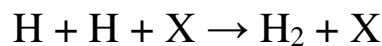


ÖSSZETETT REAKCIÓK MECHANIZMUSA I.

Gyökreakciók

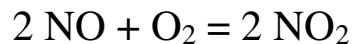
- Gyökök, atomok kombinációja, rekombinációja semleges molekulákká.
- Gyakorlatilag nem igényel aktiválási energiát.
- Azonban az ütközésük kinetikus energiája ismét szétlökheti a reaktánsokat.
- A reaktánsok fölös energiáját egy harmadik részecske X veheti fel, s ekkor a reakció trimolekulássá válik:



- X lehet maga a reakcióedény fala is. A fal reakciósebességre gyakorolt hatását falhatásnak nevezzük. Ez különösen kisebb nyomásokon jellemző. Ugyanis a gyököknek a falhoz kell diffundálni a reakció végbemeneteléhez, s a közepes szabad úthossz fordítottan arányos a nyomással.

Harmadrendű reakciók

Példa: nitrogén-monoxid oxidációja nitrogén-dioxiddá



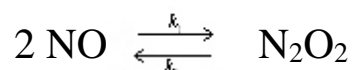
Sebességi egyenlete:

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

A reakció trimolekulás? Nem, ugyanis ekkor a reakció a szokásos Arrhenius-típusú hőmérséklet-függést mutatná. A reakciósebesség azonban csökken a hőmérséklettel!

A helyes mechanizmus két lépésből áll.

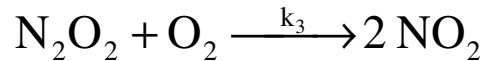
1. lépés: előgyensúly



A folyamat egyensúlyi állandója:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}$$

2. lépés: bimolekulás ütközés



Sebessége:

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_3 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2].$$

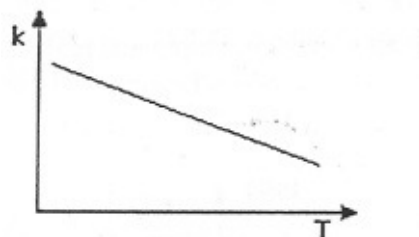
Az egyensúlyra vezető reakció adataiból a dinitrogén-dioxid koncentrációját kifejezhetjük és behelyettesíthetjük a nitrogén-dioxid képződésének sebességi egyenletébe.

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_3 K [\text{NO}]^2 [\text{O}_2].$$

Mivel a dimerizáció exoterm lépés, ezért a hőmérséklet növelése csökkenti a reakció egyensúlyi állandóját. Ezzel szemben k_3 Arrhenius-típusú hőmérsékletfüggést mutat.

Azonban, ha K nagyobb mértékben csökken a hőmérséklettel, mint ahogy k_3 növekszik, akkor a reakciósebesség összességében csökken a hőmérséklettel. Ezt igazolja a tapasztalat.

ÁBRA: RM. 8.12. (részlet)



