انتقال الإلكترون و تفاعلات الفسفرة في التمثيل الضوئي

مقدمة

تسبب الطاقة الضوئية الممتصة بجزيء الكلوروفيل إعادة ترتيب التركيب الإلكتروني له و يكون نتيجة ذلك تكوين جزيء كلوروفيل ذي تناسق غير ثابت بدرجة كبيرة و يكون في حالة الإثارة و يعود الكلوروفيل إلى حالته الأصلية الأولى و هي حالة الخمود في زمن مقداره 10^{-9} من الثانية أو أقل. و تسمى هذه العملية بالإثارة الكيموضوئية في البلاستيدات الخضراء و هي المسؤولة مباشرة عن:

-أكسدة الماء ضوئيا

-اختزال المرافق الإنزيمي Nicotineamide adenine dinucleotide phosphate ($NADP^+$) ويسمى الاختزال الضوئي

-فسفرة مركب Adenosine diphosphate (ADP) إلى (ATP) و تسمى بالفسفرة الضوئية.

و هذه التأثيرات المرتبطة بالتفاعلات الكيموضوئية (تفاعلات الضوء، أي تحتاج للضوء كي تتم) تشكل في الواقع مظهرا فريدا من مظاهر التمثيل الضوئي و تشكل المصدر الأساسي لكل صور الطاقة الكيموحيوية.

و بعد تكوين جزيئات ATP , $NADPH_2$ يستغلا في تفاعلات تثبيت CO_2 و التي تسمى في العادة (بتفاعلات الظلام، أي لا تحتاج للضوء كي تتم). و في أغلب أو العديد من النباتات يثبت CO_2 باتحاده مع سكر الريبلوز 5،1 ثنائي الفوسفات ليعطي جريئتين من حمض 3-فوسفوجليسريك، و الخطوات التالية تسمى دورة كالفن و بنسون، و تشمل تحويل حمض 3-فوسفوجليسريك إلى السكريات المفسفرة، و في بعض النباتات الأخرى و التي تسمى نباتات رباعية الكربون (C_4) و كذلك النباتات ذات الأنسجة المتشحمة اللحمية و التي يحدث فيها ما يسمى بأيض الحمض الشحمي Crassulacean acid metabolism (CAM) فان CO_2 في هذين النوعين من النباتات يتفاعل مع فوسفوانيول حمض البيروفيك ليكون مركبا رباعي الكربون.

أصل (منشأ) الأكسجين في عملية التمثيل الضوئي

أظهرت الدراسات الكيموحيوية المقارنة و التي قام بها العالم فان هيل بعض الخطوات المبدئية التي تقودنا إلى الحديث في عملية التمثيل الضوئي، و لقد أوضح فان هيل أن اختزال CO_2 بالبكتيريا التي تقوم بعملية التمثيل الضوئي يحتاج في نفس الوقت إلى أكسدة مادة مانحة للهيدروجين يكون مصدرها بيئة النمو، و لاحظ أيضا أن تمثيل CO_2 في البكتيريا لا يصاحبه انطلاق O_2 و يتوقف تمثيل CO_2 عند استهلاك المادة المانحة للهيدروجين، و توجد العديد من المواد المانحة للهيدروجين التي تستعمل بالأنواع المختلفة من البكتيريا الممثلة

ضوئيا، و بعض هذه المواد تكون عضوية مثل الكحولات البسيطة و الأحماض العضوية، و بعضها يكون غير عضويا مثل كبريتيد الهيدروجين و الثيوكبريتات و الهيدروجين الجزيئي. و يحتاج تمثيل CO_2 في بكتيريا الكبريت الخضراء إلى وجود كبريتيد الهيدروجين كمصدر للهيدروجين، و أحد منتجات هذا التفاعل هو إنتاج الكبريت الجزيئي.

