

Лекция № 3

Фотосинтез

Пигменты растений, поглощая кванты солнечных лучей, преобразуют их энергию в энергию разделённых электрических зарядов, что в конечном счете, приводит к формированию химических связей высокоэнергетических органических соединений. Этот процесс составляет важнейший на Земле фотобиологический процесс – *фотосинтез*.

Помимо того, что в ходе фотосинтеза запасается свободная энергия, процесс этот сопровождается выделением в атмосферу молекулярного кислорода, образующегося при фоторазложении воды. Благодаря фотосинтезу, в атмосфере поддерживается постоянное нужное для живых существ содержание кислорода. Мир гетеротрофных организмов - преобладающий часть бактерий, животных и человека - потребляют для своей жизни свободную энергию запасаемую фотоавтотрофными организмами, способными осуществлять фотосинтетический процесс.

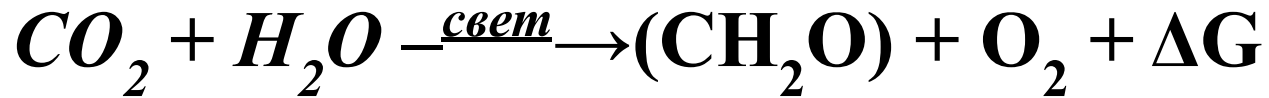
Масштабы фотосинтеза на Земле грандиозны: за 1 год растения суши из CO_2 атмосферы создают до $2.4 \cdot 10^{10}$ тонн органического углерода. Ещё выше продуктивность фотоавтотрофов мирового океана, синтезирующих до $1,55 \cdot 10^{11}$ тонн углерода в составе органических веществ.

Падающая на Землю энергия солнечных лучей огромна $20,9 \cdot 10^{20}$ кДж/мин. ($5 \cdot 10^{20}$ ккал/мин). Зеленые растения усваивают до 2% энергии солнечных лучей достигающих земной поверхности.

Фотосинтез - процесс сложный, многостадийный. Для его осуществления необходима структурная организация молекулярных и клеточных структур, наличие специальных биохимических систем.

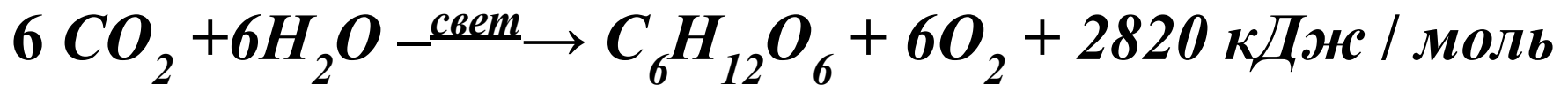
Суммарная реакция фотосинтеза

Фотосинтез зеленых растений описывается такой итоговой реакцией:



где ΔG - запасенная свободная энергия, равная для этого процесса 470,0 кДж/моль; (CH_2O) - соединение (восстановленный атом углерода Н - $\overset{\cdot}{C}$ -ОН), являющееся элементом более сложных молекул углеводов, возникающих при фотосинтезе.

Синтез стабильных продуктов фотосинтеза шестиуглеродных соединений – гексоз описывается уравнением:



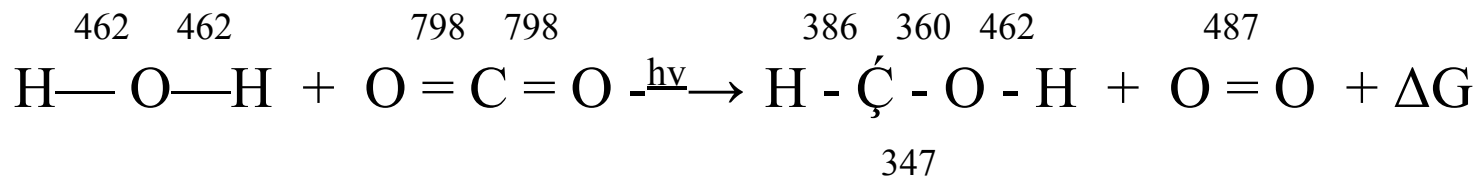
За этим общим выражением скрываются многие элементарные реакции, которые можно сгруппировать в три этапа:

- а) собственно фотохимический этап фотосинтеза, охватывающий поглощение света пигментом, миграцию энергии ЭВ к веществам-«ловушкам», способным к обратимым окислительно-восстановительным реакциям;
- б) этап переноса (транспорта) электрона и сопряженный с этим переносом синтез высоковосстановленных соединений, а также формирование лабильных химических связей отличающихся большим значением свободной энергии, вследствие чего называемых - *макроэргическими*. Наличие этих двух типов продуктов - восстановителей и макроэргических соединений необходимо для осуществления процессов, составляющих третий этап фотосинтеза;
- в) этап биохимических реакций, в ходе которых происходит восстановление CO_2 до $[\text{H} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{OH}]$ и ряда других процессов дальнейшего превращения возникших первичных продуктов фотосинтеза и восстановления компонентов биохимической системы, ответственной за вовлечение CO_2 в сферу фотосинтетических превращений.

