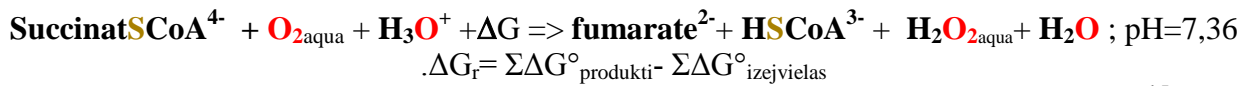


KATALĀZE nepieciešams **Krebsa cikla** dzinējs nelabvēlīgā līdzsvara pārvēršanai labvēlīgā 100% iznākumā •

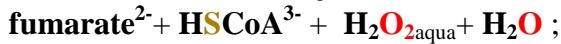
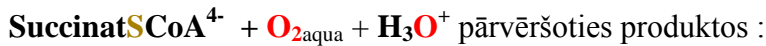


$$= \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2} + \Delta G^\circ_{\text{fumarat}} + \Delta G^\circ_{\text{HSCoA}} - \Delta G^\circ_{\text{O}_2} - \Delta G^\circ_{\text{SuccinatSCoA}} - \Delta G^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} = 320,773 \text{ kJ/mol}$$

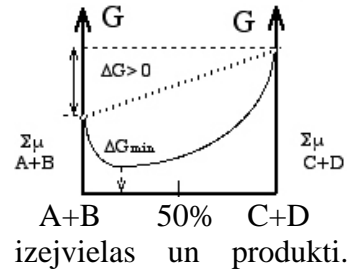
$$\text{p}K_{\text{eq}} = -\log(K_{\text{eq}}) = \log(e) \cdot (-320,773 \cdot 1000 / 8,3144 / 298,15) = -56,2;$$

$$K_{\text{eq}} = \text{EXP}(-\Delta G_r / R/T) = 10^{-\text{p}K_{\text{eq}}} = 10^{-104,55}, 298,15 \text{ K (25 }^\circ\text{C)}$$

Endoerģiska dehidrogenēšanas reakcija nelabvēlīga izejvielām:



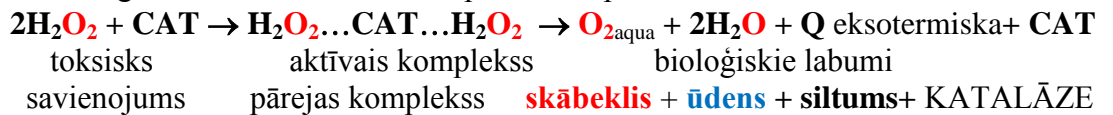
Mitochondrijās un peroksisomās



izejvielas un produkti.

enzīms katalāze palielina labvēlīgās reakcijas ātrumu peroksīda **2H-O-O-H** pārvēršanai bioloģiskos labumos par **O_{2aqua} + 2H₂O + Q** trīsdesmit miljons reižu $30 \cdot 10^6$.

Enzīms CAT 1. piedalās reakcijā **2. samazinot** aktivācijas enerģiju **E_a** un **3. uzlabo** ģeometrisko faktoru **A** no nullei tuva pozitīva skaitļa **A** => **0** ar optimizāciju tiecoties uz vieninieku līdz **A** => **1**, lai katra sadursme būtu aktīva un optimāli, efektīvi **100%** ar ģeometrisko faktoru **A = 1** pārvērstos produktos.



Bioķīmiskais katalizators-enzīms katalāze-CATALĀZE pēc Kembridžas universitātes profesora Alana Feršta

$$\text{datiem uzrāda katalītisko aktivitāti: } \vec{v}_{\text{enz}} = \frac{k_{\text{cat}}}{K_M} \cdot [E] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] = 3,6 \cdot 10^7 \cdot [E] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2],$$

parasti katalāzes koncentrācija ir neliela $[E] = 10^{-8} \text{ M}$ un $\vec{v}_{\text{enz}} = 0,36 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ s}^{-1}$. Katalāzes aktivācijas enerģija **E_a** = 29 J/mol un ģeometriskais faktors **A** = 0,1311 aktīvo sadursmju daļa ir 0,988 un ātruma konstantes vērtība ir $0,1296 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 98,8% no visām molekulu sadursmēm ir aktīvas un pārvēršas produktos **O_{2aqua} + 2H₂O + Q** katalāzes reakcijas ātruma konstantes vērtība ir $0,1296 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$:

