ISSN 0002-3558 (print)
УДК 581.132+577.355.3

Поступила в редакцию 23.01.2017
Received 23.01.2017

Н. И. Шутилова

Институт фундаментальных проблем биологии РАН, г. Пущино, Российская Федерация

МЕХАНИЗМ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА

Разработан механизм образования молекулярного кислорода в процессе фотосинтеза растений в результате окисления молекул воды в кислородвыделяющем комплексе (КВК) мембран хлоропластов. Проведенное нами всестороннее изучение КВК (от разработки инновационных методов его выделения и анализа свойств до установления его молекулярной структуры и механизма функционирования) показало, что он состоит из двух мономерных пигмент-белково-липидных комплексов фотосистемы 2 (ПБЛК ФС-2), ассоциированных по правилу зеркальной симметрии в димерную структуру в результате их гидрофобного взаимодействия. Установлено образование гидрофобного котла, стабилизирующего водоокисляющий центр (ВЦ) КВК в зоне ассоциации. Исследование закономерностей функционирования КВК позволило выдвинуть и обосновать концепцию двуханодной организации его ВЦ, формирующегося в результате встречного расположения двух функциональных катионов Mn, каждый из которых встроен в систему фотохимического переноса электронов и подвергается фотоокислению в структуре ПБЛК ФС-2 димерного КВК. Благодаря двуханодному действию ВЦ реализуется возможность синхронного окисления сразу двух молекул воды с образованием O_2. Предложен механизм, согласно которому стадии четырехквантового окисления функциональных катионов Mn сопровождаются их фотогидролизом, Ca^{2+}-активируемым образованием дигидроксидного ассоциата $[Mn^{4+}(HO)\cdots(OH)Mn^{4+}]$ и реакцией диспропорционирования электронной плотности в данном ассоциате с выделением O_2 и восстановлением катионов марганца до Mn^{2+}. Термодинамическая эффективность реакции обусловлена оптимальными условиями формирования цилиндрической симметрии σ-π-связи между атомами кислорода в образующихся молекулах O_2. Разработанный механизм подтвержден с помощью квантовохимического анализа и может найти применение в создании генераторов молекулярного кислорода на искусственных носителях.

Ключевые слова: кислородвыделяющий комплекс фотосистемы 2 мембран хлоропластов, механизм образования молекулярного кислорода.

N. I. Shutilova

Institute of Fundamental Problems of Biology, Russian Academy of Sciences, Pushchino, Russian Federation

MECHANISM OF PHOTOSYNTHETIC MOLECULAR OXYGEN FORMATION

This paper considers the mechanism of how molecular oxygen is formed in the process of plant photosynthesis as a result of water molecule oxidation in the structure of the oxygen-evolving complex (OEC) in chloroplast membranes. We have implemented the entire complex of investigations of the OEC starting with the development of the innovation methods for its isolation and analysis of its properties and ending with the establishment of its molecular structure and mechanism of its functioning. We have shown for the first time that the OEC consists of two monomeric pigment-lipoprotein complexes of photosystem 2 (PLPC PS-2) that are associated by the mirror symmetry rule into a dimeric structure as a result of their hydrophobic interaction. It has been ascertained that this association zone is the place of the formation of the hydrophobic boiler that stabilizes the water-oxidizing center (WOC), which is located inside this boiler. The research into the regularities of the functioning of the OEC has enabled us to advance and substantiate the concept of the two-anode organization of its WOC that is formed as a result of the opposite facing of two functional Mn cations, each of which is built into the system of photochemical electron transfer and undergoes photo-oxidation in the structure of the PLPC PS-2 of the dimeric OEC. The two-anode action of the WOC implements the possibility of the synchronous oxidation of two water molecules at once with the formation of O_2. The mechanism has been proposed, according to which the stages of the four-quanta oxidation of the functional Mn cations are accompanied by their photo-hydrolysis, Ca^{2+}-activated formation of a dihydroxide associate $[Mn^{4+}(OH)\cdots(HO)Mn^{4+}]$, and the reaction of electron density disproportionation in this associate with O_2 evolution and with reduction of manganese cations to Mn^{2+}. The thermodynamic efficiency of the reaction is determined by the optimal conditions for the formation of a cylindrically symmetric σ-π-bond between the oxygen atoms in the formed O_2 molecules. The developed mechanism has been confirmed by the quantum-chemical analysis and can find use in the design of molecular oxygen generators based on artificial structures.

