Kataliza i njena primjena u svakodnevnom životu

Ćubić, Kristina

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, University of Split, Faculty of science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:166:808250

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Science

Sveučilište u Splitu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Odjel za kemiju

Kristina Ćubić

Kataliza i njena primjena u svakodnevnom životu

Završni rad

Split, 2016.

„Ovaj rad, izrađen u Splitu, pod vodstvom doc. dr. sc. Renate Odžak, predan je na ocjenu Odjela za kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Splitu radi stjecanja zvanja prvostupnice biologije i kemije.“

Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Renati Odžak na podršci, motivaciji, savjetima i uvijek prisutnom osmjehu koji su mi uvelike olakšali pisanje ovog rada. Zahvaljujem i ostalim članovima povjerenstva na utrošenom vremenu za pažljivo čitanje rada.

SADRŽAJ

1.UVOD 1

2. RAZRADA TEME 2

2.1. Povijesni razvoj katalize 2

2.2. Utjecaj katalize na brzinu kemijske reakcije 3

2.3. Podjela katalize i katalizatora 5

2.4. Heterogena kataliza 6

2.5. Primjena heterogene katalize u svakodnevnom životu 7

2.6. Homogena kataliza 11

2.7. Primjena homogene katalize u svakodnevnom životu 11

2.8. Opasni katalizatori u atmosferi 14

2.9 Enzimi – biokatalizatori 16

2.9.1 Značaj enzima u svakodnevnom životu 21

2.9.2 Katalizatori u farmaceutskoj industriji 25

3. SAŽETAK 27

4. LITERATURA 29

1.UVOD

Kataliza je proces ubrzavanja kemijskih reakcija djelovanjem određenih tvari (katalizatora), koji se ne troše samim procesom, odnosno ne čine konačne produkte reakcije. Kataliza se primjenjuje u kemijskoj industriji, a važna je i za kemijske procese u živim organizmima koji se zbivaju posredstvom enzima (biokatalizatori). Proces katalize se tumači preko tzv. prijelaznih stanja tijekom kojih se katalizator privremeno uključuje u reakcijski mehanizam, a regenerira se na kraju reakcije.[1]

Kada se govori o katalizi, obično se govori o ubrzavanju reakcije, dakle o pozitivnoj katalizi i pozitivnim katalizatorima. Postoje i katalizatori koji usporavaju odnosno zaustavljaju kemijske reakcije, a oni se zovu inhibitori. Autokataliza je vrsta katalitičke reakcije u kojoj je katalizator jedan od produkata reakcije. Selektivna kataliza je pojava kada katalizatori mijenjaju brzinu samo ili pretežno poželjne reakcije i tako sprječavaju ili smanjuju nastajanje nepoželjnih produkata.[3]

Katalitičke se reakcije obično dijele prema agregacijskim stanjima reaktanata i katalizatora. O homogenoj katalizi govorimo kada su svi oni u istoj fazi, a o heterogenoj ako je katalizator drugog agregacijskog stanja. Često se koriste tzv. jednostavni katalizatori (metali, oksidi, sulfidi, halogenidi,…), ali koriste se i složeniji katalizatori kojima je katalitički aktivna jedna komponenta, a ostale pridonose aktivnosti katalizatora. Biokataliza je još jedna vrsta katalize kada kao katalizatori djeluju enzimi, koji ubrzavaju reakcije u živim organizmima i u nekim industrijskim postupcima.

Primjena i otkriće katalize pa i samih katalizatora omogućila je da se u industriji i svakodnevnom životu odvijaju reakcije koje bi inače tekle vrlo sporo, a pri tom nam katalizatori omogućuju bolju kontrolu nad procesima pri nižoj temperaturi ili tlaku te nam povećavaju mogućnost nastajanja željenih produkata, a smanjuju nastajanje neželjenih produkata, smanjujući trošenje energije i nakupljanje otpada. Dakle, kataliza ima ključnu ulogu za učinkovito korištenje naših ograničenih resursa na ekološki prihvatljiv način. U ovom radu upoznati ćemo se s osnovnim značajkama katalize i njenom važnosti i primjenom u industriji i živom svijetu.[3]

2. RAZRADA TEME

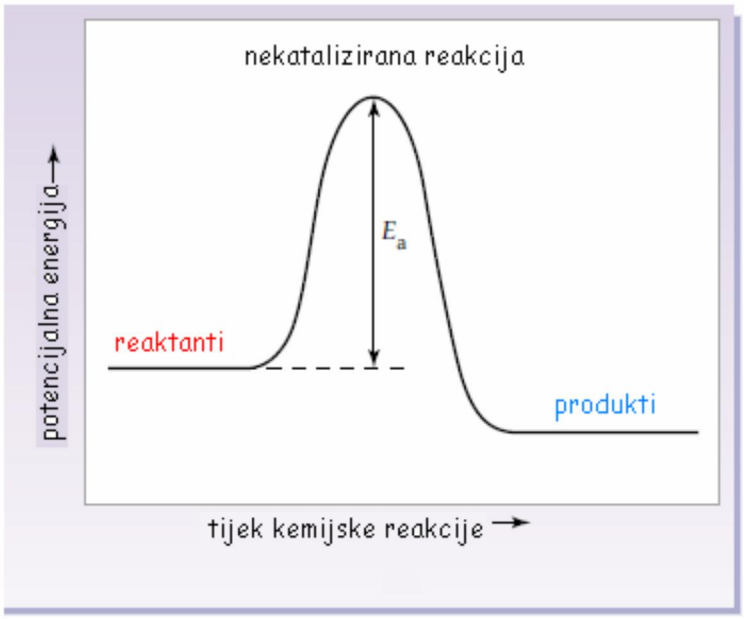
2.1. Povijesni razvoj katalize

Kataliza se pojavljuje još u antici, u drevnom Egiptu i Mezopotamiji. Poznato je da su u antici za fermentaciju koristili katalizatore lako nabavljive iz prirode. Međutim Egipćani nisu smatrali vrijednim pisati o proizvodnji piva ili pekarstvu koje je bilo međusobno povezano. Nisu znali da im enigmu stvara kvasac. Alkemičari su u to vrijeme maštali o kamenu mudraca koji bi poput kvasca pretvorio u zlato mnogostruko veću količinu srebra ili žive. U kemiji je to vodilo k otkriću katalize.[2] Valerius Cordus je u 16. stoljeću pripravio eter destilacijom iz smjese *oleum vitrioli* (smjesa alkohola i koncentrirane sumporne kiseline), a nije shvatio da je riječ o katalitičkoj reakciji. Kataliza se u kemiji prvi put spominje u prvom priručniku iz kemije iz 1597. godine koji je napisao Andreas Libavius. Za otkriće heterogene katalize zaslužan je Joseph Priestley koji je 1782. godine zahvaljujući dehidrataciji alkohola i provlačeći pare alkohola kroz užarenu glinenu cijev otkrio eten, ne znajući da upravo glina sadrži katalizatore za tu reakciju. Engleski kemičar Sir Humphry Davy (1778-1829) primijetio je da je u određenim organskim reakcijama, platina ubrzavala kemijsku reakciju, a da sama nije doživjela nikakve promjene. Nakon njega, njemački kemičar Döbereiner je 1823. otkrio da se vodik zapali na „spužvastoj platini“, šupljikavoj platini nastaloj grijanjem amonijeva kloroplatinata, ili na „crnoj platini“ nastaloj redukcijom vodene otopine platinina klorida. Platina je djelovala kao posrednik u reakciji spajanja vodika s kisikom, a da se pri tom nije promijenila.[2] Katalitičko svojstvo platine pronašlo je primjenu u katalizatorima. 1835. godine „otac“ katalize Jons Jacob Berzelius je analiziravši više reakcija koje su se izvele tijekom godina, a u kojima su sudjelovale tvari koje se nisu trošile nego su ostajale nepromijenjene, zaključio da te tvari djeluju pod utjecajem unutarnjih sila čija je priroda bila nepoznata u to vrijeme. Silu je imenovao katalitičkom silom, reakcije katalitičkim reakcijama, a pojavu katalizom. To su bili primjeri heterogene katalize, a homogenu katalizu je objasnio engleski kemičar Alexander William Williamson (1824-1904) na temelju reakcije između tekuće sumporne kiseline i škroba u vodenoj otopini. Louis Pasteur se posvetio istraživanju pojave vrenja o kojoj se početkom 19. stoljeća znalo vrlo malo. Zaključio je da su za vrenje neophodni mikroorganizmi te da je vrenje biološki proces. Godine 1878. umjesto riječi ferment, njemački kemičar W. Kühne uveo je riječ enzim, na grčkom „u kvascu“, za sve fermente kako u živoj stanici tako i izvan nje. 1897. njemački kemičar Eduard Buchner ekstraktom iz kvasca, a bez prisutnosti živih gljivica, izazvao je alkoholno vrenje šećera.

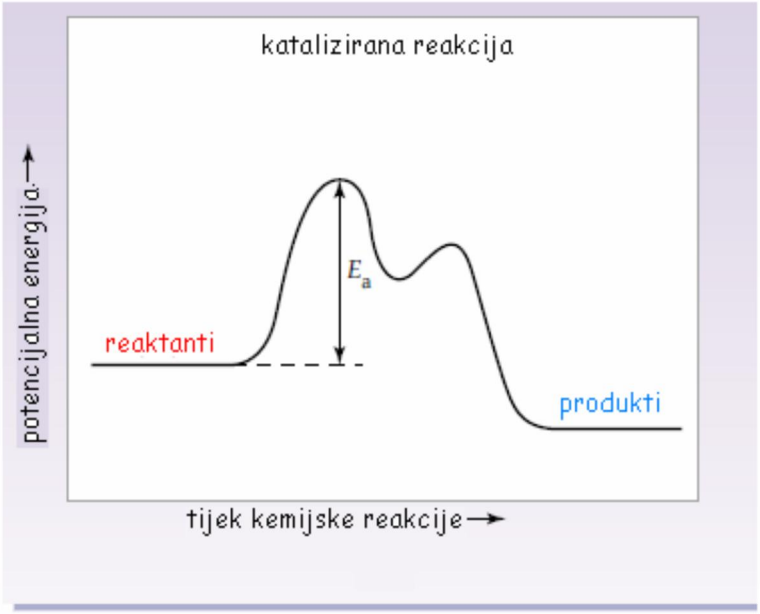
Wilhelm Ostwald je početkom 20. stoljeća upotpunio i proširio definiciju katalize, a za rad na katalizi i istraživanje njenih temeljnih načela dobio je i Nobelovu nagradu za kemiju 1909. godine. Katalizu je utemeljio kao posebno fizikalno – kemijsko područje.[2]