$$\vec{k} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = A \cdot 0,988 = A \cdot e^{-\frac{29}{8,314 \cdot 298}} = 0,1296 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad \vec{v} = \vec{k} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^2 = A \cdot 0,988 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^2$$

$$\sqrt{\frac{\vec{v}}{\vec{v}}} = \frac{\text{CAT} \sqrt{\vec{v}}}{\sqrt{\vec{k}}} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] = 0,36 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]; \quad \frac{\text{CAT} \sqrt{\vec{v}}}{\sqrt{\vec{k}}} = \frac{0,36}{1,19 \cdot 10^{-8}} = (4.) 30 \cdot 10^6 \text{ reizes lielāka ātruma konstante}$$

$$\Delta H_r = 2\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H^\circ_{\text{O}_2} - 2\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2} = -11,715 - 2 \cdot 285,85 - (2 \cdot -191,17) = -201,08 \text{ kJ/mol eksotermiska}$$

$$\Delta S_r = 2\Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta S^\circ_{\text{O}_2} - 2\Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2} = 110,876 + 2 \cdot 69,9565 - (2 \cdot 143,9) = 250,789 - 287,8 = -37,011 \text{ J/mol/K}$$

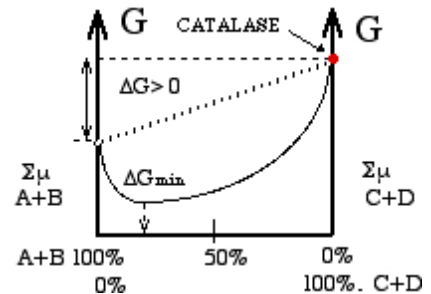
$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \cdot \Delta S_r = -201,08 - 310,15 \cdot (-0,037011) = -201,08 + 11,478962 = -189,601 \text{ kJ/mol eksoerģiska labvēlīga}$$

$$\text{p}K_{\text{eq}} = -\log(K_{\text{eq}}) = -\log(\text{exp}(1)) \cdot (-189,601 \cdot 1000 / 8,3144 / 298,15) = 33,217;$$

$$K_{\text{eq}} = \text{EXP}(-\Delta G_r / R/T) = 10^{-\text{p}K_{\text{eq}}} = 10^{33,217}, 298,15 \text{ K (25 }^\circ\text{C)}$$

Eksoerģiska dismutēšanas reakcija labvēlīga izejvielām: **2H₂O₂ + CAT**

pārvēršoties bioloģiskos labumos: **O_{2aqua} + 2H₂O + Q** siltumā; Pēc nelabvēlīgā fumarāta producēšanas no sukcināta katalāze seko virknes reakciju kompleksā un labvēlīgi stabilizē fumarātu, dzēšot Krebsa cikla procesā H₂O₂ koncentrāciju un fumarāta iznākums kļūst labvēlīgs • 100%:



$$K_{\text{eq}} = 10^{-56,2} = \frac{[\text{fumarate}^{2-}] \cdot [\text{HSCoA}^{3-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{Succinate}^{2-}] \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \text{CATALASE}}, \text{ jo peroksīds patērējas līdz nullei } [\text{H}_2\text{O}_2] = 0 \text{ mol/litrā un}$$

procesa ātrumu limitē vienīgi sukcināta dehidrogenāzes enzīms.

