ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЗГЛЯДЫ В СОВРЕМЕННОМ УЧЕНИИ О ФОТОСИНТЕЗЕ

Н. И. Некрасов

Под редакцией *Ф. Н. Крашенинникова*

Учение о фотосинтезе — об ассимиляции CO_2 зелеными растениями — имеет дело, конечно, с биологическим материалом, но уже очень давно — во всяком случае со времен К. А. Тимирязева — развивается в теснейшей связи с физикой и химией. Значение этих дисциплин для проблемы фотосинтеза настолько бесспорно, что «внедрение» физики и химии в учение о фотосинтезе совершилось раньше, чем в другие отрасли биологии. За последние же годы дело приняло такой оборот, что к настоящему времени вопросы фотосинтеза нельзя не считать актуальными, научными вопросами современной физической химии. Внимание всех исследователей — в том числе и биологов по специальности — сосредоточилось на изучении химического механизма фотосинтеза, причем, естественно, — методами современной физической химии.

С таким, казалось бы, «сугубо биологическим» объектом, как зеленый лист растения, стали проводить эксперименты методами (и достаточно тонкими) современной фотохимии, получая результаты, весьма интересные для физической химии.

В научных исследованиях по фотосинтезу за последние годы весьма энергично участвуют такой крупнейший физико-химик, как Дж. Франк, фотохимик Г. Каутский, не занимавшиеся прежде биологическими вопросами и усмотревшие в проблеме фотосинтеза у растений интерес по линии физико-химических вопросов.

Их работы, а также исследования химиков, имевших и раньше связь с биологическими вопросами, — Р. Вильштеттера, А. Штолля, Г. Гаффрона и др. — по-новому и весьма интересно осветили некоторые стороны проблемы фотосинтеза. Оговоримся сейчас же: все эти работы еще ни в какой мере не разъяснили механизма фотосинтеза. В некоторых случаях подход к проблеме с точки зрения современных положений физико-химии (например, учения об элементарных актах) даже обострил те неясности, которые раньше

были завуалированы чисто качественной постановкой вопросов. Но, думается, это обнаружение неясных мест — на пользу разработке проблемы фотосинтеза. Точнее определяются пункты, куда должно быть направлено внимание исследователей, и активнее нащупываются пути приложения физико-химических методов к их выяснению. Вместе с тем отчетливее обозначаются связи проблемы фотосинтеза с другими вопросами из области биологической физико-химии; прежде всего — с вопросами окислительно-восстановительных соотношений, о чем в следующих разделах данной статьи будет немало речи.

Мы в настоящей статье никоим образом не задаемся целью дать обзор всех работ по фотосинтезу, носящих физико-химический характер или имеющих значение для «физико-химии фотосинтеза». Для этого решительно нехватило бы места.

Имеется немало физико-химических работ за годы, предшествующие последнему пятилетию, которые касаются фотосинтеза, но, которые далеко не всегда непосредственно связаны с развитием учения о фотосинтезе, какое это учение получило в последние годы.

Кроме того, было бы нерационально и неверно по существу «выщелущивать» работы, могущие считаться «физико-химическими», как бы отделяя их от работ с иными методами. На каждом этапе развития проблемы все эти работы, разумеется, в значительной мере связаны друг с другом, но, применяя этот принцип к обзору материала прежних лет, мы рисковали бы слишком увеличить объем статьи без крайней к этому нужды *.

В настоящей статье мы имеем в виду изложить состояние вопроса о механизме фотосинтеза, как оно сложилось примерно за последние 5—6 лет (особенно последние 2—3 года), когда доминирующими оказались физико-химические подходы к проблеме, выявившие в ней немало интересного для физико-химиков. Исследования прежних лет будут использованы нами лишь в той мере, в какой они дают материал, необходимый для суждения о работах последнего периода **.

---

* Ряд работ, не освещенных в настоящей статье, и более подробное изложение некоторых работ, о которых мы вынуждены говорить лишь очень кратко, можно найти в статье Ф. Н. Крашенинникова, Успехи химии, т. IV, вып. 1, стр. 138; Р. Вюрмзер, Биологическое окисление-восстановление, ОНТИ НКТП, 1935 г., ч. I, гл. II, Фотосинтез и Н. И. Некрасова, Сборник памяти К. А. Тимирязева, 1936 г.

** Останутся не затронутыми даже некоторые работы последних лет, если они не связаны с тем направлением работ, на котором сосредоточено внимание в настоящей статье. Таковы, например, статьи, анализирующие преимущественно кинетику фотосинтеза как таковую и пытающиеся судить о ходе фотосинтеза на основе формально-кинетических уравнений, в которые могут быть уложены экспериментальные дан-

Однако прежде всего необходимо попытаться уяснить себе, какие положения, какие факты в учении о фотосинтезе являются не чисто гипотетическими, а более или менее прочно установленными. Сделать это — не так просто, потому что физико-химические исследования последних лет нередко подвергают сомнению и переделывают положения, считавшиеся до самого последнего времени доказанными.

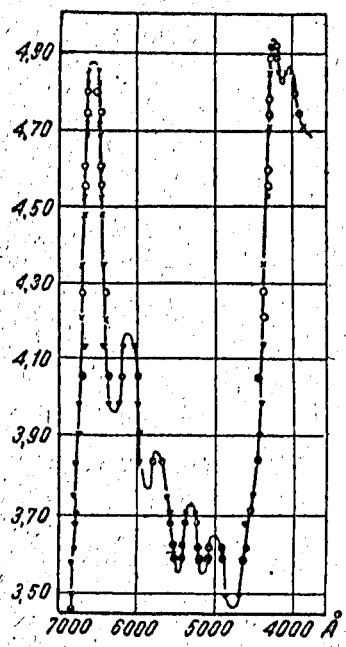


Рис. 1. Спектр поглощения хлорофилла *a* (фотограмма). Раствор хлорофилла в эфире конц. 1 $\frac{моль}{литр}$; толщина слоя 1 *см*. Ордината: поглощение света (усл. ед.). Абсцисса: длина волны (Å)

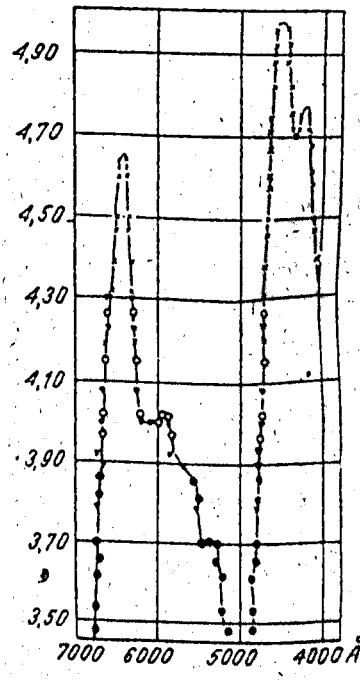


Рис. 2. Спектр поглощения хлорофилла *b*. Те же условия, что и для хлорофилла *a*.

Конечно, основное внимание будет уделено тем фактам, которые по нашему разумению непосредственно нужны для обсуждения проблемы фотосинтеза в физико-химическом аспекте.

ные, например, E. C. Baly, Proc. Roy. Soc. (B), **117**, 218, 1935; D. Burk a. H. Lineweaver, Simp. quant. Biol., III, 165, 1935.

Останутся вне рассмотрения также все работы, касающиеся последней стадии фотосинтеза — полимеризации первичного углевода.

По соображениям места почти не затронуты статьи, разбирающие вопрос, следует ли считать «первичным углеводом» образующийся при фотосинтезе формальдегид или другие вещества.

I. Основные факты и положения в учении о фотосинтезе

Можно считать установленным:

1. Химическую природу хлорофилла — зеленого пигмента растений и его важнейшие фотохимические характеристики: спектр поглощения и спектр флуоресценции (рис. 1—4). Хлорофилл всеми исследователями, работавшими над проблемой фотосинтеза, рассматривается как фотосенсибилизатор реакции, приводящей к ассимиляции CO_2, т. е. к восстановлению CO_2 в углеводы и выделению O_2. Весьма интересно, что хлорофилл может функционировать как фотосенсибилизатор также и в условиях совершенно иных, чем растительная клетка. К. А. Тимирязев показал, что хлорофилл может сенсибилизировать обыкновенную фотопластинку к тем частям спектра, которые соответствуют полосам поглощения хлорофилла *.

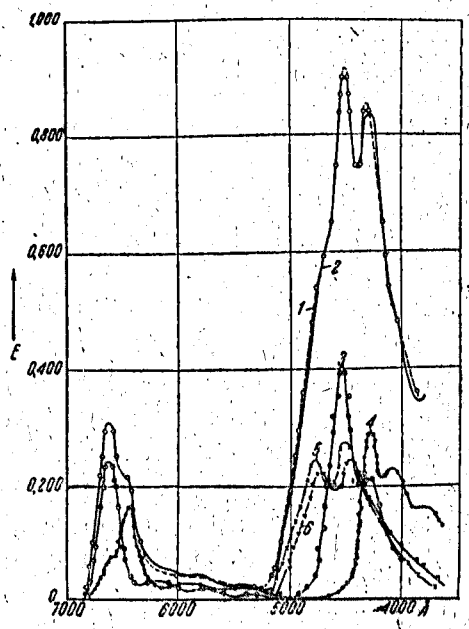


Рис. 3. Спектры поглощения. *1.* Хлорофиллы *a* и *b*, каротин и ксантофилл при совместном их присутствии. Раствор в эфире. *2.* Фотограмма, вычисленная теоретически—сложением фотограмм *3*, *4*, *5* и *6*. *3.* Хлорофилл *a*, та же концентрация, что и в *1*. Раствор в эфире
4. Хлорофилл *b* — то же.
5. Каротин " "
6. Ксантофилл " "
Ордината $E = \lg \frac{J_0}{J}$; J — интенсивность света, прошедшего через раствор данного вещества (при определенной толщине слоя раствора); J_0 то же — для чистого раствора. Абсцисса: длина волны (Å).

* Правильное указание автора: «К. А. Тимирязев показал, что хлорофилл может сенсибилизировать обыкновенную фотопластинку к тем частям спектра, которые соответствуют полосам поглощения хлорофилла» может породить неверное представление, что Тимирязев установил значение хлорофилла как оптического сенсибилизатора только для фотографических пластинок. Между тем Тимирязев своими работами не только развил учение, но и доказал, что хлорофилл является оптическим сенсибилизатором и в самом процессе фотосинтеза в зеленом листе, перенося световую энергию на разложение бесцветной углекислоты. Это учение Тимирязеву пришлось доказывать вопреки господствовавшему тогда мнению, что самыми деятельными лучами в фотосинтезе

Химический состав хлорофилла и строение его молекулы выяснены почти до конца благодаря классическим работам Р. Вильштеттера и А. Штолля (1913—1918 г.)[2], а также других авторов; из них особенно следует упомянуть за последнее десятилетие Ганса Фишера, Дж. Конанта и Р. Куна.

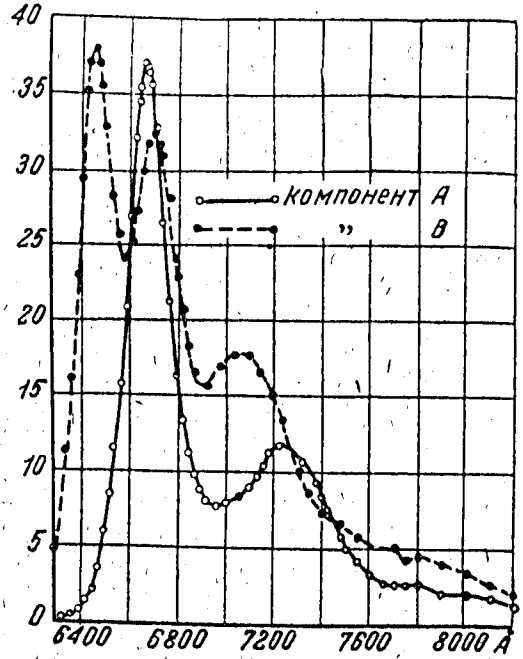


Рис. 4. Спектр флуоресценции хлорофиллов *a* и *b*.
Ордината: интенсивность (усл. ед.)
Абсцисса: длина волны (Å)

Хлорофилл представляет собой органическое вещество со сложной молекулой (молекулярный вес 900), наиболее характерной составной частью которой является комплекс из четырех пиррольных ядер и атома магния (рис. 5а и б). Этому именно комплексу приписывают происхождение спектра хлорофилла и его свойства фотосенсибилизатора. Магний легко отщепляется от молекулы хлорофилла действием подкисленной (хотя бы и слабо) среды и замещается при этом двумя Н-атомами. Он может быть замещен также атомами другого металла, например цинка или меди, но при этом теряется способность хлорофилла флуоресцировать.

Повидимому, для фотосинтеза не лишено значения свойство хлорофилла растворяться в жироподобных веществах — смешиваться с липоидами в особых протоплазматических зернах, в которых (или на которых) находится и сам хлорофилл в растительных клетках. Это — так называемые «хлоропласты» или «пластиды». Свойства, обусловливающие растворимость в жирах, видимо, придает хлорофиллу та составная часть его молекулы, которая представляет собой высоко-

являются лучи желтые, а не красные, поглощаемые хлорофиллом. При этом хлорофилл оказывается сенсибилизатором не только оптическим, но и химическим, непосредственно участвующим в процессе фотосинтеза, согласно предположению Байера. Эта роль хлорофилла, химическая, была намечена Тимирязевым еще в его первой диссертации 1871 г.
Прим. ред.

молекулярный алифатический спирт — так называемый «фитол» (рис. 5). Отметим тут же, что в воде хлорофилл дает только коллоидные растворы, причем в этих растворах не флуоресцирует.

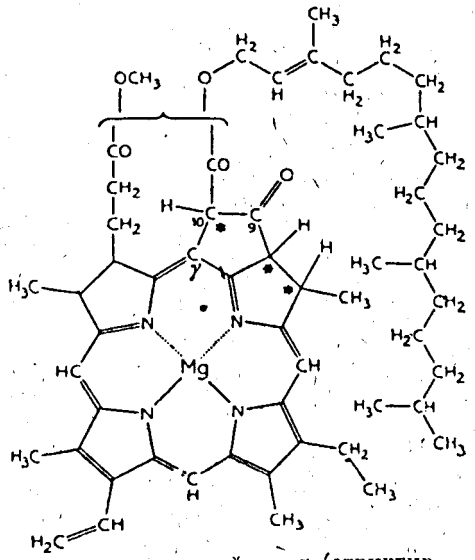


Рис. 5a. Хлорофилл *a* (структурная формула).

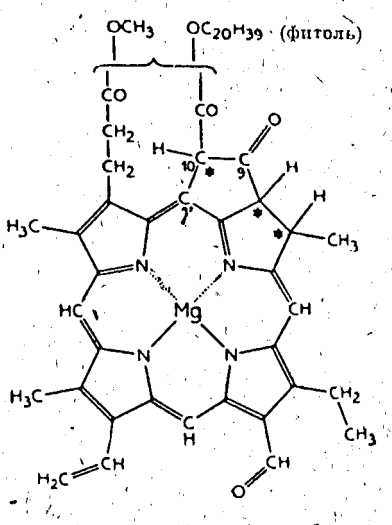


Рис. 5b. Хлорофилл *b*.

