

# ХИМИЗМ ФОТОСИНТЕЗА

- I. История изучения.**
- II. Открытия, лежащие в основе современной схемы фотосинтеза**
- III. Современная схема фотосинтеза.**
- IV. Световые реакции фотосинтеза.**
  - Фотофизический этап фотосинтеза.**
  - Фотохимический этап фотосинтеза.**
  - Фотофосфорилирование.**
  - Хемиосмотический механизм синтеза АТФ**

# I. История изучения



**1779 г. - Ингенхауз** показал значение света в процессе исправления испорченного воздуха

**1772 г. – Сенебье** показал, что растениям при фотосинтезе прежде всего необходим свет, а не тепло от солнца: *«дерево отдает нам тепло и светло, которые оно похитило у солнца»*

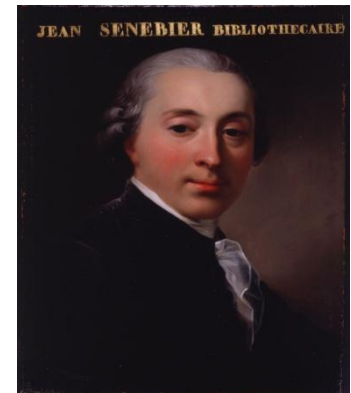
**Гельмгольц и Майер** – первая гипотеза, что свет – источник энергии при фотосинтезе

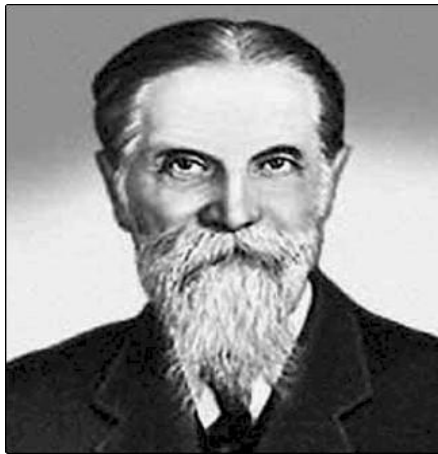
**Фламмарион** показал, что растения лучше растут при красном освещении, хуже всего – при синем

**1836 г. В. Добени** исследовал фотосинтез за экранами

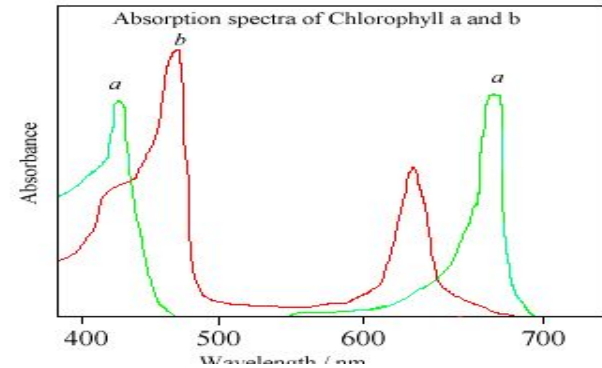
**1846 г. Джон Дрепер** использовал метод эвдиометра

**Юлиус фон Сакс** доказал, что крахмал – первый продукт фотосинтеза





# Работы К.А. Тимирязева



## Выводы К.А.Тимирязева

- СПХ= СДФ
- 2 макс хлорофилла = 2 макс фотосинтеза.
- Фотосинтез в красных лучах > Фотосинтез в синих лучах.



| Относительные единицы          | Красные лучи | Синие лучи |
|--------------------------------|--------------|------------|
| Интенсивность фотосинтеза      | 100          | 54         |
| Эффективность поглощения (КПД) | 100          | 70         |

# Характеристика участков спектра

| Цвет             | Длина волны, нм | Энергия квантов, кДж/ моль |
|------------------|-----------------|----------------------------|
| Ультрафиолетовый | 400             | 471,4                      |
| Фиолетовый       | 400-424         | 292,0                      |
| Синий            | 424-491         | 260,6                      |
| Зеленый          | 491-550         | 230,5                      |
| Желтый           | 550-585         | 206,6                      |
| Оранжевый        | 585-647         | 193,6                      |
| Красный          | 647-740         | 176,4                      |
| Инфракрасный     | 740             | 85,5                       |

# **Работы К.А. Тимирязева**

Роль работ К.А. Тимирязева:

- 1) Заложил основы изучения энергетики фотосинтеза.**
- 2) Экспериментально доказал, что свет – источник энергии.**
- 3) Правильно раскрыл роль хлорофилла при фотосинтезе.**
- 4) Сформулировал идею о космической роли зеленых растений.**
- 5) Создал первую схему фотосинтеза.**

## **II. Открытия, лежащие в основе современной схемы фотосинтеза**

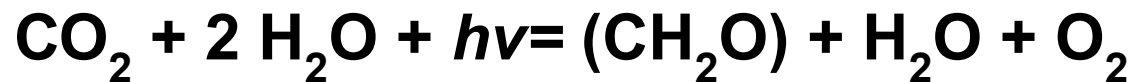
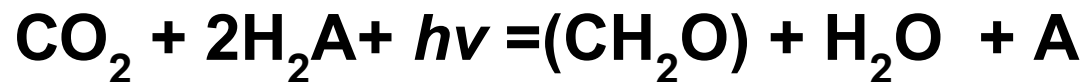
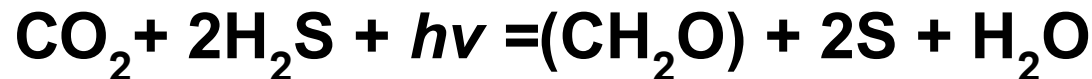
1. Происхождение кислорода при фотосинтезе.
2. Открытие световых и темновых реакций.
3. Открытие фотосинтетического фосфорилирования.
4. Открытие двух фотосистем.
5. Открытие последовательности темновых реакций

# Происхождение кислорода при фотосинтезе

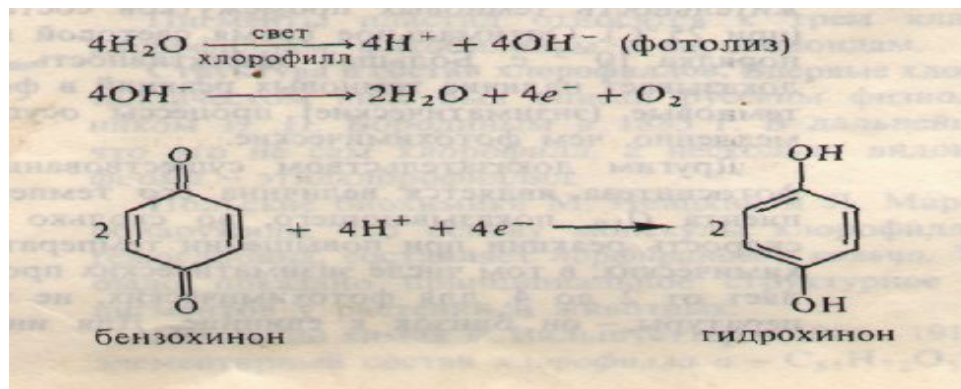
Изучение бактериального фотосинтеза.

Опыты Т. В. Энгельмана (1883),

К.Б. Ван-Ниля (1937- 41);

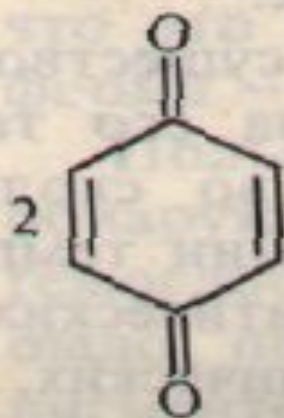
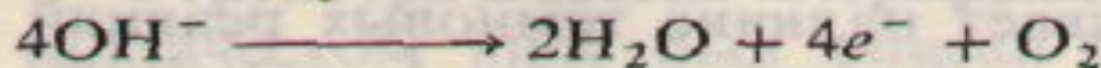
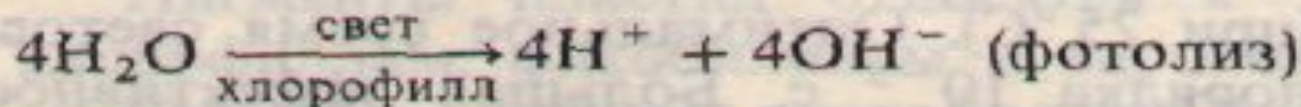


Опыты Р. Хилла (1937)

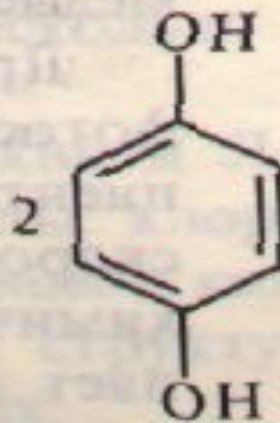
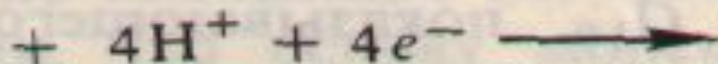


# Опыты Р. Хилла (1937)

**Реакция Хилла:** процесс разложения воды хлоропластами с выделением кислорода в присутствии акцепторов электрона



бензохинон



гидрохинон

# Происхождение кислорода при фотосинтезе

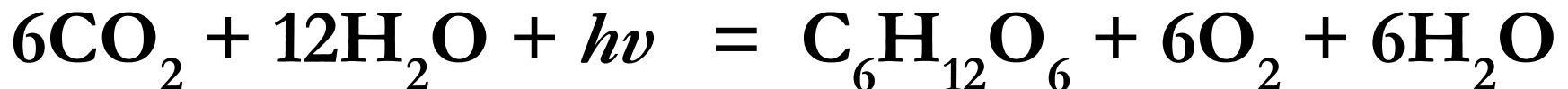
Исследования с радиоактивными изотопами

С. Рубен и М. Камен - 1940 г.

