

Liela ātruma protolīzes atraktori ar molekulu funkcionālo aktivitāti veicina homeostāzes norisi

Reakcijas norises ātrums proporcionāls koncentrācijai un ātruma konstantei (aktivitātei)

Kinētika reakcijas ātrums ir koncentrācijas izmaiņa laikā: $\vec{v} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$, kur $-\Delta C$ ir koncentrācijas izmaiņa tiešajā reakcijā, $\Delta C = C_2 - C_1 < 0$ negatīva beigās mazāka $C_2 < C_1$, $+\Delta C$ koncentrācijas izmaiņa pret reakcijā ir lielāka $C_2 > C_1$ par sākotnējo un Δt ir laika intervāls no t_1 līdz t_2 . “+” zīmi lieto ātruma izteiksmē, ja reakcijas ātrumu veido reakcija produkts, jo produkta koncentrācija palielinās.

Tiešās reakcijā izejvielas : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ bet produkti ir pret reakcijas izejvielas.

Darbīgo masu Likums tiešai reakcijai ir $\vec{v} = \vec{k} \cdot C_A^a \cdot C_B^b \rightleftharpoons \leftarrow \vec{v} = \leftarrow k \cdot C_C^c \cdot C_D^d$ un pretējs pret reakcijai .

Izejvielu koncentrācijas izmaiņai $\Delta C = C_2 - C_1$ pievienojot “-” zīmi iegūst pozitīvu ātruma vērtību.

REAKCIJA Ātrumu IETEKMĒJOŠIE FAKTORI

Reakcija ātrumu ietekmē koncentrācija C un ātruma konstante \vec{k} ar trīs faktoriem:

1) *Ātrums ir proporcionāls reaģējošo vielu koncentrācijām.*

Reakcija starp divām molekulām nenotiek bez sadursmes, jo reaģē vienīgi ja tās sastopas saduroties.

Molekulu sadursmju skaits ir proporcionāls reaģējošo vielu koncentrācijai; tā pēc reakcija ātrums ir proporcionāls koncentrācijai.

(**A** un **B** - reaģējošās izejvielas, **a** un **b** - koeficienti) reakcijas ātrumu apraksta sekojošs vienādojums, kuru

sauc par *aktīvo masu vai darbīgo masu likumu*: $\vec{v} = \vec{k} \cdot C_A^a \cdot C_B^b$, kur

\vec{k} ir *reakcijas ātruma konstante*. Konstante \vec{k} rāda reakcija ātrumu $\vec{v} = \vec{k} \cdot 1 \cdot 1$ ja reaģējošo vielu koncentrācijas $C_A = C_B = 1$ vienādas ar 1.

Reakcija ātrums konstante ir neatkarīga no reaģējošo vielu koncentrācijām un dotajai reakcijai paliek nemainīgi konstanta dotajā temperatūrā.

2) *Ātrums \vec{v} ir proporcionāls ātruma konstantei \vec{k} kuru ietekmē trīs faktori:*

2.1) *temperatūra T*: $\vec{k} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Pieaugot par 10 grādiem $T_2 = T_1 + 10 > T_1$ reakcija ātruma konstante palielinās 2-4 reizes .

2.2) *reakcija ātrums konstante atkarīga no reaģējošo vielu aktivitātes.* Reakcijas ar hloru ir daudz aktīvākas

$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{\vec{k}_{Cl_2}} 2 HCl$ kā ar $H_2 + Br_2 \xrightarrow{\vec{k}_{Br_2}} 2 HBr$ bromu $\vec{k}_{Cl_2} > \vec{k}_{Br_2}$. Ar to pašu ūdeņraža un halogēna koncentrāciju reakcija ar hloru ir ātrāka (ātruma konstante ir lielāka), jo **Cl** ir aktīvāks par **Br**.

2.3.1) *reakcija ātrums konstanti palielina katalizators.* ↑

2.3.2) *Inhibitors darbojas pretēji samazina ātruma konstanti bloķējot katalizatorus.* ↓

Neatgriezeniskas **HOMEOSTĀZES** perfekto kārtību rada liela ātruma protolīzes paš-organizējoši atraktori:

pH=7.36, enzīms karbo anhidrāzes reaktivitāte, ūdens koncentrācija $[H_2O] = 55.3 \text{ mol/Litrā}$, skābeklis gaisā 20.95 %, osmolārā koncentrācija 0.305 M, jonu spēks 0.25 M, temperatūra 310.15 K , un citi. [1].

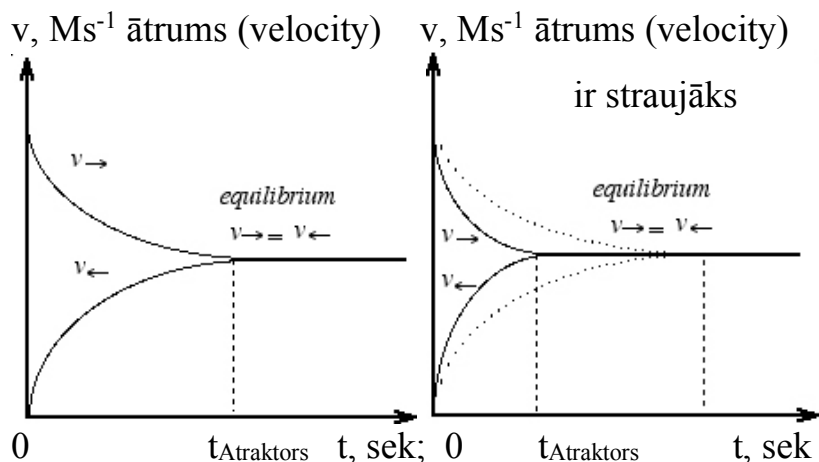
1. [David R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics .90th ed. Taylor and Francis Group LLC; 2010 .](#)

8. [Alberty RA. Biochemical Thermodynamic's : Applications of Mathematics. John Wiley & Sons, Inc. 1-463, \(2006\)](#)

AKTĪVO / DARBĪGO masu ātrums Lešateljē principa Prigožina atraktora sasniegšanai

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

Darbīgo masu likums tiešā $\vec{v} = \vec{k} \cdot C_A^a \cdot C_B^b \Leftarrow \xrightarrow[\text{pretreakcija}]{\text{reakcija}} \vec{v} = \overleftarrow{k} \cdot C_C^c \cdot C_D^d$ pretreakcijā .



Tiešās reakcijas ātrums samazinās un pretreakcijas ātrums palielinās.

Tūkstošiem bioķīmisko reakciju ir studētas kā ūdens līdzsvara procesi. Reakcija ir neatgriezeniska, ja pretreakcijas ātruma konstante ir niecīga vai nulle $\overleftarrow{k} = 0$ un atraktora sasniegšanas laiks $t_{\text{Atraktors}}$ ir lēns

vai tiecas uz bezgalību $t_{\text{Atraktors}} \Rightarrow \infty$.

Ja pretreakcijas ātruma konstante ir pozitīva $\overleftarrow{k} > 0$, tad atraktora ($t_{\text{Atraktors}}$) sasniegšanu, konstantu reakcijas ātruma $\vec{v} = \overleftarrow{v}$ limitē (ierobežo) tiešās reakcijas ātruma konstante \vec{k} .

Atraktora līdzsvara stāvokļa sasniegšanas laiks $t_{\text{Atraktors}}$ atkarīgs tikai no tiešās reakcijas ātruma. Piemēram, ūdeņraža peroksīda pārvēršanās bioloģiskos labumos $O_{2\text{aqua}} + H_2O + Q$ ir lēna $k_{\rightarrow} = 1.191 \cdot 10^{-8} \text{ Ms}^{-1}$. Viena mola peroksīda H_2O_2 pārvēršanai par O_2 , H_2O , Q nepieciešams laiks gados $1,9 \cdot 10^{16}$ gadi. Visuma vecums ir $13,7 \cdot 10^9$ gadi.

KATALĀZE ātrumu palielina trīsdesmit miljons reizes $30 \cdot 10^6$. Tās reaktivitāte līdzsvara sasniegšanai ir Prigožina atraktors, kurš nepieciešams dzīvības dzinējs produktu labvēlīgam 100% iznākumam dzēšot $H_2O_{2\text{aqua}}$ molekulas un pārvēršot bioloģiskos labumos $O_{2\text{aqua}} + H_2O + Q$.

