



KATALĀZE . Enzīms olbaltumviela KATALĀZE praktisks pētījums Pētījuma palīgs: ar interaktīviem

ChemScape MDL     Firefox v.3.5.5 aplikācija. **B.** aktivē Rīgas Stradiņa universitātē Āra Kakša 2023 sagatavotu molekulāru pētījumu par olbaltumvielu, Kenyon Universitātē Elizabeth M. Boon '97, Aaron Downs '00, David Marcey: <http://aris.gusc.lv/ChemFiles/catalaseKenyon/cat1.htm>

1. Norādīt šūnu organelas kurās vispirms enzīms KATALĀZE atrasts ar klasifikācijas numuru!

.....**EC1.11.1.6**.....organelas peroksisomas.....

2. Liela ātruma protolīze aktivē no  $G_{H_2O} + G_{HOOH} = 0 + 365 = 365 \text{ kJ/mol}$  līdz  $G_{H_3O^+} + G_{HO\cdot} = 22.4 + 418.3 = 440.7 \text{ kJ/mol}$ ;

1) Protolīze  $HOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO\cdot$  pKa= 11,75 padara iespējamās anjonu  $HO\cdot > \cdot\cdot OOH$  sadursmes.

2) Liela aktivācijas enerģiju  $E_a = 79000 \text{ J/mol}$  sadursmē  $HO\cdot > \cdot\cdot OOH$  ar lēnu ātruma  $k = 1.416 \cdot 10^{-16} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$  konstanti disproporcionē  $\cdot\cdot OOH$  oksidējot atomus par  $O_{2(aq)}$  un otros atomus  $\cdot\cdot OOH$  reducē par 2  $OH^-$  joniem,

3) kuri neitralizējas par ūdeni:  $2OH^- + 2H_3O^+ \Rightarrow 2H_2O + 2H_2O$ . Summā producē  $O_{2(aq)} + 2H_2O + 2H_2O + Q$ :

$2H_2O_2 + 2H_2O \rightarrow H_3O^+ + HO\cdot > \cdot\cdot OOH + H_3O^+ \rightarrow O_{2(aq)} + 2H_2O + 2H_2O + Q$  dzīvības resursus.....

2.a Negatīvā sadursmei ar pozitīvo  $HO\cdot > Fe^{3+}$  ir nepieciešami zema  $E_a = 29 \text{ J/mol}$  aktivācijas enerģija. Protonējot **His74**, Asn147 ievērojami palielina ātruma konstanti **KATALĀZEĒ** 30 miljons reīžu kopā ar ģeometrisko faktoru **A uzlabojot** līdz  $A = > 0.131$ :  $H_2O_2 + H_2O + Fe^{3+} \rightarrow H^+ + HO\cdot > Fe^{3+} < \cdot\cdot OOH + H^+ \rightarrow O_{2(aq)} + H_2O + H_2O + Q_{eksotermiska} + Fe^{3+}$ .

Protolīze aktivē aktīvo pārejas kompleksu **skābeklis + ūdens + siltums + KATALĀZE**

Negatīva anjona sadursme ar pozitīvo dzelzs  $Fe^{3+}$  jonu producē dzīvības resursus 30 miljons reizes ātrāk.

Uzrakstīt dismutēšana reakcijas pirmajai un otrajai peroksīda molekulai:

1.  $H-O-O-H_{\text{protolysis}} + Fe(III) + His74 \Rightarrow Fe(IV)-O + (HO^-_{\text{Red}} + H^+_{\text{protonation}} - His74 \Rightarrow H_2O)$  .....

2.  $H-O-O-H_{\text{protolysis}} + Fe(IV)-O_{Ox} + Asn147 \Rightarrow Fe(III) + O=O_{Ox} + (HO^-_{\text{Red}} + H^+_{\text{protonation}} - Asn147 \Rightarrow H_2O)$ .....

3. Divi ne enzimatiskie un bioķīmiskais peroksīda avoti ar izšķīdinātu skābekli ūdens vidē !

1) Smago metālu joni savienojumos dzelzs  $Fe^{3+}$ , vara  $Cu^{2+}$ , mangāna  $Mn^{4+}$ , svina  $Pb^{4+}$  .....

2) Jonizējošais starojums: ultravioletais UV starojums....., rentgena stari **X**....., gamma  $\gamma$  stari....., beta  $\beta^-$  un  $\beta^+$  starojums....., alfa daļiņu  $\alpha^{2+}$  starojums.....

3) **Peroksisomās** etilēna  $-CH_2-CH_2-$  dehidrogenēšana par cis dubultsaiti  $H > C = C < H$  .....

4. Lietojot **Backbone** Display iespēju, norādiet **N-termināla** domēna sākuma aminoskābi ...Asn3... un **C-termināla** domēns beidzas ar aminoskābi Asn500.....? Cik aminoskābes veido CATALĀZI 527..... un **8CAT.pdb** primāro struktūru  $500-3=497$ ;  $497+1=498$ .....?

4a. 1-4 Noteikt izoelektrisko punktu  $IEP = pH = pK_{a-vid}$  un kopējo lādiņu  $pH = 7,36$  vidē .

Noteikt ūdens šķīduma pH ar bovin aknu šūnu katalāzes koncentrāciju  $C = 10^{-7,021667} \text{ M (mol/Litrā)}$ !

Katalāze (EC 1.11.1.6), atrodas aknu šūnu peroksisomās

SQ SEQUENCE 527 >8CAT:A|PDBID|CHAIN|SEQUENCE 67544,77 g/mol

MADNRDPASD	QMKHWKEQRA	AQKPDVLT	TGGGNPVGDKL	NSLTVGPRGPL	LLVQDVVFTDE	MAHFDRE	RIP	ERVVHAKGAG
90	100	110	120	130	140	150	160	
AFGYFEVTHD	ITRYSKAKVF	EHIGKRTPIA	VRFSTVAGES	GSADTVRDP	PRGFAVKFYTED	GNWDLVGNNT	PIFFIRDALL	
170	180	190	200	210	220	230	240	
<b>FPSEI</b> HQKR	NPQTHLKDPD	MVWDFWSLRP	ESLHQVS <b>FLF</b>	SDRGI	PDGHRHMNGYGSHT	FKLNVANGEAV	YCKFHYKTDQ	
250	260	270	280	290	300	310	320	
GIKNSVEDA	ARLAHEDPDY	GLRDLFNIAI	TGNYPSTLY	IQVMTFSEAE	IFPFNPFDLT	KVWPHGDYPL	IPVGKLVLNR	
330	340	350	360	370	380	390	400	
NPVNYFAEVE	Q <b>IAFD</b> PSNMP	PGIEPSPDK <b>M</b>	<b>LOGRLFA</b> Y <b>PD</b>	THRHR	LGPNYLQIPVNC	PYR	ARVANYQRD	PMCMMDNQGG
410	420	430	440	450	460	470	480	
APNYPNSFS	APEHQPSALE	HRTHFSGDVQ	RFNS <b>AND</b> DNV	TQVRTFY	LKV	LNEEQKRKRLC	ENIAGHLKDA	QLFIQKKAVK
490	500	510	520	527				
NFSDVHPEY	GSRIQALLDKY	NEEKPKNAVH	TYVQHGS	HL	AREKANL	CATA	BOVIN	

$pK_{vid}=pK_{sum}/NpK = 1339,51/174 = 7,698333$  pKa skaits 172....+2....=174.....=NpK

Val73, Val74, Ala76, Val116, Ala117, Pro129, Gly131, Val146, Gly147, Phe153, Phe154, Ile155, Ala158, Leu159, Leu160, Phe161, Pro162, Phe164, Ile165, Phe198, Leu199, Phe200, Leu299, Ala333, Phe334, Pro336, Met350, Leu351, Gly353, Phe356, Ala357, Pro359, Ala435 Val72, Val73, Ala75, Val115, Ala116, Pro128, Gly130, Val145, Gly146, Phe152, Phe153, Ile154, nobīde -1 Ala157, Leu158, Leu159, Phe160, Pro161, Phe163, Ile164, Phe197, Leu198, Phe199, Leu298, Ala332, Phe333, Pro335, Met349, Leu350, Gly352, Phe355, Ala356, Pro358, Ala434

Ir uzskaitīti 4 cisteīna Cys atlikumi ar  $pK_{RR} = 8,18$ ; Saskaitītas 174 pKa no tabulas summa 1339,51.....