А. П. Виноградов и Р.В.Тейс - 1941 г.

| $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ |               |
|-------------------------------|---------------|
| фотосинтеза                   | $\text{CO}_2$ |
| воды                          | горных пород  |
| воздуха                       |               |

Выводы: 1) в процессе фотосинтеза разлагается вода,  
2) в процессе фотосинтеза выделяется кислород, который является основным источником кислорода воздуха



# **Открытие световых и темновых реакций**

**Опыты Ф. Блэкмэна (1905) по зависимости фотосинтеза от температуры**

**Опыты с прерывистым светом: А.А.Рихтер (1914), Р. Эмерсон и У. Арнольд (1932)**

**Эффект Эмерсона 1**

**Оптимальное время световой вспышки -  $10^{-5}$  с**

**Продолжительность темнового периода -  $(4-6) 10^{-2}$  с**

# Открытие фотосинтетического фосфорилирования

1954 г. - Д. Арнон, М. Аллен и Ф. Уотли

$\text{НАДФ}^+$  (хлоропласты, свет)  $\rightarrow$  НАДФН

$\text{АДФ} + \text{Фн}$  (хлоропласты, свет)  $\rightarrow$  АТФ

$^{14}\text{CO}_2 + \text{АТФ} + \text{НАДФН} \rightarrow (^{14}\text{C})\text{-сахара}$

**Фотофосфорилирование – процесс преобразования энергии квантов света в АТФ**

# Открытие двух фотосистем

Эффект Р. Эмерсона (1957).

$$\Sigma \text{ИФ}_{680-700} + \text{ИФ}_{650-660} \gg \text{ИФ}_{680-700} + \text{ИФ}_{650-660}$$

**Фотосистема:** светособирающий  
(пигментный, антенный) комплекс (ССК) +  
фотохимический реакционный центр (ФРЦ)+  
молекулы – переносчики

# Фотосистемы I и II

**Фотосистема I (ФС I):**

**ССК +ФРЦ I ( $P_{700}$ )+молекулы переносчики**

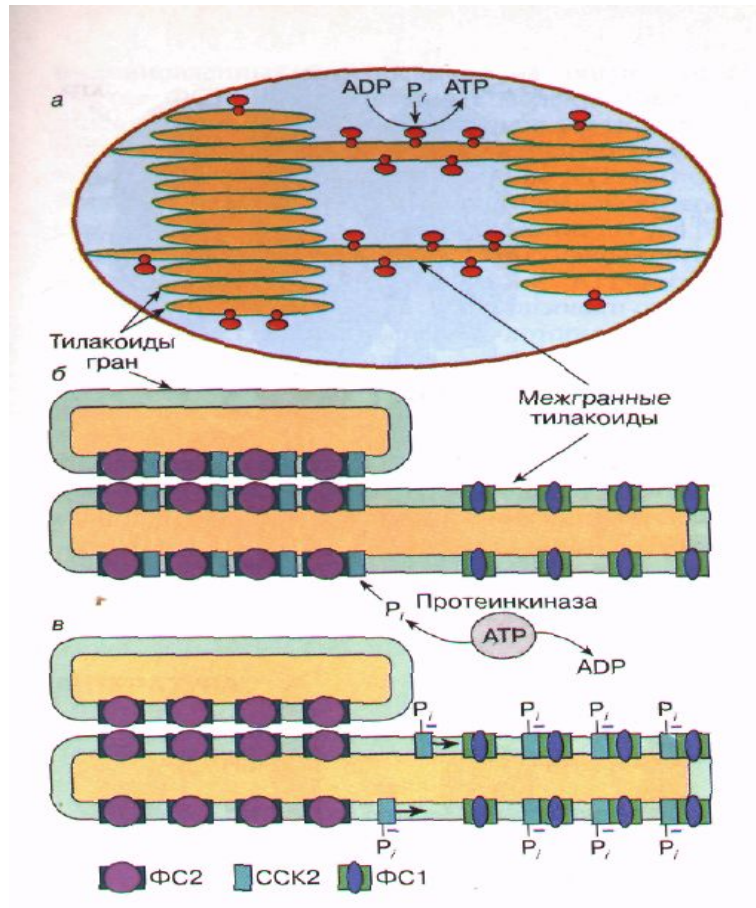
*$P_{700}$  - димер хлорофилла, поглощающий свет с длиной волны **700 нм***

**Фотосистема II (ФС II):**

**ССК+ФРЦ II( $P_{680}$ )+молекулы-переносчики**

*$P_{680}$  - димер хлорофилла, поглощающий свет с длиной волны **680 нм***

# Распределение фотосистем



а-схематическое  
изображение  
хлоропласта в  
разрезе

б и в -распределение  
фотосистемы I и  
фотосистемы II в  
тилакоидах гран и  
межгранных  
тилакоидах

# III. Современная схема фотосинтеза

| Световые реакции                                                                 | Пути связывания $\text{CO}_2$<br>(темновые реакции) |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Энергия света                                                                    | Энергия световых<br>реакций                         |
| В мембранах<br>тилакоидов                                                        | В строме<br>хлоропласта                             |
| $(E_{\text{света}} \rightarrow E_{\text{электрона}} \rightarrow E_{\text{АТФ}})$ | $E_{\text{АТФ}} \rightarrow E_{\text{углеводов}}$   |
| НАДФН, АТФ, $\text{O}_2$                                                         | углеводы                                            |

# Световые и темновые реакции

## Световые реакции

Совокупность процессов, в результате которых за счет энергии света синтезируется АТФ и НАДФН

## Темновые реакции

Совокупность реакций, в результате которых происходит связывание  $\text{CO}_2$  и образование углеводов за счет энергии АТФ.

# IV. Световые реакции фотосинтеза

## ***Фотофизический этап фотосинтеза***

Реакции поглощения энергии пигментами, запасания ее в виде электронного возбуждения и миграции в реакционный центр

$E_{\text{света}} \rightarrow E_{\text{эл.возбуждения}}$   
Процессы быстрые. Скорость  $10^{-15} - 10^{-16}$  с.

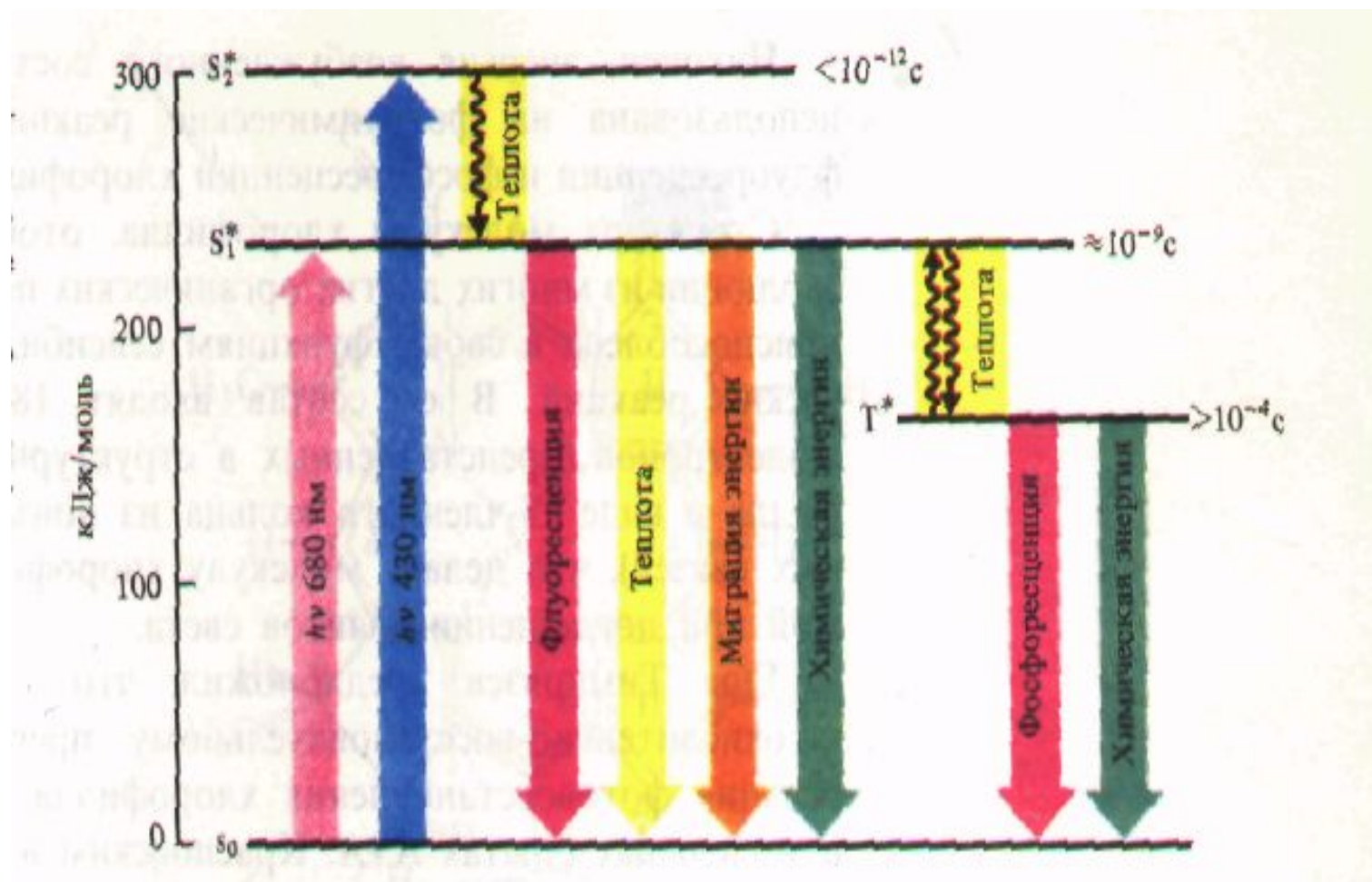
## ***Фотохимический этап фотосинтеза***

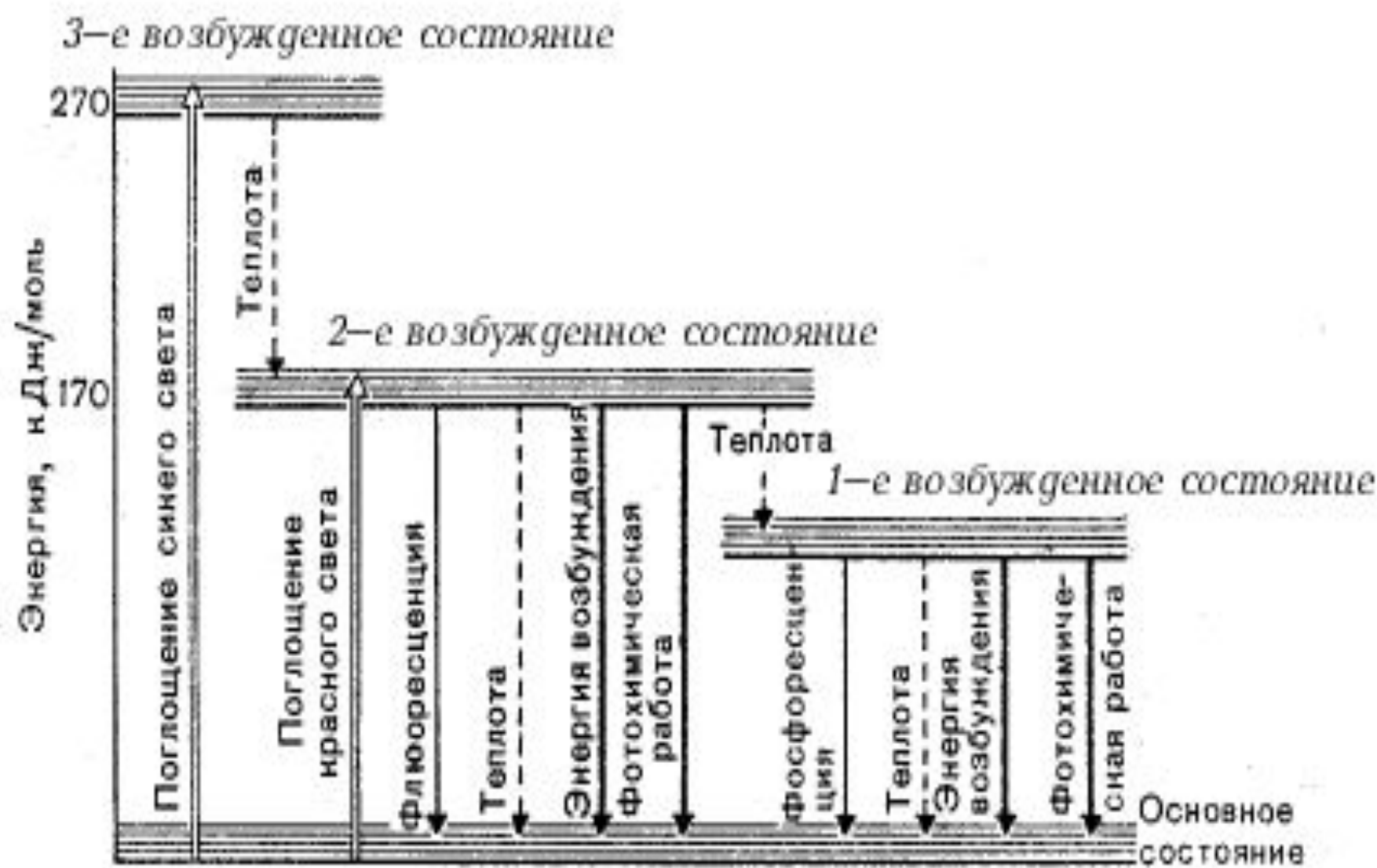
Биохимические процессы, в ходе которых образуется сильный восстановитель НАДФН, синтезируется АТФ, а при фотоокислении воды в виде побочного продукта выделяется  $O_2$ .