Ogļskābā gāze ar ūdeni nereaģē, bet 0,04%: $CO_2 \uparrow_{\text{gas}} + \Delta G_{\text{aqua}} \rightleftharpoons Q + CO_{2\text{aqua}}$ nedaudz izšķīst ūdenī ar šķīdību $[CO_{2\text{aqua}}] = K_{\text{eq}H_2O} \cdot [CO_2 \uparrow_{\text{air}}] = 1,882 \cdot 0,0004 = 0,00075125 \text{ M}$. Enzīms karboanhidrāze **CA** (Carbonic Anhydrase) veic neatgriezenisku ūdenī izšķīduša oglekļa dioksīda reakciju ar divām ūdens molekulām: $CO_{2\text{aqua}} + 2H_2O + Q \leftarrow \underline{CA} \rightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$, palielinot aqua attiecību $[CO_{2\text{aqua}} + HCO_3^-] / [CO_2 \uparrow_{\text{air}}] = 30,6$ reizes par labu ūdens šķīdumam: Kaļķakmens, dolomīta, krīta un marmora kalnu veidošanās apmērus veic **CA** CO_2 reakcijā ar ūdeni.

Reakcija ar OH^- jonu ir lēna un ir niecīga koncentrācija $C_{OH} = 10^{-6,64} \text{ M}$ (darbīgās masas).

[4. un 45. lpp.](#)

Neatgriezeniskā **homeostāzes** enzīmu reaktivitātes norise dzīvajos organismos ir Ilja Prigožina deklarētie atraktori organisma komplekso reakciju piecos veidos, kuri nereaģējošas vielas pārvērš sekojošā labvēlīgā neatgriezeniskā procesā, kas darbojas kā Brauna molekulārie dzinēji un darbina organismu evolūcijai, homeostāzei, izdzīvošanai.

2.1) TEMPERATŪRAS IETEKME UZ REAKCIJAS ātruma konstanti

Temperatūras pieaugums vienmēr palielina reakcijas ātrumu. Pieaugot temperatūrai t° par **10** grādiem reakcija ātruma konstante palielinās **2** līdz **4** reizes.

Vant Hofa temperatūras koeficients raksturo reakcija ātrums konstantes pieaugumu: $\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4$ reizes

palielinoties temperatūrai par 10° grādiem, kur k_T un k_{T+10} ir reakcija ātrums konstantes sākuma temperatūrā T un par 10° augstākā temperatūra $T + 10$.

Vant Hofa koeficientu lieto reakcijas ātruma konstantes aprēķināšanai dotajā temperatūrā, ja reakcija ātrums

konstantes lielums vienā temperatūrā T_1 ir zināms: $k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$

Arēniusa ātruma konstantes izteiksme parāda: $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$, kā temperatūra ietekmē reakcijas ātrumu (velocity). Pirmā doma izskaidrojumam šķiet ir, ka temperatūras celšanās intensificē siltuma molekulu kustību un tā dēļ molekulu sadursmes kļūst biežākas.

Pārbaudīsim vai tas tā ir. Sadursmju skaits ir proporcionāls kvadrātsaknei no temperatūras (kelvina K).

Salīdzināsim attiecībā sadursmju skaitu starp **2** dotām temperatūrām - **308 K** un **298 K**:

$$\text{Palielinās Sadursmes} = \frac{n_{308}}{n_{298}} = \frac{\sqrt{308}}{\sqrt{298}} = \frac{17.54993}{17.26268} = \mathbf{1.0166}$$
 reizes palielinot temperatūru par 10°

Pieaugot temperatūrai par **10** grādiem sadursmju skaits palielinās vienīgi **1.0166** reizes. Zināms, ka temperatūrai pieaugot par **10** grādiem, reakcijas ātrums pieaug **2-4** reizes. Tātad,

*palielinot temperatūru reakcijas ātrums pieaug $2 \div 4$ reizes straujāk, nekā sadursmju skaits **1.0166** reizes.*

Tātad temperatūras efektu uz reakcijas ātrumu palielināšanos nevar izskaidrot tikai sadursmes skaitu terminiem n_{T+10} un T .

Cits svarīgs eksperimentāls fakts ir, ka ja salīdzina sadursmes skaitu ar reakcijas ātrumu, acīmredzams, ka:

reakcija ātrumā iesaistīto molekulu skaits ir daudz mazāks, kā kopējais sadursmju skaits, vai citiem vārdiem, ne katra molekulu sadursme nonāk pie reakcijas.

Divi eksperimentāli fakti par aktīvo sadursmju veidošanos noved pie **aktivācijas teorijas**.

GAISĀ temperatūrās līdz $80^{\circ} C$ **neaktīvā skābekļa** stāvoklī **tripleta** struktūrā ir trīs kovalentās saites **•:O=O:•**. Parasti attēlo divas saites **:O=O:**, jo trešais elektronu irdinošais pāris ir brīvie radikāļi, kuri kompensē summā **tripleta skābekli** dodot dubult saiti.

Uzsildot GAISA **skābekli** virs $>80^{\circ} C$ augstai temperatūrai pārslēdz **aktivētā** stāvoklī **singleta** **••:O-:O:••** **skābekļa** struktūrai ar vienu kovalento saiti. **Singleta skābekļa** forma ir **aktivētā** forma.

AKTIVĀCIJAS ENERĢIJA un AKTIVĒTAIS KOMPLEKS

Aktivācijas enerģija E_a ir otrais faktors ātrums konstanti ietekmējošs lielums pēc temperatūras T . **Aktivācijas** teorijas galvenā ideja ir, ka ne katra reaģentu molekulu sadursme noved pie ķīmiskas reakcijas. Reakcija notiek vienīgi ja notiek sadursme (reaģēt spējīga, ja sadursme notiek). *Aktīvas molekulas* sadursmes enerģijas rezerve ir vienāda vai pārsniedz noteiktu lielumu, sauktu par **aktivācijas enerģiju**.

→ $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ **Aktivācijas enerģija (E_a) ir enerģijas daudzums, kas jāpievada vienam 1 molam izejvielas, lai visas 100% molekulas kļūtu aktīvas $EXP(-E_a/RT) \Rightarrow 1$**

→ $k = A \cdot 1$, kur A ir ģeometriskais faktors. Molekulu sadursmju faktors $A = 1 \cdot N_0$ ir perfekts ja reizināts viens 1 ar N_0 kopējo molekulu daudzumu (koncentrāciju). Sliktāka ģeometrija ja mazāks par <1 un pilnīgi neaktīvs ja 0.

Kas ir **aktivācijas enerģija E_a** un kā to lieto? Saprotams, ka ir nepieciešams piegādāt aktīvu enerģijas daudzumu molekulām, lai padarītu tās reaģēt spējīgas. Jāsaprot, ka jaunu saišu veidošanai molekulās reakcijas produktos (šis process seko pēc enerģijas *atbrīvošanās*), vecās izejvielu saites molekulās ir jāsarauj vai mazākais jāpavājina, un tas ir iemesls, kā pēc jāpievada molekulai enerģijas daudzums E_a **aktivācijai**.

Ir noskaidrots fakts, ja molekulas sadursmes enerģijas lielums ir mazāks, tad enerģijas E_a daudzums, kurš nepieciešams saišu saraušanai izejvielas molekulā, ir nepietiekams. Tā tad izejvielas molekulas saites netiek sarautas, bet ir pietiekama enerģijas E_a piegāde, lai vājinātu saites molekulā.

GAISA **skābeklis** paaugstinātā temperatūrā karsējot virs $>80^\circ \text{C}$ **aktīvē singleta** stāvokli $\cdot\cdot\text{O}:-\text{O}::\cdot$ **skābeklim** ar vienu kovalentu saiti. **Aktivēšana** ar sildīšanu kā temperatūras palielināšanu GAISA **skābeklim**.

Šis pēdējais skaidrojums apstiprina **aktivētā pārejas kompleksa** teoriju.

Cilvēka ķermeņa temperatūrā 310 K (37°C) hēma saturošie ENZĪMI ir divu tipu **Tripleta O_2** hemoglobīnā, mioglobīnā noglabāts **neaktīvs** un **singleta O_2 aktīvēts** ar ENZĪMIEM oksidāzēs, peroksidāzēs. **Tripleta O_2** ar trīs kovalentām saitēm $\cdot\text{O}\equiv\text{O}::\equiv\text{O}\cdot$ adsorbēts uz hēma **dzelzs Fe^{2+}** ar donora-akceptora saiti **mioglobīnā, hemoglobīnā**, olbaltumvielās izolētai **glabāšanai** un **transportam** cilvēka ķermenī un asinsritē.

