

§ 6.1. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Ферменты — белковые катализаторы биохимических реакций. Фермент существенно влияет на скорость реакции, но в реакции не расходуется.

Скорости химических реакций обычно сильно зависят от температуры. Эмпирически эта зависимость выражается формулой Аррениуса для константы скорости реакции

$$k = A \exp(-E^*/RT), \quad (6,1)$$

где E^* — энергия активации, A — предэкспоненциальный множитель. Из (6,1) следует, что

$$\ln k = \ln A - E^*/RT, \quad (6,2)$$

т. е. зависимость $\ln k$ от $1/T$ линейна, и по наклону прямой можно найти E^* . Более точное уравнение (см. [1]) имеет вид

$$\ln k = \ln A + \left(\frac{C}{R}\right) \ln T - E^*/RT. \quad (6,3)$$

Для обратимой реакции $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ константа равновесия равна

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_e}{[A]_e}; \quad (6,4)$$

индекс «е» указывает равновесную концентрацию. Как показывает термодинамика,

$$RT \ln K = -\Delta F = -\Delta H + T \Delta S, \quad (6,5)$$

где ΔF , ΔH , ΔS — изменения стандартных свободной энергии, энтальпии и энтропии в реакции. В ограниченном интервале температур

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_T &= \Delta H_{T_0} + \Delta c_p (T - T_0), \\ \Delta S_T &= \Delta S_{T_0} + \Delta c_p (\ln T - \ln T_0), \end{aligned} \right\} \quad (6,6)$$

где Δc_p — средняя разность теплоемкостей (при постоянном давлении) реагентов и продуктов реакции. Следовательно,

$$\ln K = \frac{\Delta S_{T_0} - \Delta c_p}{R} + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T}{T_0} - \frac{\Delta H_{T_0} - T_0 \Delta c_p}{RT}. \quad (6,7)$$

Сравнивая (6,7) и (6,3), находим

$$\begin{aligned} \ln A_1 - \ln A_{-1} &= (\Delta S_{T_0} - \Delta c_p)/R, & C_1 - C_{-1} &= \Delta c_p, \\ E_1^* - E_{-1}^* &= \Delta H_{T_0} - T_0 \Delta c_p. \end{aligned} \quad (6,8)$$

Разность энергий активации прямой и обратной реакций связана с теплотой реакции ΔH , а отношение предэкспоненциальных множителей — с изменением энтропии реакции ΔS . Если $\Delta c_p = 0$, то справедливо уравнение Аррениуса (6,1). Из изложенного следует, что его можно переписать в виде

$$k = b \exp(-F^*/RT) = b \exp(S^*/R) \exp(-H^*/RT), \quad (6,9)$$

где F^* , H^* , S^* — соответственно свободная энергия, энтальпия и энтропия активации. Если отождествить H^* с E^* , то предэкспоненциальный множитель равен

$$A = b \exp(S^*/R). \quad (6,10)$$

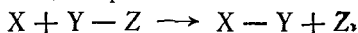
В действительности же

$$E^* = H^* + RT^2 \frac{\partial \ln b}{\partial T}, \quad (6,11)$$

и указанное отождествление справедливо, лишь если b не зависит от T .

Физический смысл экспоненциальной формулы (6.9) раскрывается в теории абсолютных скоростей реакций (теория переходного состояния, или активированного комплекса), предложенной Эйрингом [2].

Предполагается, что течение реакции не нарушает максвелловского распределения молекул по состояниям с различными энергиями. Очевидно, что зависимость потенциальной энергии реагирующих атомных систем от взаимного расположения атомов представляется некоторой многомерной поверхностью. На рис. 6.1 изображена такая поверхность для реакции трех атомов



т. е. построена карта энергий, как функции двух расстояний $r_1(X \dots Y)$ и $r_2(Y \dots Z)$. Прохождение реакции требует преодоления энергетического барьера. На рис. 6.1 состояние системы изменяется наивыгоднейшим образом вдоль пунктирной кривой.

