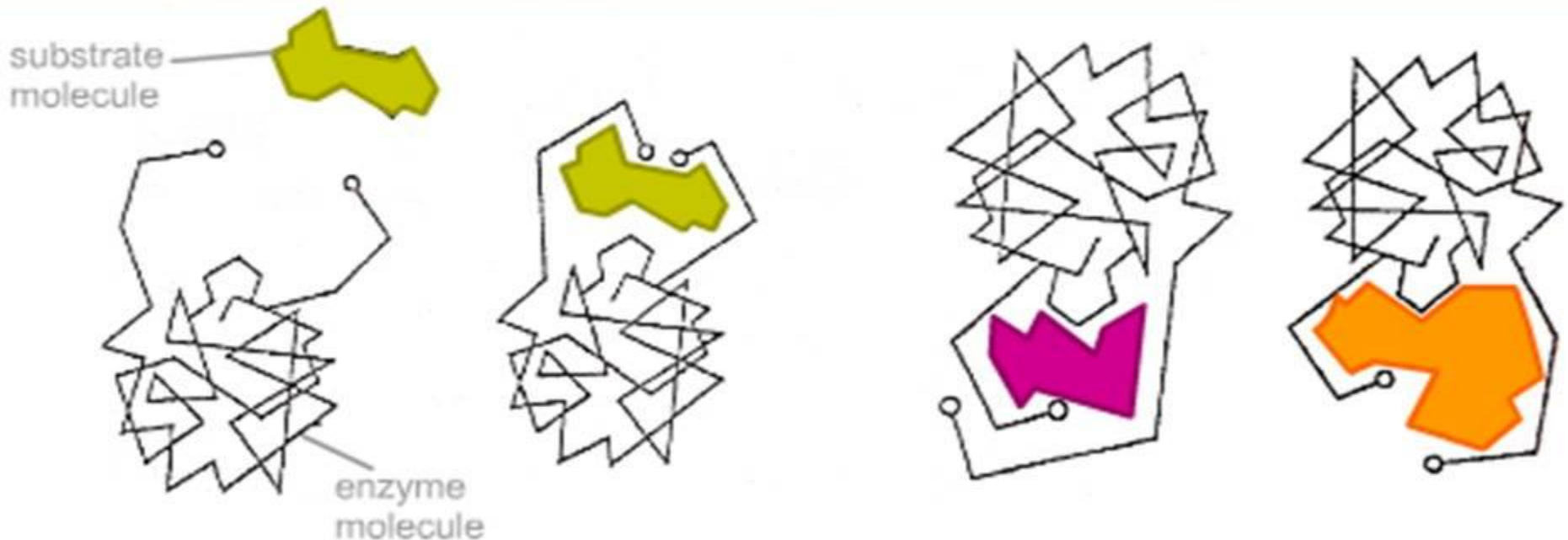


Модель индуцированного соответствия (Дениел Кошланд, 1958 г.)

Активный центр фермента может изменить конформацию после связывания субстрата. Модель индуцированного соответствия объясняет не только специфичность ферментов, но и стабилизацию переходного состояния. Эта модель получила название «рука-перчатка».



2. Модель индуцированного соответствия: В 1958 г. Дениел Кошланд предложил модификацию модели «ключ-замок». Ферменты, в основном, - не жесткие, а гибкие молекулы. Активный центр фермента может изменить конформацию после связывания субстрата. Боковые группы аминокислот активного центра принимают такое положение, которое позволяет ферменту выполнить свою каталитическую функцию. В некоторых случаях молекула субстрата также меняет конформацию после связывания в активном центре.



<https://www.chem21.info/info/1320682/> (1)

Поразительная специфичность действия ферментов привела к созданию теории замка и ключа, согласно которой для протекания реакции необходимо точное структурное соответствие между субстратом и активным центром фермента. Проведенные эксперименты убедительно доказали адекватность этой идеи, однако сама теория претерпела существенное изменение.

<https://www.chem21.info/info/1320682/> (2)

Считается, что если фермент — это замок , а субстрат — ключ , то введение ключа в замок часто индуцирует конформационные изменения в молекуле белка. Имеется множество работ, в которых показано, что фермент укладывается вокруг субстрата, обеспечивая более точное соответствие подгоняемых структур. В пользу этого говорят данные по изменению спектров кругового дихроизма, спектров поглощения в УФ-области и констант седиментации, а также результаты исследования структуры комплексов ферментов с ингибиторами методом рентгеноструктурного анализа.

Идея индуцированного соответствия оказывается весьма плодотворной и при обсуждении взаимодействий субъединиц. [\[с.42\]](#) Современная концепция ферментативного катализа (концепция взаимно-индуцированного соответствия) отводит обоим компонентам взаимодействия фермент— субстрат равноправные активные роли. Суть ее в том, что при образовании фермент-субстратного комплекса происходит одновременное изменение конформации и субстрата, и фермента это дает в итоге идеальную подгонку молекул обоих участников одна к другой. [\[с.146\]](#)

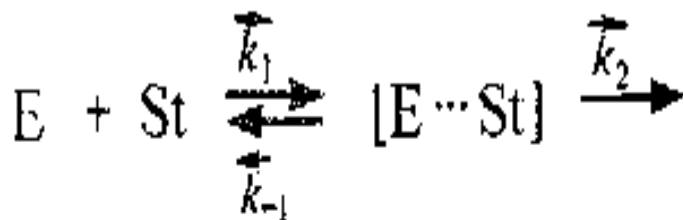
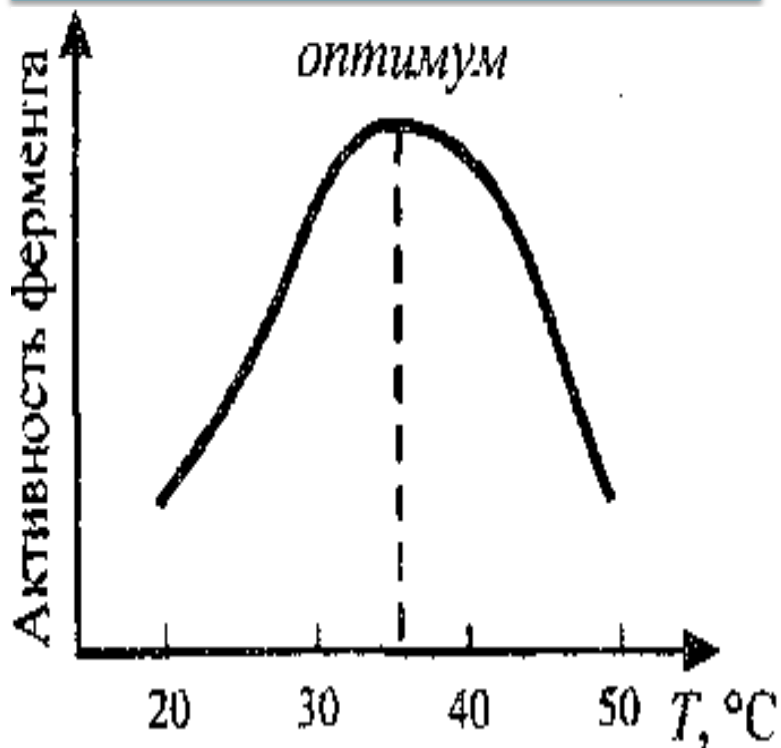
Вследствие высокой специфичности ферментов в обратимых процессах при определенных условиях они обычно увеличивают скорость только реакции, идущей в нужном направлении. В этом заключается одно из отличий ферментативного катализа от простого катализа.

4) Необходимость строго определенных условий.