2.2. Utjecaj katalize na brzinu kemijske reakcije

Mnogo je razloga u industriji i u svakodnevnom životu radi kojih nam je potrebno ubrzanje kemijske reakcije. Većinu reakcija možemo ubrzati povišenjem temperature međutim to nije energetski isplativo, a i rizično je budući da su neke tvari jako osjetljive na povišenje temperature koje može voditi čak do njihova raspada. Najbolja alternativa je upotreba katalizatora, tvari koja će povećati brzinu reakcije bez sudjelovanja u reakciji. Budući da katalizatori ne sudjeluju u kemijskim reakcijama, općenito su potrebne male količine (nikada stehiometrijske).[4] Priroda je najbolji proizvođač i korisnik katalizatora. Svaki se organizam oslanja na enzime u održavanju života. Svaki katalizator ima svoj način djelovanja, ali općenito katalizatori smanjuju energiju aktivacije što povećava brzinu reakcije (slika 1. i 2.).[5]

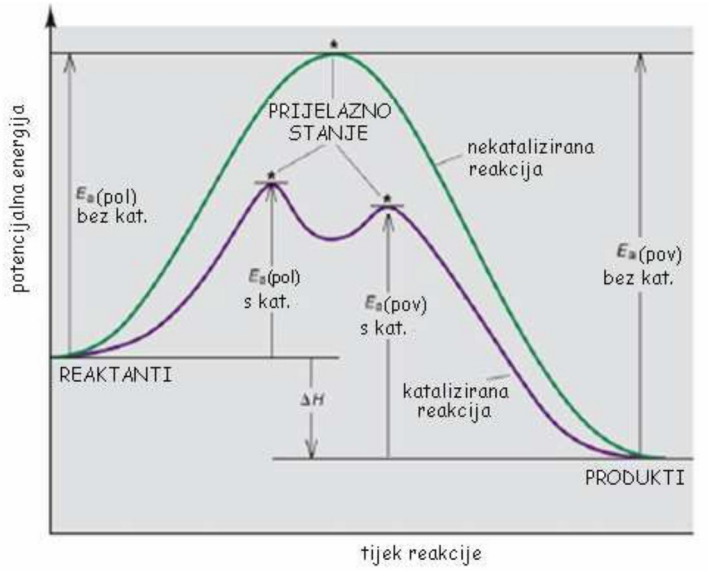


Slika 1. Energetski dijagram nekatalizirane kemijske reakcije [5]



Slika 2. Energetski dijagram katalizirane kemijske reakcije [5]

Dvije su važne stavke prikazane na slici 3. Prva stavka je da katalizatori ubrzavaju i polaznu i povratnu reakciju. U reakciji s katalizatorom ne dolazi do većeg iskorištenja produkta nego u reakciji bez katalizatora već se produkt brže stvara. Druga stavka bi bila da katalizator smanjuje energiju aktivacije omogućavanjem različitih mehanizama za reakciju pa i stvaranjem energetski povoljnijeg puta.[5]



Slika 3. Energetski dijagram katalizirane i nekatalizirane kemijske reakcije[5]

Katalizator dakle ubrzava kemijsku reakciju nudeći novi energetski povoljniji put, na primjer mijenjajući bimolekulsku reakciju u jednom koraku u reakciju koja koristi dva koraka.

Opća nekatalizirana reakcija u jednom koraku može se napisati:

A + B → produkt

A katalizirana reakcija, gdje reaktanti reagiraju s katalizatorom odvija se u dva koraka, katalizator se troši u prvom koraku, a obnavlja u drugom:[4]

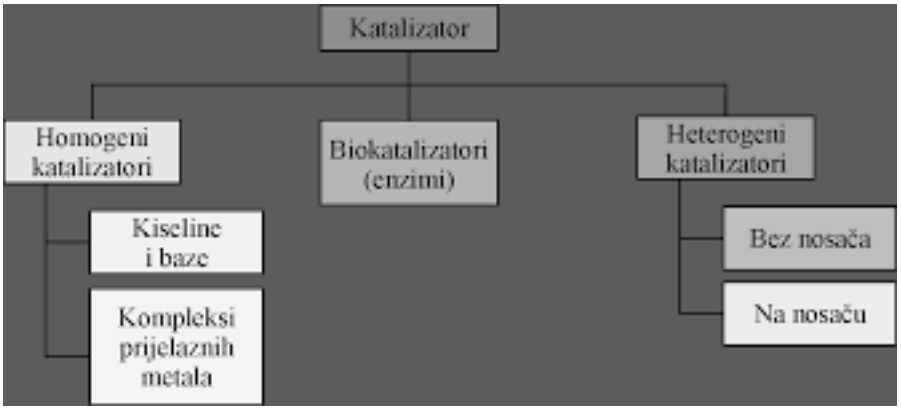
A + katalizator → C

C + B → produkt + katalizator

Upotreba katalizatora ne utječe na energiju reaktanata i produkata[4], a energija aktivacije je veća kod onog koraka koji određuje ukupnu brzinu kemijske reakcije.

2.3. Podjela katalize i katalizatora

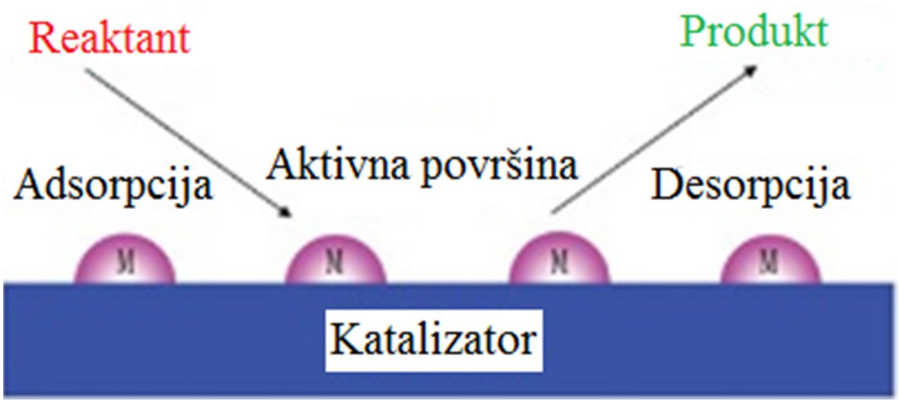
Kemičari poznaju dvije općenite vrste katalize. Podjela se zasniva na agregacijskim stanjima reaktanata i katalizatora. U homogenoj katalizi su reaktant i katalizator istog agregacijskog stanja, tekućeg ili plinovitog. Takva se reakcija naziva homogenokatalitička reakcija i odvija se ili u plinovitoj ili u tekućoj fazi. Reakcijski sustav ne mora biti homogen, naime homogeni katalizatori su dobro definirani kemijski spojevi ili koordinacijski kompleksi koji su zajedno s reaktantima molekularno dispergirani u reakcijskom mediju.[6] Kod heterogene katalize su reaktanti i katalizatori u različitim agregacijskim stanjima. Tipičan primjer za heterogenu katalizu bi uključivao katalizatora u čvrstom stanju i reaktante u tekućem ili plinovitom. Heterogeni katalizatori mogu biti na nosaču. Nosači služe kao podloga ili vezivo za katalitički aktivnu komponentu. Heterogena kataliza vrlo je važna za industriju, mnogo važnija od homogene katalize, dok je homogena važnija za farmakologiju i ostale reakcije gdje je važna selektivnost. Sadašnji razvoj biotehnologije potaknuo je i razvoj biokatalizatora odnosno enzima koji su u stvari po svojoj kemijskoj strukturi proteini. Same katalizatore možemo dijeliti prema različitim kriterijima, ali osnovna podjela bi bila prema agregacijskom stanju, homogeni (kompleksi prijelaznih metala ili kiseline i baze), heterogeni (na nosaču ili bez nosača) i enzimi odnosno biokatalizatori (slika 4.).[6]



Slika 4. Podjela katalizatora s obzirom na agregacijsko stanje[7]

2.4. Heterogena kataliza

Heterogeni katalizatori ubrzavaju kemijske reakcije u kojima su u različitoj fazi od reaktanata. Katalizator je najčešće čvrsta tvar u interakciji sa reaktantima u tekućem ili plinovitom stanju. Budući da se reakcija odvija na površini čvrste tvari, heterogeni katalizatori obično imaju veliku površinu za interakciju.[5] Ovisno o apsorpciji poznati su različiti mehanizmi za reakcije na površini poput Langmuir-Hinshelwood, Eley-Rideal i Mars van Krevelen. Heterogeni katalizatori imaju aktivna mjesta u kojima se reakcije odvijaju tako da većina površine heterogenog katalizatora može biti katalitički inaktivna.[8] Većina heterogenih kataliza prolazi kroz iste faze. Jedan ili više reaktanata apsorbira se na površini katalizatora na aktivnom mjestu. Interakcija između površine katalizatora i reaktanata čini ih reaktivnijima. Tijekom same reakcije molekule reaktanata mogu biti vezane za površinu ili jedna od molekula reaktanata može biti vezana, a druga se sudara s njom krećući se slobodno u tekućoj ili plinovitoj fazi. Iduća faza je desorpcija molekula produkta što znači odvajanje produkta od površine i oslobađanje aktivnog mjesta (slika 5.). Da bi bio dobar, katalizator treba apsorbirati reaktante toliko jako da reagiraju, a opet ne toliko jako da ostanu vezane molekule produkta na površini katalizatora. Metali poput platine i nikla su dobri katalizatori zbog navedenih svojstava.[9]

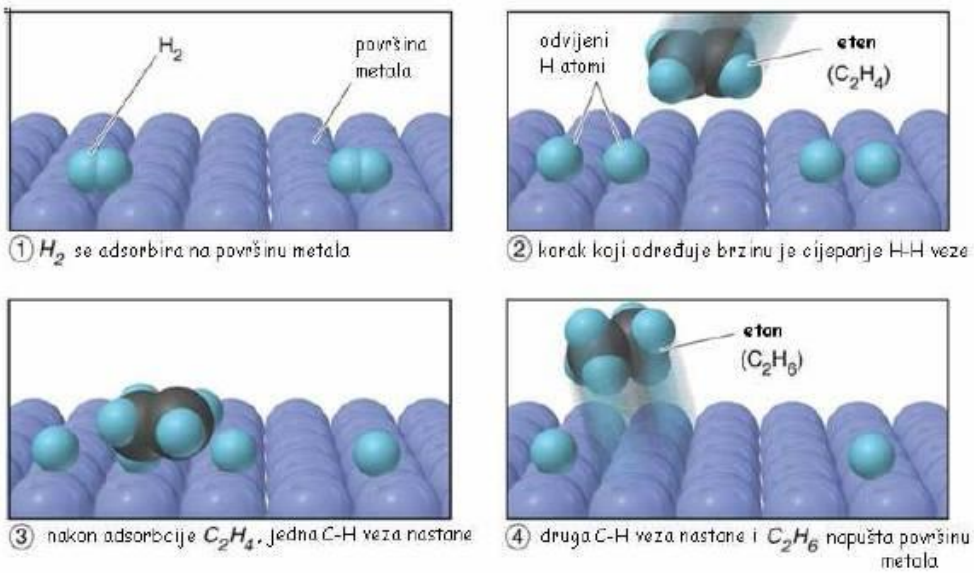


Slika 5. Heterogena kataliza[10]