Различают два хлорофилла: *a* и *b*. Они различаются по своей растворимости в некоторых веществах, чем и пользуются для их разделения. Немного различны также их спектры поглощения и флуоресценции. Их растворы в эфире получают различную окраску (желтую у *a*- и красную у *b*-хлорофиллов) при взбалтывании их с концентрированным раствором калийной щелочи в метиловом спирте *. Разница в атомном составе молекул хлорофиллов *a* и *b* после работ Г. Фишера, видимо, может считаться окончательно установленной: у одного из пиррольных ядер (у C_3 — по обозначению Фишера) хлорофилл *a* имеет метильную группу, а хлорофилл *b* — альдегидную (рис. 5). С этим согласился и А. Штолль[3], раньше предполагавший, что различие *a*- и *b*-хлорофиллов имеет место в пятичленном углеродном кольце, где имеются лабильные H-атомы (см. ниже).

Таким образом *b*-хлорофилл является более окисленной формой по сравнению с *a*-хлорофиллом.

В растениях *a*- и *b*-хлорофиллы содержатся всегда в одной и той же пропорции: на 1 *мол b*-хлорофилла — 3 *мол a*-формы. В чем различие их функций — совершенно неизвестно. Однако неоднократно высказывались предположения, что участие хлорофилла в фотосинтезе как раз

---

* Растворы хлорофилла *a* и *b* в основном зеленого цвета, лишь с некоторым различием в оттенках. Желтый же и красный их растворы в эфире, после обработки едким кали, получаются уже от изменения зеленых хлорофиллов *a* и *b*, при одновременной алломеризации, в их продукты распада — фитохлорин и соответственно фитородин.

Прим. ред.

выражается в непрерывном переходе хлорофилла *a* в хлорофилл *b* и обратно (на свету). При этом-де и происходят фотосинтетические реакции. Е. Бэйли[5] давал, например, такую схему:

$$(a\text{-Chl}) \cdot CO_2 \cdot H_2O + h\nu = (b\text{-Chl}) \cdot H_2O + HCOH$$

и далее *b*-Chl переводится обратно в *a*-Chl при одновременном окислении каротина и ксантофилла (желтых пигментов, всегда имеющихся в растениях наряду с хлорофиллом) *.

С другой стороны, в настоящее время, в связи с работами А. Штолля[3, 4], Г. Фишера, Г. Каутского и Дж. Франка[6], большим вниманием пользуется предположение, что в процессе фотосинтеза серьезную роль играет иная трансформация хлорофилла — отщепление и присоединение лабильных Н-атомов у C_{10} и у С соседнего пиррольного ядра (на рис. 5a — 5b эти места обозначены звездочками). Подробности см. ниже.

2. Хлорофилл может вступать в соединение с CO_2 (вернее, с H_2CO_3, так как данное соединение констатировать только в водных — коллоидных его растворах). Соединение это обратимо и может быть разложено простым понижением парциального давления CO_2 в атмосфере.

3. Хлорофилл может прочно связываться с водой в количестве молекула на молекулу. По Штоллю[4] эта молекула H_2O столь крепко удерживается хлорофиллом (и продуктами его расщепления), и в полностью высушенном состоянии хлорофилл делается столь гигроскопичным, что полное высушивание хлорофилла требует чрезвычайной тщательности и удается не всегда. Такое свойство тем более удивительно, что хлорофилл легко смешивается с жироподобными веществами и в воде нерастворим.

Способность хлорофилла вступать в соединение и с CO_2 и с H_2O — важный факт для теории фотосинтеза.

4. До сих пор ни при каких условиях не удалось добиться восстановления CO_2 и выделения O_2, если разрушена строма хлоропласта (см. выше), т. е. ни в растворах хлорофилла в каких-либо органических растворителях, ни в коллоидном водном растворе хлорофилла **, ни с помощью хлорофилла,

---

* Такие предположения приходили в голову и самому Вильштеттеру. По этой причине, даже отложив другие работы, он занялся в течение нескольких лет исследованиями по ассимиляции. Но после того, как он нашел, что абсолютные количества всех составных частей хлорофилла и их относительные количества не изменяются даже при самой интенсивной и длительной ассимиляции, он эти предположения оставил.

В таких предположениях сказывался отголосок учения Визнера о непрестанном образовании и разрушении хлорофилла. Но это учение, как и рассуждение Бэли, никогда не находили экспериментального подтверждения.

Прим. ред.

** К. А. Тимирязев, Главнейшие успехи ботаники в начале XX столетия, Энергетика растения, стр. 17, Москва 1920.

адсорбированного на вате (или на стеклянной вате) *. Следует заметить, что оптические свойства хлорофилла (флуоресценция, строение спектра) при всех воздействиях, прекращающих фотосинтез, сохраняются неизменными. Следовательно, не одни лишь фотосвойства хлорофилла решают дело фотосинтеза **.

Если листья умерщвлялись высушиванием при температурах не выше 35° без разрушения их ткани (например, без раздавливания в ступке и т. п.), то способность их выделять кислород (а, значит, как предполагают, и поглощать CO_2) не исчезает в течение очень длительного времени (Молиш, О. Инман[7]) ***.

Правда, это выделение кислорода столь мало интенсивно, что замечается лишь с помощью «светящихся бактерий» (способ Бейеринка), которые начинают светиться уже при содержании кислорода, отвечающем его парциальному давлению $5{,}3 \cdot 10^{-3}$ *мм*. Инман утверждает, что ему удалось добиться подобного же выделения O_2 в водной суспензии свободных хлоропластов (без клеток и клеточных оболочек; сами хлоропласты оставались неразрушенными).

5. Отношение числа выделившихся молекул O_2 к числу ассимилированных молекул CO_2 при всех условиях, при которых идет фотосинтез, равно 1 [2] (колебания — порядок ошибок эксперимента). Таким образом восстановление CO_2 при фотосинтезе идет в конечном счете всегда за счет отщепления атомов кислорода.

6. Во время ассимиляции наряду с фотохимической реакцией в собственном смысле слова, несомненно, протекает какая-то реакция, не нуждающаяся в лучистой энергии, — «темновая» реакция. Эту стадию фотосинтеза называют обычно «реакцией Блэкмана», так как он первый обратил внимание на факты, свидетельствующие о наличии такой

---

* Стеклянная вата — мало пригодный материал для этих опытов из-за ее щелочности. В своих начальных исследованиях, как указывал Вильштеттер, он пользовался металлическими сосудами, а не стеклянными, даже для кратковременного хранения хлорофилла.

Прим. ред.

** Некоторые оптические свойства хлорофилла, даже такие характерные, как спектр поглощения, остаются в конце реакции без изменения, несмотря на глубокую перегруппировку в строении молекулы хлорофилла. Это происходит и при алломе ризации, при которой, следовательно, восстанавливается хромофорная группировка в хлорофилле.

Прим. ред.

*** Нельзя причислять к положениям, уже твердо установленным, такие единичные указания, как заметку Молиша, на которую ссылается и Инман, что способность выделять кислород на свету присуща и высушенным листьям (как сначала предполагал и Буссенго). Высушивание даже и при низкой температуре совершенно изменяет структуру стромы хлорофиллового зерна. Свечение, обнаруживаемое с помощью светящихся бактерий, может зависеть и от явлений триболюминесценции. Многократные попытки повторить опыт Молиша не давали его подтверждения.

Прим. ред.

«темновой» стадии. Об ее существовании говорят, в основном, следующие факты:

а) Скорость фотосинтеза возрастает с увеличением интенсивности освещения лишь до известного предела, дальнейший рост интенсивности света уже не может ускорить фотосинтез [1, 2] (рис. 6). Следовательно, можно думать, что по достижении известных условий скорость фотосинтеза начинает быть ограничиваема каким-то фактором, регулируемым не только освещением (однако см. ниже предположение Франка стр. 369).

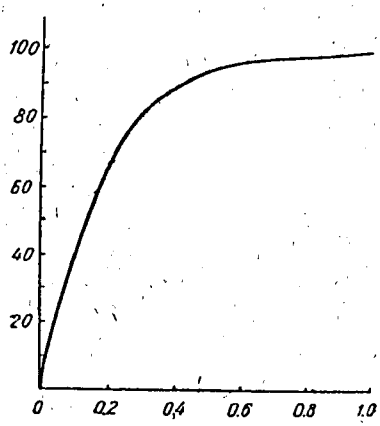


Рис. 6. Скорость фотосинтеза при разных интенсивностях освещения.
Ордината: Скорость фотосинтеза (скорость выделения O_2)
Абсцисса: интенсивность освещения
} усл. ед.

b) Опыты Варбурга [8], а затем Эмерсона и Арнольда [9] с прерывистым освещением. В этих опытах объект (культура одноклеточной водоросли Chlorella) освещался так, что короткие периоды освещения — десятые и сотые доли секунды — чередовались с равными периодами затемнения. Достигалось это с помощью диска с прорезами, вращающегося перед источником света.

Результаты следующие: при интенсивном освещении скорость фотосинтеза сильно растет по мере учащения смен светлых и темных промежутков (следовательно, по мере укорочения каждого промежутка). Если отдельный «осветительный период» сокращается до 0,0038 сек., то фотосинтез ускоряется вдвое (на 100%) по сравнению с непрерывным освещением. При слабом же освещении подобная прерывистость освещения не дает никакого эффекта — фотосинтез течет так же как при непрерывном действии света.

Результаты эти можно объяснить только тем, что в течение «светового» периода скорость фотосинтеза лимитируется каким-то сравнительно медленным процессом, который может течь и в отсутствии света. Этот процесс, очевидно, успевает протечь в течение «темного периода» в такой мере, что уже не задерживает фотосинтез в начале каждого «светлого» периода, следующего за «темным».

Эмерсон и Арнольд в чрезвычайно интересных экспериментах добились возрастания скорости фотосинтеза на 300 и 400%, еще более увеличив частоту «мигания» света и уменьшив продолжительность каждого светового периода по сравнению с темновым (прорезы во вращающемся диске были сделаны более узкими, а также освещение разрядами конденсатора через неоновую трубку). Им удалось показать, что

«темновая» реакция успевает протечь в 0,04 сек. при температуре 25° и 0,4 сек. при температуре 1,1° (резкая зависимость от температуры). Световая реакция, повидимому, протекает сполна в течение 10^{-4} сек. независимо от температуры (подробнее см. Крашенинникова loc. c.) *.

c) Температурный коэфициент фотосинтеза. О наличии какой-то не фотохимической стадии говорит также значительный температурный коэфициент фотосинтеза ([2b, 8, 9, 10, 11]), который тем больше, чем интенсивнее освещение. Так, по Варбургу при интенсивности освещения, равной 16 (услови. ед.), $\frac{K_{t+10}}{K_t} = 2{,}0$, а при интенсивности, равной 1, этот же коэфициент равен 1,06.

Чисто фото-химические процессы, не осложненные вторичными «темновыми» реакциями, не могут сколько-нибудь заметно зависеть от температуры. (О возможности своеобразных температурных влияний на скорость процесса в случае цепных фотохимических реакций см. В. Нойэс [12].)

Варбург и Ябузо [11] нашли, что скорость фотосинтеза меняется с температурой несколько своеобразно; именно, константа скорости (K) растет линейно с t:

$$\frac{dK}{dT} = \text{const} \quad \text{вместо} \quad \frac{d\ln K}{dT} = \text{const},$$

как установлено в «ортодоксальной» химической кинетике. Авторы подчеркивают, что именно такой же ход с температурой обнаруживает реакция разложения H_2O_2 каталазой. Этот параллелизм не лишен значения для вопроса о природе темновой стадии фотосинтеза, так как и некоторые другие факты и теоретические соображения говорят о том, что «темновая стадия» фотосинтеза заключается просто в разложении каталазой перекиси водорода, образующейся в течение «фотостадии». Эта реакция и ведет к выделению кислорода при фотосинтезе (см. также дальше — об отравлении гидроксиламином). Необходимо, правда, отметить, что в последнее время выражаются сомнения в существовании такой температур-

---

* Изменение скорости фотосинтеза с возрастанием интенсивности освещения лишь до известного предела, после которого дальнейший рост интенсивности света уже не ускоряет фотосинтеза, было хорошо объяснено К. А. Тимирязевым (см. его работу «Зависимость усвоения углерода от интенсивности света», 1889 г., а также его крупинскую лекцию, 1903 г., «Космическая роль растения»). При этом объяснении нет нужды допускать еще наличие какого-то ограничивающего фактора, регулируемого не только освещением. Нет также надобности привлекать франковскую конкуренцию между фотосинтезом и фотоокислением для объяснения «светового насыщения». При наличии такой конкуренции могло бы проявляться колебание в количествах хлорофилла при разной силе света, чего ни Вильштеттер, ни другие исследователи не наблюдали. *Прим. ред.*

ной зависимости реакции разложения H_2O_2 (см. Г. Гаффрон и К. Воль[13]) ***.

7. Отравление фотосинтеза. По всей видимости, значительную роль при фотосинтезе играют процессы, протекающие на поверхностях, т. е., быть может, явления адсорбции. Это вытекает из факта чрезвычайной чувствительности фотосинтеза к действию поверхностно-активных веществ, например, производных уретана, а также действию хлороформа.

Варбург отмечает[8], что фотосинтез (у Clorella) уже явно замедляется в присутствии 0,002—0,003% (по весу) фенилуретана, в то время как наркотическое действие фенилуретана на клетки нервной ткани (у головастиков) начинается только при 0,0075%. Варбург утверждает, что из всех известных физиологических процессов ассимиляции CO_2 оказывается процессом, наиболее чувствительным к наркотикам.

HCN на ассимиляцию CO_2 действует, в общем, столь же угнетающе, как и на окислительные процессы во всех клетках (кроме растительных «зеленых»). Однако это действие весьма характерным образом отличается от угнетающего действия поверхностно-активных веществ. Последние (например, вышеупомянутый фенилуретан) угнетают ассимиляцию вне зависимости от интенсивности освещения. Наоборот, степень угнетающего действия HCN резко зависит от интенсивности освещения: те концентрации HCN, которые вдвое замедляют фотосинтез при высокой интенсивности освещения, при низкой интенсивности не оказывают никакого замедляющего действия ***.

Отсюда вытекает, что HCN отравляет, главным образом, «темновую» стадию (стадию, лимитирующую скорость ассимиляции при интенсивном освещении ***); вещества же поверхностно-активные вносят какие-то расстройства в «свето-

---

* Наиболее убедительные доказательства существования при фотосинтезе еще и темной реакции Блекмана были даны Вильштеттером и Штоллем в их работе с пестролистными растениями, в 1818 г. *Прим. ред.*

** Для суждения о характере темновой стадии весьма интересны опыты Шибата и Якушиджи[45]. Им удалось полностью прекратить выделение кислорода растением (водным) на свету с помощью весьма малых концентраций $\left(\frac{1}{4500}\ м.\right)$ гидроксиламина, который является отравителем каталазы. Окислительные процессы, в частности дыхание растений, при этом не угнетались. Такой факт подтверждает предположение, что выделение кислорода при фотосинтезе происходит в результате разложения каталазой перекиси водорода.