Egyes harmadrendűnek mutatózó reakciók esetén tapasztalt hőmérsékletfüggés

Pontosabb (és általánosabb) tárgyalás: összetett reakciók hőmérsékletfüggése

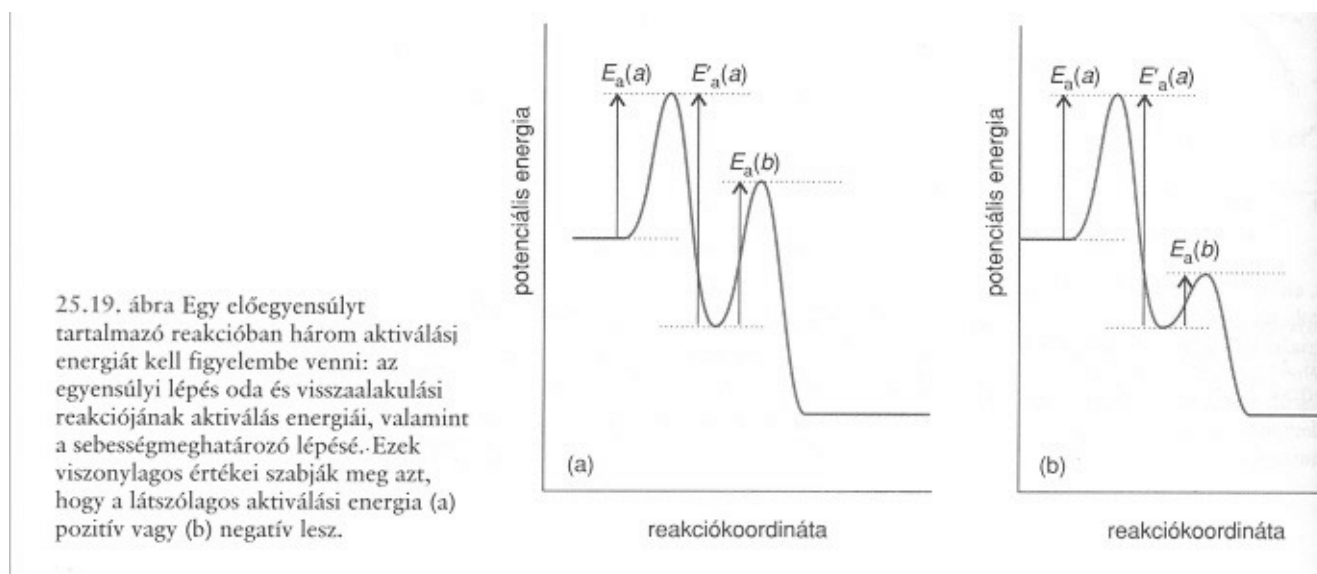
Tekintsük a $k = \frac{k_1}{k_2} k_3$ összetett reakciósebességi együtthatót!

$$k = \frac{k_1}{k_2} k_3 = \frac{A_1 \exp\left(-\frac{\Delta E_1^\ddagger}{RT}\right)}{A_2 \exp\left(-\frac{\Delta E_2^\ddagger}{RT}\right)} A_3 \exp\left(-\frac{\Delta E_3^\ddagger}{RT}\right) = \frac{A_1 A_3}{A_2} \exp\left(-\frac{\Delta E_1^\ddagger - \Delta E_2^\ddagger + \Delta E_3^\ddagger}{RT}\right) = A_{tot} \exp\left(-\frac{\Delta E_{tot}^\ddagger}{RT}\right)$$

Ha $\Delta E_{tot}^\ddagger = \Delta E_1^\ddagger - \Delta E_2^\ddagger + \Delta E_3^\ddagger > 0$, akkor a reakció sebessége növekszik a hőmérséklettel.

Ha $\Delta E_{tot}^\ddagger = \Delta E_1^\ddagger - \Delta E_2^\ddagger + \Delta E_3^\ddagger < 0$, akkor a reakció sebessége csökken a hőmérséklettel. Ebben az esetben az összetett reakció aktiválási energiája negatív!

ÁBRA: Atkins 25.19.



Enzimreakciók Michaelis-Menten mechanizmusa

Mechanizmus egy konszekutív előegyensúly + bomlási reakció reakciórendszert tételez fel, ahol nem hanyagoljuk el a köztitermék átalakulásának sebességét!

