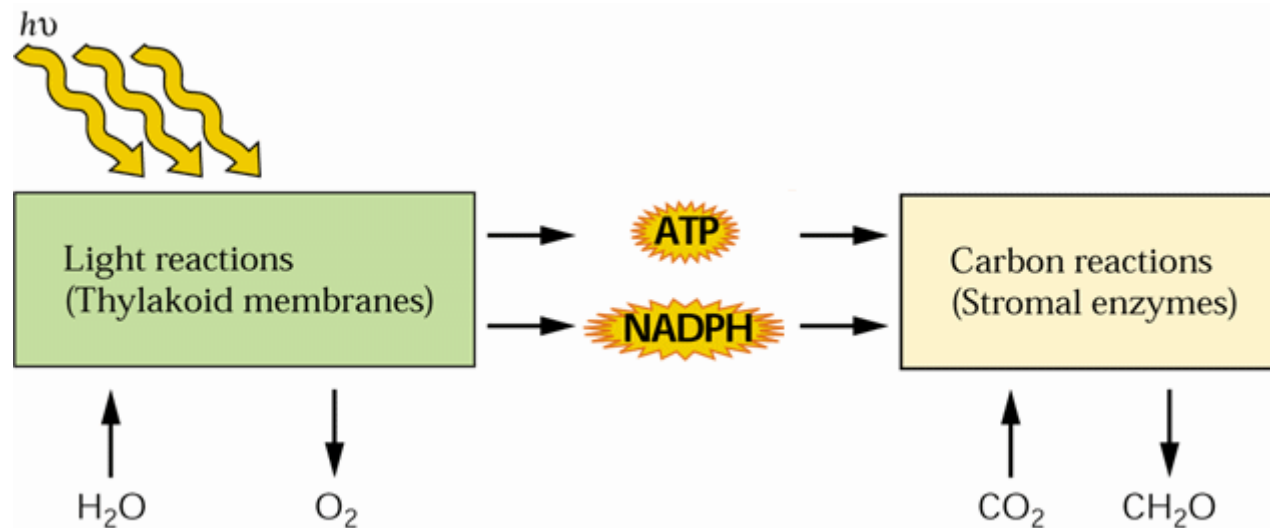


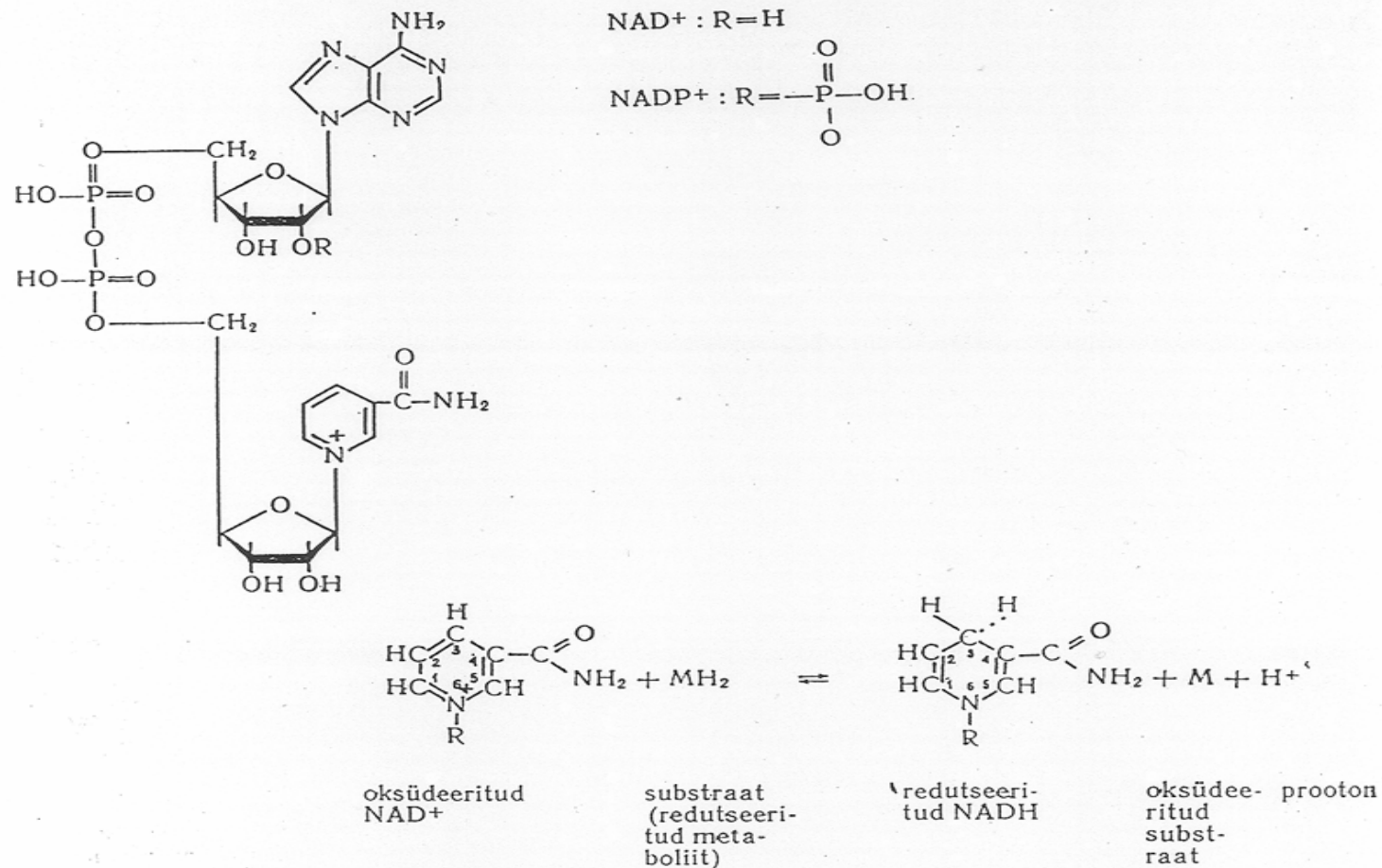


Kokkuleppeliselt nimetatakse valguse neeldumise ja elektronide ülekandega seotud reaktsioone “valgusreaktsioonideks”, CO_2 sidumise ja taandamise reaktsioone aga “pimereaktsioonideks”. Valgusreaktsioonide käigus kvant neeldub pigmendis, selle energia abil viiakse pigmendi elektron kõrgemale energiatasemele, see eraldub pigmendi molekulist ja vastavate ülekandeahelate abil viiakse lõpuks ühendile, millelt see on valmis CO_2 -le üle minema. Elektroni kaotanud pigment aga võtab uue elektroni vee lagundamisest.

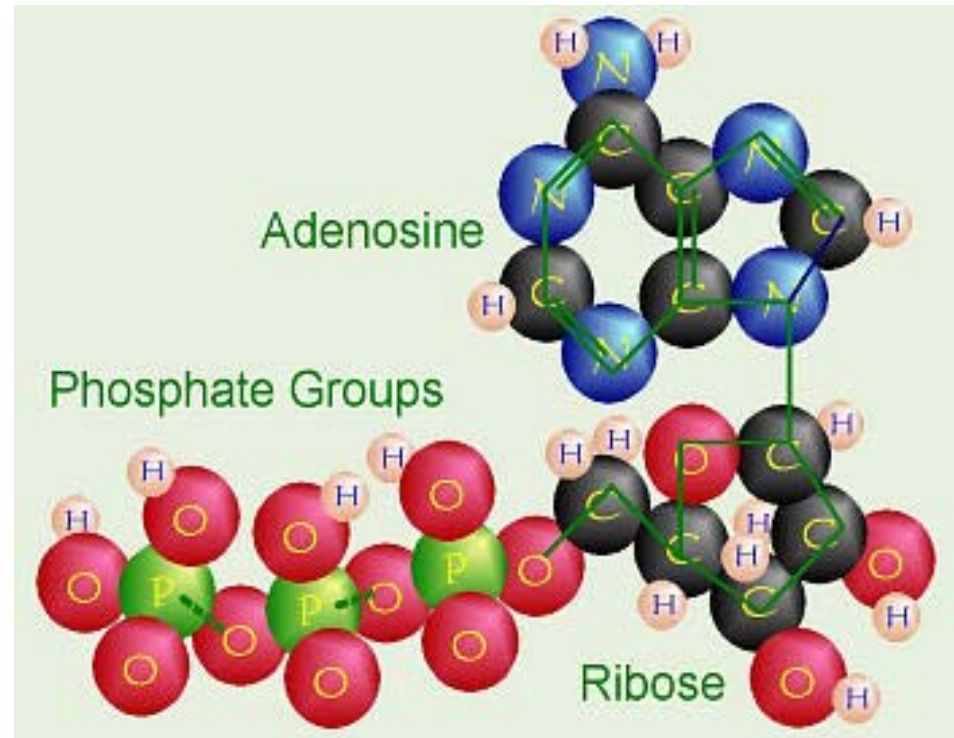
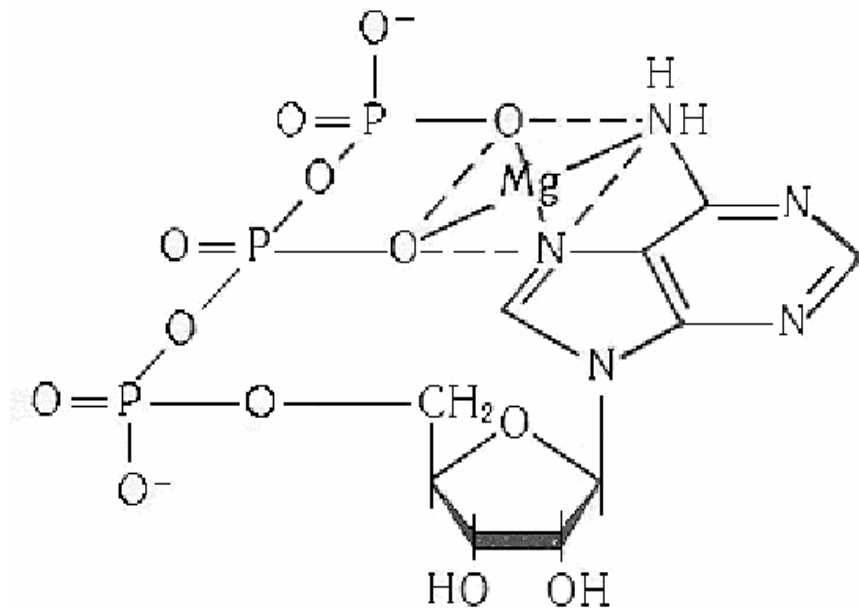
Valgusreaktsioonid on lühidalt järgmised



