

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Я. ШЛЯПИНТОХ

**О ТОРМОЖЕНИИ ФОТОСИНТЕЗА КИСЛОРОДОМ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 12 VI 1954)

Известно, что одна из особенностей фотосинтеза в живой клетке состоит в торможении этого процесса избыточным давлением кислорода. Так например, было показано <sup>(1)</sup>, что скорость фотосинтеза *Chlorella*, измерявшаяся в карбонатном буфере при интенсивности освещения 10000—20000 люкс и  $t = 25^\circ$ , возрастает приблизительно на 40% при понижении давления кислорода от 1 атм. до  $\sim 15$  мм рт. ст.

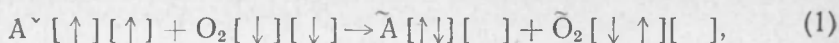
Ингибирующее влияние кислорода обычно связывается с его воздействием на энзиматические системы, принимающие участие в темновых реакциях <sup>(2, 3)</sup>. Однако нам представляется вероятной иная возможность интерпретации данного явления. В отличие от других авто-ров, мы полагаем, что кислород ингибирует фотосенсибилизированную реакцию, которая происходит с участием хлорофилла и является одним из звеньев процесса фотосинтеза. Предполагая, что в процессе фотосинтеза хлорофилл сенсibiliзирует реакцию переноса водорода непосредственно или через стадию автоокисления, мы поставили перед собой задачу найти такую модельную систему, в которой фотосенсибилизированная реакция автоокисления тормозилась бы избыточным давлением кислорода. Для исследования была выбрана именно окислительная реакция, поскольку возможность ингибирования кислородом реакции переноса водорода сомнений не вызывала.

Согласно концепции, развиваемой А. Н. Терениным <sup>(4-6)</sup>, в большинстве фотохимических реакций красителей и природных пигментов, происходящих под действием видимого света, химическое превращение инициируют не обычные возбужденные молекулы  $A^*$ , находящиеся в синглетном состоянии, а молекулы в триплетном состоянии, обладающие свойствами бирадикала  $A^{\cdot}$ . То обстоятельство, что во многих случаях фотохимическое превращение ведут бирадикальные молекулы, объясняется, с одной стороны, большим временем их жизни, которое на несколько порядков превосходит время жизни молекул  $A^*$ , и с другой — валентной ненасыщенностью бирадикальных молекул, что обуславливает их высокую химическую активность. Несомненно, что представления об исключительно важной, определяющей роли бирадикальных молекул в фотохимических реакциях полностью относятся и к фотосенсибилизированной реакции фотосинтеза <sup>(6)</sup> \*.

Самопроизвольный переход молекулы из состояния  $A^{\cdot}$  в  $A$  по схеме  $A^{\cdot} \rightarrow A + h\nu_{ph}$  (где  $h\nu_{ph}$  — фотон фосфоресценции) запрещен, поскольку основной и возбужденный уровни обладают различной мультиплетностью. Однако переход  $A^{\cdot} \rightarrow A$  возможен при соударениях  $A^{\cdot}$  с другими молекулами. По правилу Вигнера бирадикальное электрон-

\* С запозданием на десятилетие та же концепция развивается в настоящее время Г. Шенком <sup>(1)</sup> без каких-либо ссылок на А. Н. Теренина.

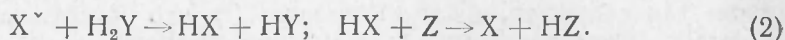
ное состояние должно дезактивироваться особенно легко при соударении  $A^{\cdot}$  с частицами, обладающими свободными электронами с неспаренными спинами, например, с молекулой кислорода:



где  $\tilde{A}$  — колебательно-возбужденная молекула <sup>(6)</sup>.

Это подтверждено многочисленными опытами, в которых обнаружено интенсивное тушение фосфоресценции красителей молекулярным кислородом <sup>(7)</sup>. Следовательно, переходя к фотореакции фотосинтеза можно отметить, что стационарная концентрация возбужденных молекул хлорофилла  $X^{\cdot}$  должна быть тем меньше, чем выше концентрация кислорода; иными словами, кислород должен ингибировать фотосенсибилизированную реакцию фотосинтеза. Рассмотрим некоторые типичные схемы фотосенсибилизированных реакций восстановления и окисления <sup>(8)</sup>.