Aktivētai O_2 singleta molekulai $\cdot\cdot\text{O}:-\text{O}::\cdot$ ir viena kovalentā saite uz hēma **dzelzs Fe^{3+}** ar donora-akceptora saiti **oksidāzes, dismutāzes**, Reakcija **$2\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ peroksīda** pārvēršanai bioloģiskos labumos **skābeklī O_2 , ūdenī $2\text{H}_2\text{O}$, siltumā Q** kā Prigožina atraktors, reaktivitāte ar enzīmu **KATALĀZE** palielina 30 miljonus reizes $30 \cdot 10^6$.

Tā tad **aktivēto** kompleksu izveidojot vecās saites nav pilnīgi sarautas atstājot brīvos radikālu elektronus \uparrow pie atomiem $\uparrow\cdot\cdot\text{O}:-\text{O}::\cdot\uparrow$ un jaunas kovalentas saites kā elektronu pāri $:\uparrow\downarrow$ var veidoties.

Piemēram, ja reakcijas sākumā **aktivētais** komplekss veidojas, kurā A ir vēl daļēji saistīts ar B bet saite starp A un C ir jau sākusi veidoties: $\text{AB} + \text{C} \xrightarrow{E_a} (\text{C}\dots\text{A}\dots\text{B}) \rightarrow \text{AC} + \text{B}$

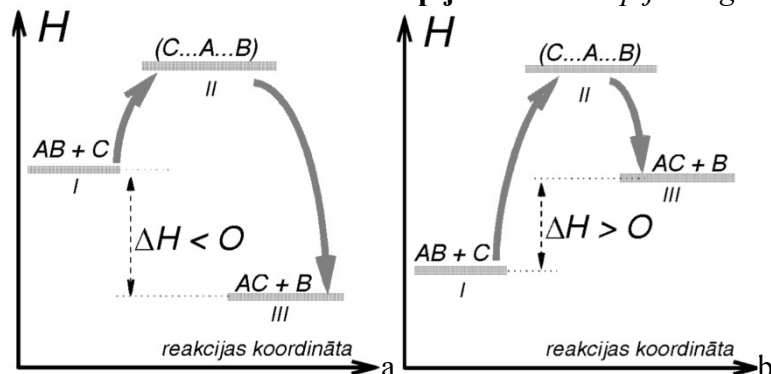
*pārejas stāvokļa **aktīvais** komplekss*

Aktīvais komplekss ir īslaicīgi dzīvojoša daļiņa 10^{-13} femto sekundes un tās veidošanai nepieciešama papildus enerģija E_a . **Aktivācijas** enerģija E_a tiek lietota **aktīvā** kompleksa veidošanai. **Aktīvais** komplekss noārdās, veidojot reakcijas produktus un šajā procesa daļā enerģija izdalās, tiek atbrīvota.

Attēlo tā-saukto enerģētiskās diagrammas profilu reakcijai, skatīt zīm..., var redzēt saistību starp **aktivācijas** enerģiju un reakcijas siltuma efektu ΔH .

Eksotermiskā reakcijā ($\Delta H < 0$) sistēmas entalpija **H** attēlota atkarība no reakcijas koordinātes (laika). Reakcijas sākumā ir izejvielas molekulas **AB** un **C** un to summārā entalpija ir **I** ($H_{\text{AB}+\text{C}} = H_{\text{AB}} + H_{\text{C}}$).

Sistēmas siltuma saturs **H entalpija** Zīm. *Entalpija diagramma a-eksotermiskā, b - endotermiskā* reakcijas.



Ja **aktivācijas** enerģija E_a ir saņemta un **aktivētais** komplekss $(\text{C}\dots\text{A}\dots\text{B})$ ir izveidojies, tad entalpijas līmenis II ir augstāks par enerģijas līmeni izejvielām. Sabrūkot **aktīvajam** kompleksam veidojas beigu produkti **AC** un **B**. Entalpijas līmenis III produktos eksotermiskajā reakcijā ir zemāks par enerģijas līmeni I izejvielās.

Enerģijas daudzums produktos **AC** un **B**, kas atbrīvojas, kad **aktīvais** komplekss $(\text{C}\dots\text{A}\dots\text{B})$ starp līmenis II sabrūk par III, sadalās divās daļās - viena daļa E_a atgriežas produktos atpakaļ un pāri palikušā difference starp līmeni I un III reakcijas siltuma satura entalpijas izmaiņa $\Delta H < 0$ negatīva. Tā pēc ir **eksotermiska** reakcija.

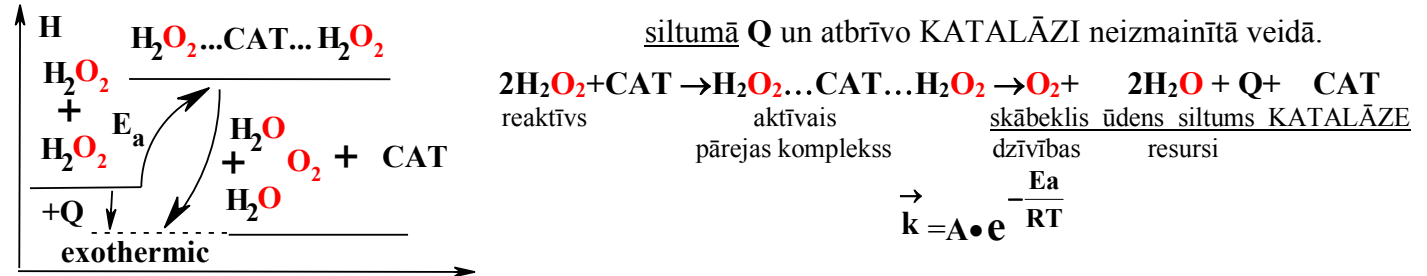
Eksotermiskā reakcijā **aktivācijas** enerģija jāpievada vienīgi sākumā līdzko pirmās molekulas izreaģē, tad izdalītās enerģijas daudzums kļūst lielāks par E_a (kas tika sākotnēji pievadīts) un šī enerģija var tikt tagad pielietota nākamajām molekulām, lai tās kļūtu aktīvas un reakcija turpinātos pati no sevis bez papildu enerģijas pievadīšanas.

Aktivācija enerģija jāpievada sākumā pirmajām reaģējošām izejvielām, ja reakcija ir patvaļīga, labvēlīga ar negatīvu brīvās enerģijas izmaiņas minimumu ΔG_{\min} . GAISA 20.95% **skābeklis O_2** stiprs oksidētājs viegli sadedzina organiskās vielas patvaļīgā sadegšanas reakcijā. **Skābekļa tripleta** struktūra O_2 ir neaktīva un droša dzīvībai matērijai. Acīmredzami droši (veselīgi) eksistē kopā ar cilvēka organismu ilgu laiku periodu bez sadegšanas reakcijas. Kāpēc apkārtējās organiskās vielas ir **neaktīvas** kontaktā ar **tripleta skābekli O_2** GAISĀ temperatūrās zem $<80^\circ C$ vai pat $\approx 90^\circ C$ termālie organismi ūdenī. Organiskā matērija patvaļīgi sadeg par CO_2 un H_2O augstās temperatūrās ar aktīvo singleta skābekli. Kā pēc oksidēšanās ar **skābekli O_2** nesākas? Kā pēc tīrs **skābeklis O_2** ir bīstams cilvēka organismam ja koncentrācija asins plazmā sasniedz $[O_2]=30 \cdot 10^{-5} M$ un ko nozīmē oksidatīvais stress cilvēka organismā? Kā pēc ir bīstams **skābekļa deficīts** asins plazmā, kad ir zem $[O_2]<10^{-5} M$ koncentrācija un ko nozīmē hipoksija cilvēka organismā? Kāds ir **skābekļa O_2** normāls koncentrācijas līmenis arteriālajās asinīs un venoajās asinīs cilvēka organismā? (arteriālās $[O_{2\text{aquaArterial}}]=6 \cdot 10^{-5} M$; $[O_{2\text{aquaVenous}}]=1,85 \cdot 10^{-5} M$ venozās)

Endotermiskā reakcijā entalpijas **H** līmenis sākumā **I** izejvielām ir zemāks par produktu entalpijas **H** līmeni **III**. Enerģijas daudzumu, kas atbrīvojas sabrūkot **aktīvajam** kompleksam ir mazāks par **aktivācijas** enerģiju E_a , kura pievadīta izejvielu molekulām. Enerģijas starpība tiek paņemta no apkārtējās vides un tā pēc reakcija ir vidi dzesējoša - **endotermiska**. **Endotermiska** reakcija nevar turpināties pati no savas producētās enerģijas.