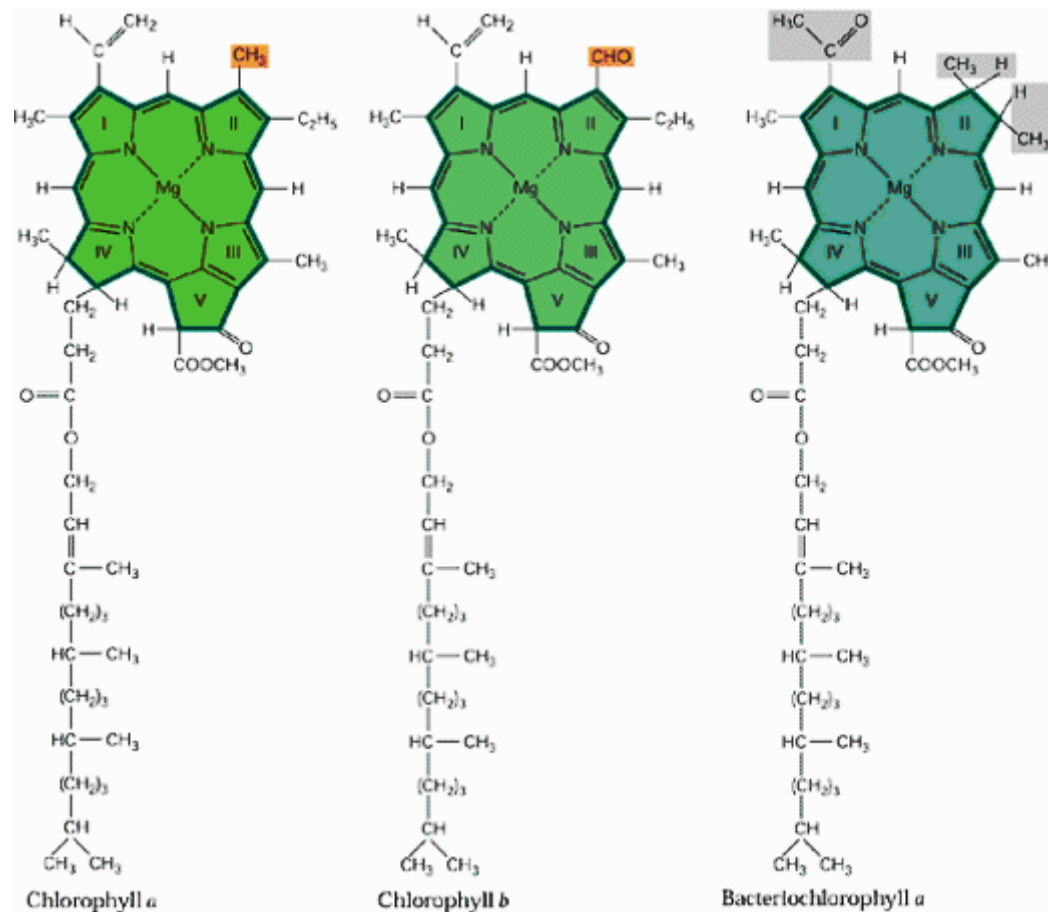
NADPH on universaalne elektronikandja, “nikotiinamiid adeniin-
dinukleotiid fosfaat”,

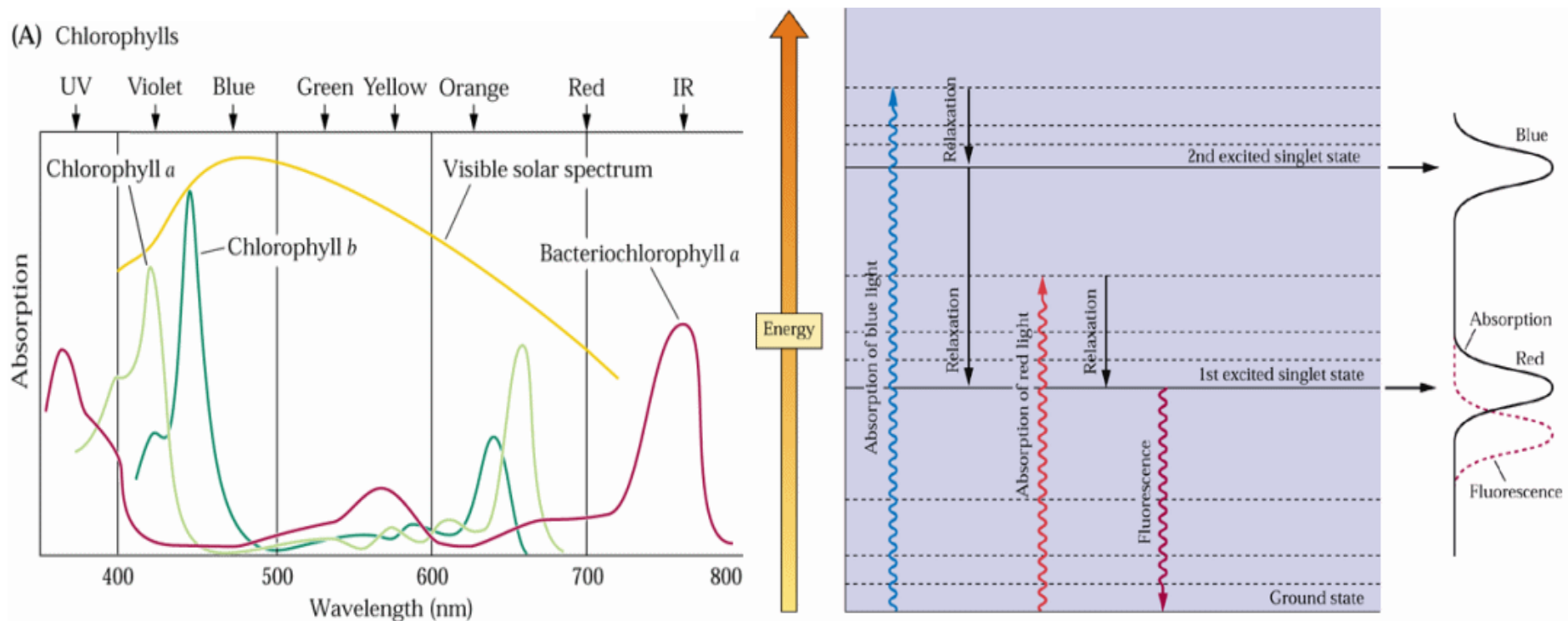


ATP energiarikkus seisneb selles, et fosfaatrühmad on O kaudu seotud valents-sidemega, kuid samal ajal on tugeva tõukejõu mõju all. Hüdrolüüsisides side katkeb ja HPO_3 lendab umbes püssikuuli kiirusega mõne teise molekuli koosseisu, viies osa energiat kaasa.

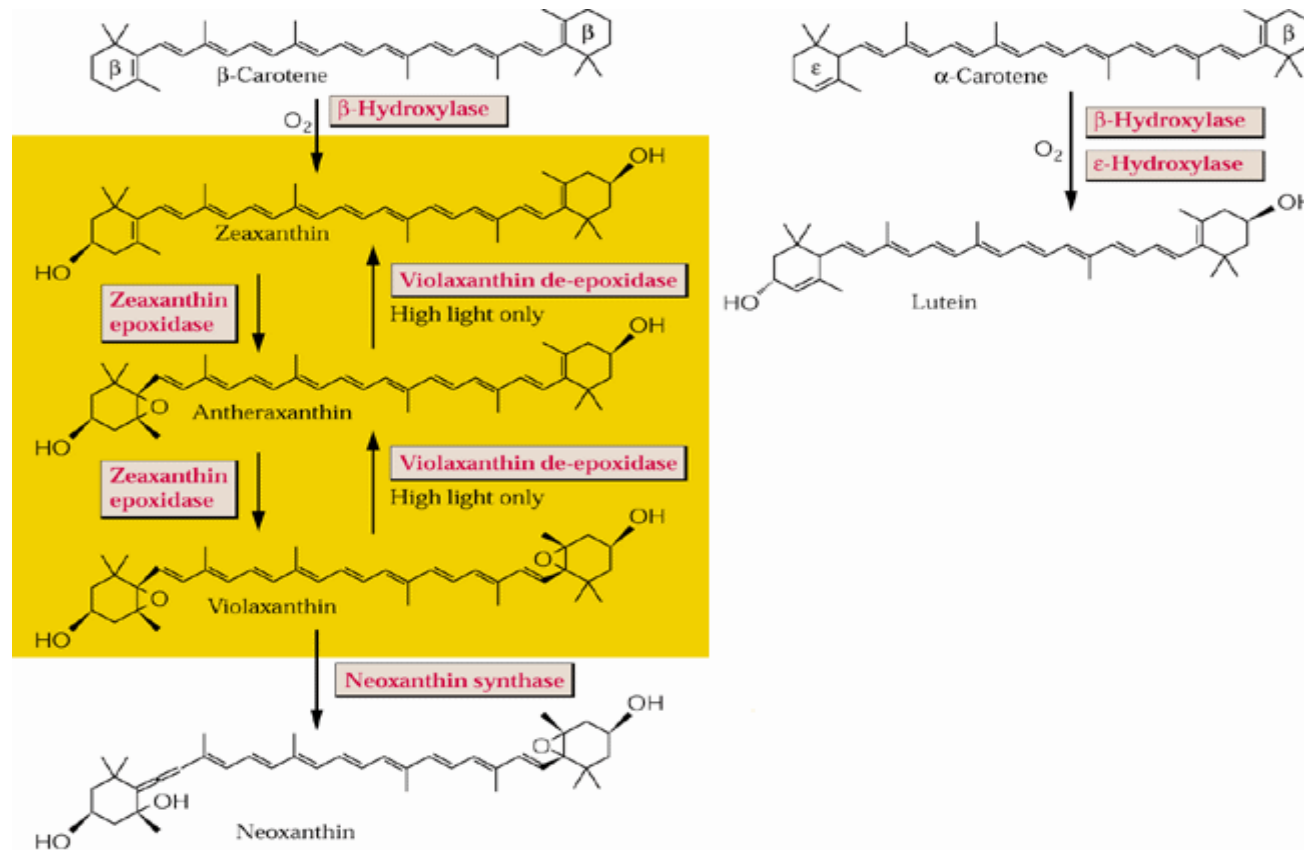


Pikemalainelise nähtava valguse neelamiseks on loodus konstrueerinud molekulid, milles esinevad pikad konjugeeritud sidemete ahelad (resonantsahelad), nn. pigmendid. Taimede fotosünteesi osalev tähtsaim pigment on klorofüll.