*** Ввиду имеющихся указаний, что у некоторых высших растений при метаболизме азотистых соединений появляется синильная кислота и что она усваивается ими, надо осторожнее судить о различии в отравляющем действии синильной кислоты на фотосинтез при различной силе света. *Прим. ред.*

вую» стадию. Последнее подтверждено экспериментами Эмерсона и Арнольда. «Адсорбционный» характер влияния поверхностно-активных веществ подчеркивается следующей таблицей, из которой видно, что наркотизирующее действие на фотосинтез производных уретана тем сильнее, чем больше их молекула и чем сильнее адсорбируемость [14].

	Достаточная концентрация CO_2 и высокая интенсивность освещения ($t° = 25°C$)	
	концентрация $\left(\frac{\text{милли-моль}}{\text{литр}}\right)$ наркотика, вызывающая замедление фотосинтеза на 50%	концентрация $\left(\frac{\text{милли-моль}}{\text{литр}}\right)$, вызывающая замедление дыхания на 50%
Метилуретан	400	1200
Этилуретан	220	780
Пропилуретан	50	100
Бутилуретан (изо)	17	43
Амилуретан (изо)	12	32
Фенилуретан	0,5	6

8. Основные фото-химические характеристики:

а) Установлены и довольно тщательно изучены спектры поглощения хлорофиллов *a* и *b* и спектры флуоресценции [16, 17]. Установлено, что спектры поглощения почти не зависят от состава окружающей атмосферы (N_2, O_2, Co_2, Co) [15]. Изучены также спектры поглощения желтых пигментов, всегда имеющихся в растениях наряду с хлорофиллом, — каротина и ксантофилла (функции этих пигментов пока неизвестны).

b) Определены квантовые выходы фотосинтеза в разных участках спектра (Варбург и Негелейн) [18].

Именно *:

Длина волны (Å):	6100-6900	5780	4360
Число $h\nu$ на 1 CO_2	4,4	4,3	5,1
Выход (%)	59	53,5	33,8

* Насколько ненадежны результаты, получаемые Варбургом с его методом определения фотосинтеза, следует из того, что первоначально он находил максимальное действие при фотосинтезе для желто-зеленых лучей, согласно данным Пфеффера. Только после указаний Вюрмсе он начал получать иные результаты, согласно данным Тимирязева. Метод Варбурга для определения газового обмена незаменим для таких объектов, как кровь; но он не может заменять методов точного газового анализа. Весьма трудно согласовать «квантовые выходы» фотосинтеза в различных лучах спектра с указаниями, что в восстановлении одной молекулы углекислоты принимает участие очень большое число молекул хлорофилла. Для избежания этих затруднений и приходится прибегать к новым, произвольным допущениям. *Прим. ред.*

Недавно эти величины квантовых выходов были подвергнуты сильному сомнению. Именно Г. Гаффрон[13] сделал попытку вычислить квантовые выходы фотосинтеза по работе Эмерсона и Арнольда (см. выше), и оказалось, что выходы эти, примерно, в 12 раз меньше «выходов» у Варбурга и Негелейна. Правда, при вычислениях Гаффрону пришлось делать некоторые допущения, верные лишь приблизительно, так как опыты Эмерсона и Арнольда не имели целью определение квантового выхода и потому требуют довольно длинного и не слишком надежного пересчета. Однако сам Эмерсон, видимо, признает правильными вычисления Гаффрона[19].

В поисках причины столь кричащей разницы в квантовых выходах указывается, что Эмерсон и Арнольд употребляли для опытов не ту водоросль, какую Варбург[19] (Э. и А. Chlorella vulgaris, а у В. и Н. Chlorella pyrenoidosa). Но такая огромная разница в энергетическом выходе у весьма близких и очень простых организмов сама по себе была бы удивительной. Не исключена возможность, что разница обусловлена различием в интенсивности освещения у тех и других авторов.

9. К числу твердо установленных фактов еще недавно относили утверждение Вильштеттера и Штолля[2], что процесс ассимиляции нуждается в наличии кислорода и останавливается, если содержание кислорода в среде падает ниже 0,001 *ат*. Были данные, позволявшие думать, что существует также оптимум концентрации кислорода — около 0,02 *ат*. При увеличении давления O_2 выше этой величины скорость фотосинтеза уменьшается, хотя и не резко (О. Варбург[14]).

Имеется даже теория фотосинтеза, всецело основывающаяся на участии кислорода в начальных стадиях процесса (Каутский — см. ниже).

Однако в самое последнее время появились утверждения, что кислород вовсе не нужен для фотосинтеза. Экспериментальным основанием для таких утверждений являются некоторые наблюдения биологического характера.

Приведу для примера только одно из них:

Гаффрон[20, 21] утверждает, что смог наблюдать поглощение CO_2 культурой одноклеточной зеленой водоросли Chlorella после того, как суспензия этой водоросли в течение 15 час. бродила в атмосфере чистого азота в темноте.

Необходимо отметить, что и Штолль[3] в настоящее время склоняется к мысли, что кислород совсем не нужен для фотосинтеза и что прекращение ассимиляции CO_2 в отсутствии кислорода (в его прежних опытах с Вильштетте-

ром) объясняется вторичными явлениями — подкислением внутри-клеточной среды из-за задержки дыхания.

Приходится все же отметить, что об «отсутствии» кислорода говорится в чисто качественном смысле и никаких количественных характеристик нижнего предела содержания кислорода пока не приводят.

II. Хлорофилл и окислительно-восстановительные явления

А. Подвижные Н-атомы в хлорофилле

Выше мы уже указывали на способность хлорофилла к трансформации, похожей на окислительно-восстановительные превращения, — к переходу между *a*- и *b*-хлорофиллами. Переход этот может быть проведен in vitro с помощью воздействия также окислительно-восстановительного типа. Именно: дериват *b*-хлорофилла (так называемый феофорбид, т. е. молекула хлорофилла без фитола и с водородом вместо магния) подвергают действию крепкой соляной кислоты (отнятие H_2O) и полученный продукт восстанавливают с помощью $TiCl_3$.

Но, кроме *a*-, *b*-превращения, хлорофилл может быть подвергнут другому превращению и тоже окислительно-восстановительного характера. Именно Штолль и Видеман[4] показали, что и *a*- и *b*-хлорофиллы могут быть гидрированы с помощью насыщенного водородом палладия. При таком «нежном» гидрировании удается ввести в молекулу как *a*-, так и *b*-хлорофилла только два Н-атома, дальше гидрирование не идет. Продукты такого гидрирования, по словам Штолля, лишь очень мало отличаются по спектру от исходных *a*- и *b*-хлорофиллов. Они мало устойчивы in vitro и при стоянии (в алкогольном растворе) постепенно дегидрируются *.

В современной теории фотосинтеза — теория Штолля — Вильштеттера — Франка — этой способности хлорофилла легко терять и присоединять Н-атомы, а также заменять по крайней мере один из этих подвижных Н-атомов на группу ОН — приписывается огромная роль в фотосинтезе. Поэтому такому превращению уделяем несколько большее внимание.

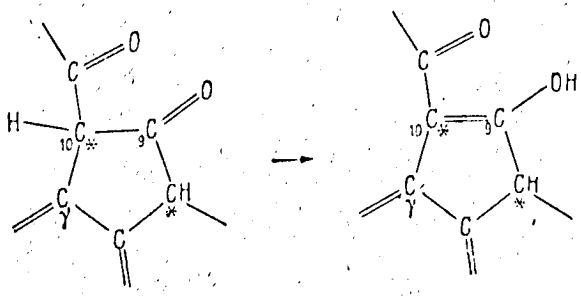
Гидрированный и дегидрированный хлорофиллы (безразлично *a* или *b*) получили особые названия, с которыми придется встретиться при изложении соответствующей теории. По Франку полностью гидрированный хлорофилл, т. е. с двумя слабо связанными Н-атомами, называется просто «хло-

* См. сноску и формулы на странице 348.

рофиллом»; хлорофилл, отщепивший один Н-атом, — «монодегидрохлорофиллом» (который рассматривается как свободный радикал), и отщепивший оба лабильных Н-атома — «дегидрохлорофиллом». Такая терминология соответствует предположению Франка, что в растительной клетке до освещения (до начала фотосинтеза) предсуществует именно полностью гидрированный хлорофилл, который затем уже в процессе фотосинтеза теряет водород. Штолль же, видимо, склонен считаться более с химией хлорофилла, наблюдаемой фактически (т. е. in vitro), и называет гидрированный хлорофилл дигидрохлорофиллом, а дегидрированную форму — просто хлорофиллом *.

Ко всему этому необходимо указать еще на следующий существенный факт: наличие Mg-атома «стабилизует», по выражению Штолля, «. . . число и расположение двойных связей в молекуле хлорофилла и, таким образом, имеет решающее значение для сохранения цвета хлорофилла». Магний не допускает, видимо, слишком глубокого гидрирования, и, кроме того, только при его наличии сохраняется большая подвижность упоминавшихся выше Н-атомов в молекуле хлорофилла.

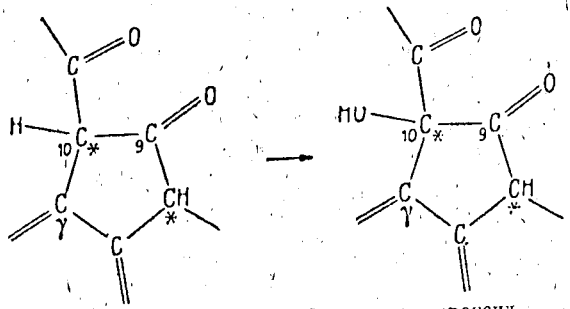
Вопрос о местонахождении этих Н-атомов в хлорофилловой молекуле тоже подвергался за последнее время изменениям. Дадим его по последней статье



Перемещение „подвижного“ Н-атома при C_9—C_{10} (в молекуле хлорофилла)

* К сожалению, Штолль в своих статьях не сообщает подробностей о гидрировании и дегидрировании хлорофилла и о свойствах этих форм. Между тем, повидимому, возможны разные степени гидрирования — прежде всего в зависимости от употребляемого восстановителя. Например, Р. Кун (R. Kuhn), как сообщает Штолль, получал при действии цинковой пыли продукты, значительно слабее окрашенные, чем хлорофилл. Видимо, эти продукты нельзя отождествлять с вышеизложенным гидрированным хлорофиллом, так как относительно этого последнего Штолль отмечает, что его оптические свойства очень мало отличаются от обычного хлорофилла. Ввиду не слишком большой ясности в результатах гидрирования хлорофилла Конант и Диц разработали метод потенциометрического титрования растворов производных хлорофилла в уксусной кислоте (подробности см. Ф. П. Крашенинников loc. cit.).

Штолля[3]. В схеме хлорофилловой молекулы Штолль теперь обозначает (звездочками, рис. 5) три подвижных Н-атома, причем расценивает их несколько по-разному. Он указывает, что наиболее экспериментально очевидной является подвижность Н-атома при C_{10}. Этот же Н-атом входит в весьма реакционноспособную группировку атомов в молекуле хлорофилла, которая может переходить в энольную форму (чему Штолль, видимо, придает большое значение, хотя и не развивает новых подробных предположений о ее роли). Н-атом при C_{10} может сравнительно легко заменяться на ОН-группу. Наконец, именно этот Н-атом (C_{10}) может отщепляться от хлорофилла при действии света, что, как заявляет Штолль, наблюдено им теперь и на опыте (никаких подробностей еще не приводится). Фотохимическое отщепление Н-атома предполагалось за год до этого Франком (в порядке гипотезы) при конструировании им своей теории фотосинтеза. Факт этот может иметь для теории фотосинтеза очень большое значение.



Замещение подвижного Н-атома на гидроксил

Интересно и важно отметить, что по Штоллю в случае удаления магния из хлорофилловой молекулы способность Н-атома при C_{10} отщепляться под действием света пропадает.

Что касается двух других лабильных Н-атомов в молекуле хлорофилла (у С-атомов в соседнем пирроловом кольце), то по Штоллю и Г. Фишеру они, видимо, могут менять свои места, переходя в непосредственное соседство к Mg-атому. Г. Фишер помещает их в формуле хлорофилла также у N-атомов, связанных с магнием «дополнительными валентностями» (на рис. 5 пунктирные линии).

И. А. Штолль и Г. Фишер являются достаточно крупными авторитетами в химии хлорофилла, и их утверждения имеют, несомненно, большое значение. Поэтому мы с известным недоумением отмечаем наблюдение, сделанное в лаборатории Р. Куна, которое, насколько можем судить, противоречит приведенной выше картине. Именно К. Мейер[22] приводит весьма любопытные данные о различии между эозином и хлорофиллом в их действии в качестве фотосенсибили-

заторов окисления. Оказалось, что фотоокисление в присутствии эозина может итти и без кислорода: эозин действует при этом как акцептор водорода, производя, таким образом, дегидрогенизацию объекта (диэтиламин, олеиновая кислота). Сенсибилизация эозином фотоокисления в присутствии кислорода тоже может быть объяснена предварительной дегидрогенизацией объекта, причем эозин регенерируется благодаря окислению кислородом. Хлорофилл же явно не способен функционировать как акцептор водорода: в отсутствии кислорода никаких признаков фотоокисления не происходит. Автор считает, что и фотоокисление хлорофилла при наличии кислорода ведется, видимо, иначе, чем эозином.

Как трактовать эти наблюдения с точки зрения Штолля — пока не ясно.

Б. Хлорофилл как фотосенсибилизатор реакций окисления и его флуоресценция

Лет десять назад Ноак[23] установил, что хлорофилл (так же, как и некоторые другие краски, например эозин) является энергичным фотосенсибилизатором реакций окисления. Раствор хлорофилла в метиловом алкоголе при концентрации $\frac{1}{5 \cdot 10^5}$ *м* вызывал при освещении энергичное окисление бензидина; примерно через полчаса раствор окрашивается в густой коричнево-красный цвет. Аналогично действовали и метил- или этилхлорофиллиды *. Оказалось, что такое фотоокислительное действие хлорофилл оказывает лишь в тех условиях, в которых он не теряет способности флуоресцировать. В водном (коллоидном) растворе хлорофилла, где он не флуоресцирует, не проявилось никакого фотоокислительного действия. Равным образом не происходило никакого фотоокисления бензидина, если брался хлорофилл, у которого атом Mg замещен атомом Cu (обработкой кислым раствором медного купороса). Этот Cu-хлорофилл не проявляет также и способности флуоресцировать даже в органических растворителях. Способность фотосенсибилизировать реакции окисления присуща не только хлорофиллу, но и другим краскам, причем именно тем из них, которые способны к флуоресценции.

Как известно, хлорофилл способен флуоресцировать не только в органических растворителях, но и в зеленом листе. Последнее было известно уже давно и подробно обследовалось К. Штерном в 1921 г.[24].

* В дальнейшем Бохи[40] показал, что хлорофилл сенсибилизирует окисление (выцветание) весьма многих красящих веществ, в том числе азокрасок, конгорот, янус-грюн и пр.

Ноаку удалось показать, во-первых, что хлорофилл фотосенсибилизирует окисление бензидина не только в растворе, но и в хлоропластах — в зеленом листе, и, во-вторых, что фотоокисление в хлоропластах особенно заметно тогда, когда либо нарушен, либо угнетен процесс фотосинтеза (т. е. или на убитых листьях, или при наркозе фенилуретаном, или даже просто при полном удалении CO_2 из атмосферы и из водной среды). При таких угнетающих фотосинтез условиях фотоокисление, по мнению Ноака, может направиться на протоплазму клеток или на самый хлорофилл, в результате чего наступают обесцвечивание его и отмирание растения.