و بالمقارن فان التمثيل الضوئي في الطحالب و النباتات الراقية يحتاج إلى الماء كمصدر للهيدروجين، و يكون O_2 الجزيئي هو أحد منتجات هذه العملية، و تمثل المعادلتان التاليتان نوعين من التمثيل الضوئي:

$$2H_2S + CO_2 \xrightarrow[\text{الضوء}]{\text{بكتيريا الكبريت الخضراء}} 2S + (CH_2O) + H_2O$$

$$2H_2O + CO_2 \xrightarrow[\text{الضوء}]{\text{طحالب أو نباتات راقية}} O_2 + (CH_2O) + H_2O$$

و لقد شجع التشابه الواضح بين التمثيل الضوئي في كل من البكتيريا و النباتات الراقية اقتراح صيغة عامة للتمثيل الضوئي هي :

$$2H_2A + CO_2 \xrightarrow[\text{البلاستيدات}]{\text{الضوء}} 2A + (CH_2O) + H_2O$$

و توجد عدة نقاط مهمة في ملاحظات فان هيل على التمثيل الضوئي هي:

1- يكون مصدر O_2 المتصاعد في التمثيل الضوئي هو الماء و ليس CO_2.

2- لا يعتمد تمثيل CO_2 الفعلي على الضوء (المقصود تثبيت CO_2 أي ما يسمى بتفاعلات الظلام).

تكون وظيفة التفاعلات الكيموضوئية هو إمداد الطاقة اللازمة لنقل الهيدروجين اللازم للخطوات الاختزالية في تمثيل CO_2.

لقد أيدت و عضدت الدراسات التي تمت باستخدام النظائر المشعة Isotopes أن الماء هو المصدر الوحيد للأكسجين المتصاعد في عملية التمثيل الضوئي و ذلك باستخدام الأكسجين الثقيل O^{18} ، فمثلا إذا أنجزت العملية في وجود H_2O^{18} فان الأكسجين المتصاعد يكون من النوع الثقيل O^{18} ، أما إذا أنجزت العملية في وجود الماء العادي و CO_2^{18} ، فان الأكسجين المنطلق يكون من النوع العادي.

$$2H_2O^{18} + CO_2 \xrightarrow[\text{الضوء}]{\text{كلوروبلاست}} O_2^{18} + (CH_2O) + H_2O$$

$$2H_2O + CO_2^{18} \xrightarrow[\text{الضوء}]{\text{كلوروبلاست}} O_2 + (CH_2O^{18}) + H_2O^{18}$$

واعطى تفاعل هيل دعما لذلك، فلقد برهن هذا التفاعل على أن البلاستيدات الخضراء المعزولة يمكنها بعث أو تصاعد O_2 بشرط أن تمد بال~~CO_2~~ ضوء و الماء و المستقبل الملائم للهيدروجين، أي أن وجود الماء و غياب CO_2 يعطي دليلا قويا على أن الماء هو المصدر الوحيد للأكسجين المتصاعد في عملية التمثيل الضوئي، و من المناقشة السابقة فانه يمكن القول بثقة معقولة أن الماء يمد عملية التمثيل الضوئي بالهيدروجين اللازم للخطوات الاختزالية لتمثيل CO_2 .