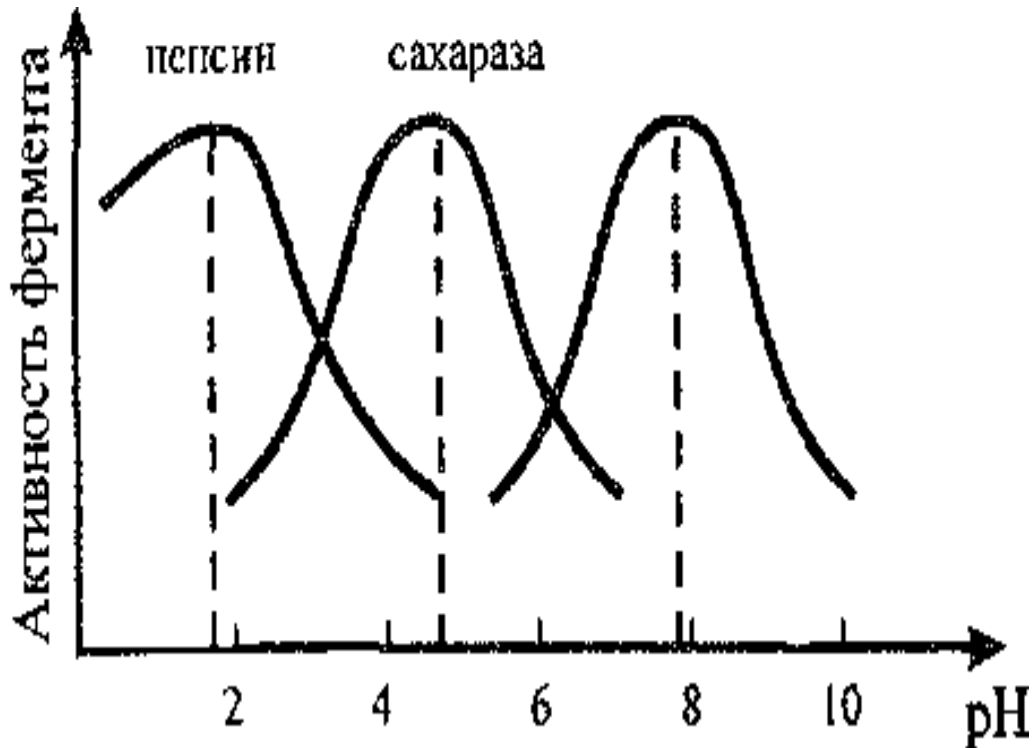
Ферменты проявляют наивысшую каталитическую эффективность при определенной температуре (36-38 °С) и при определенном значении показателя кислотности среды рН.

При температуре *выше* оптимальной начинается инактивация белковой молекулы вследствие изменения ее конформации, т. е. пространственной организации молекулы. При более *низкой температуре* протекание ферментативной реакции может затрудняться, например, из-за увеличения вязкости клеточных и межклеточных жидкостей(!!!)

Влияние температуры



Влияние кислотности среды



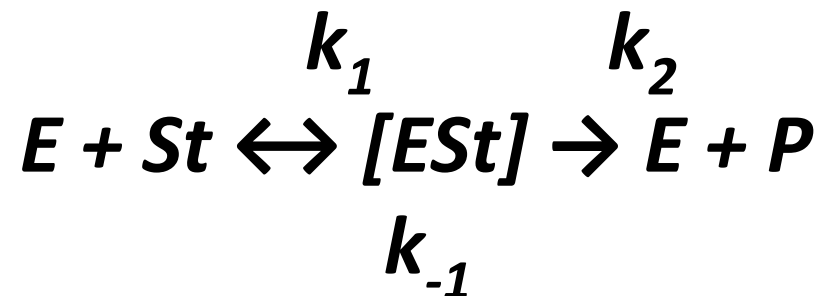
5) Влияние активаторов и ингибиторов.

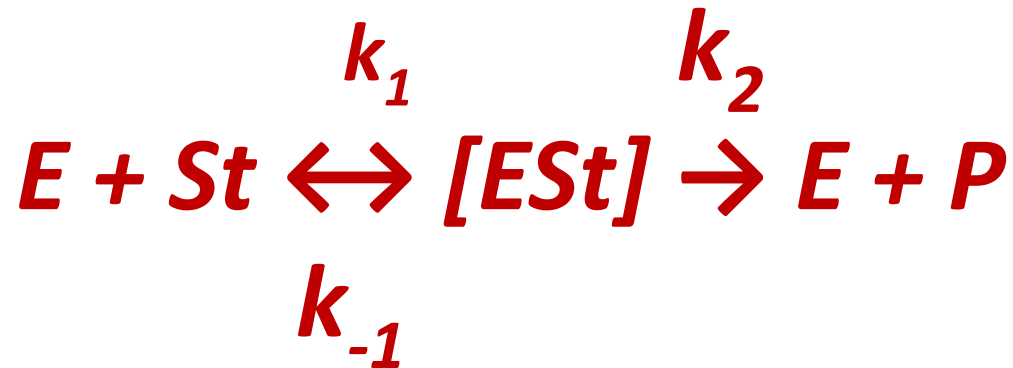
В организме для регуляции ферментативных процессов используются **активаторы и ингибиторы.**

Активаторами ферментов часто бывают катионы металлов: Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , K^{+} , а иногда - анион Cl^{-} , которые, реагируя с ионизированными группами фермента, облегчают образование фермент-субстратного комплекса.

Важную роль в действии фермента играет аллостерическая регуляция его активности. В основе ее лежит взаимодействие фермента с молекулой определенного вещества, в результате изменяется структура фермента, что приводит к увеличению либо снижению каталитической активности фермента.

6) Особенности кинетики ферментативных реакций проявляется в том, что в каждой ферментативной реакции промежуточной (обратимой) стадией является образование фермент – субстратного комплекса **$[ESt]$** , который в дальнейшем распадается на продукт реакции **$[P]$** и молекулу фермента **$[E]$** :





где k_1 – константа скорости образования фермент – субстратного комплекса; k_2 - константа скорости распада фермент – субстратного комплекса и образования продукта реакции, наиболее медленная стадия; k_{-1} - константа скорости обратного процесса. При этом, как правило, $k_1 > k_2$.

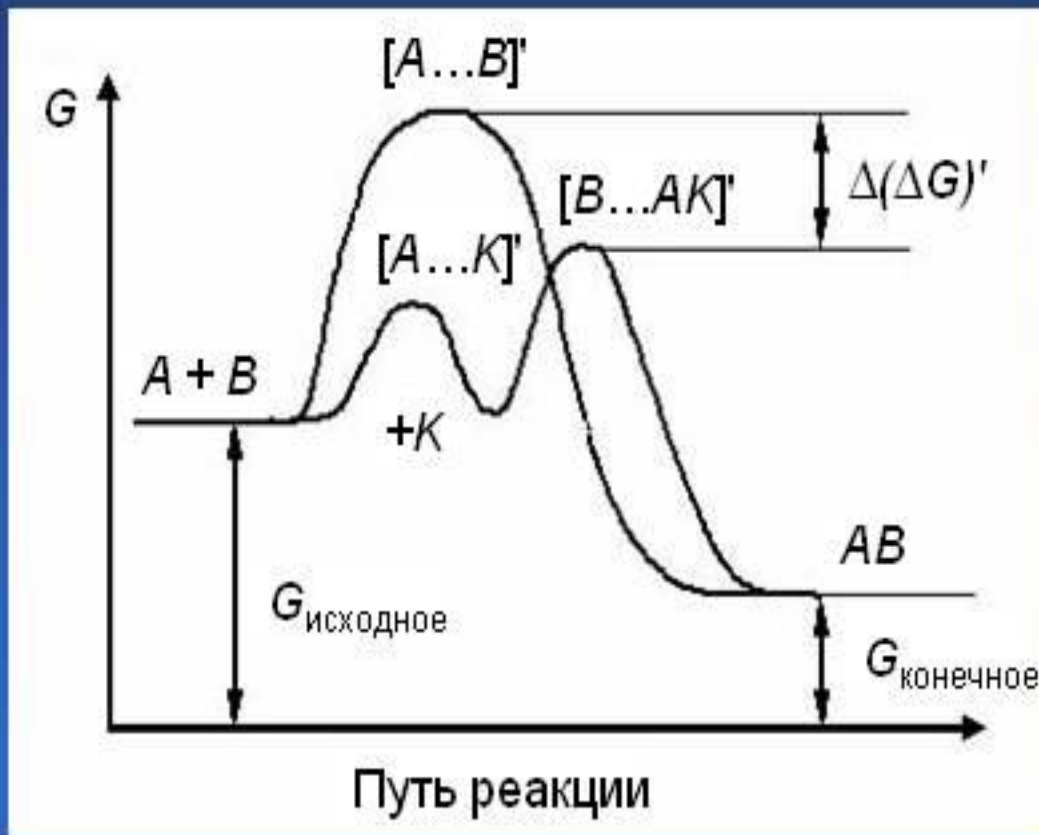
**Образование фермент -
субстратного комплекса приводит
к перераспределению электронов в
молекуле субстрата. Это, в свою
очередь, уменьшает прочность
разрываемых связей и,
соответственно, приводит к
значительному уменьшению
энергии активации (!!!)**

Катализ

Положительный

Отрицательный

Автокатализ



Каталитические яды – вещества, ухудшающие действие катализаторов.

Промоторы – вещества, усиливающие действие катализаторов.

Ингибиторы – вещества, уменьшающие скорость реакции.

