

С.И. АЛЛАХВЕРДИЕВ

"Энергия для жизни"

Базовое описание, введение

Жизнь - это форма существования материи с высоким уровнем структурной и функциональной организации в пространстве и во времени. Для поддержания жизни необходима энергия. Одним из основных источников энергии для Жизни на нашей планете служит Солнце. Формы Жизни, существующие за счет фотосинтеза - это единственные организмы, способные непосредственно использовать энергию Солнца для синтеза органических соединений. Именно эти организмы обеспечивают Жизнь на планете всем необходимым, включая соединения, которые несут энергию для остальных форм Жизни. Изучение физических, химических, биологических основ процесса преобразования энергии внепланетного источника в энергию, пригодную для поддержания разных форм Жизни, занимает первостепенное значение в структуре научного познания.

Фотосинтез - уникальный физико-химический процесс превращения энергии электромагнитного излучения в энергию химических связей, осуществляемый высшими растениями, микроводорослями и некоторыми бактериями (например, цианобактерии, пурпурные и зеленые серобактерии). В процессе фотосинтеза происходит перенос электронов от донора - восстановителя (вода, H_2S и др.) к акцептору - окислителю (CO_2 , ацетат) с образованием восстановленных соединений (углеводы) и выделением O_2 , в том случае, когда окисляется вода.

Имена и истории, Нобелевские премии, связанные с открытиями и исследованиями в рамках конкретной идеи

1. Джозеф Пристли (1733-1804); сделал вывод, что растения выделяют кислород, который необходим для дыхания и горения.
2. Ян Ингенхауз (1730-1799); показал, что: выдыхаемый животными углекислый газ поглощается растениями; на свету растения выделяют, а в темноте поглощают кислород и выделяют углекислый газ, в процессе аналогичном дыханию животных.
3. Роберт Майер (1814-1878); постулировал, что растения преобразуют энергию солнечного света в энергию химических связей
4. Вильгельм Пфеффер (1845-1920); назвал процесс преобразования растениями энергии солнечного света в энергию химических связей фотосинтезом.
5. Пьер Жозеф Пеллетье (1788-1842) и Жозеф Бьенеме Каванту(1795-1877); первыми выделили пигмент растений хлорофилл и изучили его свойства.
6. Михаил Семёнович Цвет (1872-1919); разделил пигменты листьев растений, получил в чистом виде хлорофиллы *a*, *b* и *c*.
7. Климент Аркадьевич Тимирязев (1843-1920); выдающийся русский ботаник и физиолог, исследователь процесса фотосинтеза, изучил спектры поглощения хлорофилла, создал метод учета интенсивности фотосинтеза по количеству поглощенной двуокиси углерода, показал, что спектр действия фотосинтеза совпадает со спектром поглощения хлорофилла.
8. Корнелис ван Ниль (1897-1985); высказал предположение, что кислород в процессе фотосинтеза образуется из воды, доказал, что пурпурные и зелёные бактерии

осуществляют фотосинтез без выделения кислорода, вывел общее уравнение фотосинтеза для растений и бактерий.

9. Александр Павлович Виноградов (1895-1975); с помощью изотопной метки экспериментально подтвердил, что кислород в фотосинтезе образуется из воды.
10. Роберт Хилл (1899-1991); установил, что процесс окисления воды (и выделения кислорода), а также процесс ассимиляции CO_2 можно разобщить.
11. Даниэль Израиль Арнон (1910-1994); установил механизм световых стадий фотосинтеза, в частности установил, что ферредоксин, является универсальной частью фотосинтетического аппарата и обнаружил фотосинтетическое фотофосфорилирование.
12. Мельвин Кальвин (1911-1997); лауреат Нобелевской премии 1961 года; используя изотопы углерода, раскрыл сущность процесса ассимиляции CO_2 .
13. Томас Битти и Роберт Блейкеншип в пробах из глубоководного термального источника обнаружив серобактерию GSB1, сходную с серобактериями, содержащую бактериохлорофилл, предположили, что GSB1 использует для фотосинтеза не солнечный свет (который не проникает сквозь 2,4-километровую толщу моря), а тусклый длинноволновый (~750 нм) свет, испускаемый гидротермальными источниками и, таким образом, открыли фотосинтез, для которого не используется солнечный свет.
14. Ганс Фишер (Hans Fischer) - немецкий химик-органик и биохимик; нобелевская премия по химии (1930) за исследования химии хлорофилла и разработку синтеза гемина;
15. Пауль Каррер (Paul Karrer) - швейцарский химик-органик, математик и биохимик; нобелевская премия по химии (1937) за исследования структуры каротиноидов, флавинов, витамин В2;
16. Рихард Кун (Richard Johann Kuhn) - немецкий химик и биохимик; нобелевская премия по химии (1938) за работы по каротиноидам и витаминам.
17. Мелвин Эллис Калвин (Melvin Ellis Calvin) - американский биохимик; нобелевская премия по химии (1961) за исследования ассимиляции двуокиси углерода в процессе фотосинтеза;
18. Роберт Бернс Вудворд (Robert Burns Woodward) - американский химик-органик; нобелевская премия по химии (1961) за разработку полного синтеза хлорофилла, витамина В12;
19. Петр Митчелл (1978, Химия ..чтобы проверить): окислительного и фотосинтетического фосфорилирование: химико-осмотической теории.[Работа выполнена в Англия, Великобритания]
20. Хартмут Мишель; Роберт Huber; и Йоханнес Deisenhofer (1988, Химия): X-ray структуры бактериального реакционного центра.
21. Рудольф Маркус (1992, Химия): теории переноса электрона:
22. Павел Д. Бойер и Джон Э. Walker; нобелевская премия по химии (1997) за выяснение ферментативного механизма, лежащего в основе синтеза аденозин-трифосфата (АТФ).

