

## Atraktori **bioķīmijas termodinamika** Ilja Prigožins 1977. gada Nobeļa prēmija

**Termodinamisko Atraktoru** deklarācija Iljas Prigožina 1977. gada Nobeļa prēmijas lekcijā raksturo kvantitatīvās studijas par brīvās enerģijas **G** pārneši dzīvajos organismos, par to **ķīmisko procesu funkcijām dabā**, uzstādot **atraktorus** par šo pārvērtību virzītājiem un mērķiem.

Dzīvie organismi ir organiski regulētas kompleksas sistēmas, disipatīvas struktūras saturoši, neatgriezenisko procesu darbināti, ar noteiktiem **atraktoriem** virzīti organismu molekulāro mašīnu dzinēji, evolūcijas un izdzīvošanas homeostāzes instrumenti.

<http://aris.gusc.lv/ChemFiles/Attractor/1977NobelPrize.pdf>

### Fotosintēzes Skābekļa **O<sub>2</sub>** atraktors atmosfērā 20,95 %

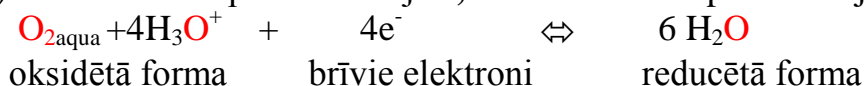
Zaļo augu **CO<sub>2</sub>** asimilācija un **O<sub>2</sub> OSMOZE** gaisā 20,95% fotosintēzes produkcijas atraktors.

Eksperimentāli izpētīta fotosintēzes spēja sasniegt skābekļa koncentrāciju gaisā 20,95 %. Pagatavojot gaisa sastāvu ar 2% skābekļa zaļie augi ātri 24 stundu laikā atjauno, apstājoties fotosintēzes ātrumam homeostāzes koncentrācijā 20,95% tilpuma procenti.

Atraktors 20,95 % skābekļa atmosfērā darbojas lokāli foto sintezējošiem organismiem un mērījumi pierāda šī atraktora globālo dzīvības ietekmi.

**Nernsta potenciāla O<sub>2</sub><sub>aqua</sub>/ H<sub>2</sub>O** red-oks sistēmas acidozes oksidatīvā stresa fizioloģiskais mehānisms iznīcinoši bīstami dzīvībai! Oksidatīvā stresā norisinās haotiskas, piesārņojošas, **ne enzīmātiskas** oksidēšanās reakcijas daudzveidīgos ķēdes reakciju un paralēlos produktos, sagraujot organismu!

Ūdens vidē (asins plazmā) skābeklis ir stiprs oksidētājs **1,229 V** atbilstoši pus reakcijai:



Arteriālo asiņu koncentrācija  $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5}$  M un pH=7,36 koncentrācija  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36}$  M.

$$E = 1,229 \text{ V} + 0,01478 \cdot \lg([\text{O}_{2\text{aqua}}] \cdot [\text{H}^+]^4) = 1,229 + 0,01478 \cdot \lg(6 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-7,36 \cdot 4}) = \mathbf{0.70076 \text{ V}}$$

Ūdens koncentrācija 55,3 M samazina potenciālu no **1,383 V** uz standarta **1,229 V**:

$$E_o = E^\circ + \frac{0.0591}{4} \cdot \lg\left(\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}]^6}\right); [\text{H}_2\text{O}] = 55,3 \text{ M} = \frac{996 \text{ g/L}}{18 \text{ g/mol}}$$

$$E_o = E^\circ + \frac{0.0591}{4} \cdot \lg\left(\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}]^6}\right) = \mathbf{1,383} + 0,01478 \cdot \lg\left(\frac{1}{[55,3]^6}\right) = \mathbf{1,383} - 0,01478 \cdot 10,456 = \mathbf{1,229 \text{ V}}$$

1) Ūdens koncentrācija samazina oksidatīvā stresa risku par **1,383-1,229 = 0.15449 V**.

Ja skābes koncentrāciju palielina 10 reizes tad potenciāls palielinās par + 0.2364 V :

$\Delta E$  pieaug kā oksidatīvs stress: 2) paskābinot vidi ar  $\Delta \text{pH} = 1$  acidozē  $\Delta E$  ir **+0,236 V**

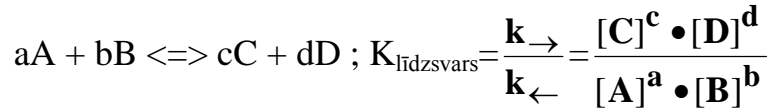
Gaisu 20.95% nomainot ar 100% skābekli  $[\text{O}_{2\text{aqua}}]$  koncentrācija palielinās 5 reizes un potenciāls

3) par  $\Delta E = \mathbf{+0,01 \text{ V}}$  tad oksidatīvā stresa risks palielinās 5 reizes.

Lielā oksidatīvā stresa un tehnoloģisko briesmu dēļ 1972. gadā slēdza NASA Apollo projektu.

## Divi skatu punkti uz līdzsvara atraktoriem

Tūkstošiem bioķīmisko reakciju ir studētas kā līdzsvaru procesi dzīvajos organismos. Atraktors līdzsvarā ir brīvās enerģijas minimums vielu maisījumā. Līdzsvara maisījums satur produktu un izejvielu attiecību konstantes izteiksmē:



$$\Delta G_{\text{reakcija}} = \Delta G_{\text{reakcija}} + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \right) = 0, \quad -\Delta G_{\text{reakcija}} = R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \right),$$

kur  $\Delta G_{\text{reakcija}} = \Delta H_{\text{reakcija}} - T \cdot \Delta S_{\text{reakcija}}$  vai  $\Delta G_{\text{reakcija}} = \sum \Delta G_{\text{produkti}}^{\circ} - \sum \Delta G_{\text{izejvielas}}^{\circ}$

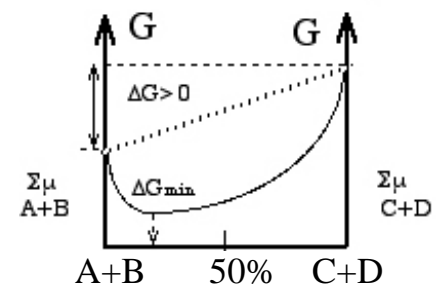
Ūdens jonizācijas reakcija:  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{Q} + \Delta G \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  nelabvēlīga reakcija

$$\Delta G_{\text{jonizācija}} = \Delta H_{\text{jonizācija}} - T \Delta S_{\text{jonizācija}} = 101,9 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \right) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(3,26 \cdot 10^{-18}) = 99,8 \text{ kJ/mol,}$$

Endotermiskas un endoerģiskas ūdens jonizācijas reakcijas brīvā enerģija  $\Delta G_{\text{jonizācija}}$  pozitīva 101,9 kJ/mol jo nelabvēlīga reakcija, bet minimizējas maisījumā  $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = 99,8 \text{ kJ/mol}$

$$\text{sasniedzot līdzsvaru } K_{\text{eq}} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 3,26 \cdot 10^{-18} \text{ maisījumā}$$



$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  ir izejvielas (A+B) un produkti ir  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  (C+D).

Ar mazu produktu daudzumu  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$  vienādi skābā un bāziskā vidē, bet ar ūdens koncentrāciju 55,3 moli litrā kāpinātu kvadrātā:  $[\text{H}_2\text{O}]^2 = (997 \text{ g/L} / 18 \text{ g/mol})^2 = 3065,96 \text{ M}^2$ .