Studentu patstāvīgās studijas - vingrinājums

KATALĀZE neatgriezeniskā radikālu reakcijā sadursmē ar **dzelzi Fe^{3+}** hēma aktīvajā centrā pārvērš katru peroksīda radikālu molekulas $2H\cdot\cdots O\cdot\cdots H$ dzīvības resursos skābeklī O_2 , ūdenī $2H_2O$,



- Katalāze (CAT)** piedalās reakcijā aktīvā pārejas kompleksa veidošanā $H_2O_2 \cdots CAT \cdots H_2O_2$ un produktos atbrīvojas $O_2 + 2H_2O + Q$ brīvā neizmainītā formā **CAT**.
- Katalāze (CAT)** samazina **aktivācijas** enerģiju E_a no 79000 J/mol līdz 29 J/mol reizes 2724 mazāku.
- Katalāze (CAT)** uzlabo ģeometrisko faktoru no $A=0.01$ uz $A=0.13$ reizes 13 lielāks.

- Katalāze (CAT)** palielina reakcijas ātruma konstanti (velocity) no $\sqrt{k}=1.9 \cdot 10^{-8} M^{-1} s^{-1}$

$$\text{uz } \sqrt{k}^{CAT} = 0.36 M^{-1} s^{-1} \quad 30 \cdot 10^6 \text{ trīsdesmit miljons reizu.}$$

Kvadrātsakne ātruma konstantei, jo enzīma vadītā kompleksā reakcija **1**. ir pakāpeniska: (skat.7. lapā)

AKTIVĀCIJA ENERĢIJAS PIEVADĪŠANA

Aktivācijas enerģiju pievada reakcijai šādos dažādos veidos:

1) *termiskā enerģija* - karsējot vielas, piemēram, hipertermiskais šoks. GAISA **skābekļa** karsēšana virs $>80^\circ C$ augstā temperatūrā pārslēdz uz **aktīvētu singleta** stāvokli $\uparrow \cdots O\cdot\cdots O\cdot\cdots \uparrow$ ar vienu kovalento saiti, jo viens elektronu pāris deģenerēts par irdinošiem diviem brīviem elektronu $\uparrow \cdot$ un $\cdot \uparrow$ radikāliem augstā temperatūrā. Organisko vielu molekulas radikalizējas par brīviem elektroniem augstā temperatūrā irdinošajās orbitālēs.

2) *kā redzamās gaismas vai UV starojuma enerģija* arī ķēdes (radikālu) reakcijas. **Gaismas** vai ultravioletā starojuma fotoni veic foto ķīmisko **aktivāciju**. Gaismas vai **UV** starojuma fotonus absorbē molekulas atsevišķas vietas izejvielās un ir iespējams noteikt viņa garumu gaismas fotoniem, kas **aktīvē** tikai noteiktu vietu molekulā un, secīgi, tieši noteikta sagaidāma reakcija notiks. Zaļie augi absorbē sarkanos un zilos fotonus.

3) *aktivācijas enerģijas pievadīšana ar jonizējošo starojumu* (iniciē ķēdes (radikālu) reakcijas)- γ -stari, **rentgena** stari, α -daļiņas, paātrināto elektronu e^- , β^- , β^+ daļiņas. Jonizējošā starojuma enerģija aktīvē katru ķīmisko saiti. Iniciē daudzas radikālu ķēdes reakcijas, jo jonizējošā starojuma enerģija ir 10^6 reizes lielāka, nekā redzamai gaismai un vienlaicīgi **aktīvē** daudzas vietas molekulā ar elektronu pāru deģenerāciju irdinošos radikālu brīvajos elektronus $\uparrow \cdot$ un $\cdot \uparrow$.

- dažās reakcijās, kurās nav nepieciešama liela **aktivācijas** enerģija, E_a pievada ar ultraskaņu.

Maksvela-Bolcmaņa ENERĢIJAS SADALĪJUMS MOLEKULĀM

1 molam vielas dotajās temperatūrās T_1, T_2, T_3 piemīt vidējās iekšējās enerģijas kā siltuma saturu H_1, H_2, H_3 . Katrā temperatūrā pastāv molekulu enerģētiskais sadalījums ap vidējo enerģijas lielumu H .

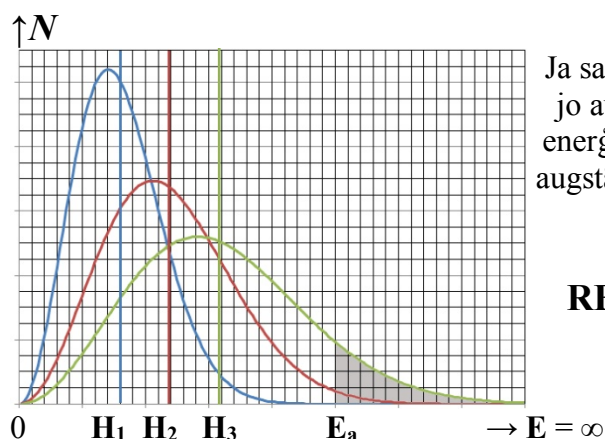
Vienlaicīgi molekulām ir lielākas un mazākas enerģijas par H vērtību. Jo lielākas ir atšķirības starp molekulu enerģijām un vidējo enerģiju H , jo mazāka ir molekulu summa N_E molekulām ar enerģiju E , kuru vērtības ir lielākas vai vienādas ar E_a . *Maksvela-Bolcmaņa izteiksme ir:*

$$N_E = N_0 \cdot e^{-\frac{|E-H|}{RT}},$$

kur N_E ir molekulu skaits ar enerģiju E lielāku vai vienādu ar E_a ,
 N_0 ir 1 mola molekulu Avogadro skaits $N_0 = 6.023 \cdot 10^{23}$ molekulas/mol;
 Siltuma saturs H ir standarta entalpija lielums 1 molam vielas.

Vienādojumā redzams, jo lielāka ir diference starp nepieciešamo aktivācijas enerģiju E_a un vidējo enerģiju H , jo mazāks kļūst aktīvo molekulu skaits, kuru enerģiju lielumi $E \geq E_a$ ir pietiekoši aktīvām sadursmēm. Molekulu enerģiju sadalījums grafikā dotajā temperatūrā parādīts Zīm., kura molekulu skaits attēlots atkarībā no dotajām enerģijas vērtībām E molekulām.

Piemēram, nepieciešam aktivācijas enerģijas vērtība dotajai reakcijai ir E_a līmenī. Visām molekulām, kuru enerģijas $E \geq E_a$ vienādas vai lielākas par E_a būs aktīvas (spējīgas reaģēt). Aktīvo molekulu skaitu var atrast kā ieēnotu laukumu Zīm., kurš aprēķināts kā integrālais laukums zem sadalījuma līknes ierobežots no $E = E_a$ līdz $E = \infty$. **Zīm.** Enerģētiskais molekulu sadalījums dotajās temperatūrās T_1, T_2, T_3 .



N_E - molekulu skaits ar enerģijas lielumu $E \geq E_a$.

Ja salīdzina enerģijas sadalījumus trīs dotajās temperatūrās, var redzēt, jo augstāka temperatūra, jo vairāk vidējā enerģija ir virzīta uz lielāku enerģiju pusi un sadalījuma līkne kļūst platāka. Aktīvo molekulu skaits augstākās temperatūrās kļūst lielāks (salīdzini krāsaino sadalījuma līkņu laukumus temperatūrās T_1, T_2, T_3 ja $T_1 < T_2 < T_3$).

REAKCIJAS ĀTRUMA KONSTANTES ARENIUSA VIENĀDOJUMS

Sakarība starp reakcijas ātruma konstanti un **aktivācijas** enerģiju izsaka ar Arēniusa vienādojumu:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

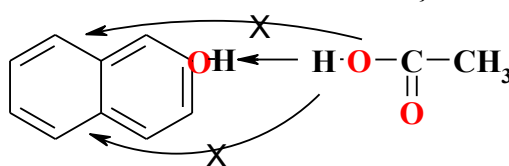
kur A pirms eksponenciālais faktors (ģeometriskais faktors), $e^{-E_a/RT}$ ir *Bolcmaņa faktors*.

