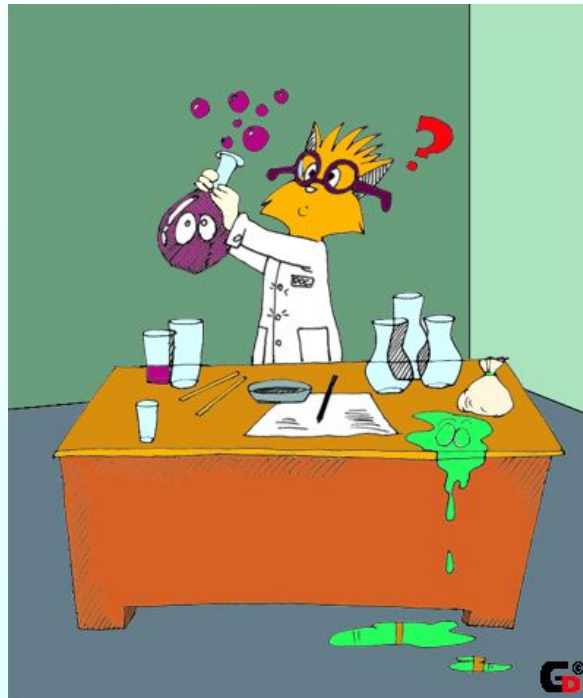


Тірі ағзада жүретін процестер – физикалық-химиялық интерпретация



Дәріскер:
доцент Э.К. Карлова

Жоспар



1

Адам термодинамикалық жүйе ретінде. Тірі ағзаның термодинамикалық жүйе ретіндегі ерекшеліктері. Пригожин принципі

2

Химиялық термодинамиканың негізгі түсініктерінің биохимияда қолданылуы

3

Тірі ағзадағы катализ. Ферменттер биохимиялық процестердің катализаторлары ретінде. Ферментативті реакциялар кинетикасының ерекшеліктері

4

Беттік құбылыстар. Хроматография негіздері және оның медициналық-биологиялық зерттеулерде қолданылуы

Химия – түрлі жүйелердегі, соның ішінде тірі ағзадағы да процестерді зерттеу мен түсіну үшін қажетті инструмент болып табылатын іргелі сала.

Тірі ағзада қалыпты жағдайда және патология кезінде болатын құбылыстарды тек қана ондағы жүретін химиялық процестерді зерттеу және бағалау арқылы түсінуге болады, ал емдеу тек қана химиялық құралдардың көмегімен ғана жүзеге асырылады

Парацельс

Химиялық термодинамика – химиялық энергияның басқа бір энергия түріне айналу заңдылықтарын зерттейтін ғылыми сала

Термодинамикалық жүйе – қоршаған ортадан шынайы не шартты түрде бөлінген, бір немесе өзара әрекеттесуші бірнеше денелер жиынтығы

Гомогенді жүйе (ауа)

Гетерогенді жүйе (қан)

Ашық жүйе – қоршаған ортамен энергиясымен де массасымен де алмасатын жүйе

Жабық жүйе – қоршаған ортамен энергиясымен алмасып, массасымен алмаспайтын жүйе

Оқшауланған жүйе – қоршаған ортамен энергиясымен де массасымен де алмаспайтын жүйе ($\Delta m = 0$, $\Delta U = 0$).

Жүйе күйі:

Термодинамикалық тепе-теңдік күйі – уақыт аралығындағы жүйе қасиеттерінің кез-келген нүктедегі тұрақтылығы, энергия және зат алмасу процестерінің болмауы

Стационарлы күйі – қоршаған ортамен үздіксіз энергия көзі мен зат алмасу процестерінің нәтижесінде жүйе қасиеттерінің уақыт аралығындағы тұрақтылығы

Ауыспалы күйі – уақыт аралығындағы жүйе қасиеттерінің өзгерісі

Термодинамикалық тұрғыдан тірі ағза:

- стационарлық күйде болатын ашық гетерогенді термодинамикалық жүйе

Тірі ағзаға тән:

- Жүйе параметрлерінің тұрақтылығы;
- уақыт аралығында қоршаған ортамен энергия көзі мен зат алмасу процестерінің үздіксіздігі



Ішкі энергия (U) –жүйенің жалпы энергия қоры, жүйе бөлшектерінің өзара әрекеттесуі мен қозғалыстарының барлық түрін құрайды

Процесс – жүйенің бір күйден екінші күйге өту барысындағы осы жүйені сипаттайтын кез-келген бір параметрдің қайтымды не қайтымсыз өзгерісі

Процестердің жіктелуі:

Изотермиялық ($T = \text{const}$, $\Delta T = 0$)

Изобаралық ($p = \text{const}$, $\Delta p = 0$)

Изохоралық ($V = \text{const}$, $\Delta V = 0$)

Биохимиялық реакциялар

$p, T = \text{const}$

Энтальпия (H) –изобарлы-изотермиялық жағдайдағы жүйенің энергиясын сипаттайтын жүйе күйінің функциясы. Ол ішкі энергия мен жұмыстың қосындысына тең $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$



Энтропия – жүйенің ретсіздігінің сандық мөлшерін көрсететін жүйе күйінің функциясы

Химиялық реакция қай бағытта өздігінен жүру керек?



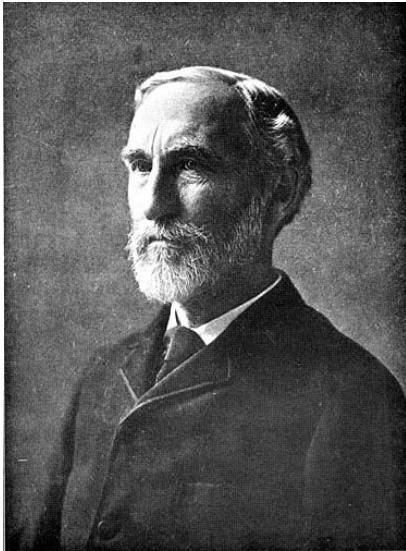
*Өздігінен жүретін процесс – сыртқы факторлардың
әсерінсіз жүретін термодинамикалық процесс*

Егер процесс кезінде ретсіздік өзгермесе ($\Delta S = 0$), онда процестің бағыты энтальпияның өзгерісімен анықталады және процесс өздігінен энтальпияның кему бағытына қарай жүреді