Пример: при некаталитическом разложении пероксида водорода H_2O_2 величина $E_a = 75$ кДж/моль, а в присутствии каталазы энергия активации снижается до 7 кДж/моль, что приводит к увеличению константы скорости реакции в $4 \cdot 10^{10}$ раз

Реакция	$E_{ак}$, кДж/моль		Катализатор
	без катализатора	с катализатором	
$\begin{aligned} C_2H_4 + H_2 &\rightarrow \\ &\rightarrow C_2H_6 \end{aligned}$	180	40	Pt
		8	Си на угле
$\begin{aligned} 2H_2O_2 &\rightarrow 2H_2O \\ &+ O_2 \end{aligned}$	750	55	I ₂
		20	каталаза

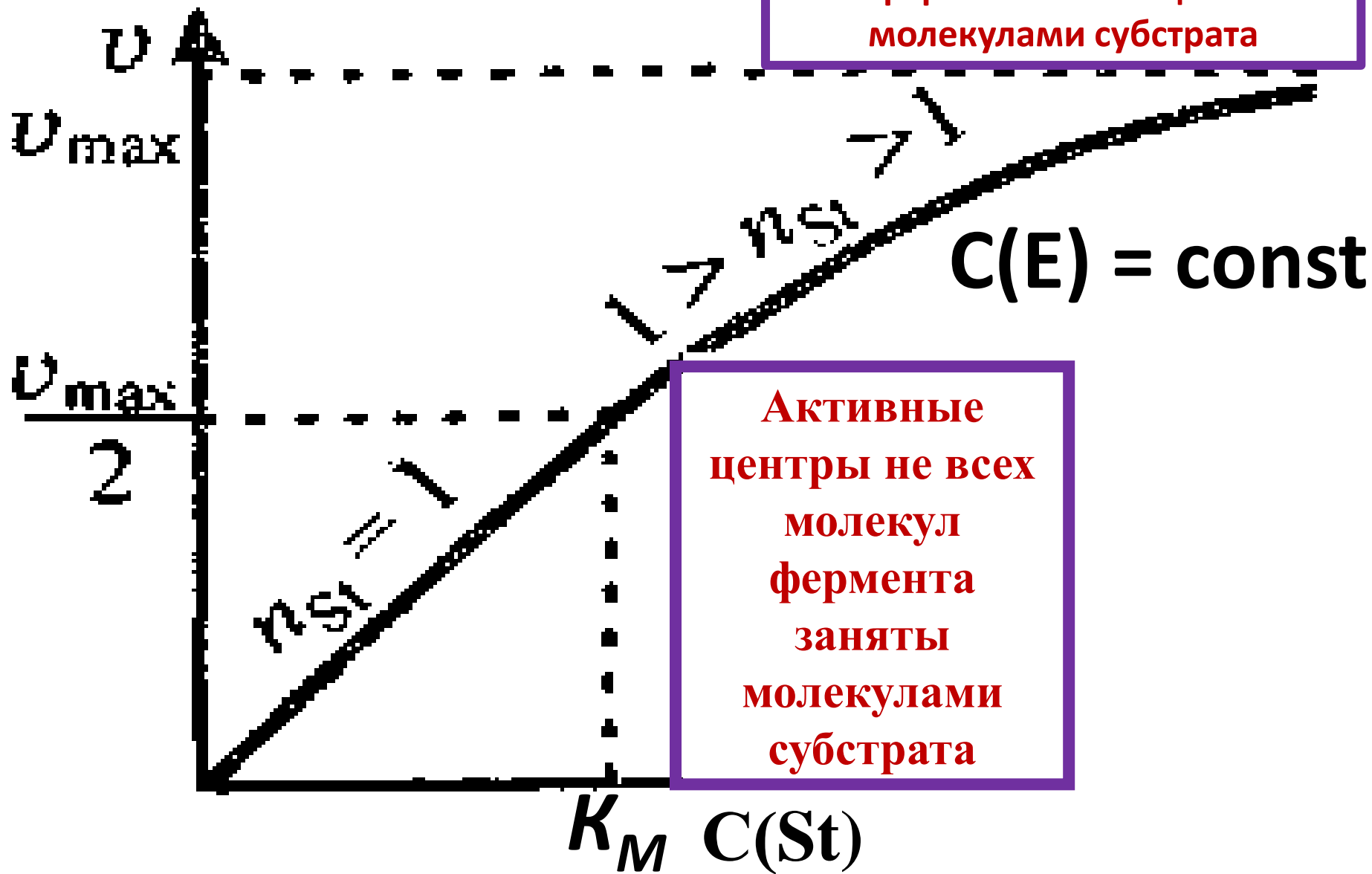
Впервые кинетическое описание ферментативных процессов сделали Л.Михаэлис и его сотрудница М.Ментен. Их уравнение

$$v = v_{max} \frac{[S]}{K_M + [S]}, \quad K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

K_m – константа Михаэлиса,
учитывает величины констант скоростей
отдельных стадий, численно равна такой
концентрации субстрата, при которой
скорость ферментативной реакции
равна половине максимальной
 $(v_{\max}/2)$.

Величина K_m для данной реакции зависит
от типа субстрата, pH реакционной
среды, температуры и концентрации
фермента в системе

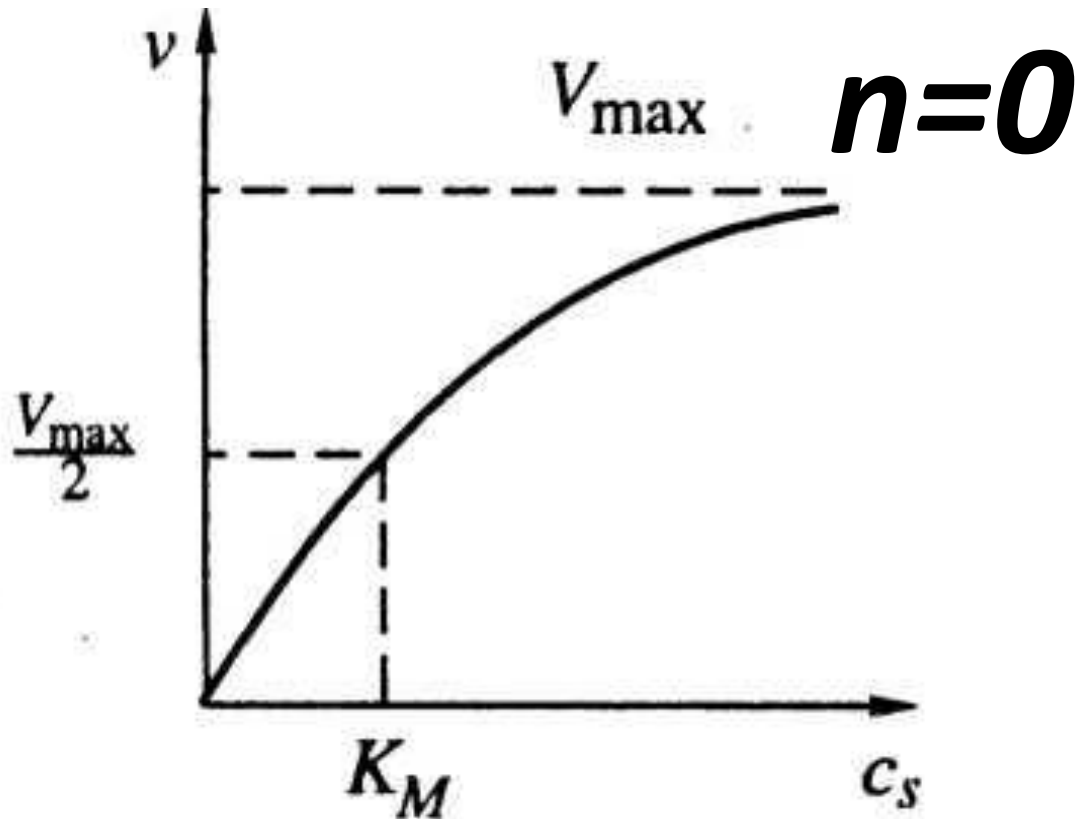
**Влияние концентрации
субстрата на скорость
ферментативной
реакции при
концентрации
фермента $c(E) = \text{const}$**



При **данной концентрации фермента** скорость реакции зависит от концентрации субстрата. Графически зависимость скорости реакции от концентрации субстрата представляет **гиперболу**. Причем при **низких концентрациях субстрата** реакция имеет по субстрату **первый порядок** ($n_{st} = 1$), а при **высоких - нулевой** ($n_{st} = 0$). При этом скорость реакции становится **максимальной** (V_{max})

Если концентрация субстрата очень велика, получаем режим насыщения: при $c_{st} > K_m$ $v \sim V_{\max}$

Скорость перестает зависеть от концентрации субстрата, не поднимаясь выше V_{\max} , т.е. реакция приобретает нулевой порядок.