Наблюдение Ноака над свойствами флуоресцирующих красок как фотосенсибилизаторов окисления в дальнейшем подтвердил и расширил Г. Гаффрон[25], который работал с гематопарфирином, этилхлорофиллом, хлорофиллом и прочими флуоресцирующими красками.

Было показано, что при фотоокислении соблюдается закон Эйнштейна, но (в случае хлорофилла) с иным квантовым выходом, чем фотосинтез[26].

Гаффрон констатировал еще один немаловажный факт: при фотосенсибилизированном окислении могут образовываться вещества пероксидного[27] типа. Эти продукты фотоокисления разлагаются, например, при действии небольшим количеством (доли *мг*) MnO_2, а это вещество является, как известно, катализатором разложения перекисных соединений. При таком разложении удается выделить обратно до 80—90% кислорода, поглощенного при фотоокислении. Особенно гладко идет такое обратное выделение O_2, если реакции проводятся в органических растворителях; при прибавлении воды, полного обратного выделения кислорода достичь не удается.

Работы Каутского. Дальнейшие шаги в деле изучения фотосенсибилизированного окисления в присутствии хлорофилла и других флуоресцирующих красок были сделаны Каутским. Опуская некоторые менее существенные его наблюдения, остановлюсь на следующих весьма важных его работах: 1) доказательство, что кислород тушит флуоресценцию хлорофилла, 2) доказательство, что флуоресцирующий фотосенсибилизатор (краска) может передавать энергию молекулярному кислороду, переводя его молекулы в возбужденное состояние, и 3) наблюдение над изменением флуоресценции хлорофилла в живом листе со временем от момента начала освещения.

В одной из работ Каутского, наиболее интересной для физико-химиков, производилось следующее[28].

На силикагеле адсорбировалась флуоресцирующая краска — фотосенсибилизатор (Tryaflavin).

На другой порции такого же силикагеля адсорбировался

«акцептор» — лейкобаза малахитовой зелени (не окисляется молекулярным кислородом).

Та и другая порции запаивались в тонкостенные стеклянные ампулки; ампулки эти помещались в стеклянную колбу. Колба эвакуировалась до нужного давления (сотые и тысячные доли *мм*), затем ампулки с помощью особых манипуляций разбивались (внутри колбы), а содержимое их перемешивалось. При отсутствии освещения никакого видимого изменения лейкооснования зелени не происходило. При освещении же быстро начиналось позеленение, т. е. окисление лейкобазы. Так как акцептор (лейкобаза) и сенсибилизатор (Trypaflavin) находились на разных кусочках силикагеля, то не могло быть речи о непосредственном взаимодействии молекул сенсибилизатора и акцептора. Для непосредственного взаимодействия молекул требуется их сближение до расстояния порядка 10^{-7} *см*; такое тесное соприкосновение вряд ли возможно между поверхностями отдельных кусков твердого вещества, если они не подвергаются сильному спрессованию и т. п.

Поэтому вероятен такой механизм процесса: молекулы газообразного O_2, ударяясь об адсорбированные на силикагеле молекулы фотосенсибилизатора, получают у них энергию и переходят в возбужденное состояние (при этом молекулы фотосенсибилизатора возвращаются, конечно, в нормальное состояние). Эти возбужденные O_2-молекулы весьма реакционноспособны и поэтому, соударяясь в дальнейшем с адсорбированным акцептором, они легко окисляют последний.

Такая схема базируется на факте, что именно O_2, в отличие от прочих обычных газов H_2, N_2, CO, CO_2, действительно способен переходить в возбужденное состояние даже от столь малых порций энергии, которые соответствуют видимому излучению.

O_2 имеет возбужденное состояние, энергетический уровень которого лишь на 37 500 *кал* выше уровня нормальной молекулы O_2 [29] ($^1\Sigma$). Следовательно, переход нормальной O_2-молекулы в возбужденную может совершиться при поглощении энергии, соответствующей кванту с длиной волны около 7 тыс. Å*. Ни один из прочих перечисленных выше газов не имеет возбужденных состояний со столь малой энергией возбуждения. Кроме того, это возбужденное состояние O_2 м е т а с т а б и л ь н о, следовательно, O_2-молекулы (значком обычно отмечают возбужденные молекулы) с энергией 37 050 *кал* особенно подходящи как переносчики энергии

* Соответственно этому кислород имеет в своем спектре полосу поглощения в красной части спектра. Полоса эта весьма слабая из-за метастабильности данного возбужденного состояния и, следовательно, малой вероятности поглощения энергии.

возбуждения от сенсибилизатора к акцептору (же потеряют энергию путем излучения). Ясно становится, почему допустимо предположение, что именно кислород мог бы играть большую роль в процессе фотосинтеза. Что кислород действительно играет эту роль, Каутский попытался доказать наблюдениями над флуоресценцией хлорофилла в зеленом листе[30]. На листе Pelagonium zonale, а также и на ряде других растений Каутский наблюдал явления, изображенные на рис. 7.

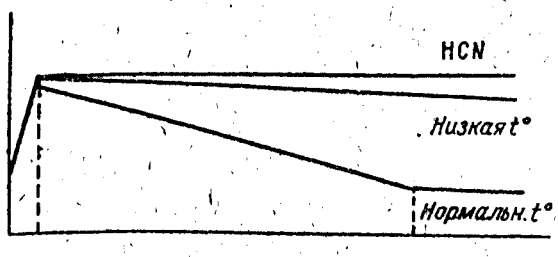


Рис. 7. Изменения яркости флуоресценции зеленого листа со временем—по Каутскому (схема). Ордината: яркость флуоресценции. Абсцисса: время от начала освещения

Как видим, интенсивность флуоресценции резко возрастает тотчас после начала освещения листа (в течение первой пары секунд), а затем или вновь падает в течение 1—2 мин., если лист находится в условиях, благоприятных для фотосинтеза, или же остается на более или менее высоком уровне, если процесс фотосинтеза угнетен (понижение t или отравление HCN).

Такой характер изменений флуоресценции со временем Каутский объяснял следующим образом: как только луч света падает на хлоропласт, начинается активирование (возбуждение) кислорода, растворенного в непосредственном соседстве с хлоропластом. По мере того, как концентрация нормальных O_2-молекул сокращается, следовательно, и ослабляется эффект тушения флуоресценции, мы наблюдаем подъем кривой. Далее, возможны два случая: 1) если фотосинтез не угнетен, то в непосредственном соседстве с хлоропластами появляется кислород, образующийся при фотосинтезе; в результате этого вторичного появления нормальных молекул O_2 флуоресценция вновь «тушится» (отрезок BC на кривой I); 2) если же фотосинтез угнетен, вторичного накопления кислорода не происходит, и интенсивность флуоресценции почти не падает. Конечно, эта схема основана на предположении, что приток O_2 к хлоропластам путем диффузии извне совершается очень медленно по сравнению со скоростью других процессов. Каутскому действительно удалось показать, что суспензия хлорофилловых зернышек,

приготовленная по способу Ноака[31], может длительно флуоресцировать без уменьшения интенсивности, если эта суспензия сжата в тонкий слой между двумя стеклышками и, следовательно, диффузия кислорода к хлоропластам затруднена. Кроме того, Каутский показал, что нормальный лист в отсутствии кислорода, хотя бы и при наличии в атмосфере CO_2, не обнаруживает уменьшения интенсивности флуоресценции со временем. Все эти факты приводят Каутского к заключению, что молекулярный кислород является единственным веществом в ассимилирующей системе, которое непосредственно воспринимает от хлорофилла поглощенную последним световую энергию, что связано с тушением флуоресценции хлорофилла. Таким образом кислород является промежуточным носителем и собирателем ассимилируемой энергии[32, 33].

Этот вывод Каутского ставит, по нашему мнению, теорию фотосинтеза в затруднительное положение с точки зрения окислительно-восстановительных процессов в среде, в которой протекает фотосинтез. К этому обстоятельству мы еще вернемся в последней главе.

В одной из последующих своих работ Каутский[34] сделал еще одно интересное и важное открытие. Оказалось, что хлорофилл не только флуоресцирует, но еще обладает способностью светиться некоторое время (сотые доли секунды) после прекращения освещения. Подобное послесвечение объясняют обычно обратным течением какой-то химической реакции, протекавшей в «прямом» направлении во время освещения — с поглощением энергии. Например, — если в темноте протекает обратное формирование молекул вещества, распавшегося-было при действии света. Предполагается, что энергия этой обратной реакции выделяется (полностью или частично) в виде света и констатируется нами как послесвечение (хемолюминисценция). Так именно объяснил люминисценцию хлорофилла Франк, используя это явление для своей собственной теории фотосинтеза. Сам Каутский усматривает причину в ином; об этом см. дальше.

В других своих обширных работах, вышедших в самые последние годы, Каутский[33, 35] излагает результаты детальных наблюдений над флуоресценцией зеленого листа и зависимостью ее интенсивности от разных факторов: $t°$, концентрации CO_2 и главное — от концентрации кислорода. С его точки зрения именно флуоресценция листа и изменения ее интенсивности при разных условиях являются основным экспериментальным материалом, могущим многое разъяснить в фотосинтезе.

Недостаток места вынуждает не излагать большей части

этих обширных наблюдений. Приходится воздержаться даже от описания аппаратуры и своеобразной методики экспери-

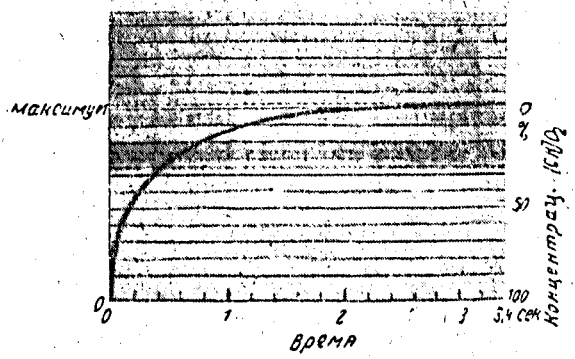


Рис. 8. Нарастание яркости флуоресценции зеленого листа (Piper nigrum) со временем (от момента начала освещения). $t° = 25°$ С. Ордината — яркость флуоресценции — усл. ед. Справа по ординате — предполагаемая концентрация $[Ch]O_2$ (см. дальше). Абсцисса—время (секунды).

мента, которую приходилось применять Каутскому и его сотрудникам, хотя последняя интересна ввиду «тонкости» самого явления: яркость флуоресценции листа очень мала, а изменения происходят настолько быстро, что констатировать их ход во времени весьма нелегко. Отметим, что Каутский освещал лист ультрафиолетовым светом, употребляя светофильтр, задерживающий видимую часть спектра. Только это обеспечивало достаточную «наблюдаемость» флуоресценции.

В самое последнее время Каутскому и Марксу[36] удалось зафиксировать изменение яркости флуоресценции листа во времени с помощью фотоэлемента и регистрирующего аппарата. Полученная ими кривая приводится на рис. 8.

Рис. 9—13 изображают изменение яркости флуоресценции зеленого листа во времени при разных условиях Везде — Ордината — яркость (интенсивность) флуоресценции в усл. ед. Абсцисса: время от начала освещения листа. В оригинале, к удивлению, не указаны значения делений по абсциссе, но, судя по изложению соответственных мест статьи Франка, абсцисса дана в секундах

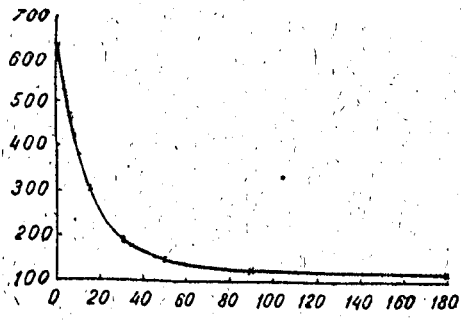
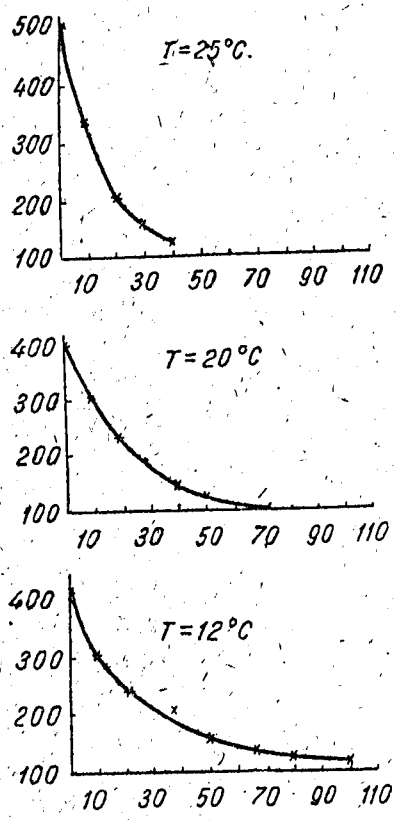


Рис. 9. Изменение яркости флуоресценции зеленого листа в воздухе (в присутствии нормального количества CO_2)

Выводы, которые делает Каутский из своих наблюдений, достаточно спорны (основные из них приведены выше). Экспериментальные же его наблюдения над флуоресценцией зеленого листа недавно почти все повторены Франком и Вудом (R. W. Wood) и, насколько можно судить, в более точной форме (с особо сконструированным фотометром, следовательно, не только качественно, но и количественно). Поэтому мы приведем именно данные, полученные Франком, которые большей частью вполне подтверждают наблюдения Каутского (за исключением влияния CO_2), но объясняются Франком иначе.



Работы Франка. Результаты наблюдений Франка и Вуда[38] представлены на графиках и вряд ли нуждаются в разъяснениях (рис. 9—13). Отметим только в дополнение к рисункам, что тушение флуоресценции кислородом не слишком зна-

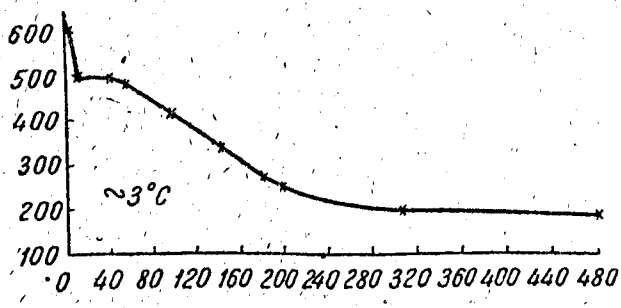


Рис. 10а } То же, что и на рис. 9—при разных температурах
10b }

чительно: при давлении кислорода 200 *мм* яркость флуоресценции падает вдвое (люминесценция же исчезает совсем).

Измерения производились Франком и Вудом следующим образом:

Объект — нижняя поверхность листа — освещался синим светом от вольфрамовой лампы в 750 *вт* со светофильтром из медноаммиачного раствора. Свет фокусировался двумя линзами. С помощью призмы полного внутреннего отражения можно было наблюдать флуоресценцию в направлении, перпендикулярном к поверхности листа. Наблюдения производились через красный светофильтр. Измерения делались с помощью особо сконструированного маленького фотометра и второго источника света с тонкой и быстрой регулировкой интенсивности. Описания фотометра, к сожалению, не дается. Время отмечалось по секундомеру с аретиром.

Яркость флуоресценции спадала в основном в течение ½—1 мин. от начала освещения листа. Как и Каутский, Франк отмечает наличие своего рода «фотоутомления» листа: для того чтобы получить вторично такую же кривую яркость — время, необходимо было длительно держать лист в темноте.