AA	$pK_{acoo}$	$pK_{NH3+}$	$pK_{RR}$	Nr	AA	$pK_{acoo}$	$pK_{NH3+}$	$pK_{RR}$	Nr	AA	$pK_{acoo}$	$pK_{NH3+}$	$pK_{RR}$	Nr	AA	$pK_{acoo}$	$pK_{NH3+}$	$pK_{RR}$	Nr	
A	--	9,69		1	1	R		12,48	129	45	D		3,65	256	89	E		4,25	419	133
D	--	3,65		2	2	K		10,53	134	46	D		3,65	258	90	H		6	420	134
R	--	12,48		4	3	Y		10,07	136	47	Y		10,07	259	91	R		12,48	421	135
D	--	3,65		5	4	E		4,25	138	48	R		12,48	262	92	H		6	423	136
D	--	3,65		9	5	D		3,65	139	49	D		3,65	263	93	D		3,65	427	137
K	--	10,53		12	6	D		3,65	143	50	Y		10,07	273	94	R		12,48	430	138
H	--	6		13	7	R		12,48	155	51	Y		10,07	279	95	D		3,65	436	139
K	--	10,53		15	8	D		3,65	156	52	E		4,25	287	96	D		3,65	437	140
E	--	4,25		16	9	H		6	165	53	E		4,25	289	97	R		12,48	443	141
R	--	12,48		18	10	K		10,53	168	54	D		3,65	297	98	Y		10,07	446	142
K	--	10,53		22	11	R		12,48	169	55	K		10,53	300	99	K		10,53	448	143
D	--	3,65		24	12	H		6	174	56	H		6	304	100	E		4,25	452	144
D	--	3,65		36	13	K		10,53	176	57	D		3,65	306	101	E		4,25	453	145
K	--	10,53		37	14	D		3,65	177	58	Y		10,07	307	102	R		12,48	455	146
R	--	12,48		46	15	D		3,65	179	59	K		10,53	314	103	K		10,53	456	147
D	--	3,65		53	16	D		3,65	183	60	R		12,48	319	104	R		12,48	457	148
D	--	3,65		58	17	R		12,48	188	61	Y		10,07	324	105	C		8,18	459	149
E	--	4,25		59	18	E		4,25	190	62	E		4,25	327	106	E		4,25	460	150
H	--	6		62	19	H		6	193	63	E		4,25	329	107	H		6	465	151
D	--	3,65		64	20	D		3,65	201	64	D		3,65	334	108	K		10,53	467	152
R	--	12,48		65	21	R		12,48	202	65	E		4,25	343	109	D		3,65	468	153
E	--	4,25		66	22	D		3,65	206	66	D		3,65	347	110	K		10,53	475	154
R	--	12,48		67	23	H		6	208	67	K		10,53	348	111	K		10,53	476	155
E	--	4,25		70	24	R		12,48	209	68	R		12,48	353	112	K		10,53	479	156
R	--	12,48		71	25	H		6	210	69	Y		10,07	357	113	D		3,65	484	157
H	--	6		74	26	D		3,65	212	70	D		3,65	359	114	H		6	486	158
K	--	10,53		76	27	Y		10,07	214	71	H		6	361	115	E		4,25	488	159
Y	--	10,07		83	28	H		6	217	72	R		12,48	362	116	Y		10,07	489	160
E	--	4,25		85	29	K		10,53	220	73	H		6	363	117	R		12,48	492	161
H	--	6		88	30	D		3,65	225	74	R		12,48	364	118	D		3,65	498	162
D	--	3,65		89	31	E		4,25	227	75	Y		10,07	369	119	K		10,53	499	163
R	--	12,48		92	32	Y		10,07	230	76	C		8,18	376	120	Y		10,07	500	164
Y	--	10,07		93	33	C		8,18	231	77	Y		10,07	378	121	E		4,25	502	165
K	--	10,53		95	34	K		10,53	232	78	R		12,48	379	122	E		4,25	503	166
K	--	10,53		97	35	H		6	234	79	R		12,48	381	123	K		10,53	504	167
E	--	4,25		100	36	Y		10,07	235	80	Y		10,07	385	124	K		10,53	506	168
H	--	6		101	37	K		10,53	236	81	R		12,48	387	125	H		6	510	169
K	--	10,53		104	38	D		3,65	238	82	D		3,65	388	126	Y		10,07	512	170
R	--	12,48		105	39	K		10,53	242	83	C		8,18	392	127	H		6	515	171
R	--	12,48		111	40	E		4,25	247	84	D		3,65	395	128	H		6	518	172
E	--	4,25		118	41	D		3,65	248	85	Y		10,07	403	129	R		12,48	522	173
D	--	3,65		123	42	R		12,48	251	86	Y		10,07	404	130	E		4,25	523	174
R	--	12,48		126	43	H		6	254	87	E		4,25	412	131	K		10,53	524	175
D	--	3,65		127	44	E		4,25	255	88	H		6	413	132	L	2,36		527	176

## Uzdevums katalāzes molekulas 8CAT.pdb aprēķinam

Protolītisko konstanti  $pK_a$  izoelektrisko punktu  $IEP=pK_a$  aprēķina saskaitot sānu virkņu  $\Sigma pK_a$  sānu grupa,, **N**-termināla  $pK_{aN}$  termināls  $NH_3^+$  un  $pK_{aC}$  termināls  $COO^-$  konstanšu summu izdalot ar skābes grupu skaitu molekulā  $NpK_a$ :

$$IEP=pK_a=(\Sigma pK_{aR} \text{ sānu grupa} + pK_{aN} \text{ termināls} + pK_{aC} \text{ termināls})/NpK_a$$

Summārais protolītisko līdzsvaru skaits ir  $NpK_a=172\dots+2\dots=174\dots$

527 aminoskābes no tām ar 172+2 protolītiskām  $pK_a$  sānu grupām

**N**-termināla metionīns M  $pK_{aN} \text{ termināls}=9,21$  un

**C**-termināla lizīns K  $pK_{aC} \text{ termināls}=2,34$

Summa ir saskaitāma kā

$$\Sigma pK_a = \Sigma pK_{aR} \text{ side group} + pK_{aN} \text{ terminal} + pK_{aC} \text{ terminal} = 1339,51\dots\dots\dots$$

### 1. Vidējais $pK_{vid}=pK_a=IEP$ **IZO ELEKTRISKAIS PUNKTS**

$$NpK_a=172\dots\dots+2\dots\dots=174\dots\dots$$

$$IEP=\Sigma pK_a / NpK_a = 624,1 / 85 = \mathbf{7,698333}\dots\dots\dots$$

Izoelektriskā punkta  $pH=IEP$  vērtībā aminoskābes un olbaltumvielas **kopējais lādiņš** ir nulle „**0**”

nulles lādiņš „**0**”  $IEP=pH$

**-COOH** & **-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>** pozitīvs **-COO<sup>-</sup>** & **-NH<sub>2</sub>** negatīvs **-COO<sup>-</sup>** & **-NH<sub>2</sub>**

Pasvītro eksistējošu!

### 2. 8CAT.pdb molekulas lādiņa zīmi + nulli „**0**” vai - fizioloģiskā $pH=7.36$

Pasvītro eksistējošu: pozitīvu (+) vai nulles vai negatīvu (-) lādiņu!

**COOH**, **NH<sub>3</sub><sup>+</sup>** pozitīvu+  $pH=7.36 < IEP=7,7$  negatīvu **-COO<sup>-</sup>**, **NH<sub>2</sub>**.

### 3. 8CAT lādiņa zīmi + nulli „**0**” vai - elektroforēzes $pH$ **8.8**

Pasvītro eksistējošu: pozitīvu (+) vai nulles vai negatīvu (-) lādiņu!

**COOH**, **NH<sub>3</sub><sup>+</sup>** pozitīvu+  $IEP=7,7 < pH=8,8$  negatīvu **-COO<sup>-</sup>**, **NH<sub>2</sub>**.

### 4. Aprēķina šķīduma $pH$ $C=10^{-7,021667}$ M 8CAT *Ostvalda atšķaidīšanas likumā*

logaritmam no C

$$pH = \frac{pK_a - \log C}{2} = \frac{7,698333 - \log 10^{-7,021667}}{2} = \frac{7,698333 + 7,021667}{2} = \mathbf{14,7201} / 2 = 7,36\dots\dots$$

Atraktora 7,36 katalāzes 8CAT koncentrācija ir  $C=10^{-7,021667}\dots\dots\dots$  M .

**4b. Veikt katalāzes izoelektriskā punkta IEP=pH=pK<sub>a-vid</sub> analīzi fizioloģiskajā pH=7,36 vidē .  
Noteikt ūdens šķīduma pH ar cilvēka eritrocītu katalāzes koncentrāciju C=10<sup>-7,021667</sup> M (mol/Litrā)!**

**1QQW.pdb eritrocītu Katalāze cilvēka (EC 1.11.1.6) organismā**

SQ SEQUENCE 527 >1QQW:A|PDBID|CHAIN|SEQUENCE 67384,637 g/mol  
MADSRDPASDQM<sup>Q</sup>HWKEQRAAQKADVLTTGAGNPFVGDKLNVIITVGPRGPLLVQDVVFTDEMAHFDRERI PERVVHAKGAG  
AFGYFEVTHDITKYSKAKVFEHIGKKTPIAVRFSTVAGESGSADTVRDRPGRFAVKFYTEDGNWDLVGNNTPIFFIRDPI L  
FPSFIHSQKRNPQTHLKD<sup>P</sup>DMVWDFWSLRPESLHQVSFLFSDRGI PDGHRHMNGYGSHTF<sup>K</sup>LVNANGEAVYCKFHYKTDQ  
GIK<sup>N</sup>LSVEDAARLSQEDPDYGIRDLFNAIATGKYPSWTFYIQVMTFNQAETFPFNPFDLTKVWPHKDYPLI PVGKLVLN<sup>R</sup>  
NPVNYFAEVEQIAFDPSNMPPGIEAS<sup>P</sup>DKMLQGR<sup>L</sup>FAYPD<sup>T</sup>HRHRLGPNYLHI PVNCPYRARVANYQRDGP<sup>M</sup>CMQDNQGG  
APNYYPNSFGAPEQQPSALEHSIQYSGEVRRFNTANDDNVTQVRAFYVNVLN<sup>E</sup>EQRKRLCENIAGHLKDAQIFIQKKA<sup>V</sup>K  
NFTEVHPDYGSHIQALLDKYNAEKPKNAIHTFVQSGSHLAAREKANL