E: enzim

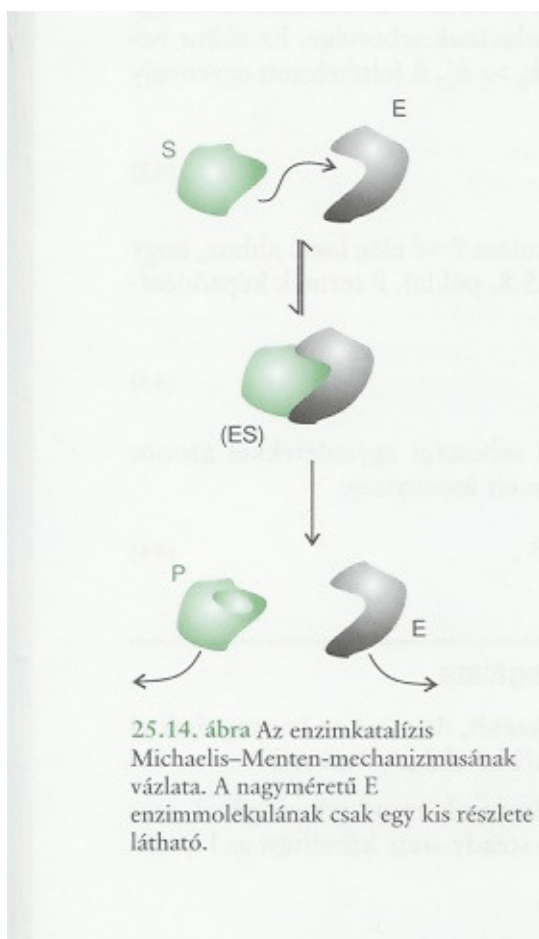
S: szubsztrátum

ES: enzim-szubsztrátum komplex

P: termék



ÁBRA: Atkins 25.14.



A korábban levezetett egyenletek alapján használva a steady-state közelítést, kifejezzük az ES koncentrációt

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_2 + k_3}.$$

Az enzim teljes koncentrációja: $[E] + [ES] = [E]_0$.

$$[ES] = \frac{k_1([E]_0 - [ES])[S]}{k_2 + k_3}.$$

Átrendezés után:

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_2 + k_3 + k_1[S]} = \frac{[E]_0[S]}{\left(\frac{k_2 + k_3}{k_1}\right) + [S]} = \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S]},$$

ahol a Michaelis-állandó:

$$K_M = \left(\frac{k_2 + k_3}{k_1}\right).$$

A termék képződésének sebességi egyenletébe beírva:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[ES]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3[E]_0[S]}{K_M + [S]}.$$

Az egyenlet alapján a termék keletkezésének sebessége egyenesen arányos az enzimkoncentrációval.

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3[S]}{K_M + [S]}[E]_0$$

A termék keletkezésének sebessége bonyolult kapcsolatban áll a szubsztrátum koncentrációjával.

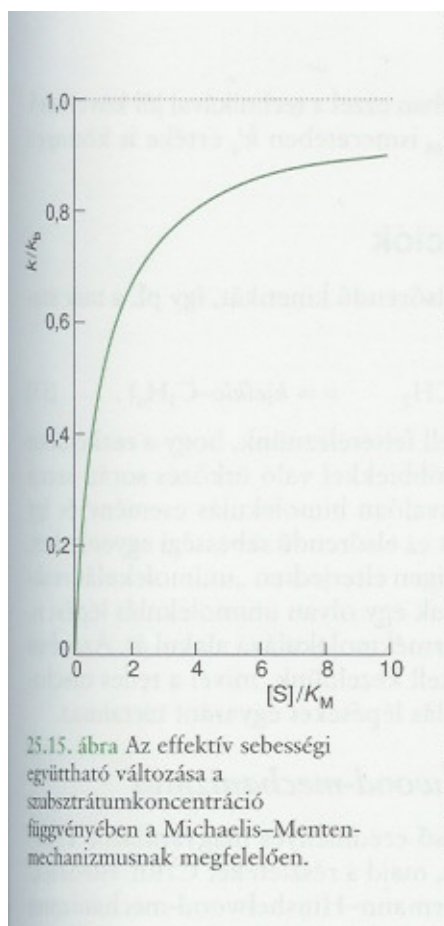
- Ha $[S] \gg K_M$ akkor

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3[E]_0[S]}{K_M + [S]} = \frac{k_3[E]_0[S]}{[S]} = k_3[E]_0,$$

s a kinetika $[S]$ -re nulladrendű lesz. Ekkor olyan nagy S koncentrációja, hogy minden enzim kötött állapotban van. A sebesség független $[S]$ -től. Ekkor a maximális sebesség:

$$v_{\max} = k_3[E]_0$$

ÁBRA: Atkins 25.15.



- Ha $[S] \ll K_M$, akkor

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3[E]_0[S]}{K_M} = \frac{k_3}{K_M} [E]_0 [S],$$

azaz a sebesség egyenesen arányos $[S]$ -sel.