$A + 2H_2O \xrightarrow[\text{ضوء}]{\text{بلاستيدات}} O_2 + H_2O + AH_2$

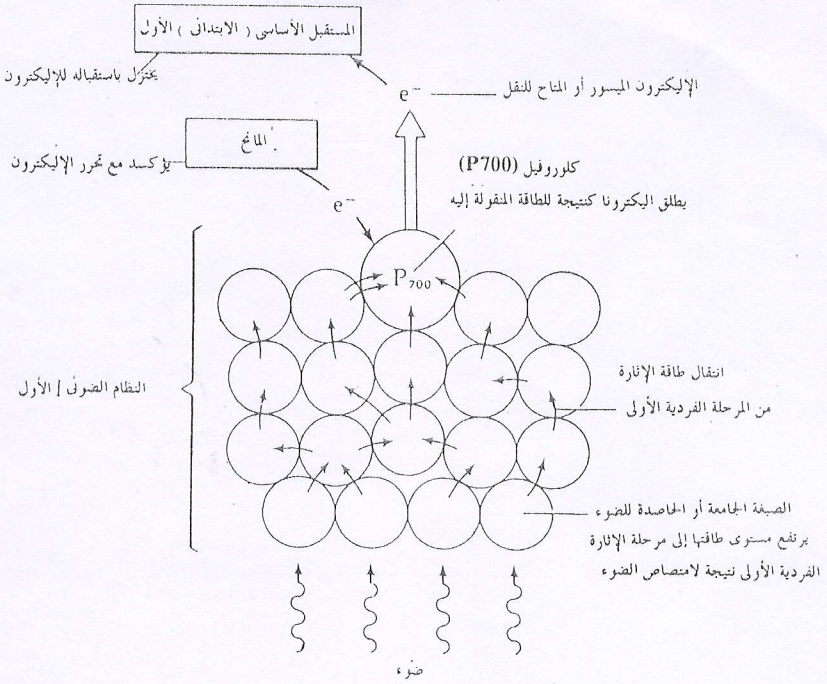
نظامان للصبغة

~~لاقى أثر امرسون اهتماما كبيرا~~ و أصبح من الواضح أن عملية التمثيل الضوئي تحتاج إلى التفاعل بين مجموعتين متميزتين من الصبغات الفعالة أو العاملة و سميت بالنظم الضوئية Photosystem هذا بالإضافة الى أن العديد من تحليلات أطياف الامتصاص لكلوروفيل أ في الأوراق الحية in vivo أظهرت أن الجزء الأكبر من كلوروفيل أ يوجد على صورتين أو صبغتين أو نموذجين، إحداهما لها ذروة امتصاص على الموجة 673 نانومتر و تسمى لذلك (كلوروفيل أ 673) و الأخرى لها ذروة امتصاص على الموجة 683 نانومتر و تسمى لذلك (كلوروفيل أ 683).

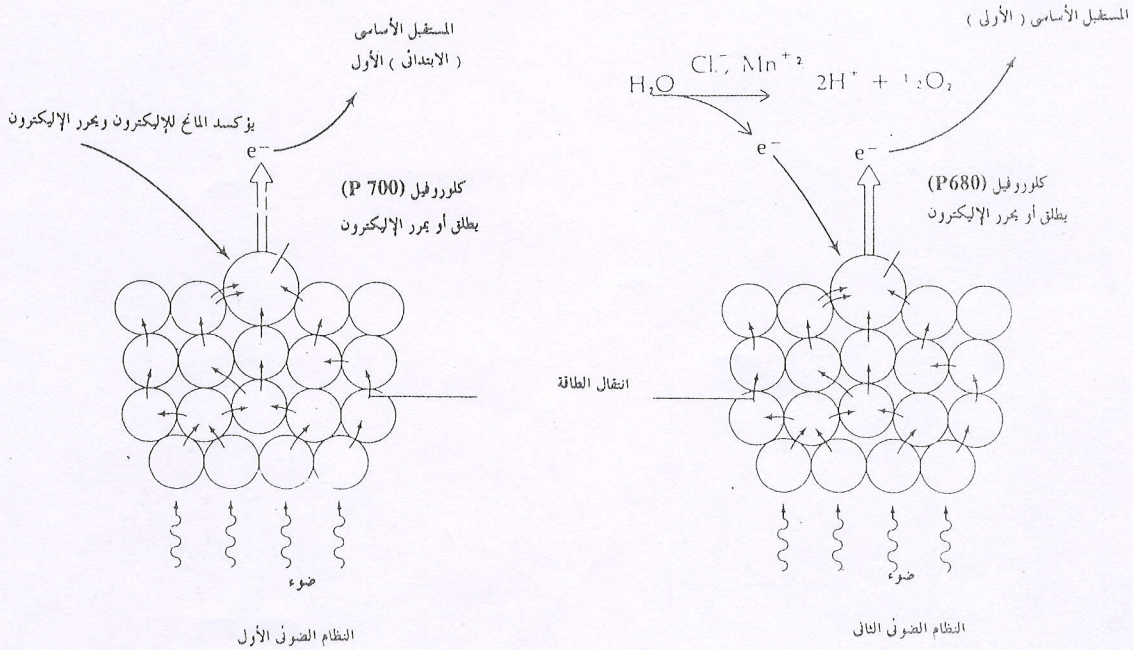
قد اكتشف العالم كوك صورة أخرى من كلوروفيل أ يمتص الموجات الضوئية أطول من ذلك و لكنها بكميات صغيرة عن كل من كلوروفيل أ 673 و كلوروفيل أ 683 و تسمى هذه الصورة بكلوروفيل أ 700 أو (P700).