AA	pK <sub>acoo-</sub>	pK <sub>aNH3+</sub>	pK <sub>RR</sub>	Nr	AA	pK <sub>acoo-</sub>	pK <sub>aNH3+</sub>	pK <sub>RR</sub>	Nr	AA	pK <sub>acoo-</sub>	pK <sub>aNH3+</sub>	pK <sub>RR</sub>	Nr	AA	pK <sub>acoo-</sub>	pK <sub>aNH3+</sub>	pK <sub>RR</sub>	Nr
M	--	9,21		1	K	--	10,53	135	45	D	--	3,65	264	89	Y	--	10,07	425	132
D	--	3,65	3	2	Y	--	10,07	137	46	K	--	10,53	273	90	E	--	4,25	428	133
R	--	12,48	5	3	E	--	4,25	139	47	Y	--	10,07	274	91	R	--	12,48	430	134
D	--	3,65	6	4	D	--	3,65	140	48	Y	--	10,07	280	92	R	--	12,48	431	135
D	--	3,65	10	5	D	--	3,65	144	49	E	--	4,25	290	93	D	--	3,65	437	136
K	--	10,53	13	6	R	--	12,48	156	50	D	--	3,65	298	94	D	--	3,65	438	137
H	--	6	14	7	D	--	3,65	157	51	K	--	10,53	301	95	R	--	12,48	444	138
K	--	10,53	16	8	H	--	6	166	52	H	--	6	305	96	Y	--	10,07	447	139
E	--	4,25	17	9	K	--	10,53	169	53	K	--	10,53	306	97	E	--	4,25	453	140
R	--	12,48	19	10	R	--	12,48	170	54	D	--	3,65	307	98	E	--	4,25	454	141
K	--	10,53	23	11	H	--	6	175	55	Y	--	10,07	308	99	R	--	12,48	456	142
D	--	3,65	25	12	K	--	10,53	177	56	K	--	10,53	315	100	K	--	10,53	457	143
D	--	3,65	37	13	D	--	3,65	178	57	R	--	12,48	320	101	R	--	12,48	458	144
K	--	10,53	38	14	D	--	3,65	180	58	Y	--	10,07	325	102	C	--	8,18	460	145
R	--	12,48	47	15	D	--	3,65	184	59	E	--	4,25	328	103	E	--	4,25	461	146
D	--	3,65	54	16	R	--	12,48	189	60	E	--	4,25	330	104	H	--	6	466	147
D	--	3,65	59	17	E	--	4,25	191	61	D	--	3,65	335	105	K	--	10,53	468	148
E	--	4,25	60	18	H	--	6	194	62	E	--	4,25	344	106	D	--	3,65	469	149
H	--	6	63	19	D	--	3,65	202	63	D	--	3,65	348	107	K	--	10,53	476	150
D	--	3,65	65	20	R	--	12,48	203	64	K	--	10,53	349	108	K	--	10,53	477	151
R	--	12,48	66	21	D	--	3,65	207	65	R	--	12,48	354	109	K	--	10,53	480	152
E	--	4,25	67	22	H	--	6	209	66	Y	--	10,07	358	110	E	--	4,25	484	153
R	--	12,48	68	23	R	--	12,48	210	67	D	--	3,65	360	111	H	--	6	486	154
E	--	4,25	71	24	H	--	6	211	68	H	--	6	362	112	D	--	3,65	488	155
R	--	12,48	72	25	Y	--	10,07	215	69	R	--	12,48	363	113	Y	--	10,07	489	156
H	--	6	75	26	H	--	6	218	70	H	--	6	364	114	H	--	6	492	157
K	--	10,53	77	27	K	--	10,53	221	71	R	--	12,48	365	115	D	--	3,65	498	158
Y	--	10,07	84	28	E	--	4,25	228	72	Y	--	10,07	370	116	K	--	10,53	499	159
E	--	4,25	86	29	Y	--	10,07	231	73	H	--	6	372	117	Y	--	10,07	500	160
H	--	6	89	30	C	--	8,18	232	74	C	--	8,18	377	118	E	--	4,25	503	161
D	--	3,65	90	31	K	--	10,53	233	75	Y	--	10,07	379	119	K	--	10,53	504	162
R	--	12,48	93	32	H	--	6	235	76	R	--	12,48	380	120	K	--	10,53	506	163
Y	--	10,07	94	33	Y	--	10,07	236	77	R	--	12,48	382	121	H	--	6	510	164
K	--	10,53	96	34	K	--	10,53	237	78	Y	--	10,07	386	122	H	--	6	518	165
K	--	10,53	98	35	D	--	3,65	239	79	R	--	12,48	388	123	R	--	12,48	522	166
E	--	4,25	101	36	K	--	10,53	243	80	D	--	3,65	389	124	E	--	4,25	523	167
H	--	6	102	37	E	--	4,25	248	81	C	--	8,18	393	125	K	--	10,53	524	168
K	--	10,53	105	38	D	--	3,65	249	82	D	--	3,65	396	126	L	2,36--		527	169
R	--	12,48	106	39	R	--	12,48	252	83	Y	--	10,07	404	127					
R	--	12,48	112	40	E	--	4,25	256	84	Y	--	10,07	405	128					
E	--	4,25	119	41	D	--	3,65	257	85	E	--	4,25	413	129					
D	--	3,65	124	42	D	--	3,65	259	86	E	--	4,25	420	130					
R	--	12,48	127	43	Y	--	10,07	260	87	H	--	6	421	131					
D	--	3,65	128	44	R	--	12,48	263	88										

$$1303,23 \dots \dots \dots / 169 \dots \dots \dots = 7,48983 \dots \dots \dots \quad pK_a \text{ skaits } 167 \dots + 2 \dots = 169 \dots \dots = NpK \quad 1QQW$$

Ir 4 cisteīna Cys atlikumi ar  $pK_{RR} = 8,18$ ; Saskaitītas 169  $pK_a$  no tabulas summa 1303,23.....

Uzdevums katalāzes molekulas 1QQW.pdb aprēķinam

Protolītisko konstanti  $pK_a$  izoelektrisko punktu  $IEP = pK_a$  aprēķina saskaitot sānu virkņu

$\Sigma pK_{aRsānu \text{ grupa}}$ , **N**-termināla  $pK_{aNtermināls} NH_3^+$  un  $pK_{aCtermināls} COO^-$  konstanšu summu izdalot ar

skābes grupu skaitu molekulā  $NpK_a$ :

$$IEP = pK_a = (\Sigma pK_{aRsānu \text{ grupa}} + pK_{aNtermināls} + pK_{aCtermināls}) / NpK_a$$

Summārais protolītisko līdzsvaru skaits ir  $NpK_a = 167 \dots + 2 \dots = 169 \dots$

527 aminoskābes no tām ar 167+2 protolītiskām  $pK_a$  sānu grupām

**N**-termināla metionīns M  $pK_{aNtermināls} = 9,21$  un

C-termināla lizīns K  $pK_{aCtermināls} = 2,34$

Summa ir saskaitāma kā

$$\Sigma pK_a = \Sigma pK_{aRside \text{ group}} + pK_{aNterminal} + pK_{aCterminala} = 1303,23 \dots \dots \dots$$

1. Vidējais  $pK_{vid} = pK_a = IEP$  **IZO ELEKTRISKAIS PUNKTS**

$$NpK_a = 167 \dots \dots + 2 \dots \dots = 169 \dots \dots$$

$$IEP = \Sigma pK_a / NpK_a = 1303,23 / 169 = 7,48983 \dots \dots \dots$$

Izoelektriskā punkta  $pH = IEP$  vērtībā aminoskābes un olbaltumvielas **kopējais lādiņš** ir nulle „0”

nulles lādiņš „0”  $IEP = pH$

**-COOH** & **-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>** pozitīvs **-COO<sup>-</sup>** & **-NH<sub>2</sub>** negatīvs **-COO<sup>-</sup>** & **-NH<sub>2</sub>**

Pasvītro eksistējošu:

2. 1QQW.pdb molekulas lādiņa zīmi + nulli „0” vai - fizioloģiskā  $pH = 7,36$

Pasvītro eksistējošu:

**COOH, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>** pozitīvu+  $pH = 7,36 < IEP = 7,49$  negatīvu **-COO<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub>**.

3. 1QQW lādiņa zīmi + nulli „0” vai - **elektroforēzes pH 8,8**

Pasvītro eksistējošu:

**COOH, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>** pozitīvu+  $IEP = 7,49 < pH = 8,8$  negatīvu **-COO<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub>**.