Термодинамика фотосинтетического процесса

Энергетические характеристики фотосинтеза можно рассчитать двумя способами

- 1) При фотосинтезе и конечном счете энергии квантов света расходуется на преобразование химических связей H_2O и CO_2 в связи HCOH и O_2 . Поскольку энергии этих связей известны, можно рассчитать общее приращение энергии при фотосинтезе:

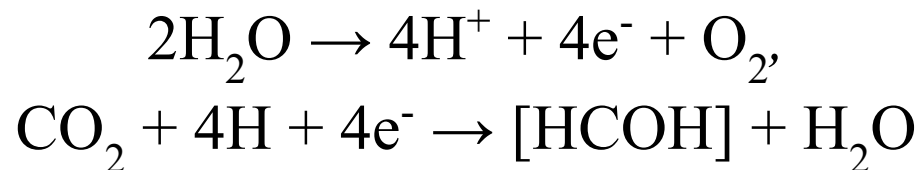


Цифрами указаны значения энергии связей (кДж/моль). Энергия кванта света расходуется на замену суммарно более простых ковалентных связей на суммарно менее прочные связи. Подсчитав сумму энергий химических связей для левой и правой сторон реакции, получим для H_2O и CO_2 - **2520 кДж/моль**, для $[\text{HCOH}]$ и O_2 - **2042 кДж/моль**. Отсюда $\Delta G = 478$ кДж/моль.

2) Поскольку в ходе фотосинтеза реализуется энергия первоначально разделенных в фотохимическом этапе процесса электрических зарядов, можно рассчитать значение энергии, израсходованной на восстановление CO_2 по разности окислительно-восстановительных потенциалов исходных продуктов фотосинтеза.

Для большей части известных веществ, способных к окислительно-восстановительным реакциям **окислительно-восстановительные потенциалы** (редокс-потенциалы) определены и являются табличными величинами.

Итоговую реакцию фотосинтеза можно представить в виде таких сопряженных между собой окислительно-восстановительных реакций.



Редокс-потенциал для полураспада I $E_0 = 0,82$ В, для II полураспада $E_0 = -0,4$ В.

Таким образом для осуществления реакции фотосинтеза необходимо перенести 4 электрона в электрическом поле с разностью потенциалов:

$$\Delta\varphi = 0,82 - (-0,4) = 1,22 \text{ В),}$$

для чего требуется энергия равная:

$$W_{\text{э}} = e \Delta\varphi = 4 \cdot 1,22 \text{ В} = 4,88 \text{ эВ,}$$

что составляет 470 кДж/моль.

Сопоставив это значение энергии с энергетическим эквивалентом кванта красного света, поглощаемого фотосинтетическим пигментом, хлорофиллом:

1 эйнштейн фотонов света длиной волны 650 нм составляет 184 кДж.