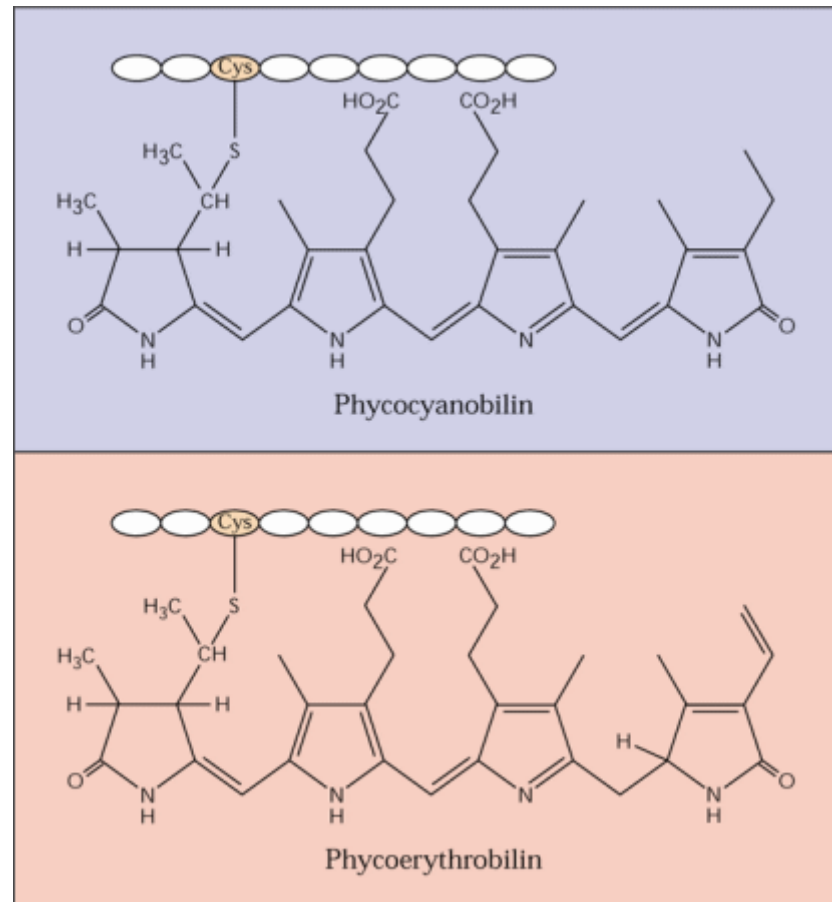




Klorofüllidel on kaks tugevamat neeldumisriba. Rohelistes klorofüllides Chla ja Chlb on need punases (650-680 nm) ja sinises valguses (430-470 nm, nn Soret riba). Sinise valgusega ergastumisel kukub elektron kiiresti punase riba energiale ja ainult seda saab kasutada fotosünteesiks. Punase riba ergastusenergia on 1.8 V. Kui fotosünteesi ei toimu, kiirgub energia fluorestsentsina.

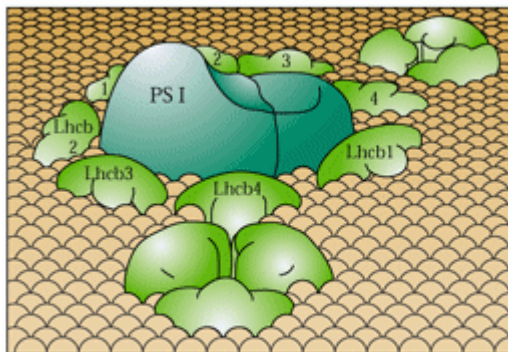


Et kasutada ka klorfüllis väheneelduvat rohelist ja kollast valgust, on kloroplastides nn abipigmendid, nt. karotenoidid. Xantofüllidel nimega violaxantiin ja zeaxantiin on veel eriline roll, sest nad aitavad vajadusel ka ülearust ergastust kustutada.

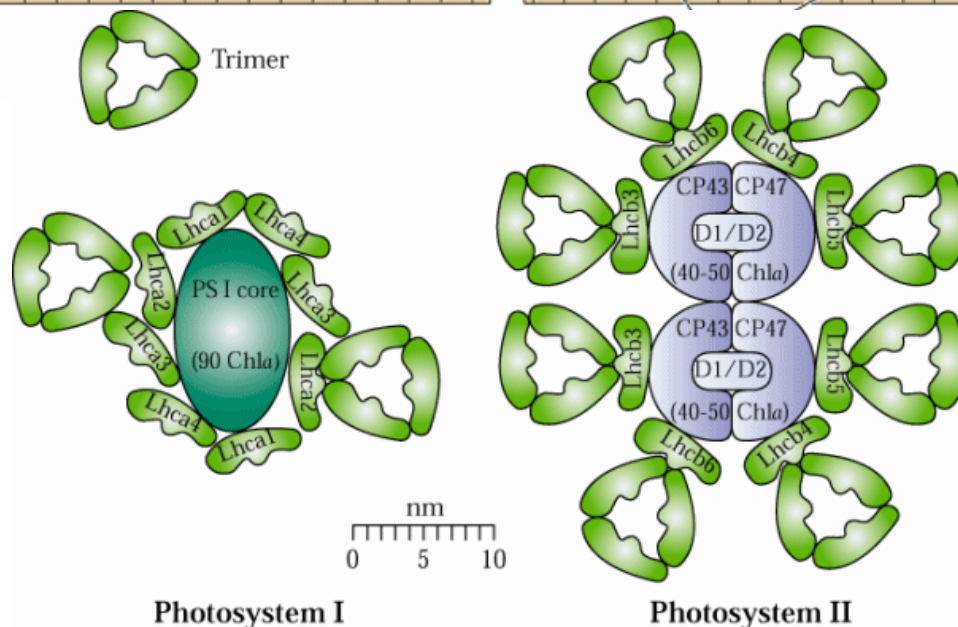
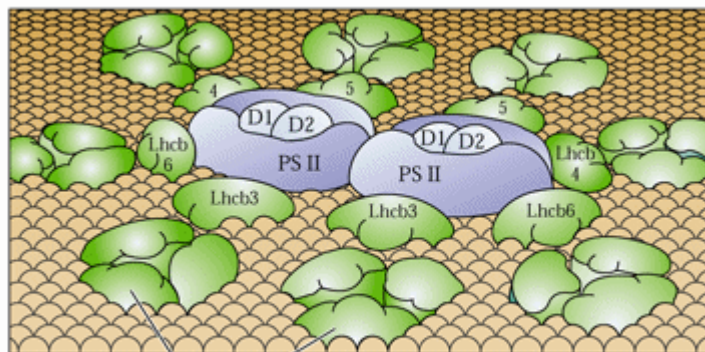


Vetikatel ja tsüanobakteritel (sinivetikatel) on veel mitmeid teisi abipigmente, nagu fükobiliinid, kuid kõik need annavad oma ergastuse edasi klorofüllile, fotosünteesi energiakonversiooni viib läbi ikkagi klorofüll.

(A) Photosystem I



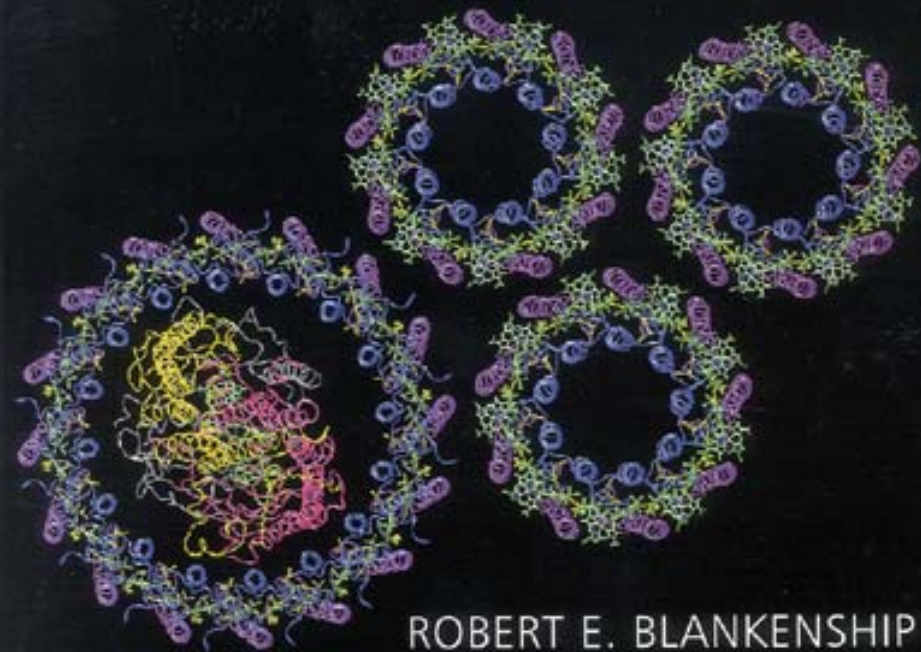
(B) Photosystem II



Ainult keskmised (skeemil) Chl-d on võimalised oma elektroni ära andma ja veelt (PSII) või plastotsüaniinilt (PSI) teise asemele saama.

Kuna iga klorofüllil kõrvale ei ole võimalik ehitada vee lagundamise ja elektroni ülekande keerukat valksüsteemi, siis on umbes 200 Chl + abipigmendid ühendatud valgust püüdvaks antenniks, väiksemate, 12 - 15 Chl sisaldavate elementide kaupa.