Keywords: oxygen-evolving complex of photosystem 2 of chloroplast membranes, mechanism of molecular oxygen formation.

© Шутилова Н. И., 2017

Введение. Проблема расшифровки механизма образования молекулярного кислорода атмосферы Земли, которое протекает при фотосинтезе растений, находится в центре внимания ученых последние 50 лет [1–20]. Основополагающий вклад в установление водного происхождения O_2 принадлежит российским исследователям, которые не только первыми это показали, но и широко изучили данную проблему [7]. Так, с использованием методов прецизионного анализа изотопного состава определены параметры изотопного состава атмосферного кислорода, константы изотопного обмена кислорода в растениях и факторы его сдвига, что окончательно исключило возможность происхождения O_2 из какого-либо иного кислородсодержащего соединения [7]. Далее было установлено, что молекулярный кислород образуется в структуре природного пигмент-белково-липидного комплекса фотосистемы 2 (ПБЛК ФС-2) тилакоидных мембран хлоропластов, в котором осуществляется поглощение энергии света, используемой затем для процесса окисления воды и выделения кислорода [1–5, 7–10]. В соответствии с правилами биохимической терминологии данный комплекс обозначен нами как кислородвыделяющий комплекс (КВК) по конечному продукту его функционирования [1–4]. При этом необходимо отметить, что в традиционной литературе термином КВК обозначался каталитический центр окисления воды и выделения кислорода [5]. С точки зрения биохимической терминологии это неправильно, так как такой каталитический центр как отдельная структура никогда не был выделен и не может функционировать отдельно, независимо от других пигмент-белковых субъединиц, входящих в состав комплекса ФС-2. Возникновение сложной надмолекулярной структуры природного комплекса КВК стало определяющим событием биологической эволюции на нашей планете.

Показано, что функциональная активность изолированного КВК сохраняется и в системе *in vitro* [1–4, 8–10]. Это обусловлено особой устойчивостью структуры его фотохимического реакционного центра (РЦ), где реализуется эффективная трансформация энергии поглощенных квантов света в электрохимическую энергию разделенных зарядов и происходит трансмембранный перенос электронов из системы окисления воды на первичные акцепторы. Постоянное протекание данных реакционных процессов в структуре КВК осуществляется благодаря обратимым изменениям состояния Mn-белкового водоокисляющего центра (ВЦ), в котором в результате фотоокисления функциональных катионов марганца формируется окислительный потенциал ВЦ и происходит окисление молекул воды с образованием O_2. При этом имеет место регенерация исходных катионов Mn, что является условием возобновления новых циклов фотохимических реакций в структуре КВК. Благодаря данным процессам осуществляется непрерывный трансмембранный перенос электронов – от молекул воды и функциональных катионов марганца ВЦ, способных накапливать положительные заряды, до молекул пластохинона Q_B, являющегося терминальным акцептором электронов. Далее от восстановленного пластохинона Q_B электроны направляются в латеральную систему транспорта электронов в мембране хлоропласта к ПБЛК ФС-1. В результате этих процессов образуются такие важнейшие первичные продукты фотосинтеза, как O_2, АТФ и восстановленный НАДФ, которые в свою очередь обусловливают протекание важнейших биохимических реакций в клетках растений. Таким образом, задача расшифровки механизма фотосинтетического образования O_2 имеет всеобъемлющее значение.