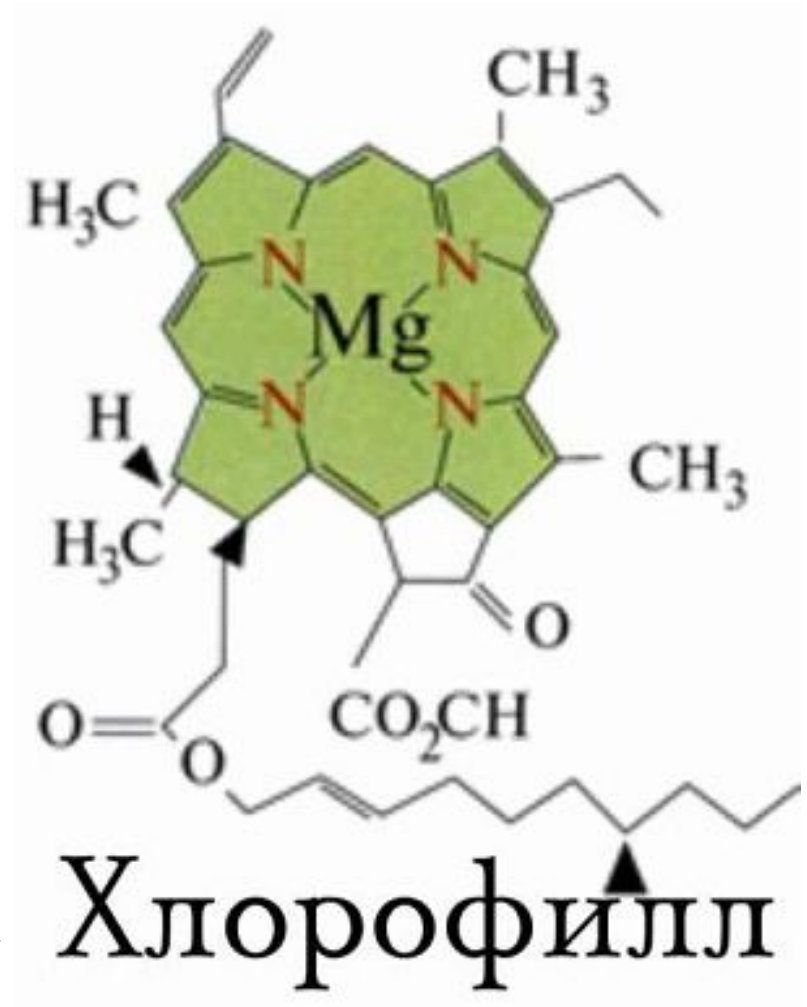
Следовательно, для одного кванта света данной длины волны явно недостаточно, чтобы осуществилась фотосинтетическая реакция молекулы CO_2 .

Фотосинтетические пигменты

- Основными пигментами, поглощающими свет и принимающими участие в фотосинтезе являются *хлорофиллы (a), (b) и каротиноиды*. **Хлорофилл a** - основной пигмент растений.
- Хлорофиллы относятся к порфиринам, в основе которых лежит порфирин - структура, состоящая из четырех пиррольных колец, объединенных метановыми мостиками в общую систему циклического строения. (Рис.1)
- В центре тетрапиррола включен атом магния. Помимо тетрапиррольного кольца хлорофиллы имеют присоединенный к остатку пропионовой кислоты, имеющемуся при IV пиррольном кольце, высокомолекулярный спирт *фитол*.

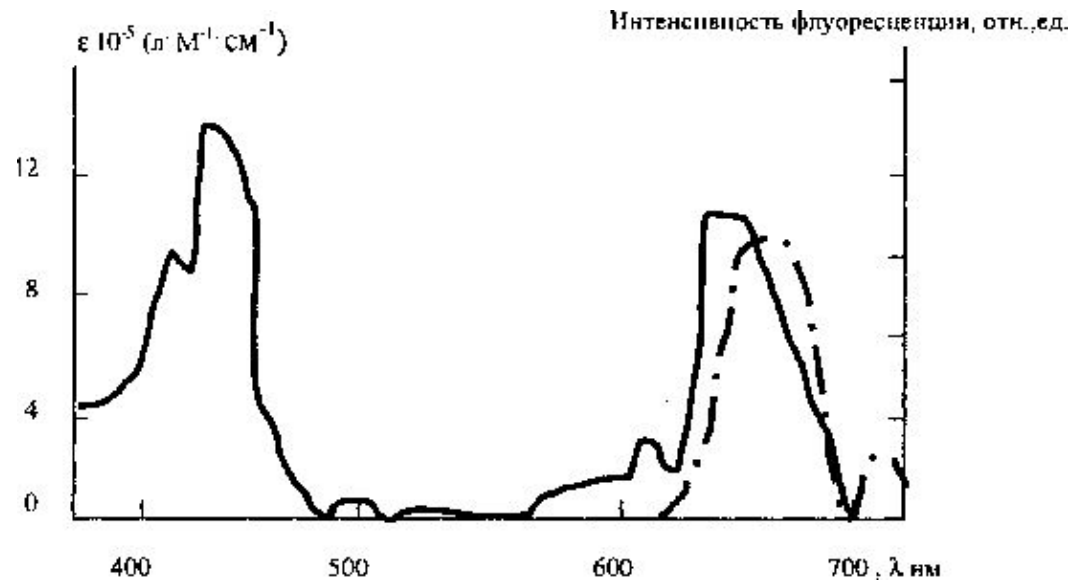
Благодаря липофильным свойствам фитола хлорофилл может встраиваться в липидный слой мембран.