Līdzsvara sasniegšana ir Prigožina atraktors - brīvās enerģijas minimums  $\Delta G_{\text{min}}$ .

Brīvās enerģijas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.

7. un 8. lapaspuse <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/H2ODissociationLat.pdf>



$$\Delta G_{\text{protolīze}} = \Delta H_{\text{protolīze}} - T \Delta S_{\text{protolīze}} = 42,36 \text{ kJ/mol nelabvēlīga reakcija.}$$

Līdzsvarā tiek sasniegts brīvās enerģijas starptības minimums atbilstoši vielu maisījuma sastāvam izteiksmē:

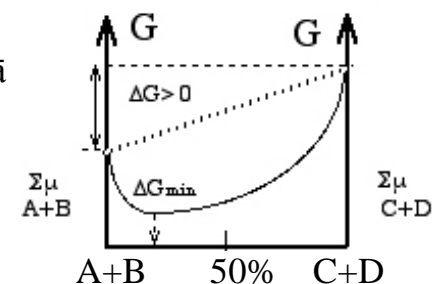
$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{nedis}}} = 1,76 \cdot 10^{-5} / 55,3 = 10^{-6,497}$$

$$\Delta G_a = -R \cdot T \cdot \ln(K_a) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(10^{-6,497}) = 37,085 \text{ kJ/mol,}$$

Endotermiskas un endoerģiskas etiķskābes protolīzes reakcijas brīvā enerģija  $\Delta G_{\text{protolīze}}$  pozitīva 42,36 kJ/mol jo nelabvēlīga reakcija, bet minimizējas maisījumā  $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_a = 37,085 \text{ kJ/mol}$

$$\text{sasniedzot līdzsvaru } K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{nedis}}} = 10^{-6,497}$$

maisījumā izejvielas  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$  (A+B) un produkti ir  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$  (C+D).



Līdzsvara sasniegšana ir Prigožina atraktors - brīvās enerģijas minimums  $\Delta G_{\text{min}}$ .

Brīvās enerģijas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.

Jonu kristālu  $\text{Na}^+\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  disociācijas process elektrolītu ūdens šķīdums (4.1)

$$\Delta G_{\text{disociācija}} = \Delta H_{\text{disociācija}} - T\Delta S_{\text{disociācija}} = -9,15 \text{ kJ/mol}$$
 labvēlīga reakcija.

Līdzsvarā tiek sasniegts brīvās enerģijas starpības minimums atbilstoši vielu maisījuma sastāvam izteiksmē:

$$K_a = \frac{[\text{Na}^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aqua}}}{[\text{Na}^+\text{Cl}^-]_{\text{solid}}} = 31,0365 = 10^{1,492};$$

$$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(31,0365) = -8,51556 \text{ kJ/mol},$$

Endotermiskas un eksoergiskas kristāls  $\text{Na}^+\text{Cl}^-_s$  disociācijas reakcijas brīvā enerģija  $\Delta G_{\text{disociācija}}$  negatīva  $-9,15 \text{ kJ/mol}$  jo labvēlīga reakcija,

bet minimizējas līdz  $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = -8,516 \text{ kJ/mol}$

$$\text{maisījumā sasniedzot līdzsvaru } K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Na}^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aqua}}}{[\text{Na}^+\text{Cl}^-]_{\text{solid}}} = 10^{1,492}.$$

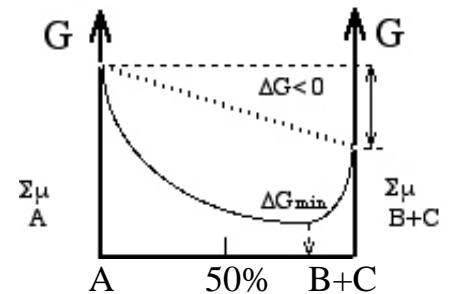
Kristāliska  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  mol daļa ir viens  $[\text{Na}^+\text{Cl}^-]_{\text{solid}} = 1$  izejviela ir (A) un maisījumā produkti ir

$\text{Na}^+_{\text{aqua}} + \text{Cl}^-_{\text{aqua}}$  (B+C)

Līdzsvara sasniegšana ir Prigožina atraktors - brīvās enerģijas minimums  $\Delta G_{\text{min}}$ .

Brīvās enerģijas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.

3. ÷ 6. lapaspuse <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/H2ODissociationLat.pdf>



Nātrija acetāta  $\text{CH}_3\text{COONa}_s \rightleftharpoons \text{Na}^+_{\text{aqua}} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}$  elektrolīta disociācijas termodinamika

$$\Delta G_{\text{disociācija}} = \Delta H_{\text{disociācija}} - T\Delta S_{\text{disociācija}} = -23,6 \text{ kJ/mol}$$
 labvēlīga reakcija.

Līdzsvarā tiek sasniegts brīvās enerģijas starpības minimums atbilstoši vielu maisījuma sastāvam izteiksmē:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Na}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COONa}]_{\text{solid}}} = 29,07539 = 10^{1,46}$$

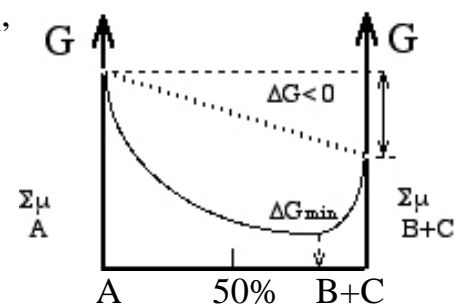
$$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(29,07539) = -8,35375 \text{ kJ/mol},$$

Eksotermiskas un eksoergiskas  $\text{CH}_3\text{COONa}_s$  disociācijas reakcijas

brīvā enerģija  $\Delta G_{\text{disociācija}}$  negatīva  $-23,65 \text{ kJ/mol}$  jo labvēlīga

reakcija, bet minimizējas līdz  $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = -8,35 \text{ kJ/mol}$

$$\text{maisījumā sasniedzot līdzsvaru } K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Na}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COONa}]_{\text{solid}}} = 10^{1,443}.$$



Maisījumā izejviela ir kristālisks  $\text{CH}_3\text{COONa}_s$  (A) un produkti ir

$\text{Na}^+_{\text{aqua}} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aqua}}$  (C+D)

Līdzsvara sasniegšana ir Prigožina atraktors brīvās enerģijas minimums  $\Delta G_{\text{min}}$ .

Brīvās enerģijas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.

7. lapaspuse <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/CO2O2Thermodynamic15.pdf>

Amonija hlorīda  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} \Rightarrow \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{\text{aqua}}$  elektrolīta disociācijas process

$$\Delta G_{\text{disociācija}} = \Delta H_{\text{disociācija}} - T\Delta S_{\text{disociācija}} = -7,75 \text{ kJ/mol}$$
 labvēlīga reakcija.

Līdzsvarā sasniegts brīvās enerģijas starpības minimums atbilstoši vielu maisījuma sastāvam:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aqua}}}{[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{aqua}}} = 10,7142 = 10^{1,03}$$

$$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(10,7142) = -5,879 \text{ kJ/mol},$$

Endotermiskas un eksoergiskas  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$  disociācijas reakcijas brīvā enerģija  $\Delta G_{\text{disociācija}}$  negatīva  $-7,75 \text{ kJ/mol}$  jo labvēlīga reakcija, bet minimizējas līdz  $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = -5,879 \text{ kJ/mol}$

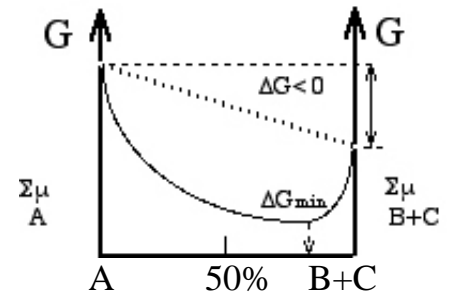
$$\text{maisījumā sasniedzot līdzsvaru } K_{\text{eq}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aqua}}}{[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{aqua}}} = 10^{1,03}.$$

Maisījumā izejviela ir nedisociētais amonija hlorīds\_izejviela ir  $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aqua}}$  (A) un produkti ir  $\text{NH}_4^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aqua}}$  (C+D).