A teljes sebességi egyenlet

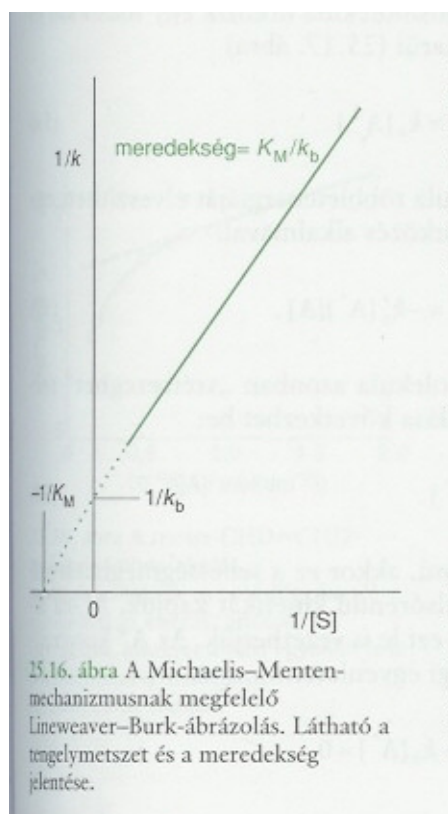
$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

linearizálható a következő alakba:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{k_3[E]_0[S]} + \frac{1}{k_3[E]_0}$$

$1/v$ -t ábrázolva $1/[S]$ függvényében a meredekség K_M/v_{\max} , a tengelymetszet $1/v_{\max}$ lesz. Ez a Lineweaver-Burk-ábrázolás.

ÁBRA: Atkins 25.16.



Előnye, hogy az enzimek gátlásának allosztérikus vs. kompetitív jellege eldönthető az ábrázolásból.

Az enzimek tipikus katalizátorok.

Az enzimek hatásának csökkentését az enzimek gátlásának nevezzük. A gátlások két típusa az irreverzibilis gátlás és a reverzibilis gátlás.

- Irreverzibilis gátlás

A biológiai aktivitás már nem állítható vissza a gátlás után.

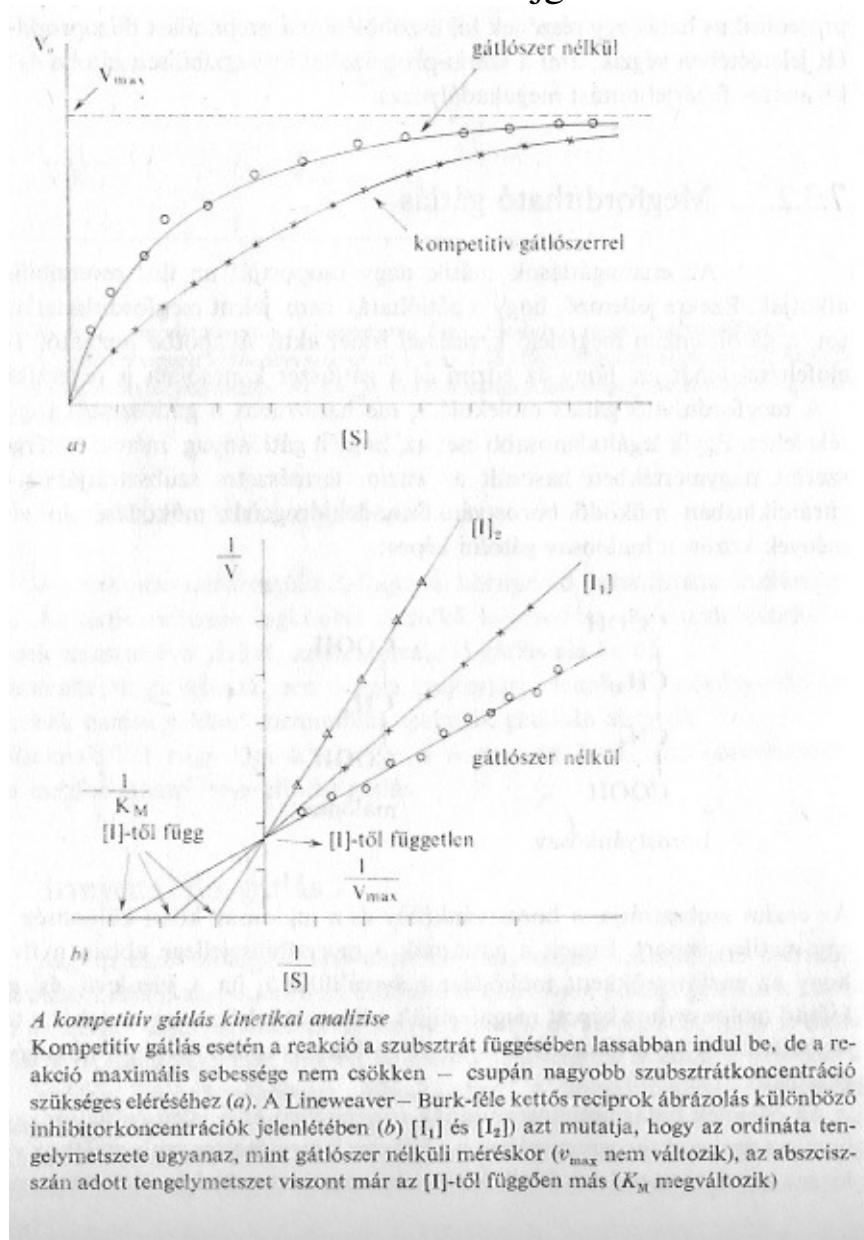
Ilyen hatások:

- Hőkezelés – teljes térszerkezet megváltoztatása
- Kémiai átalakítás (elsődleges szerkezet korlátozott bontása, aktív oldalláncok kovalens módosítása)

- Reverzibilis gátlás

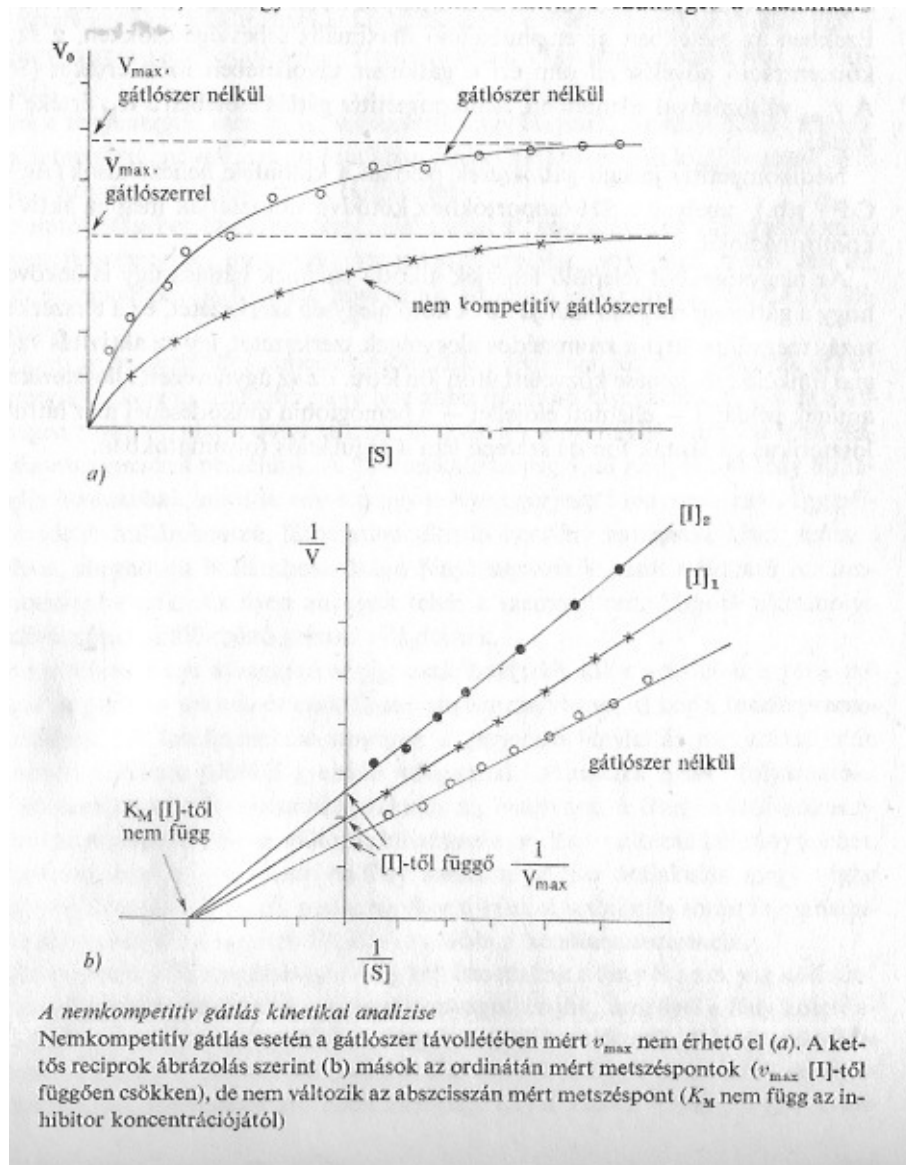
A katalizátor működését gátló anyagok, inhibitorok, okozzák. Ha az inhibitor és a szubsztrát vetélkedik az enzim aktív helyéért, azaz a kötés helye ugyanaz, a gátlás neve: *kompetitív gátlás*. Az enzimatis reakció sebességét a szubsztrátum és az inhibitor koncentrációviszonyai szabják meg.