Bolcmaņa faktors rāda aktīvo sadursmju skaita daļu N_E/N_0 molekulām ar enerģiju $E \geq E_a$ un izsaka daļu $N_E/N_0 < 1$ mazāku par vienu un simts procentīgu aktīvo sadursmju gadījumā rāda maksimālo skaitli 1.

Jo **aktivācijas** enerģija E_a dotai reakcijai ir mazāka, jo lielāka ir $E_a/RT \rightarrow 0$ vērtība, bet jo lielāks ir aktīvo molekulu skaits (ieēnotais laukums zem līknes), jo lielāka kļūst reakcijas ātruma konstante.

Lielākai temperatūrai veido lielāku Bolcmaņa faktoru un lielāka kļūst reakcijas ātruma konstante.

Ja *Bolcmaņa faktors* kļūst vienāds ar 1, tad eksponente $e^0=1$ kāpināta nulles pakāpē. Nulli veido lielums $E_a=0$ vai augsta temperatūra. Ja nav **aktivācijas** enerģija nepieciešama, tad reakcija notiek katrai sadursmei izejvielu molekulās. Ātrums konstante k kļūst vienāda ar ģeometrisko faktoru A sauktu par *stērisko faktoru*.



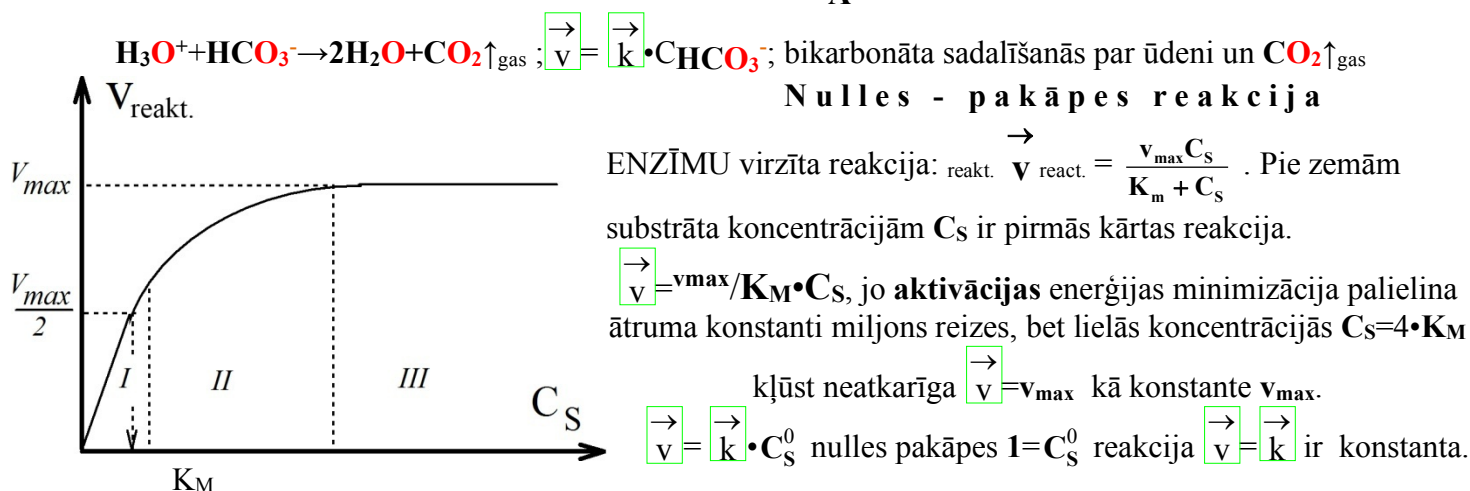
Pareiza sadursmes ģeometrija komplicētām molekulām ir nulle pirms eksponenciālais faktors $A=0$. Sadursme ir nesekmīga ja sadursmes leņķis ir neefektīvs β -naftolam reaģējot ar etiķskābi.

Šinī reakcijā ir sekmīga sadursme (reakcija notiks) vienīgi gadījumā, ja sadursmes leņķis ir šāds, kad α -naftola **OH** grupai trāpa skābes **OH**

grupa. Visas citas sadursme (reakcijas slīpās sadursmes shēmā) ir neefektīvas. Ja lielākas un komplicētākas ir reaģējošās molekulas, jo mazāks kļūst pirms eksponenciālais faktors A .

REAKCIJAS KĀRTA Pirmās-kārtas reakcijas

Cilvēka reakcijas, kurās viena izejvielas molekula pārvēršas produktos. Cilvēka metabolismā reakcijas ir pirmās kārtas reakcijas. Pirmās kārtas reakcijas apraksta aktīvo masu likums: $A \rightarrow \text{Produkts}$. Ātrums atkarīgs no koncentrācijas kā pirmās kārtas pakāpes reakcija $\frac{\rightarrow}{v} = \frac{\rightarrow}{k} \cdot C_A^1$



Dzīvo organismu sintēzes reakcijas ir **pirmās kārtas-pakāpes**, jo polimērs ir saistīts ar enzīmu un substrāts ir singulārā izejviela A: **polimerizācija**, (polipeptīdu, polisaharīdu, nukleīnskābju DNS, RNS) **poli kondensācija**.

Otrās-kārtas reakcija

Otrās kārtas reakcijas iesaistās divas molekulas un koncentrācijas tiek kāpināta otrajā pakāpē: $2A \rightarrow \text{Prod}$, $v = k C_A^2$, $n=2$ vai $A + B \rightarrow \text{Prod}$, $v = k C_A C_B$, $n=1+1=2$. Piemēram, ūdens jonizācijas-neitralizācijas reakcija $H_2O + H_2O + Q + \Delta G \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ ir otrās-kārtas reakcija gan tiešā jonizācijas gan pretreakcija neitralizācija.

Trešās-kārtas reakcija

Trešās kārtas reakcijā vienlaicīgi saduras trīs molekulas un, tā pēc novērojama ļoti reti, jo varbūtība vienlaicīgi sadurties trim molekulām ir ļoti niecīga.

Reakcijas, kuras formāli ir trešās kārtas, praktiski notiek divās pakāpeniskās otrās kārtas reakcijās.

Trešās kārtas reakciju aktīvo masu likums (darbīgo masu likums): $2A + B \Rightarrow \text{Prod}$, $\frac{\rightarrow}{v} = \frac{\rightarrow}{k} \cdot C_A^2 \cdot C_B$, $n = 2+1=3$

Viena no nedaudzām reakcijām, kura notiek kā trešās kārtas reakcija, ir: $2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$

$\frac{\rightarrow}{v} = \frac{\rightarrow}{k} \cdot [NO]^2 \cdot [H_2]$; Šinī reakcijā ir eksperimentāli konstatēts, ka reakcijas ātrums ir reāli proporcionāls NO koncentrācijai otrajā pakāpē un H_2 koncentrācijai pirmajā pakāpē. Tas nozīmē, ka reāli vienlaicīgi saduras trīs molekulas.

Reakcijas ar lielāku kārtu kā trešo ir praktiski neiespējamās – varbūtība ka vienlaicīgi saduras 4 un vairāk molekulas ir niecīga. Šādas reakcijas velkas gadus ilgi.

Faktiski daudzas reakcijas formāli augstākas kārtas, piemēram: $FeS_2 + 11O_2 \Rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \uparrow$ vienpadsmitā kārtas (FeS_2 kā cieta viela netiek iekļauta reakcijas ātruma vienādojumā), reakcija notiek dažās sekundēs. To izskaidro reakcijas norise vairākās otrās kārtas stadijās un uzrakstīta tikai summārā izteiksme komplicētam soli pa solim procesam.

Bioķīmiska reakcija pārvērš substrātu $A \rightarrow$ singulārā Produktā

ar pirmās kārtas ātrumu $\vec{v} = \vec{k} \cdot C_{A1}$ vai ar nulles kārtas (pakāpes) konstantu ātrumu $\vec{v} = \vec{k} \cdot C_{A2}^0 = \vec{k}$.

Nelielas izejvielas koncentrācija C_{A1} ir mazāka par piesātinājuma koncentrāciju C_{A2} , jo $C_{A1} < C_{A2}$. Enzīms E kā katalizators pārveido izejvielu-substrātu A par singulāru produktu atbrīvojoties neizmainīts sākotnējā formā:

$E + A \rightarrow$ Produkti + E. Ja substrāts ir lielā pārākumā, tad reakcijas ātrums nebūs atkarīgs no substrāta A

koncentrācijas. Reakcija ir nulles pakāpes ar konstantu ātrumu $\vec{v} = \vec{k} \cdot C^0 = \text{constant}$.