4. Aprēķina  $C = 10^{-7,23017}$  M 8CAT šķīduma  $pH$  Ostvalda atšķaidīšanas likumā C logaritmam

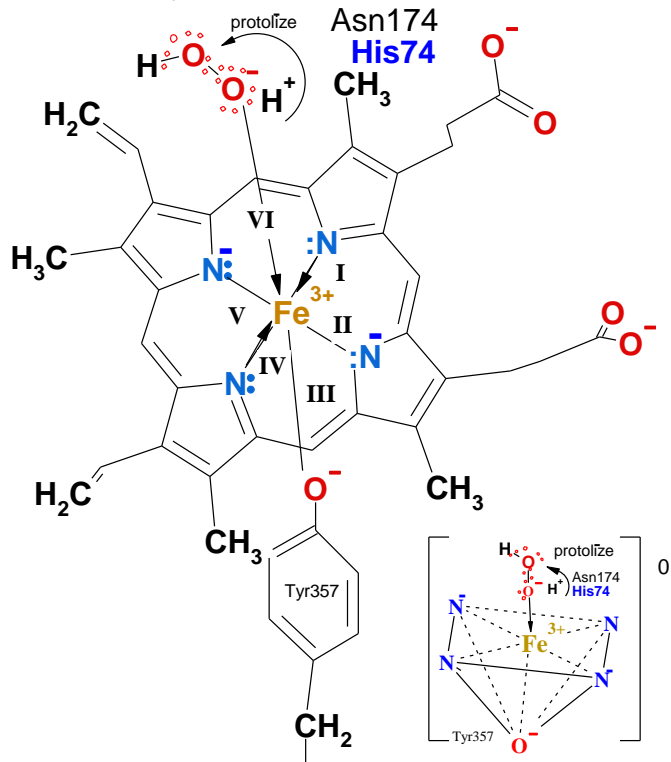
$$pH = \frac{pK_a - \log C}{2} = \frac{7,48983 - \log 10^{-7,23017}}{2} = \frac{7,48983 + 7,23017}{2} = 14,7201 / 2 = 7,36 \dots \dots$$

Atraktora 7,36 katalāzes 1QQW koncentrācija ir  $C = 10^{-7,23017} \dots \dots \dots$  M .



5. Kuras otrējās struktūras satur KATALĀZE? .....**13 Alfa-spirāles**. **beta-muciņa 8 virknes**.....
6. Cik **alfa-spirāles** satur KATALĀZES polipeptīdu molekula? .....**13 Alfa-spirāles**.
7. Kādas **beta struktūras - plāksnītes** un cik **beta virknes** veido KATALĀZES molekulu?...  
.....**beta-muciņa no**..... **8 anti-paralēlām virknēm**.
8. . Cik ceturtejās 4° struktūras komponentes 3° subvienības un cik trešējās 3° struktūras domēnu vienības ar to otrējo 2° struktūru komponentēm atrodami dotajā KATALĀZES vienībā?  
....4 četras tetra mēra vienības,....4 četras olbaltumvielu virknes. Cik otrējās 2° struktūras satur KATALĀZE?**13 Alfa-spirāles; beta-muciņa no 8 anti-paralēlām virknēm**.....
9. **Piltuves veida kanāla** garums, dziļums un platums angstrēmos? ....25.Å.....20-15 Å.....33-19Å
10. Kādi ir **Piltuves-hidrofobo** 11 aminoskābju kārtas numuri polipeptīdā? **Val115**.....**Ala116**.....  
**Pro128**.....**Phe152**.....**Phe153**.....**Phe163**.....**Ile164**.....**Pro178**.....**Val181**.....**Leu198**.....**Phe199**....
11. Kādas ir **Piltuves-polāras-lādētas** 14 aminoskābju kārtas numuri polipeptīdā?  
.....**Ser113**.....**Glu118**.....**Ser121**.....**Arg126**.....**Asp127**.....**Gln167**.....**Lys168**.....  
.....**Lys176**.....**Glu247**.....**His255**.....**Glu453**.....**Glu454**.....**Gln461**.....**His466**.....
12. Hēma hidrofobo kabatiņu trešējo 3° struktūru veido 31 aminoskābe. Uzzīmēt katras no 31 aminoskābes kārtas numuru polipeptīdā! Val72....,Val73....,Ala75....,Val115....,Ala116...., Pro128....,Gly130....,Val145....,Gly146....,Phe152....,Phe153....,Ile154....,Ala157.....,Leu158...., Leu159....,Phe160....,Pro161....,Phe163....,Ile164....,Phe197....,Leu198.....,Phe199....,Leu298...., Ala332....,Phe333....,Pro335....,Met349....,Leu350....,Gly352....,Phe355.....,Ala356....,Pro358....,Ala434...
13. **Hēma** kabatiņas 8 **hidrofilo** aminoskābju kārtas numuri polipeptīdā un 3 funkcijas ir?  
...**Arg353**.....**Tyr<sup>357</sup>**.....**Arg71**.....**Arg111**.....**Glu329**.....**Arg364**.....
- 1) katalizē ar **His74,Asn147** .....**H<sup>+</sup>** deprotonēšanu peroksīda dismutācijā uz **hēma** dzelzs.  
2) saista **H3=156-168 un H9=347-366** .....**hēma** prostētisko grupu.  
3) **Arg71,Arg111,Glu329,Arg364** cieši saistās ar **hēma** .....propionskābju atlikumiem.
14. Pirmā domēna sākuma aminoskābe ir...Asn3. un noslēdzošā aminoskābe ir...Ala75..?
15. Kuru divu pirmo alfa spirāļu nosaukumi ir doti? .....**H1**....**H2**.....
16. **Hēma** apkārtnes domēna sākuma aminoskābe ir...Lys76. un beigu aminoskābe ir...Asn320..
17. 5 spirāļu nosauktie vārdi **hēma** domēnā ir: .....**H3**.....**H4**.....**H5**.....**H6**.....**H7**.....
18. Beta nosaukums un virkņu skaits:.....**beta-muciņa** un .....**8 anti-paralēlas virknes**.
19. Trešā domēna sākuma aminoskābe ir.....Pro321. un beigu aminoskābe ir.....Asp436.....
20. **Karboksi termināla** sākuma aminoskābe ir...Asp437. un beigu aminoskābe ir.....Asn500....
21. **Karboksi-termināla globulīna** 4 spirāļu vārdi ir:..**H10**.....**H11**.....**H12**.....**H13**.....
22. Cik polipeptīdu virknes ir saistītas pie katra **hēma** tetra mērā?.....viena polipeptīdu virkne.
23. Cik **hēmu** atrodas bioloģiskajā KATALĀZES kompleksā **7cat.pdb**?.....četri **hēmi**.
24. Molmasa kD un subvienību skaits KATALĀZES zvana veida ceturtejā struktūrā?....60 kD...  
.....četras subvienības, 60.....kD katras subvienības molmasa, kopā 60\*4=240..... kD.
- 25 **Hēma** dzelzs atoma distance no centra tetra mērā angstrēmos ir 45,66/2=22.83.....Å.
26. Cik **sāls tiltiņu** atrodas tetra mērā?...28 sāls tiltiņi... Attēlojiet **Arg-Asp,Glu** funkcionālo grupu mijiedarbību!..**Arg**≡C—**NH<sub>3</sub><sup>+</sup>**=>.....**sāls tiltiņš**.....<=OOC—C≡**Asp,Glu**.
27. **Hēma** **proksimālā** strukturālās 6 aminoskābes un 3 α spirālē **H9** kārtas numuri polipeptīdā?  
**Val<sup>145</sup>**.....**Pro<sup>335</sup>**.....**His<sup>217</sup>**.....**Arg<sup>353</sup>**.....**Ala<sup>356</sup>**.....**Tyr<sup>357</sup>**..... un **H9 Arg<sup>353</sup>**.....**Ala<sup>356</sup>**.....**Tyr<sup>357</sup>**.....
28. **Hēma** distālo komponentu īpašības? distālā pusē .....kanāls satur  
.....nopolārus un .....polārus **atlikumus** dažus no kuriem dod **beta-muciņa** .....
29. Kādi pieci 5 starp molekulārie spēki (sauktas arī par saitēm) ir zināmi bioķīmijas sistēmās?  
1....Ūdeņraža saite 2....Hidrofobās 3...Sāls tiltiņi, 4.-**S-S**-...disulfīda saite 5....koordinatīvā saite
30. Kuri četri 4 starp molekulārie spēki saloka KATALĀZES molekulu? Atzīmēt noteiktos!  
1....Ūdeņraža saite 2....Hidrofobās 3...Sāls tiltiņi, 5....koordinatīvā saite

31. Atzīmējiet prostētiskās grupas KATALĀZES kabatas izbūves komponentes: pirola cikli,



propionāta atlikumi, **hēma** apkārtnes kabata ir hidroforā, koordinatīvā kompleksa veidotāja atoma saišu īpašības ir donoru un jonu akceptoru saites ar koordinācijas skaitli N=6

32. Novieto rindā sešus atomus koordinatīvo un jonu saites veidotājus ar dzelzs jonu  $Fe^{3+}$ !

$H: \cdot \cdot O: \cdot \cdot O: \cdot \cdot H, :N:, :N:, -O:, :N:, :N: \dots \dots \dots$

1..... 2 3 4 5 6.....

33. Saskaitiet zīmējumā pa kreisi koordinācijas skaitli N=VI.. dzelzs Fe atomam KATALĀZĒ!

34. Kāda nepolāra, polāra vai jonu koordinatīvā dzelzi  $Fe^{3+}$  saista ar Tyr357  $-O^-$  grupu? .....

jonu saite.....