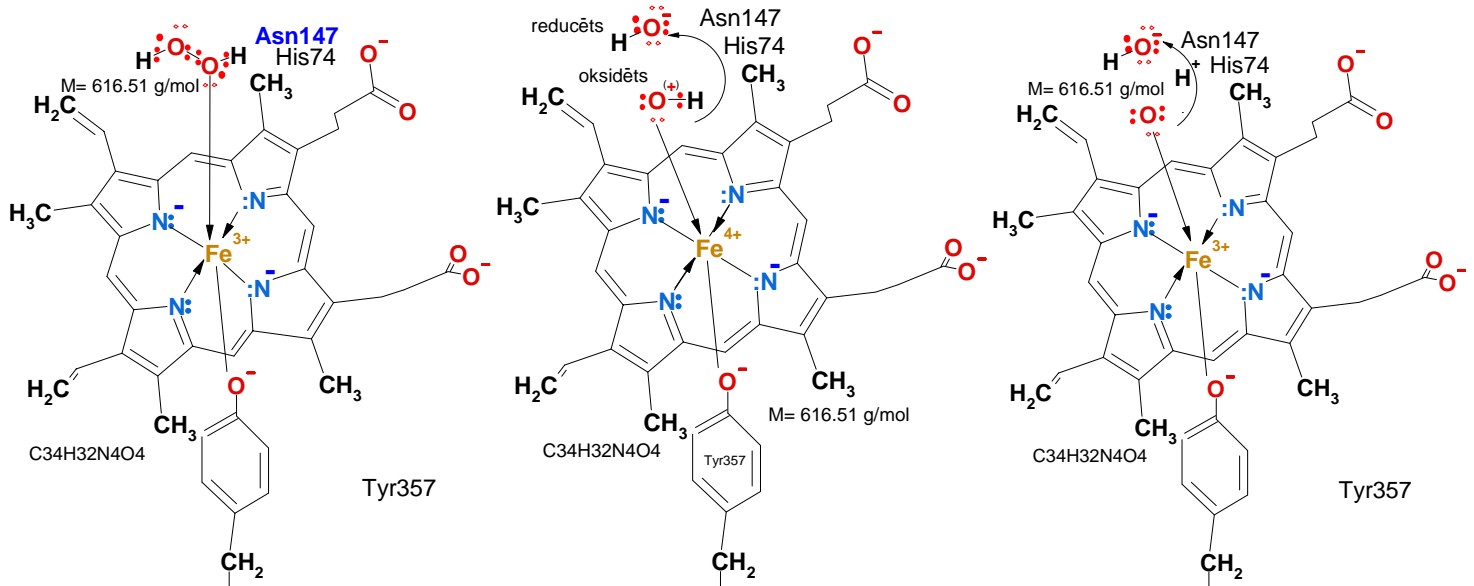
Neatgriezeniskā katalāzes reaktivitāte ir Prigožina atraktors nepieciešams Brauna molekulārais dzinējs, kurš virza Krebsa ciklu evolūcijā, izdzīvošanā un homeostāzē.

Katalāze $30 \cdot 10^6$ reizes ātrāk iztērē katru peroksīda molekulu producējot **O_{2aqua} + 2H₂O + Q** siltumu.

Padziļinātas Studijas hromo proteīna KATALĀZES hēma kabatiņas aktīvajā centrā

Eksperimentālā pētījuma studiju protokols: <http://aris.gusc.lv/06Daugavpils/Research/CATALASELat.pdf>

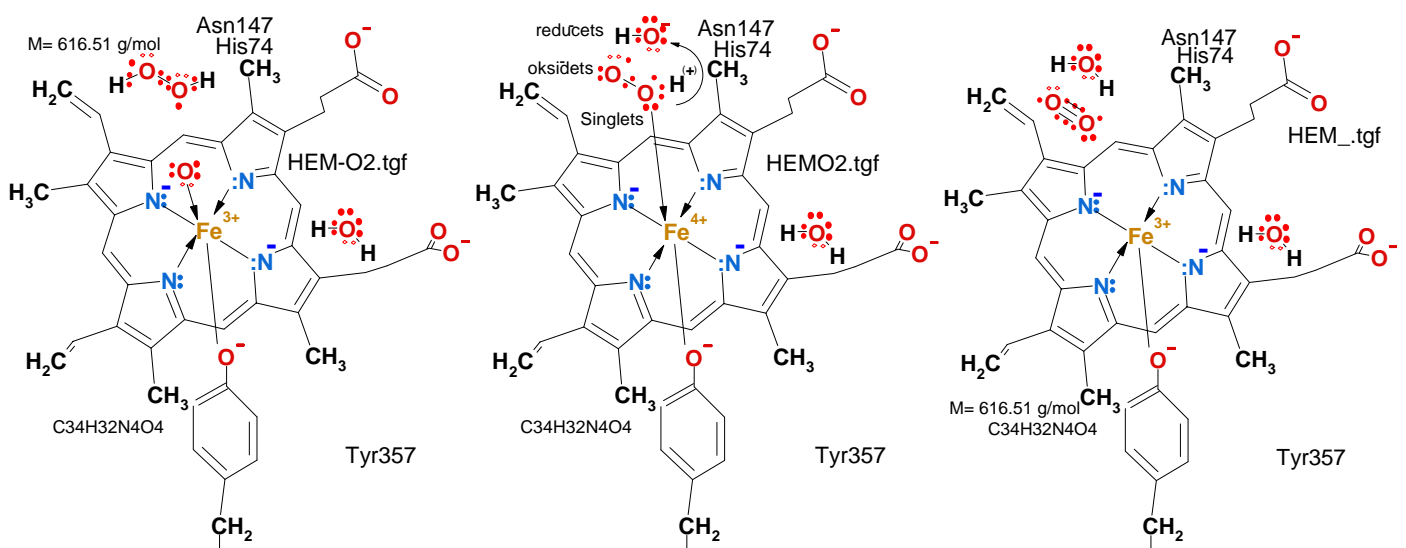
Skābekli oksidē sadursmē ar dzelzs atomu Ox **H-O-Fe(IV)** reducējas atlikušais otrs skābekļa atoms **HO⁻**