Līdzsvara sasniegšana ir Prigožina atraktors brīvās enerģijas minimums  $\Delta G_{\text{min}}$ .

Brīvās enerģijas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.

8. lapaspuse <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/CO2O2Thermodynamic15.pdf>



Amonjaka ūdens  $\text{NH}_4^+_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} + \Delta G + Q \Rightarrow \text{NH}_3_{\text{aq}} + \text{H}_3\text{O}^+$  protolīzes-disociācijas termodinamika

$$\Delta G_{\text{protolīze}} = \Delta H_{\text{protolīze}} - T\Delta S_{\text{protolīze}} = 138,8 \text{ kJ/mol}$$
 nelabvēlīga reakcija.

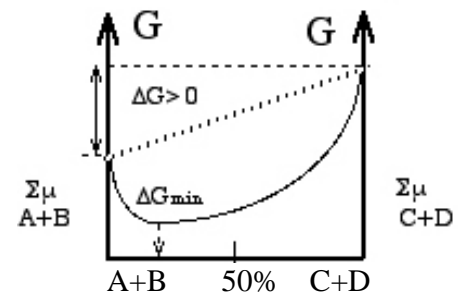
Līdzsvarā sasniegts brīvās enerģijas starpības minimums atbilstoši vielu maisījuma sastāvam:

$$\frac{[\text{NH}_3]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{eq}} = \frac{3,26 \cdot 10^{-18}}{1,78 \cdot 10^{-5}} = 55,3 \cdot 1,831 \cdot 10^{-13} = 1,013 \cdot 10^{-11}$$

$$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(1,013 \cdot 10^{-11}) = 62,76 \text{ kJ/mol},$$

Endotermiskas un endoergiskas  $\text{NH}_4^+_{(aq)}$  protolīzes reakcijas brīvā enerģija  $\Delta G_{\text{disociācija}}$  pozitīva  $138,8 \text{ kJ/mol}$  jo nelabvēlīga reakcija, bet minimizējas līdz  $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = 62,76 \text{ kJ/mol}$

$$\text{maisījumā sasniedzot līdzsvaru } K_{\text{eq}} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 1,013 \cdot 10^{-11}.$$



$\text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$  (A+B) izejvielas  
un produkti ir  
 $\text{NH}_3_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+$  (C+D).

Līdzsvara sasniegšana ir Prigožina atraktors brīvās enerģijas minimums  $\Delta G_{\text{min}}$ .

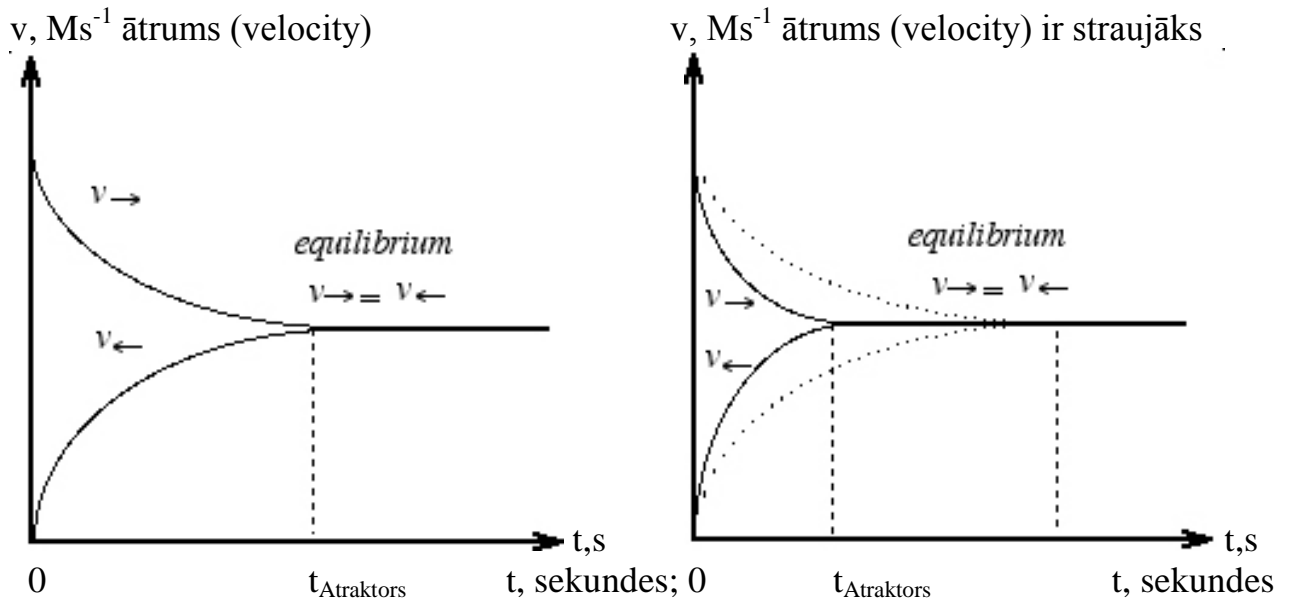
Brīvās enerģijas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.

11. lapaspuse <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/CO2O2Thermodynamic15.pdf>

Tūkstošiem biokīmisko reakciju ir studētas kā līdzsvaru procesi dzīvajos organismos. Atraktors līdzsvarā ir konstanta reakcijas ātruma vērtība, jo izejvielu tiešā reakcija kļūst vienāda ar produktu pretreakcijas ātrumu  $v = \vec{v} = \overleftarrow{v}$ :

Tiešā reakcija no izejvielām  $\Rightarrow aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \Leftarrow$  pretreakcija no produktiem.

Darbīgo masu likums tiešā  $\vec{v} = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \rightleftharpoons$  pretreakcija  $\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} \cdot C_C^c \cdot C_D^d$



Tiešās reakcijas ātrums samazinās un pretreakcijas ātrums palielinās.

Atraktora līdzsvara stāvokļa sasniegšanas laiks  $t_{\text{Atraktors}}$  atkarīgs no tiešās reakcijas ātruma.

Piemēram, ūdeņraža peroksīda pārvēršanās bioloģiskos labumos ir lēna  $k_{\rightarrow} = 1.191 \cdot 10^{-8} \text{ Ms}^{-1}$  <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/CATALASELat.pdf>, bet KATALĀZES klātbūtnē ātrums palielinās trīsdesmit miljonus reizes  $30 \cdot 10^6$ . Katalāzes reaktivitāte līdzsvara sasniegšanai ir Prigožina atraktors, kurš nepieciešams Krebsa cikla darbināšanai fumarāta 100% iznākumam ●.