35. Izskaidrot Asn147, His74 nozīmi KATALĀZĒ! Iesaistīti desorbētā protona  $H^+$  pārnēsē .....

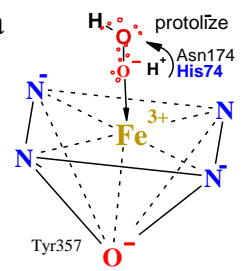
$HO^- + H^+ - Asn147, His74 \rightarrow H_2O \dots \dots \dots$

36. Attēlot sadursmes pus heksagonālu, piramidāli

apgrieztu koordināciju un norādiet koordinatīvā kompleksa neitrālo nulles lādiņu.....

37. Peroksīda deprotonēts  $H: \cdot \cdot O: \cdot \cdot O: \cdot \cdot H + H^+$  anjons un izskaidrot anjona brīvā elektrona reaktivitāti! Reaktīvs nozīmē radikāls ar brīvo .....

37.a Attēlot peroksīda anjona un dzelzs Fe(III) sadursmes mazās aktivācijas enerģijas  $29 \text{ kJ/mol}$ , jo negatīvs pievelk pozitīvu .....



38. Ko un kā KATALĀZE kompleksajās reakcijās secīgi veicina un producē? .....

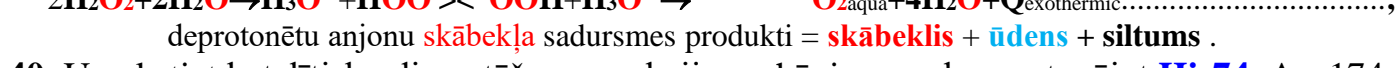
1) ) veicina sintēzes • 100% iznākumu neaizstājamām nepiesātinātām taukskābēm  $\omega=6, \omega=3 \dots \dots \dots$

2) jo dzēš peroksīda molekulas  $H_2O_2$  līdz nullei  $[H_2O_2]=0 \dots \dots \dots \text{moli/litrā.}$

3) KATALĀZE trīsdesmit miljonus reižu ātrāk  $H_2O_2$  pārvērš dzīvības resursos: skābeklī+ūdenī+siltumā..... un etilēn grupu  $-CH_2-CH_2-$  dehidrogenāze pārvēršot par cis dubult saiti  $H > C = C < H \dots \dots \dots$

39. Bez katalizatora spontāna dismutēšana. Protolīzes aktivēta anjonu sadursme!

Protolīzi  $pK_a=11,75: 2H_2O_2 + 2H_2O \rightarrow H_3O^+ + HOO^- + ^-OOH + H_3O^+ \dots \dots \dots$  rada dismutāciju sadursmē:



40. Uzrakstiet katalītisko dismutēšanas reakciju mehānisma soļos protonējot His74, Asn174 peroksīda deprotonēšanā sadursmē KATALĀZES aktīvajā centrā ar Fe(III)-O-Tyr357-E!

1.  $H-O-O-H \text{ protolysis} + His74 + Fe(III)-O-Tyr357-E \Rightarrow H^+ - His74_{\text{protonate}} + HOO^- \rightarrow + Fe(III)-O-Tyr357-E \dots \dots \dots$

2.  $H^+ His74_{\text{protonate}} + HOO^- \rightarrow + Fe(III)-O-Tyr357-E \Rightarrow HO^-_{\text{Red}} + H^+ His74_{\text{protonate}} + OxO-Fe(IV)-O-Tyr357-E \dots \dots \dots$

3.  $HO^-_{\text{Red}} + H^+ - His74_{\text{protonate}} + OxO-Fe(IV)-O-Tyr357-E \Rightarrow RedH_2O + His74 + OxO-Fe(IV)-O-Tyr357-E \dots \dots \dots$

4.  $\Rightarrow H-O-O-H \text{ protolysis} + Asn147 + O-Fe(IV)-O-Tyr357-E \Rightarrow H^+ Asn147 + HOO^- \rightarrow + O-Fe(IV)-O-Tyr357-E \dots \dots \dots$

5.  $H^+ Asn147 + HOO^- \rightarrow + O-Fe(IV)-O-Tyr357-E \Rightarrow HO^-_{\text{Red}} + H^+ Asn147 + OxO-O-Fe(IV)-O-Tyr357-E \dots \dots \dots$

6.  $\Rightarrow HO^-_{\text{Red}} + H^+ Asn147 + OxO-O-Fe(IV)-O-Tyr357-E \Rightarrow RedH_2O + Asn147 + OxO-O-Fe(IV)-O-Tyr357-E \dots \dots \dots$

7.  $RedH_2O + OxO-O-Fe(IV)-O-Tyr357-E \Rightarrow RedH_2O + OxO=O + -Fe(III)-O-Tyr357-E \dots \dots \dots$

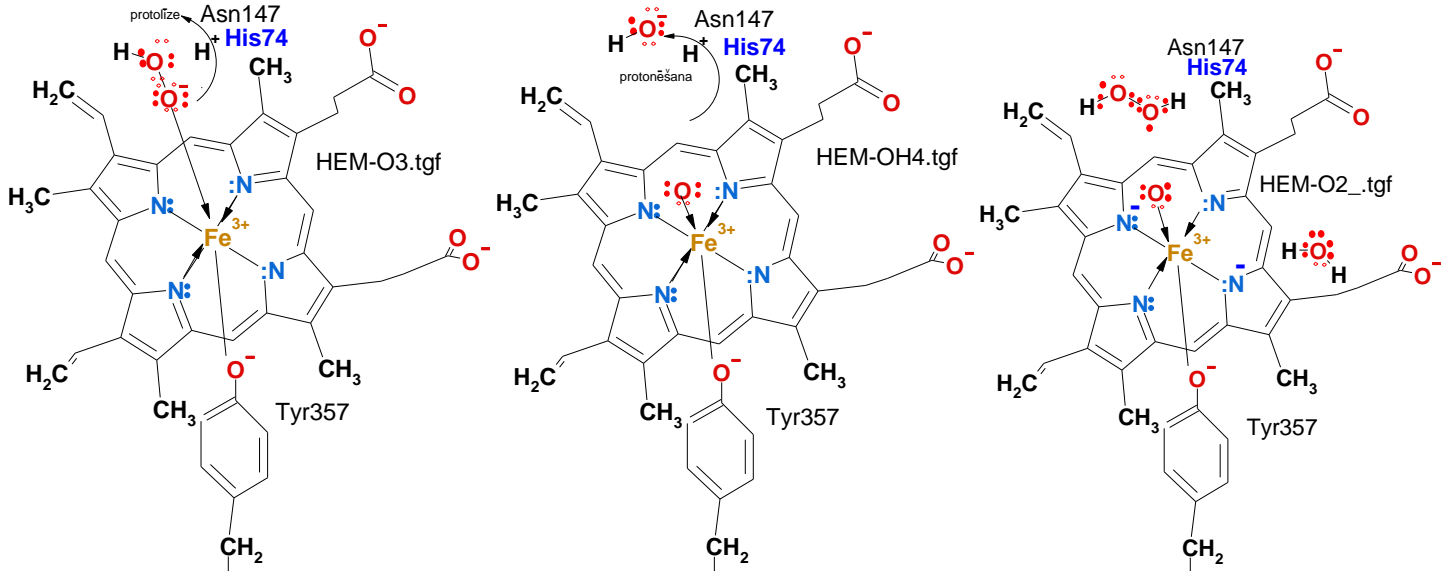
Summā:  $2H_2O_2 + CAT \rightarrow H_3O^+ + HOO^- > Fe(III) < ^-OOH + H_3O^+ \rightarrow O_{2(aqua)} + 2H_2O + Q_{exothermic} + CAT$

Protolīze aktivē aktīvo pārejas kompleksu skābeklis+ ūdens+ siltums+ KATALĀZE

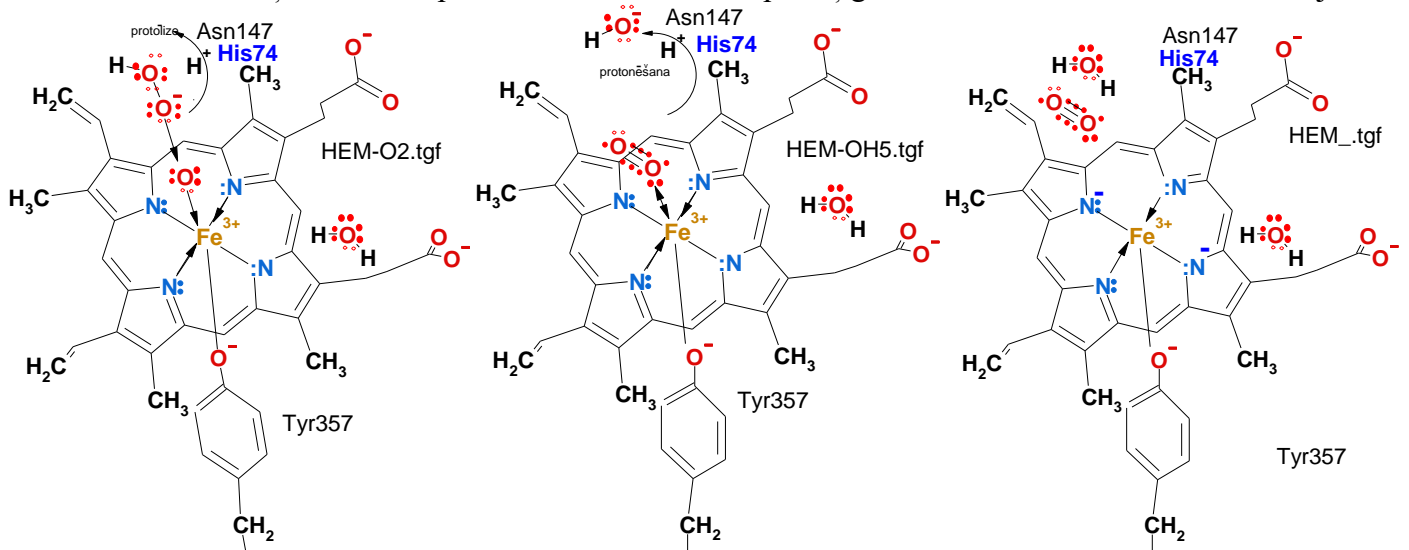
1. Sadursmē oksidējas skābekļa atoms un deprotonējas:  $OxO-Fe(III)$  un  $H^+ His74, Asn174; \dots \dots \dots$