Достижение реакцией предельной

скорости объясняется наличием в среде:

1) определенной **концентрации** фермента;

2) тем, что все его **активные центры**

оказываются занятыми. Эти

обстоятельства приводят к тому, что

последующий рост концентрации

субстрата уже не вызывает изменения

концентрации фермент-субстратного

комплекса в системе



Выводы: 1) **максимальная**
скорость ферментативной
реакции зависит от
концентрации фермента в
системе. Следует обратить
внимание на то, что **форма**
кинетической кривой
ферментативной реакции
подобна изотерме адсорбции

2) механизм ферментативных реакций включает, по крайней мере, две стадии, а их скорость **при данной температуре и кислотности среды зависит от концентрации и субстрата, и фермента, причем при заданной концентрации фермента скорость реакции достигает соответствующего предельного значения.** Кроме того, на скорость ферментативных реакций **влияет присутствие активаторов и ингибиторов данного фермента.**

Для оценки действия различных ферментов введено понятие молекулярной активности. Она определяется числом молекул субстрата, превращающихся под действием одной молекулой фермента в одну минуту. Самым активным из известных ферментов является карбоангидраза, молекулярная активность которой составляет ~ 36 млн. молекул в минуту.

Временные характеристики ферментативной реакции

1. Явление насыщения — характерное свойство не только ферментативных, но и вообще всех каталитических реакций. Чтобы лучше понять природу явления насыщения, вводятся временные характеристики: T — период деятельности фермента, подразделяемый на 2 части:

$$T = t_x + t_p$$

а) t_x — холостое время, или время «простоя» молекулы фермента, т.е. это среднее время от высвобождения с фермента молекулы продукта до результативного связывания с ферментом очередной молекулы субстрата. ($T = t_x + t_p$)

б) t_p — рабочее время, или время собственно ферментативного акта. Иначе говоря, это среднее время от результативного связывания субстрата до высвобождения продукта.

2. В ненасыщающем режиме отличны от нуля и t_x , и t_p .
Но холостое время, очевидно, обратно пропорционально концентрации субстрата:

$$t_x = 1/(k_x \cdot c_{st})$$

Действительно, чем выше c_{st} , тем быстрее происходит занятие освободившегося фермента очередной молекулой субстрата. Поэтому при

$$c_{st} \rightarrow \infty \quad t_x \rightarrow 0 \quad \text{и} \quad T \rightarrow t_p$$

Вывод: см. следующий слайд →

в) Таким образом, в состоянии насыщения фермент (или иной катализатор) функционирует с максимально возможной для него скоростью, определяемой только рабочим временем (которое от концентрации субстрата не зависит).

3. Часто используется число оборотов фермента $A^{об}$. Это количество молекул субстрата, перерабатываемых молекулой фермента за 1 с. Легко убедиться в следующих соотношениях:

$$A^{об} = 1/T;$$

$$A^{об}_{max} = 1/t_p = K_{+2}$$

Ферменты делят на классы в зависимости от того, какой тип реакции они катализируют:

1) оксидоредуктазы -

катализируют окислительно-восстановительные реакции;

2) трансферазы - катализируют

перенос химических групп с одного соединения на другое;

3) гидролазы – катализируют реакции гидролиза;

4) лиазы - разрывают различные связи;

5) изомеразы - осуществляют изомерные превращения;

5) лигазы - катализируют реакции синтеза

**Вывод: ферменты
отличаются
специфичностью и
избирательностью.**

**Некоторые катализируют
целый *класс реакций*
определенного типа, некоторые
— только *одну реакцию***

Ферментативный катализ

играет огромную роль во всех проявлениях жизни, где речь идет о живых существах. Для повышения жизнедеятельности организма и улучшения обмена веществ создано много ферментных препаратов, используемых в качестве лекарственных средств

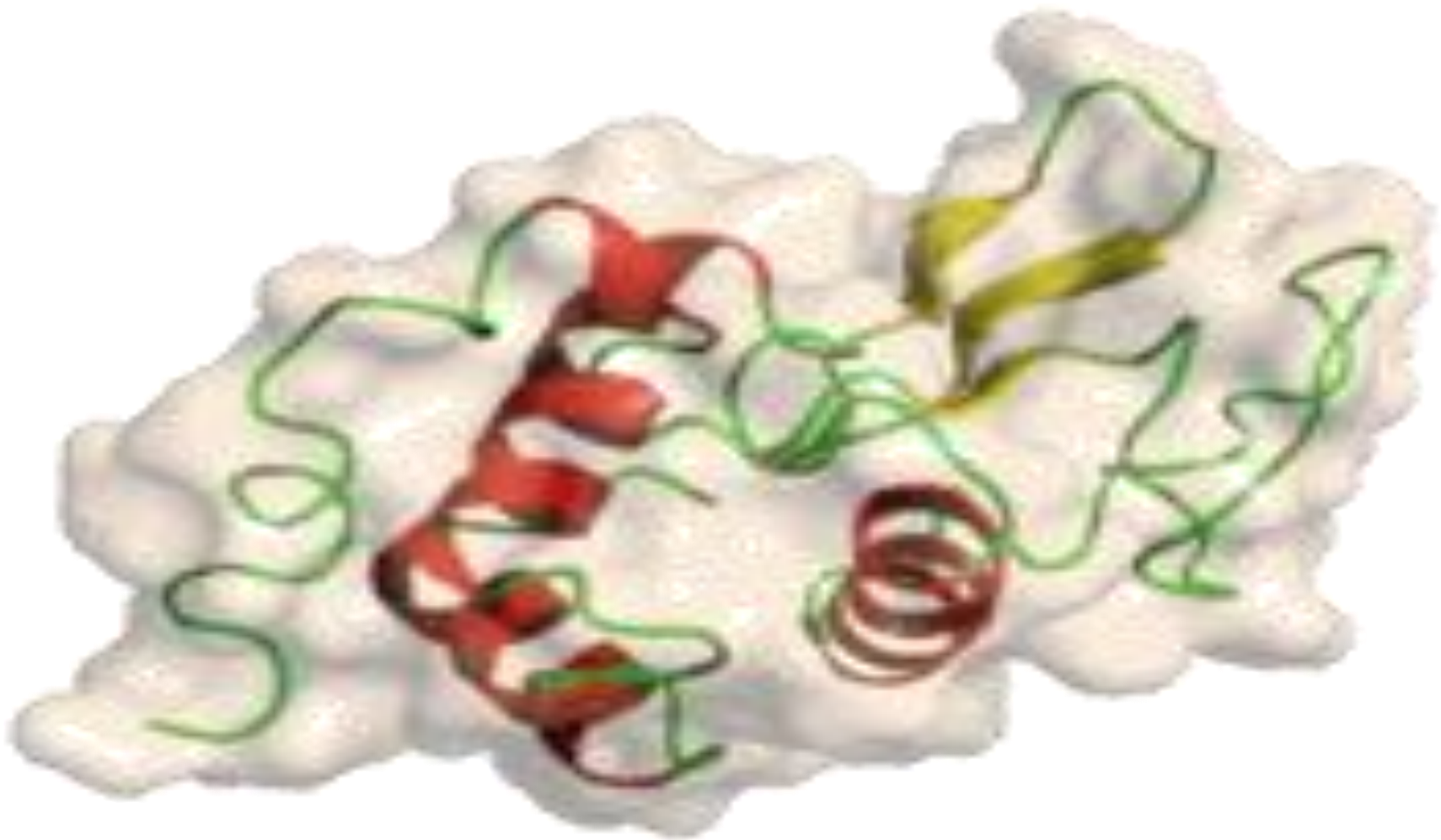
1) Широкое распространение получили ферментные препараты при нарушениях функции **желудочно-кишечного тракта, связанных с недостаточной выработкой пищеварительных ферментов. Например, при некоторых формах гастрита применяются препараты **пепсин** или **панкреатин****

2) Успешно применяются ферменты и в тех случаях, когда необходимо **разрушить накопившиеся в большом количестве белковые образования** (*при ожогах, гнойных ранах, гнойно-воспалительных заболеваниях легких и т.д.*). В этих случаях применяются **протолитические ферменты**, приводящие к быстрому гидролизу белков и способствующие **рассасыванию гнойных скоплений**

3) Для лечения ряда инфекционных заболеваний используют препараты **лизоцима**, которые разрушают оболочку некоторых болезнетворных бактерий.

4) Очень важны ферменты, которые рассасывают тромбы (сгустки крови внутри кровеносных сосудов). Это **плазмин**, содержащийся в крови; ферменты поджелудочной железы — **трипсин и химотрипсин**. На их основе с разными добавками созданы лекарственные ферментные препараты — стрептокиназа, стрептаза и др., применяемые в медицине

СПРАВКА: ЛИЗОЦИМ — фермент
класса гидролаз, разрушающий
оболочки бактериальных клеток. В
организме человека и животных
создает **антибактериальный**
барьер в местах контакта с
внешней средой (глаза,
носоглотка и др.)