Uz katalizatora virsmas var būt gan pirmās pakāpes reakcija, gan nulles pakāpes reakcija, ja izejvielas koncentrācijas C_{A1} ir mazāka par lielāko koncentrāciju C_{A2} vielai A: $C_{A1} < C_{A2}$.

Enzīms piedalās katalizē bezgalīgi daudz reišu izejvielu A pārvēršot singulārā Produktā.

Pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstante. Pirmās pakāpes reakcija $A \rightarrow$ Produkti. Reakcijas ātrums

izteiksmē $\vec{v} = \vec{k} \cdot C_A$ vai ātruma definīcijā, tas ir, $\vec{v} = -\frac{dC_A}{dt}$. Abu vienādojumu kreisās puses ir viens un tas pats

lielums – reakcijas ātrums v . Vienādojuma labās puses arī ir vienādas: $\vec{k} \cdot C_A = -\frac{dC_A}{dt}$. Pārveido vienādojumu tā,

lai vielas koncentrācija ir vienādojuma kreisā pusē, bet laiks – labā pusē: $-\frac{dC_A}{C_A} = \vec{k} dt$. Abas puses integrē

laika intervālā no $t = 0$ līdz beigu momentam t , kad izejvielu koncentrācija mainās no sākuma koncentrācijas C_A^0 līdz beigu koncentrācijai C_A . Integrēšanas robežas vienādojuma kreisajā pusē ir no C_A^0 līdz C_A , bet labajā vienādojuma pusē no 0 līdz t ir eksperimenta beigu moments.

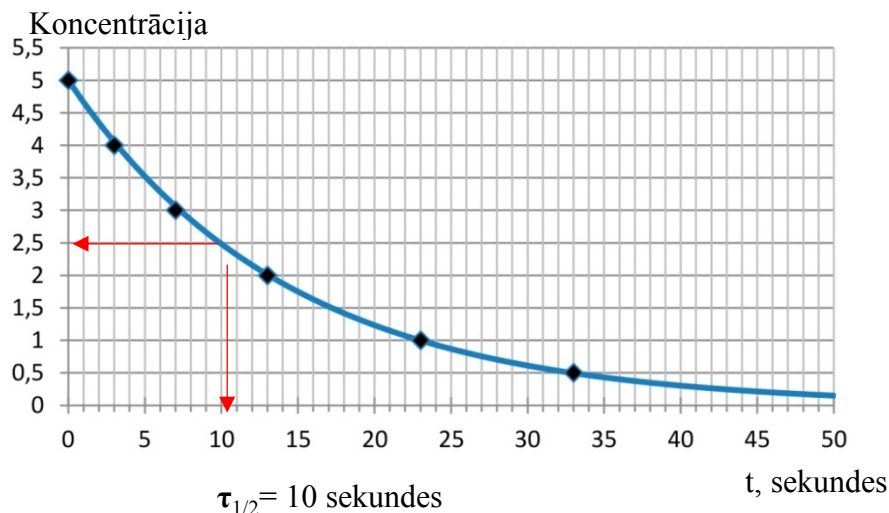
$$\frac{dx}{x} = d(\ln x); \frac{dC_A}{C_A} = d(\ln C_A); d(\ln C_A) = -\vec{k} dt; \int_{C_A^0}^{C_A} d(\ln C_A) = \int_0^t -\vec{k} dt$$

Pēc integrēšanas iegūst izteiksmi: $\ln C_A - \ln C_A^0 = -\vec{k}(t-0)$ jeb $\vec{k} \cdot t = \ln C_A^0 - \ln C_A = \ln \frac{C_A^0}{C_A}$ un $\vec{k} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A^0}{C_A}$.

Pirmās pakāpes reakcijas pus periods. Pus reakcijas laiks $\tau_{1/2}$ ir laiks, kurā izejvielas koncentrācija ir samazinājusies divas reizes. Kad pagājis viens reakcijas pusperiods $t = \tau_{1/2}$, izejvielas koncentrāciju attiecība kļūst par $2 = C_A^0 / C_A$ un koncentrāciju attiecība dod logaritmu no divi $\ln \frac{C_A^0}{C_A} = \ln 2 = 0,693$.

$$\text{Reakcijas ātruma konstante } \vec{k} = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} \text{ vai pus dzīves laiks } \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\vec{k}}$$

Izteiksmē aprēķina pirmās kārtas reakcijas ātruma konstanti no eksperimenta attēlā. Zinot sākotnējo izejvielas koncentrāciju C_A^0 un pēc laika t nosakot izejvielas koncentrāciju C_A , aprēķina reakcijas ātruma konstanti \vec{k} .



Attēls. Izejvielas koncentrācijas samazināšanās pirmās pakāpes reakcijā. Ievietojot reakcijas ātruma konstantes izteiksmē laiku $\tau_{1/2} = 10$ sek. un $\ln 2$ iegūst sakarību starp pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstanti \vec{k} , $\tau_{1/2}$ pus dzīves laiks, pus sabrukšanas laiks, pus sadalīšanas laiks, pus izvadīšanas laiks, kurā substrāta daudzums samazinās uz pusi.

$$\text{Konstante } \vec{k} = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0,693}{10 \text{ s}} = 0,0693 \text{ s}^{-1};$$

Enerģijas izmaiņas minimums un reaktivitāte virza reakciju kompleksu neatgriezeniskumu homeostāzē

Organisma bioķīmiskās vides veidojošie ātrie līdzsvāri virza dzīvības procesus ar molekulu funkcionālās aktivitātes atraktoriem: ģenerētiem koncentrācijas gradientiem, ūdens koncentrāciju $[H_2O]=55.3457\text{ M}$, gaisa 20.95% $[O_2]$, osmolāro koncentrāciju 0,305 M, jonu spēku 0,25 M, $pH=7,36$ hidroksioniju $[H_3O^+]=10^{-7,36}\text{ M}$, temperatūru 310,15 K grādi.

Piecu veidu kompleksu reakciju kārtība pretstatā haosam ne enzimatiskās reakcijās:

5 kompleksas Enzīmu reakcijas

Enzīmu vadītās reakcijas virza DZĪVĪBU 5 veidos

Pretstatā ne enzimatisko reakciju

haosam un piesārņojumam

7 lapa : [Atraktori veido molekulu funkcionālo aktivitāti reakcijas ātruma sasniegšanai](#)

1. PAKĀPENISKĀS-VIRKNES REAKCIJAS

ENZĪMU kompleksi organizētas secīgas reakciju virknes
Glikolīzē, Krebsa ciklā; Polikondensācija: Replikācija,
Polimerizācija, Translēšanas reakcija - olbaltumvielu sintēze

1. Haotiski

2. ENZĪMU specifiskums 100% => izslēdz produkta singularitāte

2. PARALĒLU reakciju norise ķīmijā paralēli blakus produkti

3. SAISTĪTĀS-TANDĒMĀS SINTĒZES

Ribosomās sintezējas polipeptīdi,
Fotosintēzē glikoze un skābeklis

3. Termodinamiski aizliegta, neiespējama reakcija Ir nelabvēlīga ar pozitīvu brīvās enerģijas izmaiņu
 $\Delta G = \Delta H - \Delta S \cdot T > 0$

1.-5. lapai:

[Termodinamisks atraktors ar funkcionāli aktīviem \$O_{2\text{aqua}}\$ - \$CO_{2\text{aqua}}\$](#)

4. KONKURĒJOŠĀ regulācija inhibēšana un alostērija

ar $O_{2\text{aqua}}$, HCO_3^- , H^+ koncentrācijas jutīgu (Lešateljē princips)
atgriezeniski regulētu atbildi His63,58 hemoglobīnā, His64 mioglobīnā
novērš (hipo daudzumu) deficītu un (hiper daudzumu) pārprodukciju,

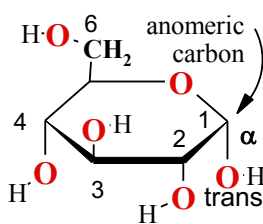
4. Haotiski

tā pēc stabilizē fizioloģisko $pH=7.36$, arteriālo $[O_{2\text{aqua}}]=6 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ un venozo $[O_{2\text{aqua}}]=0,426 \cdot 10^{-5}\text{ M}$.