2. reducējas otrs atoms par hidroksīdu  $HO^-_{\text{Red}}$  un protonējas par  $H_2O \dots \dots \dots$

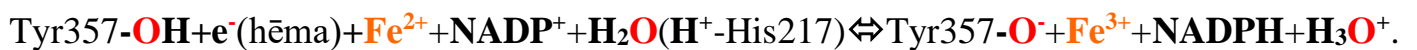
41. KATALĀZĒ  $\text{H}_2\text{O}_2$  protolīze ar dismutāciju sadursmē producē dzīvības resursu  $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$ ?



Hidrofoba hēma kabatiņa ir ar 31 nepolārām aminoskābēm - patvaļīga oksidēšanās-reducēšanās nedarbojas:



42. Ko KATALĀZĒ stabilizē cieši piesaistītais **NADPH**?



**NADPH** stabilizē  $\text{Tyr357-O}^- + \text{Fe}^{3+}$  jonu saiti..... novirza līdzsvaru pa labi ar liela ātruma protolīzes atraktoriem  $\text{pH}=7,36$ ..... un koncentrāciju  $[\text{H}_2\text{O}]=55,3$ .....<sup>mol/L</sup>

43. Divas beta plāksnes Ūdeņraža saites saista tetra mēra sub vienības ar:

....4 beta virknēm. .... 1. [lapas pusē](#):

44. Attēlot ūdeņraža saiti raksturīgu elektronegatīviem elementu atomiem **O** un **N** starp peptīdu: karbonila  $>\text{C}=\text{O}$  vai imino grupu!  $>\text{C}=\text{O} \dots \text{H}-\text{N}<$ ..... vai  $>\text{N}-\text{H} \dots \text{O}=\text{C}<$ .....

kā arī peptīdu karbonila  $>\text{C}=\text{O}$  ar hidroksila grupu Ser:  $>\text{C}=\text{O} \dots \text{H}-\text{O}-\text{Ser}$ .....,

un karbonila  $>\text{C}=\text{O}$  ar amino atlikuma ūdeņradi His sanu virknē  $>\text{C}=\text{O} \dots \text{H}-\text{N}<\text{His}$  .....

45. Arēnusa ātruma konstantes **k** → izteiksmē aktīvo sadursmju skaits  $e^{-E_a/(RT)} = \exp(-E_a/(RT)) = 0,988$ .....!

→  $\mathbf{k} = \mathbf{A} \dots \bullet e^{-E_a/(RT)}$ .....  
 aktivācijas enerģijas  $E_a = 29$ .....<sup>J/mol</sup>  
 ģeometriskā faktora  $\mathbf{A} = 0,13$ ..... un  
 no temperatūras  $\mathbf{T} = 298,15$ ..... K.



46. Cik reizes samazinās aktivācijas enerģija  $E_a$  KATALĀZĒ salīdzinot bez katalizatora?

$E_{aKATALĀZE}=29 \dots\dots J/mol$ ;  $E_{a(bez\ kataliz)}=79000 \dots\dots J/mol$   $79000/29=2724 \dots\dots$  reizes mazāka .

47. Cik reizes palielinās pirms eksponenciālais-ģeometriskais faktors  $A_{bez\ kataliz}=0.01$  KATALĀZĒ?

$A_{KATALĀZE}=0.13$ ; uzlabo ģeometrisko faktoru  $A_{KATALĀZE} 0.13/0.01 = 13 \dots\dots$  reizes.

48. Norādīt fizikālo jēgu Bolcmaņa eksponenciālajam faktora  $0.988 = \exp(-E_a/(RT))$  lielumam!

→  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = A \cdot 0.988$  Pareizu aktīvo rezultātīvu ( $E_a$ ) sadursmju skaits 988.....no 1000 kopējo sadursmju skaita .

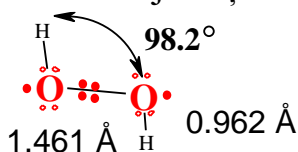
49. Kāda fizikāla jēga pirms eksponenciālam-ģeometriskam faktoram viens  $1=A$ ?

Molekulu ģeometrija produktīvām sadursmēm ir  $A=1\dots$

ja no 100 sadursmēm produktīvas ir 100.....

50. Ko nozīmē perfekts pirms eksponenciālais-ģeometriskais faktors  $1=A$ ?

Perfekta sadursmju daļa 1 nozīmē 100% pareizas sadursmes.



51. Uzzīmējiet peroksīda ģeometriju saišu lenķus, distanci **O - H** un **O - O** elektronu struktūru! .....

52. Cik reizes palielinās KATALĀZES ātruma konstante 1 molam peroksīda **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** šķīdumā vienā litrā ?

dzīvības resursos **O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+Q**? **skābeklis + ūdens + siltums + KATALĀZE**

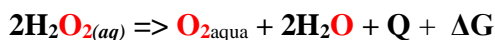
$$\sqrt{\frac{v}{v}} = \frac{CAT}{\sqrt{k}} \cdot [H_2O_2] = 0.36 \cdot [H_2O_2]; \dots\dots$$

$$\frac{CAT}{\sqrt{k}} / \sqrt{k} = 0,36/1,19 \cdot 10^{-8} = 30 \cdot 10^6 \dots\dots$$
 reizes lielāks ātrums...

53. Peroksīda **2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq)+2H<sub>2</sub>O** protolīze un dismutēšana skābekļa atomu sadursmē =>**O<sub>2</sub>aqua+2H<sub>2</sub>O+Q**

Studijas termodinamikā  $\Delta H_H$ ,  $\Delta S_H$ ,  $\Delta G_H$  par dismutēšanas reakcijas veidu eksotermiska. Peroksīda

**2H<sub>2</sub>:...:O:-:O:...:H** pārvēršanās par **O<sub>2</sub>aqua + 2H<sub>2</sub>O + Q** temperatūrā (25 C) 298,15 K, lietojot tabulas datus!



Viela	$\Delta H_H^{\circ}, kJ/mol$	$\Delta S_H^{\circ}, J/mol/K$	$\Delta G_H^{\circ}, kJ/mol$
<b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b>	-285,81	-3,854	-213,275
<b>O<sub>2</sub>aqua</b>	-11,715	110,876	16,4
<b>O<sub>2</sub>aqua</b>	<b>-11,70</b>	<b>-94,2</b>	<b>16,40</b>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>l</b>	-237,129	69,91	-237,129
<b>H<sub>2</sub>O</b>	-285,85	69,9565	-237,191
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>-286,65</b>	<b>-453,188</b>	<b>-151,549</b>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq)</b>	-191,17	143,9	-134,03
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq)</b>	<b>-191,99</b>	<b>-481,688</b>	<b>-48,39</b>

CRC 2010 ;

Biothermodynamic 2006;

$$\Delta H_{Hess} = \Delta H^{\circ} O_2 + 2\Delta H^{\circ} H_2O - 2\Delta H^{\circ} H_2O_2 = -201,02 \dots\dots = -201,06 \dots\dots kJ/mol$$

$$= -11,7 - 2 \cdot 286,65 - (2 \cdot -191,99) = -201,02 \dots\dots kJ/mol \text{ eksotermiska..}$$

$$= -11,7 - 2 \cdot 285,85 - (2 \cdot -191,17) = -201,06 \dots\dots kJ/mol$$

$$2. \Delta S_{izklydeta} = -\Delta H_H / T = -(-201,02) / 298,15 = 674,2 \dots\dots J/mol/K ; \Delta S_{izklydeta} = -\Delta H_H / T = -(-201,06) / 298,15 = 674,36 \dots\dots J/mol/K ;$$

$$\Delta S_{Hess} = \Delta S^{\circ} O_2 + 2\Delta S^{\circ} H_2O - 2\Delta S^{\circ} H_2O_2 = -94,2 + 2 \cdot -453,188 - (2 \cdot -481,688) = -37,2 \dots\dots J/mol/K ;$$

$$\Delta S_{Hess} = \Delta S^{\circ} O_2 + 2\Delta S^{\circ} H_2O - 2\Delta S^{\circ} H_2O_2 = 110,876 + 2 \cdot 69,9565 - (2 \cdot 143,9) = -37 \dots\dots J/mol/K ;$$

$$2. \Delta S_{kopēja} = \Delta S_H + \Delta S_{izklydeta} = -37,2 + 674,2 = 637 \dots\dots J/mol/K \Delta S_{kopēja} = -37,011 + 674,36 = 637,35 \dots\dots J/mol/K ;$$

$$4. \Delta G_{Hess} = \Delta H_H - T \cdot \Delta S_H = -201,02 - 298,15 \cdot -0,0372 = -189,9 \dots\dots kJ/mol \text{ eksoergiska} \dots\dots \text{patvaļīga} \dots\dots$$

$$\Delta G_{Hess} = \Delta H_H - T \cdot \Delta S_H = -201,06 - 298,15 \cdot -0,037 = -190 \dots\dots kJ/mol ;$$

$$T \cdot \Delta S_{kopēja} = 0,637 \cdot 298,15 = 189,9 \dots\dots kJ/mol ; T \cdot \Delta S_{kopēja} = 0,63735 \cdot 298,15 = 190 \dots\dots kJ/mol ;$$

Liela ātruma protolīze peroksīda dismutēšana (reducēšana un oksidēšana).