Трёхмерная структура ЛИЗОЦИМА

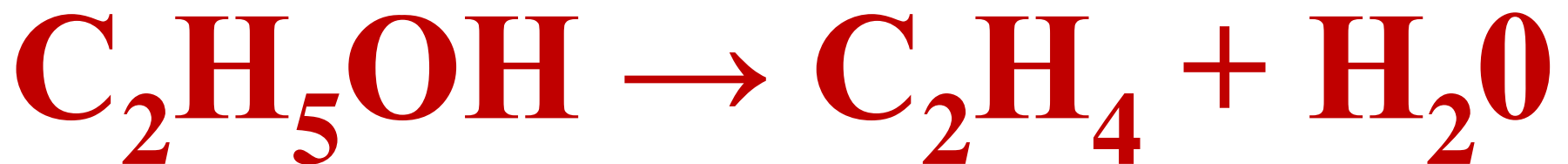
Лизоци́м (мурамидаза, [англ. lysozyme](#), КФ 3.2.1.17) — антибактериальный агент, [фермент](#) класса [гидролаз](#), **разрушающий клеточные стенки бактерий путём гидролиза пептидогликана клеточной** стенки бактерий муреина. Главным образом, лизоцим получают из белка куриных яиц^[1]. Также аналогичные ферменты содержатся в организмах животных, в первую очередь, в местах соприкосновения с окружающей средой — в слизистой оболочке желудочно-кишечного тракта, слёзной жидкости, грудном молоке, слюне, слизи носоглотки и т. д. **В больших количествах лизоцимы содержатся в слюне, чем объясняются её антибактериальные свойства.** В [грудном молоке](#) человека концентрация лизоцима весьма высока (около 400 мг/л). Это намного больше, чем в коровьем. При этом концентрация лизоцима в грудном молоке не снижается со временем, через полгода после рождения ребёнка она начинает возрастать.

Лизоцим из белка куриных яиц представляет собой небольшой фермент - 14,5 кДа, состоящий из 129 аминокислотных остатков **Атомная единица массы, дальтон)**

**Практически все
биохимические
реакции являются
ферментативными**

Гетерогенный катализ

Гетерогенный катализ
осуществляется на поверхности
раздела фаз. Первой наблюдаемой
гетерогенно-каталитической
реакцией была осуществленная
Пристли (1778) дегидратация
этилового спирта на активной
глине:



Успехи теории гетерогенного катализа неразрывно связаны с развитием теории твердого тела. Поскольку процесс идет на поверхности, знание строения поверхности катализатора оказывается решающим для развития теории катализа

Этим обусловлена тесная
связь развития теории
катализа с развитием
экспериментального и
теоретического изучения
адсорбционных явлений

Сложность гетерогенных процессов, присущая им специфичность приводят к тому, что теоретические исследования в этой области сегодня еще не завершены. Пока можно говорить о наличии нескольких теоретических концепций, в первом приближении обобщающих те или иные экспериментальные факты. Наиболее широкое признание получила мультиплетная теория А. А. Баландина,

Мультиплетная теория А. А.

Баландина связывает

каталитическую активность с

элементами кристаллической

структуры поверхности

катализатора, образующего

каталитический комплекс

(мультиплет).

Мультиплетная теория
катализа (1929) основана
на предположении о
структурном сходстве
молекулы реагента и
поверхности катализатора



**В честь
А. А. Баландина
назван кратер на
обратной
стороне Луны.**

Дата рождения:	<u>8 (20) декабря 1898</u>
Место рождения:	<u>Енисейск, Российская империя</u>
Дата смерти:	<u>22 мая 1967</u> (68 лет)
Место смерти:	<u>Москва, РСФСР, СССР</u>
Страна:	<u>СССР</u>
Научная сфера:	<u>химия, катализ</u>
Место работы:	<u>химический факультет МГУ</u>
Учёная степень:	<u>доктор химических наук</u>
<u>Альма-матер:</u>	<u>Московский университет</u>
Известные ученики:	<u>Е. И. Клабуновский</u>
Награды и премии:	Премия имени Д. И. Менделеева Премия С. В. Лебедева

Красноярское дело геологов — сфабрикованное в [СССР](#) в 1949 году дело по обвинению большой группы [геологов](#) во [вредительстве](#).

«Красноярское дело» связано с имевшейся тогда нехваткой в СССР разведанных [урановых](#) месторождений, которые могли бы удовлетворить [проект по созданию атомной бомбы](#). В конце 40-х годов в [Сибирь](#) приехала корреспондент газеты «[Правда](#)» Анастасия Федоровна Шестакова^[1], которая проводит «журналистское расследование», и отсылает немецкие (?) и [тюямуюнские](#) образцы урана из витрины-экспозиции в Москву на анализ члену-корреспонденту АН СССР [К. Ненадкевичу](#). В образцах было обнаружено 1,5 % урана. В результате возникла «версия» о сокрытии геологами-вредителями уранового месторождения в [Сибири](#).

«Герострата слава»

Другой известной теорией является теория активных ансамблей, предложенная **Н. И. Кобозевым** в конце 1940-х годов. В теории активных ансамблей активные центры рассматривают как докристаллические образования - атомные группы, удерживающиеся на поверхности твёрдого тела.

Общетеоретические работы (для любознательных!!!)

Н. И. Кобозев интересовался общими проблемами термодинамики и методами вычисления изменения энтропии. В центре его внимания была общая проблема «упорядоченности и неупорядоченности» у биологических объектов. В 1948 году была опубликована его статья о «векторно-броуновских движениях живых организмов», в которой впервые было сформулировано обобщенное понятие энтропии как меры нарушения закономерной регуляции движения. Эта работа была опубликована до аналогичных статей на западе и, по мнению специалистов, **может рассматриваться первым опытом построения современной кибернетики**^[3].

Докристаллические активные центры
состоят из нескольких атомов металла —
ансамбли, или по современной
терминологии - малые кластеры
металлов. Активными центрами данной
каталитической системы являются только те
кластеры, которые **состоят из совершенно**
определенного, специфичного для
данной реакции числа металлических
атомов - одного, двух, трех и т. д.

Третья известная теория –

электронная теория катализа.

Связывает каталитическую активность со строением всего твердого тела

Идея о подобной связи впервые была высказана Л. В. Писаржевским еще в 1920-х годах.

Однако дальнейшее развитие она получила лишь в 1940-1950-х гг в трудах **Ф.Ф.Волькенштейна**. Он сумел показать зависимость

каталитической активности

полупроводниковых материалов от их

электронных свойств



**Фёдор
Фёдорович
Волькенштейн**

Основные труды в области физикохимии поверхности полупроводников. В 1955 году выдвинул цепную теорию гетерогенного катализа; развил теорию фотоабсорбционного эффекта. На протяжении 1940—1950-х годов разрабатывал основы электронной теории адсорбции и катализа на полупроводниках. [\[4\]](#)

**На практике наиболее часто встречаются
два типа гетерогенного катализа:**

**1) процессы, катализатор которых
находится в твердой фазе, а
реагирующие вещества — в жидкой**

Т-Ж

**2) процессы, катализатор которых
находится в твердой фазе, а
реагирующие вещества — в газовой**

Т-Г

**Реакция, как правило,
происходит (а в некоторых
многостадийных процессах
начинается) на границе
раздела фаз, т.е. на
поверхности твердого
тела — катализатора**

Гетерогенный процесс можно разделить на **пять** стадий: 1) **транспорт** реагирующих веществ к поверхности катализатора (**диффузия**); 2) **адсорбция** реагирующих веществ на поверхности катализатора; 3) **реакция** на поверхности; 4) **десорбция** продуктов реакции с **освобождением** поверхности катализатора; 5) **транспорт** продуктов реакции в объем (**диффузия**).

Адсорбцией называется процесс самопроизвольного изменения концентрации вещества на поверхности раздела фаз. Вещество, на поверхности которого идет процесс адсорбции, называют ***адсорбентом***.

Адсорбирующееся вещество называют ***адсорбатом***. В гетерогенном катализе адсорбентом является **катализатор**, а **адсорбатом** — молекула реагирующего вещества (***субстрата***).

МЕХАНИЗМЫ АДСОРБЦИИ:

1) Адсорбция субстрата на катализаторе может осуществляться за счет **сил взаимодействия, возникающих между молекулами (атомами) катализатора, находящимися на поверхности, и молекулами субстрата (физическая адсорбция)**

2) Химическая адсорбция
или хемосорбция - между
молекулами (атомами)
катализатора и
молекулами
реагирующего
вещества может
протекать химическое
взаимодействие

**В результате адсорбции
возрастает
упорядоченность
системы и уменьшается
энергия системы и
уменьшается энергия
активации реакции!**

Для гетерогенных процессов особую важность приобретает перемещение вещества из внутреннего объема жидкости или газа к твердой поверхности. Процессы массопереноса подчиняются законам диффузии

Вопросы для самопроверки

1. В чем суть гомогенного и гетерогенного катализа?
2. Какие теории гетерогенного катализа вам известны?
3. В чем состоит роль промоторов?
4. Какой катализ называют специфическим кислотно-основным? Какова его сущность? - §18.3
5. В чем заключается понятие «отравление катализатора»?
6. Какие вещества называются ингибиторами?