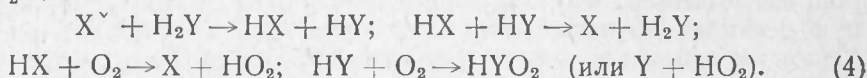
а) Реакция переноса водорода от восстановителя  $H_2Y$  к акцептору водорода  $Z$ :



Этот процесс ингибируется кислородом, во-первых, по реакции (1) и, во-вторых, путем взаимодействия сильного восстановителя  $HX$  с кислородом:

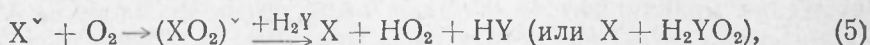


б) Реакция автоокисления, начинающаяся с дегидрирования молекулы  $H_2Y$ :



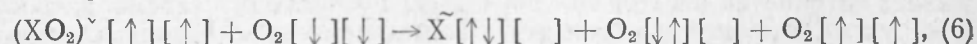
Если учесть дополнительно реакцию (1), то, как видно из кинетической схемы, кривая зависимости скорости реакции (4) от концентрации кислорода должна иметь максимум. Действительно, при малом давлении кислорода практически весь  $X^{\cdot}$  переходит в  $HX$ , но зато мала скорость процесса  $HX + O_2$ ; при большом давлении суммарная скорость также мала, поскольку значительная доля  $X^{\cdot}$  гибнет путем (1).

в) Реакция автоокисления, протекающая с промежуточным образованием мольоксида:



где  $(XO_2)^{\cdot}$  — перекисный бирадикал.

По аналогии с процессом (1) в этом случае можно представить себе реакцию



которая ведет к замедлению процесса кислородом.

В отношении зависимости скорости химического превращения от концентрации кислорода реакция (5) аналогична реакции (4) (при наличии реакций гибели  $X^{\cdot}$ ).

Таким образом из приведенных схем видно, что в типичных случаях возможно ингибирование фотореакций молекулярным кислородом, причем не только восстановительных, но и окислительных.

Торможение фотосенсибилизированной реакции молекулярным кислородом нам удалось экспериментально обнаружить в реакции автоокисления *n*-масляного альдегида, проводимой при комнатной температуре в растворе 95% этанола с эозином в качестве фотосенсибилизатора. Скорость реакции измерялась манометрически по поглощению кислорода

в кинетическом приборе типа Уолтона — Шпитальского. В качестве источника света использовалась прожекторная лампа мощностью в 1 квт, напряжение на которую подавалось через стабилизатор. Свет проходил через стеклянные светофильтры с областью пропускания 490—580 м $\mu$  и через призму полного внутреннего отражения направлялся на термостатированный реакционный сосуд. Все опыты проводились со смесью 54% спирта и 46% масляного альдегида, в которой альдегид не окисляется в темноте, а фотосенсибилизированная реакция идет с достаточной скоростью. Предварительно было показано, что диффузия кислорода в жидкую фазу не ограничивает скорость реакции.

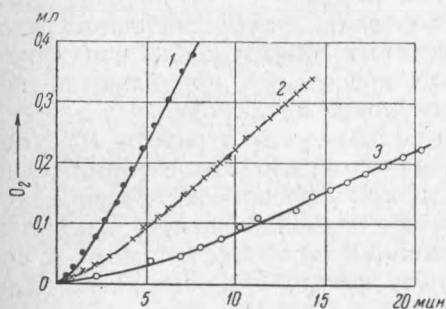


Рис. 1. Кинетические кривые при различных  $P_{O_2}$ .  $t = 22^\circ$ ; концентрация эозина  $10^{-5}$  мол/л. 1 —  $P_{O_2} = 4$  мм, 2 — 27 мм, 3 — 678 мм рт. ст.

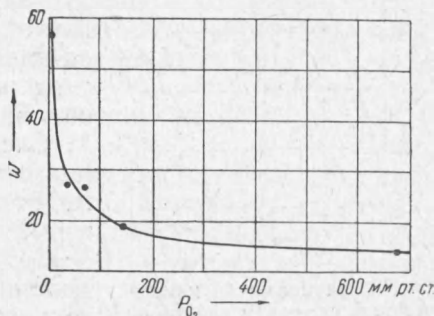


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от  $P_{O_2}$ .  $t = 22^\circ$ ; концентрация эозина  $10^{-5}$  мол/л

Зависимость скорости реакции от давления кислорода изучалась при  $t = 22^\circ$  и атмосферном давлении в опытах со смесями кислорода с азотом. Содержание кислорода в газовой фазе изменялось от 100 до 0,6%. Воспользовавшись советом В. В. Воеводского, который предложил вводить в реакционный сосуд по мере расходования кислорода не смесь азота с кислородом, а чистый кислород, мы смогли проводить измерения скорости реакции при постоянном парциальном давлении кислорода. На рис. 1 и 2 приведены, соответственно, кинетические кривые окисления масляного альдегида и зависимость скорости реакции  $w$  от давления кислорода. Эти кривые свидетельствуют о том, что избыток кислорода тормозит реакцию фотосенсибилизированного окисления масляного альдегида. Так, при уменьшении давления кислорода от 700 до 4 мм абсолютная скорость поглощения кислорода возрастает приблизительно в 4 раза.