ÁBRA: Gombkötő-Sajgó 85. ábra



Ha a gátlószer és a szubsztrátum nem ugyanarra a helyre kötődik, akkor nincs versengés, a gátlás nem-kompetitív.

ÁBRA: Gombkötő-Sajgó 86. ábra

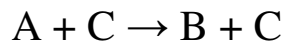


A nem-kompetitív gátlások közé tartozik az allostérikus gátlás. Ilyenkor az inhibitor egy több alegységből álló enzimre hatva megváltoztatja egy alegység szerkezetét, s ez a változtatás gátlólag hat az összes többi alegységre. Negatív kooperációs hatásként is ismert a jelenség.

Katalitikus reakciók

A katalizátor nem vesz részt a kémiai reakcióban, csak új potenciális energia ösvényeket nyit meg a reaktáns völgyből a termékek potenciális energia völgyébe, s ezáltal csökkentik a reakció aktiválási energiáját. A reakció során így csak a kinetikai viszonyok változnak meg, a termodinamikai tulajdonságok nem.

Ha az A anyag átalakulását B anyaggá a C katalizátor katalizálja, azaz a katalízis egyenlete a



alakú, akkor általában a reakciósebességi egyenlet alakja:

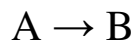
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][C]^r .$$

A katalizátor rendűségének (gyakran nem egész szám!) meghatározását a pszeudo-zérusrend módszerrel vagy a kezdeti sebességek módszerével lehet elvégezni.

Megjegyzés: Mivel a katalizátor koncentrációja konstans, ezért az beolvasztható a sebességi együtthatóba.

Speciális típusú katalitikus reakciók az autokatalitikus reakciók. Az autokatalitikus reakciókban a reakció során képződött anyag tölti be a katalizátor szerepét.

Így például a sematikus



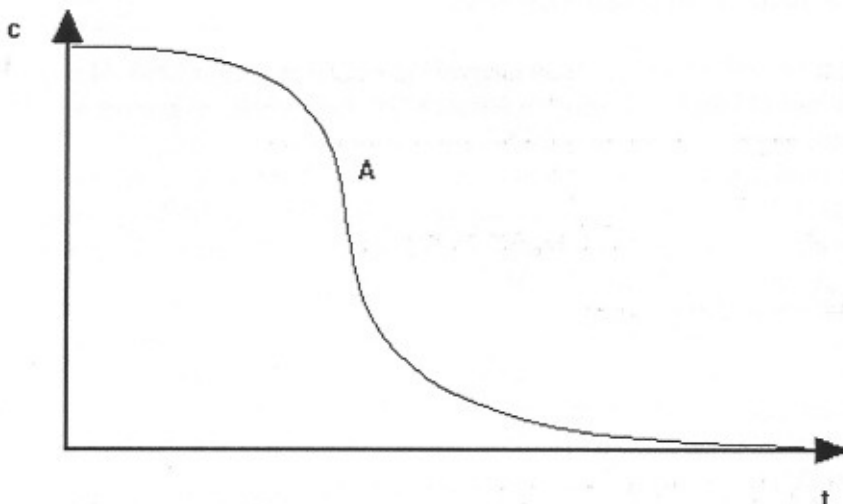
reakcióra, ahol B katalizálja A bomlását akkor a sebességi egyenlet egy lehetséges formája:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

A katalizátor koncentrációja nem konstans, nem olvasztható be a sebességi együtthatóba.