Ogļskābā gāze ar ūdeni nereaģē bet izšķīst ūdenī nelielā daudzumā:  $\text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}} + \Delta G_{\text{aqua}} \rightleftharpoons \text{Q} + \text{CO}_2_{\text{aqua}}$ ; šķīst nelielā attiecībā  $K_{\text{eq}} = [\text{CO}_2_{\text{aqua}}] / [\text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}}] = 10^{-1.4846} = 0,032764 = 1/30,52$ . Enzīms karbo anhidrāze CA (Carbonic Anhydrase) veic neatgriezenisku ūdenī izšķīdušas oglekļa dioksīda reakciju ar divām ūdens molekulām:  $\text{CO}_2_{\text{aqua}} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Q} \leftarrow \underline{\text{CA}} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$ , uzlabojot attiecību 42,31 reizes līdz attiecībai  $K_{\text{eq}} = [\text{CO}_2_{\text{aqua}} + \text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}}] = 1,3864$ : <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/BufferSolutionLat.pdf>

Neatgriezeniskā enzīmu reaktivitāte produktu sasniegšanai dzīvajos organismos ir Ilja Prigožina deklarētie atraktori, kuri organisma komplekso reakciju piecos veidos nereaģējošas vielas pārvērš sekojošā labvēlīgā neatgriezeniskā procesā, kas darbojas kā Brauna molekulārais dzinējs un darbina organismu evolūcijai, homeostāzei, izdzīvošanai.



## Atraktoru virzīta **HOMEOSTĀZE ENZĪMU** piecās **KOMPLEKSAJĀS** reakcijā

Cilvēkā komplekso līdzsvaru pieci 5 veidi

pretstatā neenzimātisko reakciju haosam un piesārņojumam

### **HOMEOSTĀZES** atraktoru sasniegšanas instrumenti

1. virknes-pakāpeniskas reakcijas ,

2. ENZĪMA **specifiskuma** 100% produkta **singularitāte** ; PARALĒLU reakciju norise ķīmijā,

3. saistītas-tandēmas reakcijas,

4. konkurējošo-regulējošo metabolītu atkarīgie enzīmu līdzsvaru kompleksi,

5.(1. KATALĀZES radikālu reaktivitāte); Vides piesārņojuma radikālu ķēdes reakciju haoss

### 5 kompleksas Enzīmu reakcijas

Pretstatā neenzimātisko reakciju haosam un piesārņojumam

Enzīmu vadītās reakcijas virza DZĪVĪBU 5 veidos

#### 1. PAKĀPENISKĀS-VIRKNES REAKCIJAS

7.lapa: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/KineticsLat.pdf>

ENZĪMU kompleksi organizētas secīgas reakciju virknes

Glikolīzē, Krebsa ciklā; Polikondensācija: Replikācija,

Polimerizācija, Translēšanas reakcija - olbaltumvielu sintēze

1. Haotiski

2. ENZĪMU specifiskums 100% produkta singularitāte

=> izslēdz

2. PARALĒLU reakciju norise ķīmijā paralēli blakus produkti

#### 3. SAISTĪTĀS-TANDĒMĀS SINTĒZES

Ribosomās sintezējas polipeptīdi,

Fotosintēzē glikoze un skābeklis

Termodinamiski aizliegta reakcija

neiespējama

Ir nelabvēlīga ar pozitīvu  $\Delta G = \Delta H - \Delta S \cdot T > 0$

1. līdz 5. lapai: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/74LidzsvarsDaba.pdf>

#### 4. KONKURĒJOŠĀ regulācija inhibēšana un alostērija

ar  $O_{2\text{aqua}}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $H^+$  koncentrācijas jūtīgu (Lešateljē princips)

atgriezeniski regulētu atbildi His63,58 hemoglobīnā, His64 mioglobīnā

novērš (hipo daudzumu) deficītu un (hiper daudzumu) pārprodukciju,

tā pēc stabilizē fizioloģisko pH=7.36, venozo  $[O_{2\text{aqua}}]=1.8 \cdot 10^{-5}$  M un arteriālo  $[O_{2\text{aqua}}]=6 \cdot 10^{-5}$  M.

Fotosintēze globāli stabilizē skābekļa koncentrāciju  $[O_{2\text{GAISS}}]=20,95\%$  Zemes atmosfērā.

4. Haotiski

5. KATALĀZES radikālu reaktivitāte dzīvības procesu uzturēšanai

5. vides piesārņojuma ķīmija haotiskas radikālu ķēdes reakcijas

6. lapas puse <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/74LidzsvarsDaba.pdf>

Prigožina atraktori: enzīmu reaktivitāte līdzsvara sasniegšanai no haosa rada organiski regulētu kārtību dzīvības homeostāzes uzturēšanai. Ar enzīmu specifiskumu kā selektivitāti atraktori organizē: pakāpeniskas-virknes, saistītās-tandēmās, konkurējošas regulācijas (alostērijas un inhibēšanas), enzīmu radikālu ierobežotas reakcijas.

Dzīvie organismi ir organiski regulētas kompleksas sistēmas, dissipatīvas struktūras saturoši, neatgriezenisko procesu darbināti, ar noteiktiem **atraktoriem** virzīti organismu molekulāro mašīnu dzinēji, evolūcijas un izdzīvošanas homeostāzes instrumenti.

**Atraktora** pH=7,36 aspekti ūdeņraža jonu koncentrācija  $[H_3O^+]=10^{-7,36}$  M

**Brensteda CA**  $CO_{2\text{aqua}} + H_2O$ , hemoglobīna  $O_2$  un  $HCO_3^- + H^+$  **atspoles** enzīmu kompleksi

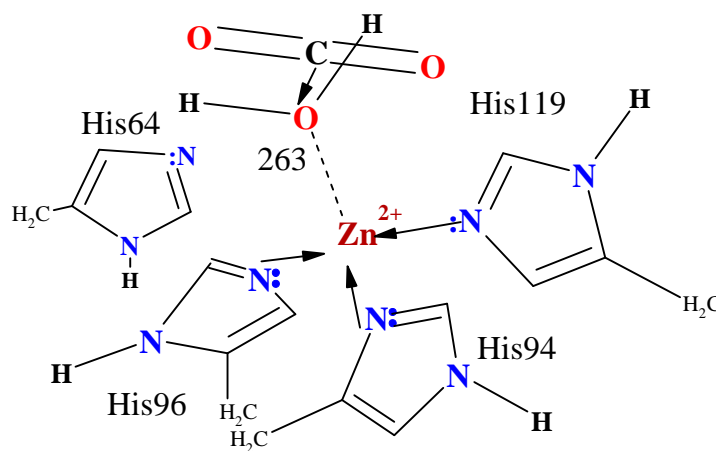
8. ÷ 10. Lapaspuse: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/BufferSolutionLat.pdf>

Enzīma **karbo anhidrāzes (CA)** veidots skābes/bāzes līdzsvars  $2H_2O^{-CA}CO_2/HCO_3^-+H_3O^+$

Cilvēka organismā ir **atspoles** bufera sistēmas, kas stabilizē pH un darbojas uzturot šaurā intervālā konstantu  $pH = 7.36_{-0,01}^{+0,02}$  ar atļautām niecīgām izmaiņām par spīti faktam, ka organisms producē lielu daudzumu metaboliska  $[CO_{2\text{Krebsa}}]=0,0275$  M un beta oksidēšanā.