و تشمل المرحلة الكيموضوئية من التمثيل الضوئي نظامان ضوئيين منفصلين متميزين هما النظام الضوئي الأول، و النظام الضوئي الثاني. فالنظام الضوئي الأول غنيا بكلوروفيل أ و يحتوي على كاروتينويدات و على كمية أقل من كلوروفيل ب ، و ذلك بالمقارنة بالنظام الضوئي الثاني، و في كلا النظامين الضوئيين فان معظم الصبغات تعمل على تجميع أو حصاد الطاقة الضوئية و نقلها على الأرجح عن طريق الرنين الموجي الى جزيئات كلوروفيل أ الموجودة في مراكز نشاط التفاعلات الكيموضوئية و التي تسمى بالمصايد.

يتكون مركز النشاط الخاص بالنظام الضوئي الأول من كلوروفيل P700 ، أما مركز النشاط الخاص بالنظام الضوئي الثاني فهو كلوروفيل أ يسمى P680. و جزيئات كلوروفيل المانحة تختزل مستقبل الكتروني خاص A و بذلك تؤكسد نفسها ، و مستقبلات أو حوامل الالكترون التي اختزلت تبدأ في تدفق أو سريان الالكترونات و تبدأ في تحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كيميائية (شكل ،).



شكل ١٣ – ٦ : حصاد أو جمع الطاقة بالكلوروفيل – يتسبب امتصاص كوانتات الضوء بجزىء الكلوروفيل فى رفع مستوى طاقته إلى حالة الإثارة الفردية Singlet excited state – وترحل الطاقة الضوئية من جزىء إلى جزىء بالرنين ويتسبب ذلك فى النهاية فى إثارة كلوروفيل P700



شكل ١٣ – ٧ : تتسبب الإثارة الضوئية لكلوروفيل P700 فى تحرر وسريان الإليكترونات إلى المستقبل الأول (الأساسى أو الابتدائى) – وبذلك يؤكسد P700 ويختزل المستقبل . وترحل الطاقة الضوئية الممتصة بالنظام الضوئى الأول من جزىء إلى جزىء بالرنين . ويختزل المستقبل بالإليكترونات المتدفقة من النظام الضوئى الثانى (أى كلوروفيل P680) – ويحصل النظام الضوئى الثانى على الإليكترونات التى يقذفها أو يحررها من الماء .

الوحدة التمثيلية الضوئية (الوحدة الضوء تمثيلية)