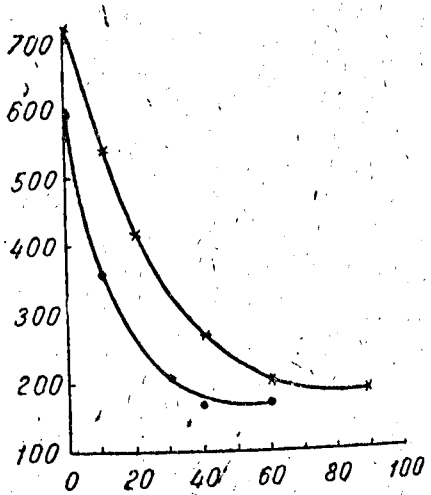


Рис. 11. При различном содержании CO_2 в воздухе; нижняя кривая — меньшее содержание CO_2 (воздух просасывался через КОН)

Ускоренный спад флуоресценции листа в отсутствии CO_2 объясняется по Франку „. . . . более быстрым потреблением RH (т. е. вещества, подвергающегося сенсибилизированному окислению, например, так называемого продукта метаболизма, *H. H.*), так как оказываются свободные места для связывания с хлорофиллом, и фотоокисление, таким образом, не замедляется конкуренцией с фотосинтезом".

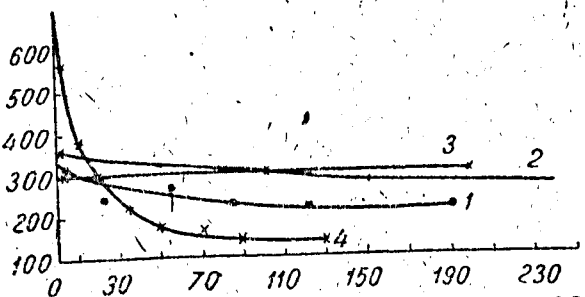


Рис. 12. После действия атмосферы из чистого CO_2: *1* — через десять минут после воздействия CO_2, *2* — через полчаса, *3* — конечное состояние через несколько часов, *4* — „нормальная" кривая (рис. 9)

Недостаток места не позволяет описать интересные эксперименты по определению времени, потребного для прекращения «фотоутомления».

Из этих опытов оказывается возможным, по мнению Франка, определить среднюю продолжительность жизни свободного радикала HChphR, с которым Франк связывает флуоресценцию (под символом HChphR подразумевается молекула хлорофилла HChph, связанная с остатком молекулы некоего окисляемого вещества, вступающего в промежуточную связь с хлорофиллом). Впрочем, результаты этих измерений пока еще не используются для теории фотосинтеза.

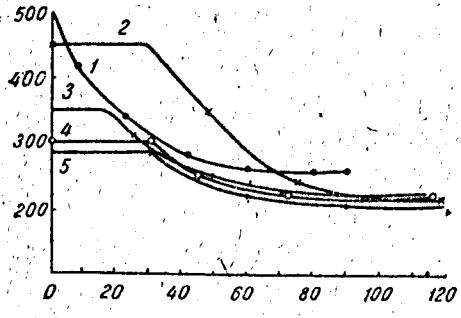


Рис. 13. Отравление HCN:

1—„нормальная" кривая (рис. 9), *2*—короткое время спустя после отравления, *3*, *4* и *5*—после более сильных отравлений

Объяснения, которые Франк дает для изменений яркости флуоресценции листа, пока что не имеют непосредственной связи с его концепцией фотосинтеза, и потому мы, экономя место, воздержимся от детального их изложения.

Отметим только главное: по Франку все особенности флуоресценции в листе объясняются, действительно, фотоокислительными функциями хлорофилла, но связаны не с активацией кислорода хлорофиллом, как выходило по Каутскому, а с активацией окисляемого вещества, с которым хлорофилл образует промежуточное соединение. Влияние недостатка кислорода, низкой температуры, отравления цианидом — все это объясняется по Франку тем, что эти факторы способствуют увеличению концентрации «продуктов метаболизма» в листе, т. е. веществ, способных окисляться. По мере того, как эти вещества окисляются, спадает концентрация промежуточного продукта HChphR (через который идет процесс фотосенсибилизированного окисления и которое «ответственно» за флуоресценцию), и яркость флуоресценции падает.

Для того чтобы не отрывать внимание читателя от флуоресценции зеленого листа, мы совершили хронологический перескок. Дело в том, что еще до работы с зеленым листом — тотчас после появления первых работ Каутского — Франк и Леви[37] произвели ряд наблюдений над флуоресценцией хлорофилла не в листе, а в органических растворителях. Эти наблюдения уже тогда показали, что своеобразные изменения флуоресценции хлорофилла вовсе не вынуждают признавать

необходимым звеном фотосинтеза переход нормальных O_2-молекул в метастабильные O_2 ($^1\Sigma$).

Прежде всего Франк показал, что энергия возбуждения от молекул хлорофилла может передаваться не только кислороду, но и молекулам окисляемых веществ (акцепторов). Именно: окисляемые вещества так же, как и кислород, обладают способностью тушить флуоресценцию хлорофилла (рис. 14 — тушение флуоресценции хлорофилла бензидином). Таким образом фотосенсибилизация хлорофиллом реакций окисления может происходить и без активации кислорода: возбужденные молекулы акцептора могут реагировать и с нормальными O_2-молекулами.

Далее, Франк и Леви показали, что своеобразные изменения интенсивности флуоресценции хлорофилла, которые наблюдаются в первые минуты после начала освещения, наблюдаются не только на зеленом листе растения, но и на ацетоновом растворе хлорофилла. Следовательно, эти изменения вряд ли обязательно связаны с ходом ассимиляции CO_2, как это предполагает Каутский. Начальный резкий подъем интенсивности флуоресценции и последующее ее спадение оказались связанными с совсем другим фактором — с продолжительностью предварительного затемнения (рис. 15).

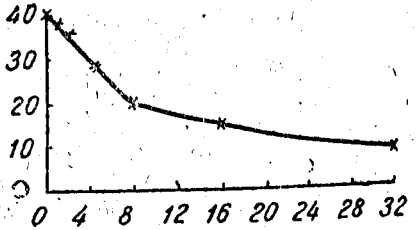


Рис. 14. Тушение флуоресценции хлорофилла бензидином.

Ордината: яркость флуоресценции
Абсцисса: концентрация бензидина

Некоторые выводы Франка подтверждаются Гаффроном[39]. Измеряя квантовый выход при фотосенсибилизированном окислении, он показал, что величина квантового выхода почти не зависит от концентрации O_2 (в пределах от 0,2 до 100% в атмосфере, окружающей раствор), но весьма заметно зависит от концентрации акцептора. Отсюда Гаффрон (независимо от Франка) заключил, что при фотоокислении активируется непосредственно акцептор и его возбужденные молекулы уже могут реагировать с O_2. Кроме того, Гаффрон предполагает (правда, базируясь скорее на косвенных соображениях), что молекулы акцептора или сенсибилизатора, возбуждаясь, переходят в метастабильное состояние.

Эта гипотеза могла бы помочь разрешить вопрос о поглощении нескольких квант на реагирование одной молекулы, как это имеет место как раз при фотосинтезе (см. дальше).

Возражения против теории Каутского. Наблюдения Франка и Леви и работа Гаффрона уже дают вес-

кий материал для возражений Каутскому. Приведем и другие возражения.

Прежде всего ряд исследователей указывал на слишком малую интенсивность флуоресценции зеленого листа — даже в отсутствии кислорода. Так, по Франку максимальный выход флуоресценции хлорофилла 10%. Местр и Брекет[41] отмечают, что если бы кислород действительно был единственным компонентом в ассимилирующей системе, способным забирать энергию возбуждения у молекул хлорофилла (как выходит по Каутскому), то естественно бы ожидать весьма резкого возрастания флуоресценции при удалении кислорода, а между, и, таким образом, возрастает всего вдвое (см. выше). Как замечает Местр, наблюдения над флуоресценцией листа скорее создают впечатление, что хлорофилл передает свою энергию возбуждения преимущественно какому-то другому веществу, а не кислороду, и, таким образом, возбуждение молекулы O_2 является совершенно второстепенным процессом при фотосинтезе.

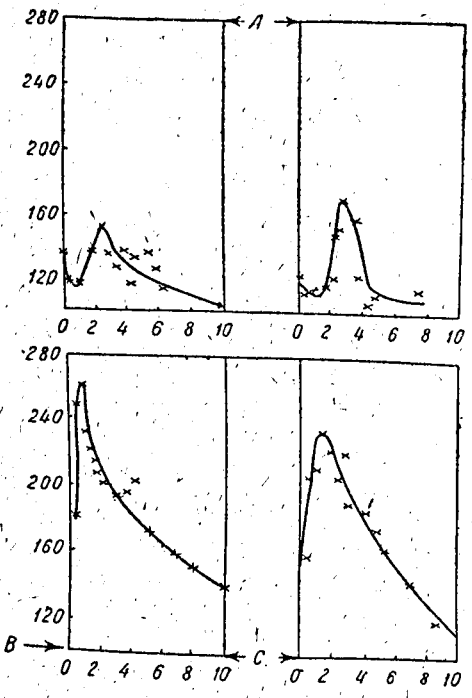


Рис. 15. Изменения яркости флуоресценции со временем у раствора хлорофилла

Ордината: яркость флуоресценции
Абсцисса; время от начала освещения

Примечание. Промежуток между верхними двумя кривыми соответствует периоду затемнения (обозн. «←A→»); то же—перед левой нижней кривой *B* и между обеими нижними кривыми (←C→).

Высказывались также сомнения (Нойэс и Брекет), действительно ли O_2-молекулы в состоянии $^1\Sigma$ являются реакционноспособными. Впрочем, эти сомнения не разделяются другими физико-химиками (Тейлор и Кистяковский[41]).

Наконец, Раффроя[20] показал, что так называемый «бактериохлорофилл» * сенсибилизирует окисление (сопро-

* Бактериохлорофилл — пигмент так называемых серных бактерий, способных к фотоассимиляции CO_2. По утверждению Раффроя пигмент

вождающееся потреблением кислорода) в инфракрасном свете с длинами волн больше 7600 Å, где величина кванта меньше энергии, необходимой для перевода O_2 в $^1\Sigma$-состояние. При освещении же участком спектра от 7 тыс. Å до 7800 (приблизительно) фотоокисление почти не идет. «Следовательно», — пишет Гаффрон, — «при фотоокислении (в присутствии хлорофилла) не образуется метастабильного кислорода».

Несмотря на кажущуюся убедительность, это наблюдение Гаффрона, по нашему мнению, мало доказательно. Дело в том, что кислород имеет еще одно метастабильное состояние ($^1\Delta$) с энергией возбуждения около 23 тыс. *кал* [92], т. е. возбуждаемое квантами, соответствующими как раз началу инфракрасной части спектра.

Каутский — в порядке ответа на перечисленные возражения — произвел еще ряд экспериментальных наблюдений и несколько видоизменил свое теоретическое положение о кислороде, как единственном передатчике энергии [35]. В общем полемика в связи с его теорией не закончена и сейчас, но большинство исследователей не склонны соглашаться с его точкой зрения. Далее, в разделе, посвященном самым последним по времени предположениям различных авторов, мы приведем и последнюю модификацию теории Каутского.

Теория Штолля-Вильштеттера и соображения, которые высказал Франк. В 1932 г. Штолль [4], основываясь на своих наблюдениях над подвижными Н-атомами в хлорофилле, выдвинул новую гипотезу о механизме фотосинтеза. Основной мыслью этой гипотезы было предположение о фотолизе H_2O, связанный с хлорофиллом. H_2O, сенсибилизированная хлорофиллом, расщепляется за счет поглощенного кванта по уравнению $H_2O = H + OH$. Образовавшиеся, таким путем, Н-атомы гидрируют хлорофилл, а одновременно возникающие гидроокислы образуют перекись водорода. Последняя разлагается (быть может, уже вне хлорофиллового комплекса) под влиянием каталазы, давая H_2O

in vitro ведет себя вполне тождественно с хлорофиллом растений; он имеет зону поглощения также и в инфракрасной части спектра, причем серные бактерии могут ассимилировать CO_2 с помощью инфракрасных лучей.

* Предположение о фотолизе H_2O как начальной стадии фотосинтеза было выдвинуто уже давно Тунбергом (T. Thunberg) [49], который пытался вместе с тем доказать, что H_2O_2 в присутствии H_2 (предполагаемые продукты фотолиза H_2O) могут in vitro восстанавливать CO_2 в формальдегид ($CO_2 + H_2 + H_2O_2 = H_4CO_2 + O_2$; $H_4CO_2 = HCOH + H_2O$). Гипотеза Тунберга была горячо поддержана Ф. Вейгертом (F. Weigert) [50]. Впоследствии, однако, эксперименты Тунберга были подвергнуты сомнению [51], и это, видимо, поколебало на некоторое время в глазах исследователей и самую мысль о фотолизе H_2O при фотосинтезе.

и O_2, Н-атомы же, происшедшие из фотолитически расщепленной воды, идут на восстановление H_2CO_3. Штолль предполагал также, что хлорофилл передает поглощенную им лучистую энергию также и группе CO_2, где за счет этой энергии происходит какое-то «разрыхление» связей О-атомов с углеродом, «подготовляющее» восстановление (быть может, образование перекисной связи, как это предполагалось старой теорией Вильштеттера-Штолля).

Не излагая за недостатком места те детали, которые добавил к этим основным положениям Вильштеттер (см. Ф. Н. Крашенинников loc. cit.), приведем сразу ту модификацию этой схемы, которую ей придал Франк[6], не ограничившийся общими положениями, но давший схему всех стадий (всех элементарных актов), через которые, как можно думать, идет процесс восстановления CO_2 и одновременно выделения молекулярного O_2.

Хотя схема Франка — весьма гипотетична, вызывает — как увидим дальше — сомнения с энергетической стороны, и сам Франк — под влиянием критических выступлений других авторов — уже проявляет тенденцию отказаться от существенных ее положений (см. ниже) — мы все же считаем нужным привести ее здесь. Во-первых, потому, что в основе ее лежат важные экспериментальные наблюдения Штолля о лабильных Н-атомах в хлорофилле, а во-вторых, потому, что при всей гипотетичности ее деталей это, пока что, единственная схема, в которой имеется тот минимум конкретности, который позволяет обсуждать выдвигаемые предположения с позиций современной физической химии*.

В дальнейшем изложении приняты следующие символические обозначения.

HHChl — хлорофилл с неотщепленными Н-атомами (дигидро-хлорофилл по Штоллю),

H
|
Chl или HChl — продукт отщепления одного Н-атома — „монодегидрохлорофилл",

Chl — „дегидрохлорофилл",

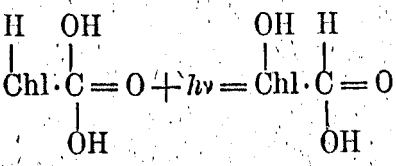
OH
|
Chl или OHChl — „гидроксихлорофилл", подвижной Н-атом, замещен OH—группой.