Егер процесс кезінде энергетикалық өзгерістер болмаса ($\Delta H = 0$), онда процестің бағыты энтропияның өзгерісімен анықталады және процесс өздігінен ретсіздіктің, яғни, энтропияның арту бағытына қарай жүреді

- 1) Жүйенің энергия минимумына ұмтылуы
- 2) Жүйенің энтропия максимумына ұмтылуы

Гиббстің бос энергиясы



Дж. Гиббс
(1839-1903)

Процестердің өздігінен жүру шарты ретінде екі фактордың да (энтальпия және энтропия) әсерін ескеретін жүйе күйінің функциясы – Гиббстің бос энергиясы алынады

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Гиббстің бос энергиясы (G) - жүйенің берілген процесте атқара алатын максималды пайдалы жұмысына абсолюттік мәні жағынан тең, таңбасы жағынан қарама-қарсы болатын термодинамикалық жүйе күйінің функциясы

$$\Delta G = -A_{\max}$$

Процестің өздігінен жүру мүмкіндігінің шарттары:

Процесс өздігінен жүреді

$$dG < 0 \quad (dH < 0, dS > 0)$$

• **Процесс өздігінен жүрмейді**

$$dG > 0 \quad (dH > 0, dS < 0)$$

• **Жүйе тепе-теңдік күйде болады**

$$dG = 0$$

Биохимиялық процестер

Экзергоникалық $\Delta G < 0$

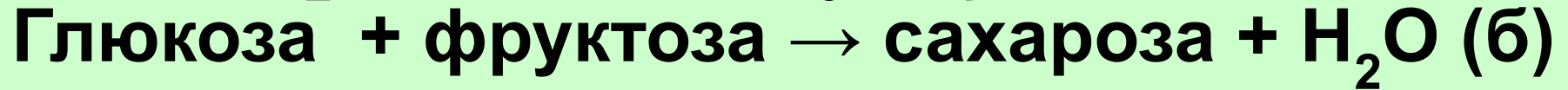
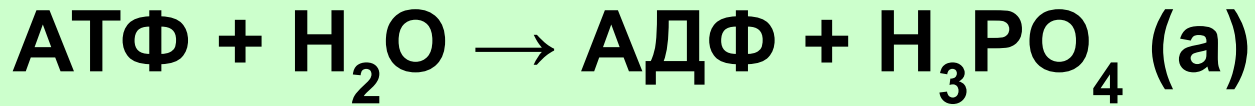
Эндергоникалық $\Delta G > 0$

Пригожин принципі:

Стационарлық күйдегі термодинамикалық ашық жүйеде қайтымсыз процестердің жүру барысындағы энтропияның пайда болу жылдамдығының мәні берілген жағдайларда ең аз оң шамаға ұмтылады

$$\Delta S_i / \Delta z \rightarrow 0$$

Энергетикалық қабысу принципі:



ΔG° -ция (а) = -30,5 кДж/моль

ΔG° -ция (б) = +20,9 кДж/моль

$\Sigma \Delta G$ қабысу < 0

Шартты түрде болуы керек:

Ортақ аралық өнімнің болуы

Глюкозо-1-фосфат

Химиялық кинетика

Химиялық кинетика

- химиялық реакциялардың жылдамдығын;
- химиялық реакциялардың жүру механизмін;
- реакция жылдамдығының түрлі факторларға тәуелділігін

зерттейтін ғылыми сала

Бастапқы заттар



Реакция өнімдері

Химиялық реакцияның жылдамдығы

бірлік көлемде немесе бірлік ауданда бірлік уақыт ішінде әрекеттесетін молекулалар саны

$$W_{орта} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

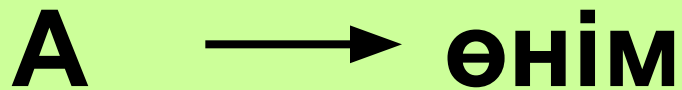
$$W_{шынайы} = \pm \frac{dc}{dt}$$



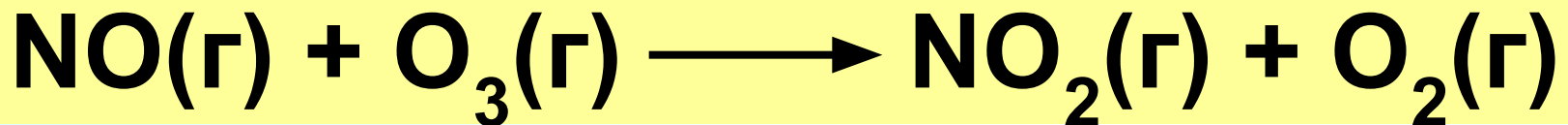
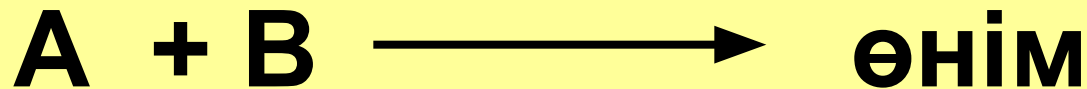
моль/л · се
к