أعتقد الباحثون الأوائل أن حدوث عملية التمثيل الضوئي بالكامل يتطلب وجود الكلوروبلاستيدات الكاملة، و لكن تمكن العديد من الباحثين خلال الخمس عشرة سنة الأخيرة من البرهنة على حدوث تفاعل في أجزاء صغيرة للغاية من البلاستيدات الخضراء، و بناء على ذلك اقترح هؤلاء الباحثون أن البلاستيدات الخضراء ربما تتكون من العديد من الوحدات الضوء تمثيلية الصغيرة. و **تعرف الوحدة الضوء تمثيلية** بأنها أصغر مجموعة من جزيئات الصبغة التي تتعاون مع بعض لتؤثر على التفاعلات الكيموضوئية أي امتصاص و انتقال كوانتات الضوء إلي مراكز الاصطياد حيث تسبب انطلاق و تحرر الإلكترونات ، و نحن نعتقد أن الوحدة الضوء تمثيلية تتكون من 400 جزيء كلوروفيل جامع أو حاصد للطاقة الضوئية و من مركز اصطياد واحد و الترتيب المحكم لجزيئات الكلوروفيل في الحبيبات Grana يتيح فرصة ممتازة لانتقال الطاقة – بالرنين الموجي – و تسمى مثل هذه الجزيئات من الكلوروفيل المكدسة بترتيب محكم لحصد أو جمع الضوء باصطلاح (الكلوروفيل الاستشعاري أو الهوائي) و كوانتم الضوء الممتص بجزيء واحد من الكلوروفيل الاستشعاري أو الهوائي يرحل من جزيء إلى آخر حتى يتشتت كحرارة أو إشعاع لاصف fluorescence أو يستغل في عمل كيميائي أي تكون NADPH+H+و ATP.

الفسفرة الضوء تمثيلية (الفسفرة التمثيل ضوئية)

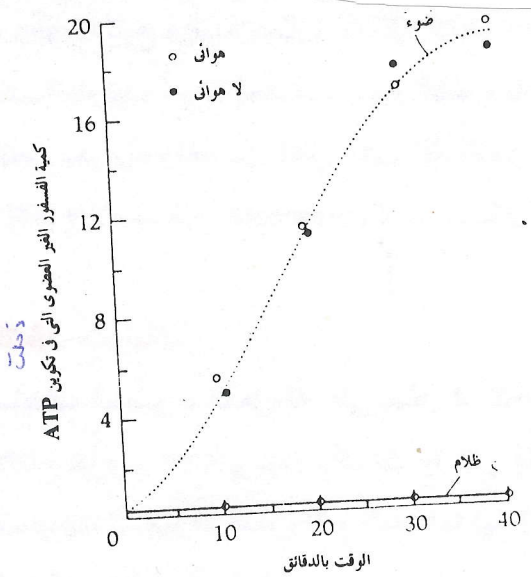
أدى اكتشاف مقدرة البلاستيدات الخضراء المعزولة على تمثيل أو تثبيت CO_2 إلى فهم أن هذه العضيات تحتوي على الإنزيمات اللازمة لانتاج جزيء ATP و اللازم لتمثيل CO_2 و إنتاج الكربوهيدرات.

لقد أثبت Arnon أن البلاستيدات الخضراء المعزولة و المضاءة لها المقدرة على انتاج جزيئات ATP و أطلق على هذه العملية اسم الفسفرة الضوئية أو الفسفرة الضوء تمثيلية، و من الجدير بالذكر أن تكوين معظم جزيئات ATP في الميتوكوندريا يتم عن طريق عملية الفسفرة التأكسدية، و تختلف عملية تكوين جزيئات ATP في البلاستيدات الخضراء في أنها مستقلة عن التأكسدات التنفسية، و يوضح الشكل ( ) استقلال أو عدم اعتماد الفسفرة الضوء تمثيلية عن O_2 الجزيئي. و الأهمية الحقيقية في هذا الشكل هي أن الطاقة الضوئية قد استغلت في تكوين جزيء ATP أو بعبارة أخرى أن الطاقة الضوئية تحولت الى طاقة كيميائية، و لكن جزيء ATP هو أحد المتطلبات اللازمة لانتاج الكربوهيدرات، و لا بد من توفر مختزل ما ليمد العملية بالالكترون أو الهيدروجين.