2.5. Primjena heterogene katalize u svakodnevnom životu

Jedan od važnijih primjera heterogene katalize je katalitičko hidrogeniranje spojeva sa C=C vezom. Reakcija se koristi u prehrambenoj industriji i pretvorbi nezasićenih biljnih ulja u čvrste masti[4] kao što je margarin.[5]

Jednostavan primjer hidrogeniranja je pretvorba etena u etan. U odsutnosti katalizatora reakcija teče sporo. Pri visokom tlaku vodika uz prisutnost Ni, Pd ili Pt, reakcija postaje brža čak i na sobnoj temperaturi. Ovi metali kataliziraju reakciju apsorbirajući reaktante na njihovoj površini (slika 6.). Vodik se veže na površinu i dijeli u dva atoma vodika koji se vežu za katalizator. Nakon toga se apsorbira eten koji reagira sa atomima vodika. Pucanje veze između atoma vodika je korak koji određuje brzinu ukupne reakcije, a interakcija s površinom katalizatora omogućuje korak s nižom energijom aktivacije.[5]

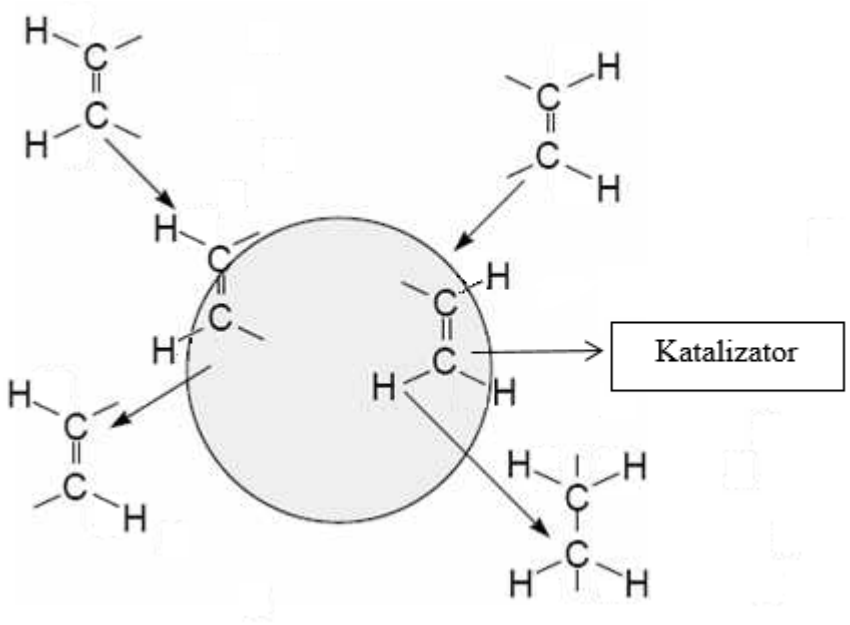


Slika 6. Metalom katalizirana reakcija hidrogeniranja etena[5]

1953. godine njemački kemičar Karl Ziegler otkrio je katalizator za reakciju proizvodnje polietilena.[11] Polietilen (PE) je jedan od najčešće korištenih plastičnih materijala u svijetu i ima široku primjenu u raznim industrijama, segmentima i aplikacijama. PE omogućava da se hrana pakira ekonomično sa produženim rokom trajanja, siguran transport i distribuciju kemikalija, da čista voda dolazi do svih slojeva stanovništva, štiti nove automobile od ogrebotina i ima još bezbroj drugih primjena u našem svakodnevnom životu.[12] Iste godine talijanski kemičar Giulio Natta prilagodio je Zieglerovu ideju i razvio novu vrstu plastike tzv. „izotaktičke polimere“ koji se mogu proizvesti lako i u izobilju uz pomoć katalizatora.[11]

Krajem 19. stoljeća otkriveno je da je živa katalizator za reakciju kojom se proizvodi indigo boja, a da je nikal katalizator koji koristimo prilikom pretvorbe nejestivih biljnih ulja u margarin.[11] Katalitičko hidrogeniranje ima veliku primjenu u prehrambenoj industriji, a samim time i na svakoga od nas. Hidrogenacijom biljnih ulja nastaju trans-masne kiseline, a trans-masne kiseline u nedostatku esencijalnih masnih kiselina zauzimaju njihova mjesta u staničnim procesima. Ovo za posljedicu može potaknuti razvoj kardiovaskularnih bolesti kao što su ateriosklerozа i bolesti srčanog mišića.[13] U procesu hidrogenacije (slika 7.) koristi se katalizator koji se sastoji od toksičnih metala – nikla i aluminija. Aluminij je dokazano povezan s Alzheimerovom bolesti, a najvjerojatnije i s osteoporozom i karcenogenim promjenama. Hidrogenacija uništava esencijalne omega-3 i omega-6 masne kiseline u uljima. Omega-3 masne kiseline često se opisuju kao dragocjene masnoće zbog povoljna djelovanja

na zdravlje. Nusprodukti hidrogenacije nakupljaju se u organizmu i ubrzavaju degeneraciju stanica. Potpuna hidrogenacija rezultirala bi, prema J. H. Tobeu („Margarine and Your Heart Attack“, 1962.), tvari toliko krutom da se ne bi mogla razbiti niti čekićem. Zato su rafinirana ulja i margarin rezultat nedovršene hidrogenacije.[14]

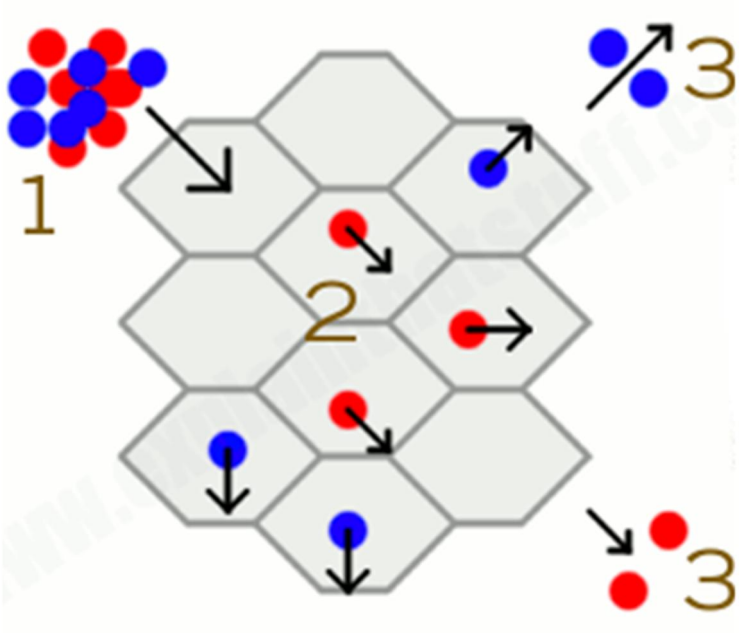


Slika 7. Shematski prikaz nastajanja trans-veza i zasićenih masti tijekom hidrogenacije[15]

Još jedan važan primjer heterogene katalize koji je uzrokovao ogromne promjene i napredak u industriji je Haber-Boschov postupak. Opskrba sve brojnijeg stanovništva hranom je predstavljala krajem devetnaestog stoljeća sve veći problem jer se sadržaj dušika u tlu iscrpio, a nije pronađeno industrijsko rješenje za proizvodnju dušičnih gnojiva. Očekivala se masovna glad, a rješenje je pronašao Fritz Haber koji je otkrio načelo sinteze amonijaka iskoristivši sve fizikalne i kemijske resurse koji su bili dostupni u to vrijeme. Sinteza se odvija uz prisutnost željeza kao katalizatora, pod visokim tlakom i pri visokoj temperaturi. Carl Bosch komercijalizirao je taj postupak, a proces je omogućio povećanje poljoprivredne proizvodnje i stanovništva.[16] Gotovo 80% dušika u ljudskom tkivu potječe upravo iz Haber-Boschova procesa.[17]

Dobar je primjer i proizvodnja dimeće sumporne kiseline postupkom katalitičke oksidacije sumporova(IV) oksida u prisutnosti platine (u novije vrijeme koriste se jeftiniji katalizatori na bazi vanadijeva(V) oksida i kalijeva sulfata).[6]

Osim u prehrambenoj industriji i poljoprivredi, heterogena kataliza našla je svoje mjesto i u modernom svakodnevnom životu čovjeka. Automobilski katalizator još je jedan od primjera heterogene katalize. Budući da ispušni plinovi automobila sadrže veliki broj zagađivača kao što su razni nesagoreni ugljikovodici, CO i razni dušikovi oksidi, katalizator u automobilu pomaže u pretvorbi zagađivača u CO_2, vodu, dušik i kisik.[4] Katalizatori su neizostavan dio ispušnog sustava svakog automobila, ali ne rade kao jednostavan filter već mijenjaju kemijsku strukturu ispušnih plinova mijenjajući raspored atoma od kojih se sastoje.[18] Na slici 8.: 1 predstavlja molekule zagađujućih plinova koje prolaze kroz „saćastu strukturu“ katalizatora čija je aktivna površina prekrivena tankim slojem platine, paladija ili rodija, 2 su molekule plinova koje se raspadaju na atome koji se onda slažu u relativno bezopasne plinove kao što su ugljikov dioksid, dušik ili voda, a 3 su bezopasni plinovi koji se sigurno ispuhuju u okoliš. Crvena i plava boja označavaju različite atome u molekulama plinova.