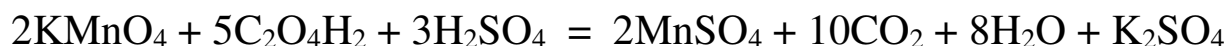
Az autokatalitikus reakciók egy inkubációs idő után felgyorsulnak. A reakció lassan ugyan, de például a jelen lévő szennyező anyagok hatására elindul, aztán a termék, a katalizátor, megjelenése után felgyorsul.

ÁBRA: RM. 8.8.



8.8. ábra Autokatalitikus reakció

Példa: Az oxálsav és a kálium-permanganát közötti reakció, melynek bruttó egyenlete:



A reakcióban a Mn^{2+} ionok vesznek részt katalizátorként.

A katalizátor fázisától függően beszélhetünk homogén és heterogén katalízisről.

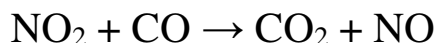
- Homogén katalízis

Ha a katalizátor azonos fázisban van a reaktánsokkal, homogén katalízisről beszélünk.

Példa:

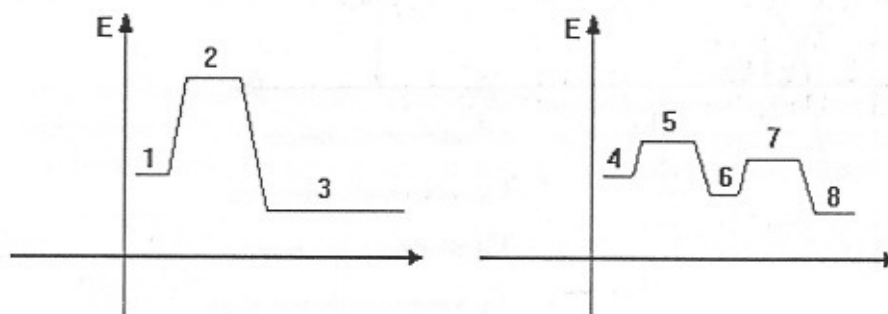


A katalizátor NO. A katalízis mechanizmusa:



A reakció vázlatos energia diagramja:

ÁBRA: RM 8.22.



1. Kiindulási anyagok[szén-monoxid és oxigén]
2. Átmeneti komplexum
3. Végeredmék[szén-dioxid]
4. Kiindulási anyagok[szén-monoxid és oxigén]
5. Az oxigén és a katalizátor által képzett átmeneti komplexum
6. A katalizátorral kapcsolódó oxigén[nitrogén-dioxid]
7. A nitrogén dioxid és a szén-monoxidból létrejövő átmeneti komplexum
8. Végeredmék[szén-dioxid]

A szerves kémiából jól ismert sav- vagy báziskatalízissal végbemenő reakciók is a homogén katalitikus reakciók közé tartoznak.

Savkatalízis esetén a szubsztrátum egy protont vesz fel. Példa: észterek szolvólízise, keto-enol tautomerizáció.

Báziskatalízis esetén a szubsztrátum ad le egy protont a katalizátornak. Példa: egyes izomerizációs, halogénezési reakciók.

- Heterogén katalízis

Ha a katalizátor egy másik fázisban van mint a reaktánsok, heterogén katalízisről beszélünk. Ld. heterogén reakciók kinetikája.

Oszcillációs reakciók

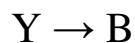
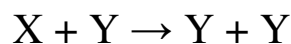
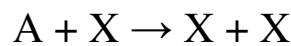
A reaktánsok, köztitermékek és termékek koncentrációja mind időben, mind térben periódikusan változnak.