و في سنة 1951 استطاع Arnon أن يثبت أن الكلوروبلاستيدات المعزولة و المعرضة للضوء لها المقدرة على اختزال NADP و بعد ذلك أوضح الباحثون أن مركب $NADPH_2$ هو النشط و الفعال في عملية التمثيل الضوئي، ففي وجود الماء و ADP و الفوسفات غير العضوي Pi اختزلت البلاستيدات الخضراء كميات كبيرة من NADP و تصاعد O_2 كما في المعادلة التالية:

$$2ADP + 2\,Pi + 2\,NADP + 4\,H_2O \xrightarrow{\text{ضوء+كلوروبلاست}} 2\,ATP + O_2 + 2\,NADPH + 2H_2O$$

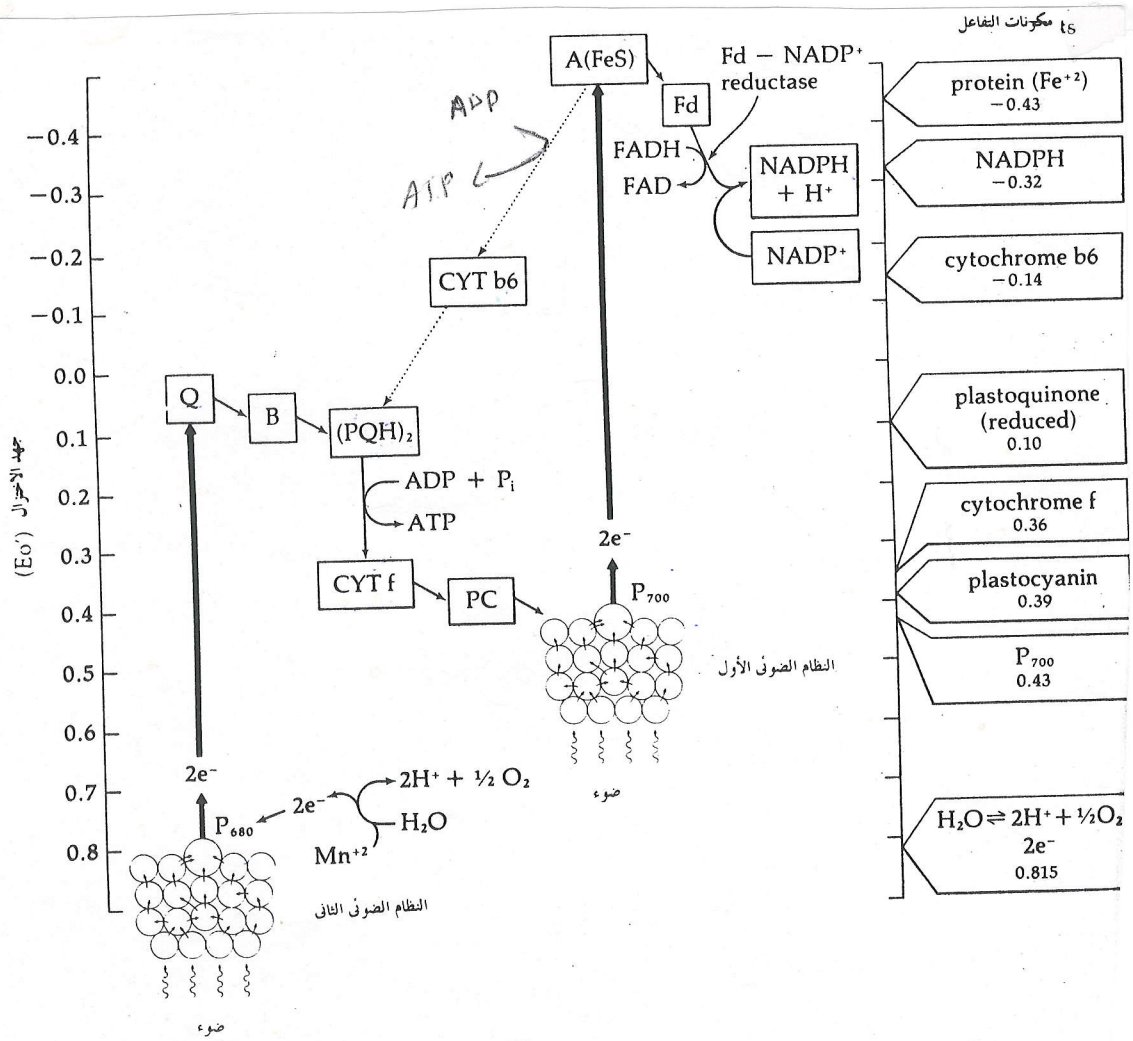
ملاحظة: في عملية التمثيل الضوئي في البكتيريا يستبدل جزيء NADPH بجزيء NADH.