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

5. Enzīmu virzīta radikālu reaktivitāte dzinējs dzīvības resursus producēšanai.

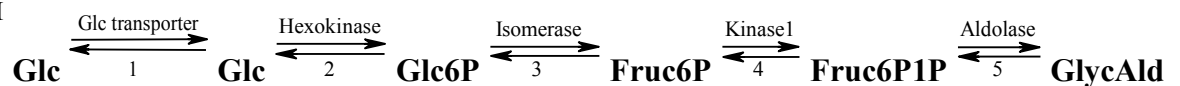
5. vides piesārņojuma destruktīva ķīmija haotiskas radikālu ķēdes reakcijas ar daudzveidīgiem paralēliem produktiem



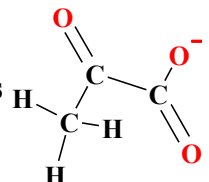
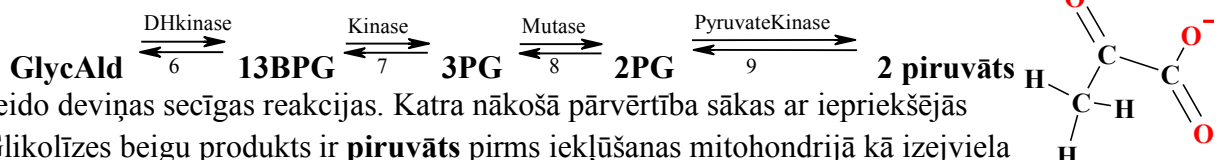
1.VIRKNES PAKĀPENISKI secīgi labvēlīgi LĪDZSVARI

Glikolīzē ir viens no virknes secīgu līdzsvaru kompleksi cilvēka organismā

Hesa likuma pielietojums **HOMEOSTĀZES PĀRVĒRTĪBU CEĻOS.**

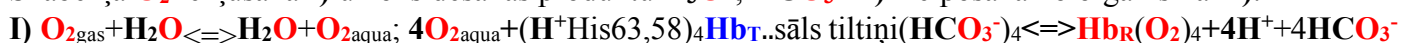


Glikolīzes virknes sākas ar **glikozes Glc** iekļūšanas transportu no asins plazmas citosolā:

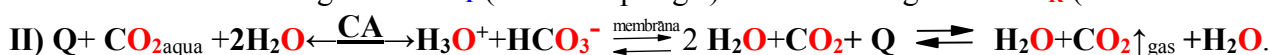


Virkni veido deviņas secīgas reakcijas. Katra nākošā pārvērtība sākas ar iepriekšējās produktu. Glikolīzes beigu produkts ir **piruvāts** pirms iekļūšanas mitohondrijā kā izejviela

Skābekļa O_2 iekļūšana **I**) un oksidēšanas produktu H_3O^+ , HCO_3^- **II**) izelpošana no organisma **II**).



deoksi hemoglobīns Hb_T (Tense-saspringts) un **oksi** hemoglobīns Hb_R (Relax relaksēts)

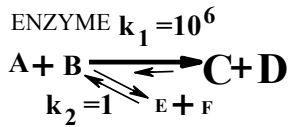


2. ENZĪMA specifiskuma 100% produkta singularitāte ; (PARALĒLU reakciju haoss un piesārņojums)

Organiskās vielas glāzē (in vitro) veido daudzus atšķirīgus reakcijas produktus. Cilvēka organismā (in vivo) ENZĪMI veido tikai vienu produktu. ENZĪMI vienu reakciju veicina ar miljonus reizes lielāku ātrumu, tā kā iespējams tikai viens 1 paralēls blakus produkts uz 10^6 producētām bio molekulām.. Hesa likuma pielietojumam **HOMEOSTĀZES PĀRVĒRTĪBU CEĻOS** ir singulāra reaktivitāte kā Prigožina atraktors.

ENZĪMU reakciju reaktīva singularitāte ir Prigožina atraktors.

Dzīvības procesos nepastāv paralēlas reakcijas.



A un B reaģē, veidojot divus dažādus produktus. Divas produktu 10^6 reizes atšķirīga daudzuma veidošanās iespējas virza ENZĪMS ar reakcijas ātruma konstanti k_1 ir miljonus reizes lielāku kā nevēlamā paralēlā reakcijas konstantes lielums k_2 .

ENZĪMI virza reakcijas ar procentuālo iznākumu 100% un ar ātruma konstanti 1000000 reizes lielāku par paralēlām reakcijām. Cilvēka organismā bioķīmiskās reakcijas virza ENZĪMI, kuri selektīvi ātrāk veido perfektu vienu produktu un nekad nedod blakus produktus.

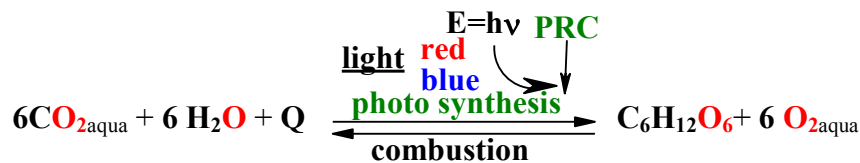
3. Saistītās tandēmās reakcijas virza nelabvēlīgas, aizliegtas sintēzes reakcijas

Hesa likuma [pielietojums](#).

Zaļo augu **fotosintēzes** reakcija ir termodinamiski aizliegta kā endoerģiska $\Delta G_{\text{Hess}} = 2921,5 \text{ kJ/mol}$: $6\text{CO}_{2\text{aqua}} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{Q} \xrightarrow{\text{light}}$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_{2\text{aqua}}$ un kā endotermiska reakcija pozitīva $\Delta H_{\text{reac}} = 2812,6 \text{ kJ/mol}$ norisinās saulainos siltos klimatiskos apstākļos kā vasarā.

Saistītās reakcijas atrisina pielietojot Hesa likumu, kur nelabvēlīgā reakcijā veidojas ar brīvo enerģiju bagātas vielas (**glikoze** $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, **skābeklis** 6O_2 , olbaltums), un kurās entropija samazinās bet *Gibsa enerģija* pieaug. Tā pēc reakcija ir termodinamiski aizliegta. Otrā saistītā reakcijā **sarkanās** un **zilās** gaismas fotonu absorbcijā *Gibsa enerģija* samazinās un kompensē enerģijas uzkrāšanos **fotosintēzes** produktos, tā pēc kopējais process kļūst termodinamiski iespējams atbilstoši Hesa likumam.

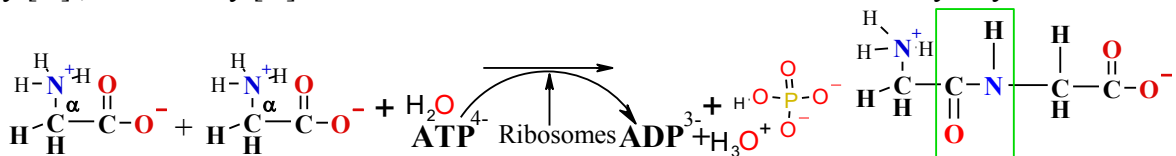
Termodinamiski aizliegta, nelabvēlīga reakcija **augu foto** sintētiskajā **reakcijas centrā** saistīta tandēmā ar ENZĪMA virzītu **sarkanās** un **zilās** gaismas fotonu absorbciju brīvās enerģijas akumulēšanai produktos



Ribosomas ENZĪMU kompleksā peptīda saite akumulē brīvo enerģiju Lehningera bioķīmiskajos apstākļos $\text{pH}=7,36$ un $[\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}$: $\Delta G_{\text{eqLehninger}} = 9,2$; $\Delta G_{\text{Hess}} = +57,3 \text{ kJ/mol}$ olbaltumvielas sintēzes poli kondensācijas: $\text{gly} + \text{gly} \rightarrow \text{gly-gly} + \text{H}_2\text{O}$ reakcijā, kuru virza tandēmā **ATP**⁴⁻ hidrolīze ar $\Delta G_{\text{LehningerEq}} = -30,5 \text{ kJ/mol}$ brīvo enerģiju uzkrājot vienā molā peptīdu saites $\Delta G_{\text{eqLehninger}} = 9,2 \text{ kJ/mol}$.