Объекты, предметы и артефакты. То, что может быть представлено конкретными экспонатами.

1. Химическое уравнение фотосинтеза:
 $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_6 + 6\text{O}_2$.
2. График, на котором показано, что спектр действия фотосинтеза листа или клетки зеленых водорослей есть сумма спектров поглощения пигментов, участвующих в поглощении фотонов солнечного света, хлорофилла *a*, *b*, *c*, каротиноидов.
3. Структурная формула молекул хлорофилла *a*, *b*, *c*, *d*, *f*, *e*, и молекул бактериохлорофилла.
4. Схемы листа, хлоропласта, тилакоида, отдельных фотосистем.
5. Схема, на которой показано, как происходит захват энергии фотона света; по типу воронки, когда энергия фотона поглощенного более коротковолновым пигментом передается к более длинноволновым пигментам до тех пор, пока не будет захвачена особой молекулой, хлорофиллом реакционного центра.
6. Схема, показывающая как происходит процесс разделения зарядов между первичным донором и акцептором электрона.
7. Схема электрон-транспортной цепи фотосинтеза (Z-схема).
8. Схема, показывающая энергетические уровни компонентов фотосистемы, организованной по типу I и II.
9. Схема, показывающая структурную организацию содержащего четыре иона марганца кислород-выделяющего водоокисляющего комплекса фотосистемы 2.
10. Схема, объясняющая образование градиента протонов через тилакоидную мембрану в процессе переноса электрона по цепи переноса электрона в тилакоидах.
11. Схема фотовосстановления НАДФ.
12. Схема восстановления АДФ в АТФ.
13. Схема, показывающая восстановление протонов до молекулярного водорода за счет функционирования гидрогеназ и нитрогеназ в процессе фотосинтеза.
14. Схемы фотосинтетической фиксации двуокиси углерода у растений с C₃-, C₄- и САМ-фотосинтезом.

Теории, законы, понятия

1. Кислородный и бескислородный фотосинтез.

При кислородном фотосинтезе источником электронов для первичного донора электронов фотосистемы 2 (специальной молекулы хлорофилла) служит молекула воды. В результате четырех фотоактов, окисляются две молекулы воды, а в качестве побочного продукта образуется одна молекула кислорода. Кислород выделяется в окружающую среду.

При бескислородном фотосинтезе источником электронов для первичного донора электронов служит атом серы в составе сульфидов, атом железа в составе его соединений или атом азота в составе нитритов. В результате окисления этих доноров в среду выделяются их производные. Кислород, при бескислородном фотосинтезе, не выделяется.

2. Хлорофильный и бесхлорофильный фотосинтез.

Если основными пигментами, поглощающими фотоны солнечного света, служат разные виды хлорофилла, то такой тип фотосинтеза обозначается как хлорофильный фотосинтез. Этот тип фотосинтеза является более современным и наблюдается у большей части фотосинтезирующих организмов. Все следующие ниже пункты будут относиться к этому типу фотосинтеза.

В природе существует более примитивный, бесхлорофильный тип фотосинтеза, который как это очевидно уже из самого термина, осуществляется фототрофами, у которых нет хлорофилла. Этим типом фотосинтеза пользуются галофильные архебактерии, *Halobacterium*. Фотопоглощающим компонентом у них служит особый белок,

бактернородопсин. Кофактором (самим пигментом) в структуре этого белка выступает каротиноид, ретиналь (витамин А). У организмов с этим типом фотосинтеза нет электрон-транспортной цепи. Поглотив фотон света, возбужденная молекула бактериородопсина переносит протоны из цитоплазмы в окружающую среду и создает, таким образом, электрохимический градиент протонов. Специальный фермент H^+ -АТР-синтетаза, использует градиент протонов для синтеза АТР.