Slika 8. Način rada automobilskog katalizatora[18]

Katalitički procesi našli su svoju primjenu i u preradi nafte. Benzin je najlakše hlapljiva frakcija nafte i služi za pogon motora s unutarnjim izgaranjem. Danas se najveći dio svjetske proizvodnje benzina dobiva krekiranjem. To je postupak cijepanja viših ugljikovodika iz nafte u niže pod visokim tlakom i temperaturom. U novije vrijeme krekiranje se izvodi uz primjenu aluminijskih silikata kao katalizatora (katalitičko krekiranje).[1]

Zeoliti se koriste kao industrijski katalizatori i to u procesima krekiranja i hidrokrekiranja, zbog visoke aktivnosti i selektivnosti. Krajem 60. godina 20. stoljeća, spoznajom o selektivnoj katalizi prema obliku molekula, naglo raste važnost zeolita kao katalizatora za petrokemijske procese. Nakon što su pronađeni brojni načini modifikacije zeolita (po sistemu krojenja strukture po želji) otvorene su ogromne mogućnosti korištenja zeolita kao katalizatora u proizvodnji organskih intermedijera i visokovrijednih finih kemikalija.[6]

2.6. Homogena kataliza

Kao što je već navedeno ako su reaktanti i katalizatori u istom agregacijskom stanju, plinovitom ili tekućem, govori se o homogenoj katalizi, a reakcija se naziva homogenokatalitička. Kako je za homogenu katalizu karakteristično djelovanje katalizatora u fluidnim molekulskim disperzijama, oni se ne moraju odlikovati nikakvim drugim svojstvima osim kemijskim, niti se elementarni koraci reakcija u kojima oni sudjeluju načelno razlikuju od nekatalizirane reakcije. Zbog toga brzina odvijanja homogenokatalitičke reakcije zavisi o istim čimbenicima kao i brzina nekatalizirane kemijske reakcije, kao što su temperatura, tlak, koncentracija, kemijska priroda reaktanata i katalizatora. Pri tome, u nekom od stupnjeva homogenokatalitičke reakcije nastaju produkti u kojima je ugrađen katalizator. Često su već tragovi katalizatora vrlo djelotvorni. Za ukupnu reakciju oni predstavljaju međuprodukte koji su nestabilni pa dalje reagiraju oslobađajući katalizator i dajući konačne produkte reakcije. Homogenokatalitičke reakcije mogu se podijeliti u dvije podskupine i to u reakcije u plinovitoj fazi i reakcije u tekućoj fazi. Homogena kataliza u tekućoj fazi puno je važnija u industriji od homogene katalize u plinovitoj fazi. Ona uglavnom obuhvaća katalizu kiselinama i bazama, te katalizu spojevima i ionima prijelaznih metala.[6]

2.7. Primjena homogene katalize u svakodnevnom životu

Homogeni katalizatori rjeđe se upotrebljavaju u industriji od heterogenih jer se po završetku reakcije trebaju odvojiti od produkata reakcije što može biti jako skup proces. Ipak postoje pojedini važni industrijski procesi koji koriste homogene katalizatore, često kiseline ili baze.[20]

Jedan od primjera koji se često koristi u kemijskim laboratorijima u razne svrhe je i raspad vodikova peroksida (H_2O_2) na vodu i kisik uz jodidni ion (I^-) kao katalizator. U prvom koraku H_2O_2 oksidira jodidni ion do hipojodita, a u drugom reducira hipojoditni ion do jodidnog (slika 9.). Katalizator se troši u prvom koraku, a obnavlja u drugom.[4]

Reakcije:

1. $H_2O_2(aq) + I^-(aq) \rightarrow H_2O(l) + IO^-(aq)$
2. $H_2O_2(aq) + IO^-(aq) \rightarrow H_2O(l) + O_2(g) + I^-(aq)$

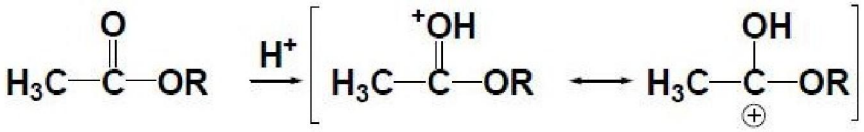
$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

Slika 9. Kataliza raspada H_2O_2 uz I^- kao katalizator[4]

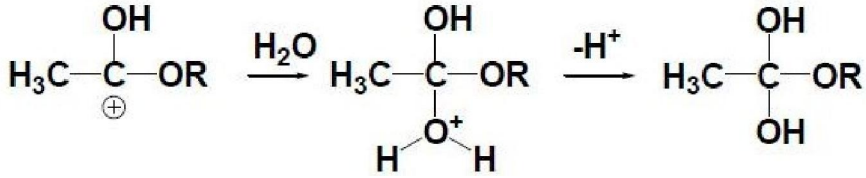
Najviše izučavan primjer homogene katalize je hidroliza estera kojom nastaju alkohol i karboksilna kiselina.[5,21] Reakcija je spora pri sobnoj temperaturi, ali se brzina povećava dodavanjem male količine jake kiseline koja dovodi H^+, katalizator u reakciju. Jaka baza koja donosi OH^- ione također djeluje kao katalizator, ali drukčijim mehanizmom reakcije.[5] U prvom koraku se H^+ ion veže za elektronima bogati kisik. Pozitivno nabijeni ugljikov atom privlači kisikov atom iz vode. H^+ je dakle povećao vjerojatnost vezanja vode što je korak koji odlučuje brzinu kemijske reakcije. Nekoliko koraka poslije, voda kao baza uklanja H^+ i vraća ga u otopinu. Dakle, H^+ djeluje kao katalizator jer ubrzava reakciju, a sam ne sudjeluje u reakciji, ulazi u jedan korak, a u drugom se regenerira.[5]

Reakcije:

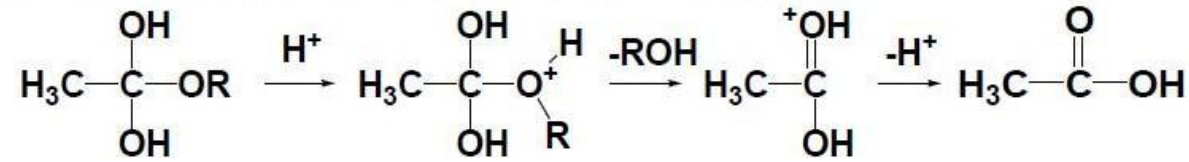
1. Protoniranje estera



2. Nukleofilni napad, eliminacija protona



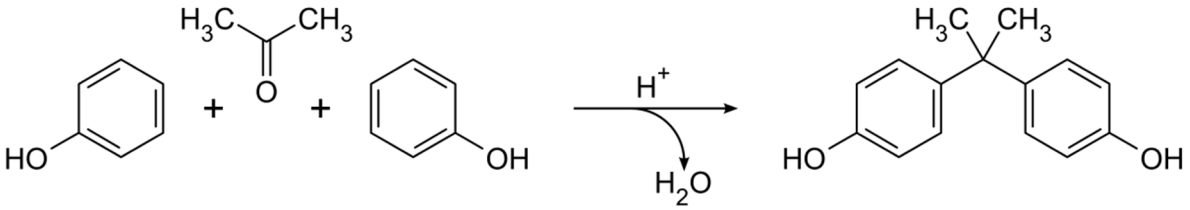
3. Protoniranjem nastaje dobra izlazna skupina



Jedan od primjera homogene katalize u tekućoj fazi je sinteza etan-1,2-diola (etilen-glikol) iz epoksietana gdje je kiselina katalizator. Etilen-glikol ima široku primjenu u svakodnevnom životu. U smjesi s vodom omogućuje rad motora i pri vanjskim temperaturama od -50°C. Snizuje ledište vode, pa je to najvažniji sastojak automobilskih antifriza, a negdje služi kao cjelokupni antifriz, stabiliziran sa 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenolom (5mg L^{-1}). Služi i kao tekućina za automobilske kočnice, kao otapalo, za pripravu tiskarskih boja, eksploziva i polimernih materijala te za sprječavanje stvaranja leda na krilima zrakoplova.[22]

Još je mnogo toga što koristimo u svakodnevnom životu, a rezultat je homogene katalize. Između ostalog i sinteza bisfenola A primjer je homogene katalize. Bisfenol A se uglavnom koristi za dobivanje plastike. Takva plastika je uglavnom prozirna, elastična i ne može se razbiti, a sadrže ju sljedeći proizvodi: plastične boce, sportska oprema, zubne plombe, sredstvo za brtvljenje, CD-i, DVD-i te kućni elektronički uređaji. Bisfenol A uzrokuje poremećaje endokrinog sustava jer, oponaša hormone tijela te može negativno utjecati na

zdravlje. Može se pripraviti u reakciji dva ekvivalenta fenola i jednog ekvivalenta acetona, a reakcija se katalizira klorovodičnom kiselinom (HCl) (slika 10.).[23]



Slika 10. Kiselinom katalizirana sinteza bisfenola A[23]

2.8. Opasni katalizatori u atmosferi

Otprilike u isto vrijeme kada su proizvođači automobila počeli proizvoditi modele opremljene katalizatorom, znanstvenici i javnost podjednako su postajali sve zabrinutiji za jednu drugu opasnost za okoliš.[11] I homogeni i heterogeni katalizatori imaju ključne uloge u jednom od najvećih ekoloških problema današnjice, uništavanju ozonskog omotača.[5] Ozonski omotač je filter za ultraljubičasto zračenje sa Sunca, koje ima valnu duljinu manju od 320 nm (UVB i UVC). UVB zračenje uzrokujeoštećenje gena, povećava vjerojatnost raka kože i onemogućava fotosintezu nužnu za život biljaka. Osim ozona ni jedan od preostalih sastojaka atmosfere ne apsorbira UV zračenje u rasponu od 240 do 290 nm.[24]

Ozonske rupe su područja izrazito prorijeđena stratosferskog ozona, koja se od kraja 1970-ih pojavljuju iznad polarnog predjela južne polutke u proljeće (rujan, listopad), a od konca 1980-ih potkraj proljeća i iznad polarnih predjela sjeverne polutke (Kanada, sjever Europe i Azije). Kroz ozonske rupe do Zemljine površine prodire dio ultraljubičastoga zračenja što bi inače zaustavio ozonski omotač.[25] Kisikovi atomi nastali disocijacijom molekule kisika UV zračenjem manjim od 242 nm reagiraju sa kisikom formirajući ozon. Kisik se regenerira reakcijom kisikovih atoma i ozona.

$$O_2(g) \xrightarrow{UV} 2O(g)$$

$$O(g) + O_2(g) \rightarrow O_3(g)$$

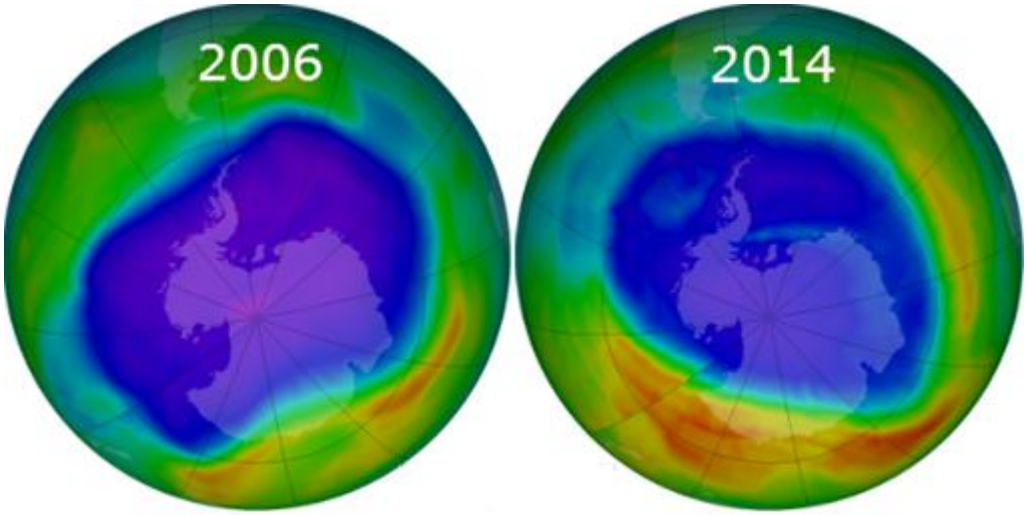
$$O(g) + O_3(g) \rightarrow 2O_2(g)$$

Istraživanje koje su proveli Paul J. Crutzen, Mario J. Molina, i F. Sherwood Rowland za koje su dobili Nobelovu nagradu iz kemije 1995., otkriva da industrijski proizvedeni klorofluorougljikovodici (CFCs) kataliziraju reakciju raspada ozona.[5] Šezdesetih godina počeli su se koristiti sintetični spojevi sastavljeni od ugljika, fluora i klora. Poznati su pod trgovačkim nazivom - freoni. Koristili su se u raspršivačima (sprejevima), proizvodnji nekih vrsta plastike, uređajima za klimatizaciju i rashladnim sustavima. Freoni nisu kemijski aktivni u donjim slojevima atmosfere, pa se izdižu sve do stratosfere, odnosno do ozonskog omotača. Vrlo se sporo raspadaju i u atmosferi mogu nestati samo fotolizom u stratosferi, tj. UV zrake ih rastavljaju na sastavne atome.[25]

Nakon raspada klorofluorougljikovodika, atom klora reagira sa ozonom kako bi proizveo intermedijar ClO^- koji reagira sa slobodnim kisikovim atomima kako bi se regenerirali klorovi atomi. Rezultat tih reakcija je raspad ozona na molekule kisika. Dakle, atomi klora se ponašaju kao homogeni katalizatori. Problem je što se klor u stratosferi zadržava oko 2 godine, tijekom kojih ubrza raspad oko 100 000 molekula ozona.[5] Atom broma još i više razara ozon od klora, samo ga ima u manjoj količini u stratosferi.[25] Na sličan način ozon razaraju i spojevi NO_x ili dušikovi oksidi (to je zajednički naziv za NO i NO_2) koji potječu od mikrobioloških procesa u tlu i moru.