Жәй (бірсатылы) реакциялар

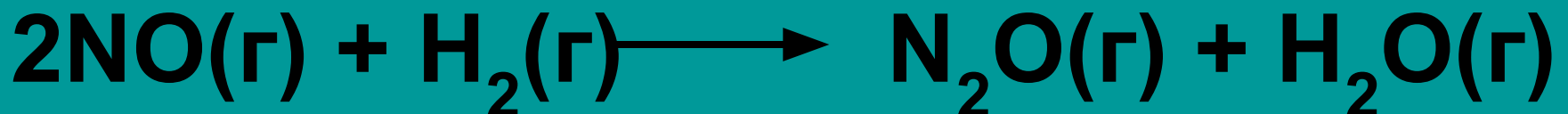
Мономолекулалық



Бимолекулалық



Тримолекулалық

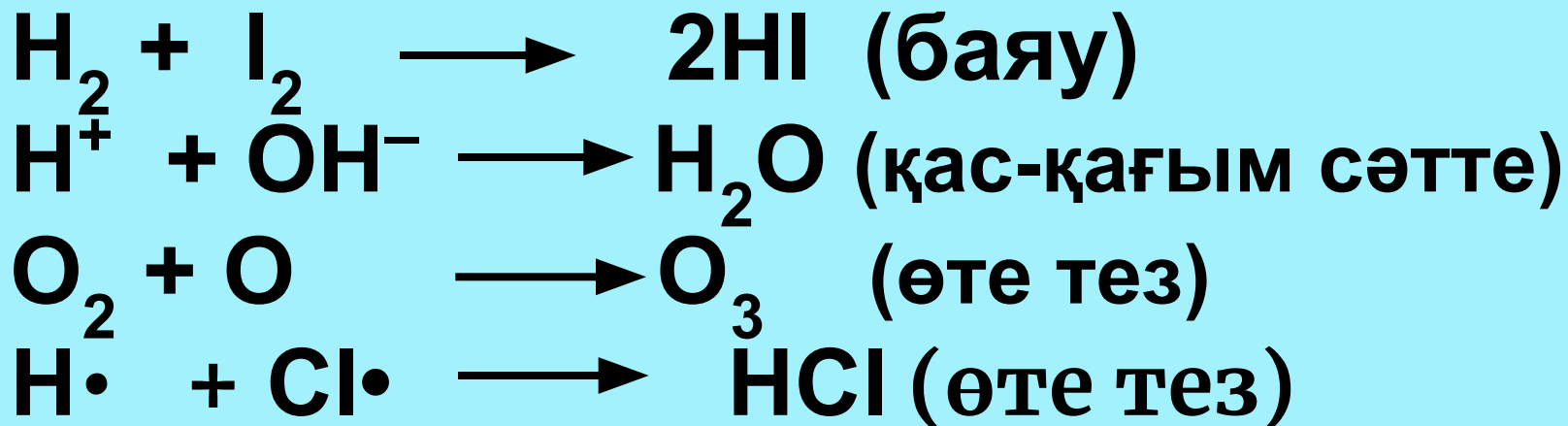


Химиялық реакцияның жылдамдығына әсер етуші факторлар:

- әрекеттесуші заттардың табиғаты;
- әрекеттесуші заттардың концентрациясы;
- температура;
- катализатордың қатысы

Химиялық реакцияның жылдамдығына әсер етуші факторлар

**әрекеттесуші заттардың табиғаты
(молекулалар, иондар,
атомдар, радикалдар)**



Реакция жылдамдығына концентрацияның әсері

Концентрация:

*Әрекеттесуші заттар концентрациясының артуымен
реакция жылдамдығы артады*

Массалар әрекеттесуші заңы

Берілген температурада, химиялық реакцияның жылдамдығы, стехиометриялық коэффициенттері дәреже түрінде алынған, әрекеттесуші заттардың концентрацияларының көбейтіндісіне тура пропорционал



$$W = k \cdot c(A)^a \cdot c(B)^b$$

Массалар әрекеттесуші заңы



$$W = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_D^d$$

$n = a + b + d$ – реакцияның жалпы реті

Температураның әсері

Вант-Гофф теңдеуі

$$w_{T_2} = w_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

$$t_{T_1} = t_{T_2} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Температураны әрбір 10 градусқа көтергенде реакция жылдамдығы 2-4 есе артады