* При самом своем появлении теория Франка заставляла относиться к ней с весьма большой сдержанностью. Рассуждения Франка невыгодно отличаются от исследований по ассимиляции Вильштеттера и Штолля. Вильштеттер, крупнейший химик-органик, все свои объяснения фотосинтеза прежде всего основывает на строго проверенных экспериментальных, физиологических данных. Если имевшиеся в литературе указания были неясны или противоречивы, Вильштеттер собственными опытами или повторением чужих исследований устанавливал исходное фактическое основание для своих дальнейших заключений. При этом Вильштеттер подверг ревизии все основные положения фотосинтеза. Он

Подготовительной стадией к фотосинтезу Франк считает фотохимическое отщепление одного Н-атома от молекулы хлорофилла *:

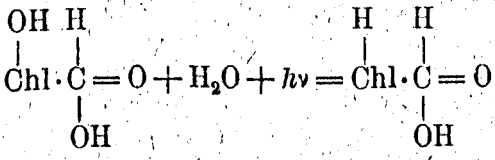
$$HHChl + h\nu = HChl + H.$$

Далее, молчаливо принимается, что HChl (а, быть может, и HHChl) образует комплекс с CO_2 (следует добавить: и с H_2O) и уже этот комплекс проходит такие превращения:



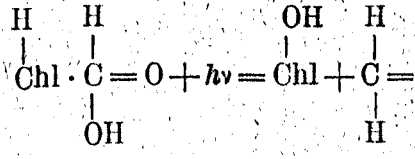
(I)

Частичное восстановление CO_2 за счет подвижного водорода хлорофилла, так сказать, „внутримолекулярное" окисление-восстановление.



(II)

Фотолиз H_2O, причем Н-атом воды восстанавливает гидроксихлорофилл, давая второй свободный гидроксил.
Оба гидроксила (один — из H_2O, другой — из гидроксихлорофилла) образуют H_2O_2



(III)

переисследовал и отношение между обменивающимися газами — углекислотою и кислородом — при ассимиляции, и интенсивность процесса у разных растений, и зависимость фотосинтеза от внешних и внутренних условий: силы света, температуры, кислорода, влияния возраста листа и количества хлорофилла. Уже на этих данных он строил свои соображения о непосредственном ходе процесса. Франк же исходит из предположения, которое еще требуется установить, что существует конкуренция между фотосинтезом и фотоокислением. Самое наличие фотоокисления еще неясно; надо доказать, что оно имеет место в хлорофилловом зерне при фотосинтезе. При этом нельзя забывать ряда задач, поставленных Вильштеттером физиологам: почему хлорофилл, столь не стойкий в настоящих растворах, особенно на свету, или легко разрушаемый углекислотой, в растительной клетке не изменяется даже на ярком свету и не разрушается ни кислородом, ни кислотами, в том числе и углекислотой.

Рядом с этим все попытки выявить влияние света на дыхание и фотоокисление хлорофилла в листе, помимо косвенного влияния через повышение температуры, всегда приводили к отрицательным результатам.

Прим. ред.

* Это предположение Франк выдвинул еще до того, как Штолль заявил о своем экспериментальном наблюдении над фотохимическим отщеплением Н-атома от хлорофилла (см. выше).

Как бы повторение 1-го акта. Бывшая группа H_2CO_3 ввиду утраты гидроксилов теряет кислотный характер и отщепляется от хлорофилла в виде „первичного углевода" — вероятно, формальдегида *.

$$\begin{matrix} OH \\ | \\ Chl \end{matrix} + H_2O + h\nu = \begin{matrix} H \\ | \\ Chl \end{matrix} + H_2O_2.$$

Опять фотолиз H_2O и восстановление гидроксилохлорофилла.

Как видим по схеме, монодегидрохлорофилл, с которого начинается фотосинтез, регенерируется в 4-м акте, т. е. процесс предполагается носящим цепной характер; подготовительная стадия нужна только вначале.

Франк предполагает, что эта подготовительная стадия сопровождается побочными процессами, ведущими к исчезновению отщепившегося от хлорофилла атомарного водорода, именно:

$$\begin{gathered} HChl + h\nu = HChl + H, \\ H + O_2 = O_2H; \\ O_2H + H_2O = H_2O_2 + OH, \\ OH + OH = H_2O_2. \end{gathered}$$

Такая схема окисления атомарного водорода базируется на новой теории окисления-восстановления в водных растворах, предложенной Франком совместно с Габером и Вильштеттером (об этой теории см. в статье акад. А. Н. Баха, Успехи химии III, 177, 1934).

Это дополнительное предположение, повидимому, понадобилось Франку (хотя он не дает никаких разъяснений в своей краткой статье) для того, чтобы обосновать возможность образования мало-мальски заметной концентрации монодегидрохлорофилла (чтобы поглощение кванта в первой стадии имело достаточную вероятность). Надо иметь в виду, что HChl и H сами по себе немедленно рекомбинировали бы друг с другом, так как в водной среде нет условий для быстрой диффузии их прочь друг от друга. Кстати сказать, послесвечение хлорофилла, наблюдавшееся Каутским (см. выше), Франк объяснял именно рекомбинацией HChl и H **.

---

* Формальдегид как «первичный углевод» фотосинтеза допускался большинством теорий фотосинтеза, хотя обнаружить его в растительных клетках не удавалось (см., однако, Ф. Н. Крашенинников, Успехи химии III, 246, 1934). Не было недостатка и в других предположениях: муравьиная кислота, щавелевая кислота и др. (см. Р. Вюрмзер, l. c.). Отметим по этой линии только одно интересное наблюдение: Ван Ниль[43] (C. van-Niel), показал, что при фотосинтезе у пурпурных серных бактерий часть муравьиной кислоты, введенной в культуру (в виде HCOONa), ассимилируется, часть же может окислиться до CO_2.

** Предположение Франка об участии кислорода в «подготовительной» стадии связано с неясностями. Разве кислород не может реагировать непосредственно с HHChl и HChl, дегидрируя тот и другой, как это имеет место in vitro?

Возражения против теории Франка.

В схеме Франка много неясностей. Не перечисляя их, приведем возражения, уже появившиеся в литературе.

Во-первых, К. Воль[42] (K. Wohl) и Гаффрон[19] указывают на необоснованность схемы с энергетической стороны. Как уже упоминалось выше, по Варбургу и Негелейну, для ассимиляции 1 *мол* CO_2 необходимо 4 кванта. Воль подсчитывает, что по Варбургу для ассимиляции CO_2 необходимо 167,5 *кал*. Энергия эта более, чем достаточна, если считать, что она идет на суммарную реакцию фотосинтеза: (1) $CO_2 + H_2O = {}^1/_6C_6H_{12}O_6 + O_2$, для которой тепловой эффект равен 112 *Кал*, изменение свободной энергии равно 115 *Кал* (поглощение).

Воль справедливо указывает, что если принимать схему Франка, то необходимо считать, что лучистая энергия идет на процесс:

(2) $CO_2 + 3H_2O = HCOH + 2H_2O_2$, так как именно формальдегид и перекись водорода являются непосредственными продуктами фотостадии, образование же глюкозы и O_2 идет, видимо, в «темновой» стадии фотосинтеза, которая, как самопроизвольно идущая, течет, очевидно, с выделением свободной энергии (заметим, кстати, что это указание Воля справедливо не только специально для схемы Франка, но и вообще должно быть учтено теориями фотосинтеза) *. Воль подсчитывает, что для реакции (2) необходим приток энергии 184 *Кал*, а если принять во внимание, что на связывание CO_2 с хлорофиллом идет энергии, по крайней мере, 8 *Кал*, то 192 *Кал* (изменение же свободной энергии равно 176 *Кал*). В общем, Воль утверждает, что для образования продуктов, предположенных в схеме Франка сверх четырех «красных» квант, необходимо было бы еще 20 *Кал*, следовательно, формальдегид и перекись водорода нельзя считать конечными продуктами световой стадии фотосинтеза.

Что же касается отдельных элементарных актов схемы Франка, то оказывается, что они не «обеспечивают» поглощения даже и четырех «красных» квант.

Именно, в качестве 1-й и 3-й стадии предложены такие акты, которые, по мнению Воля, требуют лишь очень незначительного притока энергии. К. Воль считает, что замена первого гидроксила на Н-атом в молекуле H_2CO_3 требует 21 *Кал*, замена второго — 16 *Кал*. Таким образом, по схеме суммар-

---

Что же касается вероятности поглощения кванта, то вопрос об ее величине все равно остается достаточно затруднительным для последующих стадий, поскольку нет оснований предполагать, чтобы промежуточные продукты накоплялись в заметных количествах.

* Эти энергетические условия деталей процесса всегда учитывали, начиная с Байера. На них ясно указывал Вильштеттер. *Прим. ред.*

ный приток энергии на $1CO_2$ оказывается равным лишь примерно двум «красным» квантам, что недопустимо.

И, наконец, Воль вскользь указывает на одно обстоятельство, как раз заслуживающее, по нашему мнению, самого пристального внимания. Мало вероятно, говорит он, чтобы четыре различных элементарных реакции требовали одну и ту же энергию активации для каждой из них (если считать, что поглощаемый квант идет именно на энергию активации элементарного акта). Так как доказано, что для фотосинтеза вовсе нет необходимости в полном солнечном спектре (он может итти, например, в одних красных лучах), то последнее указание Воля должно быть учитываемо всякой теорией фотосинтеза.

В итоге всех возражений на схему Франка следует отметить следующее.

Подсчеты энергетических эффектов отдельных стадий, как у самого Франка, так и у К. Воля довольно шатки, так как энергию связи «лабильного» Н-атома в хлорофилле и ОН-группы там же можно оценить только весьма приблизительно. Франк, например, полагает эту энергию связи для Н-атома в одном случае в 60 *Кал*, в другом — в 40 *Кал* и принимает, что ОН связан на 20 *Кал* «менее крепко», чем Н (в хлорофилле). Если согласиться с этим последним предположением, то например, для 1-й стадии схемы Франка (против которой как раз протестует Воль) вычисляется поглощение энергии в 41 *Кал*, т. е. величина, вполне соответствующая «красному» кванту.

Зато при этом предположении возникает «неувязка» для 2-й и 4-й стадий: теперь поглощение энергии на этих стадиях окажется слишком малым.

Так или иначе — похоже, что отнюдь не все четыре предположенные Франком акта соответствуют действительности.

Франк, как можно понять из его замечаний, согласен с возражениями К. Воля, а, кроме того (видимо, в порядке разочарования в своей схеме), сам выдвигает один факт, говорящий, по его мнению, против нее. Франк указывает [38], что по его наблюдениям даже интенсивное освещение живых зеленых листов не приводило к заметному изменению их спектра поглощения в первые секунды освещения *. Между тем, — говорит он, — это изменение должно было бы появиться, если бы хлорофилл превращался фотохимически в монодегидрохлорофилл **, как это предположено в его

---

* Вспышки светлых линий глаз, не утомленный, после пребывания в темноте, может уловить за кратковременный срок первых секунд. Но заметить силу ослабления абсорбционной полосы за краткий промежуток времени — задача более, чем трудная. *Прим. ред.*

** По мысли Франка изменение связей в том участке хлорофилловой молекулы где находится подвижной водород, неизбежно поведет к заметному различию в спектрах хлорофилла и монодегидрохлорофилла

(Франка) схеме. Отсюда Франк заключает, что его предположение о фотохимическом образовании монодегидрохлорофилла в начале фотосинтеза неверно. (Однако см. выше — об экспериментальном подтверждении, сделанном Штоллем).

Указание Франка на отсутствие перемен в спектре поглощения листа вызывает известное удивление. Отметим хотябы, что как мы уже имели случай упомянуть — трудно ожидать заметного накопления монодегидрохлорофилла, так как, несомненно, что одновременно с его образованием идет рекомбинация его и Н-атомов, поскольку они в среде не газового характера не могут «отодвинуться» за пределы взаимодействия тотчас по диссоциировании.

Итак, приведенные выше возражения, быть может, заставляют признать неправильными предположения об отдельных стадиях процесса (об отдельных элементарных актах), но отнюдь не опровергают тех основных положений, которые перечислены нами выше, положений, выдвинутых Штоллем и обоснованных им экспериментально.

Что касается энергетического эффекта суммарной реакции и связанного с этим вопроса о возможности считать формальдегид и H_2O_2 первичными продуктами фотосинтеза, то напомним читателю, что 20 *Кал* (такова величина «неувязки», замеченной Волем) — это всего лишь половина «красного» кванта, а квантовый выход фотосинтеза определен не настолько точно, чтобы с уверенностью утверждать, что для $1CO_2$ поглощается лишь 4 «красных» кванта *. (Ср. числовые данные на стр. 345).

Новейшие предположения о ходе фотосинтеза

Обратимся теперь к тем новейшим гипотезам о ходе фотосинтеза, которые успели возникнуть в течение 1936 г. — «на развалинах» гипотез 1935 г. ** Любопытно отметить ту энергию, с которой упомянутые в нашей статье исследователи, добившись во взаимной полемике опровержения теорий своих оппонентов и констатировав опровержение — или, по крайней мере, подрыв также и собственных, — тотчас принялись за постройку новых гипотез.

Начнем с Каутского[35]. В последней большой статье он дает следующую картину:

Молекула хлорофилла в зеленом листе всегда связана лабильной связью с кислородом, образуя соединение, быть может, адсорбционного типа. Хотя предполагается, что это соеж-

* Приведенные автором указания весьма усиливают сомнения относительно правильности опытов Варбурга. *Прим. ред.*

** Это замечание автора о развалинах гипотез 1935 г. следует относить только к рассуждениям Франка. Но оно нисколько не может касаться всех фактических обоснований в схемах Вильштеттера и Штолля. *Прим. ред.*

динение — легкодиссоциирующее все же — по Каутскому — даже при малой концентрации кислорода в окружающей среде (например, 0,5% при температуре 25°) в с я поверхность хлоропластов насыщена кислородом. Даже при концентрации кислорода, равной 0,001%, часть поверхности еще занята кислородом (молекулярным).

Энергию возбуждения у кислорода «забирают» именно эти слабо связанные с хлорофиллом O_2-молекулы (следовательно, они же и тушат флуоресценцию). За счет энергии возбуждения хлорофилла происходит превращение лабильного соединения хлорофилла с кислородом ($[Ch]O_2$ — по обозначению Каутского) в более прочное соединение $[ChO_2]^n$, которое, по Каутскому, в то же время является более богатым энергией; предполагается, что кислород в нем находится в пероксидной форме. Именно при превращении: $n[Ch]O_2 \rightarrow [ChO_2]^n$ «адсорбированная энергия света потребляется, как химическая энергия» *.

Что происходит дальше с образовавшимся пероксидом хлорофилла, Каутский пока что не пишет. Он указывает лишь, что в его схеме образование соединения $[ChO]^n$ играет ту же роль, какую в схеме Франка — фотохимическое отщепление Н-атома от хлорофилла.

Предположение о какой-то особого типа связи кислорода с хлорофиллом в зеленом листе, связи, для которой существенное значение имеет, быть может, структура поверхности хлоропласта, Каутский выдвигает, базируясь на своих экспериментальных наблюдениях. Главное из них — сравнение влияний концентрации O_2 на яркость флуоресценции: с одной стороны, когда объектом является зеленый лист, а с другой — у хлорофилла, адсорбированного на гидроокиси аллюминия. В первом случае оказывается, что яркость флуоресценции резко уменьшается уже при ½% кислорода (в общем, при координатах: яркость — концентрация O_2 — получается убывающая с ростом концентрации экспоненциальная кривая «диссоциационного типа», как пишет Каутский). В случае же хлорофилла, адсорбированного на гидроокиси аллюминия, флуоресценция почти совсем не зависит от концентрации O_2, оставаясь при всех ее концентрациях столь же яркой, как и совсем без кислорода.