3. Фотохимические реакции фотосинтеза. Общее представление о фотосистемах.

Фотохимическая реакция фотосинтеза - это процесс, при котором энергии поглощенного фотона света переходит в энергию разделенных зарядов первичной ион радикальной пары и далее стабилизируется за счет последующих процессов переноса электрона на акцепторной стороне и положительной вакансии (дырки) на донорной стороне по цепи транспорта электрона.

Фотосинтетический аппарат функционально разделяют на специализированные ферментные пигмент-белково-липидные комплексы фотохимические центры (фотосистемы).

4. Фотосистемы, организованные по типу I и II.

Фотосистемы фотосинтеза могут быть организованы по двум типам, по типу фотосистемы II (ФС-2) и по типу фотосистемы I (ФС-1) и располагаются в мембранах тилакоидов. Фотосистемы построенные по типу фотосистемы II появились впервые у сине-зеленых водорослей (цианобактерий), т.е. позже, чем фотосистемы, построенные по типу фотосистемы I.

5. Две стадии фотосинтеза: световая фаза и темновая фаза фотосинтеза.

Условно процесс фотосинтеза разделяют на две стадии: световую (фотохимическую или энергетическую) и темновую (или метаболическую). В результате световой стадии энергия поглощенных фотонов света запасается в виде химической энергии в молекулах АТФ и НАДФН₂. При этом электроны молекулы воды, имеющие низкую энергию, получив дополнительную порцию энергии от фотонов света переходят в богатые энергией электроны молекулы НАДФН₂.

6. Типы фотосинтетического транспорта электронов: нециклический, циклический и псевдоциклический.

Перенос электрона от участка окисления воды (кислород-выделяющего комплекса ФС-2), через интермедиаты ФС-2, растворенные в мембране тилакоида мобильные переносчики (молекулы пластохинона и пластоцианина) и интермедиаты ФС-1 составляют нециклический путь переноса электрона, описываемый, так называемой, Z-схемой фотосинтеза. Существует циклический транспорт электрона. Более известен циклический перенос электрона вокруг ФС-1, когда электроны от восстановленных вторичных акцепторов электрона ФС-1 восстанавливают пластохинон на участке комплекса цитохром-b₆/f, расположенном ближе к строме. Описан циклический перенос электрона вокруг ФС-2, который, как правило, служит в качестве защиты от фотоповреждения в определенных условиях. При псевдоциклическом транспорте электрона также как и при нециклическом пути переноса электрона участвуют две фотосистемы (ФС-2 и ФС-1), комплекс цитохром-b₆/f. Однако конечным акцептором электрона служит не НАДФ, а кислород. При этом тоже синтезируется АТФ (псевдоциклическое фотофосфорилирование). Восстановление кислорода может происходить как с участием как ФС-1, так и ФС-2 и приводит к образованию активных форм

кислорода. Псевдоциклический транспорт электронов характерен в условиях дефицита в окисленного НАДФ.

7. Фотофосфорилирование в процессе фотосинтеза.

Различают циклическое и нециклическое фотофосфорилирование (ФФ) – синтез АТФ из АДФ и неорганического фосфата за счет энергии протонного градиента. В обоих случаях движущей силой является свет. При нециклическом ФФ расположенные в мембране тилакоида дважды восстановленные от ФС-2 по цепи нециклического переноса электрона и протонированные молекулы пластохинона (PQH₂) переносят электроны и протоны от ФС-2 к участку комплекса цитохром-b₆/f, расположенному ближе к люмену. Так создается градиент протонов через мембрану тилакоида, который используется для ФФ. При циклическом ФФ электроны по цепи циклического переноса электрона от восстановленных вторичных акцепторов электрона ФС-1 с помощью фермента ферредоксин-НАДФ-оксидоредуктазы восстанавливают пластохинон на участке комплекса цитохром-b₆/f, расположенном ближе к строме. Далее происходит перенос электрона и сопряженного с ним перенос протона дважды восстановленными и протонированными молекулами пластохинона (PQH₂) через мембрану тилакоида также как и в случае нециклического ФФ.

8. Синтез АТФ и образование НАДФН.

В результате световых реакций фотосинтеза образуются высокоэнергетические соединения молекулы АТФ и НАДФН₂, которые используются, соответственно, как источник энергии и как восстановитель и переносчик протонов для многих реакций происходящих в клетке.

9. Темновые реакции фотосинтеза (фотосинтетическая фиксация СО₂).