شكل ١٣ – ٨ : إندماج (اتحاد) الفوسفور الغير عضوى (Pi) فى تكوين جزىء ATP فى البلاستيدات الخضراء المهشمة (المكسرة) لاحظ اعتماد العملية على الضوء واستقلالها عن الأوكسيجين (عملية الفسفرة الضوء تمثيلية)

مخطط Z لانتقال الإلكترون و الفسفرة الضوئية

سمي هذا المخطط بسبب شكله المشابه لحرف Z انظر الشكل ( ) و هو يوضح كيفية انتقال الالكترون و إنتاج NADPH و ATP و هذا المخطط يتكون من حصيلة العديد من الأبحاث لذا فهو عرضة لتغيرات و تفسيرات كثيرة، و على الرغم من أننا لن نستطيع أن نعطي كل التفاصيل و الأفكار المختلفة للتفاعلات الكيموضوئية و علاقتها بهذا المخطط، و لكننا سنعطي الآراء الكبرى و المهمة، و يجب أن نعرف أن العلماء جميعا لم يتفقوا على التفاصيل و لا على تسلسل التفاعلات الوسطية.



شكل ١٣ – ١٢ مخطط Z وهو يوضح انتقال الإليكترونات الذى يسببه الضوء فى عملية التمثيل الضوئى – ويوضح الفسفرة الدائرية والغير دائرية – الاختصارات هى PQ (بلاستوكوينون) ، $CYTb_6$ (سيتوكروم ب٦) ، CYTf (سيتوكروم ف) PC (بلاستوسيانين) ، [A(Fes)] (المستقبل وهو البروتين الحامل للحديد والكبريت) ، Fe (فيريدوكسين) ، FAD (فلافين أدينين ثنائى النيوكليوتيد) ، FADH] الصورة المختزلة وهى فلافين أدينين ثنائى النيكليوتيد – ن) .

الفسفرة الضوئية غير الدائرية

ربما يكون انسياب الإلكترونات داخل الثيلاكويدات يبدأ في آن واحد لكل من النظامين الضوئيين و ذلك من خلال التفاعلات المتكاملة و المترابطة بينهما و كذلك يرتبط بالنظامين انحلال الماء ضوئيا، و هو الذي يمد النظام ككل بالإلكترونات اللازمة لانتاج جزيء ATP و المرافق الإنزيمي المختزل و هو نيكوتين أميد ثنائي النيكلويوتيد–فوسفات NADPH، و هذا التكامل بين النظامين الضوئيين يشار إليه في العادة بالفسفرة الضوئية غير الدائرية، و هي تمثل إحدى الوسائل لانتاج ATP داخل الكلوروبلاستيدات، و يمكن أن نشير إليها أيضا بانتقال الإلكترون غير الدائري، و كما هو موضح في الشكل السابق فبعد إثارة كلوروفيل أ P700 و هو الكلوروفيل الصائد أو القانص للنظام الضوئي الأول، فان الإلكترونات تسري أو تتدفق إلى مستقبل إلكتروني أساسي أو ابتدائي غير معروف الهوية و يعتقد أنه بروتين حامل للحديد و الكبريت يرمز له (A FeS) و بعد ذلك تسري الإلكترونات إلي الفيريدوكسين Ferredoxin Fd و في النهاية تذهب إلى $NADP^+$ فيختزل إلى $NADPH + H^+$, و للاختصار يرمز له بالرمز NADPH و انتقال الإلكترونات إلى $NADP^+$ يولد فراغا أو تجويفا في النظام الضوئي الأول، و يكمل هذا العجز عن طريق إثارة كلوروفيل P680 في النظام الضوئي الثاني، و الخطوات التالية للتدفق أو القذف الضوئي للالكترونات تشمل انتقالها إلى الكلوروفيل أ P700 من خلال مجاميع من حوامل الإلكترون مثل Q, B، و البلاستوكنون PQ و سيتوكروم Cytochrom F و البلاستوسيانين Plastocyanin، أما الحوامل Q, B فهي مركبات غير معروفة التركيب و الهوية حتى الآن.