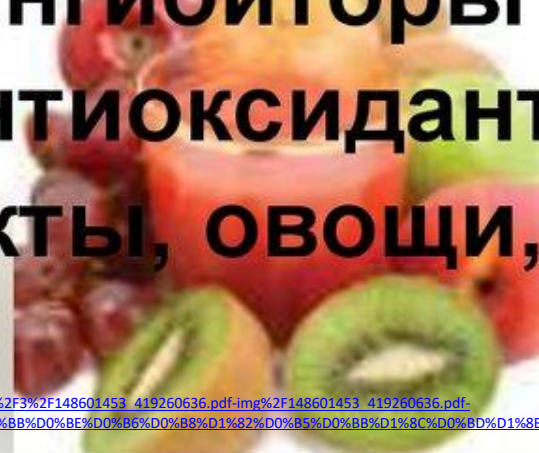
А.П.Беляев, 2-изд. Физическая и коллоидная химия, Глава 19

**Для
любопытных**

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



Катализ подразделяют на положительный (каталитический) и отрицательный (ингибирующий). В организме ингибиторы процессов старения – антиоксиданты (зеленый чай, фрукты, овощи, ягоды).



Катализ бывает:

- **Положительный и отрицательный**, (когда скорость реакции уменьшается, в таком случае катализатор называют ингибитором).
- **Гетерогенный** (когда реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах) и **гомогенный**.
- **Автокатализ** – когда катализатором служит одно из исходных веществ, или один из продуктов реакции.

По влиянию на скорость реакции

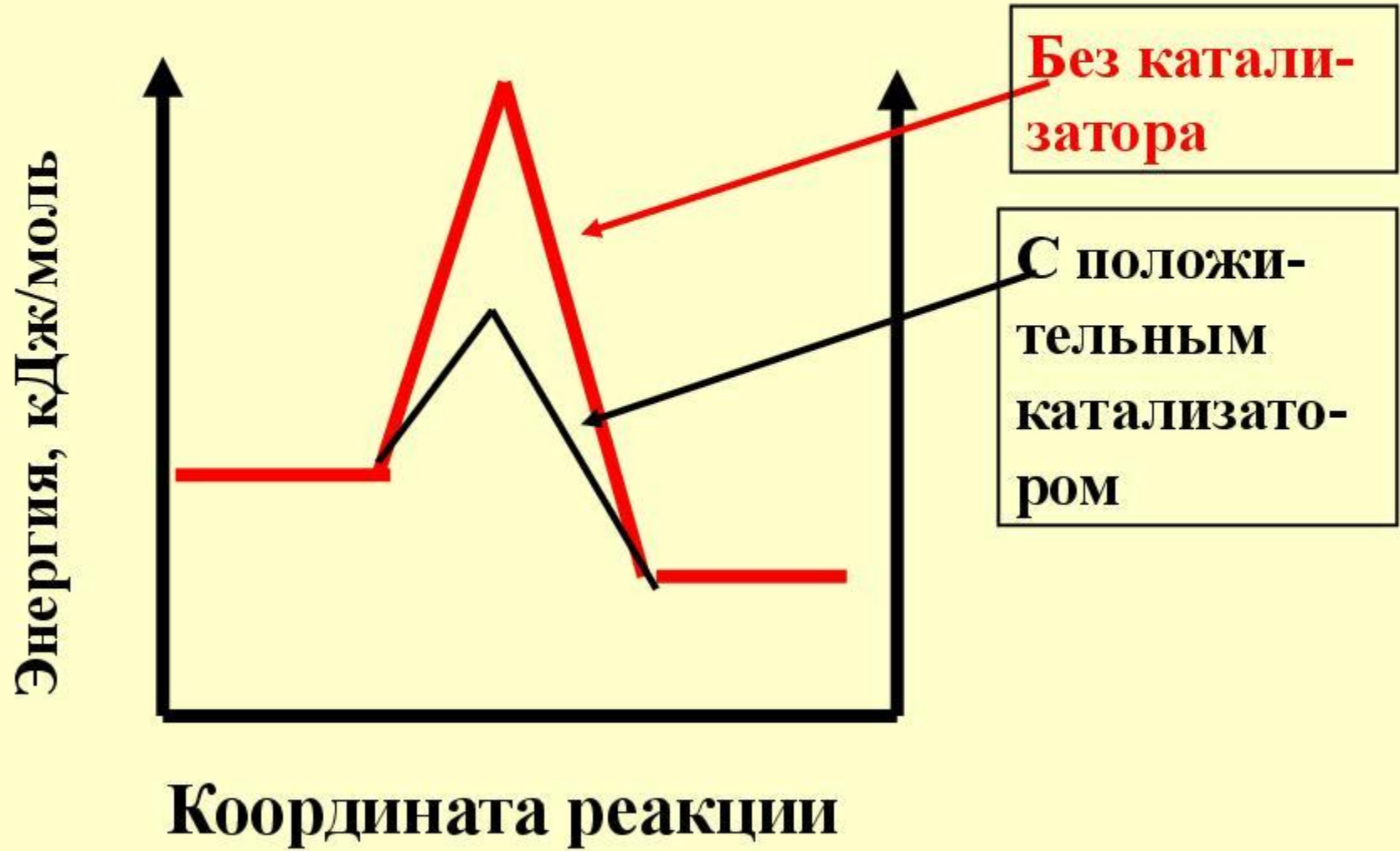
1. **Положительный** катализ увеличивает скорость реакции [пример: горение сахара в присутствии соли лития ускоряется].

2. **Отрицательный** катализ уменьшает скорость реакции [пример: ионы Hg^{2+} замедляют реакцию:
$$2\text{KIO}_3 + 5\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
].

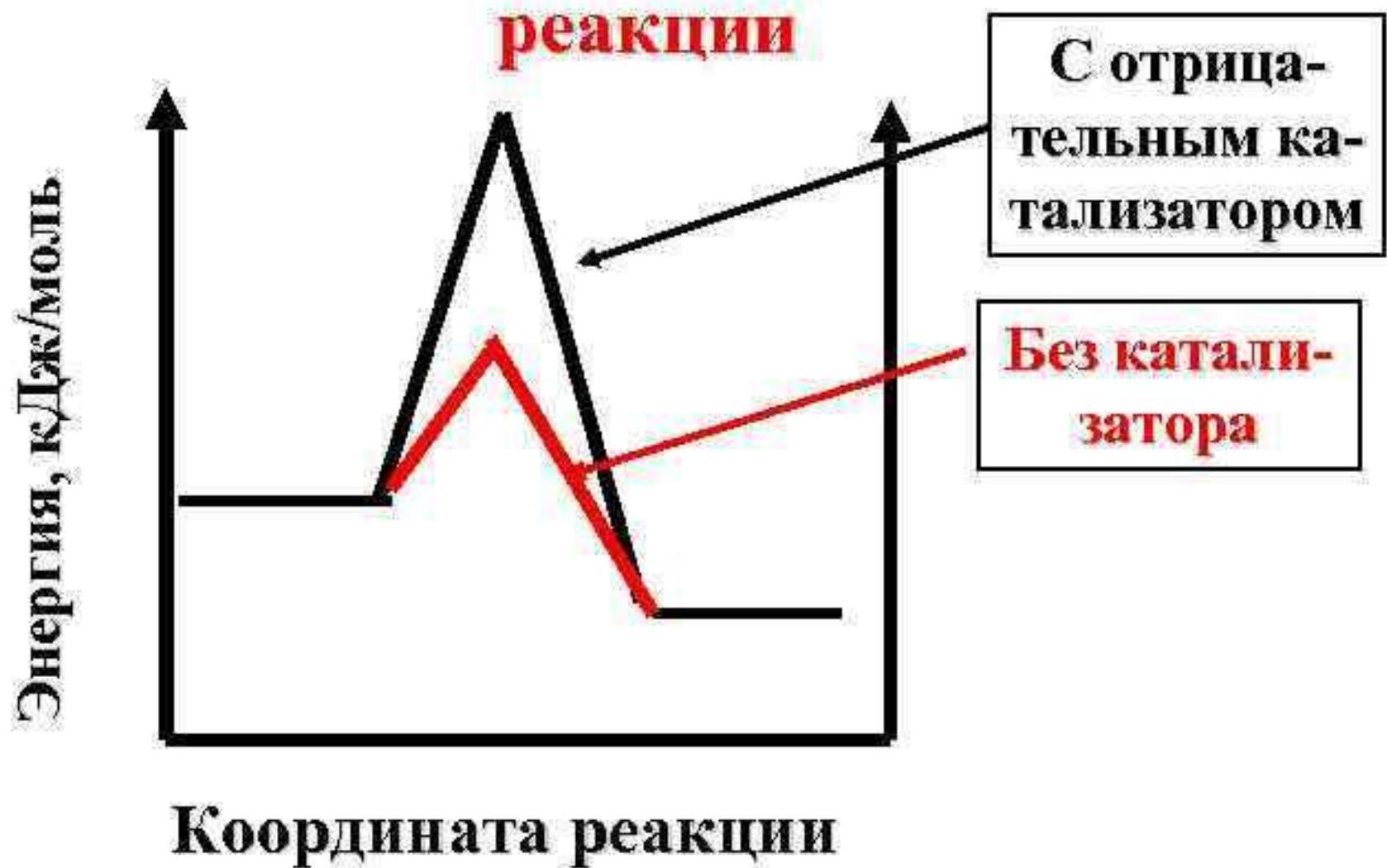
вещества, которые усиливают действие катализатора — **промоторы, активаторы** [для платины промоторами являются железо, алюминий, оксид кремния];

Вещества, понижающие активность катализатора, — **каталитические яды** [мышьяк, сероводород, синильная кислота отравляют платину].