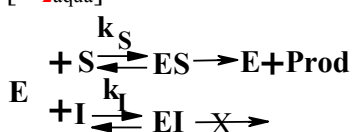
Glicīns Gly [G]; Glicīns Gly [G]

GlicinoGlicīns Gly-Gly AG



4. Konkurējošās regulējošās, alostēriska un inhibējoša REAKCIJAS

His63,58 hemoglobīns un His64 mioglobīns ar $\text{O}_{2\text{aqua}}$, HCO_3^- , H^+ koncentrācijas jūtīgiem atgriezeniskiem līdzsvāriem pēc Lešateljē principa novērš pārprodukciju, deficītu un stabilizē $\text{pH}=7,36$, arteriālo koncentrāciju $[\text{O}_{2\text{aqua}}]=6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ un venozo koncentrāciju $[\text{O}_{2\text{aqua}}]=1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

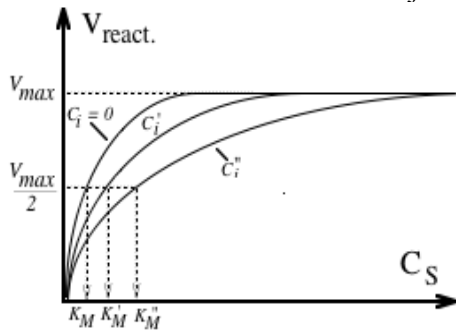


ENZĪMU virzītos līdzsvarus regulē inhibitoru I koncentrācijas, kuras samazina E+S produktu. Inhibitora molekula I konkurē ar substrāta molekulu S un novirza substrāta reakciju pa kreisi atbilstoši Lešateljē principam, samazina brīva ENZĪMA koncentrāciju [E], saistot konkurējoši inhibē līdzsvaru.

Konkurējošās reakcijās divas atšķirīgas izejvielas substrāts S un alostērs inhibitors I konkurē uz vienu ENZĪMU E reakcijās ar līdzsvara konstanti K_{eq} , un K_I regulē produkta [Produkts] iznākumu K_{eq} izteiksmē ar [E] koncentrācijas un reakcijas ātruma samazināšanu, palielinot Mihaelisas konstanti K_M ātruma izteiksmē :

$$K_{eq} = \frac{[\text{products}]}{[\text{initial_compounds}]} = \frac{[E] \cdot [\text{Product}]}{[E] \cdot [S]} = \frac{[\text{Product}]}{[S]}; K_I = \frac{[EI]}{[E] \cdot [I]}; v_{react} = \frac{v_{max} C_S}{K_M + C_S}$$

Fizioloģiski regulēšana ir inhibēšanas līdzsvara K_I novirze pa labi, palielinot $[EI]$ koncentrāciju veicinot inhibitora koncentrācijas $[I]$ palielināšanu, piemēram, ar zālēm (aspirīnu, varfarīnu un tā tālāk).



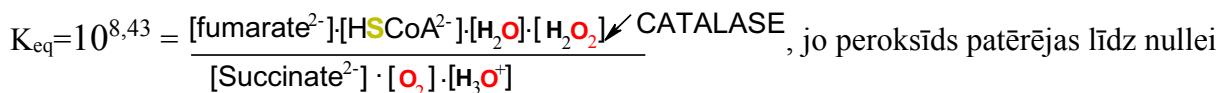
$$v_{react} = \frac{v_{max} C_S}{K_m + C_S}$$

Konkurējošā inhibēšana regulē palielinot Mihaelisas konstantes K_M , lielumu, bet neietekmē maksimālo ātrumu reakcijai v_{max} . Mihaelisas konstantes K_M vērtība ir substrāta koncentrācija C_S , ar kuru reakcijas ātrums sasniedz 1/2 no maksimālās vērtības:

$$v_{react} = v_{max} / 2$$

5. Reakciju kompleksi lieto peroksīda radikālus enzimatiski kā molekulārus dzinējus uzturot homeostāzi

Eksoerģiska dismutēšanas reakcija katalāzē peroksīdu H_2O_2 pārvērš dzīvības resursos: $O_{2(aqua)} + H_2O + Q$. Neaizstājamo nepiesātināto taukskābju pagarināšana C20:4 un etil grupas $-CH_2-CH_2-$ dehidrogenēšana par cis dubultsaiti $H^>C=C<H$ peroksisomās notiek eksoerģiski, labvēlīgā enzīma procesā ar negatīvu brīvās enerģijas izmaiņu kā piemērā: $\Delta G_{eq} = -48,127 \text{ kJ/mol}$. **KATALĀZE** kā nepieciešams **dzīvības** dzinējs dzēš peroksīda molekulas H_2O_2 līdz nullei **KATALĀZE** kompleksajās reakcijās secīgi veicina neaizstājamo nepiesātināto taukskābju produkcijas iznākumu $\bullet 100\%$, jo dzēš peroksīda molekulas H_2O_2 līdz nullei:



$[H_2O_2] = 0 \text{ mol/litrā}$ un procesa ātrumu limitē vienīgi dehidrogenāzes enzīms.

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

ENZĪMU aktīvais centrs ir izolēts no apkārtējās ūdens vides $H_2O + O_2$ ar **skābekļa** koncentrāciju (**venozās** asinīs $[O_2] = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ un arteriālajās asinīs $[O_2] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). Paaugstinātu skābekļa koncentrāciju apzīmē par hiperoksiju un medicīniskos simptomus sauc par oksidatīvo stresu. Oksidatīvā stresa risks ir proporcionāls skābekļa koncentrācijai. 100% skābekļa saturs **singleta** molekulu $\bullet\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}\text{:}\bullet$ risku palielina pēc aktīvo masu likuma, jo ātrums. $v_{react} \sim [O_2]$ ir proporcionāls koncentrācijai piecas reizes lielāks par 20,95% normāli.

Ne-ENZĪMĀTISKĀS radikālu-ķēdes reakcija producē daudzus atšķirīgus produktus, kas sagrauj organizēto dzīvības molekulāro struktūru un komplekso enzimatisko procesu norisi. Oksidatīvā stresa un tehnoloģiskās briesmas bija par iemeslu Apollo kosmosa projekta slēgšanai 1972. gadā.

Tas nav atļauts ENZĪMU vadītajās radikālu reakcijās, kurās veidojas viens specifisks produkts.

Piemēram: Radikālu veidošanās no H_2 un Br_2 **iniciē** gaismas starojums.

Initiation ir pirm stage of radikāl formation as aktivēted particles with low aktivācija enerģy $E_a \Rightarrow 0 \text{ kJ/mol}$. The radikāl here ir photoķīmical: Br_2 molekulas absorb light photons, forming from bromine molekula Br_2 uncoupled bromine atom radikāls $Br\bullet + Br\bullet$ with unpaired elektron \bullet : $Br\text{:}\text{:}Br \xrightarrow{h\nu} Br\bullet + Br\bullet$

Propagation ir second stage of radikāl-chain reakcija. Where aktīvs particles $Br\bullet$ radikāls are short-living aktīvs particles, that react in the **propagation**: $Br\bullet + H\text{:}\text{:}H \rightarrow H\bullet + H\text{:}\text{:}Br$

In this reakcija a stable molekula of produkt HBr ir formed un a new radikāl aktīvs particle - $H\bullet$ atom ir formed. $H\bullet$ reacts further un continue the radikāl-chain **propagation**: $H\bullet + Br\text{:}\text{:}Br \rightarrow Br\bullet + H\text{:}\text{:}Br$

Here again a produkt (HBr) molekula ir formed un an $Br\bullet$ atom ir created again, $Br\bullet$ radikāl atom can react with next H_2 molekula un so the radikāl-chain reakcija could **propagate** forever.

Termination ir third stage radikāl-chain reakcija. Radikāl-chain **termination** notieks, ja div aktīvs particles meet to form non-radikāl molekula un no radikāl-chain **propagation** ir iespējams pēc this. In case of H_2 un Br_2 reakcija one can imagine 3 different reakcijas, in which radikāl-aktīvs particles die:



Reakcija ātrums in the case of a radikāl-chain reakcija ir determined by the ātrums of radikāl-chain **initiation** un radikāl-chain **termination**:

a) ja **initiation** un **termination** notieks at the same ātrums, chain will **propagate** with konstante ātrums (because the skaits of aktīvs radikāl particles ir konstante then),

b) ja the ātrums of **initiation** ir lielāks, than the one of **termination**, the skaits of aktīvs radikāl particles ir growing un the ātrums of radikāl-chain **propagation** (of produkt formation) ir growing, too,

c) ja the ātrums of **termination** ir higher, than the ātrums of **initiation**, the skaits of the aktīvs radikāl particles ir decreasing un the ātrums of **propagation** produkt formation ir decreasing, interrupt reakcija.