كما هو واضح من الشكل ( ) فان البلاستوكنون يقذف البروتونات و يمرر اللاكترونات الى السيتوكروم F، و في هذا ينتج جزيء ATP، و الفراغ الذي تولد في النظام الضوئي الثاني يملأ باللالكترونات الناشئة من انشقاق الماء ضوئيا و هكذا فان مرور أو تدفق أو سريان الإلكترونات يحتاج إلى النظامين الضوئيين و يكون نتيجته تخليق كل من NADPH, ATP أو بعبارة أخرى فان الإلكترونات تصرف لانتاج هذين المركبين.

الفسفرة الضوئية الدائرية

يوجد طريق واحد من الوجهة النظرية لوقف فعالية الفسفرة الضوئية غير الدائري و هو إضاءة البلاستيدات الخضراء بموجات ضوئية طولها أكبر من 780 نانومتر، و تحت هذه الظروف فان النظام الضوئي الأول ينشط ، و عندما يتوقف سريان الإلكترونات من الماء فان الفسفرة الضوئية الدائرية تتوقف أيضا و يترتب على ذلك إعاقة تمثيل CO_2 ، و بإعاقة تمثيل CO_2 فان جزيئات NADP المؤكسد لا يصبح متاحا أو ميسورا كمستقبل للإلكترونات.

و تنشيط النظام الضوئي الأول بالموجات الضوئية الأطول من 680 نانومتر يسبب سريان الالكترونات من كلوروفيل P700 إلى المستقبل (A FeS) و عندما لا تسري الإلكترونات إلى $NADP^+$ فإنها تسري إلى السيتوكروم Cytochrom b_6 و هذا بدوره يمررها مرة ثانية إلى كلوروفيل P700 عن طريق السيتوكروم

Cytochrom F و البلاستوكنون، و توجد أدلة توضح أن البلاستوكنون هو المستقبل الأساسي أو الأول للالكترون من مركب (A FeS) بدلا من السيتوكروم b_6 Cytochrom و هذا هو الأرجح لأن وجود البلاستوكنون يكون ضروريا و لازما لاستقبال البروتون عبر أو خلال أغشية الثيلاكويدات لانتاج ATP.

و بالرغم من أن بعض المخططات توضح أن تخليق جزيء ATP في الفسفرة الضوئية الدائرية كما هو متوقع نظريا يحدث في موضعين هما بين (A FeS) و السيتوكروم b_6 Cytochrom ، أما الموضع الثاني فهو بين السيتوكروم b_6 Cytochrom و السيتوكروم Cytochrom F، و لكن هذا لا يحتمل حدوثه دون توسط البلاستوكنون. و يدل اصطلاح الفسفرة الضوئية الدائرية على أن دورة الإلكترون تبدأ من المانح و هو كلوروفيل P700 المثار إلى المستقبل و هو (A FeS) ثم إلى السيتوكروم b_6 Cytochrom ثم إلى البلاستوكنون ثم إلى السيتوكروم Cytochrom F ثم الى البلاستوسيانين ثم يعود إلى كلوروفيل P700 مع توليد جزيء ATP .