Теоретические аспекты механизма фотосинтетического образования O_2. В работах ведущих российских и зарубежных ученых заложены базовые теоретические концепции реакционного процесса окисления воды при фотосинтезе растений. Сложность протекания данной реакции определялась биологической спецификой организации мембран хлоропластов и особым устройством ВЦ и его системы образования O_2 [1–20]. Так, изучение окисленных форм хлорофилла показало [7], что проблема не в том, чтобы перенести электрон от воды к молекуле окисленного хлорофилла (с точки зрения термодинамики это выгодно), а в том, что сложно реализовать процесс образования связи между атомами кислорода окисляемых молекул воды [11]. Так, отрыв электронов от молекулы воды в ходе фотохимических реакций приводит к образованию промежуточных высокоактивных гидроксильных радикалов, вызывающих неконтролируемые цепные реакции. Показано, что в биологической системе такой путь реакции неприемлем и необходима особая конструкция ВЦ, закрепляющего расположение окисляемых молекул воды в непосредственной близости друг от друга, что позволяет исключить образование промежуточных продуктов

радикальной природы [11]. Рассмотрена также возможность учета синхронных многоэлектронных процессов, имеющих место в характерных окислительно-восстановительных реакциях в химии и биологии [12]. Все изложенные выше теоретические позиции предполагали необходимость особого устройства ВЦ, не допускающего образования радикальных соединений. При этом это устройство должно отвечать задаче стабилизации окислительных эквивалентов и их накоплению для формирования достаточного окислительного потенциала в системе окисления воды и протекания последующих реакций.

При фотосинтетическом окислении воды и образовании молекулярного кислорода происходит отрыв четырех электронов от двух молекул воды. Вследствие этого, согласно второму закону фотохимии, осуществление реакции окисления воды с образованием O_2 в процессе фотосинтеза растений требует затраты энергии четырех квантов солнечного света: $2H_2O + 4h\nu \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$. Это соответствует протеканию четырех фотохимических реакций, в ходе которых в структуре КВК осуществляется трансмембранный перенос электронов и возникают промежуточные состояния ФС-2 ($S_{0\rightarrow4}$), связанные с формированием электрохимического потенциала в мембранах хлоропластов [13]. При этом происходит накопление окислительных эквивалентов в системе окисления воды внутри тилакоидной мембраны и образование восстановленного пластохинона Q_B с наружной стороны мембраны. Образование молекулярного кислорода реализуется при достижении состояния S_4. Исследование парамагнитных свойств катионов марганца в S_i-состояниях показало участие в этих процессах катионов Mn^{2+}, Mn^{3+} и Mn^{4+}, способных отдавать электроны и аккумулировать положительные заряды в ходе фотохимических реакций, вследствие чего формируется потенциал, достаточный для окисления молекул воды [7, 11–15].

Еще одним направлением исследований стало изучение Mn-зависимых спектров поглощения и дифракции рентгеновских лучей (XAS- и EXAFS-анализы [16, 17]). В результате выявлено устойчивое расположение четырех катионов марганца в ФС-2 хлоропластов [16–18]. Расстояние между двумя катионами Mn составляло 2,7 Å, в то время как два других катиона отстояли друг от друга на расстоянии 3,3 Å. Это позволяло заключить, что эти четыре катиона Mn связаны посредством кислородных мостиков и образуют μ-окси-бридж-структуру в форме либо призмы, либо бабочки, либо куба и т. д. [16–18]. Также установлено присутствие в данной структуре катиона Ca^{2+} [15, 17]. С учетом полученных данных возникло предположение об участии Mn_4CaO_5-кластера в реакции окисления воды. В качестве промежуточного продукта предполагалось образование связанного радикала кислорода [18]. Однако, как отмечалось выше, образование радикалов неприемлемо для биологической системы [11]. Согласно другой версии, в ходе реакции окисления воды имеет место встраивание молекул воды в кластер при их нуклеофильной атаке с образованием промежуточного соединения, содержащего перекисную группу, которая далее окисляется катионом Mn^{5+} [19]. Данная точка зрения также не могла быть принята, так как допускала возможность образования бирадикального соединения, содержащего перекисную группу, способную разрушать окружающие биомолекулы. Образования Mn^{5+} также не установлено.