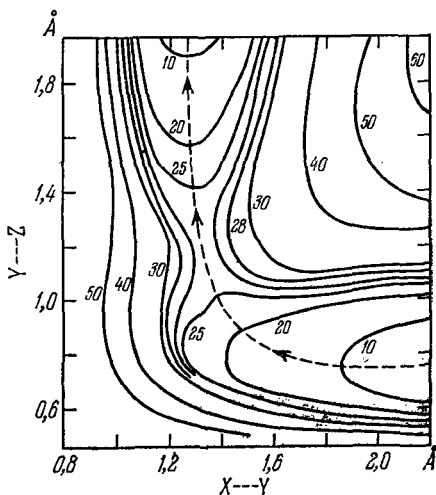
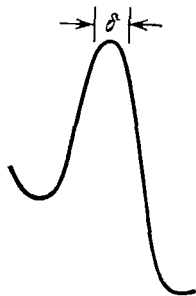


Рис. 6.1. Энергетическая поверхность для реакции трех атомов. Числа у кривых указывают энергии в условных единицах.

Для вычисления скорости реакции нужно подсчитать число систем, проходящих через седловидную точку на потенциальной поверхности (на рисунке соответствующая ей энергия в условных единицах равна 26). Состояние системы, попавшей в эту точку, называется переходным состоянием или активированным комплексом. Для простейшей реакции $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ оно отвечает симметричной линейной системе трех атомов водорода $\text{H} \dots \text{H} \dots \text{H}$.

В соответствии с принципами статистической механики определяется число систем, находящихся в некотором интервале δ реакционной координаты на вершине барьера, лежащего на пути реакции (рис. 6.2). Скорость реакции выражается числом систем, проходящих через барьер в единицу времени. Средняя скорость движения системы в прямом направлении равна (m — масса системы)



$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} \exp(-mv^2/2kT) v \, dv}{\int_0^{\infty} \exp(-mv^2/2kT) \, dv} = (kT/2\pi m)^{1/2} \quad (6,12)$$

Рис. 6.2. Активационный барьер.

и среднее время прохождения через барьер

$$\tau = \delta/\bar{v} = \delta(2\pi m/kT)^{1/2}. \quad (6,13)$$

Скорость реакции равна числу систем c' в единице объема, находящихся в пределах отрезка δ на вершине барьера, деленному на τ :

$$v = \frac{c'}{\tau} = \frac{c'}{\delta} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}. \quad (6,14)$$

Вместе с тем

$$v = k c_A c_B \dots, \quad (6,15)$$

где k — константа скорости, $c_A, c_B \dots$ — концентрации реагентов. Из двух последних соотношений получаем

$$k = \frac{c'}{c_A c_B \dots} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} = K' \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta}; \quad (6,16)$$

здесь K' — константа равновесия для перехода реагентов А, В, ... в активированное состояние. Константа равновесия выражается через статистические суммы (см., например, [3]) следующим образом:

$$K' = \frac{Z_{a.k}}{Z_A Z_B \dots}, \quad (6,17)$$

где $Z_{a.k.}$, Z_A , Z_B , ... — статистические суммы для активированного комплекса и реагентов А, В, ... соответственно. В случае поступательного движения частицы статистическая сумма равна

$$Z_{\text{пост}} = \frac{V}{N_A} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (6,18)$$

Здесь h — постоянная Планка, m — масса частицы V/N_A — занимаемый ею объем. Примем его равным δ^3 . $Z_{\text{пост}}$ — статистическая сумма, приходящаяся на три степени свободы поступательного движения. Но система имеет лишь одну такую степень свободы — вдоль направления реакции, и мы получим

$$Z_{a.k.} = Z'_{a.k.} \delta \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{1/2}, \quad (6,19)$$

где $Z'_{a.k.}$ — статистическая сумма для активированного комплекса по всем степеням свободы, кроме степени свободы поступательного движения вдоль направления реакции. Из (6,17) и (6,19) следует, что

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Z'_{a.k.}}{Z_A Z_B \dots}. \quad (6,20)$$

Статистическая сумма связана со свободной энергией соотношением $Z = \exp(-F/RT)$ и, следовательно,

$$\begin{aligned} k &= \frac{kT}{h} \frac{\exp(-F'/RT)}{\exp(-F_A/RT) \exp(-F_B/RT) \dots} = \\ &= \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{F' - F_A - F_B - \dots}{RT}\right) = \frac{kT}{h} \exp(-F^*/RT); \end{aligned} \quad (6,21)$$

здесь F^* — избыток свободной энергии активированного комплекса по сравнению с суммарной свободной энергией реагентов, т. е. свободная энергия активации.