У хлорофилла *a* в положении атома углерода 3 второго пиррольного кольца присоединена группа CH_3 , а у хлорофилла *b* - COH .



- Молекулярное соотношение хлорофилла *a* к *b* у высших растений обычно близко к 1:3, хотя варьирует в зависимости от условий освещения.
- На **рис.2** показаны спектры поглощения и флуоресценции хлорофилла в растворе. Две полосы поглощения хлорофилла соответствуют переходам $S_0 \rightarrow S_2^*$; $S_0 \rightarrow S_1^*$

Рис. 2 Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) хлорофилла *a* в эфирном растворе



Первый переход наблюдается в синей области и ему соответствует так называемая *полоса Core*, второй происходит в красной области спектра.

Межмолекулярные взаимодействия хлорофилла определяет характер электронных переходов (спектры поглощения и флуоресценции хлорофилла в растворах и в нативном состоянии различаются).

По этим различиям спектров поглощения и флуоресценции судят о состоянии пигмента в связи с его функцией.

Кроме наиболее распространенных хлорофиллов *a* и *b*, известны и другие фотосинтетические пигменты:

- **хлорофилл *c*** (хлорофуцин, хлорофилл-гамма), диатомовые и бурые водоросли, максимум поглощения - 447 нм и флуоресценцией - 628 нм;
- **хлорофилл *d***, (красные водоросли) максимум поглощения - 447 нм и флуоресценция - 688 нм;
- **хлорофилл *e*** (золотистая водоросль).

- У цианобактерий и красных водорослей, не имеющих хлорофилла *b* содержатся особые пигменты фикоцианины и фикоэритрины.
- Структура фикоцианинов и фикоэритринов включает линейный тетрапиролл, который является хромофорной группой пигмента, присоединенной к молекуле белка.

К более простому фотосинтезу, не связанному с фотразложением воды, способны бактерии, получившие название *фототрофных*.

- Фотосинтез у фотобактерий идет с участием энергетически менее ценных квантов, чем у высших зеленых растений.
- Фотосинтетическим пигментом фототрофных бактерий является бактериохлорофилл.

- Бактериохлорофилл поглощает свет преимущественно в красной области спектра.

Различают 4 группы бактериохлорофилла:

- бактериохлорофилл *a* (пурпурные фотобактерии) сходный с хлорофиллом высших растений. поглощение находится в области 370, 590, 805 нм и между 830 и 890 нм.
- бактериохлорофилл *b* (бактерии *Khodopseudomonas viridis*) полосы поглощения 400, 840, 1020 нм.
- бактериохлорофиллы *c, d* содержатся в зеленых серобактериях. Эти пигменты не имеют циклопентанового кольца, (вместо фитола содержат остаток *фарнезила*).

Известно несколько видов этих пигментов, различающихся максимумами поглощения света: хлорофилл-хлоробииум 660 нм, хлорофилл-хлоробииум 780 нм.

- Кроме основных фотосинтетических пигментов в этом процессе принимают участие **каротиноиды** - 40-углеродные терпеноиды или изопреноиды, состоящие из 8 изопреноидных единиц и шести ионоловых колец на концах молекулы. (Рис.3)

Рис.3



К этим пигментам относятся:

- α , β -каротин,
- ксантофиллы (лютеин, перидинин, фукоксантин).

Каротиноиды играют как бы вспомогательную роль в фотосинтезе, в связи с чем их называют *дополнительными пигментами*.

- 1) Каротиноиды поглощают свет в синей области спектра и способны передавать энергию электронно-возбужденного состояния хлорофилла *a*.
- 2) Эти пигменты выполняют функцию светосборщиков.
- 3) Обратный процесс - передача от хлорофилла к каротиноидам - невозможен.
- 4) Каротиноиды не обладают способностью к флуоресценции.
- 5) Кроме поглощения света и его передачи хлорофиллу, каротиноиды защищают фотосинтетический аппарат от повреждения действием сильного света.

Фотохимическая и фотофизическая стадии фотосинтеза

- Спектр поглощения фотосинтезирующей клетки или хлоропласта является наложением спектров поглощения хлорофиллов *a*, *b* и каротиноидов.
- В хлоропластах вследствие взаимодействия пигментов с белками и липидами, а также между собой отмечается уширение полос поглощения со сдвигом в красную область.
- Важную информацию несут спектр флуоресценции и значения квантовых выходов флуоресценции, поскольку эти характеристики позволяют судить о процессах, происходящих в светопоглощающем комплексе хлоропласта.