Дальнейшее преобразование поглощенной энергии.  
Образуются вещества, богатые энергией.

$E_{\text{эл.возбуждения}} \rightarrow E_{\text{хим.св.}} \cdot (\text{АТФ}).$

# Энергетические состояния молекулы хлорофилла





**S<sub>0</sub> - основное энергетическое (синглетное) состояние:** молекула находится в тепловом равновесии со средой, все электроны попарно занимают орбитали с наименьшей энергией.

При поглощении света электроны переходят на орбитали с более высоким энергетическим уровнем:

- если  $\bar{e}$  не меняет спина, то это приводит к возникновению **первого и второго синглетного состояния (S<sub>1</sub><sup>\*</sup>, S<sub>2</sub><sup>\*</sup>)**.

Время жизни  $S_1^* — 10^{-9} - 10^{-8} \text{ с}$   
 $S_2^* — 10^{-12} \text{ с}$

- если один из  $\bar{e}$  меняет спин, то такое состояние называют **триплетным (T<sub>1</sub><sup>\*</sup>)**.

Время жизни  $T_1^* — 10^{-4} - 10^{-2} \text{ с}$   
 $S_1^* \rightarrow S_0$  или  $T_1^* \rightarrow S_0$

Пути дезактивации (потери энергии):

- 1) выделение энергии в виде тепла или света (флуоресценция и фосфоресценция), в этом случае энергия не может быть использована;
- 2) перенос энергии на другую молекулу пигмента (миграция энергии);
- 3) затрачивание энергии на фотохимические процессы (потеря электрона и присоединение его к акцептору)

# Фотосистема:

ССК + ФРЦ + молекулы – переносчики

## Фотосистема I (ФС I):

ССК + ФРЦ I ( $P_{700}$ ) + молекулы переносчики

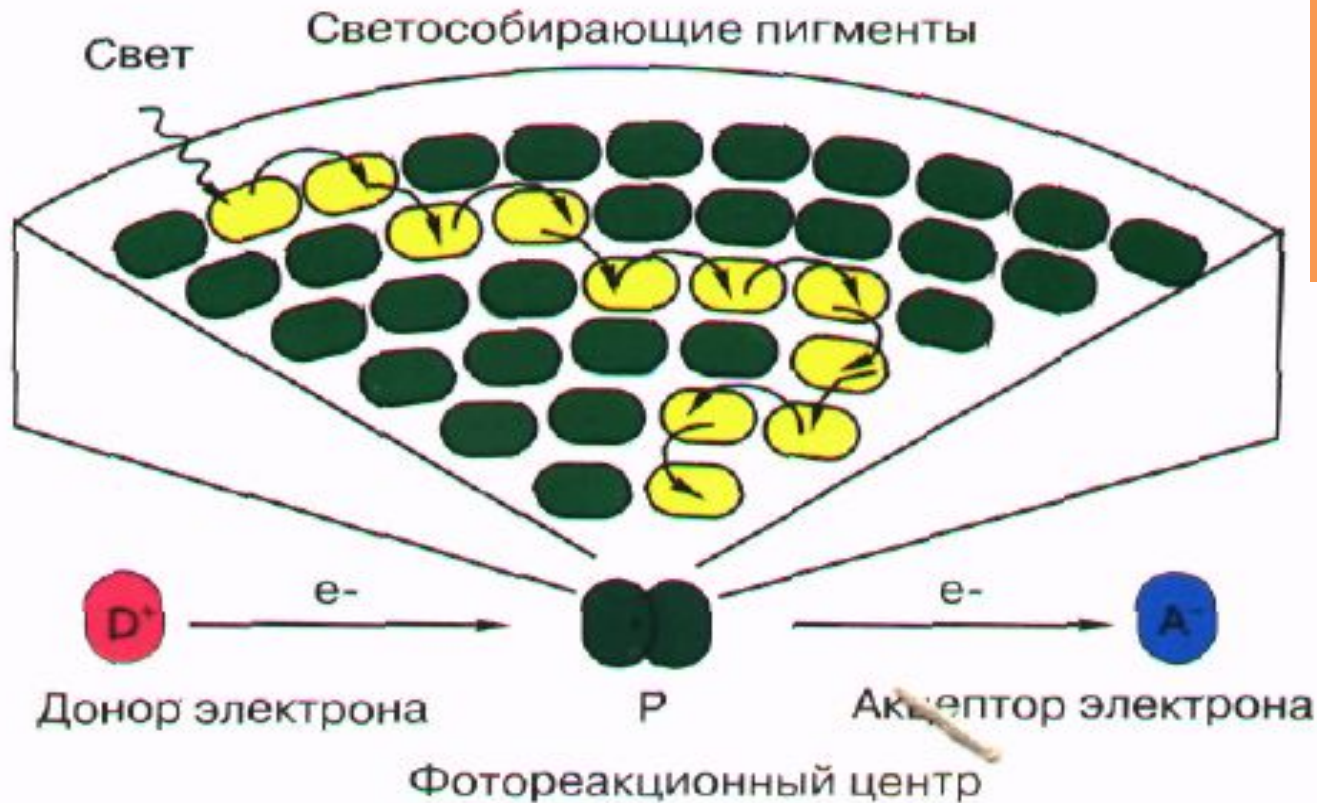
$P_{700}$  - димер хлорофилла, поглощающий свет с длиной волны **700 нм**

## Фотосистема II (ФС II):

ССК + ФРЦ II ( $P_{680}$ ) + молекулы-переносчики

$P_{680}$  - димер хлорофилла, поглощающий свет с длиной волны **680 нм**

# Схема миграции энергии возбуждения по пигментной матрице



Пигменты-  
сборщики света

Пигменты-  
ловушки

Назовите, какие факторы влияют на строение ССК.

У каких растений больше размер ССК:

- теневыносливых или растущих в условиях высокой освещенности.

- водорослей или высших растений?

# Передача энергии между молекулами пигментов

## Резонансный путь

Каротин<sub>(400-550)</sub> → хлорофилл b<sub>(650)</sub> → хлорофилл a<sub>(660-675)</sub> → P<sub>700</sub>

Ксантофилл → хлорофилл b → хлорофилл a<sub>(660-675)</sub> → P<sub>680</sub>

## Время переноса энергии

- хлорофилл → хлорофилл  $1 \times 10^{-12}$  —  $2 \times 10^{-12}$  с
- каротин → хлорофилл  $4 \times 10^{-10}$  с

## Экситонный путь

# Фотофизический этап фотосинтеза

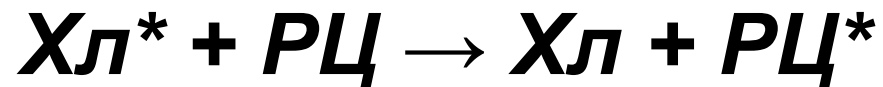
1. Возбуждение молекулы хлорофилла:



2. Передача энергии возбужденного  $\bar{e}$  на соседние молекулы:



3. Миграция энергии возбуждения по пигментной матрице до РЦ:



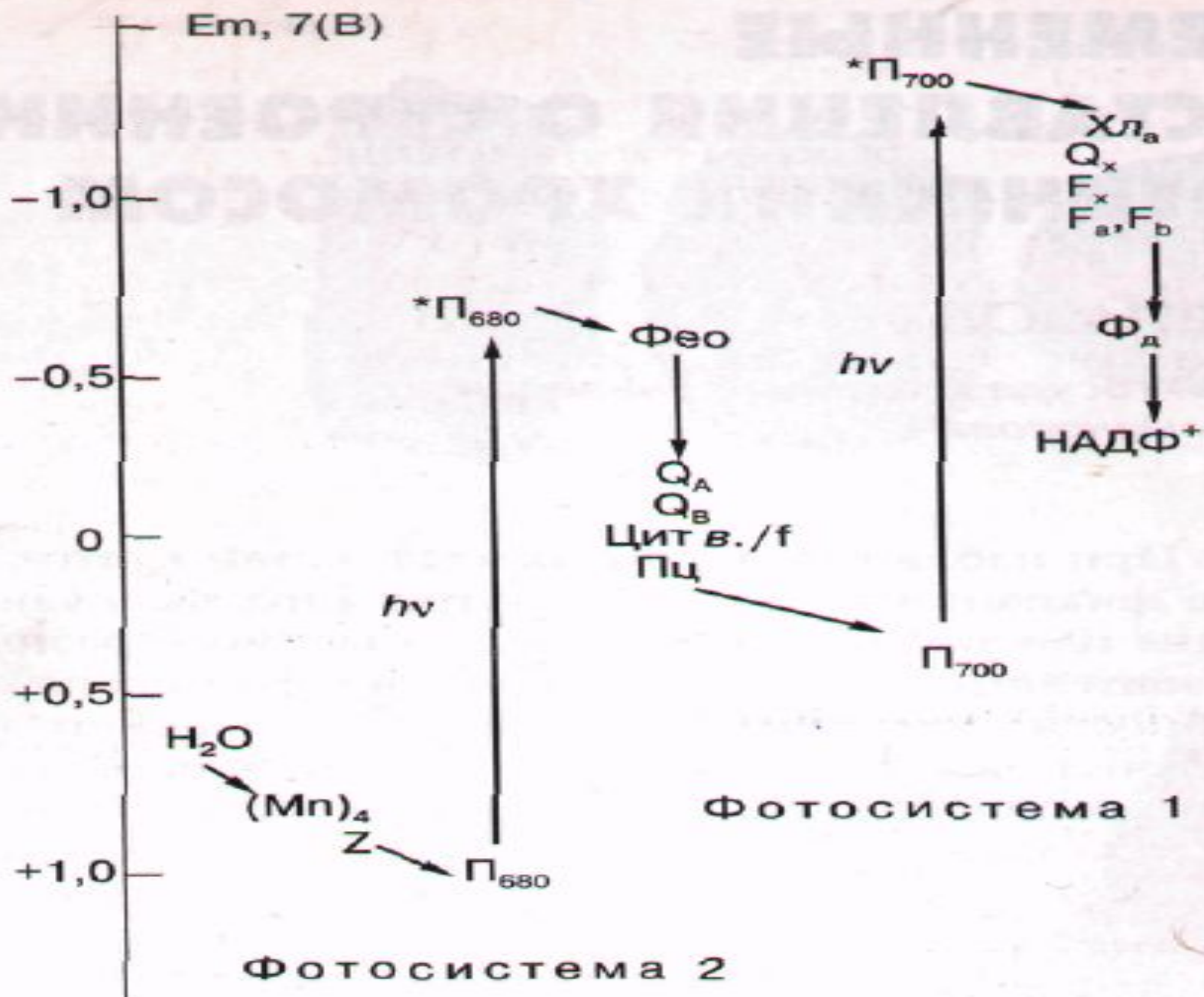
# Фотохимический этап фотосинтеза

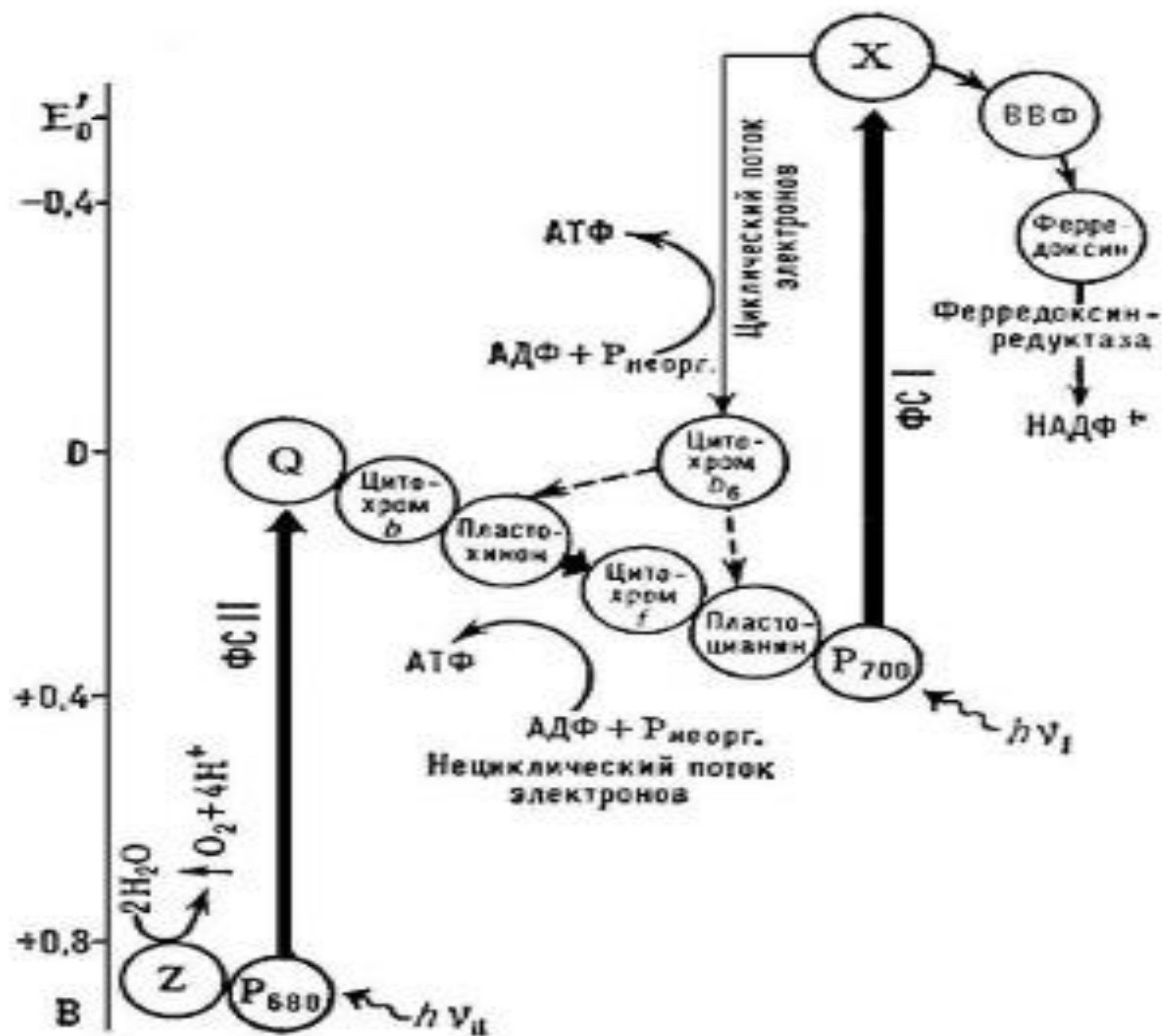
| ФРЦ                           | ФС I                                                                    | ФС II                        |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| <i>первичный донор</i>        | хлорофилл а- $P_{700}$                                                  | хлорофилл а- $P_{680}$       |
| <i>первичный акцептор</i>     | хлорофилл а - $A_0$                                                     | феофитин (Фео)               |
| <i>промежуточный акцептор</i> | филлохинон - $A_1$                                                      |                              |
| <i>вторичные акцепторы</i>    | железосерные белки<br>$Fe_4S_4$                                         | филлохинон $Q_A$ , $Q_B$     |
| <i>переносчики</i>            | ферредоксин $F_d$<br>флавопротеин—<br>$F_d$ -NADP-редуктаза-<br>$F_p$ . | кислородовыделяющий комплекс |

# Первичное разделение зарядов

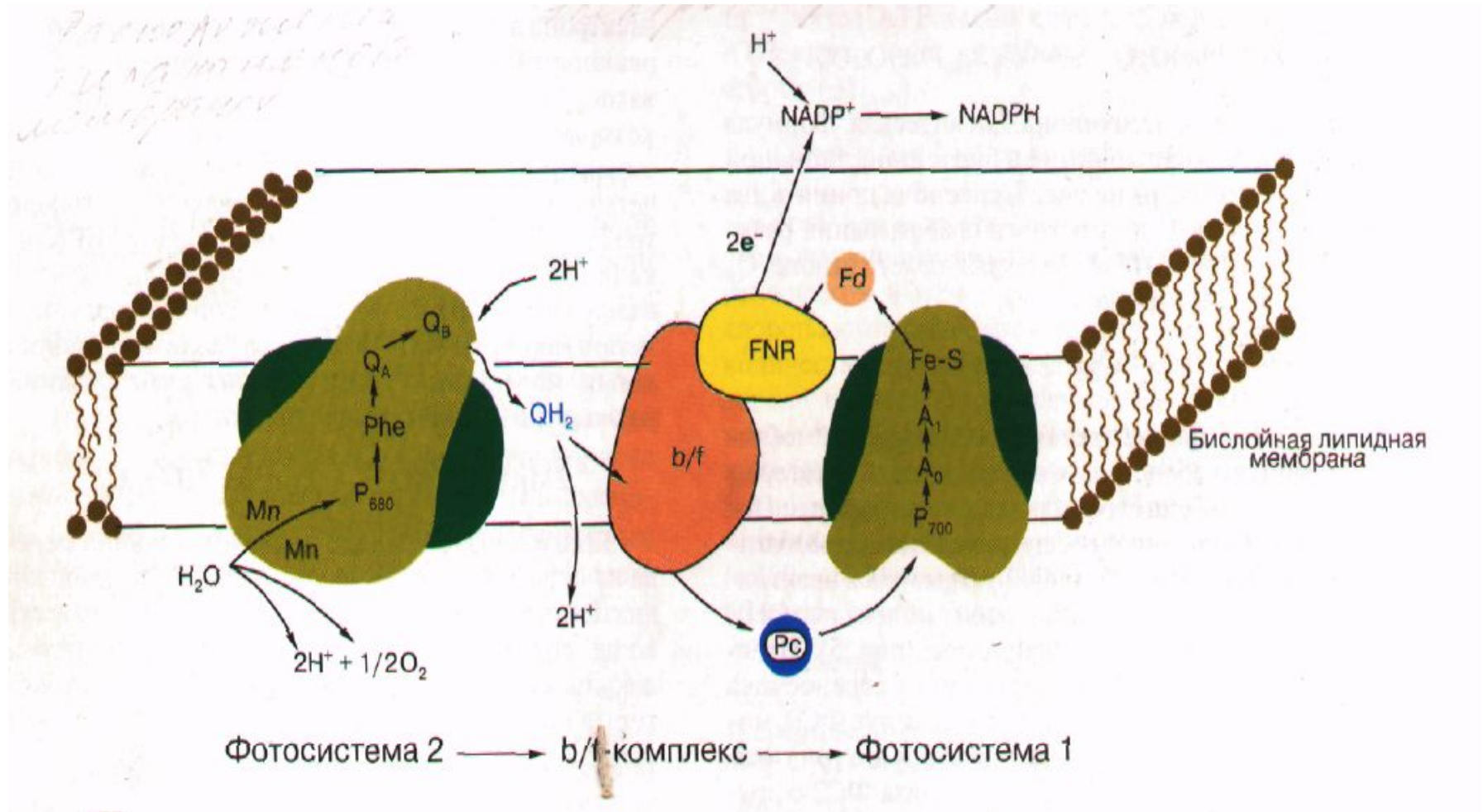
| Фотосистема I                                   | Фотосистема II                                               |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| $P_{700} + \bar{e} \rightarrow P_{700}^*$       | $P_{680} + \bar{e} \rightarrow P_{680}^*$                    |
| $P_{700}^* + A_o \rightarrow P_{700}^+ + A_o^-$ | $P_{680}^* + \Phi eo \rightarrow$<br>$P_{680}^+ + \Phi eo^-$ |

хлорофилл  $\rightarrow$  хлорофилл  $^* \rightarrow \bar{e} + \text{Хл}^+$





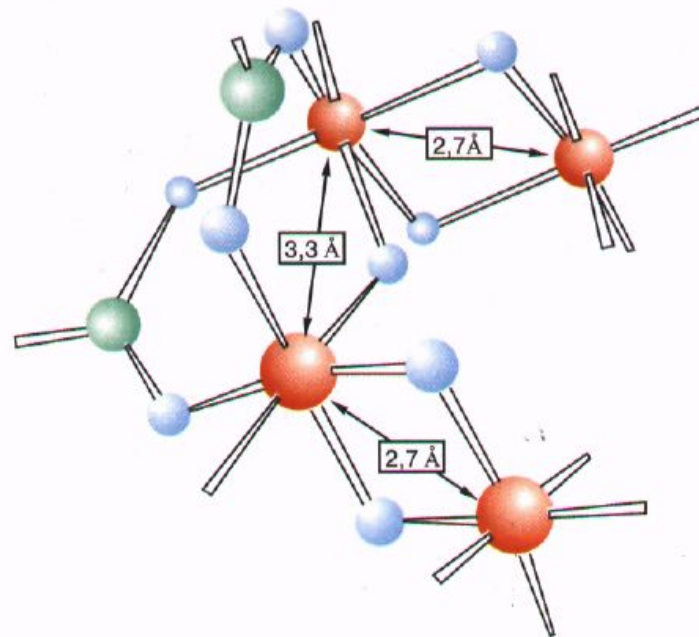
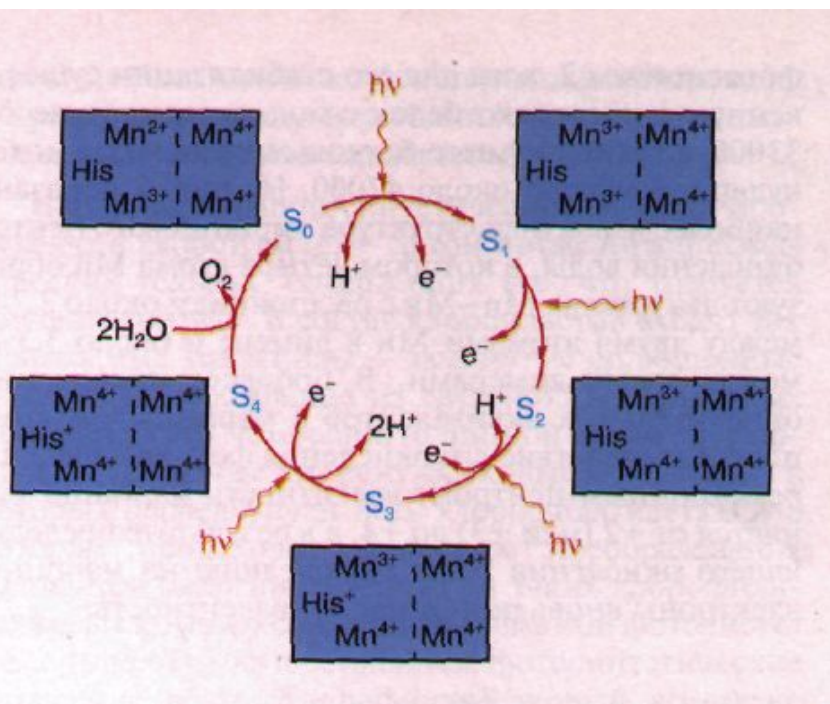
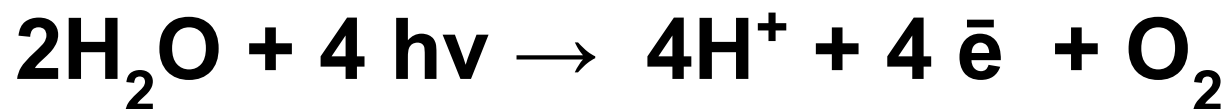
# Расположение комплексов в тилакоидной мембране