U atmosferi nalazimo i primjer heterogene katalize. Teoretski, klor oslobođen iz freona ne bi mogao uništavati ozon u tolikoj mjeri u kolikoj je ozon stvarno nestajao. Kemijski neaktivni spojevi zapravo mogu reagirati između sebe i proizvesti molekule klora (Cl_2). Molekula klora (Cl_2) nije opasna za ozon. Opasni su samo atomi klora, s neparnim brojem elektrona, a oni nastaju cijepanjem molekula uz pomoć Sunčeva zračenja valne duljine manje od 450 nm. Nakon toga je ustanovljeno da se spomenuta kemijska reakcija koja je u plinovitoj fazi vrlo spora, znatno brže odvija na površini ledenih čestica, a takvi su uvjeti najpotpunije zadovoljeni nad Antarktikom.[25] Ozonska rupa povećava se uz pomoć polarnih stratosferskih oblaka[5] koji sadrže zaleđenu dušičnu kiselinu i vodu. Na površini tih ledenih čestica reagiraju vrlo brzo spojevi koji sarže klor. Pritom se klor oslobađa kao plin, a dušična kiselina ostaje zaleđena. Budući da se na nju vežu spojevi NO_x, ozon ostaje zaštićen (NO_x bi ga uništavali samo kao plinovi). Dakle, zimi je nad Antarktikom koncentracija ozona velika, jer ne postoji ništa što bi ga uništavalo: klor je u molekularnom stanju (Cl_2), a NO_x nisu u plinovitom stanju. Dolaskom Sunčevog zračenja situacija se mijenja. Ono daje energiju za cijepanje molekula klora na vrlo aktivne atome klora koji onda uništavaju molekule ozona. Zimi je klor

u "bezopasnom" molekularnom stanju, a aktivan postaje početkom proljeća jer se tada javlja Sunčevo zračenje koje ga pretvara u aktivne atome. Nakon što se ti atomi potroše, nove molekule klora se neće stvarati sve do zime, jer nema ledenih čestica na kojima bi se odvijale kemijske reakcije koje stvaraju molekule klora.[25] Montrealski protokol iz 1987. i kasnije izmjene i dopune ograničavaju rast proizvodnje freona i postavljaju datume za postupno ukidanje tih i drugih kloriranih i bromiranih spojeva, kao što CCl_4, CCl_3CH_3 i CH_3Br. Smatra se da će se klorofluorougljikovodici izbaciti iz upotrebe do 2040. godine i da će se zamijeniti sa hidrofluorougljikovodicima u uređajima poput klima uređaja u automobilima. Potpuni oporavak ozonskog sloja mogao bi zakoračiti u novo stoljeće no dobra vijest je da su troposferske razine halogena već počele padati. Na slici 11. možemo vidjeti usporedbu između najveće ozonske rupe ikad snimljene one iz rujna 2006. i ozonske rupe iz rujna 2014. Vidljivo je smanjenje ozonske rupe. Plava i ljubičasta boja označavaju područja s manje ozona, a žuta i narančasta s više ozona.[26]



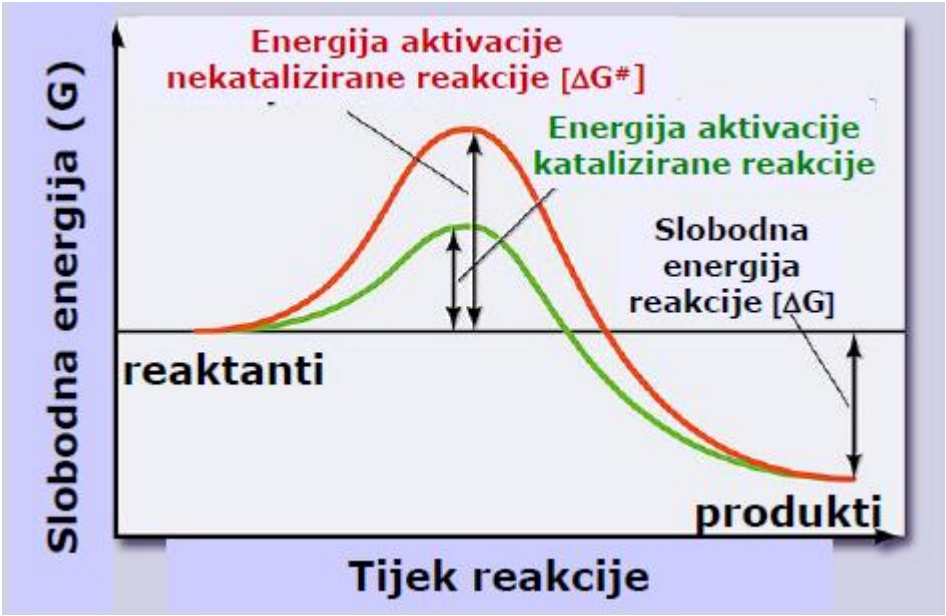
Slika 11. Usporedba najveće ozonske rupe snimljene 24. rujna 2006. i ozonske rupe snimljene 13. rujna 2014. [26]

2.9 Enzimi – biokatalizatori

Enzimi, biološki katalizatori, važne su makromolekule koje ubrzavaju kemijske pretvorbe u živim organizmima. Oni također posreduju i u pretvaranju jednog oblika energije u drugi.

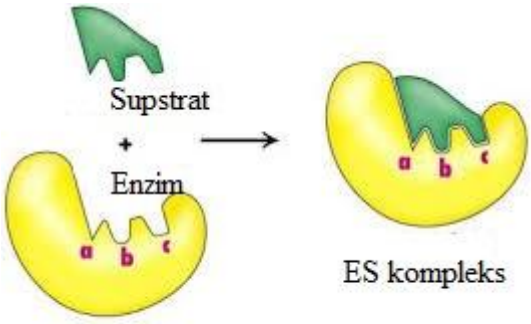
Najuočljivije značajke enzima jesu njihova katalitička moć i specifičnost. Kataliza se zbiva na specifičnom mjestu enzima, nazvanom aktivnim mjestom. Gotovo su svi poznati enzimi proteini. Ipak, proteini nemaju apsolutni monopol kao katalizatori; otkriće katalitičkih molekula RNA pokazuje nam da su u rano doba evolucije katalizatori bile molekule RNA. Kao skupina molekula proteini su vrlo efikasni katalizatori krajnje raznolikih kemijskih reakcija, jer imaju sposobnost specifičnog vezanja vrlo različitih molekula.[27] Kao i svi katalizatori, enzimi funkcioniraju na način da snižavaju energiju aktivacije pojedine reakcije te je na taj način ubrzavaju, i do nekoliko milijuna puta. Enzim ostaje nepromijenjen čitavim trajanjem reakcije na koju utječe što mu omogućava da kad se jedna reakcija privede kraju uključi u drugu takvu reakciju, potpuno nepromijenjen. Enzimi ne utječu na relativnu energiju između reaktanata i produkata pa niti na odnosne reakcije. Međutim, ono što enzim izdvaja od svih ostalih katalizatora je njegova specifičnost u pogledu stereokemije, kemijske selektivnosti i specifičnosti. Osnovni mehanizam enzimske katalize je vezanje molekule enzima sa supstratom pri čemu nastaje enzim-supstrat kompleks.[28] Enzimi su visoko specifični, i po reakcijama koje kataliziraju, i po svojem izboru supstrata. Enzim obično katalizira jednu reakciju ili nekoliko vrlo srodnih reakcija. Katalitička aktivnost mnogih enzima ovisi o prisutnosti malih molekula nazvanih kofaktorima. Ove molekule mogu katalizirati reakcije koje inače ne bi bile moguće kada bi samo proteinski dijelovi molekule sudjelovali u reakciji.

Slobodna energija (*G*) je korisna termodinamička funkcija za razumijevanje enzima.[27] Energija aktivacije je energija koja je potrebna da bi došlo do pretvorbe reaktanata u produkte i ona određuje brzinu reakcije, a slobodna energija reakcije ne zavisi od puta, tj. molekulskog mehanizma pretvorbe, ne daje podatke o brzini reakcije, ali određuje spontanost, odnosno smjer reakcije. Reakcija se može spontano dogoditi samo ako je promjena slobodne energije negativna. Enzimi ubrzavaju samo termodinamički povoljne reakcije. Kemijska kataliza često zahtijeva visoku temperaturu, tlak i ekstremne pH vrijednosti dok se enzimski katalizirane reakcije odvijaju u blažim reakcijskim uvjetima, kao što su fiziološki uvjeti.[29] Enzimi dakle ubrzavaju kemijske reakcije smanjujući energiju aktivacije. Bez obzira na njihov specifičan način djelovanja, svi enzimi ubrzavaju reakciju stabilizirajući prijelazno stanje.[5] Oni omogućuju tijek reakcije u kojem prijelazno stanje (molekulska vrsta s najvišom energijom) ima manju slobodnu energiju nego u nekataliziranoj reakciji i stoga brže nastaje (slika 12.).[27]



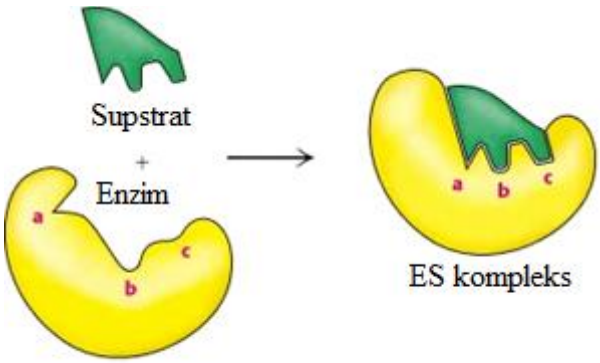
Slika 12. Reakcijski tijek nekatalizirane i katalizirane reakcije[29]