CA izveidotie skābes produktu daudzumi ir  $[H_3O^+]=[HCO_3^-]=0,0275$  M kompensēti bufera šķīdumā ar **atspoles** hemoglobīnu aizvietojošā desorbēto skābekli  $O_{2\text{aquaAsins}}$  ar protonu  $H^+$  un  $HCO_3^-$  no Krebsa cikla producētā  $CO_{2\text{aqua}}$ . Plaušās atbrīvo  $H^+$  un  $HCO_3^-$  adsorbējot skābekli. Hidrogen karbonāta bufera sistēma karboanhidrāzes līdzsvarā uztur vāju skābi  $CO_{2\text{aqua}}$  un bikarbonāta, hidrogen karbonāta jonus homeostāzes normas daudzumos  $[HCO_3^-]=0.0154$  M, atbilstoši 56,23 mL gāzes tilpumam  $CO_2$  no 100 mL asiņu ar *sārma rezervi* 2,036/1 klīnikā.

Oglekļa dioksīds rodas, oksidējoties ogļhidrātiem, taukiem un olbaltumvielām. Hidrogen karbonāts rodas oglekļa dioksīda hidratācijas  $2H_2O$  rezultātā CA enzīma  $Zn^{2+}$  jona koordinētajā aktīvajā centrā. Šis centrs atrodas fermenta karboanhidrāzes  $Zn^{2+}$  jona koordinācijas kabatā:



$CO_{2\text{aqua}}+2H_2O \rightleftharpoons CA(Zn^{2+}) \rightleftharpoons H_3O^++HCO_3^-$  un

detalizēti kā:  $(CAZn^{2+})H_2O(263)+H_2O+CO_{2\text{aqua}} \rightleftharpoons (CAZn^{2+} \leftarrow OH^- + H^+ + H_2O) \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$

$O_2$ ,  $(HCO_3^- + H^+)$  **atspole** enzīms hemoglobīns, mioglobīns

$Hb_R(O_2)_4+4H^+ + 4HCO_3^- \rightleftharpoons 4O_{2\text{aqua}} + (H^+His63,58)_4Hb_T$ ...sāls tiltiņš... $4HCO_3^-$  stabilizē asins arteriālo koncentrāciju  $[O_{2\text{aqua}}]=6 \cdot 10^{-5}$  M un minimālo venozo  $[O_{2\text{aqua}}]=1.85 \cdot 10^{-5}$  M.

Deoksi hemoglobīns  $(H^+His63,58)_4Hb_T$  saista četrus protonus  $4 H^+$  pie histidīna un  $4 HCO_3^-$  venozā hemoglobīnā veidojoties eritrocītos deoksi  $(H^+His63,58)_4Hb_T$  (Tense saspringts). Plaušās **atspole** absorbē skābekli veidojot arteriālo **oksi** hemoglobīnu

$(O_2His63,58)_4Hb_R$  (Relax relaksēto) atbrīvojot  $4 H^+$  un  $4 HCO_3^-$ .

1) Pirmā no četrām cilvēka bufera sistēmām ir **CA** veidotā Brensteda skābes/bāzes līdzsvara reakcija:  $\text{Q} + \text{CO}_{2\text{aqua}} + 2\text{H}_2\text{O} \xleftarrow{\text{CA}} \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$  kurai siltumu pievada Krebsa cikla eksotermiskās reakcijas. Novirzi pa labi veicina augsta ūdens  $2 \text{H}_2\text{O}$  koncentrācija kvadrātā  $[\text{H}_2\text{O}]^2 = (993,36/18,0153)^2 = 55,139^2 = 3040,4$  un maza stabilizēta  $\text{pH} = 7,36 \pm 0,01$  ūdeņraža jonu  $\text{H}_3\text{O}^+$  koncentrācija  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36}$  M produktos.  $\text{CO}_{2\text{aqua}}$  un bikarbonāta daudzuma sāls tiltiņos  $\text{HCO}_3^- \dots \text{H}_3^+\text{N}$ - ir vienāds ar producēto protonu skaitu  $[\text{H}^+] = [\text{CO}_{2\text{Krebsa}}] = 0,0275 = [\text{HCO}_3^-]$  satverti **deoksi** ( $\text{H}^+\text{His63,58}$ )<sub>4</sub>**Hb<sub>T</sub>** **atspolē** venozo asiņu cirkulācijā nonāk **plaušās**. **Plaušās** iztvaiko  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ : endotermiski  $\text{Q} = \Delta\text{H}_r = +54,5 \text{ kJ/mol}$ , bet eksoerģiski  $\Delta\text{G}_r = -82,1 \text{ kJ/mol}$ :



Simbols ( $\text{H}^+\text{His63,58}$ )<sub>4</sub>**Hb<sub>T</sub>** **deoksi atspoles** hemoglobīna molekulai ir praktisks, jo ir neērti katru reizi lietot komplikētu struktūru hemoglobīnam. **Deoksi** hemoglobīns ir satvēris un **oksi** hemoglobīns pilnīgi disociējis protonus  $4 \text{H}^+$  un  $4 \text{HCO}_3^-$ . Vienādojumā attēlots skābekļa koncentrācijas  $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5}$  M atkarīgs līdzsvars piesātinātās arteriālajās asinīs:



**Plaušās** venozo asiņu hemoglobīna piesātināšana ar skābekli turpmāk 459 reizes atjauno cirkulācijā esošo arteriālo asiņu  $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5}$  M daudzumu vienā litrā [O2SolutionsL.doc](#). Adsorbējot četrus  $4\text{O}_{2\text{aqua}}$ , produktos atbrīvojas  $(\text{O}_2\text{His63,58})_4\text{Hb}_R + 4\text{H}^+ + 4\text{HCO}_3^-$  četri protoni  $4\text{H}^+$  un bikarbonāta joni  $4 \text{HCO}_3^-$ , lai iztvaikotu  $\text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}} + \text{H}_2\text{O} \uparrow_{\text{gas}}$  uz plaušu epitēlija virsmas, un izvadās no organisma  $[\text{H}^+] = 459 \cdot 6 \cdot 10^{-5} = 0,0275$  M daudzums  $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ , kurš ir vienāds ar kopējo izelpā iztvaikotā  $[\text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}}] = 0,0275$  M daudzumu aprēķinot uz vienu litru asins tilpuma.

Ar skābekļa atkarīgās koncentrācijas  $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5}$  M adsorbcijas-desorbcijas līdzsvara novirzi pa kreisi uz **oksi**  $(\text{O}_2\text{His63,58})_4\text{Hb}_R + 4\text{H}^+$  no satvērēja atspoles **deoksi**  $(\text{H}^+\text{His63,58})_4\text{Hb}_T$  izskaidrojama pH stabilizācija 7,36.

Tas izskaidrot, kā pēc pH nemainās par spīti Krebsa cikla skābes  $\text{CO}_{2\text{aqua}}$  produktam, jo katrs desorbētais skābeklis  $\text{O}_{2\text{aqua}}$ -asins veido Krebsa ciklā oglekļa dioksīda produktu, kurš iesaistīts **CA** līdzsvarā Hendersona-Haselbalha homeostāzes pH vērtība izteiksmē ir praktiski nemainīga ar  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_{2\text{aqua}}] = 2,0263$  attiecību. Neizmainās abi bikarbonāts  $[\text{HCO}_3^-] = 0,0154$  M un oglekļa dioksīds  $[\text{CO}_{2\text{aqua}}] = 0,0076$  M:

$7,36 = \text{pH} = \text{pK} + \log([\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_{2\text{aqua}}]) = 7,0512 + \log([\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2])$  anti logaritms ir sārma rezerve  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_{2\text{aqua}}] = 10^{(\text{pH}-\text{pK})} = 10^{(7,36-7,0512)} = 10^{0,3088} = 2,0361/1$ . **Plaušās** venozo asiņu eritrocītos **deoksi**  $(\text{H}^+\text{His63,58})_4\text{Hb}_T$  (**Tense**) **atspoles** enzīms ar skābekļa  $\text{O}_{2\text{aqua}}$ -asins adsorbciju atbrīvo protonus  $\text{H}^+$  un  $\text{HCO}_3^-$  iztvaikojot, izelpojot oglekļa dioksīdu  $\text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}}$  GAISĀ.