Для подтверждения своей теории о фотохимическом образовании пероксида хлорофилла Каутский ссылается также на хорошо известное явление с флуоресцирующим веществом рубреном, который при действии света в присутствии кислорода переходит в перекись рубрена. Гипотеза Каутского, что кислород почти сплошь покрывает поверхность хлоропластов (даже когда в окружающей лист среде кислорода мало), дает ему возможность правдоподобно объяснить, оставаясь на почве своей гипотезы, почему флуоресценция зеленого листа очень мала даже при видимом отсутствии кислорода.

Люминисценцию хлорофилла Каутский объясняет тем, что средняя продолжительность жизни хлорофилла в возбужденном состоянии очень велика — до 10^{-3} сек. (вместо обыч-

* У Вильштеттера мы находим обсуждение, какие именно перекисные формы могут возникать при фотосинтезе. Он склоняется к допущению, что возникает пер-муравьиный альдегид. *Прим. ред.*

ных 10^{-8}, 10^{-7} сек.). Такое удлинение «жизни» имеет место, по Каутскому, в тех случаях, когда молекулы флуоресцирующей краски ассоциированы. Это-де создает возможность многократного перехода поглощенного кванта от одной молекулы в подобном комплексе к другой, третьей и т. д. прежде, чем квант будет излучен обратно. В подтверждение Каутский ссылается опять-таки на рубрен, в котором он наблюдал «послесвечение» продолжительностью до 10^{-3} сек., но только в концентрированных его растворах, где имеются условия для заметной ассоциации молекул.

И, наконец, Каутский отмечает, что предположение об адсорбции кислорода дает возможность объяснять отравление фотосинтеза поверхностно-активным веществом (см. выше).

Дж. Франк. Из новейших высказываний Франка [38] для теории фотосинтеза, имеет непосредственное значение следующее:

По Франку всегда имеет место конкуренция между фотосинтезом и фотоокислением, т. е. между обоими процессами, сенсибилизируемыми хлорофиллом. Поэтому и для хода фотосинтеза, и для яркости флуоресценции хлорофилла в листе большое значение имеет концентрация способных к окислению веществ у поверхности хлоропластов. Такими веществами являются как «продукты метаболизма» (Франк, видимо подразумевает продукты неполного окисления), так и продукты самого фотосинтеза — сахара. Накопление последних ведет к превалированию фотоокисления над фотосинтезом (по скорости). Франк считает даже, что и так называемое «световое насыщение» (скорость фотосинтеза перестает расти пропорционально силе света, начиная с известной интенсивности последнего — см. выше о «темновой стадии») объясняется не тем, что скорость фотосинтеза задерживается каким-то «темновым» процессом, а тем, что наступает равенство скоростей фотосинтеза и фотоокисления.

А. Штолль. В дополнение к своим соображениям, изложенным нами выше, Штолль в последней своей статье [3] указывает, что для фотосинтеза огромное значение имеет то обстоятельство, что хлорофилл в растительных клетках находится в связи с белковой основой хлорофилловых зерен — хлоропластов. Штолль считает, что связь эта имеет для фотосинтеза столь же важное значение, как связь активной группы энзима с коллоидным «носителем» — по теории ферментов, развиваемой Вильштеттером. Свойства хлорофилла, делающие возможной ассимиляцию CO_2, проявляются, по Штоллю, достаточно активно лишь, когда хлорофилл связан с «носителем». Штолль приводит следующий пример: лактофлавин — составная часть дыхательного фермента Варбурга (витамин B_2), становится ферментативно деятельным только

если связан с фосфорно-белковым коллоидным носителем. Штолль напоминает также о взаимодействии гемина и глобина в гемоглобине. Деятельный комплекс из хлорофилла и белкового носителя (возможно в соединении еще с липоидом) Штолль называет «хлоропластин» и считает, что только этот комплекс в целом способен вести фотосинтез.

Как справедливо отмечает Гаффрон[13], нет никаких данных, непосредственно указывающих, что хлорофилл в хлоропластах находится в каком-то особо активном состоянии, отличном от состояния in vitro. Добавим от себя, что основные фотохимические свойства хлорофилла (спектр, флуоресценция и изменения ее яркости) остаются in vitro те же, что в зеленом листе *. Даже способность фотосенсибилизировать другие вещества проявляется хлорофиллом также in vitro (см. выше о сенсибилизации фотопластинки хлорофиллом, а главное — наблюдения разных авторов над сенсибилизацией реакций окисления). Таким образом экспериментальные данные вовсе не вынуждают признавать, что неуспех попыток фотовосстановления CO_2 в присутствии хлорофилла in vitro объясняется изменением свойств хлорофилла, как фотосенсибилизатора. Соображения Штолля о «хлоропластине» были бы актуальнее, если бы сопровождать их предположением, что хлорофилл в растительной клетке функционирует не только как сенсибилизатор, но и как фермент (катализатор) каких-то промежуточных превращений не фотохимического характера, необходимых для хода фотосинтеза. Но такого предположения (по крайней мере, в явной форме) Штолль пока что не выдвинул.

Недостаток места не позволяет нам остановиться на весьма объемистой работе Т. Гаффрона и К. Воля[13], относящейся тоже к 1936 г. Статья эта в достаточной мере любопытна уже потому, что в ней подвергаются критике и опровергаются решительно все главные предположения, выдвигавшиеся различными авторами по поводу хода фотосинтеза, и вместо каждого опровергаемого выдвигается новое предположение, правда, лишь в виде намеков. Кое что из этой статьи уже приводилось нами выше. Авторы предлагают также свою схему фотосинтеза; к сожалению, из-за отсутствия места мы вынуждены ее не приводить.

Отметим только, что схема эта отчасти повторяет давнишние высказывания ряда авторов, в том числе В. Оствальда (Wo. Ostwald), предполагая вместе с ним, что CO_2 связывается не непосредственно с хлорофиллом, а с его белковым носителем — с аминогруппой последнего, давая соединение типа карбаминовой кислоты **. Между аминогрун-

* Согласно данным Вильштеттера, это не совсем так. Вильштеттер показал ряд различий в свойствах хлорофилла, находящегося, с одной стороны, в хлорофилловых зернах, а с другой — в молекулярных растворах. Не входя самолично в рассмотрение этих различий, он предоставил решение возникших задач физиологам. *Прим. ред.*

** Вильштеттер обосновал эти предположения экспериментально. Он определял количественно, сколько связывается углекислоты белковыми веществами листа, и показал, что у растений к белковым веществам листа присоединяется углекислота в легко диссоциирующем состоянии значительно больше, чем у животных к лимфе крови. *Прим. ред.*

лой и карбоксилом происходит в дальнейшем окислительно-восстановительное взаимодействие.

Интересные соображения высказываются авторами также о некоторых кинетических соотношениях при фотосинтезе (о периоде, в течение которого протекает темновая стадия, и средней продолжительности жизни продуктов каждого отдельного фотоакта, о природе темновой стадии фотосинтеза и др.), но по недостатку места от изложения всего этого мы также вынуждены отказаться.

Общие соображения о ходе фотосинтеза. Любая теория фотосинтеза встречается с необходимостью учитывать некоторые существенные моменты физико-химического характера. Позволим себе обратить внимание читателя на главнейшие из них. Прежде всего возникает вопрос о поглощении нескольких квант. Выше уже было выяснено, что для ассимилирования одной молекулы CO_2 необходимо не менее четырех «красных» квант. Одновременное поглощение их (в одном элементарном акте), разумеется, совершенно исключено. Каким же путем может осуществиться последовательное поглощение друг за другом четырех квант? Очевидно, для этого продукт первого фотоакта (продукт поглощения первого кванта) должен «жить» достаточно долго, чтобы иметь шансы поглотить второй квант до того, как продукт возвратится в исходное состояние (обратным излучением кванта или обратной элементарной реакцией). То же самое должно иметь место и в отношении продукта поглощения 2-го кванта и 3-го.

Непосредственным результатом поглощения кванта может быть или переход молекулы (атома, свободного радикала, — вообще индивидуальной частицы) в возбужденное состояние, или химическая трансформация частицы (скажем, разрыв связи). В случае фотосинтеза можно a priori предполагать и то и другое. Но так как вопрос упирается в достаточную (среднюю) продолжительность жизни непосредственных продуктов поглощения отдельных квант, то выбор «предположений» осложняется. Возбуждение комплекса хлорофилл $H_2O \cdot CO_2$ лишь в том случае могло бы быть промежуточной стадией фотосинтеза, если средняя продолжительность жизни этого комплекса в возбужденном состоянии весьма велика, гораздо больше обычного периода в 10^{-8}—10^{-7} сек. С тем же затруднением встречается и 2-й вариант — предположение, что поглощение каждого кванта ведет к какой-то внутримолекулярной трансформации, например — к перестановке атомов, к разрыву связи и т. п. Какими бы ни мыслить себе эти трансформации, ясно, что результатом каждой из них будет неспособный к самостоятельному длительному существованию продукт, который весьма легко может или перейти в новый, если поглотит еще квант, или вернется к исходному состоянию (иначе промежуточные продукты фотосинтеза удавалось бы так или иначе констатировать).

Здесь, следовательно, остро стоит вопрос о средней продолжительности жизни промежуточных образований, и, значит, о вероятности «встречи» их с квантом, поглощенным молекулой фотосенсибилизатора — хлорофилла. С этой точки зрения весьма интересным представляется предположение Каутского [35] (см. выше) о чрезвычайно длительном пребывании поглощенного хлорофиллом кванта в этом «поглощенном» состоянии. Соображения Каутского можно интерпретировать так, что благодаря резко выраженному оптическому резонансу между молекулами хлорофилла (между их хромофорными группами) возможна своеобразная длительная «диффузия» поглощенного кванта по поверхности хлоропласта без перехода в тепловую энергию. Заметим, что такой процесс может облегчаться тем, что в каждой молекуле хлорофилла имеется четыре связи, видимо, участвующих в поглощении энергии; мы говорим о четырех связях Mg атома с пиррольными ядрами.

В связи с предположением о длительной задержке кванта в ассимилирующей системе (до превращения его в химическую или тепловую энергию, или излучения обратно) отметим одно весьма интересное наблюдение Эмерсона и Арнольда [9, 44]. Они увеличивали интенсивность мигающего света (см. выше о темновой реакции) и предполагали, что световое насыщение наступит лишь при такой интенсивности, когда к а ж д а я фотохимическая единица (предполагалась — каждая молекула хлорофилла) сможет за один период освещения принять участие в восстановлении одной молекулы CO_2. Продолжительность темнового периода была сделана такой, чтобы «фотохимическая единица» успела закончить реакцию к следующему миганию, но не успела бы прореагировать больше одного раза (подробности см. Ф. Н. Крашенинников l. c.). Соответствующие расчеты показали, однако, что «световое насыщение» наступает при незравненно меньшей интенсивности, чем требовалось бы для «фотохимического насыщения» всех молекул хлорофилла. Оказалось, что в ассимиляции одной молекулы CO_2 участвуют в среднем около 2500 *мол.* хлорофилла (для шести совершенно различных растений). Эти опыты пока не повторялись, и, ввиду сложности явления, быть может, требуется осторожное отношение к их интерпретации (в частности, несомненно, не все молекулы хлорофилла, содержащегося в хлорофилловом зерне, находятся в условиях о д и н а к о в о г о освещения). Однако в связи с рассуждением, приведенным выше, данные эти весьма показательны. Выходило бы, что кванты, идущие, в конце концов, на ассимиляцию одной молекулы CO_2, первоначально «собираются» целым коллективом молекул хлорофилла и, быть может, в процессе «перебегания» от молекулы к молекуле «наталкиваются», в конце концов, на ту именно

молекулу хлорофилла, которая связана с H_2O и CO_2 и где идет процесс восстановления последней.

И все-таки остается необходимость, чтобы продукт поглощения каждого кванта «жил» достаточно долго. Поэтому, вероятно, что каждый отдельный фотоакт при фотосинтезе приводит к какому-то изменению, «обращаемому» с меньшей легкостью, чем переход в возбужденное состояние (например, к разрыву связи).

Следующим важным для теории обстоятельством является момент, уже подчеркнутый нами в связи со статьей К. Воля (см. выше), а именно: поскольку при фотосинтезе поглощаются четыре одинаковые кванта, весьма вероятно, что все фотоакты требуют одну и ту же энергию активации (например, начинаются с разрыва одной и той же связи). С этой точки зрения весьма интересна схема фотосинтеза, которую предложил К. Шибата[45], в развитие мысли Штолля о фотолизе H_2O. Шибата допускает, что Mg-атомом в молекуле хлорофилла связаны координативно 4 *мол.* H_2O (кроме H_2CO_3). Каждый из 4 квантов фотолизирует H_2O по схеме $H_2O \rightarrow H + OH$. H-атомы идут на восстановление H_2CO_3, а гидроксилы дают $2H_2O_2$, которая разлагается потом каталазой. По Шибату идут друг за другом две реакции:

$$\text{фотохимическая фаза (I)}\quad O=C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 4(H\ldots OH) = 2H_2O + HCOH + 2H_2O_2,$$

$$\text{и химическая фаза (II)}\quad 2H_2O_2 = 2H_2O + O_2.$$

Штолль указывает, что возможность связывания с Mg-атомом целых четырех H_2O-молекул мало вероятна по теории координационных валентностей.

Со своей стороны заметим, что нет надобности предполагать одновременное существование 4 *мол.* H_2O в связи с Mg, если учесть, что по мере уничтожения H_2O при фотолизе хлорофилл мог бы вновь гидратироваться. Да, кроме того, и одновременное поглощение 4 квант, разумеется, невозможно. В схеме Шибата содержится заслуживающая самого пристального внимания мысль, которую следует, по нашему мнению, интерпретировать так: поглощение каждого кванта действует на одинаковые связи, быть может связи, которыми удерживаются гидроксилы. Водород же из фотолитически расщепленной воды не обязательно должен одновременно с фотолизом H_2O присоединяться к C-атому в CO_2-группе. Он может занять до следующих фотоактов одно из «лабильных» мест в молекуле хлорофилла.

Фотосинтез и окислительно-восстановительные соотношения

На всем почти протяжении статьи проявляется теснаяя связь фотосинтеза с окислительно-восстановительными явлениями. В данном разделе мы имеем в виду продискутировать лишь те стороны этой связи, которые не были отмечены в предыдущих главах.

Во-первых, подчеркиваем, что по наиболее вероятной в настоящее время теории фотосинтеза — по теории Штолля — Вильштеттера — Франка — восстановление CO_2 протекает по схеме, весьма напоминающей старую теорию Морица Траубе об окислении-восстановлении в водной среде, которая, как известно, базируется тоже на предположении о расщеплении H_2O на H и OH, причем гидроксилы образуют перекись водорода (см. А. Н. Бах, Успехи химии III, 177, 1934) *.