Enzimi jednako ubrzavaju reakciju u oba smjera, ubrzavaju postizanje ravnoteže, ali ne mijenjaju položaj ravnoteže. Prvi korak u katalizi jest nastanak kompleksa enzim-supstrat (ES). Supstrati se vežu u aktivna mjesta enzima, a aktivno mjesto je trodimenzionalni utor ili udubina koju čine skupine iz različitih dijelova aminokiselinske sekvence – zapravo ostaci vrlo udaljeni u sekvenci mogu doći u interakciju snažnije od susjednih. Interakcija enzima i supstrata u aktivnom mjestu dovodi do nastanka prijelaznog stanja.[27] Aktivno mjesto enzima sadrži vezne aminokiseline koje koje vežu supstrate i kofaktore slabim vezama i katalitičke aminokiseline koje sudjeluju u stvaranju i kidanju kemijskih veza.[29] Specifičnost interakcije enzima i supstrata uglavnom je rezultat prostorno usmjerenih vodikovih veza, te oblika aktivnog mjesta, koje odbacuje one molekule koje nemaju prihvatljiv komplementarni oblik.[27] Dva modela objašnjavaju način uspostavljanja ES kompleksa: model ključ-brava i model induciranog pristajanja.[29] Analogiju ključa i brave predložio je 1890. godine Emil Fischer. U tom modelu aktivno mjesto enzima ima strukturu komplementarnu strukturi supstrata (slika 13.).



Slika 13. Model ključ-brava[30]

Model induciranog pristajanja 1958. predložio je Daniel E. Koshland. U tom modelu vezanjem supstrata enzim mijenja svoj oblik. Aktivno je mjesto komplementarno supstratu tek nakon njegova vezanja (slika 14.).[27]



Slika 14. Model induciranog pristajanja[31]

Enzimska kinetika nam pruža informaciju o brzini enzimski katalizirane kemijske reakcije, mjeri afinitet enzima prema supstratu ili inhibitoru te pruža uvid u reakcijski mehanizam. Model Michaelis-Menten opisuje kinetička svojstva mnogih enzima.

$$E + S \underset{k2}{\overset{k1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k3} E + P$$

U uvjetima kada se može zanemariti povratna reakcija, početna brzina nastajanja produkta proporcionalna je koncentraciji ES kompleksa. Najveća brzina reakcije bit će ostvarena kada sve molekule enzima budu u obliku ES kompleksa. Brzina reakcije se mjeri nakon što se uspostavi ustaljeno stanje. Početnu brzinu nastajanja produkta daje jednadžba Michaelis-Menten.

$$V_0 = \frac{V_{\max}[S]}{(K_M + [S])}$$

$V_{\max}$ je brzina pri potpunoj zasićenosti enzima supstratom, $[S]$ je koncentracija supstrata, a K_m je koncentracija supstrata pri kojoj je brzina reakcije jednaka polovici maksimalne, tj. K_m je mjera afiniteta enzima prema supstratu. Kinetička konstanta k_{cat} naziva se i obrtnim brojem enzima. Ona daje informacju o broju molekula supstrata koje se u jedinici vremena prevedu u produkt na pojedinom katalitičkom mjestu pri punoj zasićenosti supstratom. Alosterički enzimi su skupina enzima koja se ne pokorava kinetici Michaelis-Menten budući da imaju vezna mjesta za molekule efektora koje utječu na enzimsku aktivnost.[27]

Enzimi su aktivni kada su u nativnoj konformaciji. Gube aktivnost u uvjetima ekstremne temperature, pH, ionske jakosti, prisutnosti deterdženata i drugih sredstava koji denaturiraju proteine.[29] Specifične male molekule mogu inhibirati čak i nealosteričke enzime.[27] Ireverzibilna inhibicija je kovalentna modifikacija enzima inhibitorom ili čvrsto vezanje inhibitora u aktivno mjesto enzima. Karakteristično za ireverzibilnu inhibiciju jest potpuni gubitak enzimske aktivnosti. Enzimska aktivnost koja je inhibirana ireverzibilnim inhibitorom ne može se povratiti nikakvom fizikalnom metodom, ali ju je moguće povratiti određenim kemijskim metodama. Reverzibilna inhibicija je brza disocijacija enzim-inhibitor kompleksa. Kod kompeticijske inhibicije, inhibitor nalikuje supstratu i veže se na aktivno mjesto enzima, inhibitor i supstrat se natječu za isto vezno mjesto. Vezivna mjesta za supstrat i za nekompeticijski inhibitor se ne prekrivaju, vezanje inhibitora izaziva konformacijske promjene u aktivnom mjestu enzima. Kompeticijska inhibicija može se nadvladati dovoljno visokom koncentracijom supstrata, a nekompeticijska se ne može nadvladati povećanjem koncentracije supstrata.[29] Još jedna vrsta inhibitora su upravo analozi prijelaznog stanja koji oponašaju ključna svojstva tih molekularnih vrsta najviše energije. Za pripremu katalitičkih protutijela kao imunogeni se upotrebljavaju analozi prijelaznog stanja. Osnova je katalize selektivna stabilizacija prijelaznog stanja. Enzim čvršće veže prijelazno stanje nego što veže supstrat.[27]

2.9.1 Značaj enzima u svakodnevnom životu

Enzimi se koriste tisućama godina za kataliziranje različitih reakcija koje su dio procesa pri proizvodnji vina, kruha, piva ili sira. Snažan napredak biokemijske znanosti u prošlom stoljeću omogućio je bolje razumijevanje uloge enzima u svim životnim procesima i proizvodnji najrazličitijih vrsta proizvoda. Neophodni su za život jer svojim djelovanjem omogućavaju odvijanje svih kemijskih reakcija uključenih u metabolizam uz koji su vezane sve funkcije živog organizma. Rezultat toga je njihova industrijska proizvodnja i široka primjena kao katalizatora mnogih industrijskih i medicinskih postupaka. Nova postignuća genetskog inženjerstva, izolacije i stabilizacije enzima pridonijeli su daljnjem širenju mogućnosti njihove primjene. Industrijski enzimi se dobivaju iz: biljaka, rjeđe životinja i vrlo često iz mikroorganizama.[34]

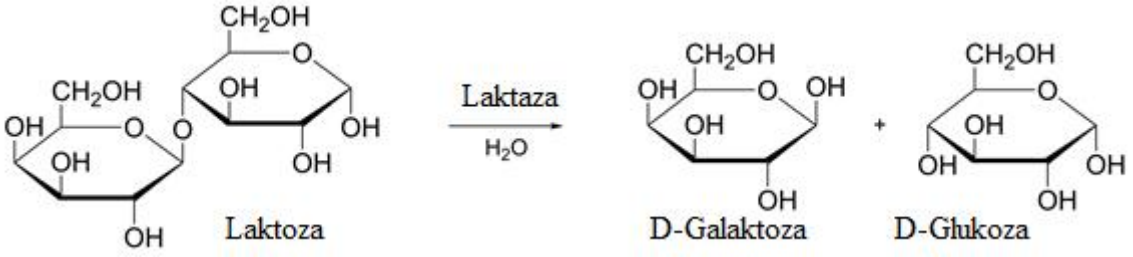
Postoji nekoliko načina regulacije aktivnosti enzima, to jest, aktivnost enzima može se regulirati tako da oni funkcioniraju na odgovarajući način kako bi zadovoljili različite fiziološke potrebe koje mogu nastati tijekom života stanice. Jedna od uobičajenih vrsta regulacije enzima je regulacija povratnom inhibicijom, u kojoj produkt inhibira aktivnost enzima uključenog u sintezu. Aktivnosti enzima također mogu regulirati njihove interakcije s drugim proteinima i kovalentne modifikacije, kao što je dodavanje fosfatne skupine na serin, treonin ili tirozin ostatak. Fosforilacija je posebno čest mehanizam za regulaciju aktivnosti enzima; dodatak fosfatnih grupa ili potiče ili inhibira djelovanje različitih enzima, npr. mišićne stanice odgovaraju na adrenalin (epinefrin) razgradnjom glikogena u glukozu, čime se osigurava izvor energije za povećanje mišićne aktivnosti. Razgradnja glikogena je katalizirana enzimom glikogen-fosforilazom, koja se aktivira pomoću fosforilacije kao odgovor na vezivanje epinefrina na receptor na površini stanice mišića. Fosforilacija proteina ima središnju ulogu u kontroli ne samo metaboličke reakcije, ali i mnoge druge stanične funkcije, uključujući rast stanica i diferencijaciju.[33]

Nedovoljna proizvodnja ili hiperprodukcija bilo kojeg enzima u organizmu, može biti glavni uzrok teških genetskih poremećaja (npr. rezultat pogreške enzima fenilalanin hidroksilaze, koja katalizira prvi korak u degradaciji aminokiseline fenilalanina, je neograničena

proizvodnja fenilalanina koja dovodi do mentalne retardacije, odnosno poremećaja poznatog kao fenilketonurija). [34]

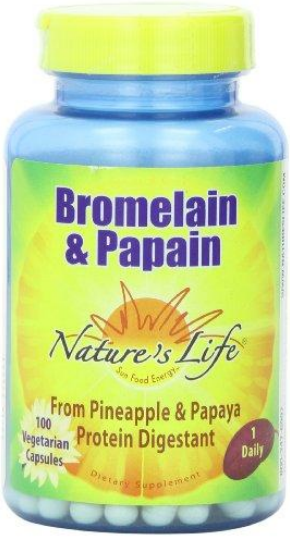
Enzimi omogućuju mnoge kemijske reakcije koje se odvijaju unutar tijela biljke ili životinje. Jedan primjer enzima je citokrom koji čini komponentu respiracijskog lanca koji katalizira reakciju kisika s vodikom u aerobnim stanicama. Između mnogobrojnih skupina enzima u tijelu, u svakodnevnom životu najčešće se spominju „probavni enzimi“ koji su najzanimljiviji i s gledišta dodataka prehrani. Probavni enzimi omogućavaju probavu unesene hrane i prenošenje njezinih hranjivih sastojaka putem krvi do svih stanica organizma. Oni sudjeluju u svim fazama probavnog procesa. Probava započinje u usnoj šupljini djelovanjem alfa-amilaze (ptijalin) koju luče žlijezde slinovnice. Ona djeluje na molekule škroba unesenog hranom. Hrana se u želucu omekšava djelovanjem želučane kiseline (HCl), a u takvom se kiselom mediju aktivira i enzim pepsin koji pospješuje razgradnju proteina na aminokiseline. Gušterača, nadalje, luči mješavinu ostalih, najvažnijih enzima za probavu proteina, masti i ugljikohidrata. Složene molekule ugljikohidrata (škroba i glikogena) razgrađuju se pod djelovanjem amilaze, laktaze i saharaze na jednostavne šećere, koji s drugim molekulama ulaze u krv te se krvlju dopremaju do pojedinih organa i tkiva. Njihovom daljnjom razgradnjom do ugljičnog dioksida i vode oslobađa se energija nužna za sve životne procese.