Molecular Mechanisms of Photosynthesis



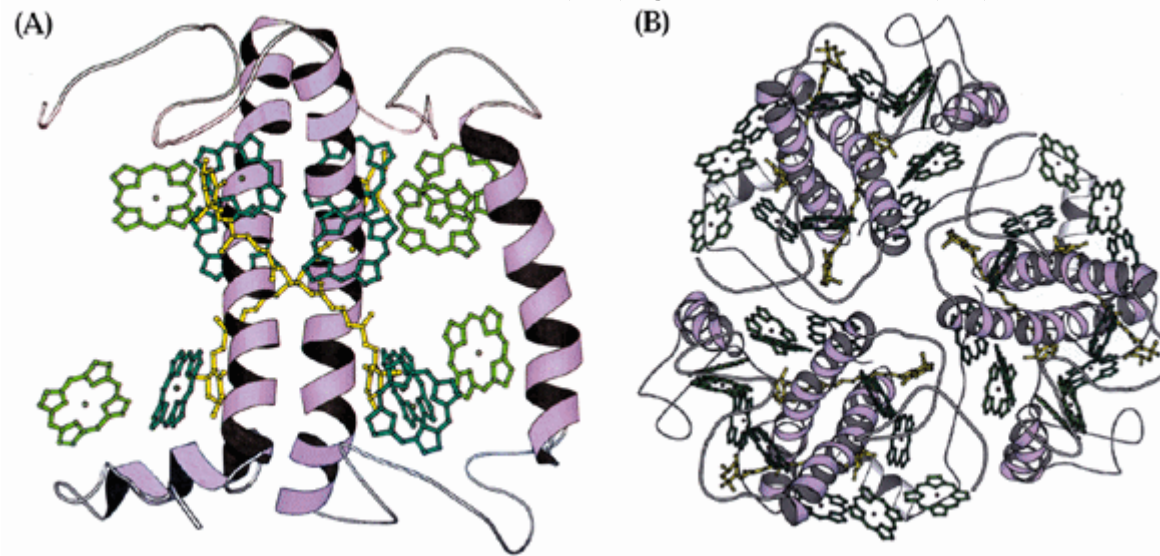
b

Blackwell
Science

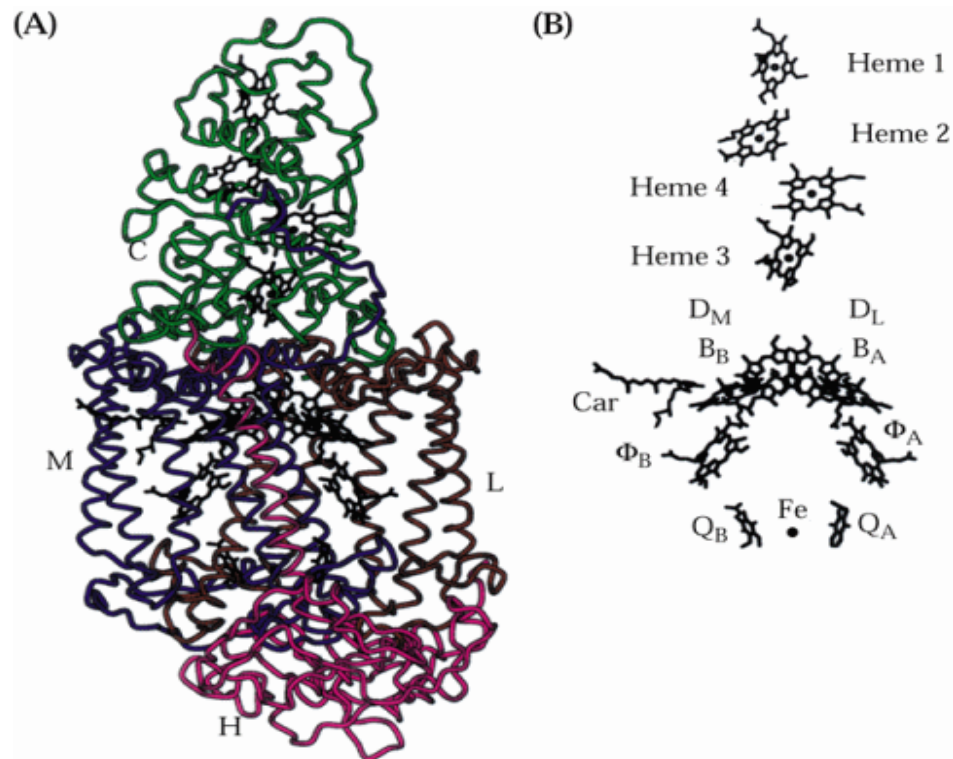
Mõnedes bakterites on aga klorofüllid paigutatud väga ilusasse ringikujulisse struktuuri, mille keskel asub reatsioonitsenter.

Meil tegeleb bakteriaalsete antennisüsteemide uurimisega prof. Arvi Freibergi grupp. Peamiseks probleemiks fotosünteesi antennisüsteemides on, kui kiiresti ja missuguste kvantmehhaaniliste mehhanismide abil ergastus liigub klorofüllilt klorofüllile, et lõpuks jõuda tsentripigmendile.

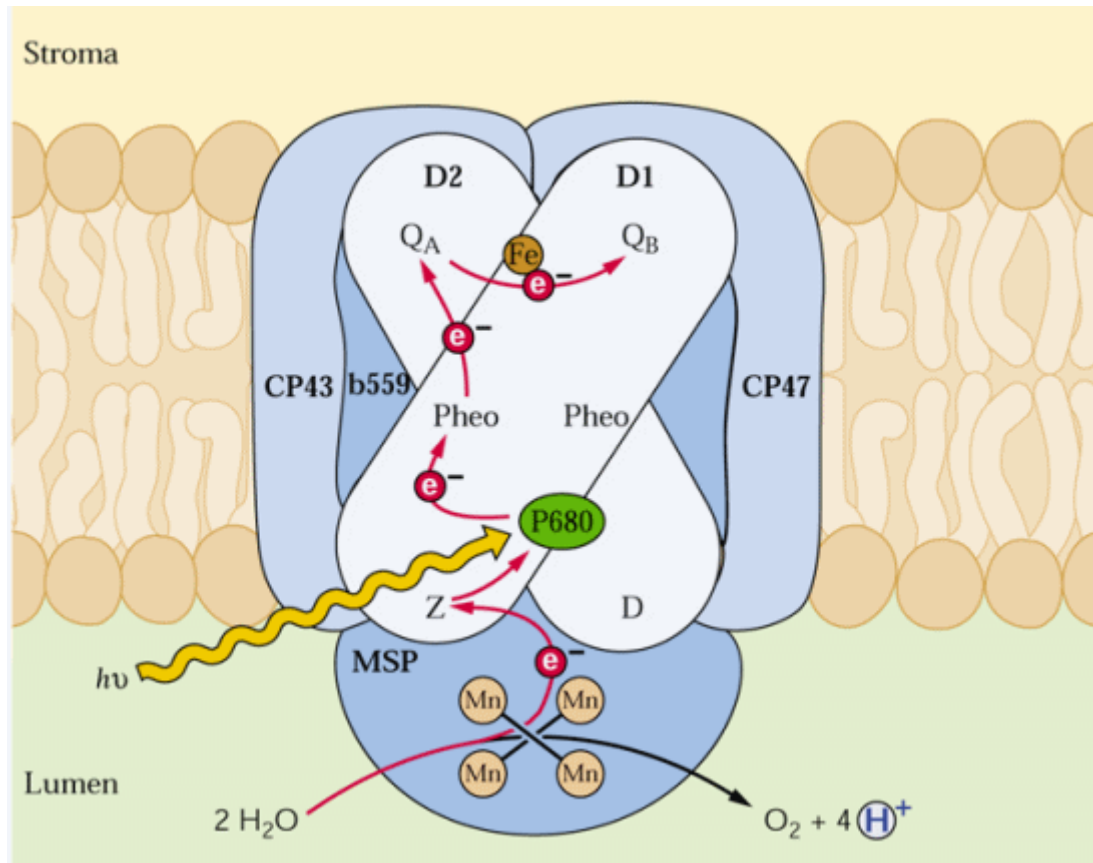
LHC monomeer (A) ja trimeer (B)



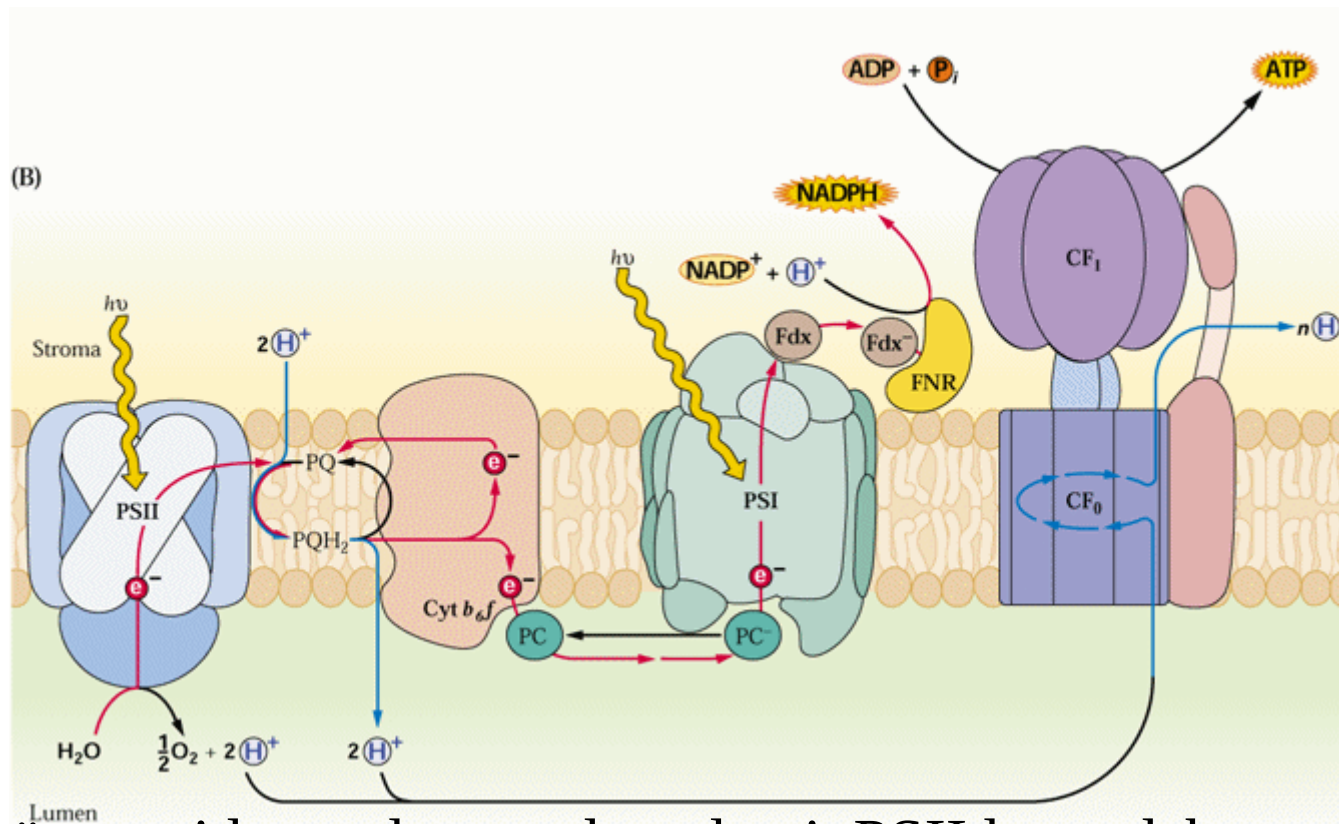
Valgust püüdvates kompleksides (LHC) moodustavad klorofüllid ja karotenoidid valkudega kompleksi, mis määrab kindlaks pigmendimolekulide orientatsiooni ja vahekauguse. Viimane on tähtis, sest ergastusenergia efektiivne ülekanne on võimalik ainult üsna kindlatel vahekaugustel. Kaasajal on nii valguspüüdvate komplekside kui ka fotosüsteemi tsentrite ehitus röntgenstruktuuranalüüsi meetoditega kindlaks tehtud.



Elektronmikrograafia, eriti aga röntgendifraktsioonanalüüsi abiga on praeguseks õnnestunud välja selgitada peaaegu kõigi nede komplekside sisestruktuur umbes 2Å lahutusvõimega, seega praktiliselt aatomi tasemel. Joonisel on PSII struktuur (see on bakteril *Rhodopseudomonas viridis*, millel vee lagundamise kompleks puudub, see on asendatud nelja heemiga, mis kannavad elektrone orgaanilistelt substraatidelt).