- Квантовый выход флуоресценции Φ_f зависит от соотношения констант скоростей возможных процессов размена энергии электронно-возбужденного состояния, согласно следующему соотношению:

$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{ic} + k_{is} + k_t + k_Q + k_p} .$$

Где: k_f k_{ic} k_{is} k_t k_Q k_p - константы скоростей

k_f - испускание квантов флуоресценции,

k_{ic} - безызлучательной внутренней конверсии,

k_{is} - переход в триплетное состояние,

k_t - индуктивно-резонансной миграции энергии электронного возбуждения от одной молекулы к другой,

k_Q - гашения электронно-возбужденного состояния гасящим веществом,

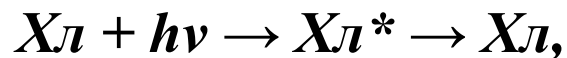
k_p - использование S_1 -состояния для фотосинтетического процесса.

- Максимальная эффективность фотосинтетической функции хлоропластов может достигаться максимизацией значения k_p за счёт других каналов дезактивации электронно-возбужденных состояний фотосинтетических пигментов.
- Ингибируя процессы переноса электронов (уменьшая значение k_p), удастся существенно увеличивать квантовый выход флуоресценции.
- Это говорит о том, что в объединении молекул пигментов имеется возможность миграции энергии электронно-возбужденного состояния к молекулам, участие которых определяет «утечку» энергии по каналу фотохимических превращений веществ. Такие молекулы называются «ЛОВУШКАМИ», или «СТОК».

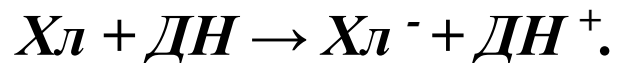
- В фотосинтезирующей системе происходит миграция энергии электронно-возбужденного состояния от дополнительных пигментов, **хлорофилла *b*** к **хлорофиллу *a*** и между молекулами хлорофилла *a* в конечном счете завершается попаданием энергии электронно-возбужденного состояния в «ловушку», где и происходит ее реализация в реакции окисления-восстановления доноров и акцепторов электрона. При этом возникают более долгоживущие продукты фотохимических прекращений.
- Совокупность молекул пигментов энергетически скооперирована в функции сбора квантов света и передачи энергии электронного возбуждения к «ловушке», обеспечивающей реакцию окисления-восстановления.

Фотообратимое восстановление хлорофилла и его участие в качестве «ловушки» - было открыто А.А.Красновским.

В результате возбуждения возникает бирадикал хлорофилла:



который, взаимодействует с донором электрона, присоединяет электрон и превращается в анион-радикал:



Присоединяя протон анион-радикал образует полувосстановленную форму (при полном восстановлении радикала, имеющий красную окраску) :



Реакция, получившая название *реакции Красновского*, требует строго анаэробных условий, так как при наличии кислорода может происходить необратимое фотоокисление пигмента.

В системах *in vitro* в качестве доноров электрона используют:

- **восстановленную аскорбиновую кислоту,**
- **фенилгидрозин,**
- **цистеин,**
- **цитохром c ,**
- **диенолы,**
- **соединения двухвалентного железа.**

Пигментами сенсбилизаторами (содержащие в центре молекулы Mg, Cu и N), являются:

- **хлорофилл a и хлорофилл b ,**
- **бактериохлорофилл,**
- **феофитин.**

В фотоокислении как акцепторы электрона выступают:

- **O_2 ,**
- **метиленовый красный,**
- **хиноны,**
- **рибофлавин,**
- **НАД и НАДФ.**

- Советским ученым В.Б.Евстигнеевым было показано, что хлорофилл, нанесенный на металлический электрод, способен при действии света взаимодействовать с донорами и акцепторами электронов, сообщая электроду соответствующий заряд.
- Приведенный факт указывает, что хлорофилл как **фотосенсибилизатор** может являться центром утечки энергии электронно-возбужденного состояния по пути образования восстановленных и окисленных веществ, принимающих в последующем участие в транспорте электрона от высоковосстановленных к глубокоокисленным соединениям.
- Собирающие свет молекулы пигментов представляют собой **антенноидный хлорофилл**, который в объединении с реакционным центром образует фотосинтетическую единицу.