Как видно из рис. 1, при постоянном парциальном давлении кислорода в реакционном сосуде реакция после некоторого начального ускорения идет с постоянной скоростью при любом парциальном давлении кислорода (от 700 до 4 мм), в то время как в опытах, в которых парциальное давление кислорода в ходе реакции постепенно убывает, скорость непрерывно увеличивается, достигает некоторого максимума, затем падает, и, когда израсходован весь кислород, реакция останавливается.

Положение максимума скорости на кинетических кривых зависит от концентрации кислорода и от скорости выцветания эозина, которая особенно велика именно при малых концентрациях кислорода.

Нетрудно видеть, что ускорение реакции, наблюдаемое при понижении давления кислорода, нельзя объяснить расходом кислорода на окисление самого фотосенсибилизатора, поскольку последний присутствует в количестве  $\sim 5 \cdot 10^{-8}$  моля, а кислорода поглощается по меньшей мере в несколько сот раз больше.

Изучение влияния концентрации кислорода на скорость темновой реакции окисления масляного альдегида в растворе 95% этанола показало, что скорость реакции увеличивается с повышением давления кислорода (см. рис. 3), т. е. зависимость от концентрации кислорода качественно отлична от той, которая наблюдается в случае фотосенсибилизированной реакции. Эти опыты являются существенным аргументом в пользу представлений, по которым замедление реакции кислородом обусловлено его действием на фотохимическую часть реакции. Другой аргумент в пользу подобных представлений мы находим в работах <sup>(8-10)</sup>, посвященных изучению фотореакций флуоресцеиновых красителей, в которых обнаружено, что фотореакции самих красителей подавляются избыточным давлением кислорода.

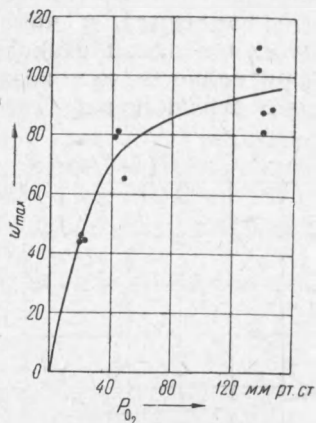


Рис. 3. Зависимость максимальной скорости темновой реакции от  $P_{O_2}$ .

Следует отметить, что в работе <sup>(10)</sup> упоминается о том, что кислородное торможение наблюдается и при фотоавтоокислении некоторых легко окисляемых веществ, например  $Na_2S_2O_3$ , сенсибилизированном эозином. К сожалению, этому факту, существенному для подтверждения нашей точки зрения, уделено лишь несколько слов, и в работе не приведено решительно никаких данных, по кото-

рым можно было бы судить об условиях проведения опытов, надежности измерений и масштабе явления.

Описание явления ингибирования кислородом фотосенсибилизированной реакции автоокисления впервые дается в настоящей работе.

Таким образом, из изложенного следует, что в некоторых случаях кислород значительно ингибирует фотосенсибилизированные реакции, причем этот эффект наблюдается в отсутствие энзиматических систем.

Автор выражает благодарность руководителю работы акад. А. Н. Теренину и проф. Н. М. Эмануэлю за участие в обсуждении результатов.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
10 VI 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> O. Warburg, Biochem. Zs., 103, 188 (1920). <sup>2</sup> Е. Рабинович, Фотосинтез, 1, ИЛ, 1951. <sup>3</sup> J. Franck, C. Hirsch, J. Gen. Physiol., 25, 309 (1941).
- <sup>4</sup> А. Н. Теренин, Acta Physicochim., 18, 210 (1943). <sup>5</sup> А. Н. Теренин, ЖФХ, 18, 1 (1944). <sup>6</sup> А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд. АН СССР, 1947. <sup>7</sup> H. Kautsky, A. Hirsch, W. Flesch, Ber., 68, 152 (1935). <sup>8</sup> F. Weigert, Nernst-Festschrift, 464 (1912). <sup>9</sup> С. Натансон, ЖФХ, 14, 16 (1940).
- <sup>10</sup> H. Blum, C. S. Pealmen, J. phys. Chem., 37, 1123 (1933). <sup>11</sup> G. Schenck, Naturwiss., 40, 205 (1953).