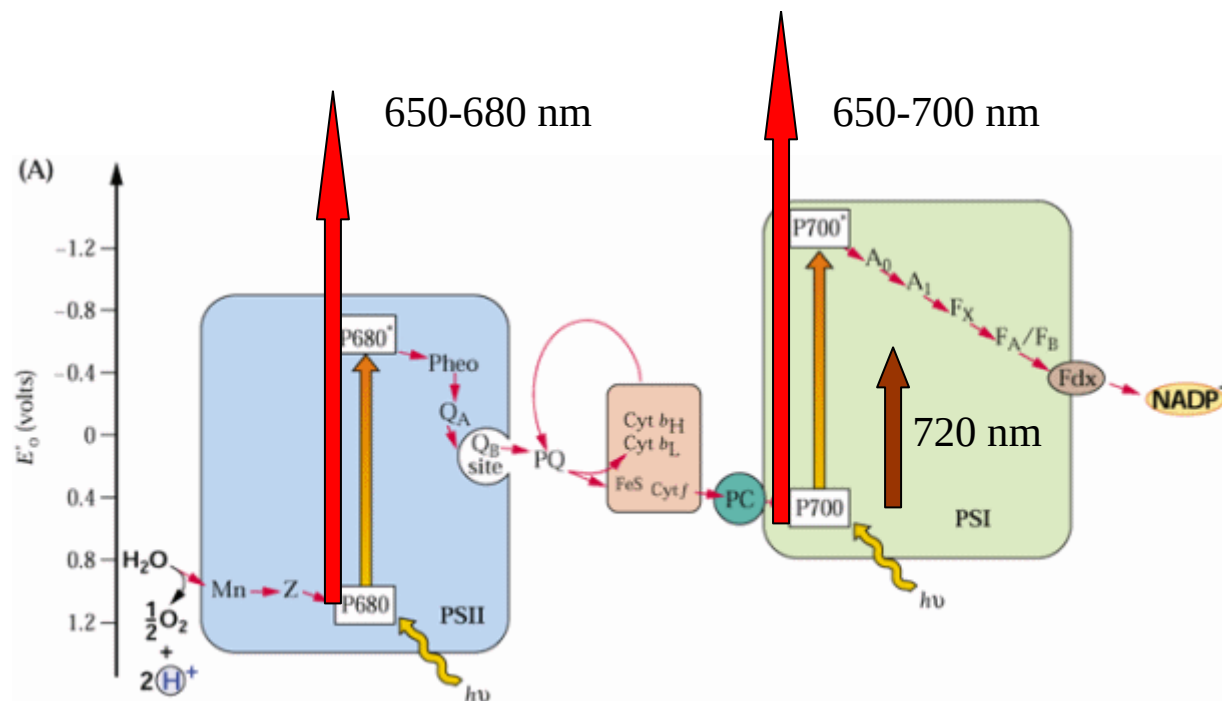


Fotosüsteemi keskosa koosneb kahest valgust D1 ja D2 ning neid ümbritsevatest, ka klorofüllid siduvatest proteiinidest CP43 ja CP47 (nende ümber paiknevad LHC-d näitamata). Vett lagundav kompleks on fotosüsteemiga ühendatud tülakoidi lumenipoolsel küljel. Selle koosseisus on tähtsad neli Mn aatomit

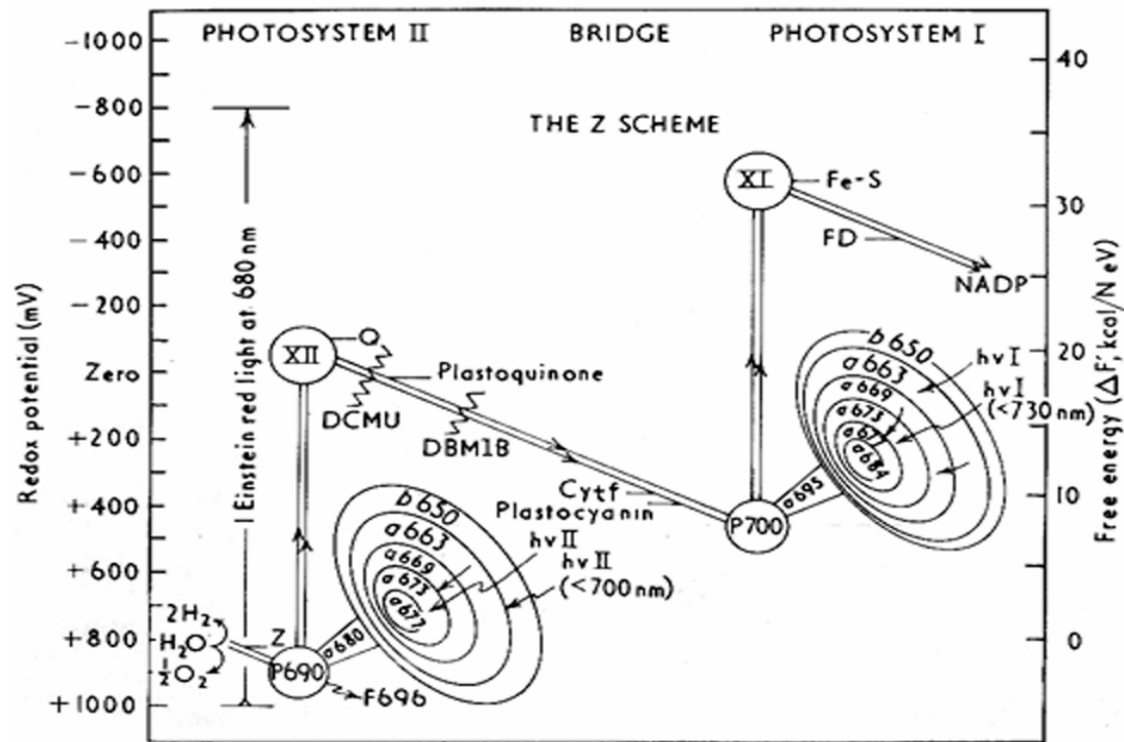


Fotosüsteemid moodustavad tandemi. PSII lagundab vett, kannab elektronid plastokinoonile, see neutraliseerub sidudes stroomast prootoni, difundeerub tsütokroom b_6f kompleksile, kus oksüdeerub andes elektroni Cyt f kaudu plastotsüaniinile (PC), viimane difundeerub PSI juurde ja annab elektroni valgusenergia abiga ferredoksiinile (Fd) ja sealt edasi NADP -le. Prootonid eralduvad Cyt b_6f juures lumenisse, sest tsütokroomis $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ ilma H^+ kaasamata

Esialgse energiatõusu, millest kogu reaktsioonide ahel algab, põhjustab kvandi neeldumine klorofüllis, mis viib elektroni ergastusnivoole, kuid fotosüsteemi valkkompleksis elektron ei lange enam tagasi, vaid siirdub kiiresti naabruses asuvale aktseptormolekulile, mille põhinivoo asub küll madalamal kui klorofüllil ergastusnivoo, kuid siiski kõrgemal kui klorofüllil põhinivoo. Nii muundubki osa kvandi energiast keemiliseks energiaks. Keemilist energiat mõõdetakse voltides vastava aine redokspotentsiaalina. Kahe aine redokspotentsiaalide erinevus näitab, missuguses suunas elektron liigub ühelt ainelt teisele ja kui palju seejuures energiat soojusena eraldub. Fotosünteesi valgusreaktsioonide energianivood (redokspotentsiaalid) on näidatud nn. Z-skeemina.



Kvandid tõstavad elektroni kumbki 1.8 V võrra, aga elektroni liikumisel klorofüllilt aktseptorile muutub sellest 0.8 V kohe soojuseks ja fotokeemilise reaktsiooni tulemusena salvestub umbes 1 V kummaski fotosüsteemis. Kahe fotosüsteemi vahel aga langeb elektroni energia veel umbes 0.8 V, nii et fotosünteesi energeetiline kasutegur on ainult $1.2/3.6 = 0.3$. Keemilises mastaabis on aga energiamuutused suured, nii et elektronide vool on praktiliselt pöördumatu. PSI ja PSII klorofüllid aga ei ole spektraalselt ühesugused: PSI-s on kaugpunased Chl-d, PSII-s ei teata olevat



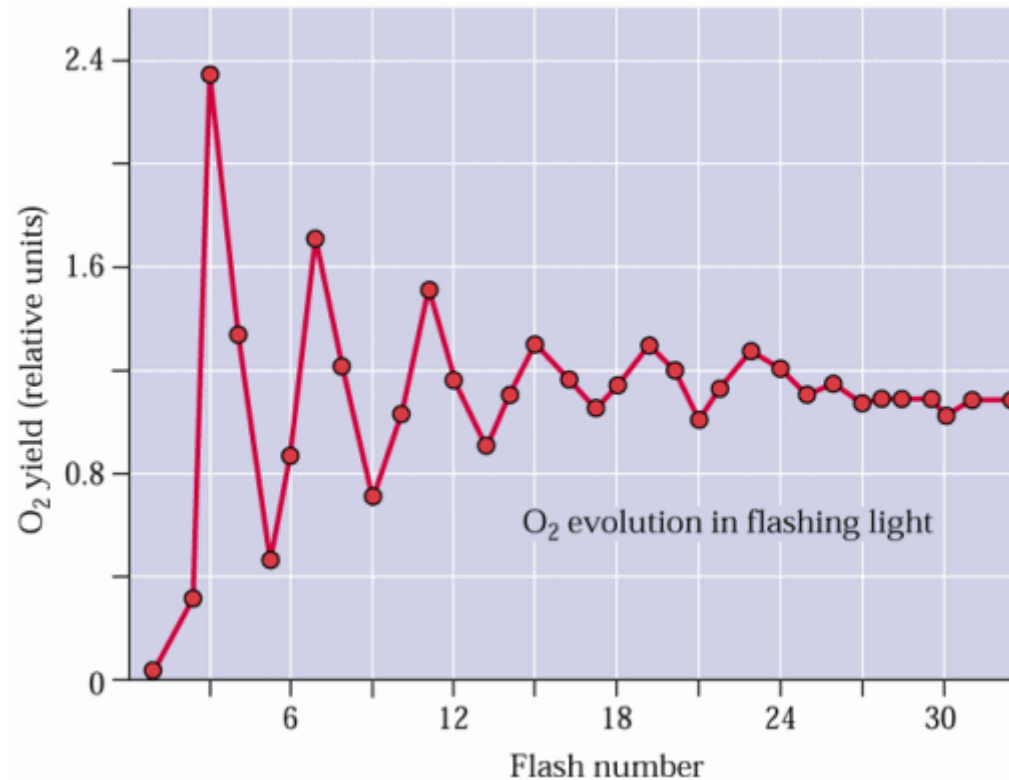
Z-skeem näitab, et valgus osaleb elektroni tõstmisel kaks korda, kõigepealt fotosüsteemis II (PSII) ja siis veel fotosüsteemis I (PSI). Kahe fotosüsteemi vahel elektron liigub allamäge, positiivsema redokspotentsiaali suunas. Aga see allalangemine ei ole energia raiskamine, vaid osa siin vabanenud energiast läheb üle prootongradiendi energiaks, mille abil sünteesitakse ATP. Seega, lisa-fotosüsteem II on vajalik selleks, et ATP sünteesi energeetiliselt toetada.