Биореакциялар үшін қолданылмайды
 $\gamma = 7 - 9$

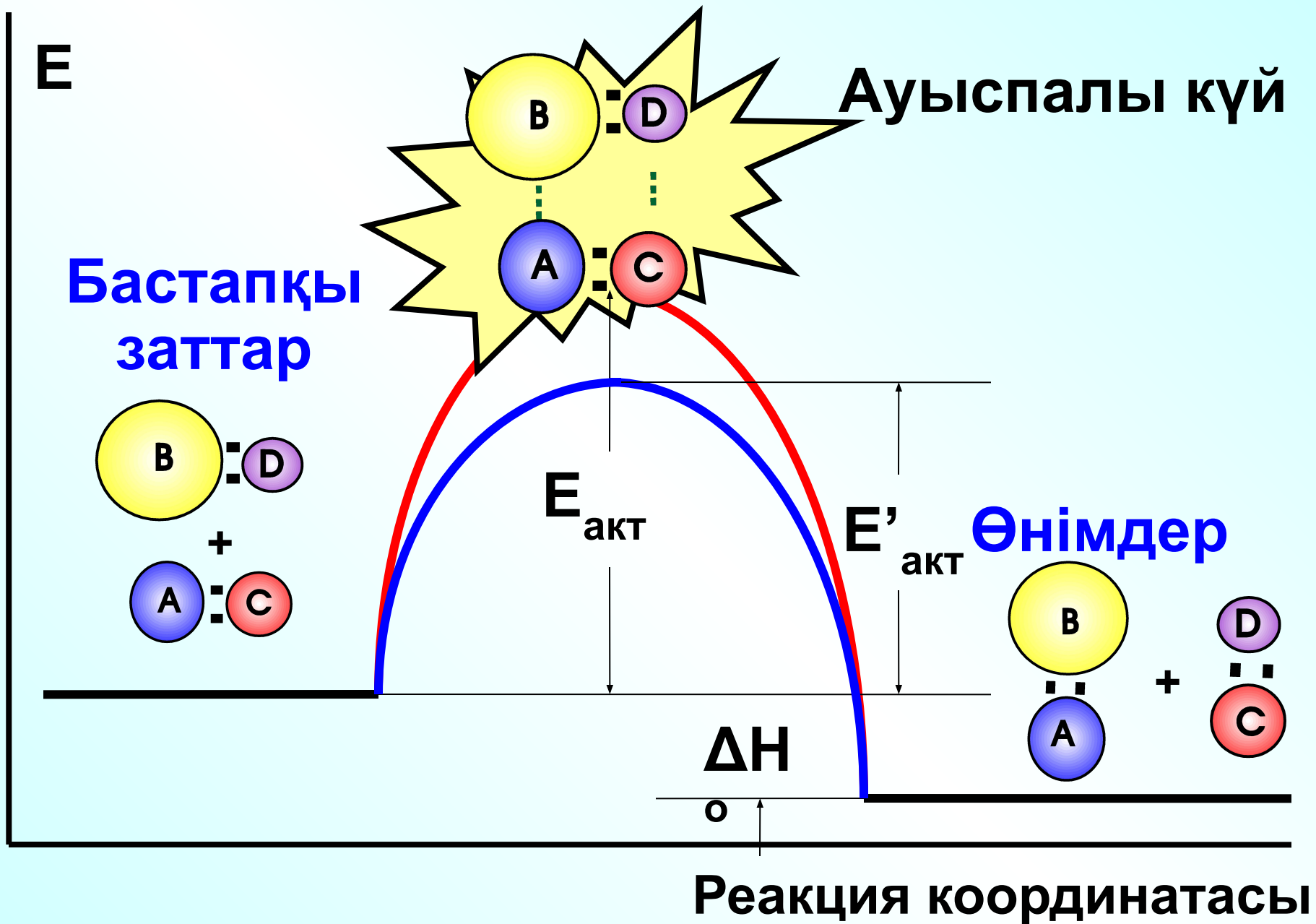
КАТАЛИЗ

Оң катализ

Теріс катализ

Катализдің негізгі заңдылықтары

1. **Kat** тек қана ТД мүмкін реакцияларды ғана жылдамдатады
2. E_a төмендеуімен  W ↑
3. **Kat** реакцияның тепе-теңдік қалпын бұзбайды, тура және кері реакция жылдамдықтарын бірдей өзгертеді
4. **Kat** активтілігін арттыруға (промоторлар) немесе бәсеңдетуге (каталит. улар) болады



Ферментативті катализ

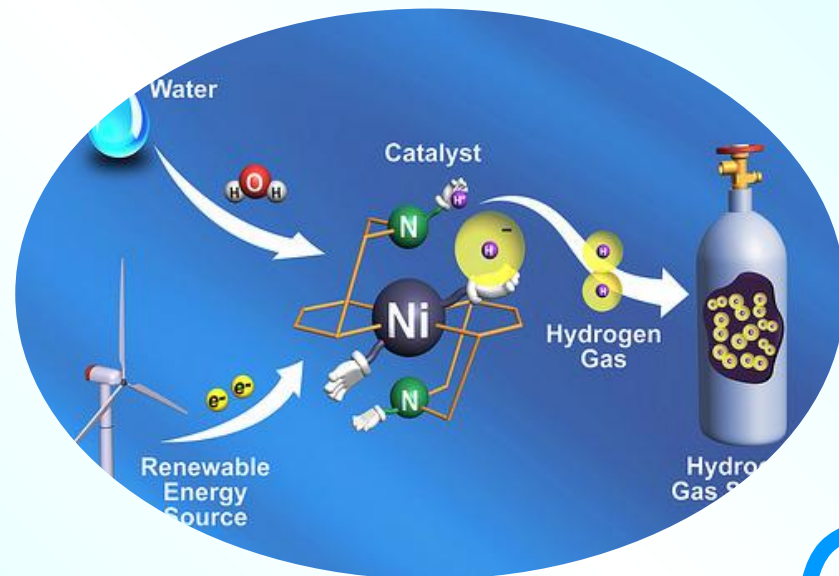
Катализдің жалпы заңдылықтары сақталынады!

Ферменттердің катализатор ретіндегі негізгі ерекшеліктері:

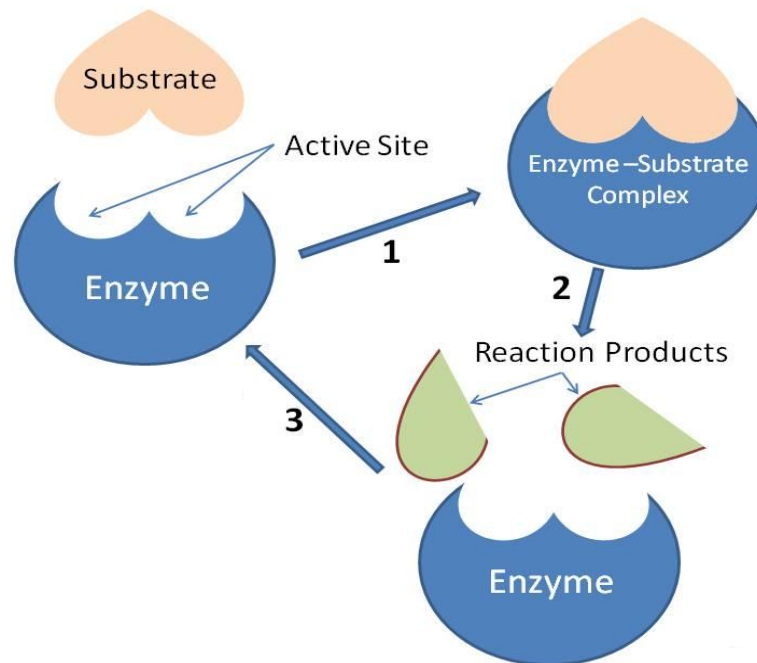
- өте жоғары каталитикалық активтілігі;
- субстратқа және биохимиялық реакцияға таңдамалы (селективті) түрде әсер ету қасиеті;
- температура мен орта рН-ның өзгерісіне ерекше сезімталдығы.

Ферменттердің каталитикалық активтілік көрсету шарттары

- Температураның жоғары болмауы;
- рН мәндерінің шағын аумағы;
- Қысымның тұрақты болуы.