Előfordulásuk iparban, biokémiai rendszerekben.

- Időbeli periodicitás a biológiában: szívműködés
- Térbeli periodicitás a biológiában: periódikus mintázatok kialakulása.

Egy egyszerű modell: A Lotka-Volterra mechanizmus

A kémiai reakciók:



A sebességi egyenletek:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][X]$$

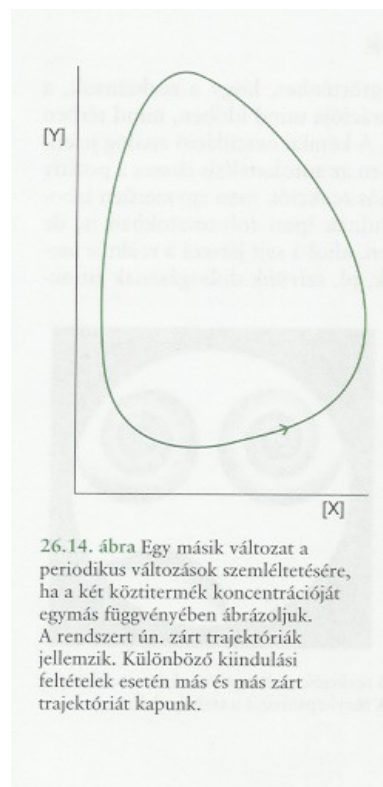
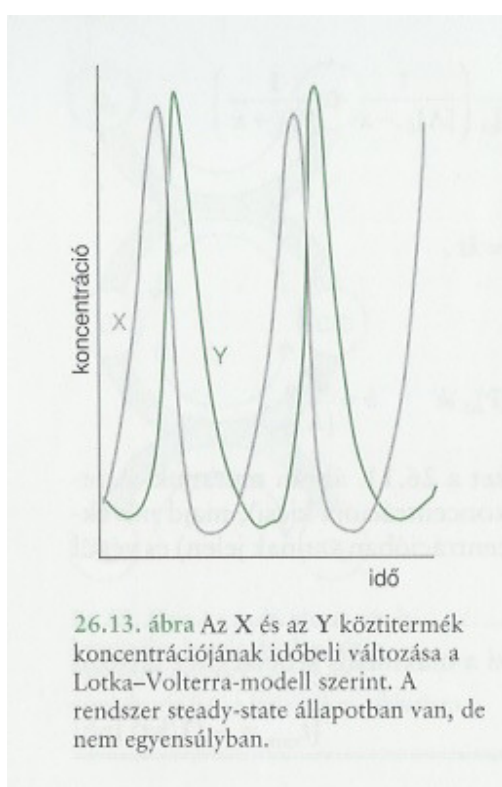
$$-\frac{d[X]}{dt} = k_2[X][Y]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_3[Y]$$

- Az első két reakció autokatalitikus.
- A anyag koncentrációja állandó. Ezt kívülről adagolással érjük el, vagy nagy feleslegben alkalmazzuk.
- B nem vesz részt a kinetikában.
- X és Y koncentrációja a változók.
- A differenciálegyenletek (általában numerikus) megoldása [X] és [Y] időbeli függvényét adja.

- Kvalitatív értelmezés:
 - Ha A-ból X keletkezik, akkor A átalakulása felgyorsul (autokatalízis), X koncentrációja megnő, A koncentrációja csökken.
 - A rendszerben kis mennyiségben lévő Y reagál X-szel, Y koncentrációja megnő, X koncentrációja csökken.
 - Ha X koncentrációja csökken, csökken az első reakció sebessége is, majd a másodiké is.
 - Ha a második sebessége lecsökkent, ismét lehetőség van X termelésére az első reakció által, s ezzel a ciklus kezdetén vagyunk.
 - Szemléltetés: koncentráció-idő görbék vagy koncentráció-koncentráció zárt görbék (trajektóriák).

ÁBRA: Atkins 26.13., 26.14.



További modellek:

- brüsszelátor modell
- oregonátor modell

Térbeli mintázatképződés, állóhullámok akkor jönnek létre, ha a reakcióban részt vevő anyagok diffúziós együtthatója különböző.

ÁBRA: Atkins 26.12