Fotosünteesi valgusreaktsioonide ahelas on järgmised tähtsad lülid

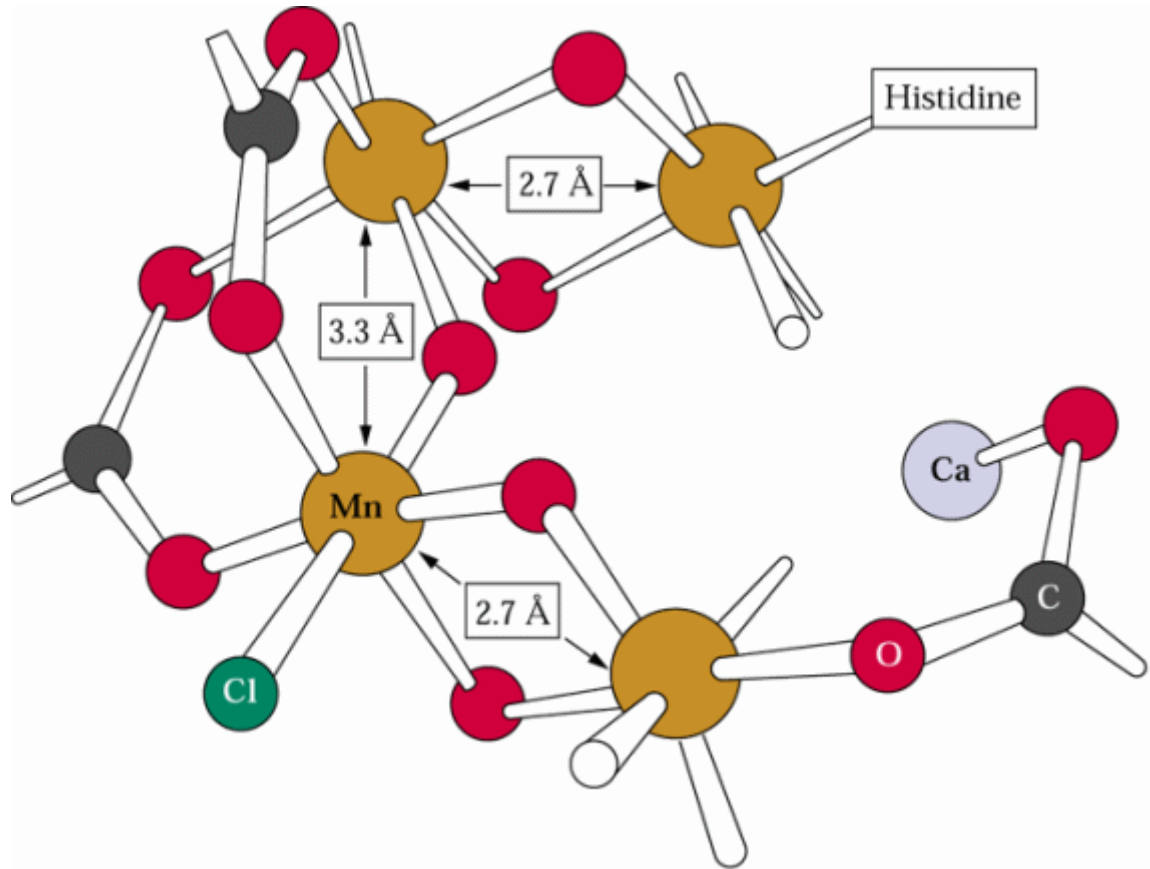
- 1) Elektroni ülekanne PSII doonorpigmentilt P680 aktseptorkinoonidele Q_A ja Q_B
- 2) Vee lagundamine ja oksüdeerunud P680 taasredutseerumine
- 3) Prootoni liitmine, plastokinooni QH_2 eraldumine PSII-lt ja difundeerumine tsütokroom b_6f (Cyt b_6f) kompleksi juurde
- 4) Q-tsükkel: Elektroni ülekanne läbi Cyt b_6f koos sellega paardunud H^+ vabanemisega tülakoidi luumenis.
- 5) Elektroni liikumine Cyt f -lt plastotsüaniinile (PC) ja sellelt PSI doonorpigmentile P700, (eelnevalt valguse poolt oksüdeeritud)
- 6) Elektroni ülekanne läbi PSI ferredoksiinile (Fd) ja sealt NADP-le

Peaaegu kõikidel etappidel on ülekantavate elektronide arv doonoris ja aktseptoris erinev, mis nõuab vastavate “akumulaatorite” olemasolu.

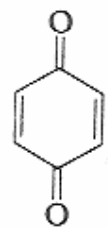
O₂ eraldumine ühepöörde-välkudes



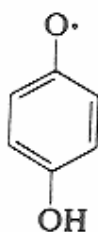
Kui klorella suspensiooni valgustati 5 mikrosekundiliste ksenoonvälkudega, siis O₂ eraldus iga neljanda ajal, alguses aga kolmandal välgul. See tähendab, et neli elektroni kantakse ühekaupa üle mingist akumulaatorist, ja siis ühekorraga lagundatakse kaks vee molekuli, nii et eraldub O₂. Pimedas on esimene positsioon juba oksüdeeritud, O₂ eraldub pärast esimest kolme välku.



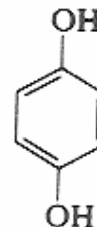
Elektronid eemalduvad ühekaupa iga välgu ajal niisugusest 4 Mn kompleksist, mis akumulereib 4 positiivset vakantsi, mis siis korraga täituvad 2 H₂O oksüdeerimisel. Neid akumulereuvaid e-vakantse nimetatakse s-seisunditeks (s-states). On näidatud ka histidiin, mille kaudu e- liiguvad P680+ re-redutseerima



quinone

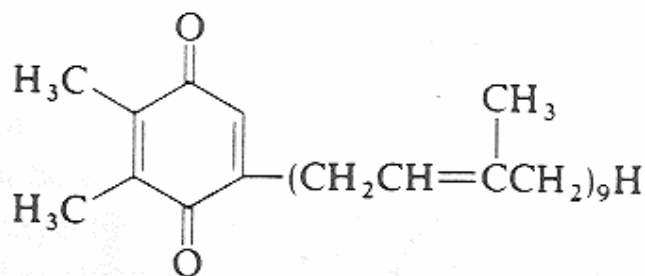


semiquinone

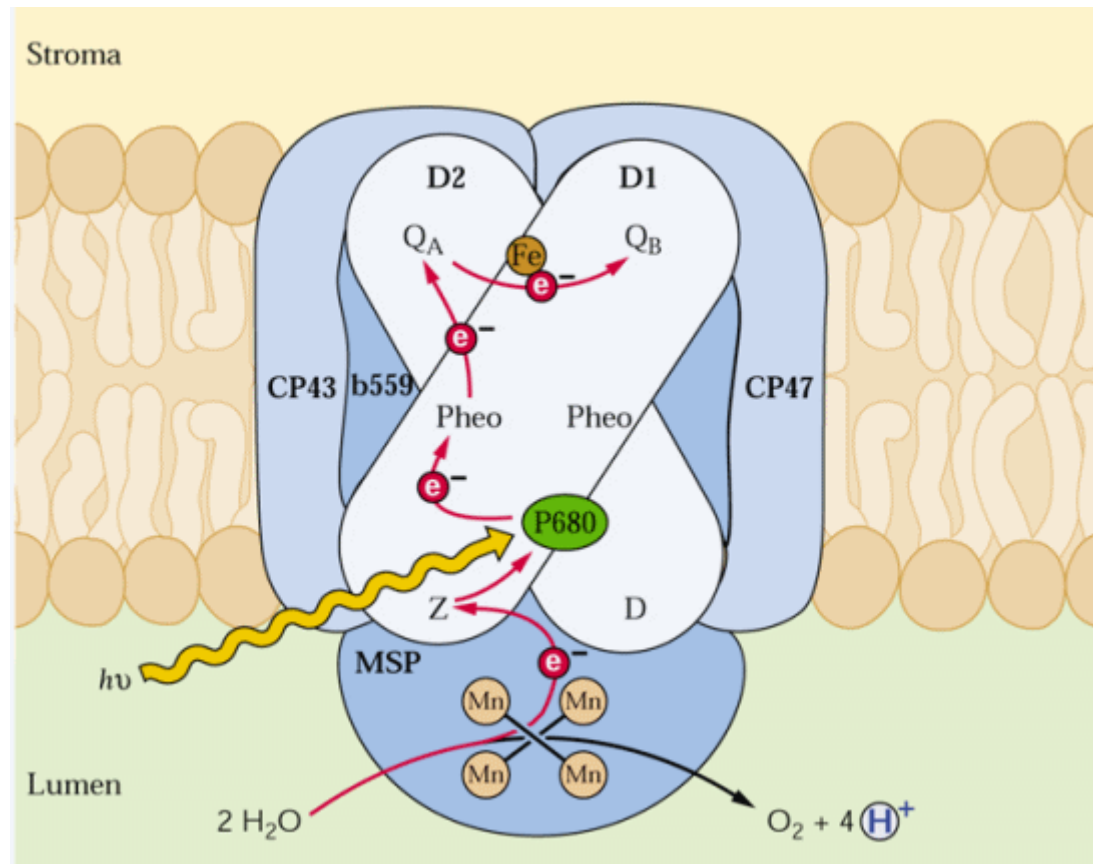


hydroquinone

There is great variation among quinones because of substituents attached to the ring; e.g., plastoquinone A is

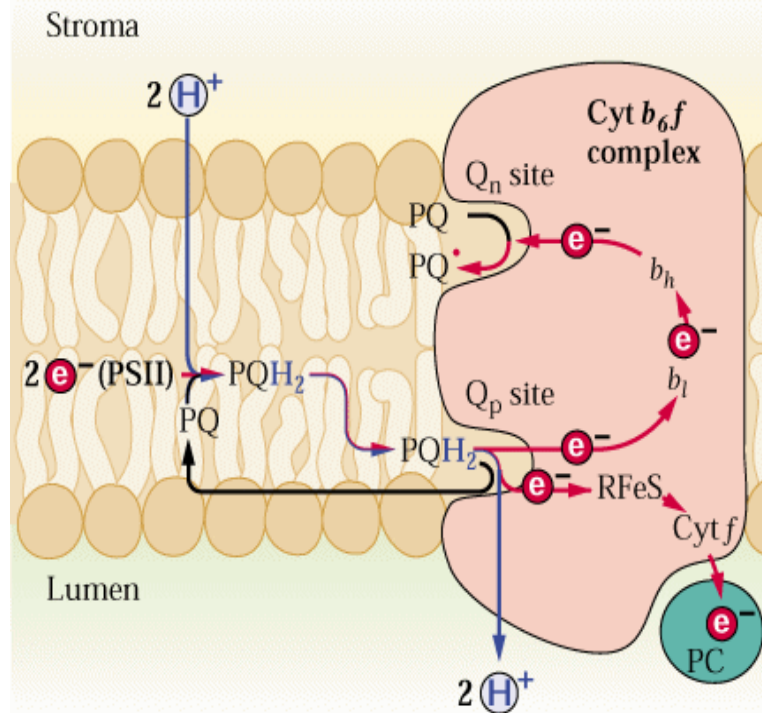


Fotosüsteemis II on elektroni aktseptoriks plastokinoon. Kinooni molekuli taanduv/oksüdeeruv osa on sümmeetriline benseeni ring. Molekul on stabiilne olles kahelt poolt oksüdeeritud või taandatud (kinoon/kinoool). Ühe elektroniga taandades tekib semikinoon, milles hapniku vaba radikaal on ebastabiilne, energeetiliselt kõrgemal tasemel kui kinoon/kinoool. Seega, kinoon on kahe elektroniline elektronikandja.