Ферментативті реакция схемасы



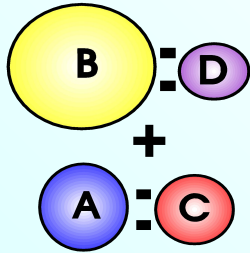
Михаэлис-Ментен теңдеуі

$$w = w_{\max} \frac{[S]}{k_m + [S]}$$

E



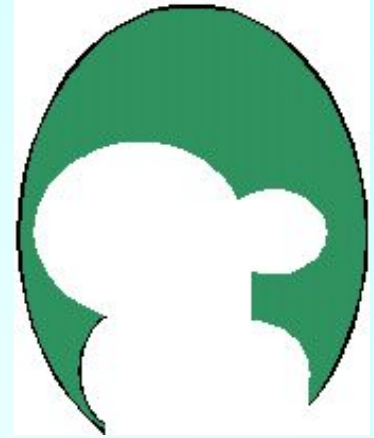
**Фермент
Энзим (E)**



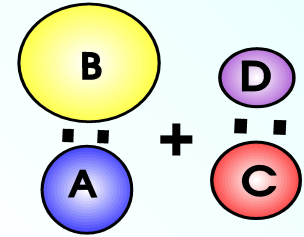
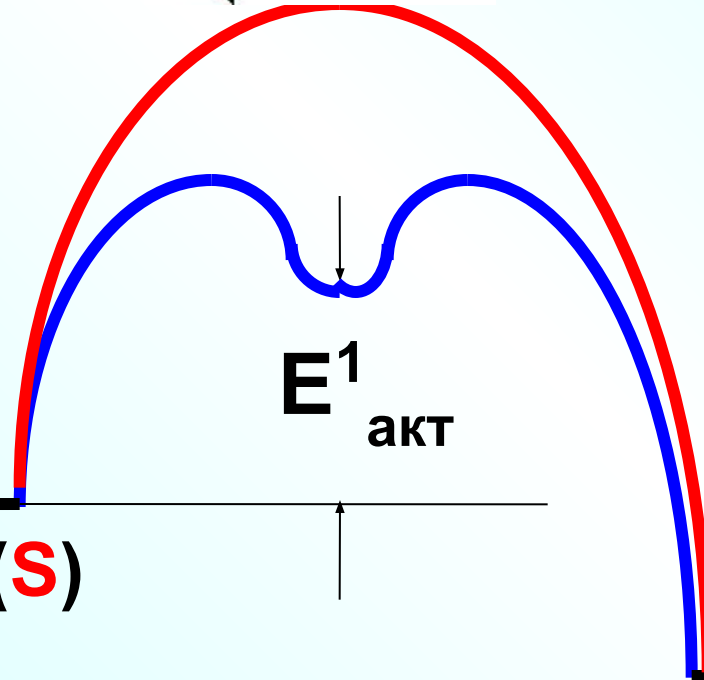
Субстрат (S)



ES-комплекс



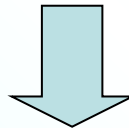
фермент



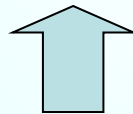
Реакция координатасы

Адаптивті қайта құру принципі

Кез-келген жүйе әсер болған жағдайда, сол әсерді әлсірету үшін қайта құрылады

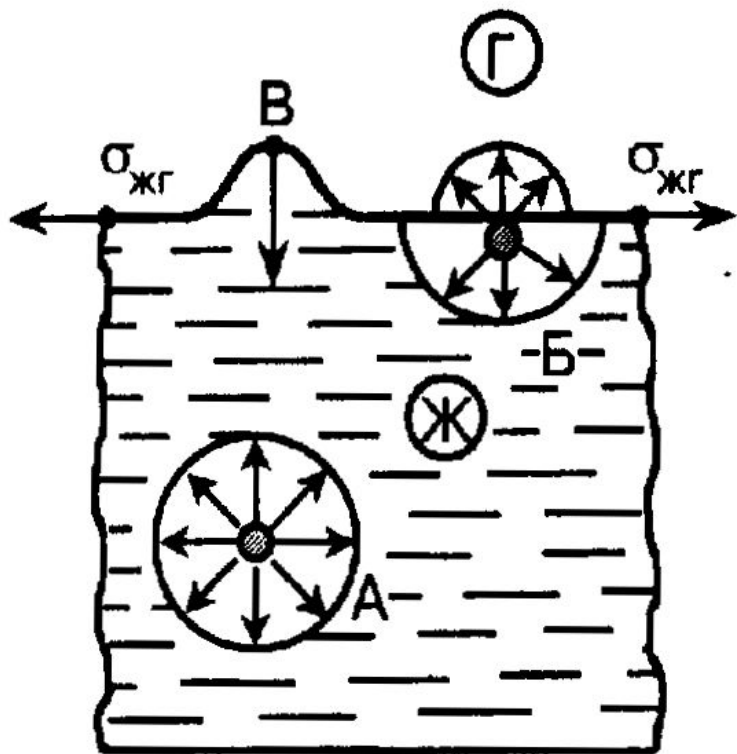


Гомеостаз



Стационарлық күй

Беттік құбылыстар



А – ішкі көлеміндегі молекула

Б – беткі қабатындағы молекула

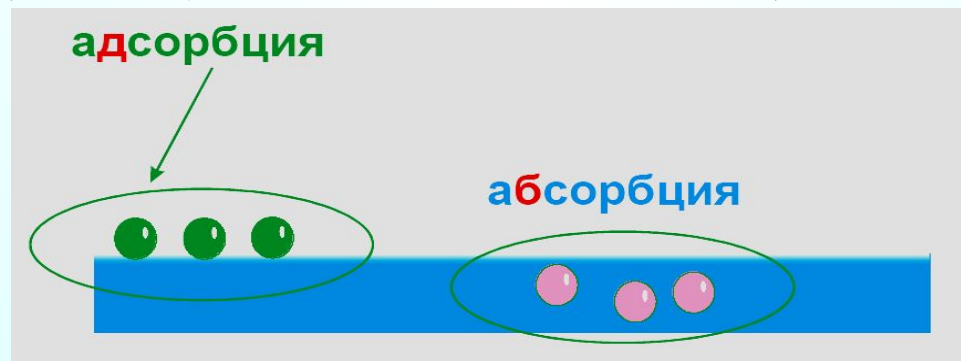
Адсорбция – еріген зат концентрациясының фазалардың бөліну бетінде өздігінен өзгере жүретін процесс

Адсорбент – бет қабатында адсорбция процесі жүретін зат

Адсорбтив (адсорбат) – адсорбент бетінде адсорбцияланатын зат

Абсорбция – бұл заттың сорбенттің бүкіл көлемінде өздігінен диффузиясымен сабақтасып жүретін сорбция процесі

Сорбция – бұл адсорбцияның, абсорбцияның және капиллярлық конденсацияның қосындысы ретінде қарастыруға болатын күрделі физика-химиялық процесс



Хроматография

Біреуі –
қозғалмайтын, ал
екіншісі –
қозғалатын өзара
араласпайтын екі
фаза арасында
заттардың
таралуына
негізделген, заттар
мен қоспаларды
бөлу, талдау және
зерттеудің
физикалық-
химиялық әдісі



Әдісті ашқан:

М.С. Цвет (1903)