$[H_2O_2] = 1; 10^{(-10)}$  M bioķīmijas koncentrācijas  $[O_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5}$  M,  $[H_3O^+] = 10^{-7,36}$  M,  $[H_2O] = 55,3$  M.

Red  $H_2O_2 + 2H_2O = O_2 + 2H_3O^+ + 2e^-$ ;  $E^\circ_{H_2O_2} = 0,4495$  V **Absolūtais** standarta potenciāls;

$E_{\text{Red}} = E^\circ_{H_2O_2} + 0,0591/2 \cdot \lg([O_{2\text{aqua}}] \cdot [H_3O^+]^2 / [H_2O_2] / [H_2O]^2) = 0,4495 + 0,0591/2 \cdot \lg(6 \cdot 10^{(-5)} \cdot 10^{(-7,36 \cdot 2)} / 10^{(-10)} / 55,3^2) = 0,08227$  V

$E_{\text{Red}} = E^\circ_{H_2O_2} + 0,0591/2 \cdot \lg([O_{2\text{aqua}}] \cdot [H_3O^+]^2 / [H_2O_2] / [H_2O]^2) = 0,4495 + 0,0591/2 \cdot \lg(6 \cdot 10^{(-5)} \cdot 10^{(-7,36 \cdot 2)} / 1 / 55,3^2) = -0,2132$  V

Ox  $H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- = 4H_2O$ ;  $-E^\circ_{OxH_2O_2} = -1,6855$  V **Absolūtais** inversais standarta potenciāls.

$-E_{Ox} = -E^\circ_{H_2O_2Ox} + 0,0591/2 \cdot \lg([H_2O]^4 / [H_2O_2] / [H_3O^+]^2) = -1,6855 + 0,0591/2 \cdot \lg(55,3^4 / 10^{(-7,36 \cdot 2)} / 10^{(-10)}) = -0,749$  V;

$-E_{Ox} = -E^\circ_{H_2O_2Ox} + 0,0591/2 \cdot \lg([H_2O_2] \cdot [H_3O^+]^2 / [H_2O]^4) = -1,6855 + 0,0591/2 \cdot \lg(1 \cdot 10^{(-7,36 \cdot 2)} / 55,3^4) = -2,3265$  V

$[H_2O_2] = 1$  M;  $[H_2O_2] = 10^{(-10)}$  M; koncentrācijas  $2H_2O_{2aq} \rightleftharpoons O_{2\text{aqua}} + 2H_2O$ ;

$[H_2O_2] = 10^{(-10)}$  M;  $\Delta G_{\text{eqBioChem}} = (E^\circ_{\text{Red}} - E^\circ_{\text{Ox}}) \cdot F \cdot n = (0,08227 - 0,749) \cdot 96485 \cdot 2 = (-1,236) \cdot 96485 \cdot 2 = -128,7$  kJ/mol ;

$[H_2O_2] = 1$  M;  $\Delta G_{\text{eqBioChem}} = (E^\circ_{\text{Red}} - E^\circ_{\text{Ox}}) \cdot F \cdot n = (-0,2132 - 2,3265) \cdot 96485 \cdot 2 = (-2,5397) \cdot 96485 \cdot 2 = -490,1$  kJ/mol ;

$\Delta G_{\text{Alberty}} = G_{O_2\text{Biochem\_arteriaj}} + 2 \cdot G_{H_2O\text{BioChemistry}} - 2 \cdot G_{H_2O_2} = 78,08 + 2 \cdot 85,64 - 2 \cdot 364,79 = -480,22$  kJ/mol;

Brīvās enerģijas izmaiņas minimums maisījumā sasniedzot **labvēlīgu absolūtā** potenciāla standarta līdzsvaru:

$\Delta G_{\text{eqStandart}} = (E^\circ_{H_2O_2} - E^\circ_{H_2O_2Ox}) \cdot F \cdot n = (0,4495 - 1,6855) \cdot 96485 \cdot 2 = (-1,1845) \cdot 96485 \cdot 2 = -238,5$  kJ/mol ;

$\Delta G_{\text{HessAlberty}} = G_{O_2} + 2G_{H_2O} - 2G_{H_2O_2} = 330 + 2 \cdot (0) - (2 \cdot 284) = -238$  kJ/mol ; **Alberty**

**Absolūtā** potenciālu skala sakrīt ar **Alberty** absolūto brīvās enerģijas skalu.

$$\frac{[O_2]_{\text{aqua}} \cdot [H_2O]^2}{[H_2O_2]_{\text{aqua}}^2} = K_{\text{eqStandarta}} = K_{H_2O_2} = \exp(-\Delta G_{\text{eqStandarta}} / R / T) = \exp(238500 / 8,3144 / 298,15) = 10^{41,8} \dots\dots$$

Eksotermiskas un eksoerģiska  $H_2O_2(aq)$  dismutēšanas Homeostāzes reakcijas Hesa

**53.10** Homeostāzes brīvā enerģijas izmaiņa  $\Delta G_{\text{Alberty}} = -480,22$  kJ/mol negatīva,

**53.10a** Hesa **Alberty** brīvā enerģijas izmaiņa  $\Delta G_{\text{HessAlberty}} = -238$  kJ/mol negatīva,

**53.11** **Absolūtā** potenciālu skala  $\Delta G_{\text{eqStandart}} = -238,5$  kJ/mol sakrīt ar **absolūto** skalu

brīvai enerģijai. sasniedzot līdzsvara maisījuma konstanti

$$K_{\text{eqBioChem}} = 10^{41,8} \dots\dots$$

Lešatelje princips ir Prigožina atraktora brīvās enerģijas izmaiņas minimuma  $\Delta G_{\text{min}}$  sasniegšana. Liela ātruma protolīzes atraktori pH=7,36, skābeklis gaisā 20,95% atrodas līdzsvara stāvoklī, kamēr homeostāze neatgriezeniski turpinās, jo ir ne līdzsvara stāvoklis. Prigožina atraktors Nobela prēmija ķīmijā 1977. gadā.

KATALĀZE dzēš peroksīda molekulas  $H_2O_2$  simts procentīgam  $\omega=6$ ,  $\omega=3$  iznākumam neaizstājamo taukskābju elongācijas sintēzei peroksisomās.

KATALĀZES reaktivitāte ir neatgriezeniskas homeostāzes nepieciešams Brauna molekulārais dzinējs evolūcijai un izdzīvošanai.

Secinājumi

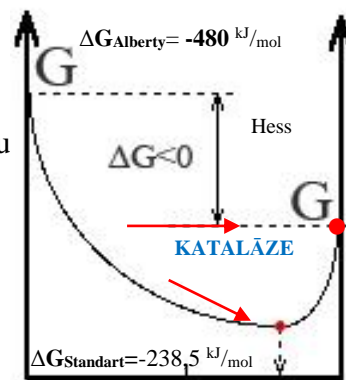


Protolīze aktīvē aktīvo pārejas kompleksu **skābeklis** + **ūdens** + **siltums** + **KATALĀZE**

KATALĀZES reaktivitāte producē dzīvības resursus  $O_{2\text{aqua}} + 2H_2O + Q$

1. KATALĀZE pedalās reakcijā aktīvā pārejas kompleksa sadursmē  $HOO \cdot > Fe^{3+} < \cdot OOH$  un .....produkts izdalās neizmainīts CAT.....
2. KATALĀZE samazina aktivācijas enerģiju  $E_a$  no 79000 J/mol līdz 29 J/mol samazina 2724....reizes.
3. KATALĀZE uzlabo ģeometrisko faktoru no  $A=0.01$  līdz  $A=0.13$  uzlabo 13..... reizes.
4. KATALĀZE palielina reakcijas ātruma konstanti  $k$  no  $1.9 \cdot 10^{-8} M^{-1}s^{-1}$  līdz  $0.36 M^{-1}s^{-1}$  par reizēm ..... $30 \cdot 10^6$  trīsdesmit miljons reizes lielāka vērtība.....
5. Prigožina atraktors KATALĀZES reaktivitāte ir nepieciešams dzīvības molekulārais dzinējs pārvēršot produktus 100% iznākumā • dzēšot peroksīda molekulas.....
6. KATALĀZES reaktivitāte producē dzīvības resursus:

$\omega=6$ ,  $\omega=3$  taukskābes **skābekli** + **ūdeni** + **siltumu**  $O_{2\text{aqua}} + 2H_2O + Q$  .....