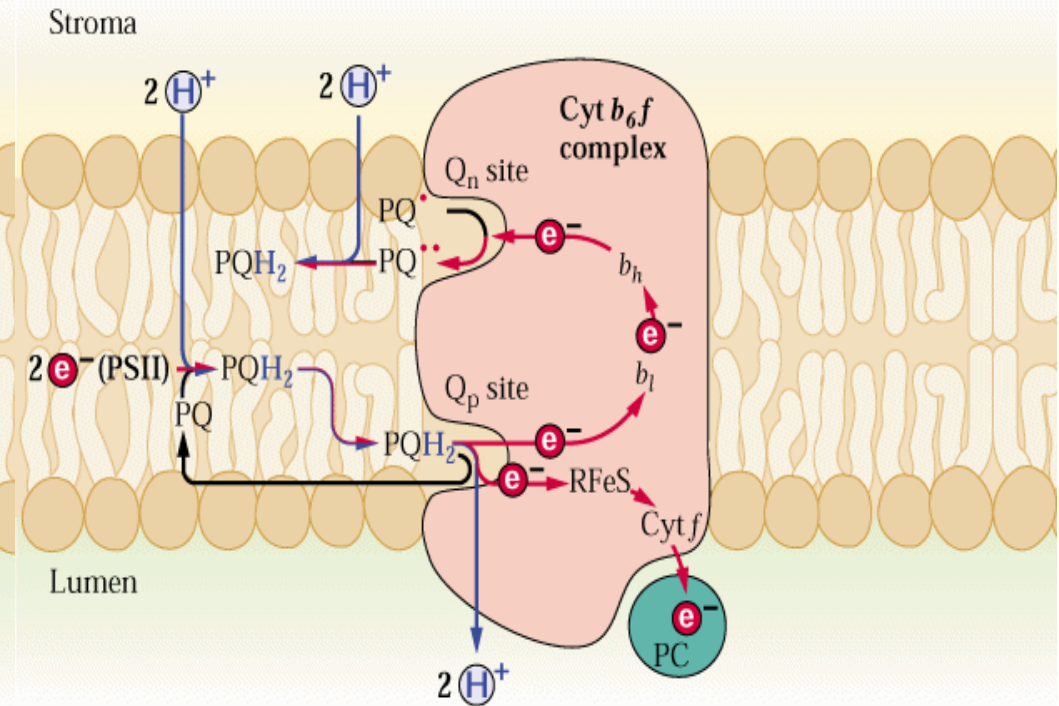


Fotosüsteemi II aktseptorpoolel on kaks kinooni, Q_A ja Q_B . Q_A on valgus kinni ja annab elektroni Q_B -le. Kui Q_B -l koguneb kaks elektroni, lisanduvad stroomast prootonid, neutraalne kinoon vabaneb ja difundeerub membraani lipiidfaasis (kinoonil on hüdrofoobne saba) tsütokroom b_6f kompleksile, kus oksüdeerub, andes elektronid tsütokroomi rauale, prootonid vabanevad luumenisse

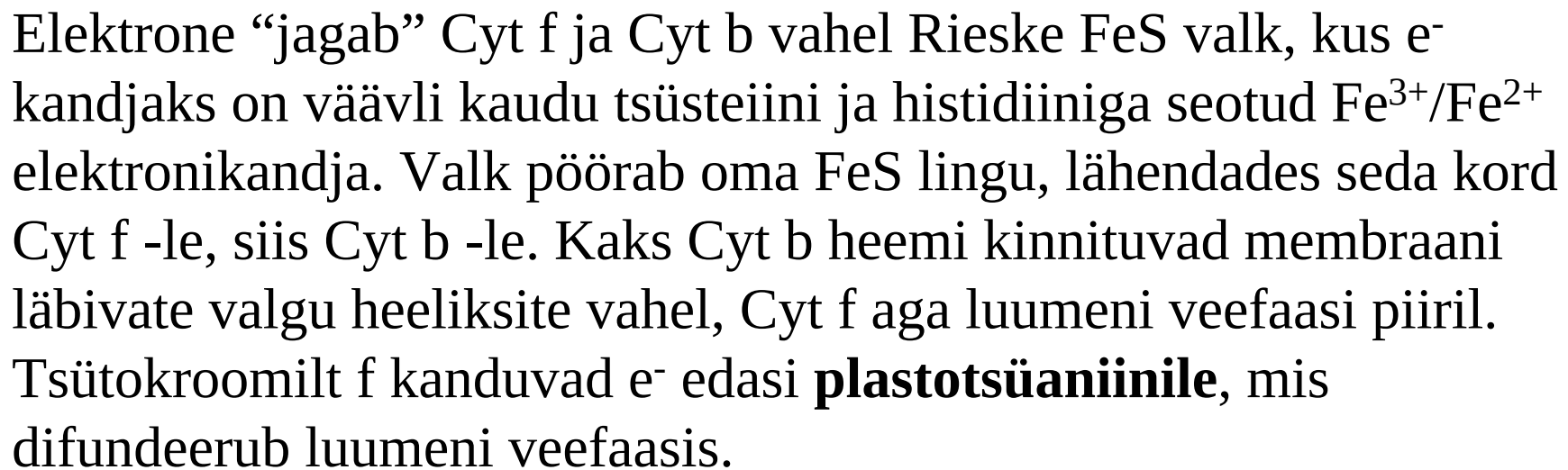
(A) First turnover



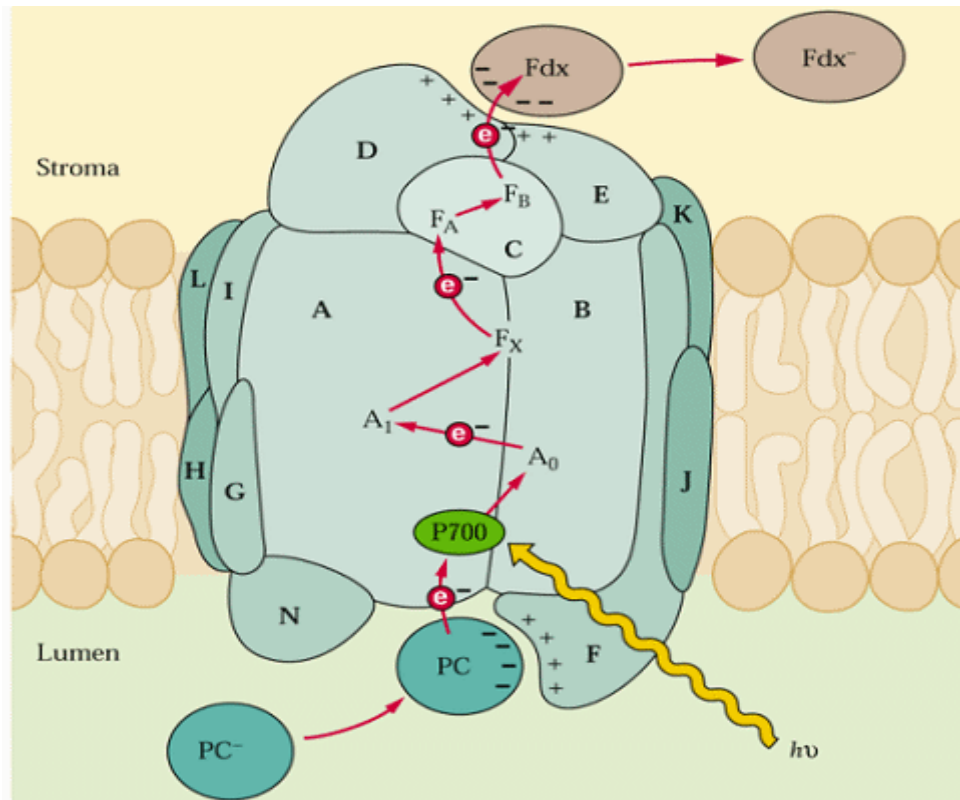
(B) Second turnover



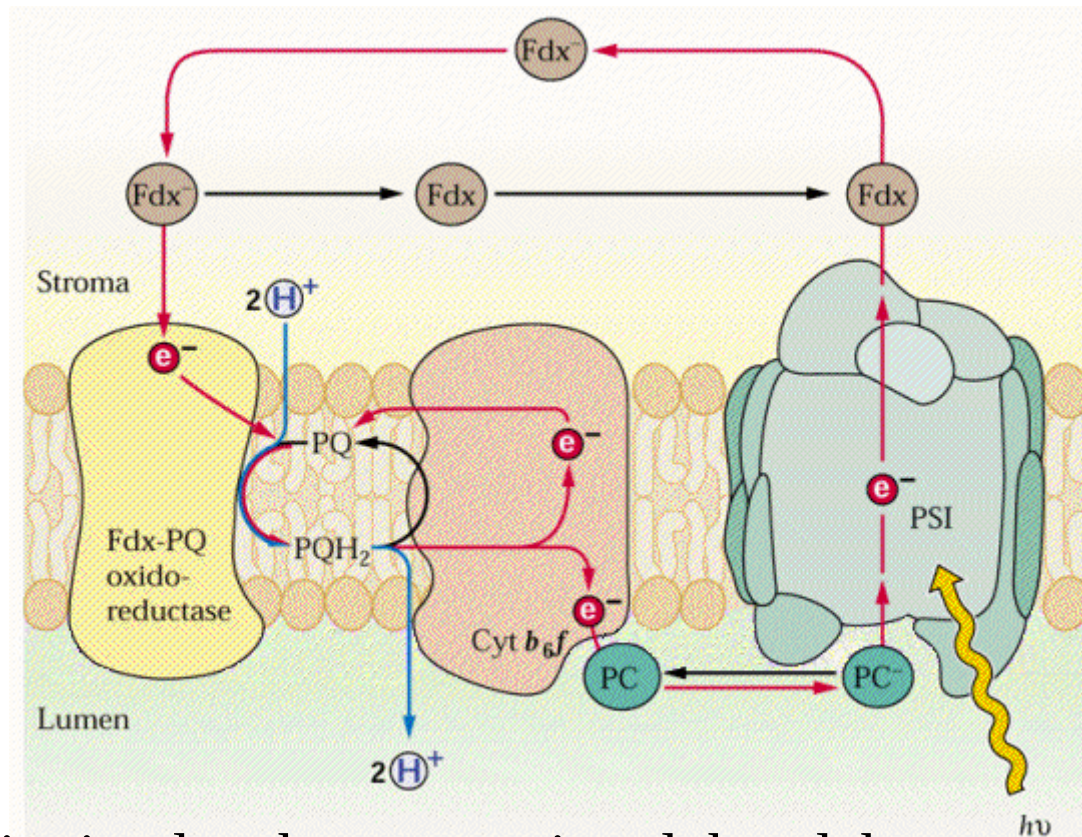
Q-tsükkel: imeline molekulaarmasin, mis võimaldab igal e-transportida kaks H^+ (P. Mitchell, Nobeli preemia). Esimene PQH_2 oksüdeerub luumeni (alumises) saidis, $1 e^- \rightarrow Cyt f \rightarrow PC$, $2e^- \rightarrow Cyt b_h$. Teine PQH_2 oksüdeerub, $1. e^- \rightarrow Cyt f \rightarrow PC$, $2e^- \rightarrow Cyt b_l$. Nüüd $Cyt b_h$ ja $Cyt b_l$ korraga redutseerivad plastokinooni ülemises, strooma saidis. Stroomast võetakse kaks H^+ , ja ka see kinoon oksüdeeritakse luumeni saidis. Üks e^- kannab ühe H^+ , teine $2H^+$ ja kolmas $3 H^+$, keskmiselt kannab iga e^- kaks H^+ .