Jedan probavni enzim koji bi trebao biti u tijelu, ali nije uvijek prisutan je laktaza.[35] Laktaza je enzim koji je potreban za razgradnju mliječnog šećera laktoze. U ljudskom organizmu prirodno se nalazi u sluznici tankog crijeva. Laktaza razgrađuje mliječni šećer laktozu na jednostavnije šećere, glukozu i galaktozu (slika 15.).[36] Ako osoba nema tog enzima, konzumiranje mliječnih proizvoda može izazvati proljev, nadutost i grčeve. Takva osoba je "netolerantna prema laktozi", a ako će osoba konzumirati mliječne proizvode, oni moraju biti u oblicima koji sadrže laktaze.[35] Neprobavljena ili nedovoljno probavljena hrana podložna je procesima truljenja u probavnom sustavu. Na taj način se organizmu oduzima energija i potiče razmnožavanje parazita, gljivica, bakterija i drugih mikroorganizama koji uzrokuju razne bolesti i zdravstvene tegobe (gastritis, Chronova bolest, divertikulitis). Neadekvatna aktivnost probavnih enzima može biti povezana i s razvojem drugih upalnih procesa u tijelu kao i s pojavom određenih tegoba (fibromijalgija, herpes, migrene, kožni osipi, loš zadah).[34]



Slika 15. Razgradnja laktoze na galaktozu i glukozu[44]

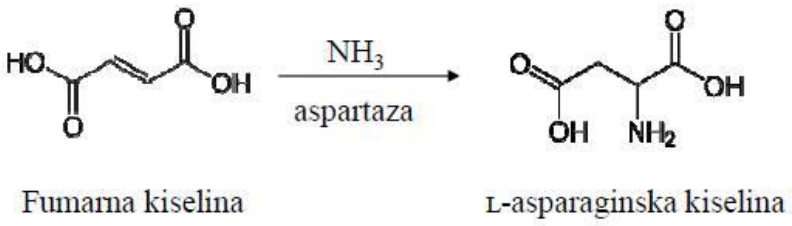
Nedostatak enzima rijetka je pojava. Međutim, nepravilna prehrana, nedovoljno žvakanje hrane, loše životne navike kao i starija životna dob nepovoljno utječu na probavu koju je zbog toga ponekad nužno potaknuti i poboljšati unosom sirove hrane bogate enzimima ili enzimskim dodacima prehrani.. Najčešći enzimi koji se koriste u dodacima prehrani su proteolitički enzimi biljnog porijekla: bromelain i papain. Sve veću važnost i zastupljenost u takvim pripravcima imaju i lipaze, amilolitički enzimi, laktaza i celulaza. Bromelain predstavlja skupinu proteolitičkih enzima koji u svojoj strukturi sadrže sumpor. Otkriven je u ananasu (*Ananas comosus*.), a najviše ga ima u samoj stabljici. Bromelain se u dodacima prehrani primjenjuje uglavnom u svrhu olakšavanja i poboljšanja probave kojoj pogoduje svojim izravnim utjecajem na razgradnju proteina, dok protuupalnim djelovanjem ublažava upalne procese u probavnom sustavu. Papain je proteolitički enzim koji se dobiva iz plodova i lišća tropske papaje (*Carica papaya*). Iako se razlikuje po mehanizmu djelovanja, ostvaruje slične učinke kao i bromelain. Pokazalo se da kombinacija tih dvaju enzima ostvaruje sinergistički učinak te se uspješno primjenjuje za olakšavanje uobičajenih probavnih tegoba kao što su: nadutost, zatvor, sindrom iritabilnog crijeva i sl. (slika16.). [38]



Slika 16. Bromelain i papain kapsule [38]

Lipaze su enzimi koji pripadaju skupini esteraza, a kataliziraju reakciju hidrolize estera glicerola i masnih kiselina, čime pospješuju razgradnju hranom unesenih masnoća (triglicerida) na mono- i digliceride, glicerol i slobodne masne kiseline koje se zatim apsorbiraju u crijevima. Primarno se proizvodi u gušterači, ali je ima i u usnoj šupljini i želucu. Uloga lipaze u očuvanju zdravlja nije važna samo kod uobičajenih bolesti povezanih s metabolizmom masnoća poput povišene i smanjene tjelesne mase, dijabetesa, moždanog udara i degenerativnih mišićnih bolesti, nego i kod kožnih problema, autoimunih bolesti, degenerativnih bolesti živčanog sustava i karcinoma. Njezin doprinos važan je i u procesu pomlađivanja i obnove organizma općenito.[34]

Jedan od primjera katalitičkog potencijala enzima je industrijski proces sinteze L-asparaginske kiseline (slika 17.). Od nje se proizvodi aspartam, niskokalorično sintetsko sladilo. L-asparaginska kiselina proizvodi se biokatalitički, enzimom aspartazom, stereoselektivnom adicijom amonijaka na određeni položaj u fumarnoj kiselini.[6]



Slika 17. Sinteza L-asparaginske kiseline kataliza[6]

Već spomenuti raspad H_2O_2 u našem tijelu odvija se upravo uz pomoć enzima. Vodikov peroksid pripada reaktivnim kisikovim vrstama. Oksidacijska oštećenja kojima su uzrok reaktivne kisikove vrste smatraju se odgovornima za starenje i za niz bolesti. Katalaza je enzim koji se normalno nalazi u ljudskom organizmu i ima zaštitnu ulogu od vodikovog peroksida koji se stvara tijekom metabolizma. Katalaza je sveprisutni hemoprotein koji katalizira dismutaciju vodikova peroksida u vodu i molekulski kisik.[27]

Najinovativnijim oblikom smatraju se mikrobni ili tzv. plant based enzimi, koji se proizvode mikrobiološkom fermentacijom uz pomoć mikroorganizama (*Aspergillus spp.*). Tako dobiveni enzimski pripravci imaju puno širi raspon pH (3-9) u kojem pokazuju željenu aktivnost u usporedbi s drugim vrstama enzima.[39]

2.9.2 Katalizatori u farmaceutskoj industriji

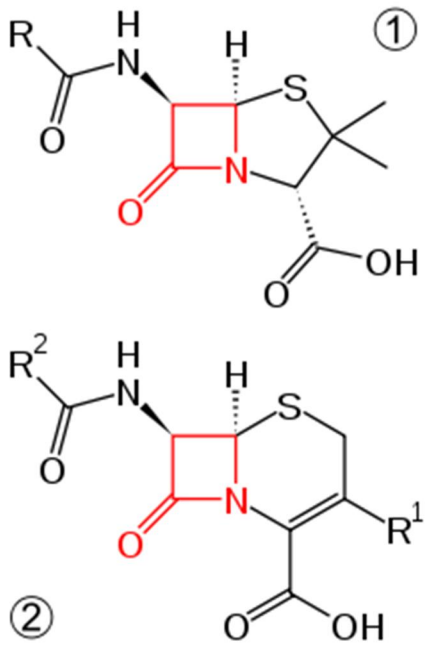
U našoj jetri se odvija biotransformacija tj. preobrazba organizmu stranih tvari - lijekova i otrova u oblike koji nisu štetni za organizam. Oni se u jetri uz pomoć posebnih enzima mogu kemijski preoblikovati u manje toksične tvari ili prevesti u tvari koje su topljivije u vodi pa se lakše izlučuju iz organizma putem bubrega ili žuči.[40]

Enzimi se u medicini koriste za uništavanje uzroka bolesti poput mikroorganizama i za dijagnosticiranje određenih bolesti. Za farmaceutske svrhe obično je potrebna jako mala količina pročišćenih enzima. U biomedicinskim laboratorijima enzimi se mogu koristiti za otkrivanje i mjerenje glukoze u krvi budući da glukoza oksidaza katalizira reakciju kojom iz glukoze i kisika nastaje glukonska kiselina i vodikov peroksid. Postoji i terapeutski učinak enzima njih samih ili zajedno s drugim lijekovima ili terapijama. Uzmimo za primjer kolagenazu čija primjena dovodi do razgradnje zadebljanja kože na dlanovima, asparaginazu koja se primjenjuje u liječenju akutne limfatične leukemije ili streptokinazu koja dovodi do otapanja (lize) krvnih ugrušaka.[41]

Upravo je razvoj lijekova jedna od najvažnijih dodirnih točaka kemije i medicine. Lijekovi najčešće djeluju putem vezanja za specifične receptore ili enzime inhibirajući ih ili modulirajući njihovu aktivnost na neki drugi način. Jedan od najpoznatijih slučajno otkrivenih lijekova, a u kojem enzimi imaju ključnu ulogu je penicilin koji spada u beta-laktamske antibiotike zbog toga što u svojoj molekularnoj strukturi sadrži beta-laktamski prsten. Penicilini, cefalosporini, monobaktami, karbapenemi i inhibitori beta-laktamaze se ubrajaju u skupinu beta-laktamskih antibiotika (slika 18.). Spojevi iz skupine beta-laktamskih antibiotika su najupotrebljavanija skupina antibiotika. Beta-laktamski antibiotici djeluju baktericidno na bakterije tako što inhibiraju sintezu peptidoglikana u staničnoj stijenci bakterije. Završnu transpeptidaciju u sintezi peptidoglikana omogućuje enzim transpeptidaza koji se još naziva protein koji veže penicilin ili na engleskom PBP (penicillin binding protein). Beta-laktamski prsten veže se na aktivno mjesto PBP, time nepovratno inhibira završnu transpeptidaciju i tako prekida sintezu stanične stijenke bakterije. Postoje dva načina na koji se bakterije mogu obraniti od djelovanja beta-laktamskih antibiotika, koji se da bi djelovali moraju vezati na aktivno mjesto PBP.

Bakterija može sintetizirati enzim koji se zove beta-laktamaza (peniciliaza) i koji otvara beta-laktamatski prsten, te ga čini nedjelotvornim, tj. ne može se vezati za PBP. Gen potreban za sintezu ovog enzima bakterija može naslijediti ili dobiti prijenosom plazmida.