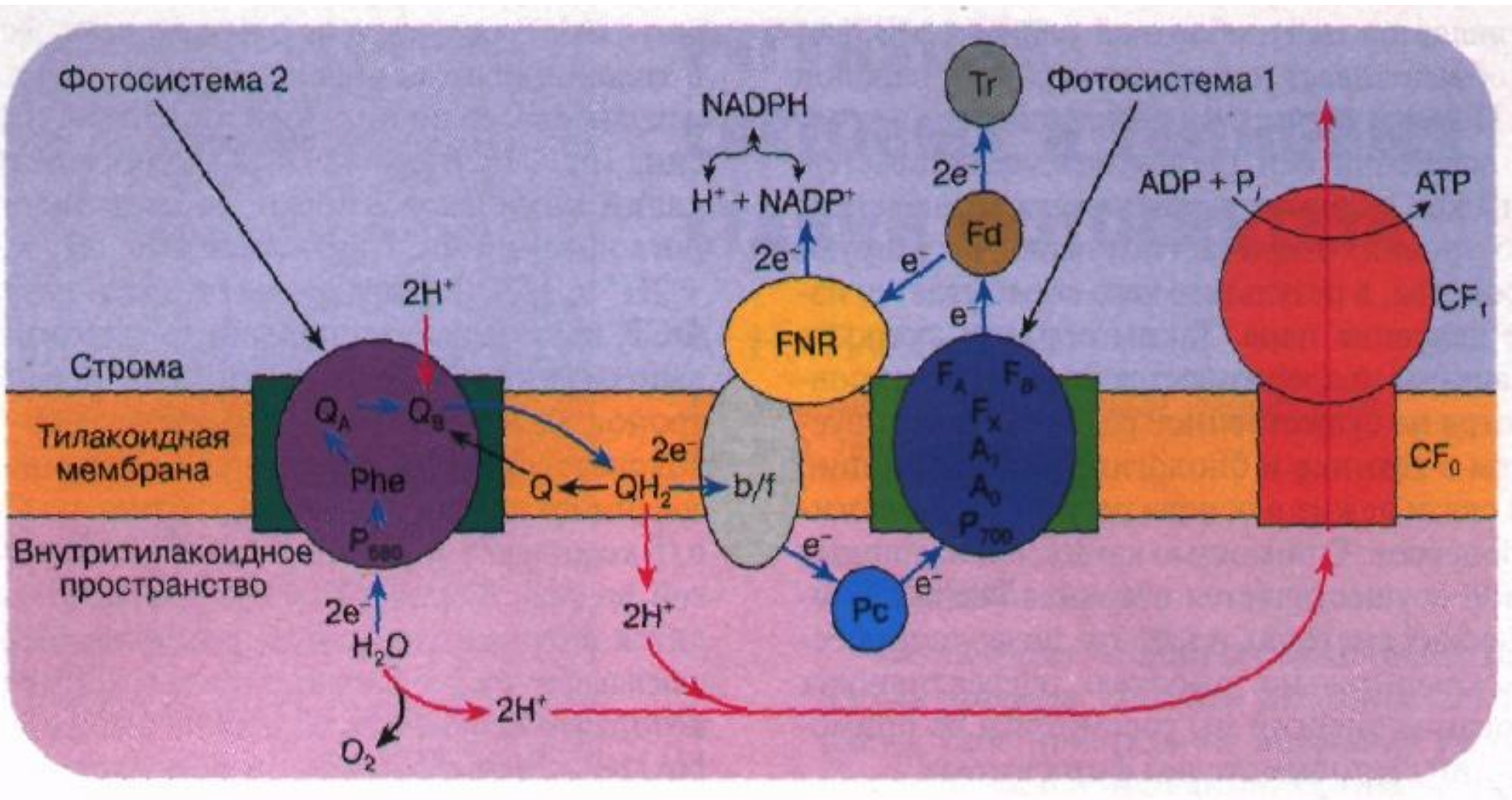
# Путь переноса $e^-$ от фотосистемы II к фотосистеме I

$P_{680} \rightarrow$  феофитин  $\rightarrow$  пластохиноны  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$  b/f-комплекс ( $\text{цит}_b \rightarrow \text{FeS} \rightarrow \text{цит}_f$ )  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$  пластоцианин  $\rightarrow P_{700}^*$