Hēma kabatiņa ir hidrofoba ar 28 nepolārām aminoskābēm - ne ūdens vidē oksidēšanās-reducēšanās nedarbojas:

Val72,Val73,Ala75,Val115,Ala116,Pro128,Gly130,Val145,Gly146,Phe153,Ile154,Ala157,Leu159,Phe160,

Pro161,Phe163,Ile164,Leu198,Leu298,Ala332,Phe333,Pro335,Met349,Leu350,Gly352,Ala356,Pro358,Ala434



Reakcijas mehānisms sešus soļus KATALĀZES vadībā peroksīda dismutēšana sadursmē ar **Fe(III)-O-Tyr357-E**.

1. **H-O-O-H** + **Fe(III)-O-Tyr357-E** --> **HO⁻Red** + Ox **H-O-Fe(IV)-O-Tyr357-E** -->.....
2. --> **HO⁻Red** + Ox **H-O-Fe(IV)-O-Tyr357-E** --> **HO⁻Red** + **H⁺-His74,Asn147** + Ox **O-Fe(III)-O-Tyr357-E** -->...
3. --> **HO⁻Red** + **H⁺-Asn147** + **O-Fe(III)-O-Tyr357-E** --> **H₂O** + Ox **O-Fe(III)-O-Tyr357-E** (1)
4. **H-O-O-H** + **O⁻** --> **Fe(III)-O-Tyr357-E** --> **HO⁻Red** + **H-O-O-Fe(IV)-O-Tyr357-E** -->...
5. **HO⁻Red** + Ox **H-O-O-Fe(IV)-O-Tyr357-E** --> **HO⁻Red** + **H⁺-His74,Asn147** + Ox **O-O-** --> **Fe(III)-O-Tyr357-E**...
6. --> **HO⁻Red** + **H⁺-Asn147** + Ox **O-O-** --> **Fe(III)-O-Tyr357-E** --> **H₂O + O₂ + Fe(III)-E** (2).....

Oksidējas skābekļa atoms sadursmē ar dzelzs atomu Ox **O-Fe(III)-O-Tyr357-E** reducējas otrs atoms **HO⁻Red**

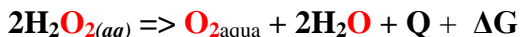
Peroksīda $\text{H}_2\text{O}_2(aq) + \text{H}_2\text{O}_2(aq)$ skābekļa atomu dismutēšana par $\Rightarrow \text{O}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$

Aprēķināt ΔH_r , ΔS_r , ΔG_r . Reakcija ir **eksotermiska**, **atermiska**, **endotermiska**?

Peroksīda $2\text{H}:\cdots\text{O}:-\text{O}:\cdots\text{H}$ pārvēršanās par $\text{O}_{2(aq)} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Q}$ cilvēka temperatūrā (37 C) 310.15 K, lietojot tabulas datus! Miniet vai reakcija būs **eksoerģiska** vai **endoerģiska**!