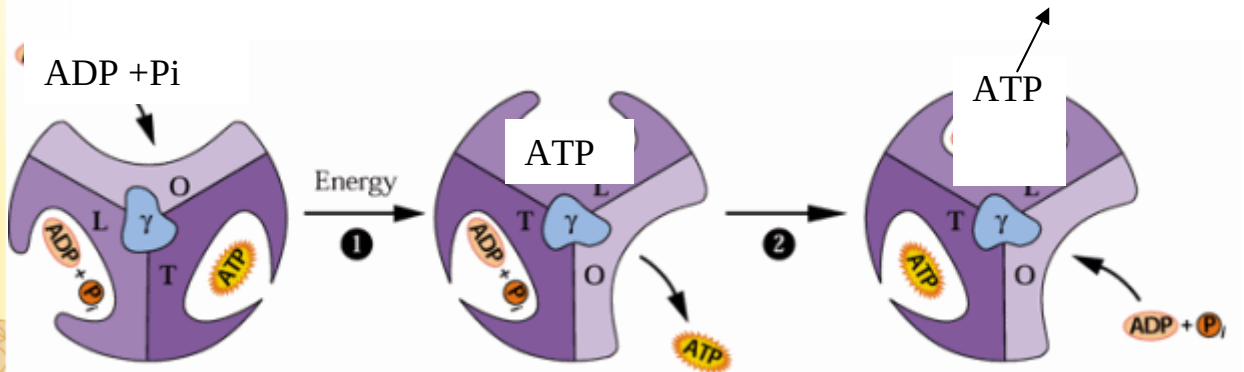
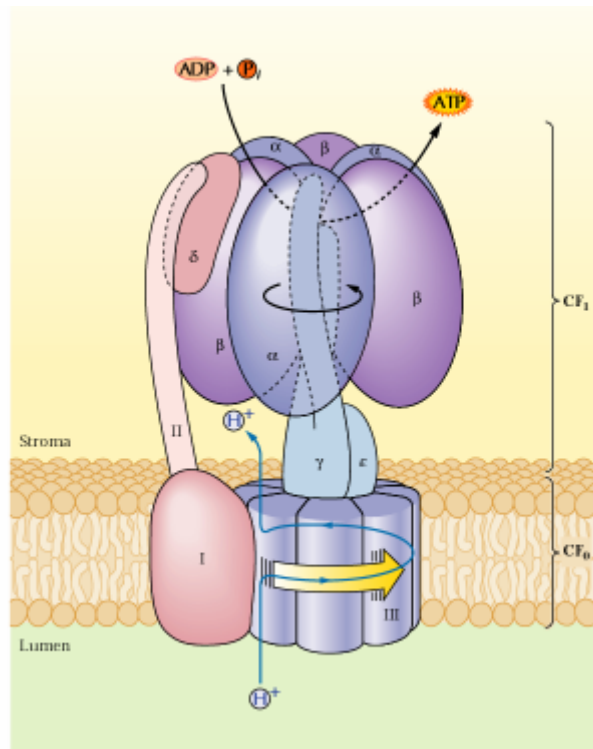
Plastotsüaniin on umbes 700 Da molekulmassiga väike valk, milles elektronikandjaks on metall, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$. Plastotsüaniin difundeerub luumeni veefaasis, kandes e^{-} Cyt f ja PSI doonrpigmendi P700 vahel.



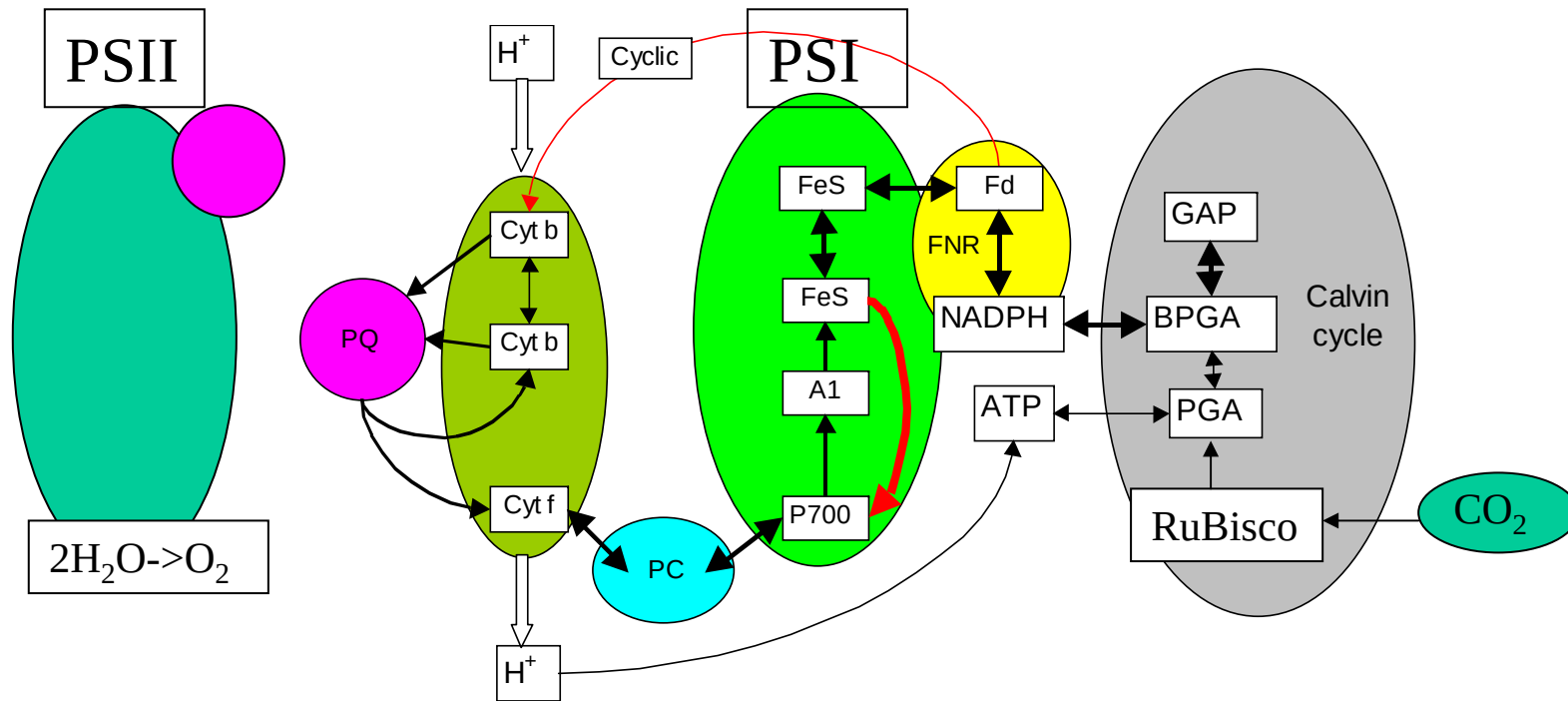
Fotosüsteem I (PSI) on põhimõttelt sarnane PSII -ga, e^- ülekandjad on aga teised ained, millel on negatiivsem redokspotentsiaal: A_0 - klorofüll, A_1 - füllokiinon, F_x , F_A , F_B , FeS kompleksid, Fd, ferredoksiin. Tsentrivalgud A ja B sisaldavad ka umbes 100 Chl, LHC1 veel umbes 100 Chl. Joonisel on Fd näidatud vabanevana, kuid tegelikult e^- ülekanne NADP -le toimub seotud Fd kaudu



Üks võimalusi täiendavaks prootonite ülekandeks on tsükliline elektrontransport. Selle käigus elektron ei liigu PSI aktseptorpoolelt mitte edasi ferredoksiinile ja NADPH-le, vaid pöördub tagasi, redutseerides veel kord kinooni. Tsüklilise elektrontranspordi mehhanism ei ole selge, selge ei ole isegi mitte see, kui suure kiirusega ta tegelikult toimub. Fd - PQ reduktase on avastamata, tegelikult e^- liiguvad $Fd \rightarrow Cyt\ b$ -le, osaledes Q -tsükli



ATP süntees. Luumenisse kogunevad prootonid (ΔpH kuni 3, H^+ kontsentratsioonide suhe kuni 1000), pressivad välja ATP süntaasi CF_0 (rootor-staator) kompleksi kaudu, pannes pöörlema γ -valgu. γ -valgu pöörlemine muudab CF_1 kompleksis kolme ATP sünteesi saidi konformatsiooni. 1. seis: ADP ja P_i sisenemine; 2. seis: saidi sulgumine ja ATP teke; 3. seis: ATP eraldumine. Täisringi kohta kulub 12 H^+ ja sünteesitakse 3 ATP-d (igas saidis üks), seega kulu $4H^+/ATP$ (joonisel vt. text-box täiendusi, nii igas saidis)



NADPH ja ATP sünteesiga lõpevad nn valgusreaktsioonid. Neid kofaktoreid kasutatakse nn. pimereaktsioonides, milles toimub CO₂ taandamine, suhkru ja tärklise süntees. Aktseptorpoolle taandatakse NADPH vahendusel bisfosfoglutseraati (BPGA). Viimane aga tekib CO₂ assimilatsioonil fosfoglutseerhapest (PGA), mis fosforüülitakse ATP abil.

Nagu nägime, on membraanis neli suuremat kompleksi: fotosüsteemid II ja I (PSII ja PSI), nende vahel elektrone piki membraani edasiandev ja samal ajal prootoneid risti mebraani läbi kandev tsütokroom b_6f (Cyt b_6f) ja, lõpuks, ATP süntaas, mis prootonid uuesti välja laseb ja nende energia arvel ATP-d sünteesib. PSII ja Cyt b_6f vahel kannab elektrone membraani sees difundeeruv plastokinoon, Cyt b_6f ja PSI vahel aga kannab elektrone luumenis difundeeruv plastotsüaniin. Need kaks liikuvat elektronikandjat asuvad erinevates kompartmentides, et mitte 'lühist' tekitada, s.t. mitte võimaldada elektronidel Cyt b_6f kompleksist mööduda.

Kokku jääb iga elektroni kohta luumenisse kolm prootonit ($3H^+/e^-$), millest üks eraldus vee lagundamisel ja kaks seoses plastokinooli oksüdeerimisega Cyt b_6f kompleksil. Koos nelja elektroni jõudmisega transportahela lõppu (2 NAPH sünteesiga) transporditakse $12 H^+$, mis võimaldavad sünteesida 3 ATP, täpselt stöhhiomeetriliselt vajalik hulk ühe CO_2 sidumiseks.