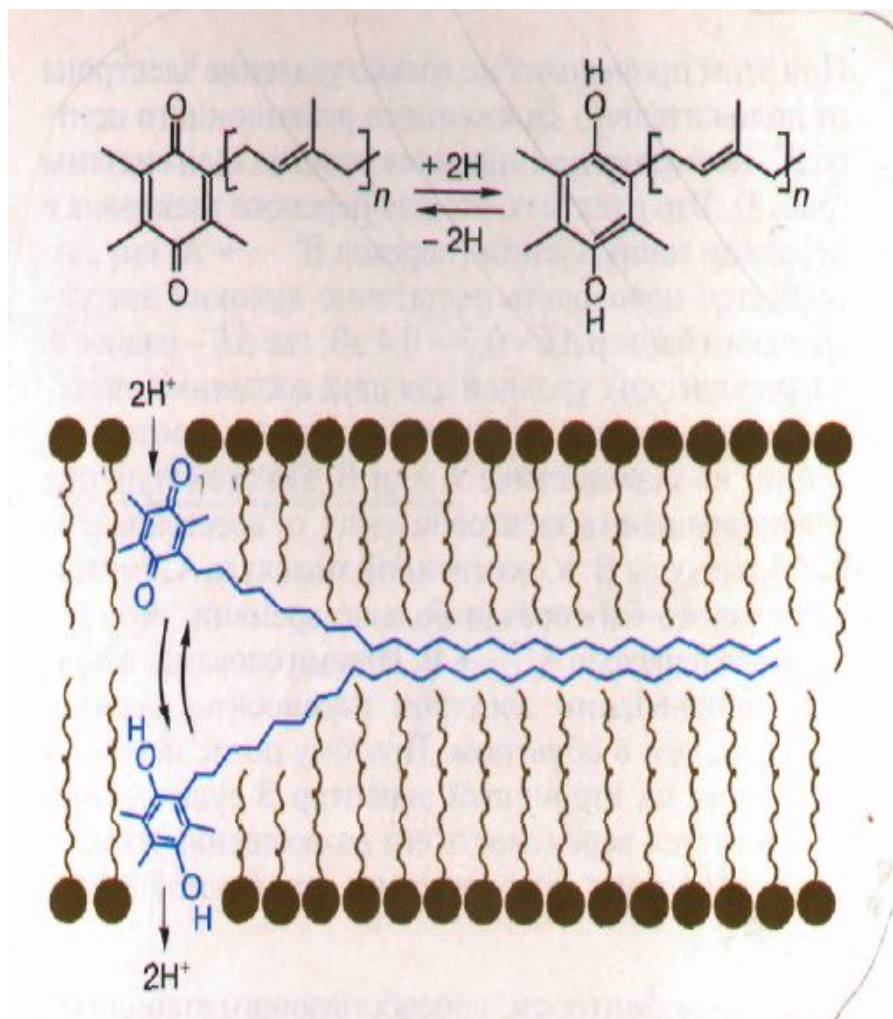
# Фотоокисление воды



# Схема строения цепи электронного транспорта в хлоропластах

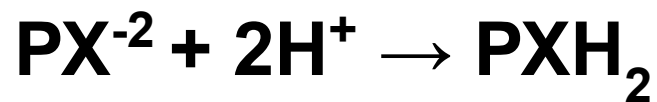


# Пластохинон



Окислительно-  
восстановительные  
превращения пластохинона

Предполагаемая схема  
расположения пластохинона  
в мембране



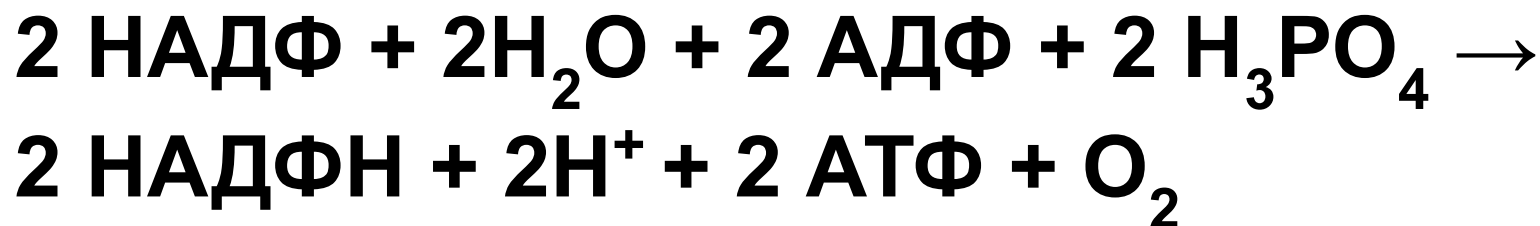
# Фотофосфорилирование

**Фотофосфорилирование** – процесс преобразования энергии квантов света в АТФ

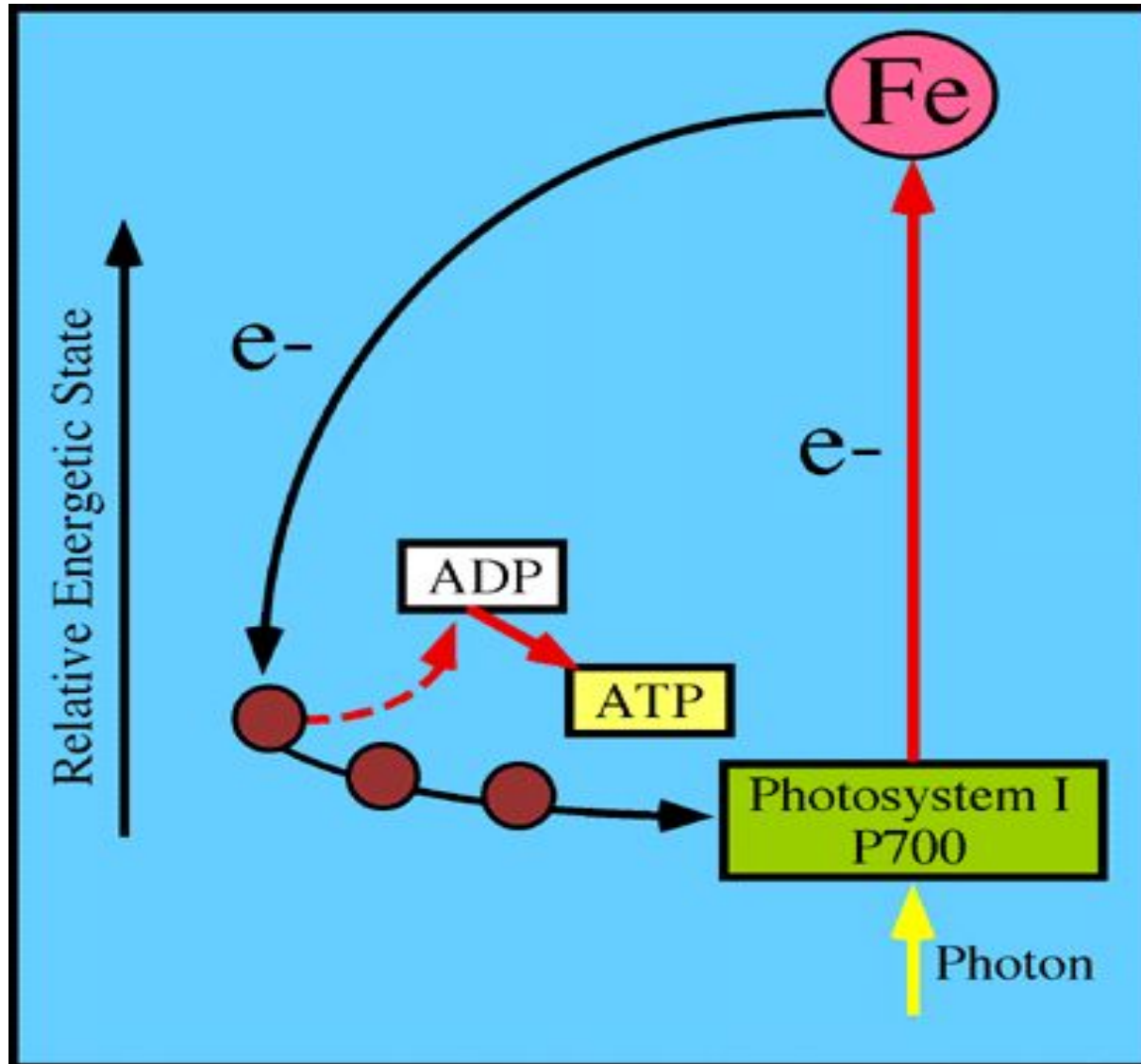
## Циклическое



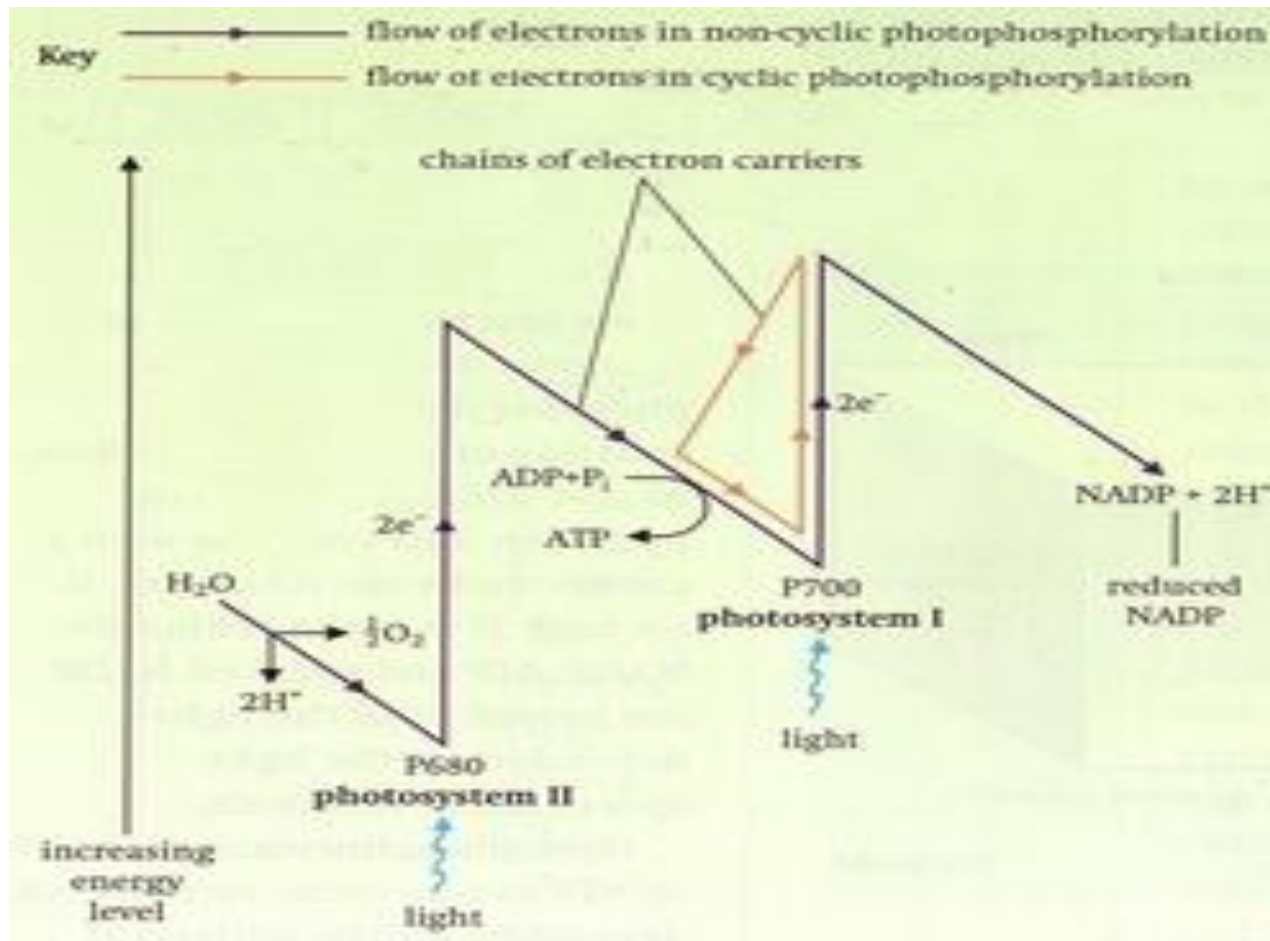
## Нециклическое



# Циклическое фотофосфорилирование



# Нециклическое фотофосфорилирование



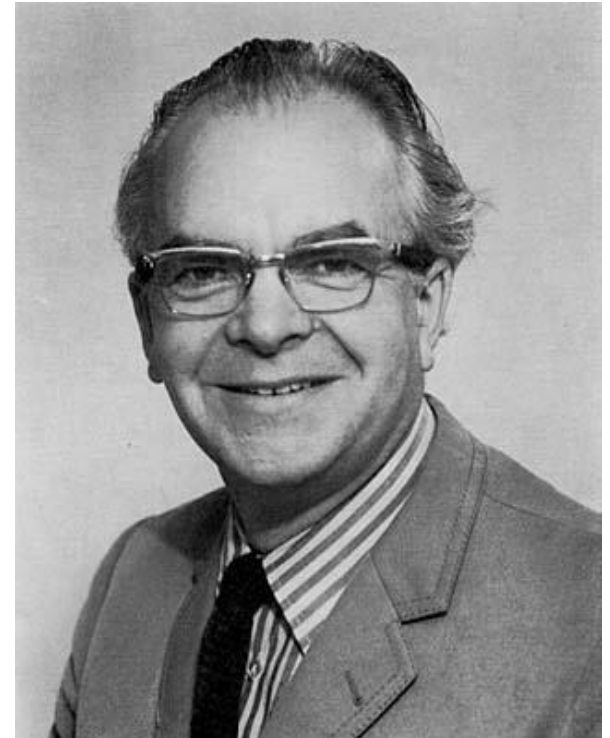
# Фотосинтетическое фосфорилирование

|                     | Циклическое      | Нециклическое     |
|---------------------|------------------|-------------------|
| Путь $\bar{e}$      | Циклический      | Нециклический     |
| Источник $\bar{e}$  | ФС I - $P_{700}$ | $H_2O$            |
| Место<br>назначения | ФС I - $P_{700}$ | НАДФ              |
| Продукты            | АТФ              | НАДФН, АТФ, $O_2$ |
| Фотосистемы         | ФС I             | ФС I и ФС II      |

# Хемиосмотический механизм синтеза АТФ

*Хемиосмотическая* теория  
разработана в 1961-1966 гг.

В 1967 г. Андреа Ягендорф  
использовал теорию  
Митчелла для объяснения  
процессов  
*фотофосфорилирования*  
на тилакоидной мембране.



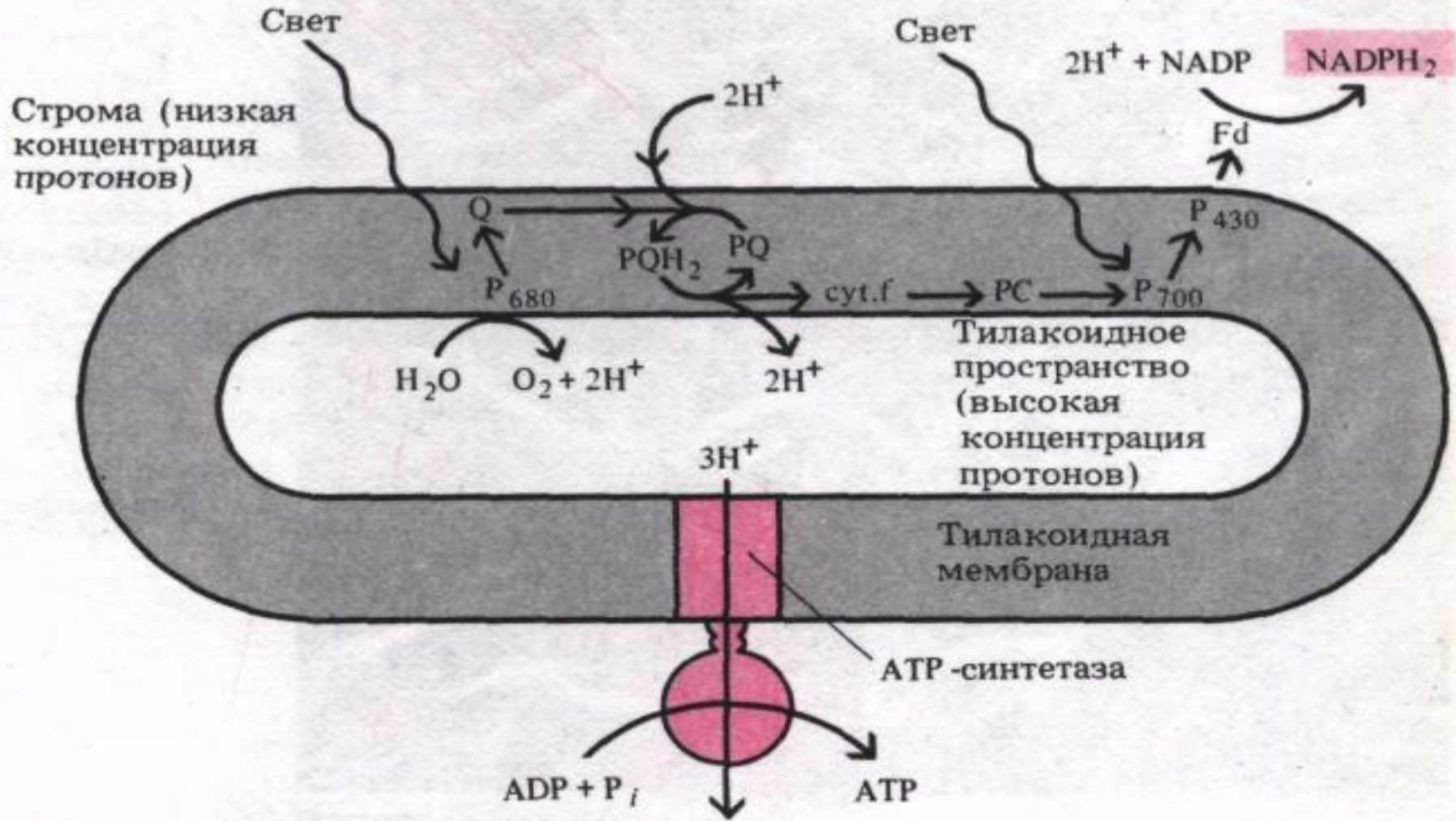
П. Митчелл, англ.  
биохимик,  
Нобелевский  
лауреат (1978)