Izejviela peroksīds \Rightarrow produkti skābeklis(aqua) + ūdens

Viela	ΔH_r° , kJ/mol	ΔS_r° , J/mol/K
$\text{H}_2\text{O}_2(aq)$	-191,17	143,9
$\text{O}_{2(aq)}$	-11,715	110,876
H_2O	-285,85	69,9565



- $\Delta H^\circ_{\text{reakcija}} = \Sigma \Delta H^\circ_{\text{produkti}} - \Sigma \Delta H^\circ_{\text{izejvielas}}$
- $\Delta S^\circ_{\text{reakcija}} = \Sigma \Delta S^\circ_{\text{produkti}} - \Sigma \Delta S^\circ_{\text{izejvielas}}$
- $\Delta G^\circ_{\text{reakcija}} = \Delta H^\circ_{\text{reakcija}} - T \cdot \Delta S^\circ_{\text{reakcija}}$

$$1. \Delta H_r = 2\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H^\circ_{\text{O}_2} - 2\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2} = \dots \text{kJ/mol}$$

$$\dots = -11,715 - 2 \cdot 285,85 - (2 \cdot -191,17) = -133407583,4 + 383,415 = -201,08 \text{ eksotermiska} \dots \text{kJ/mol}$$

$$2. \Delta S_{\text{izkliedēta}} = -\Delta H_r / T = -(-201,08) / 310,15 = 648,33 \dots \text{J/mol/K}$$

$$\Delta S_r = 2\Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta S^\circ_{\text{O}_2} - 2\Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2} = \dots \text{J/mol/K}$$

$$\dots = 110,876 + 2 \cdot 69,9565 - (2 \cdot 143,9) = 250,789 - 287,8 = -37,011 \dots \text{J/mol/K}$$

$$2. \Delta S_{\text{kopēja}} = \Delta S_r + \Delta S_{\text{izkliedēta}} = -37,011 + 648,33 = +611,319 \dots \text{J/mol/K}$$

$$3. \Delta G_r = \Delta H_r - T \cdot \Delta S_r = -201,08 - 310,15 \cdot -0,037011 = \dots \text{kJ/mol}$$

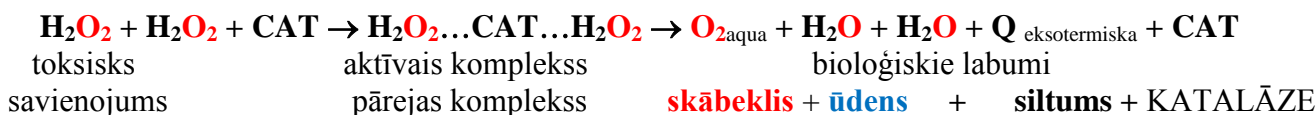
$$\dots = -201,08 + 11,478962 = -189,601 \text{ eksoerģiska} \dots \text{kJ/mol}$$

$$T \cdot \Delta S_{\text{kopēja}} = 0,611319 \cdot 310,15 = +189,6 \dots \text{kJ/mol}$$

$$\text{saistīta } T \Delta S_n \leftarrow \text{izkliedētā enerģija} \leftarrow \Delta G_{\text{pretreakcija}} = +189,6 \dots \text{kJ/mol}$$

$$\dots \text{ patvaļīga eksoerģiska reakcija} \dots \Delta G^\circ_{\text{reakcija}} = -189,6 \dots \text{kJ/mol}$$

$$Q = 201,08 \dots \text{kJ/mol} \text{ siltums izdalās produktos - eksotermiska reakcija} \dots$$



KATALĀZES reaktivitāte producē dzīvības resursus $\text{O}_{2(aq)} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Q}$

1. **Katalizators** CAT piedalās reakcijā aktīvā pārejas kompleksa veidošanā $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{CAT} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ un
..... produktos izdalās neizmainīts CAT.....

2. **Katalizators** CAT samazina aktivācijas enerģiju E_a no 79000 J/mol līdz 29 J/mol samazina 2724 reizes.....

3. **Katalizators** CAT uzlabo ģeometrisko faktoru no $A=0.01$ līdz $A=0.13$ uzlabo 13 reizes.

4. **Katalizators** CATALĀZE palielina reakcijas ātruma konstanti k no $1.9 \cdot 10^{-8} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ līdz $0.36 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
..... $30 \cdot 10^6$ trīsdesmit miljons reizes lielāka vērtība.....

5. Prigožina atraktors KATALĀZES reaktivitāte ir nepieciešams Krebsa cikla dzinējs sukcinātam dehidrogenāzē pārvēršoties par fumarātu 100% iznākumā • producējot **skābekli** + **ūdeni** + **siltumu**

6. KATALĀZES dzēs peroksīda molekulas $30 \cdot 10^6$ trīsdesmit miljons reizes ātrāk