Tādā veidā divos līdzsvaros ar stabilizētu arteriālo skābekļa koncentrāciju  $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5}$  M un ar **atspoles** hemoglobīna skābekļa adsorbciju-desorbciju un **CA** bufera sistēmas veidoto vērtību  $\text{pH} = 7,36$  Krebsa cikls virza  $\text{O}_2$  un  $\text{CO}_2$  vielmaiņu cilvēka ķermenī saskarē ar apkārtējo vidi ieelpojot  $\text{O}_2$  un izelpojot  $\text{CO}_2$ .



2) Otrā bufera sistēma ir olbaltumvielu bufera sistēma., kura atbalsta pH=7,36 organismos. 47 paralēli aminoskābju protolītiskie līdzsvāri (Tabula dotas pK<sub>a</sub> konstantes 47 līdzsvāriem), kuri darbojas identiskās kombinācijās atkārtoties katrā olbaltumvielā un aminoskābes molekulā.

Fizioloģiskā pH=7,36 ±0.01 karboksila grupas **R-COO<sup>-</sup>** ir negatīvi lādētas un amino grupas **R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>** pozitīvi lādētas. piemēram, glutamīnskābes pK<sub>a</sub> vērtība 4,26 ir mazāka par fizioloģisko pH kā pK<sub>aR-COO<sup>-</sup></sub>=4,25<7,36. Visās **R-COO<sup>-</sup>** grupās ir negatīvs lādiņš pie pH=7.36. Protonētiem amīniem pK<sub>a</sub> konstante ir lielāka par pH 7,36. Piemēram glutamātā protonētā amīnam ir lielāks pK<sub>a-NH<sub>3</sub><sup>+</sup></sub>= 8.8 > 7.36. Visām **R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>** grupām pozitīvs lādiņš pie pH=7.36.

Tabulā dotas 47 konstantes pK<sub>a</sub> 20 aminoskābēm četrus veidus protolītiskiem līdzsvāriem:

skābe	= bāze	+H <sup>+</sup> ;	Paralēlo protolītisko līdzsvāru vidējo konstanti <b>pK<sub>a_mean</sub></b>
1. <b>R-COOH</b>	= <b>R-COO<sup>-</sup></b>	+H <sup>+</sup> ;	aprēķina summu dalot ar līdzsvāru skaitu NpK <sub>a</sub> :
2. <b>R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup></b>	= <b>R-NH<sub>2</sub></b>	+H <sup>+</sup> ;	<b>pK<sub>a_mean</sub></b> = (Σ pK <sub>aR grupa</sub> + pK <sub>a-NH<sub>3</sub><sup>+</sup></sub> + pK <sub>a-COOH</sub> )/NpK <sub>a</sub>
3. Tyr-phenol- <b>OH</b>	=Tyr-phenol- <b>O<sup>-</sup></b>	+H <sup>+</sup> ,	<i>Ostvalda atšķaidīšanas likums</i> atraktoram pH=7.36
4. Cys- <b>SH</b>	=Cys- <b>S<sup>-</sup></b>	+H <sup>+</sup>	atbilst fizioloģiskās koncentrācijas <b>C</b> logaritms:

$$\text{Atraktors pH} = \frac{\text{pK}_{a\_mean} - \log C}{2} = 7.36 \text{ fizioloģiskie apstākļi dzīvajos organismos.}$$

Aminoskābju un olbaltumvielu izoelektriskā punkta vērtībā pH=**IEP jona** lādiņa summa ir nulle

0 — skābā vidē plus (+) — nulles lādiņš, **0** **IEP** — bāziskākā vidē mīnuss (-) —> 14 pH skala

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

<http://aris.gusc.lv/ChemFiles/Albumin/1E7Gpl.doc E7G.pdb>; IgG1.pdb

<http://aris.gusc.lv/ChemFiles/ChromoHem/MyoGlobOxDeoxCoBiliverdin/1MBOaaLin153.doc>;

Amino Skābe	pK <sub>aCOOH</sub>	pK <sub>aNH3+</sub>	pK <sub>aRgroup</sub>
Izoleicīns	2.36	9.68	
Valīns	2.32	9.62	
Leicīns	2.36	9.60	
Fenilalanīns	1.83	9.13	
Cisteīns	1.96	10.28	8.18
Metionīns	2.28	9.21	
Alanīns	2.34	9.69	
Prolīns	1.99	10.96	
Glicīns	2.34	9.60	
Treonīns	2.11	9.62	
Serīns	2.21	9.15	
Triptofāns	2.38	9.39	
Tirozīns	2.20	9.11	10.07
Histidīns	1.82	9.17	6.00
Aspartāts	1.88	9.60	3.65
Glutamāts	2.19	9.67	4.25
Aspargīns	2.02	8.80	
Glutamīns	2.17	9.13	
Lizīns	2.18	8.95	10.53
Arginīns	2.17	9.04	12.48

Atraktors pH=7,36 ±0.01 fizioloģiskos apstākļos

Tabulā maksimālā pK<sub>a-COOH<sup>-</sup></sub> vērtība mazāka par 7,36:

pK<sub>a-COOH<sup>-</sup></sub>=4.25<7,36 un

mazākā pK<sub>a-NH<sub>3</sub><sup>+</sup></sub> vērtība lielāka par 7,36<8,80=pK<sub>a-NH<sub>3</sub><sup>+</sup></sub>

Tabula 5.3 Reginald H. Garrett, Charles M. Grishman,  
**Biochemistry**, University of Virginia 1995

*Mioglobīna* pK<sub>a\_mean</sub>=7,3641 atraktora koncentrācija **C** =10<sup>-7,3559</sup> M

*Albumīna* molekulā 7,32=IEP ar 7 taukskābēm mazs (-) lādiņš un 7,40=IEP bez taukskābēm mazs (+) pozitīvs lādiņš pie pH=7.36, bet

*gamma Globulīna* molekulā ir pozitīvs (+) lādiņš,

jo ir lielāks pK<sub>a\_mean</sub>=IEP=7.91 pie fizioloģiskās pH=7.36 vērtības.

Atraktora pH=7.36 fizioloģiskā koncentrācija ir **C**=10<sup>-6,8038</sup> M.

Cilvēka genomā iekodētām 31078 ir konstatētas darbībā 23371 un nezināmas 7707 olbaltumvielas. Atraktora 7,36 pH koncentrācija ir robežās no 10<sup>-6,2</sup> M līdz 10<sup>-7,4002</sup> M un vidēji 10<sup>-7</sup> M. Uz 20000 olbaltumvielām summārā koncentrācija ir 2\*10<sup>-3</sup> = 0,002 M. Summāri =[CO<sub>2aqua</sub>]+[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=0,023 M nosaka fizioloģisko pH=7,36. 20 alfa L-aminoskābes nodrošina Atraktora pH=7,36 koncentrāciju visām olbaltumvielām organismos. Piemēram 18:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,3198 - \log 10^{-7,4002}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36}$$
 albumīna Atraktora koncentrācija ir  $C=10^{-7,4002}$  M .
  

