

Enzīms KATALĀZES radikālu reakcija novērš ne-enzimātisku H_2O_2 ķēdes reakcijas oksidatīvo stresu

→
Oksidatīvais stress ir proporcionāls peroksīda koncentrācijai $v \sim [H_2O_2]$.

Peroksīda uzkrāšanās risku samazina katalizatori cilvēka organismā tie ir enzīmi.

CAT palielina ātruma konstanti toksisko radikālu $2H\cdot \cdots O\cdot \cdots H$ pārvēršanai par $O_{2\text{aqua}} + 2H_2O + Q$
Trīs H_2O_2 udeņraža peroksīda avoti dabā **skābekļa** klātbūtnē **ūdens** vidē $O_{2\text{aqua}} + H_2O$, kopš 500 miljonus gadu vēstures skābekļa koncentrācija atmosfērā kļuva 20,95% tilpuma procenti.

- Smago metālu savienojumi ar augstām oksidēšanas pakāpes vērtībām dzelzs(III) Fe^{3+} , mangāna(IV) Mn^{4+} , kā arī piesārņojums ar svina(IV) Pb^{4+} savienojumiem.
- Jonizējošais starojums: ultravioletais UV, rentgena starojums (x-ray), gamma γ starojums, beta daļiņas (${}^0_1\beta^-$ un ${}^0_1\beta^+$), alfa daļiņu ${}^4_2\alpha^+$ starojums.

Cilvēka 70 kg ķermenī ik sekundi ķīmisko elementu oglekļa-14 ${}^{14}_6C$ un kālija-40 ${}^{40}_{19}K$ izotopi izstaro 7000 beta daļiņu ${}^0_1\beta^-$ un ${}^0_1\beta^+$ un absorbējas lielas enerģijas radioaktīvais starojums, veidojot

$O_{2\text{aqua}} + H_2O$ vidē vairāk par 10^{13} peroksīda H_2O_2 molekulu ik sekundes.

3. Bioķīmisko katalizatoru-enzīmu aldehīdu oksidoreduktāžu darbības produkts **ūdenī** skābekļa klātbūtnē $O_2 + H_2O$ ir udeņraža peroksīds H_2O_2 , kurš pārvēršas par **skābekli+ūdeni+siltumu**

Termodinamiski udeņraža peroksīda sadalīšanās reakcija ir patvaļīga, jo eksotermiskajā reakcijā entalpija samazinās $\Delta H_r < 0$ izdalot siltumu Q un entropija pieaug $\Delta S_r > 0$ jo no divām $H_2O_2 + H_2O_2$ molekulām rodas trīs molekulas $O_{2\text{aqua}} + H_2O + H_2O$ termodinamiski patvaļīgā reakcijā brīvā enerģija samazinās.

Bez katalizatora aktivācijas enerģija ir ievērojami liela $E_a = 79$ kJ/mol un ģeometriskais faktors $A = 0,01 M^{-1}s^{-1}$ Arēnusa reakcijas ātruma konstantes izteiksmes vērtība ir ļoti niecīga

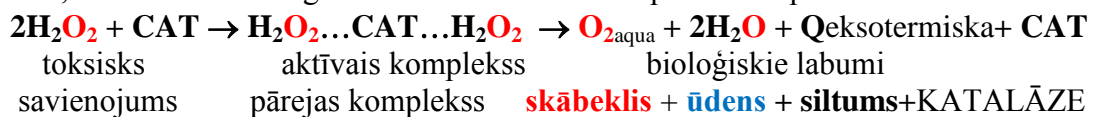
$$\vec{k} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = 0,01 \cdot e^{-\frac{79000}{8,314 \cdot 298}} = 0,01 \cdot 1,419 \cdot 10^{-14} = 1,419 \cdot 10^{-16} M^{-1}s^{-1}$$

reakcijas ātrums ir niecīgs

$$\vec{v} = \vec{k} \cdot [H_2O_2]^2 = 1,419 \cdot 10^{-16} \cdot [H_2O_2]^2 Ms^{-1}; \text{ ja } [H_2O_2] = 1 M; \sqrt{\vec{v}} = \sqrt{\vec{k}} \cdot [H_2O_2] = 1,191 \cdot 10^{-8}$$

vienmolārā peroksīda šķīdumā $[H_2O_2] = 1 M$ ik sekundi no $1,191 \cdot 10^8$ molekulām produktos pārvēršas tikai 1 viena peroksīda molekula, lai visas sadalītos ir jāgaida $1,191 \cdot 10^8$ sekundes, 3,78 gadi. Vienā molā vielas H_2O_2 ir Avogadro skaits molekulu $N_A = 6,021 \cdot 10^{23}$ daļiņas/mol un lai sagaidītu to pārvēršanos produktos ir jāpaiet $6,021 \cdot 10^{23} / 1,191 \cdot 10^8 = 5 \cdot 10^{15}$ reizes ilgākam laikam gados $3,78 \cdot 5 \cdot 10^{15} = 1,9 \cdot 10^{16}$ gadi. Visuma vecums ir $13,7 \cdot 10^9$ gadi, kas ir miljons reižu īsāks laiks.