Положительный катализатор снижает энергетический барьер реакции

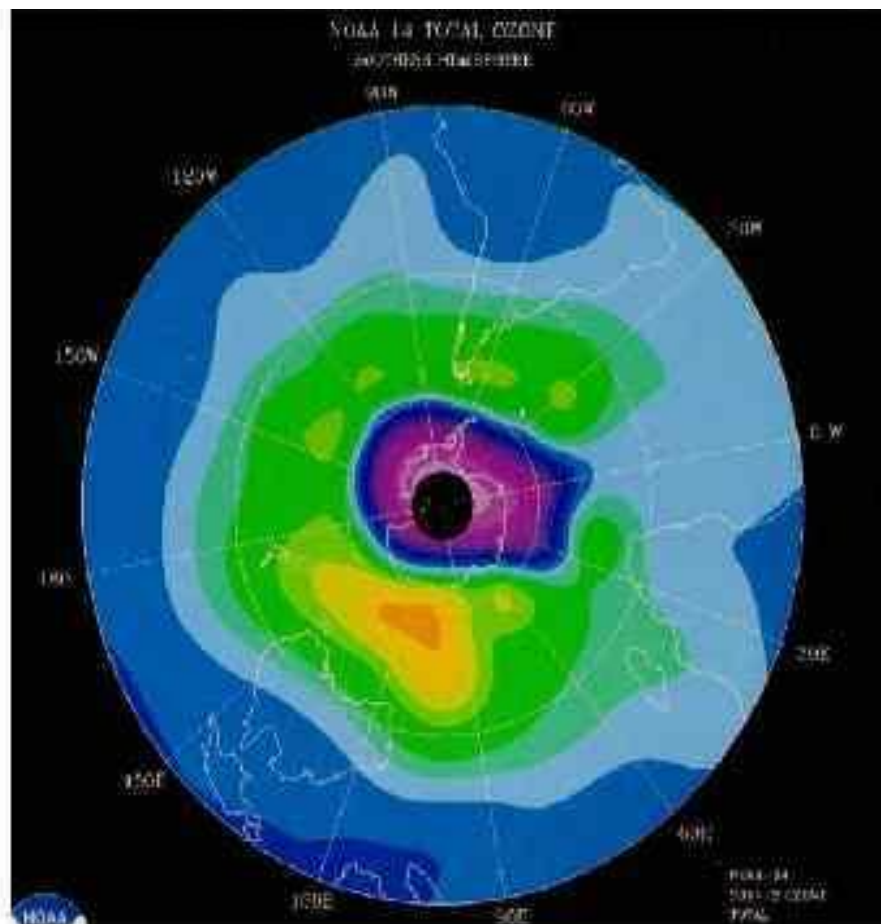


Отрицательный катализатор повышает энергетический барьер



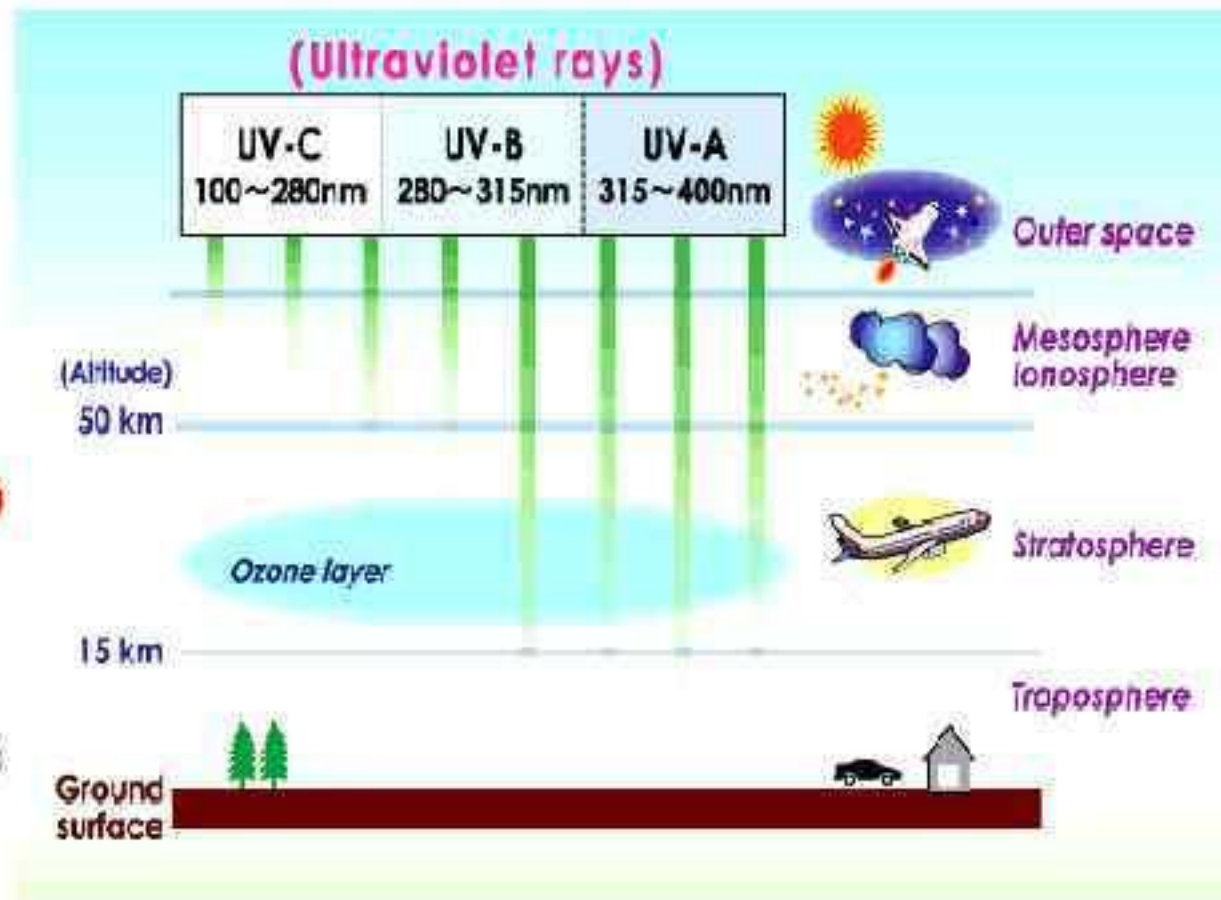
**Под воздействием
отрицательного
катализатора в
реакционной смеси
снижается доля активных
молекул при данной
температуре. Скорость
реакции уменьшается.**

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

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



Разрушение озонового слоя Земли

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

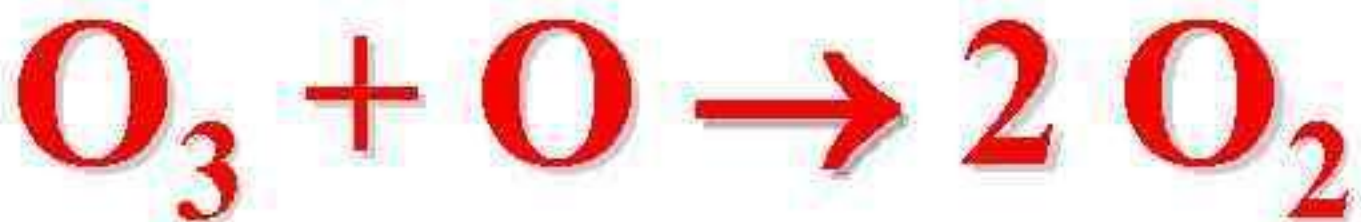
Фреоны – это фторо-
хлороуглеводороды (CF_2Cl_2),
применяемые как хладагенты.
При обычных условиях они
отличаются высокой
устойчивостью к разложению.