При выводе выражения (6,21) предполагается, что, достигнув активационного барьера, система обязательно претерпевает рассматриваемое химическое превращение. Этого может и не быть, и поэтому вводится добавочный множитель — *трансмиссионный коэффициент* $\kappa \leq 1$. Окончательное выражение для константы скорости гомогенной газовой реакции имеет вид

$$k = \kappa \frac{kT}{h} \exp(S^*/R) \exp(-H^*/RT), \quad (6,22)$$

эквивалентный соотношению (6,3).

Предэкспоненциальный частотный множитель в (6,22) $\kappa kT/h$ при $\kappa = 1$ и обычных температурах имеет порядок величины 10^{13} — 10^{14} сек⁻¹. Значение κ , равное 1, отвечает адиабатическому течению реакции в смысле Эренфеста. Адиабатическим

называется процесс, в котором параметры механической системы изменяются настолько медленно, что квантовые числа, характеризующие ее движение, остаются неизменными. В случае химической реакции речь идет о движении атомных ядер, происходящем значительно медленнее движения электронов. При каждой конфигурации ядер электроны движутся так, как если бы ядра оставались неподвижными. Если процесс неадиабатический, то $\kappa \ll 1$ и может принимать значения порядка 10^{-5} . Теория таких реакций была развита в работах Ландау [4, 5] и Зинера [6]. Наблюдаемые значения κ для газовых реакций в большинстве случаев близки к 1, т. е. эти реакции идут адиабатически.

Теоретический расчет k , т. е. $Z'_{a,k}$, Z_A , Z_B , ... в принципе возможен посредством методов квантовой химии. Однако такие расчеты пока удалось осуществить лишь для немногих простейших случаев.

Необходимо подчеркнуть, что нельзя толковать множитель kT/h как время существования активированного комплекса. Такая трактовка приводит к противоречию — за 10^{-13} — 10^{-14} сек не может установиться статистическое равновесие, постулируемое в теории. В действительности время существования системы в состоянии, отвечающем значениям реакционной координаты от x до $x + \delta$, зависит от выбора отрезка δ и пропорционально его длине. В этом смысле время существования активированного комплекса должно трактоваться так же, как время существования состояний, рассматриваемых в теории Максвелла — Больцмана. Из малости kT/h нельзя делать вывод о невозможности установления равновесия между активированными комплексами и реагентами [7]. Очевидно также, что термин «активированный комплекс» относится к определенному состоянию атомной системы, испытывающей превращение, и не означает существования метастабильного комплекса, который можно изучать физическими и химическими методами.

Значение изложенной теории состоит в физическом рассмотрении кинетических процессов, позволяющем обосновать формулы типа формулы Аррениуса и грубо оценить фигурирующие в ней величины. Теория непосредственно применима как к газовым химическим реакциям, так и к классическим кинетическим проблемам (вязкость, диффузия). Она позволяет также рассматривать гетерогенные процессы, например адсорбцию и реакции на поверхностях раздела фаз (см. [2, 8]).

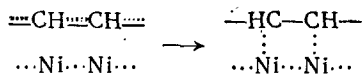
Влияние катализатора на скорость реакции означает изменение энергии активации. Катализатор (положительный) понижает активационный барьер.

Следует различать гетерогенный и гомогенный катализ. В первом случае катализатор образует отдельную фазу и реакция протекает на поверхности раздела фаз, т. е. на поверхности

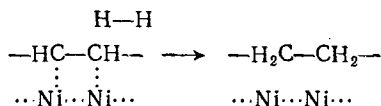
катализатора. Гомогенный катализ реализуется в тех случаях, когда катализатор и реагенты находятся в одной фазе, например в растворе. Тогда в катализе участвует некоторое промежуточное соединение.