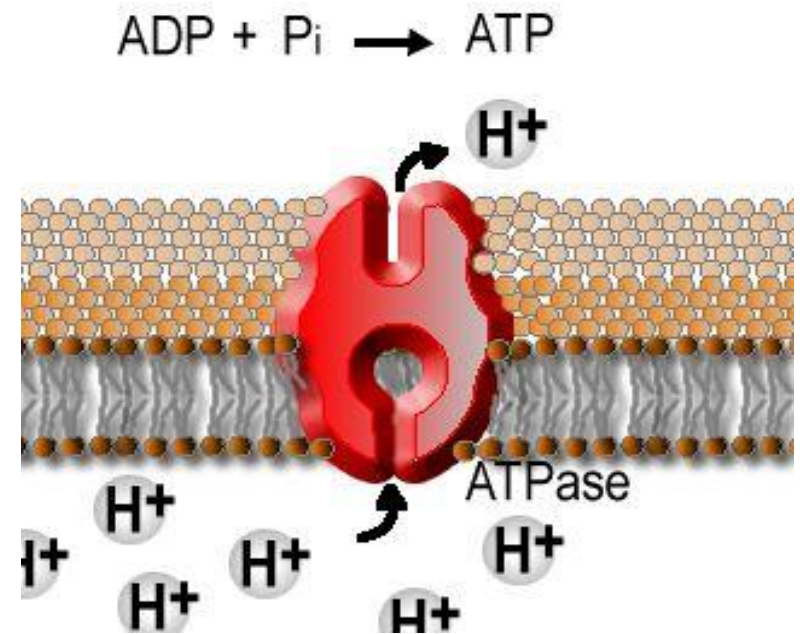
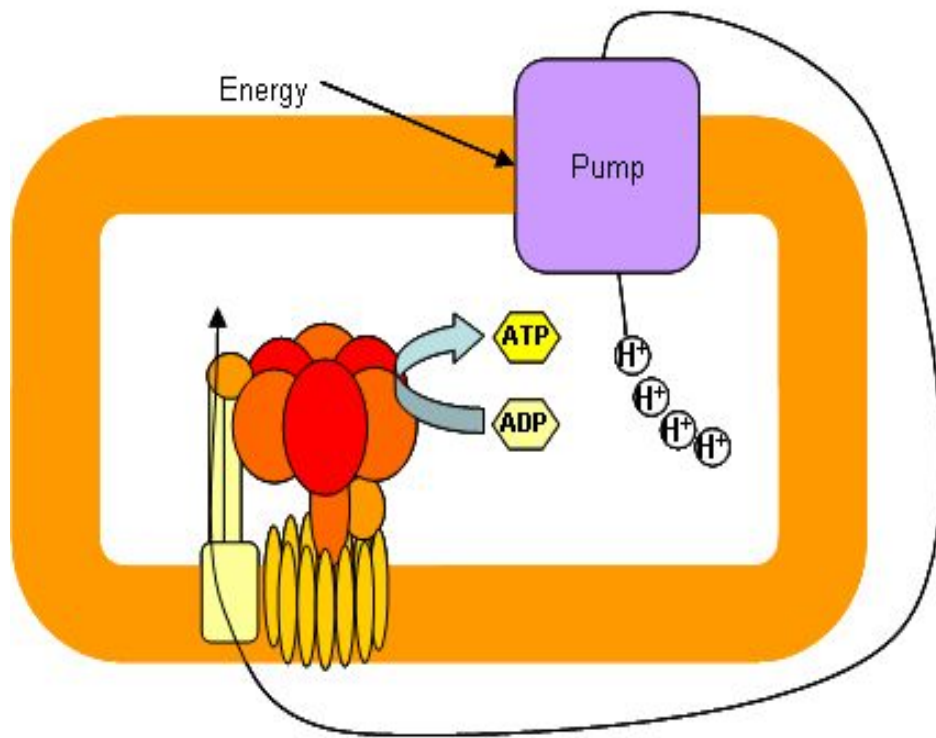
# Сущность теории Митчелла

- Фосфорилирование происходит на мембранах, которые непроницаемы для  $H^+$  и имеют ЭТЦ.
- Энергия, высвобождаемая при работе ЭТЦ, запасается в форме протонного градиента.
- Обратный поток  $H^+$  через протонный канал АТФ-синтазного комплекса сопровождается образованием энергии фосфатной связи АТФ.

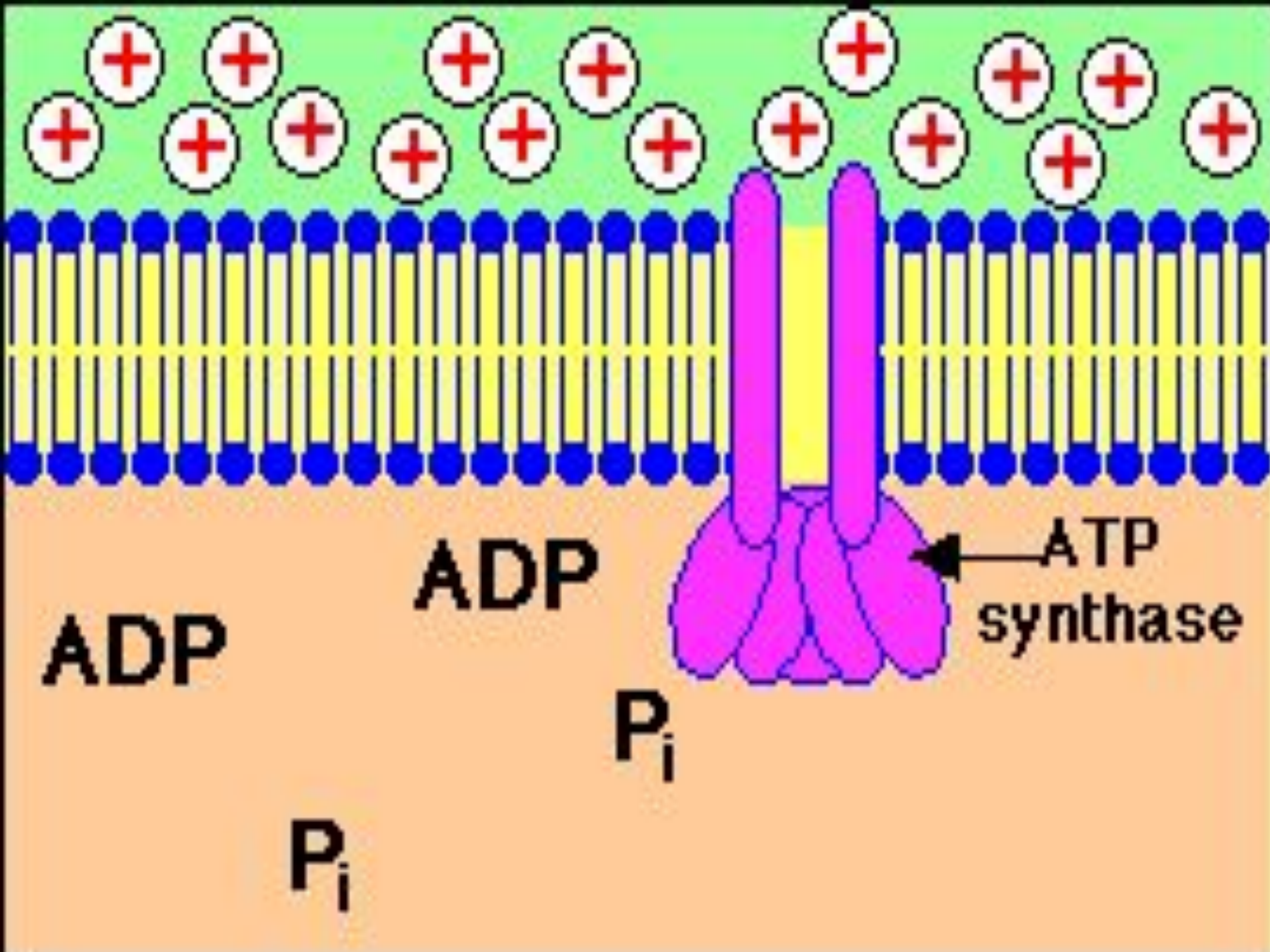
Митчелл ввел понятие *сопрягающей мембраны*, т. е. мембраны, на которой процесс транспорта  $H^+$  сопряжен с процессом синтеза АТФ.

