

Биотехнологии и энергетика фотосинтеза

Г.А. Кораблев, И.Г. Поспелова

Биомасса – пятый по производительности возобновимый источник энергии после прямой солнечной, ветровой, гидро и геотермальной энергии. Ежегодно на земле образуется около 170 млрд т. первичной биологической массы и приблизительно тот же объём разрушается. Биомасса — крупнейший по использованию в мировом хозяйстве возобновляемый ресурс (более 500 млн т.у.т./год). Биомасса применяется для производства тепла, электроэнергии, биотоплива, биогаза (метана, водорода). Биомасса делает запас энергии с помощью очень сложного процесса – фотосинтеза [1, 2].

Это – единственный процесс природы, посредством которого органический мир получает запас свободной энергии и обеспечивает химической энергией все биоорганизмы [3].

Обычно выделяются как основные этапы фотосинтеза: фотофизический, фотохимический, химический.

В данной работе рассматриваются энергетические критерии фотосинтеза на основе представлений о пространственно-энергетическом параметре (Р-параметре) [4].

На первом этапе фотосинтеза в системе ФС-2 под действием излучения с энергией $h\nu$ в структурированных молекулах воды могут измениться размерные характеристики атомов водорода от боровского радиуса ($0,529 \text{ \AA}$) до – атомного («металлического») – $0,46 \text{ \AA}$, что соответствует получению водородом Р_Э-параметра, равного $10,432 \text{ эВ}$, близкого к значению Р_Э-параметра 2Mg . Отметим так же, что общее изменение в шкале потенциалов фотосинтеза ФС-2 примерно равно $1,5 \text{ эВ}$, а разность данных Р-параметров атомов водорода равна $1,37 \text{ эВ}$.

Остальные атомы водорода с «боровским» Р_Э-параметром, равным $9,0624 \text{ эВ}$, имеют близкие значения с Р_Э-параметрами $2P^1$ -орбиталей атомов азота, окружающих магний.

Этот начальный процесс завершается участием в нем марганцесодержащей системы, связанной с белками реакционного центра ФС-2. В марганцевом кластере (двухядерном или четырехядерном) под действием излучения может происходить структурная перестройка [5] от одновалентного состояния (4,9369 эВ – это близко к исходным значениям R_3 -параметра Mg) к двухвалентному (9,9414 эВ) и далее – к четырехвалентному состоянию (17,518 эВ) [3].

Все это обеспечивает ферментативное воздействие Mn на связь Н-О-Н как на атомы водорода и кислорода, так и на гидроксильную группу в целом. Это подтверждается в частности примерным равенством R_3 -параметров двух- и четырехвалентного Mn с R_3 -параметрами $2P^1$ и $2P^2$ -орбиталей атомов кислорода. Таким образом, индуцированные светом все перечисленные выше взаимодействия и структурные перегруппировки приводят к образованию окисленного хлорофилла по реакции [6] с выделением двух электронов и двух протонов:



Другими словами, на первом этапе происходит поглощение квантов света пигментами, их переход в возбуждённое состояние и передача энергии к другим молекулам фотосистемы.

На втором этапе происходит разделение зарядов в реакционном центре, перенос электронов по фотосинтетической электронотранспортной цепи, что заканчивается синтезом АТФ и НАДФН.

Энергия излучения $h\nu$ в ФС-1 способствует, по-видимому, изменению размерных характеристик атомов фосфора и кислорода от ковалентных до анионных. Поэтому происходит распространение R_0 -параметров свободных атомов фосфора и кислорода на расстоянии их анионных радиусов 1,86 Å и 1,40 Å соответственно. Это дает близость значений их R_3 -параметров: $\alpha=5,19\%$ для $2P^3$ -орбитали фосфора с $2P^2$ -орбиталями кислорода.

Для расчета энергий связи или энергий восстановления молекул при фотосинтезе (E) была использована методика, ранее апробированная [7] на 68 бинарных и более сложных соединениях по уравнению:

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{P_c} = \left(\frac{1}{P_{\text{э}} \frac{N}{K}} \right)_1 + \left(\frac{1}{P_{\text{э}} \frac{N}{K}} \right)_2 \quad (2)$$

где N – средняя кратность связи, K – коэффициент гибридизации, который обычно равен числу учитываемых валентных электронов атома.

В качестве размерной характеристики атомов может использоваться или половина межъядерного расстояния (для бинарной связи) одноименных атомов, или – атомный, ковалентный и ионный радиусы (в зависимости от типа связи).

Для атомов Р и О были проведены расчеты с учетом анионных расстояний атомных орбиталей: $3P^1$ (фосфор)- $2P^1$ (кислород) и для $3P^3$ (фосфор)- $2P^2$ (кислород). Полученные значения E оказались немного выше экспериментальных, литературных данных. Но реальные энергетические физиологические процессы при фотосинтезе имеют эффективность ниже теоретической, составляя в некоторых случаях около 83 % [6].

Первые два этапа вместе называют светозависимой стадией фотосинтеза. Третий этап происходит уже без обязательного участия света и включает в себя биохимические реакции синтеза органических веществ с использованием энергии, накопленной на светозависимой стадии. Чаще всего в качестве таких реакций рассматривается цикл Кальвина и глюкогенез, образование сахаров и крахмала из углекислого газа воздуха.