Процесс гетерогенного катализа состоит в адсорбции реагирующих молекул поверхностью катализатора, реакции между ними и десорбции, т. е. отделении от поверхности продуктов реакции. Адсорбция приводит реагирующие молекулы в состояние тесного соприкосновения, изменяет структуру их электронных оболочек и может понизить энергию активации. Как показал Баландин в своей мультиплетной теории катализа [9], важнейшую роль в процессе играет геометрическое структурное соответствие между поверхностями катализатора и сорбируемой молекулы. Металлический катализатор обладает кристаллической структурой. Если симметрия его кристаллической решетки и межатомные расстояния соответствуют геометрии молекул реагентов, то последние могут эффективно сорбироваться и приходиться в необходимом для реакции состоянии в результате взаимодействия с атомами металла. Так, реакция гидрирования бензола $C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$ катализируется платиной, никелем и некоторыми другими металлами, но не железом, серебром и т. д. Молекула бензола — правильный шестиугольник с длинами связей C—C, равными 1,4 Å. Атомы на поверхности кристаллического никеля и других эффективных катализаторов также располагаются в виде шестиугольников, примерно на тех же расстояниях, что и в бензоле [10]. Напротив, атомы некатализирующих эту реакцию металлов либо размещаются по-иному, либо обладают неподходящими размерами.

В бензоле, находящемся в состоянии структурного соответствия с металлом, химические связи испытывают превращение



изображающее разрыв π -электронной связи в бензоле и образование за счет π -электронов связей с атомами металла. В этом состоянии бензол легко реагирует с водородом



После прохождения реакции на поверхности продукты реакции десорбируются и тот же участок поверхности катализатора вновь способен к действию.

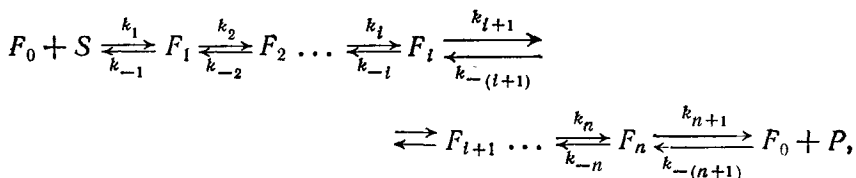
Ферменты выполняют свою каталитическую функцию либо в виде молекул в растворе, либо в надмолекулярных структурах

клеток. Сорбция реагентов (именуемых в данном случае *субстратами* фермента) и реакция происходят на некоторой поверхности белковой молекулы. В этом смысле ферментативный катализ сходен с гетерогенным, и действительно, надмолекулярные ферментные системы образуют фазу, отличную от окружающего их раствора. Однако активная поверхность белковой глобулы, молекулы фермента, интравертирована — как показывает рентгеноструктурный анализ, молекулы субстрата входят в некоторую полость в теле глобулы (см. стр. 377, 378). Имеется строгая стехиометрия взаимодействия — как правило, одна белковая глобула взаимодействует с одной молекулой субстрата или другого лиганда. При взаимодействии образуется промежуточное соединение — *фермент-субстратный комплекс (ФСК)*, строение и свойства которого могут быть изучены физическими методами. Таким образом, ферментативный катализ в растворе есть гомогенный катализ, осуществляемый большими глобулярными молекулами, имеющими специфические свойства.

Фермент можно трактовать как «черный ящик», преобразующий входной сигнал — молекулу субстрата, в выходной сигнал — молекулу продукта. Имеются два пути для исследования устройства и механизма работы «черного ящика»: изучение молекулярной структуры фермента и ФСК физическими и химическими методами и изучение кинетики ферментативных реакций.

§ 6.2. КИНЕТИКА ПРОСТЫХ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЙ

Рассмотрим простейшую ферментативную реакцию с участием одного субстрата и одного продукта реакции, т. е. превращение субстрата в продукт, причем постулируется образование одного или нескольких фермент-субстратных комплексов по схеме *)



где S — субстрат, P — продукт, F_0 — свободный фермент, F_i ($i = 1, 2, \dots, n$) — фермент-субстратный комплексы. Кинети-

*) Здесь и далее (когда это не приводит к недоразумениям) сами реагенты и их концентрации обозначаются одинаково.