Далее по той же теории Штолля для фотосинтеза важна, с одной стороны, «мобилизация» водорода, так как восстановление CO_2 внутри хлорофиллового комплекса почти неизбежно связано с передвижением H-атомов внутри комплекса, с другой, — с мобилизацией кислорода — переходом его в перекисное соединение, вероятно в перекись водорода. Этому соответствует и картина отравления фотосинтеза различными ядами: фотостадия (т. е. как раз восстановление CO_2) отравляется производными уретана, угнетающими, как известно, мобилизацию водорода; темновая же стадия отравляется HCN — классическим ядом для окислительных процессов, а также отравляющим действие каталазы.

Кроме того, гидроксиламин — типичный отравитель каталазы, видимо, действует угнетающе и на фотосинтез — см. выше об опытах Шибата и Якушиджи.

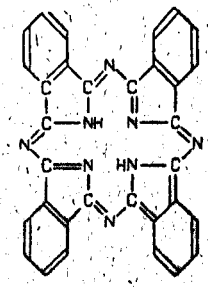
В связи с высказываемым здесь предположением о том, что одна из функций хлорофилла при фотосинтезе заключается в мобилизации (активации) водорода, отметим одно весьма интересное наблюдение из области, не имеющей на первый взгляд отношения к фотосинтезу.

Кальвин, Кокбейн и Полани (M. C. Calvin, E. G. Cockbain a. M. Polanyi, Trans. Farad. Soc. **32**, № 9, 1436, 1936) наблюдали едва ли не первый в литературе случай гетерогенного водородного катализа на кристаллах одного органического вещества (до сих пор, как известно, гетерогенный катализ реакций, идущих с участием водорода, наблюдался почти исключительно на металлах или же — при

* Вильштеттер (1918 г.) настойчиво и ясно указывал, что при объяснении химизма фотосинтеза необходимо исходить не отдельно из углекислого газа и воды, а из присоединенной к хлорофиллу углекислоты, в свою очередь связанной еще с белковым носителем. *Прим. ред.*

ферментативных процессах). Вещество это — так называемый фталоцианин — имеет весьма оригинальное строение — см. структурную формулу на рис. 16.

Как видим, фталоцианин имеет такую же группу из четырех пиррольных ядер, как и хлорофилл (соотв. — и гемин и др.), и подобную же систему конъюгированных связей; только «мостики», соединяющие пиррольные ядра, осуществлены не группами CH, а N-атомами. Авторы, применяя распространенный теперь в работах по катализу метод — наблюдение за обменом атомов обычного («легкого») и «тяжелого» водорода при действии тяжелого водорода на вещество, прямо констатировали «подвижность» H-атомов, находящихся в молекуле фталоцианина (при температурах около 400°), причем есть основание полагать, что «подвижными» (лабильными) являются H-атомы в группах NH.



Ясно, что такое наблюдение еще более утверждает мысль, что хлорофилл может способствовать «перемещениям» водорода.

Выходит, что при фотосинтезе играют одинаково крупную роль почти все основные окислительно-восстановительные процессы: окислительно-восстановительное расщепление воды, «мобилизация» водорода (подвижность водорода в молекуле хлорофилла) и одновременно — «мобилизация» кислорода (прохождение его через перекисную форму). При этом кислород «выходит из игры» в форме молекул O_2, избегнув реагирования с водородом.

Последнее обстоятельство делает весьма существенным вопрос о влиянии на фотосинтез окислительно-восстановительных ферментов (нормально-имеющихся в каждой клетке), вопрос, почему-то ускользавший от внимания исследователей, работавших по фотосинтезу. Наряду и в тесной связи с ним встает другой важный вопрос, тоже не отраженный в литературе, — вопрос об окислительно-восстановительном состоянии среды, в которой протекает фотосинтез. Эта среда, т. е. протоплазматическое окружение хлоропластов, всегда содержит вещества, охотно окисляющиеся — хотя бы сами продукты фотосинтеза. Одним словом, rH этой среды имеет вели-

чину 15—18 [46], т. е. среда будет самопроизвольно (с уменьшением свободной энергии) окисляться даже при парциальном давлении кислорода порядка 10^{-50} *ат* (величина, говорящая, конечно, о вероятности появления активного кислорода, а не о концентрации в привычном смысле слова). Следовательно, присутствие фермента, активирующего кислород перекисной группировки — присутствие пероксидазы или фермента, активирующего молекулярный кислород, неизбежно поведет к тому, что какая-то доля кислорода, освобождающегося в результате фотосинтеза, не выделится в виде молекул, а задержится в составе продуктов окисления. Разумеется, это будет означать энергетическую потерю для растительного организма. К аналогичному результату приводила бы и фотоактивация кислорода по Каутскому или вовлечение кислорода в окисление путем фотоактивации субстрата — по Франку или Гаффрону.

Такое перехватывание кислорода из CO_2 для «окислительных целей» кажется тем более вероятным, что в хлоропластах содержится железо [47], а, как известно, органически связанное железо энергично активирует кислород (тем более, в перекисной его группировке). Кроме того, железо усиливает фотоокисляющее действие хлорофилла, как это непосредственно показано Ноаком [48] *.

Происходит ли на самом деле такая конкуренция окислительных процессов с фотосинтезом? Казалось бы, неизбежно должна происходить. Помимо общих соображений, есть и некоторые факты.

Н. Р. Дхар (N. R. Dhar) [32], например, указывает на общеизвестный биологам факт, что в природе у растений достаточно часто создаются такие условия, когда дыхание, т. е. окисление, превалирует над фотосинтезом (высокая температура, накопление углеводов и ткани) и отмечает при этом, что дыхание стимулируется также и светом. В связи с последним замечанием в высокой мере интересно указание Эмерсона [52], что если культура Chlorella (одноклеточная зеленая водоросль) выращена таким образом, что клетки не имеют хлорофилла, то дыхание ее оказывается одинаковым как и в темноте, так и на свету. Дрожжевые клетки (не имеющие хлорофилла) тоже не обнаруживают на свету усиленного дыхания.

Но с другой стороны, вспомним, во-первых, наблюдения К. Ноака, показавшего, что фотоокисление около хлоропластов идет достаточно заметно лишь тогда, когда фотосинтез чем-либо угнетен. Во-вторых, имеется важный экспери-

* В хлорофилловых зернах хлорофилл и железо пространственно разделены. Железо содержится в строме зерна, а хлорофилл у некоторых растений находится на поверхности зерна. *Прим. ред.*

ментальный факт, многократно проверенный: отношение числа молекул восстановленного CO_2 к числу выделившихся молекул O_2 всегда равно единице. Следовательно, если бы параллельно с фотосинтезом действительно шло окисление, оно проходило бы всегда только до конца — до CO_2 и H_2O, не давая продуктов неполного окисления. Такой ход окисления не очень вероятен. Как видим, ответ на вопрос о конкуренции фотосинтеза и окисления не так ясен *.

Но в каких бы рамках ни протекала эта конкуренция, огромное значение для нее имеет соотношение скоростей обоих процессов. Скорость фотосинтеза определяется при достаточном освещении — темновой его стадией, т. е., вероятно, действием каталазы. Скорость окислительных процессов — если отвлечься пока от фотоокисления — определяется в значительной мере содержанием окислительных ферментов **. Поэтому думается, что изучение соотношения количеств каталазы и окислительных ферментов в зеленых растительных клетках при разных скоростях фотосинтеза многое раскрыло бы в проблеме фотосинтеза. Быть может, не случайным является одно очень давнее наблюдение Вутса (Woots), на которое любезно указал мне Е. Е. Успенский. Определяя содержание пероксидазы в пестролистственных растениях, Вутс констатировал, что пероксидаза содержалась преимущественно в ткани белых участков листьев, в зеленых же частях она почти отсутствовала.

Эти последние замечания, казалось бы, не имеют физико-химического характера в привычном смысле этого слова, тем не менее я считаю необходимым привести их здесь, во-первых, потому, что в проблемах, касающихся биологических объектов, физическая химия не отделима от вопросов биохимических и даже биологических, а во-вторых, чтобы иметь основание подчеркнуть следующие моменты. Интересом се-

* У зеленых растений преобладание дыхания над фотосинтезом — явление обычное; оно проявляется постоянно, когда фотосинтез ослабевает, или дыхание усиливается настолько, что выделение углекислоты превышает компенсационный пункт, т. е. пункт, при котором поглощение углекислоты при фотосинтезе в точности равно выделению углекислоты от дыхания. Показать же стимуляцию дыхания светом не удается. Изменение интенсивности дыхания на свету не превышает изменений, зависящих от повышений температуры, связанных с освещением. *Прим. ред.*

** Эта неясность усиливается еще при следующих соображениях. Окислительно-восстановительный потенциал имеет существенное значение в процессах дыхания. При этом он относится ко всему протоплазматическому содержимому клетки. Дыхание не является единым процессом: присоединение кислорода и выделение углекислоты разделены во времени и пространстве. Фотосинтез известен только в клетке, фотоокисление хлорофилла — только in vitro. Фотосинтез же связан исключительно с наличием хлорофилла и протекает в особых органах содержимого — хлорофилловых зернах. Как будет проявляться в них местная конкуренция — решить трудно. *Прим. ред.*

годняшнего дня в проблеме фотосинтеза является вопрос о химическом механизме фотосинтеза. В этом вопросе, безусловно, и по праву доминируют физико-химические подходы. И хотя для автора этой статьи — как физико-химика — именно эта сторона проблемы представляет наибольший интерес, нельзя все-таки удержаться от замечания, что в настоящее время увлечение вопросами элементарного механизма фотосинтеза чересчур отвлекло внимание исследователей от мысли о влиянии среды на фотосинтез, т. е., кроме окислительно-восстановительных вопросов, затронутых выше, еще от вопросов о роли диффузии исходных реагентов к хлорофиллу и «оттоку» продуктов, о дезактивации первичных продуктов и др. Думается, в связи с этим, что хотя, быть может, для фотосинтеза действительно необходим особый «носитель» хлорофилла — хлоропласт (как это полагает Штолль), но попытки проведения фотосинтеза in vitro (постоянная неудача которых наталкивает на подобные предположения) могли быть неудачны и по другой причине. Все они проводились без всякого внимания к окислительно-восстановительным условиям среды, в условиях полной «аэробности», выражаясь биологическим языком. В таких условиях скорость фотоокисления могла далеко обогнать скорость фотовосстановления CO_2. И быть может, не лишено было бы смысла попытаться провести фотовосстановление CO_2, сенсибилизируемое хлорофиллом, соблюдая, наряду с прочими, одно важное условие — подходящее rH среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Тимирязев, Солнце, жизнь и хлорофилл (сводка его работ по фотосинтезу). 2-a. R. Willstätter u. A. Stoll, Untersuchungen über chlorophyll, Berlin, 1913. 2-b. R. Willstätter u. A. Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin, 1918. 3. A. Stoll, Naturwissenschaft, **24**, 53, 1936. 4. A. Stoll, ibid., **20**, 955, 1932. 5. E. C. C. Baly, Nature **109**, 344, 1922; Proc. Roy. Soc. (B), **117**, 218, 1935. 6. J. Franck, Naturwissenschaft **23**, 226. 1935. 7. O. L. Inman, Gold Spring Harbor Symposia on quant Biology (в дальнейшем — „Symp. quant. Biol"), vol. III, 184, 1935. 8. O. Warburg, Biochem. Zeitschr. **100**, 230, 1919. 9. R. Emerson a. W. Arnold, J. gen. Physiol. **15**, 391, 1932; Ibid. **16**, 191, 1932. 10. R. Emerson, ibid. **12**, 623, 1929. 11. O. Warburg u. M. Jabursoe, Biochem. Zeitschr. **146**, 486, 1924. 12. W. A. Noyes Jr. Symp, quant. Biol. v. III, 32, 1935. 13. H. Gaffron u. K. Wohl, Naturwiss. **24**, 81. 1936. 14. O. Warburg, Biochem. Zeitschr. **103**, 194, 1920. 15. Padoa u. N. Vita, Biochem. Zeitschr. **244**, 296, 1932. 16. A. Sprecher v. Bernegg, E. Heierle u. F. Almasy, Biochem. Zeitschr. **283**, 45, 1935. 17. F. P. Zscheile, Protoplasma, **22**, 516, 1935. 18. O. Warburg u. E. Negelein, Zeitschr. f. physik. Chem. **106**, 191, 1923. 19. H. Gaffron u. K. Wohl. **24**, 412, 1936. 20. H. Gaffron, Naturwissenschaft **23**, 528, 1935. 21. H. Gaffron, Biochem. Zeitschr. **280**, 337, 1935. 22. K. Meyer, Symp. quant. Biol. v. III, 341, 1935. 23. K. Noak, Naturwissenschaft **14**, 383, 1926. 24. K. Stern, Zeitschr. f. Botanik, **13**, 193, 1921. 25. H. Gaffron, Biochem. Zeitschr, **179**, 157,

1926. 26. H. Gaffron, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 755, 1927. 27. H. Goffron. Ibid. **60**, 2229, 1927. 28. H. Kautsky, H. de Bruijn, R. Neuwirth. u. W. Baumeister, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **66**, 1588, 1933. 29-a. K. F. Bonhoeffer u. F. Haber. Z. physik. Chem. A **137**, 213, 1928. W. H. J. Childs u. R. Mecke, Z. Physik, **68**, 344, 1931. 29-b. J. W. Ellis u. H. O. Kneser. Z. Physik, **86**, 583, 1933. 30. H. Kautsky, A. Hirsch u. F. Davidshöfer. Ber. Dtsch, Chem. Ges. **64**, 2677, 1932. 31. K. Noak, Biochem. Zeitschr, **183**, 142, 1927. 32. H. Kautsky u. A. Hirsch, Biochem, Zeitschr., **274**, 423, 1934. 33. H. Kautsky u. H. Spohn, ibid. 274, **435**, 1934. 34. H. Kautsky, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **68**, 152, 1935. 35. H. Kautsky u. W. Flesch, Biochem, Zeitschr. **284**, 412, 1936. 36. H. Kautsky u. A. Marx, Naturwissenschaft, 24. 317, 1936. 37. J. Franck u. H. Levi, Zeitschr. physik. Chem. (B) **27**. 409, 1934. 38. J. Franck u. R. W. Wood, Journ. Chem. Ppysics, **4**, 551. 1936. 39. H. Gaffron, Biochem. Zeitschr. **264**, 251, 1933. 40. J. Böhi, Helv. chim. Acta, **12**, 121, 1929. 41. H. S. Taylor, Symp. quant. Biol. v. III, **66**, 69, 1935 и дискуссия по его докладу. 42. K. Wohl, Zeitschr. f. physik. Chem. (B), **31**, 153, 1935. 43. C. van.-Niel, Symp. quant. Biol. III, 144, 1935. 44. W. Arnold u. H. Kohn. J. gen. Physiol. **18**, 109, 1934. 45. K. Shibata u. E. Yakushiji, Naturwissenschaft **21**, 267, 1933. 46. M. M. Brooks, Protoplasma **10**, H. 4, 1930. В. Н. Успенская, Биологич. журнал III, 619, 1934. N. Krassinsky, Protoplasma **25**, 41, 1936, 47. K. Noak. Biochem, Zeitschr. **183**, 135, 1927. 48. K. Noak, ibid, **183**, 153, 1927. 49. T. Thunberg, Zeitschr. Physik. Chem. **106**, 305, 1923. 50. F. Weigert, ibid, **106—313**, 1923. 51. H. Wieland u. H. Löwenskiold, Ann. d. Chem. **436**, 241, 1924. 52. N. R. Dhar, Symp. quant. Biol. III, 151, 1935.