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,3641 - \log 10^{-7,3559}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36}$$
 mioglobīna Atraktora koncentrācija ir  $C=10^{-7,3559}$  M
  

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,91162 - \log 10^{-6,80838}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36}$$
  $\gamma$ -globulīna Atraktora koncentrācija  $C=10^{-6,80838}$  M
  

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{8,5228261 - \log 10^{-6,2}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36}$$
 AQPna-0 Atraktora koncentrācija  $C=10^{-6,2}$  M
  

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,637963 - \log 10^{-7,082}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36}$$
 AQPna-1 Atraktora koncentrācija  $C=10^{-7,082}$  M
  

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,36988 - \log 10^{-7,3502}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36}$$
 CA-2 Atraktora koncentrācija  $C=10^{-7,3502}$  M
  

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,48983 - \log 10^{-7,23017}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36}$$
 KATALĀZES Atraktora konc.  $C=10^{-7,23017}$  M
  

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,9782 - \log 10^{-6,7418}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36}$$
 PCTP Atraktora konc.  $C=10^{-6,7418}$  M
  

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,3515556 - \log 10^{-7,3684444}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36}$$
 CERT Atraktora konc.  $C=10^{-7,3684}$  M
  

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,8124638 - \log 10^{-6,9075362}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36}$$
 CPTP Atraktora konc.  $C=10^{-6,9075}$  M
  

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,6758065 - \log 10^{-7,0441935}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36}$$
 ACD11 Atraktora konc.  $C=10^{-7,04419}$  M
  

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,5906111 - \log 10^{-7,1293889}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36}$$
 GAP ASAP1 Atraktora konc.  $C=10^{-7,12939}$  M
  

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,6496 - \log 10^{-7,0704}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36}$$
 STARD4 Atraktora konc.  $C=10^{-7,0704}$  M
  

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{8,0456818 - \log 10^{-6,6743182}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36}$$
 human STARD1 Atraktora konc.  $C=10^{-6,6743}$  M
  

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,4338926 - \log 10^{-7,2861074}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36}$$
 KES1\_YEAST Atraktora konc.  $C=10^{-7,286}$  M
  

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{8,1354167 - \log 10^{-6,5845833}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36}$$
 NLTP1\_WHEAT Atraktora konc.  $C=10^{-6,5845833}$  M
  

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,8727 - \log 10^{-6,8473}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36}$$
 COX-2 cilvēka 1DIY.pdb Atraktora konc.  $C=10^{-6,8473}$  M
  

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,6666087 - \log 10^{-7,0533913}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36}$$
 ADH IV cilvēka Atraktora konc.  $C=10^{-7,0534}$  M
  

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,7505286 - \log 10^{-6,96947}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36}$$
 AR TES cilvēka Atraktora konc.  $C=10^{-6,96947}$  M

3) ) Bioķīmiski nozīmīgās fosfāta bufera sistēma Hendersona Haselbalha studijas **sistēmas** vidus punktā  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]=[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$  pH ir vienāds ar konstantes vērtību  $\text{pH}=\text{pK}_a=7,199$ .

$$7.199 = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} ; \text{jo } \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \log 1 = 0$$

Aprēķinot attiecību  $[\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  šķīdumam ar **atraktora**  $\text{pH} = 7,36$  vērtību!

Atraktors  $7.36 = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$  ; ratio  $\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{7.36-7.199} = 10^{0.161} = 1.45$  attiecība 3/1.

Sāls  $[\text{HPO}_4^{2-}]$  pārkums virs vājās skābes formas  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  ir reizes 1.45 kā attiecība 3/1.

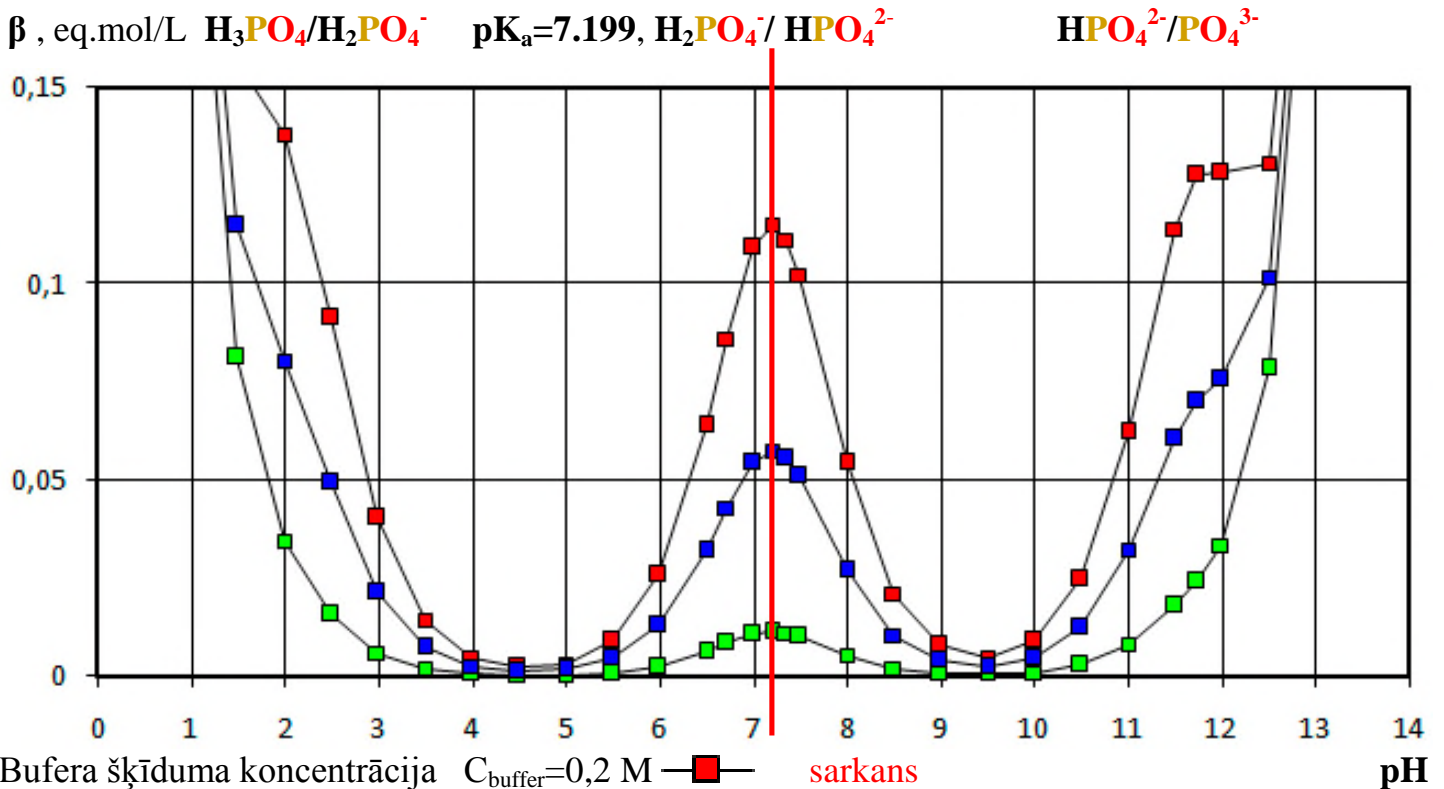
Bufera kapacitāte  $\beta$  buferšķīduma vidus punkta ir draudzīga atraktoram 7.36.

1 Bufera šķīduma atšķaidīšana neizmaina pH vērtību, jo  $n_{\text{sāls}}/n_{\text{skāb}}$  attiecība ir konstanta. Tāda pati desmit reizes atšķaidītā buferī un attiecības logaritms ir nulle  $\log(1)=0$ !