Связывание CO_2 происходит в водной среде по реакции карбоксилирования рибулозодифосфата (РуБФ) с образованием 3-фосфоглицериновой кислоты (ФГК). Молекула воды и радикал $\text{C}=\text{O}$ на расстояниях молекулярного взаимодействия имеют достаточно близкие значения $P_{\text{э}}$ -параметров для образования общей структурной группировки типа димерного композита. Суммарный $P_{\text{э}}$ -параметр молекулы воды и радикала $\text{C}=\text{O}$ почти равен $P_{\text{э}}$ -параметру CO_2 и поэтому происходит присоединение молекул CO_2 и H_2O к РуБФ с образованием двух радикалов COOH в ФГК. В ферменте

РуБФ-карбоксилаза активную роль выполняют атомы Mg и ионы O^- (5,4867 эВ и 4,755 эВ), P_3 -параметры которых близки к P_3 -параметру радикала $COOH$.

Большая разница в числе атомов взаимодействующих структур говорит за то, что карбоксилаза может выполнять только ферментативную роль, «настроенную» на получение данного конечного продукта ($COOH$).

Дальнейший сложный путь ассимиляции CO_2 до образования CH_2O идет через ряд промежуточных соединений и реакций (цикл Кальвина). Покажем некоторые результаты расчетов суммарных пространственно-энергетических процессов ассимиляции CO_2 . При восстановлении углерода от CO_2 до уровня структурного образования его в CH_2O происходит перестройка химических связей на всех этапах цикла. Поэтому необходима дополнительная энергия активации от АТФ и НАДФН.

Основная часть энергии света запасается растением на этапе восстановления до ФГА. При этом затрагивается 4,56 эВ (на молекулу) – [3]. Наши расчеты дают значение энергии восстановления радикала COH , равное 4,487 эВ. Свободная энергия образования одного моля CH_2O по литературным данным [8, 9] составляет 4,96-5,07 эВ. Расчет по методу P -параметра оценивает эту энергию, равную 5,025 эВ.

В молекуле $O=C-H$ средняя кратность связи атома углерода бралась равной $(2+1+1)/3=1,33$.

Применяя апробированный подход к расчету результирующей энергии связи (или энергии восстановления) структурных подсистем каждого этапа были рассчитаны величины их энергий– E_C . Известно [8], что движущая энергия цикла до ФГА может составлять 1,06 эВ за счет трех молекул АТФ (на одну молекулу CO_2), причем одна молекула АТФ расходуется в цикле до ФГК.

По данным [3, 10] движущая энергия цикла (ΔE_C) равна разности величин E_C для соответствующих этапов:

$$1) \text{ этап } CO_2 - \text{ФГК: } \Delta E_C = 1,770 - 1,401 = 0,369 \text{ эВ}$$

$$\text{Энергия фосфорилирования одной молекулы АТФ} = 0,34 - 0,35 \text{ эВ}$$

$$2) \text{ этап } CO_2 - \text{ФГА: } \Delta E_C = 2,367 - 1,401 = 0,966 \text{ эВ}$$

Энергия фосфорилирования трех молекул АТФ: $0,34 \times 3 = 1,02$ эВ.

Таким образом, метод Р-параметра дает удовлетворительную характеристику энергетики основных этапов цикла ассимиляции CO_2 .

В данном подходе на основе использования первичных атомных характеристик дается количественная и полуколичественная оценка пространственно-энергетических взаимодействий на главных этапах сложнейшего биофизикохимического процесса фотосинтеза. Анализ результатов применения методологии Р-параметра показывает, что они соответствуют литературным данным и по направлению и по энергетике этих процессов.

Литература:

1. Касьянов, А.С. Энергетический потенциал соломы как биотоплива / А.С. Касьянов [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2014. - №1. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2225> (доступ свободный) – Загл. С экрана. – Яз. Рус.

2. Шегельман И. Р., Щукин П. О., Морозов М. А. Ресурсные вызовы в области региональной биоэнергетики и пути их преодоления [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012. - №2. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n2y2012/819> (доступ свободный) – Загл. С экрана. – Яз. Рус.

3. Korablyov, G.A. Energy Criteria of Photosynthesis / G.A. Korablyov, G.E. Zaikov // Progress in Chemistry and Biochemistry, kinetics, Thermodynamics, Synthesis, Properties and Applications: Festschrift in Honor of the 75th Birthday of Professor Gennady E. Zaikov. – New York, 2009. – Volume 3. – P. 377-392.

4. Korablev G.A. Spatial-Energy Principles of Complex Structures Formation, Netherlands, Brill Academic Publishers and VSP, 2005, 426 p. (Monograph).

5. Клейтон Р. Фотосинтез. Физические механизмы и химические модели [Текст] // М.: Мир, 1984. – 350 с.

6. Холл Д., Рао К. Фотосинтез [Текст] // М.: Мир, 1983. – 134 с.

7. Korablev G.A., Zaikov G.E. Energy of chemical bond and spatial-energy principles of hybridization of atom orbitals // Journal of Applied Polymer Science. USA, 2006, V.101, №3, P. 2101-2107.

8. Фотосинтез /Под ред. Говинжи. М.:Мир [Текст] // т.1-1987, 728с; Т.2-1987. – 460 с.

9. Эдвардс Дж., Уокер Д. Фотосинтез С3 и С4-растений: Механизмы и регуляция [Текст] // М.: 1986. – 134 с.

10. Korablyov, G.A. Photosynthesis Structural Interaction / G.A. Korablyov, G.E. Zaikov // Journal of Characterization and Development of Novel Materials Journals. – 2011. – Volume 3, Issue. 3-4. – P. 215-230.