Қоспаларды бөлу процесінің механизмі бойынша хроматография әдістерінің жіктелуі

Адсорбциялық хроматография

бөлінетін заттардың адсорбциялық қасиеттеріндегі
айырмашылыққа негізделген

Қозғалмайтын фаза

майдадисперсті инертті адсорбент
(Al_2O_3 , SiO_2 , CaCO_3 , полисахаридтер)

Қозғалмалы фаза

сұйықтық, газ

Таралу хроматографиясы

компоненттердің жылжымалы және жылжымайтын
фазаларда ерігіштігіндегі айырмашылыққа негізделген

Қозғалмайтын фаза

Тасымалдаушыдағы сұйықтық
(тасымалдаушы – қағаз, қатты адсорбент)

Қозғалмалы фаза

сұйықтық, газ

Қоспаларды бөлу процесінің механизмі бойынша хроматография әдістерінің жіктелуі

Ион алмасу хроматографиясы

Компоненттердің ион алмасуға қабілетіндегі
айырмашылыққа негізделген

Қозғалмайтын фаза

ионит (қоршаған ортамен иондарымен
алмасуға қабілетті зат)

Қозғалмалы фаза

электролиттердің сулы ерітінділері

Биоспецификалық хроматография

Компоненттердің әр түрлі биологиялық
белсенділігіне негізделген

Қозғалмайтын фаза

Тасымалдаушыда биологиялық
белсенді зат
(тасымалдаушы – қағаз, қатты адсорбент)

Қозғалмалы фаза

сулы буферлік ерітінділер

Тәжірибені жүргізу техникасы бойынша хроматографиялық әдістердің жіктелуі

- Бағаналы хроматография
- Капиллярлы хроматография
- Қағаз хроматографиясы
- Жұқа қабатты

Фазалардың агрегаттық күйі бойынша хроматографиялық әдістердің жіктелуі

- газдық хроматография (газ-сұйықтық немесе газ-қатты фазалы);
- сұйықтықты хроматография (сұйықтық-сұйықтықты, сұйықтық-қатты фазалы немесе сұйықтық-гельді)

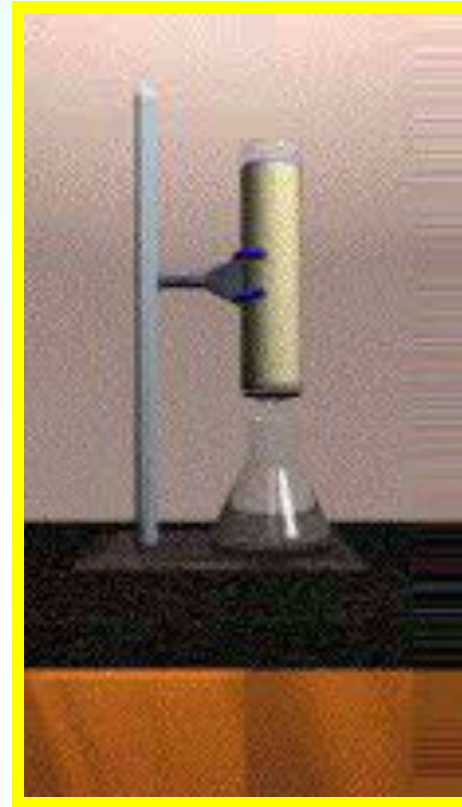
Бағаналы адсорбциялық хроматография

Цвет (1903)

Қоспа:
жапырақтар
сығындысы

**Қозғалмайтын
фаза:**
бор

**Қозғалмалы
фаза:**
петролейлі
эфир

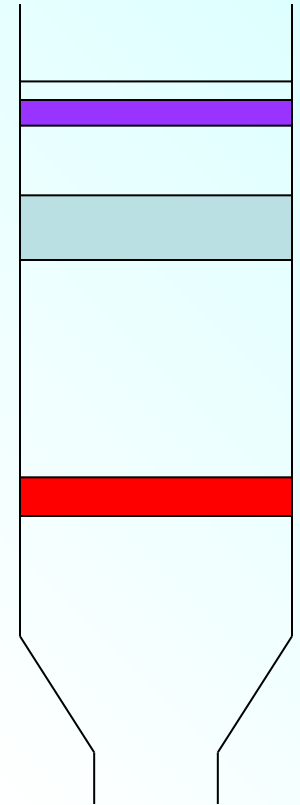
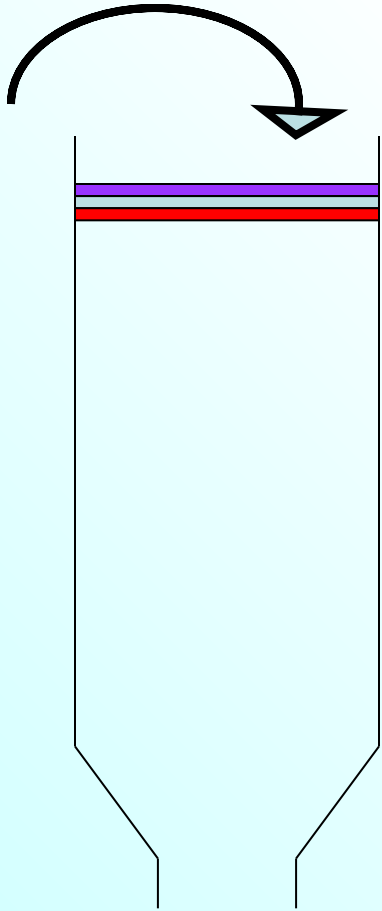