1.a Ūdens dzeršana cilvēka organisma fizioloģisko  $\text{pH}=7,36$  lielumu neizmaina!.....

2. Bufera kapacitāte ir proporcionāla koncentrācijai  $\beta \sim C$  !

3. Bufera šķīduma **vidus punktā**  $\text{pH}=\text{pK}_a$  . bufera kapacitātei ir maksimāla vērtība  $\beta_{\text{max}}$  !  
Atzīmēt grafikā !

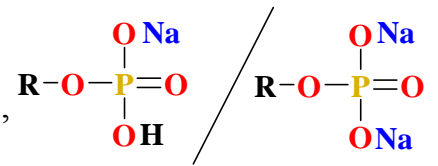


4. Bufera kapacitāte **viduspunktā** ir  $\beta_{\text{max}} = 0,55 \cdot C$  jo  $\beta = 0,55 \cdot 0,2 = 0,11$ .....ekv.mol/L un  $\beta' = 0,55 \cdot 0,02 = 0,011$ .....ekv.mol/L !

5. Bufer šķīdumam **viduspunktā** kapacitāte pret skābi un bāzi

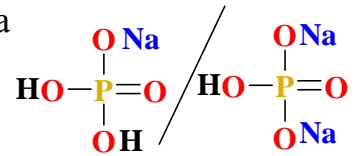
ir simetriski vienādas  $\beta_{\text{ac}} = 0,11$ .....ekv.mol/L  $= \beta_{\text{b}}$  ;  $\beta'_{\text{ac}} = 0,011$ .....ekv.mol/L  $= \beta'_{\text{b}}$  !

4) Bioloģiski universāla bez neorganiskās fosfātu bufera sistēmas ir arī organisko fosforskābes esteru kā ATF (adenozīna tri fosfāts), ADF (adenozīna di fosfāts), CTF, CDF, GTF, GDF, TTF, TDF, UTF, UDF, NADH B<sub>3</sub> vitamīns, FADH<sub>2</sub> B<sub>2</sub> vitamīns, fosfo proteīni, glikozes fosfāti, fruktozes fosfāti, utt.:



Ja ir grūtības saprast struktūru pēdējām divām savienojumu grupām, atcerēsimies, ka fosforskābes struktūrā var parādīt kā esterī fosforskābes viens ūdeņraža atoms ir aizvietots ar organiskā spirta radikāla esterificēšanās produktu.

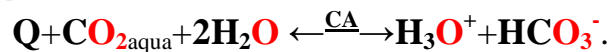
Praktiski estera bufera sistēma sastāv no mono aizvietotas un di aizvietotas sāls. Līdzīgi kā fosfātiem  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .



Piezīme: visas 4 bufera sistēmas darbojas tā paša organisma ķermeņa ūdens šķīdumos. *Eritrocītos* galvenais ir bikarbonāta buferis ar uz **atspoli** hemoglobīnu bāzēto protona, bikarbonāta un skābekļa  $\text{O}_{2\text{aqua-asinis}}$  jūtīgo apmaiņu:



Krebsa cikla produkts  $\text{CO}_{2\text{aqua}}$  pārvēršas bikarbonāta bufera šķīdumā



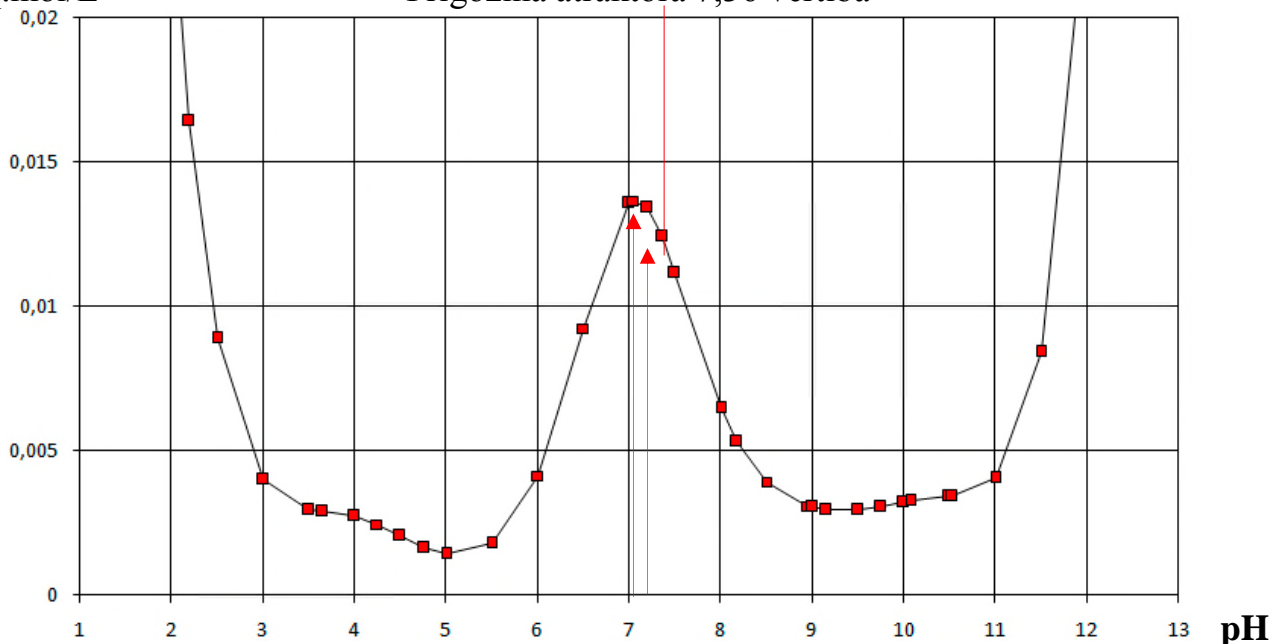
*Asins plazmā* enzīma CA bikarbonāta  $\text{pH}=7.36 \pm 0.01$ , olbaltumvielu un fosfāta bufera šķīdumi. Dzīvajos organismos dominē bikarbonāta 0,023 M citosolā fosfāta bufera sistēmas 0,155 M.

Blakus normālam bufera darbības mehānismam uzturot konstantu  $\text{pH}=7.36 \pm 0.01$ , ar **deoksi** hemoglobīns  $(\text{H}^+\text{His63,58})_4\text{Hb}_T$  (T saspringts), **oksi** hemoglobīns  $(\text{O}_2\text{His63,58})_4\text{Hb}_R$  (**Relaksēts** stāvoklis) un CA karbo anhidrāzi. virza bikarbonāta bufera sistēmu saistītā fizioloģiskā mehānisma darbībā. Atraktori kā neatgriezeniski dzinēji virza vielmaiņu ieelpot  $\text{O}_2$  un izelpot  $\text{CO}_2$  no **plaušām** GAISĀ cilvēka ķermeņa saskarē ar apkārtējo vidi.

12. lapaspuse: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/BufferSolutionLat.pdf>

$\beta$ , eq.mol/L

Prigožina atraktora 7,36 vērtība



Trīs bufera sistēmu summa dzīvajos organismos veido platjoslas kapacitātes maksimumu pie bikarbonāta protolītiskās konstantes  $\text{pK}_a=7.0512$  vērtības intervālā no  $\text{pH}=5$  līdz  $\text{pH}=9$ .

**Bioķīmijas termodinamikas** atraktori: dzīvība, evolūcija un izdzīvošana.