Темновые реакции фотосинтеза - это процесс ассимиляции (включения) углекислоты (углекислого газа) в состав органических веществ с образованием углеводов (глюкозы). Реакции протекают в строме хлоропласта, при этом используются продукты, образовавшиеся в световой стадии фотосинтеза (АТФ и НАДФН₂). Ассимиляция двуокиси углерода может происходить по типу С₃-, С₄- и САМ-фотосинтеза.

10. С₃-путь фотосинтеза (цикл Кальвина).

С₃-путь фотосинтеза условно разделяют на три этапа: карбоксилирование (присоединение СО₂ к рибулозо-1,5-дифосфату, катализируется ферментом рибулозобисфосфат-карбоксилаза/оксигеназой (Rubisco)), восстановление (образование триозофосфатов при восстановлении 3-фосфоглицерата), регенерация акцептора СО₂ (рибулозо-1,5-дифосфата). Для образования одной молекулы глюкозы требуется 6 оборотов цикла, 6 молекул СО₂, 12 молекул НАДФН и 18 молекул АТФ.

11. С₄-путь фотосинтеза (цикл Хетча - Слэка).

Растения, существующие в условиях, когда необходимо держать устьица закрытыми, чтобы предотвратить потерю влаги, осуществляют фотосинтез по С₄-пути (цикл Хетча-Слэка-Карпилова). Однако это ограничивает поступление СО₂ в лист. К ферментам цикла Кальвина, который у них расположен в клетках обкладки проводящего пучка, СО₂ поступает в виде малата или аспартата. Эти соединения образуются в клетках мезофилла, в которых фермент фосфоенолпируват(ФЕП)-карбоксилаза катализирует процесс карбоксилирования с образованием щавелевоуксусной кислоты, которая превращается в малат или аспартат. В клетках обкладки, они декарбоксилируются с образованием пирувата, который

транспортируется обратно в клетки мезофилла. Для образования одной молекулы глюкозы в отличие от С3-пути требуется не 18, а 30 молекул АТФ.

12. САМ-путь фотосинтеза.

При САМ фотосинтезе ассимиляции CO_2 и цикл Кальвина разделены во времени. В темное время суток устьица открыты, в клетки свободно поступает CO_2 , превращается в малат и накапливается в таком виде в вакуолях. В светлое время суток устьица закрыты, CO_2 в клетки не поступает, а в цикл Кальвина необходимый для синтеза углерод поступает в виде малата. Так растения, обитающие в жарких регионах, предотвращают потерю воды через устьица. Эффективность САМ фотосинтеза ниже, чем С4- и С3-фотосинтеза.

Нерешенные задачи (открытые вопросы) и перспективы.

Каков молекулярный механизм окисления воды при фотосинтезе? Как происходит отрыв электрона от атома кислорода в составе молекулы воды, перенос и выделение протона? Как в действительности устроена уникальная природная ферментная система (кислород-выделяющий кластер фотосистемы 2), осуществляющая этот процесс?

Как создать солнечные ячейки на основе природных фотосистем, с коэффициентом первичного преобразования энергии фотона в разделенные заряды около 95%?

Каковы пути создания новых высокоэффективных нанобиомолекулярных устройств для превращения солнечной энергии в энергию химических соединений (фотовыделение водорода), мимикрирующих природный фотосинтез?

Каким способом достичь сопряжения реакции фотосинтетического окисления воды (неисчерпаемого, возобновляемого источника электронов и протонов) с реакцией восстановления протонов до молекулярного водорода (H_2)?

Как разделить в пространстве процессы выделения кислорода и водорода, чтобы создать цикл производства уникального, совершенного, неограниченного в объемах производства, и незагрязняющего окружающую среду топлива, молекулярного водорода?

Как научить устройства мимикрирующие фотосинтез разлагая воду (выделяя необходимый для существования всего живого на планете, кислород) производить водород исключительно за счет энергии солнечного излучения?

Как изменить природные фотосинтезирующие системы, чтобы “научить” их с максимальной эффективностью, избирательностью и максимально возможным выходом синтезировать необходимые человеку соединения?

Как можно управлять природным или искусственным фотосинтезом? Как научиться эффективно, останавливать или активировать фотосинтез на нужной стадии, перенаправлять поток электронов, протонов, высокоэнергичных соединений в нужное русло?

Как расширить спектр электромагнитного излучения, которое может быть использовано в естественных фотосинтезирующих системах для повышения эффективности этого процесса? Как научить эти системы использовать инфракрасный диапазон электромагнитного излучения, например, для решения вопроса о тепловом перегреве планеты?

Доктор биологических наук

кандидат физико-математических наук,
заведующий лабораторией управляемого фотосинтеза ИФР РАН,

г.н.с. ИФПБ РАН

Аллахвердиев С.И.