Бөлінетін қоспа

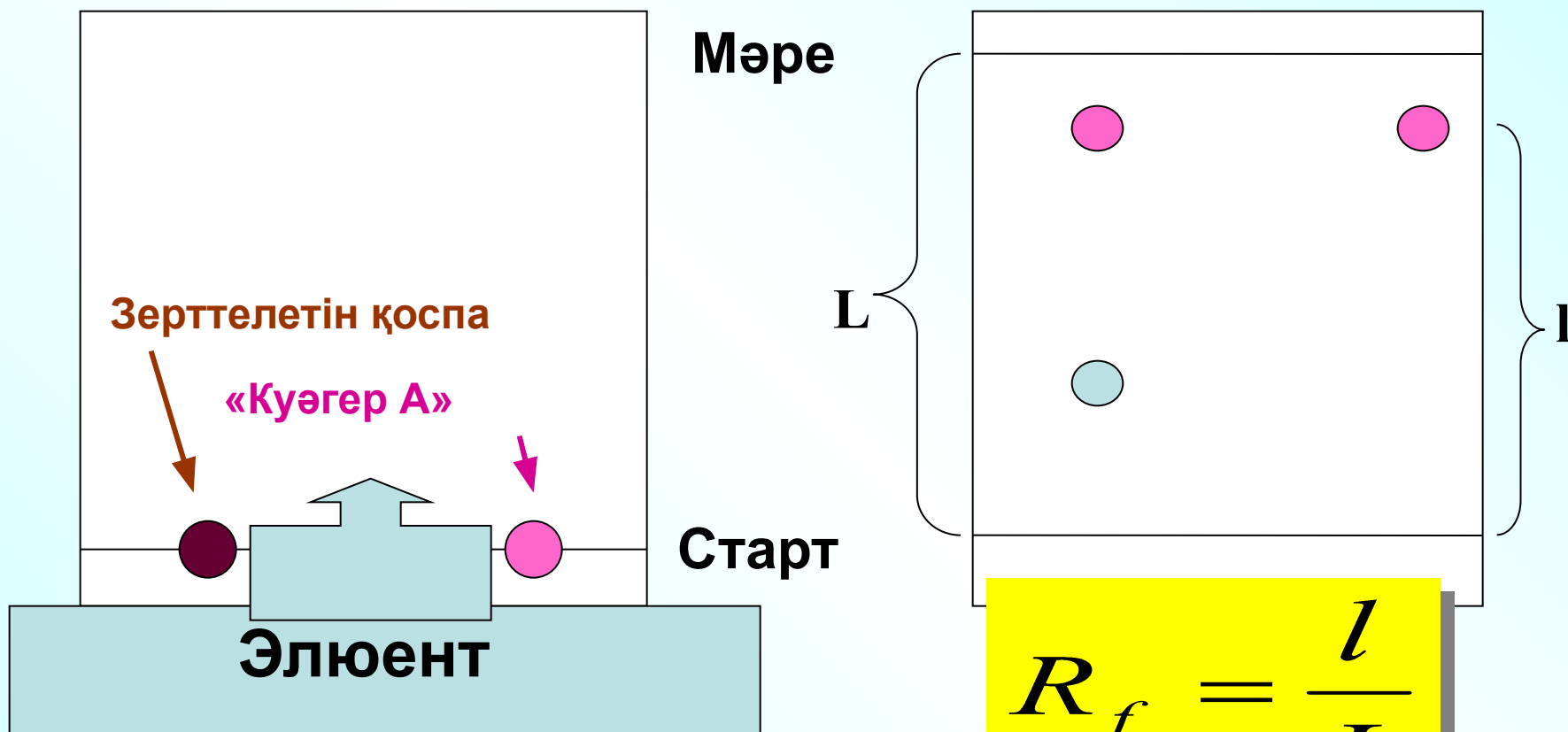
$$\Gamma_A > \Gamma_B > \Gamma_C$$

Айқындалмаған ХГ

Айқындалған ХГ



Қағаз хроматографиясы



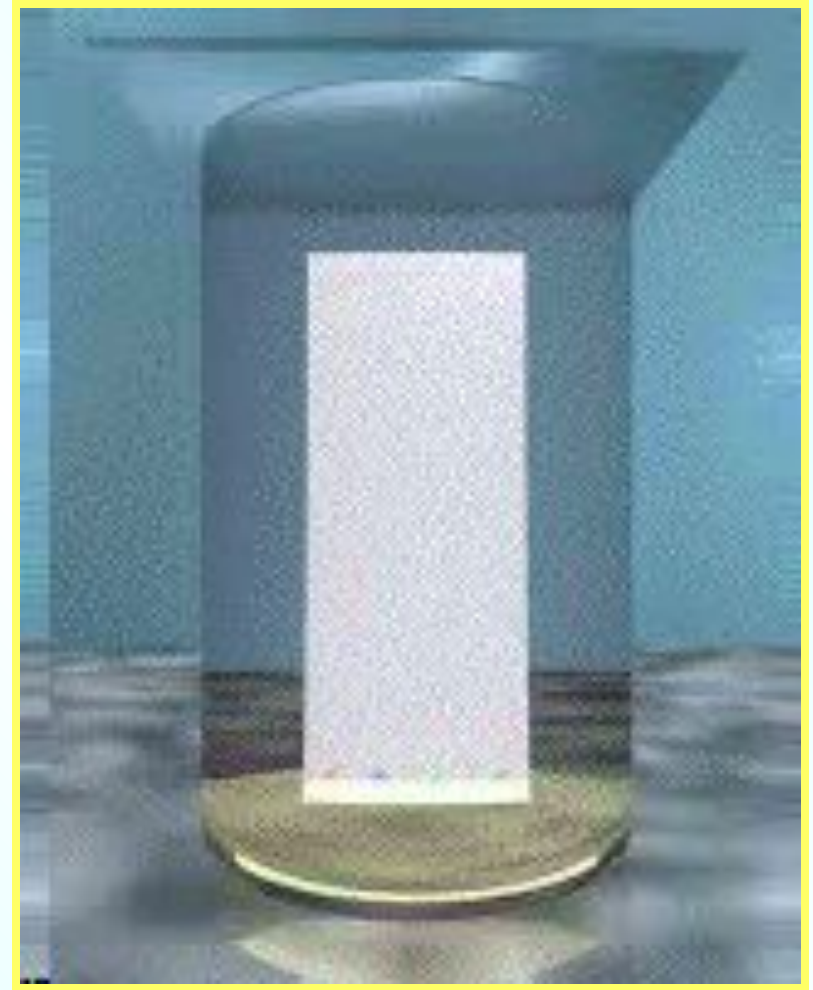
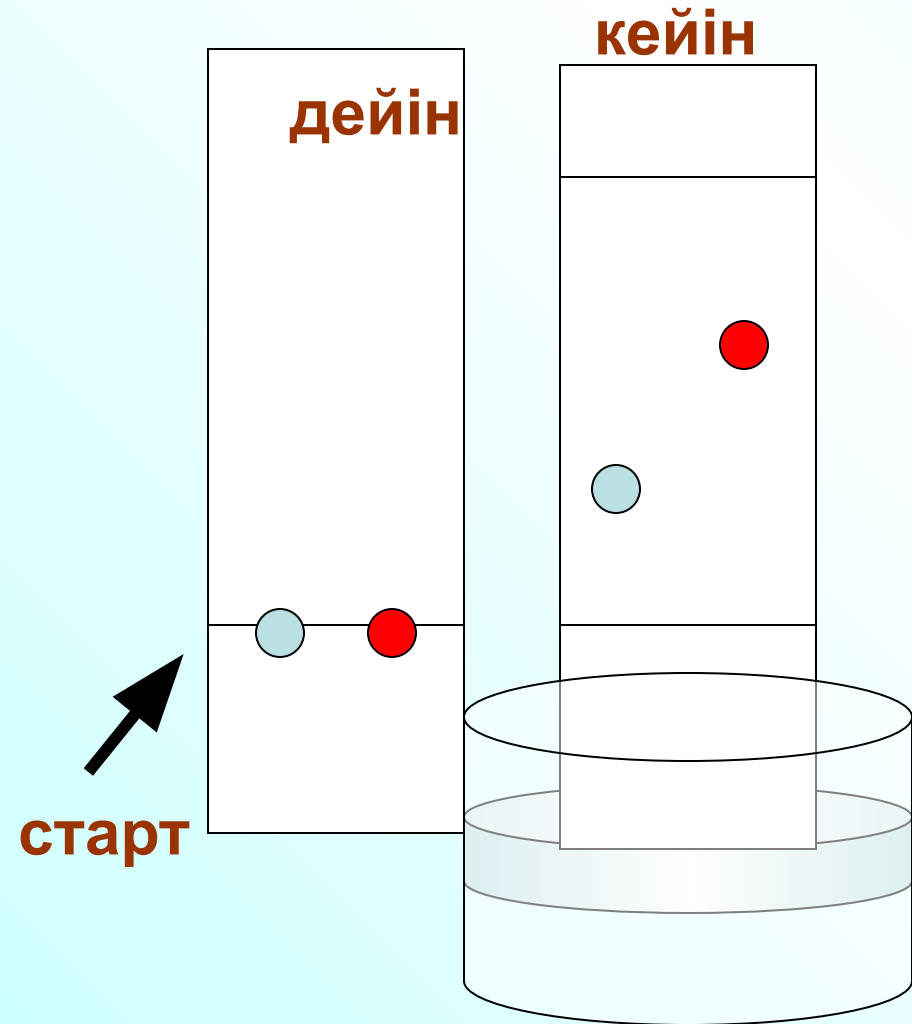
Заттың сипаттамасы
(дәлдігі –0,01-ге дейін)