# Хемиосмотическое сопряжение как механизм фосфорилирования

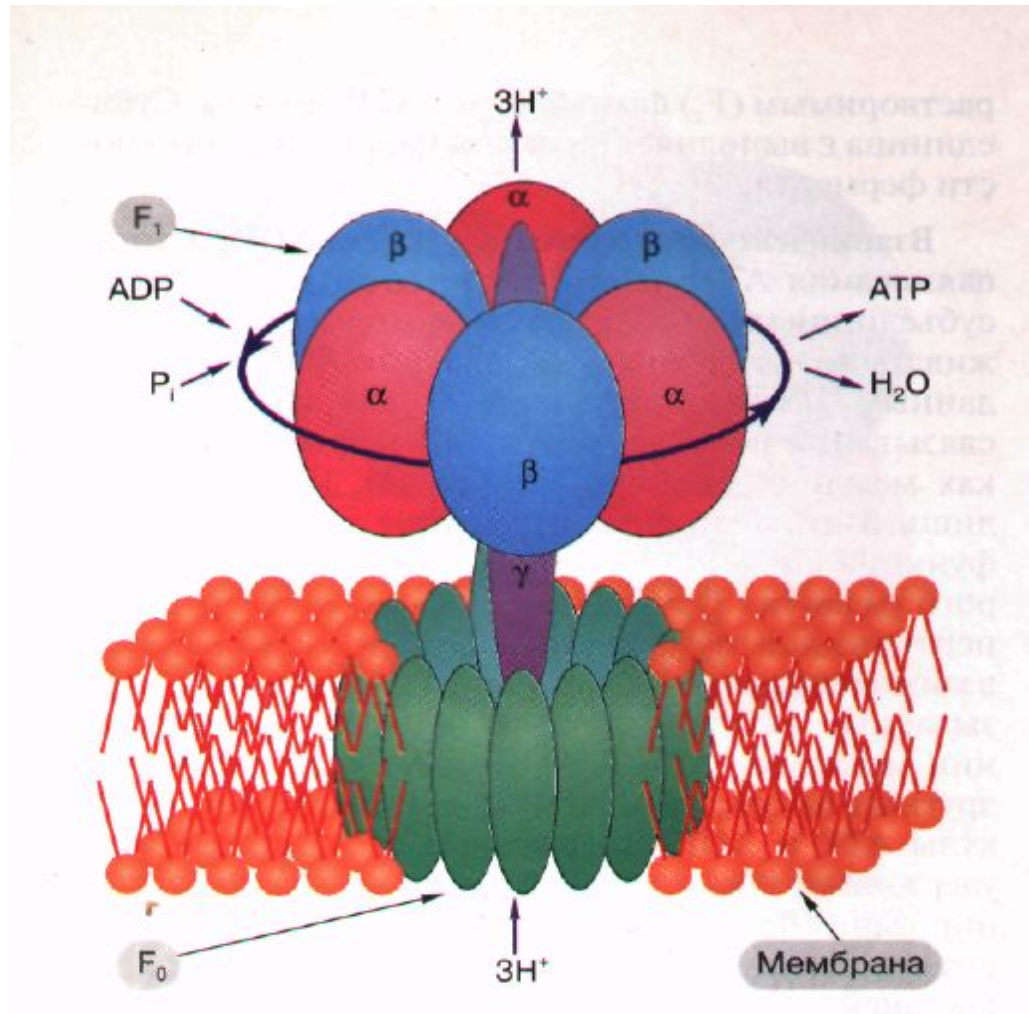




**Свет → протонный потенциал ( $\Delta\mu\text{H}^+$ ) → АТФ**



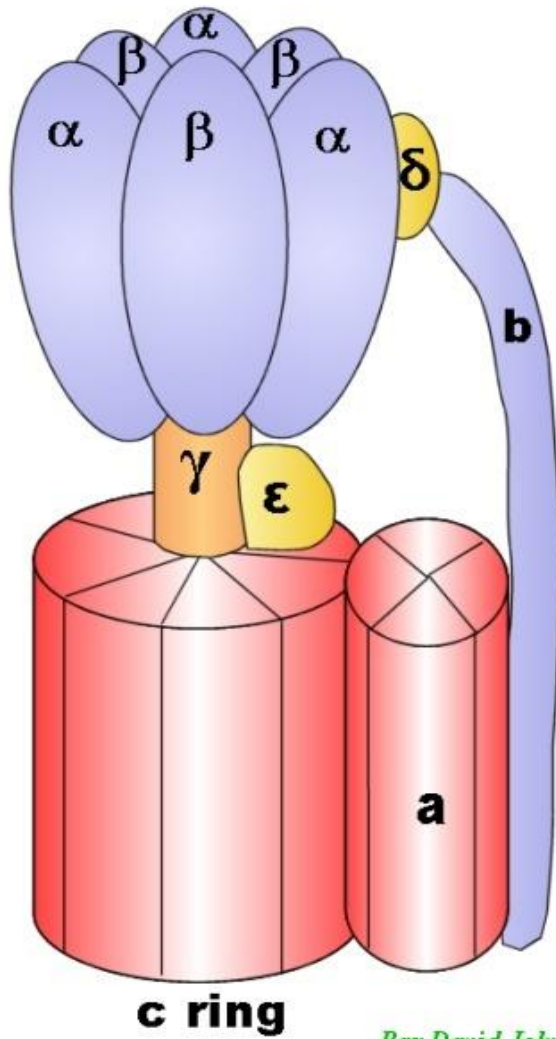
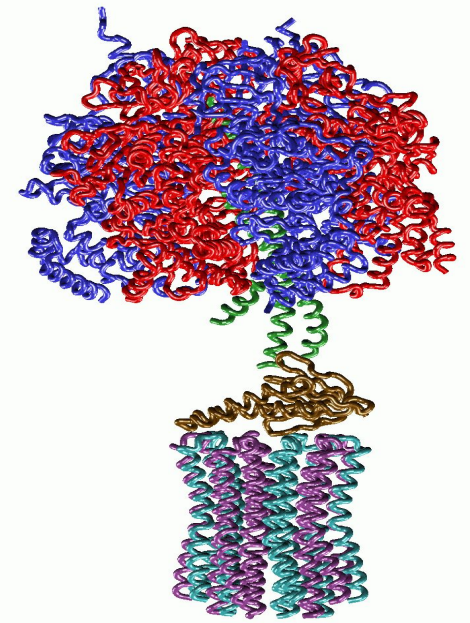
# АТФсинтазный комплекс



$CF_0$  – интегральный гидрофобный белок мембраны, протонный канал, 4 типа пептидов ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $c_{12}$ )

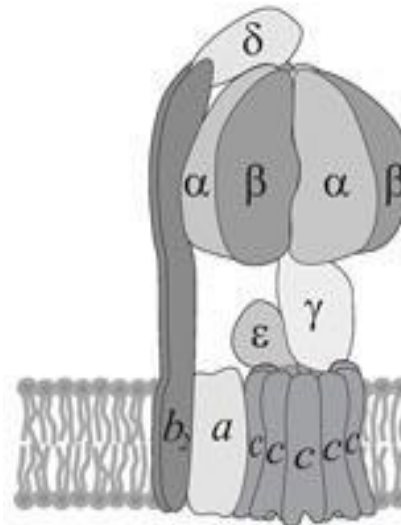
$CF_1$  – гидрофильный белковый комплекс, 5 типов полипептидов:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ .

# АТФсинтаза

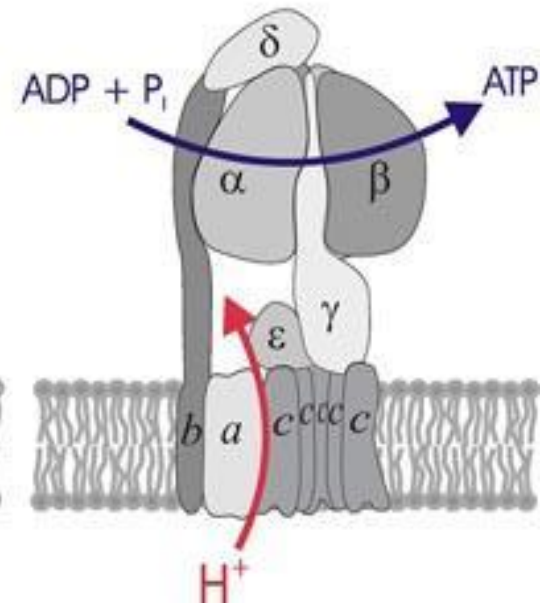


*Par David Joly, UQTR*

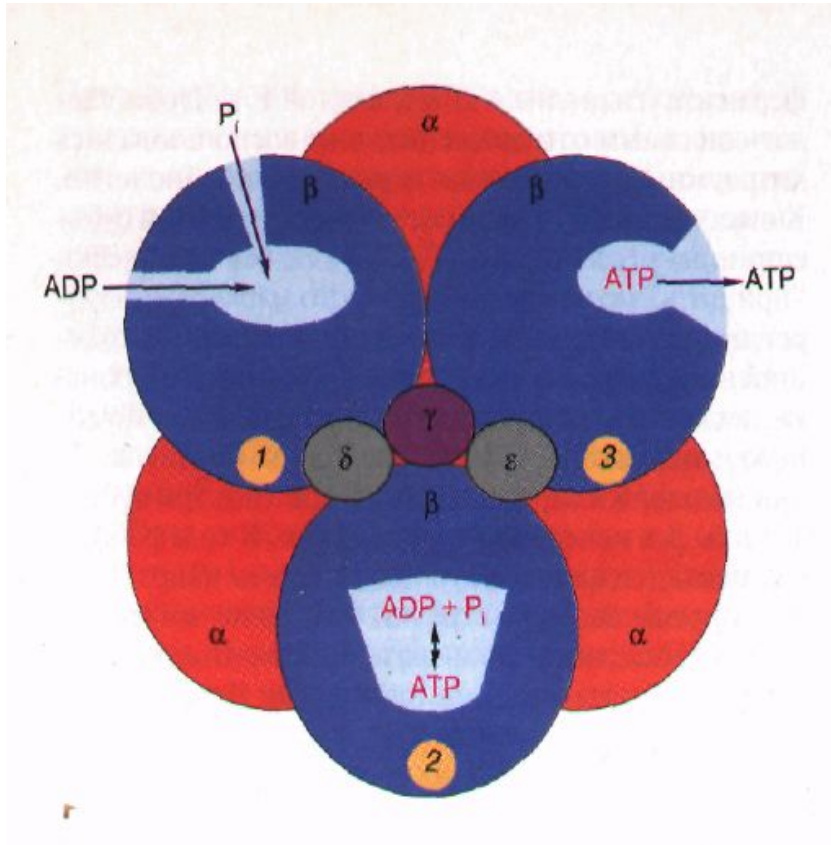
Side view



Cut view



# Энергозависимые изменения состояния каталитических центров



## Три этапа синтеза АТФ :

- Присоединение АДФ и  $P_i$  к активному центру фермента без затраты энергии.
- Конформационные изменения фермента, синтез АТФ из АДФ и  $P_i$ .
- Высвобождение АТФ и возврат АТФ-синтазного комплекса в исходное состояние.

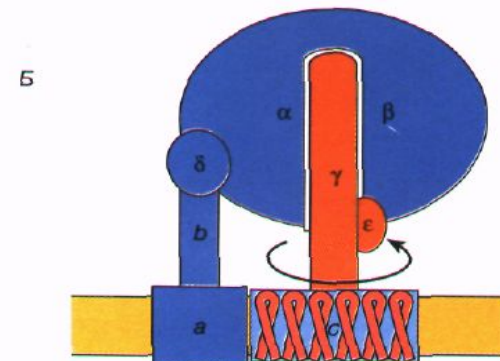
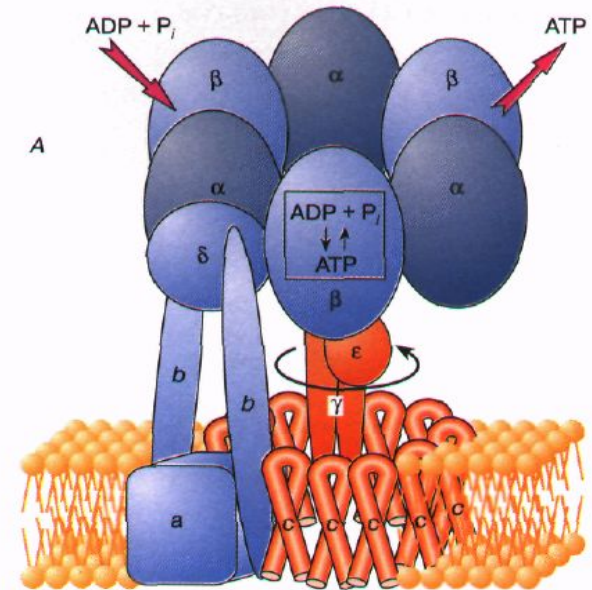
# Модель АТФсинтазы

P. Boyer, J. Walker

# Нобелевская премия, 1997

# Ротационный механизм работы ферментного комплекса:

Энергия, освобождаемая при  
диффузии протонов через  
 $F_0$ -канал, используется для  
вращения  $\gamma$ -субъединицы



# Схема, иллюстрирующая вращение $\gamma$ субъединицы АТФсинтазы