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



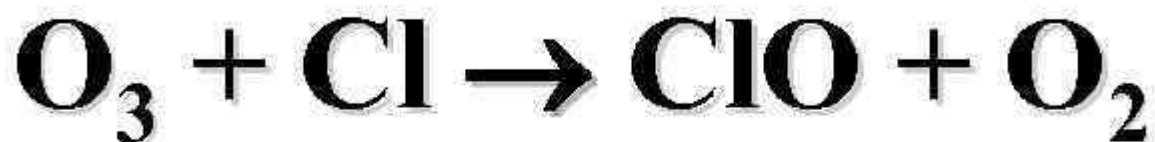
**Cl[•] - катализатор
разложения озона**

**Без катализатора
процесс протекает по
схеме:**

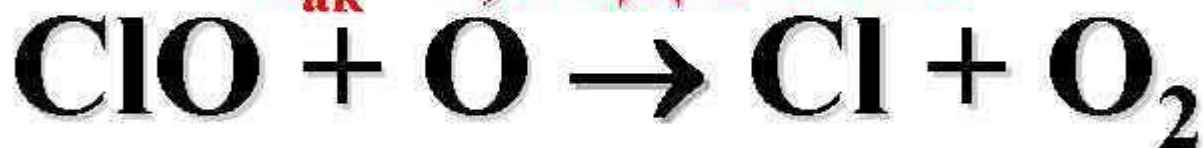


$$\mathbf{E_{ак} = 17,1 \text{ кДж/моль}}$$

В присутствии катализатора:



$E_{ак} = 2,1$ кДж/моль



$E_{ак} = 0,4$ кДж/моль

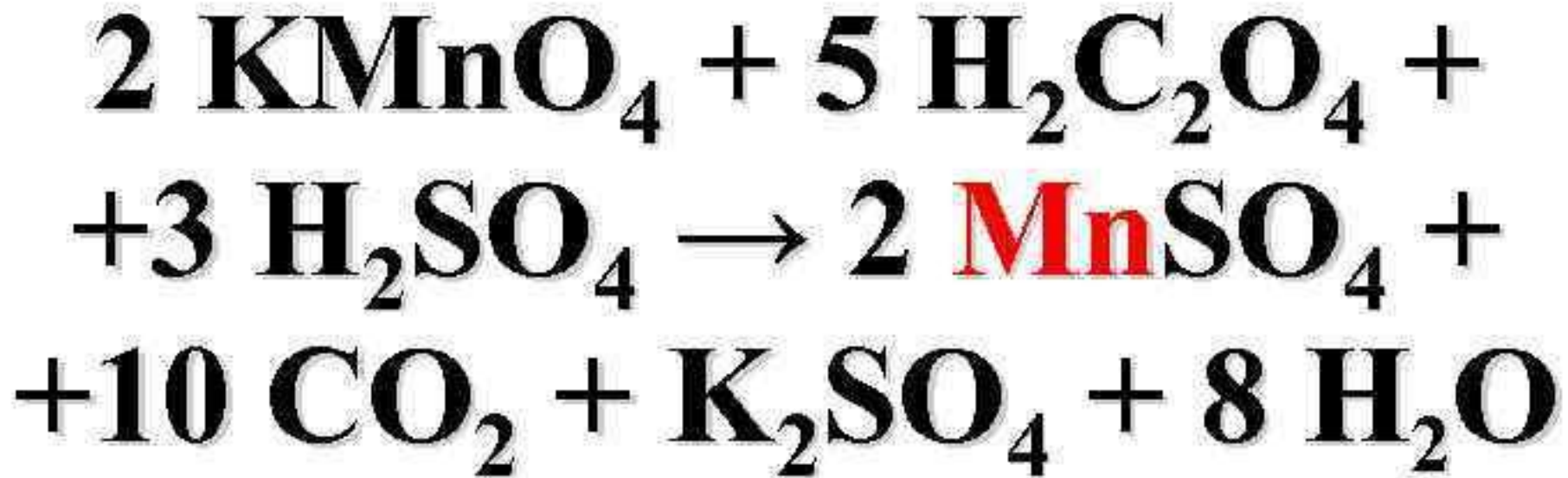


**1987 году в Монреале
состоялась Международная
конференция, посвященная
угрозе озоновому слою.
Промышленно развитые
страны договорились о
сокращении производства
*хлорированных и
фторированных углеводов.***

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

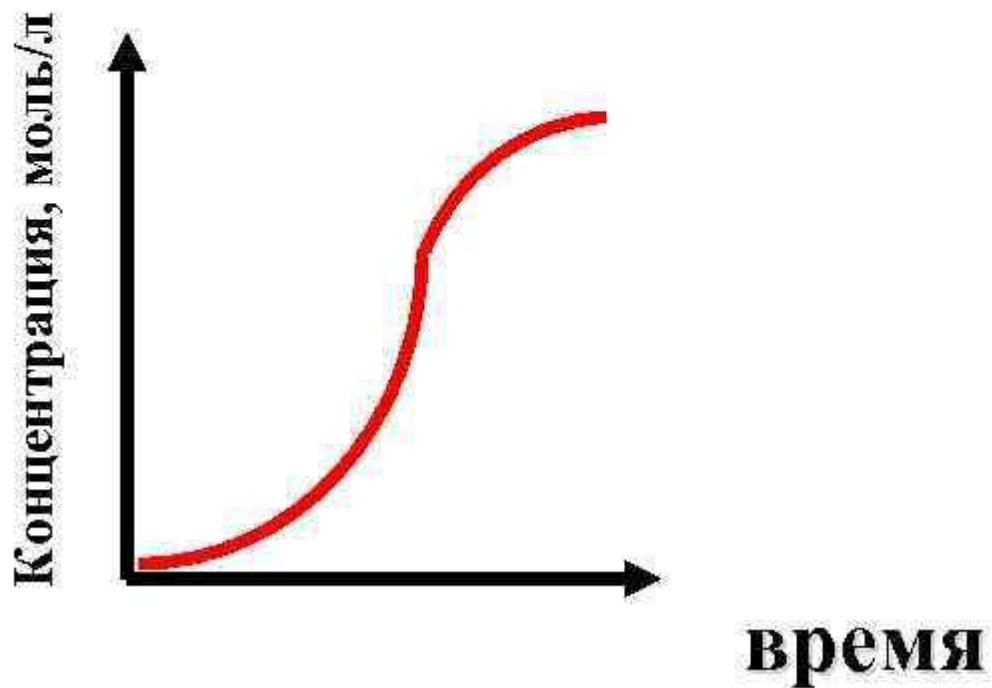
Сегодня ученые верят, что лет через пятьдесят озоновый слой восстановится полностью.

Пример
автокаталитической
реакции:



Катализатор: Mn^{2+}

Кинетическая кривая автокаталитической реакции





Основная литература

- Физическая и коллоидная химия : учебник А. П. Беляев, В. И. Кучук ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014.
- Физическая и коллоидная химия : учебник ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2010.
- Физическая и коллоидная химия [Электронный ресурс] : учебник. - Режим доступа: <http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970427668.html> А. П. Беляев, В. И. Кучук ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014.
- ЭБС Консультант студента (ВУЗ)

Дополнительная литература

1. [Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем](http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970424285.html) [Электронный ресурс] : учебник. - Режим доступа: <http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970424285.html>
Ю. А. Ершов М. : ГЭОТАР-Медиа, 2013.
ЭБС Консультант студента (ВУЗ)
2. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии [Электронный ресурс] : учеб. пособие. - Режим доступа: <http://e.lanbook.com/view/book/45679/> А. Н. Васюкова, О. П. Задачаина, Н. В. Насонова [и др.] СПб. : Лань, 2014. ЭБС
3. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии : учеб. пособие А. Н. Васюкова, О. П. Задачаина, Н. В. Насонова [и др.] СПб. : Лань, 2014.
4. Физическая и коллоидная химия. Задачник : учеб. пособие . А. П. Беляев, А. С. Чухно, Л. А. Бахолдина [и др.] ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014.

Дополнительная литература

5. Физическая и коллоидная химия. Задачник [Электронный ресурс] : учеб. пособие. - Режим доступа: <http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970428443.html>
А. П. Беляев, А. С. Чухно, Л. А. Бахолдина [и др.] ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014. ЭБС Консультант студента (ВУЗ)
6. Физическая и коллоидная химия. Практикум обработки экспериментальных результатов : учеб. пособие А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2015.
7. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям : учеб. пособие ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012.

Дополнительная литература

8. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям [Электронный ресурс] : учеб. пособие. - Режим доступа:

<http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970422076.html>

ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012. ЭБС

Консультант студента (ВУЗ)

9. Физическая химия [Электронный ресурс] : учебник. - Режим доступа:

<http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970423905.html>

Ю. Я. Харитонов М. : ГЭОТАР-Медиа, 2013. ЭБС

Консультант студента (ВУЗ)

10. Химия: Основы химии живого : учеб. для вузов В. И. Слесарев СПб. : Химиздат, 2007. 299

Спасибо за внимание



**Тянь-Шань.
Эдельвейсовая
ромашка**