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



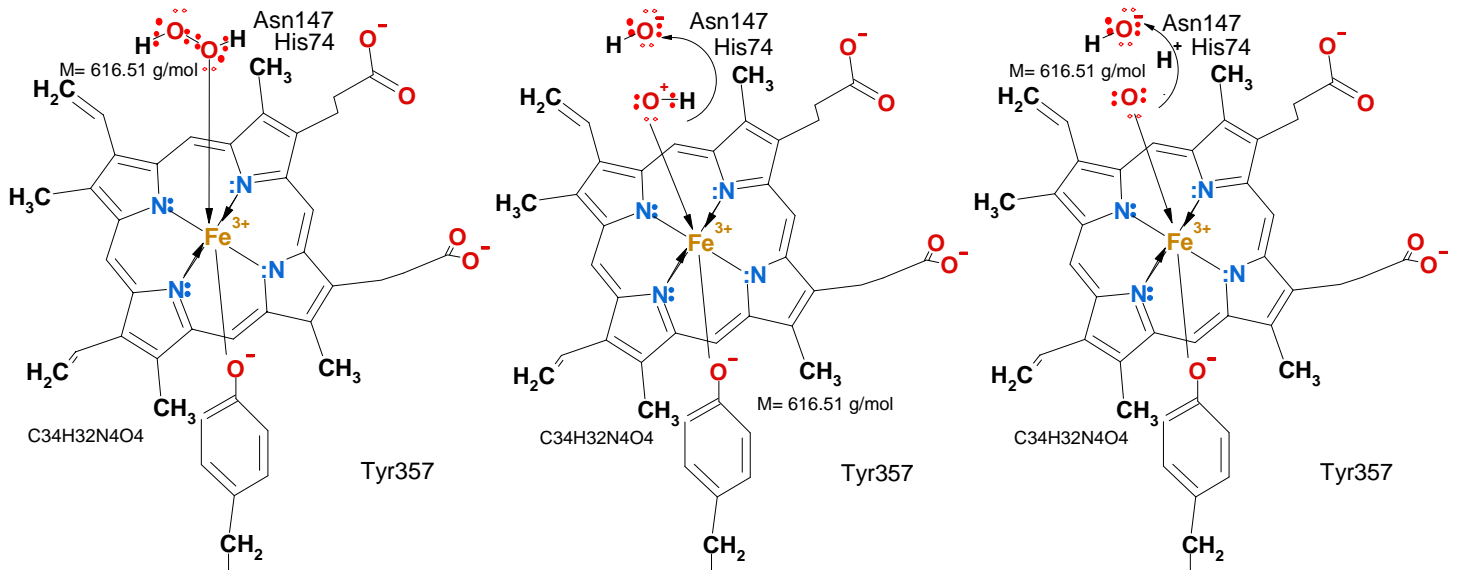
Bioķīmiskais katalizators-enzīms katalāze-CATALĀZE pēc Kembridžas universitātes profesora Alana Feršta

$$\vec{v}_{enz} = k_{cat} / K_M \cdot [E] \cdot [H_2O_2] = 3,6 \cdot 10^7 \cdot [E] \cdot [H_2O_2],$$

parasti katalāzes koncentrācija ir neliela $[E] = 10^{-8} M$ un $\vec{v}_{enz} = 0,36 \cdot [H_2O_2] s^{-1}$. 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 $0,1296 M^{-1}s^{-1}$, 98,8% no visām molekulu sadursmēm ir aktīvas un pārvēršas produktos $O_{2\text{aqua}} + 2H_2O + Q$ katalāzes reakcijas ātruma konstantes vērtība ir $0,1296 M^{-1}s^{-1}$:

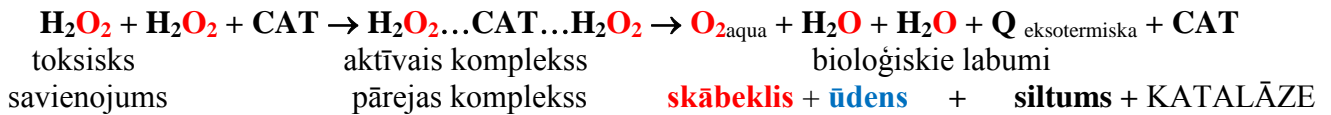
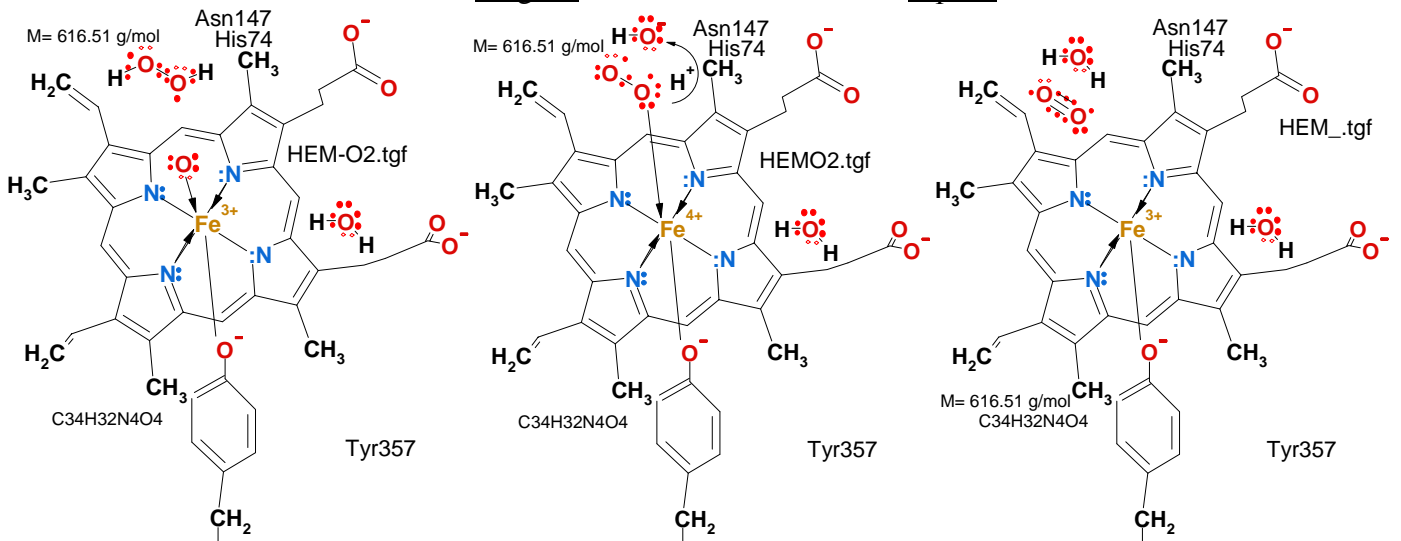
$$\vec{k} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = A \cdot 0,988 = A \cdot e^{-\frac{29}{8,314 \cdot 298}} = 0,1296 M^{-1}s^{-1}, \quad \vec{v} = \vec{k} \cdot [H_2O_2]^2 = A \cdot 0,988 \cdot [H_2O_2]^2$$

$$\sqrt{\vec{v}} = \sqrt{CAT} \sqrt{\vec{k}} \cdot [H_2O_2] = 0,36 \cdot [H_2O_2]; \quad \frac{CAT \sqrt{\vec{k}}}{\sqrt{\vec{k}}} = \frac{0,36}{1,19 \cdot 10^{-8}} = (4 \cdot) 30 \cdot 10^6 \text{ reizes lielāka ātruma konstante}$$



Singleta $\cdot\cdot\cdot\text{O}-\cdot-\text{O}\cdot\cdot\cdot$ skābeklis uz dzelzs(III) Fe^{3+} jona desorbējoties ūdenī pārvēršas tripletā $\cdot\cdot\cdot\text{O}\equiv\cdot\cdot\cdot\equiv\text{O}\cdot\cdot\cdot$. 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

Singlets $\cdot\cdot\cdot\text{O}-\cdot-\text{O}\cdot\cdot\cdot$ \longrightarrow triplets $\cdot\cdot\cdot\text{O}\equiv\cdot\cdot\cdot\equiv\text{O}\cdot\cdot\cdot$



Secinājumi KATALĀZE

1. **Katalizators** CAT piedalās reakcijā aktīvā pārejas kompleksa veidošanā $\text{H}_2\text{O}_2\cdots\text{CAT}\cdots\text{H}_2\text{O}_2$ un
produkts 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** KATALĀZE 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. KATALĀZES enzīms peroksīda uzkrāšanās risku samazina $30\cdot 10^6$ trīsdesmit miljons reizes