Promjenom na aktivacijskom mjestu PBP-a u staničnoj stijenci bakterije, dolazi do smanjene mogućnosti vezivanja za beta-laktamskim prstenom, te bakterije postaju neosjetljive ili ponekad samo manje osjetljivije na beta-laktamski prsten.[42]



Slika 18. Beta-laktamski prsten u penicilinima (1) i cefalosporinima (2) [42]

Još je mnogo primjera primjene katalize i katalizatora u farmakologiji poput sildenafila (Viagra) koji je spoj razvijen kao inhibitor fosfodiesteraze 5, enzima koji katalizira hidrolizu molekule cikličkog gvanozin-monofosfata (cGMP) na gvanozin-monofosat (GMP), prirodni spojevi kompaktin i lovastatin inhibiraju HMG-CoA- reduktazu i snizuju razinu kolesterola u krvi, a jedan od najvećih uspjeha bio je razvoj lijekova koji inhibiraju virusnu proteazu HIV-a.[27]

3. SAŽETAK

Kataliza je skup pojava koje se očituju u pokretanju kemijskih reakcija, mijenjanjem njihovih brzina i usmjeravanjem na određeni put djelovanjem malih količina katalizatora. Katalizatori su molekule koje ne ulaze u konačne produkte reakcije i koje se tijekom reakcije ne mijenjaju u stehiometrijskim omjerima s reaktantima i produktima. Reakcije koje nastaju u prisutnosti katalizatora nazivaju se katalitičkim reakcijama. Katalitičko djelovanje objašnjava se stvaranjem nestabilnih međuprodukata (aktiviranih kompleksa niže energije aktivacije) između katalizatora i reaktanata, koji dalje reagiraju oslobađajući katalizator i dajući konačne produkte reakcije. Katalitičke se reakcije obično dijele prema agregacijskim stanjima reaktanata, produkata i katalizatora. Ako su svi oni u istoj fazi, plinovitoj ili tekućoj, govori se o homogenoj katalizi. Kao homogeni katalizatori u tekućoj fazi djeluju male količine kiselina ili baza, spojevi i ioni koji mogu stvarati koordinirane komplekse te slobodni radikali. Ako je katalizator različitog agregacijskog stanja nego što su reaktanti i produkti, govori se o heterogenoj katalizi. Katalizator je tada obično čvrst, dok su reaktanti i produkti plinoviti i/ili tekući. Kada se kao katalizatori koriste enzimi, koji ubrzavaju kemijske reakcije u živim organizmima i nekim industrijskim procesima, govori se o biokatalizi. Uz pomoć katalizatora u industriji se provode reakcije koje bi inače tekle vrlo sporo. Većina se suvremenih kemijskih procesa odvija uz katalizatore uglavnom u čvrstom stanju. Alkiliranje i aciliranje aromatskih ugljikovodika uz metalne halogenide (Friedel-Craftsova reakcija) te reakcije polimerizacije uz Ziegler-Nattin katalizator (smjesa metalnih halogenida i organometalnih spojeva) poznate su reakcije homogene katalize. Za heterogenu katalizu primjer su katalizatori za hidrogenaciju, dehidrogenaciju i oksidaciju (prijelazni metali: platina, paladij, nikleni prah ili Raney-nikal, kobalt, željezo, molibden, bakar te njihovi oksidi i sulfidi), za kiselo-bazne reakcije alkilacije, izomerizacije, hidratizacije, razgradnju ugljikovodika i krekiranje nafte (Al_2O_3, Al_2O_3/SiO_2, zeoliti), za reformiranje nafte (bifunkcionalni katalizatori kao Pt/Al_2O_3 ili $Pt\text{-}Re/Al_2O_3$), za pročišćavanje automobilskih ispušnih plinova (monolitni katalizatori Pt/Al_2O_3/keramika). Enzimi su biološki katalizatori neophodni za život jer su mnoge reakcije koje se odvijaju u stanicama organizma prespore te bi vodile do bitno drugačijih produkata koje organizmu ili ne trebaju ili bi štetili. Kemijska industrija 20. stoljeća ne bi se razvila na današnju razinu na temelju samo nekataliziranih reakcija. Bez katalizatora mnoge reakcije ne bi bile moguće, a

mnogi bi procesi bili neekonomični. Danas oko 85% kemijskih proizvoda tijekom proizvodnje prolazi barem jedan katalitički stupanj što govori dovoljno o tome koliko je kataliza značajna za svakodnevni život.

4. LITERATURA

1. Ljubiša Grlić, Mali kemijski leksikon, 2. izd., izdavačka kuća Naprijed, Zagreb 1992.
2. Drago Grdenić, Povijest kemije, izdavači Novi liber i Školska knjiga, Zagreb 2001.
3. Leksikografski zavod Miroslava Krleže; Hrvatska enciklopedija; Kataliza.
   URL: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=30820 (pristupljeno: 20.07.2016)
4. doc. dr. sc. Renata Odžak, Kinetika (predavanja iz kolegija Opća kemija 2), Prirodoslovno-matematički fakultet u Splitu, Sveučilište u Splitu, Split 2013.
5. Martin S. Silberberg, Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change, 5. izd., McGraw-Hill Higher Education, New York 2009.
6. prof. dr. sc. Tonka Kovačić, izv. prof. dr. sc. Branka Andričić, KATALIZA (skripta za predavanja), Kemijsko – tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Split 2010.
7. Izv. prof. Vanja Kosar, Reakcijsko inženjerstvo i kataliza, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.
   URL: https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Cetvrti_tjedan%5B3%5D.pdf (pristupljeno: 25.07.2016)
8. Anonymus (2016) Catalysis.
   URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Catalysis (pristupljeno: 25.07.2016)
9. Jim Clark (2013) Types of catalysis.
   URL: http://www.chemguide.co.uk/physical/catalysis/introduction.html (pristupljeno: 25.07.2016)
10. Chien Shu- Hua, Institute of Chemistry, Heterogeneous Catalysis and Materials Chemistry.
    URL: http://www.chem.sinica.edu.tw/faculty/index.php?piName=chiensh (pristupljeno: 23.08.2016)
11. Anonymus (2016) Catalysts - Real-life applications.
    URL: http://www.scienceclarified.com/everyday/Real-Life-Chemistry-Vol-2/Catalysts-Real-life-applications.html (pristupljeno: 30.07.2016)
12. Resinex group (2016) PE- Polietilen.
    URL: http://www.resinex.hr/polimer-vrste/pe.html (pristupljeno: 30.07.2016)
13. Anonymus (2015) Masne kiseline.
    URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Masne_kiseline (pristupljeno 01.08.2016)
14. Mentor (2015) Hidrogenizirana mast i trans-masne kiseline.

URL: https://www.mentor-coach.eu/HR/Zanimljivosti_hidrogenizirana_mast_i_trans_masne_kiseline.html(pristupljeno: 01.08.2016)

15. Ivanov D. (2016) Značaj trans-masnih kiselina, utjecaj trans masnih kiselina na ljudski organizam.
URL: http://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/trans-masne-kiseline (pristupljeno: 01.08.2016)
16. Chemgeneration (2011) Haber-Boschov postupak.
URL: http://www.chemgeneration.com/hr/milestones/haber-boschov-postupak.html (pristupljeno: 01.08.2016)
17. Anonymus (2016) Haber process.
URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Haber_process (pristupljeno: 01.08.2016)
18. Chris Woodford (2007, 2016) Catalytic converters.
URL: http://www.explainthatstuff.com/catalyticconverters.html (pristupljeno: 01.08.2016)
19. Anonymus (2016) Benzin.
URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Benzin (pristupljeno: 01.08.2016)
20. Anonymus (2013) Catalysis in industry.
URL: http://www.essentialchemicalindustry.org/processes/catalysis-in-industry.html (pristupljeno: 02.08.2016)
21. Anonymus (2014) Hidroliza.
URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Hidroliza (pristupljeno: 02.08.2016)
22. Anonymus (2015) Etilen-glikol.
URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Etilen-glikol (pristupljeno: 02.08.2016)
23. Anonymus (2013) Bisfenol A.
URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Bisfenol_A (pristupljeno: 02.08.2016)
24. Anonymus (2015) Ozonski omotač.
URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Ozonski_omotač (pristupljeno: 02.08.2016)
25. Anonymus (2016) Ozonske rupe.
URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Ozonske_rupe (pristupljeno: 02.08.2016)
26. Anonymus (2014) World ozone day 2014.
URL: http://thewatchers.adorraeli.com/2014/09/16/world-ozone-day-2014/ (pristupljeno: 02.08.2016)
27. Jeremy M. Berg, John L. Tymoczko, Lubert Stryer, *Biokemija*, 1. izd. (hrvatsko), Školska knjiga, Zagreb 2013.

28. Anonymus (2015) Enzim.
URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Enzim (pristupljeno:02.08.2016)
29. prof. dr. sc. Maja Pavela – Vrančić, Enzimi (predavanja iz kolegija Biokemija 1), Prirodoslovno-matematički fakultet u Splitu, Sveučilište u Splitu, Split 2015.
30. Anonymus (2015) Enzyme.
URL: https://teaching.ncl.ac.uk/bms/wiki/index.php/Enzyme (pristupljeno: 02.08.2016)
31. Anonymus (2016) Enzymes.
URL: http://www.tokresource.org/tok_classes/biobiobio/biomenu/enzymes/ (pristupljeno: 02.08.2016)
32. Enzyme essentials (2015) How Digestive Enzyme Supplements Support Better Health.
URL: http://www.enzymeessentials.com/HTML/print_tour.html (pristupljeno: 03.08.2016)
33. Geoffrey M. Cooper (2000) The Central Role of Enzymes as Biological Catalysts.
http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK9921/ (pristupljeno: 03.08.2016)
34. mr.sc. Jasminka Papić, dipl.ing. Enzimi u dodacima prehrani.
URL: http://www.inpharma.hr/index.php/news/256/22/Enzimi-u-dodacimaprehrani (pristupljeno: 03.08.2016)
35. Anonymus (2002) Enzymes.
URL: http://www.encyclopedia.com/topic/Enzymes.aspx (pristupljeno: 03.08.2016)
36. Anonymus (2015) Laktaza.
URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Laktaza (pristupljeno: 03.08.2016)
37. prof.dr.sc. Branka Pevalek-Kozlina, dr. sc. Mirjana Pavlica Laktaza.
URL: http://e-skola.biol.pmf.unizg.hr/odgovori114.htm (pristupljeno: 03.08.2016)
38. Anonymus (2015), HubPages, Bromelain and Papain – Benefits and Side effects.
URL: http://hubpages.com/health/bromelain-and-papain-benefits-and-side-effects (pristupljeno: 06.08.2016)
39. Tamara Lukić, dr. med., spec. internist - gastroenterolog – hepatolog (2015) Dobra probava – zdravije življenje.
URL: http://www.vasezdravlje.com/izdanje/clanak/3135/ (pristupljeno: 06.08.2016)
40. prof. dr. sc. Marko Duvnjak Jetra – uloga u organizmu, poremećaji i liječenje.
URL: http://www.belupo.hr/Default.aspx?sid=12420
41. Anonymus Applications of Enzymes in Pharmaceutical Industry.
URL: http://www.academia.edu/4657719/Applications_of_Enzymes_in_Pharmaceutical_Industry (pristupljeno: 06.08.2016)
42. Anonymus (2015) Beta-laktamski antibiotik.

URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Beta-laktamski_antibiotik (pristupljeno: 06.08.2016)

43. Anonymus (2016) Laktaza.

URL: https://pl.wikipedia.org/wiki/Laktaza (pristupljeno: 07.09.2016)