$$R_f = \frac{l}{L}$$

Жұқа қабатты хроматография

Адсорбент: алюминий оксиді, силикагель

Тасымалдаушы: фольга, полимер



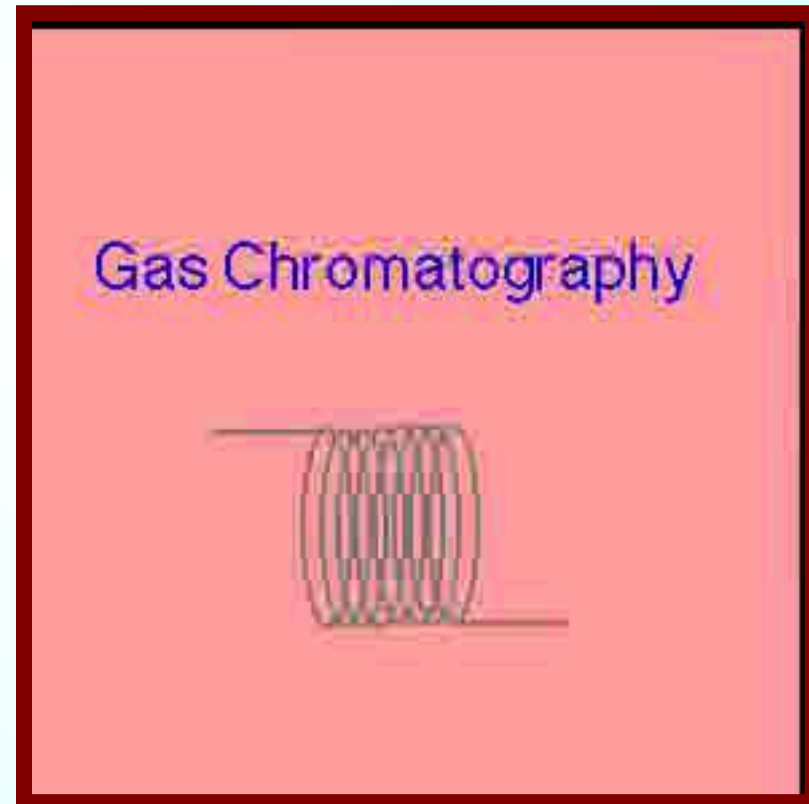
Газ-сұйықтық хроматографиясы

Қоспаны бағанада бөлу



Қозғалмайтын фаза:
адсорбенттегі сұйықтық

Қозғалмалы фаза:
газ-тасымалдаушы (N_2 , He)



Хроматографияның артықшылықтары

- Талдауды орындау жылдамдығы
- Жоғары сезімталдығы (10^{-8} %-ға дейін)
- Талданатын заттың химиялық өзгеріске ұшырап кетпеуі

**Хроматография – кейбір жағдайларда
қоспадан таза затты бөліп алудың
бірден-бір әдісі**

Хроматографиялық әдістердің биология және медицинада қолданылуы:

- *кейбір патологияларда, биологиялық сұйықтықтарда пайда болатын микрокомпоненттерді анықтау;*
- *допинг-бақылауды жүргізу;*
- *қан құрамындағы алкоголь, наркотиктер, ұшқыш заттарға анализдеу;*
- *ақуыздар, амин қышқылдары, нуклеин қышқылдары, гормондар және т.б. биополимерлерді бөлу, тазарту және сандық анықтау;*
- *дәрілік препараттар өндірісінде табиғи немесе синтетикалық өнімдерді таза күйінде алу;*
- *дәрілік препараттар анализі;*
- *суды деминералдау.*

***Назар аударып
тыңдағандарыңызға
рахмет!***