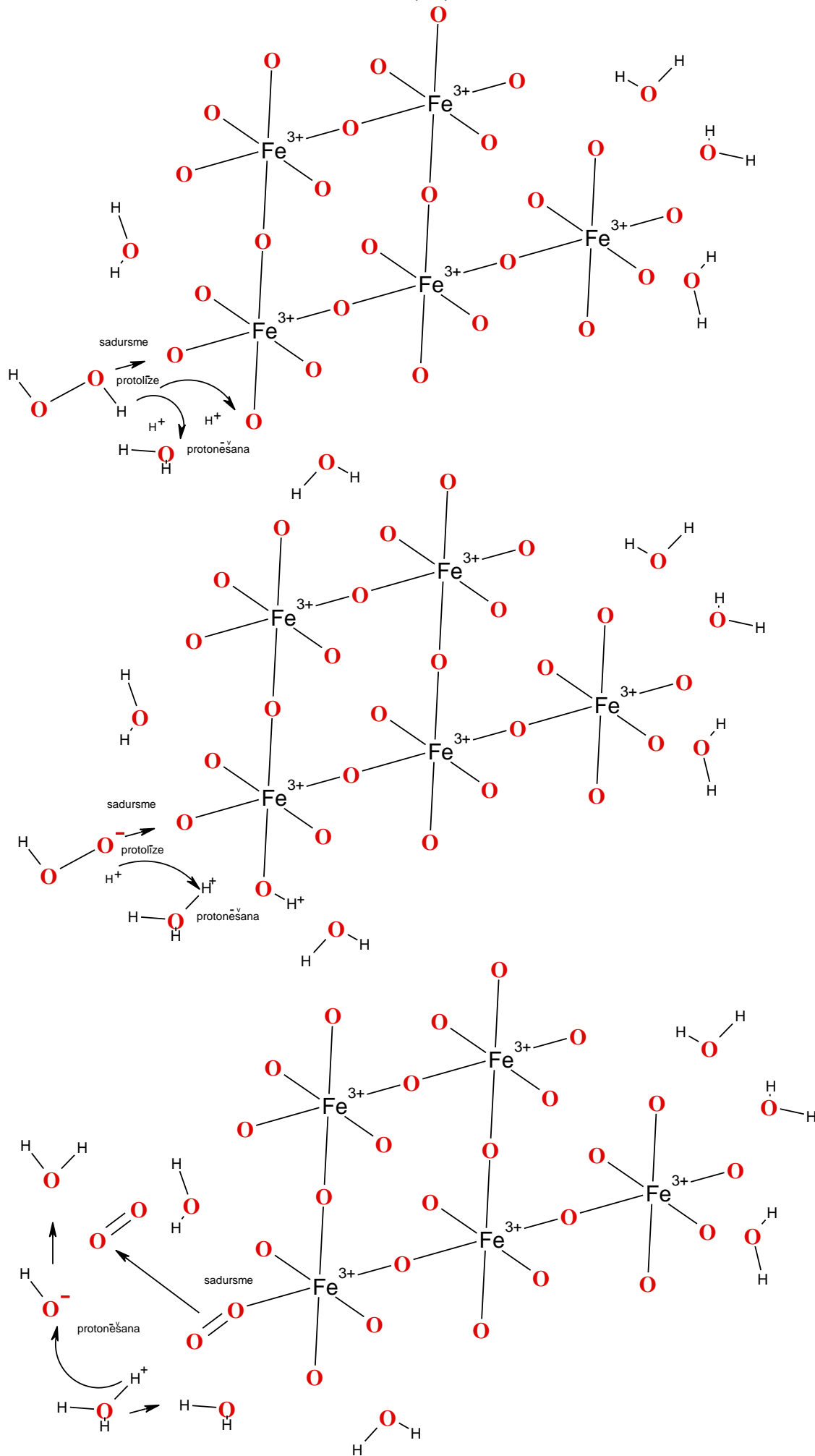


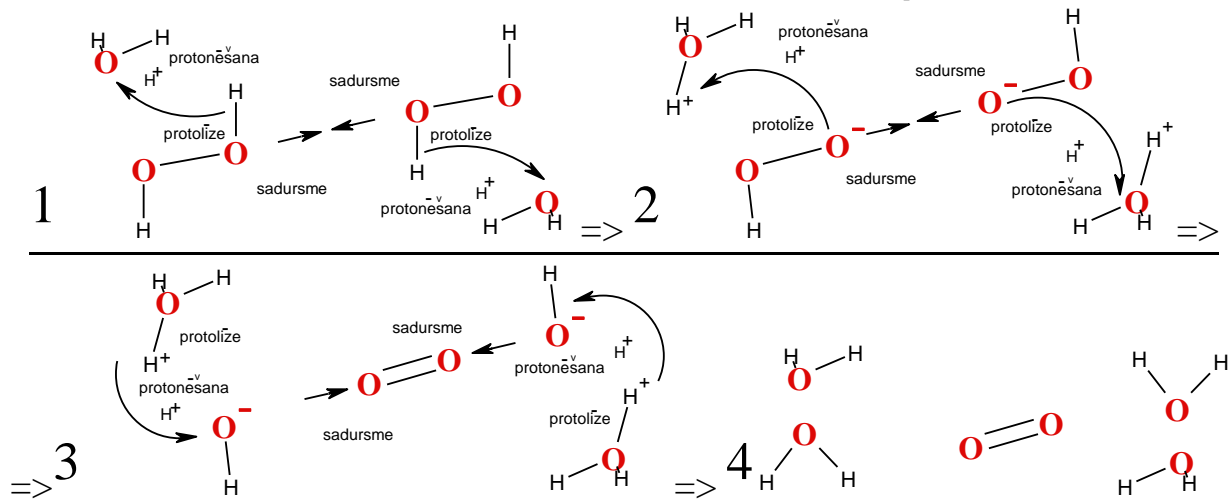
A+A 50% B+2 C  
 $2H_2O_2(aq)$  reaktanti un produkti ir  $O_{2\text{aqua}} + 2H_2O$ .

## Literatūra.

1. [David R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics .90th ed. Taylor and Francis Group LLC; 2010 .](#)
2. Prigogine I, Defey R. Chemical Thermodynamics. Longmans Green & co ©; 1954.
3. Prigogine I, Nicolis G. Self-Organization in Non-Equilibrium Systems. Wiley, 1977.
4. [Prigogine I. Time, Structure and Fluctuations. Lecture, The Nobel Prize in Chemistry; 1977.](#)
5. [Kuman M. New light on the attractors creating order out of the chaos. \*Int J Complement Alt Med.\* \*\*11\*\*\(6\), 337, \(2018\) ;](#)
6. [Nelson DL, Cox MM. Lehninger Principles of Biochemistry. 5<sup>th</sup> ed. New York: W.H. Freeman and company; 2008.](#)
7. [Xing W, Yin G, Zhang J. Rotating Electrode Method and Oxygen Reduction Electrocatalysts. \*Elsevier\*; 6 \(2014\) .](#)
8. [Alberty RA. Biochemical Thermodynamic's : Applications of Mathematics. John Wiley & Sons, Inc. 1-463, \(2006\).](#)
9. [Pinard MA, Mahon B, McKenna R. Probing the Surface of Human Carbonic Anhydrase for Clues towards the Design of Isoform Specific Inhibitors. \*BioMed Research International\*; \*\*2015\*\*, 3 \(2015\).](#)
10. Kotz JC, Purcell KF. Chemistry and chemical reactivity. Saunders College Publishing; 1991.
11. [White VM. THE CARBON CYCLE, ISOTOPES, AND CLIMATE I and II. Lectures 37, 38; 2003 .](#)
12. [Hanania J, Pomerantz C, Stenhouse K, Toor J, Donev J. Carbon cycle. University of Calgary's 2020 .](#)
13. [Der wohltemperierte Planet. \*Der Spiegel.\* 2007 Nr.19:148-154. German .](#)
14. [Kaksis A. The Biosphere Self-Organization Attractors drive perfect order homeostasis reactions to link bioenergetic with functionally activate oxygen and carbon dioxide molecules. 7th International Conference on New Trends in Chemistry September 25-26, 2021.27-32.](#)
15. [Kaksis A. HIGH RATE PROTOLYSIS ATTRACTORS ACTIVATE energy over zero  \$\Delta G\_{H\_2O=CO\_2\(g\)}=0\$  kJ/mol of water and carbon dioxide. FREE ENERGY CONTENT as BIOSPHERE Self-ORGANIZATION creates PERFECT ORDER IRREVERSIBLE HOMEOSTASIS PROGRESS. 9th International Conference on New Trends in Chemistry 19-21 May, 2023. 14-19.](#)

# Katalīze ar dzelzs(III) oksīdu $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .





Katalīze ar mangāna(II) oksīdu MnO.