Несостоятельность концепции о возможном участии Mn_5CaO_5-кластера в реакции окисления воды подтверждалась данными прецизионного изотопного анализа, которые свидетельствовали о тождестве изотопного состава кислорода воды и кислорода фотосинтеза [7]. Последнее указывало на непосредственный отрыв электронов от молекул воды в процессе фотосинтетического образования O_2, минуя стадию образования промежуточных полимолекулярных комплексов, что неизбежно приводило бы к изотопному сдвигу состава кислорода. К такому же выводу пришли исследователи, опиравшиеся на результаты измерения выхода кислорода (^{18}O) на вспышку света в микросекундном диапазоне времени, исключающем диффузионные процессы [20]. Полученные ими данные также указывали на непосредственное окисление молекул воды, а не промежуточных Mn-содержащих кластеров. Дополнительные аргументы не в пользу участия Mn_4CaO_5-кластера приведены по результатам исследования, проведенного на искусственных комплексах металлоорганических соединений, содержащих μ-окси-группы [20]. В ходе этих экспериментов выявлено, что наблюдаемая скорость изотопного обмена атомов кислорода в данных структурах на пять порядков ниже, чем в природной водоокисляющей системе хлоропластов растений.

Можно предположить, что возникновение Mn_4CaO_5-кластера в ФС-2 хлоропластов обусловлено другими причинами. Так, показано, что образование данной структуры может происходить в результате сопряженных фотопроцессов (например, при фотодинамическом поглощении кислорода, обеспечивающем утилизацию активных форм кислорода при трансмембранном переносе электронов в ФС-2) [2]. Возможно также, что образование кристаллического кластера катионов марганца является результатом глубокого замораживания образцов (–196 ºС) при проведении рентгеноструктурного анализа. Предположение, что кластерная структура образуется как артефакт в результате утилизации активных форм кислорода, позволяет заключить, что со структурой Mn_4CaO_5-кластера вообще не следует связывать механизм образования O_2. Это обусловлено тем, что в составе данной структуры катионы марганца образуют прочные ковалентные связи с атомами кислорода, а значит, в функциональном отношении μ-окси-бридж-структура Mn_4CaO_5-кластера представляет собой мертвую материю, в которой катионы марганца не могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях КВК. Очевидно, что только исследование «живой структуры» изолированного комплекса ФС-2, т. е. сохраняющего свою функциональную активность *in vitro*, может способствовать установлению истинного механизма реакции фотосинтетического окисления воды и выделения кислорода.

Молекулярная организация КВК. Для понимания ключевых принципов организации КВК, обусловливающих протекание реакции окисления воды и образования O_2, осуществлено выделение данного комплекса в функционально активном состоянии из мембран хлоропластов и проведено его всестороннее изучение [8–10, 21–30]. По результатам длительных и трудоемких исследований впервые была осуществлена инновационная разработка методов выделения и идентификации трех типов различающихся по составу и функциональной активности субмембранных комплексов ПБЛК – ПБЛК ФС-1, ПБЛК ФС-2 и вспомогательного светособирающего комплекса ВС-ПБЛК [8, 9]. Изучен их биохимический состав, спектральные и фотохимические характеристики, исследованы их свойства в окислительно-восстановительных реакциях и оценена функциональная роль входящих в их состав соединений [21–30]. Использование данных комплексов позволило широко развернуть изучение молекулярных процессов, обусловливающих функционирование фотосинтетического аппарата растений [1–4, 8–10, 21–38]. Важным достижением стало получение препаратов ПБЛК ФС-2, сохраняющего высокую активность фотохимического РЦ, что свидетельствовало об устойчивости структуры его РЦ даже в условиях солюбилизирующего действия детергентов [25, 29, 30]. Показано, что это обусловливалось устойчивой взаимосвязью первичных переносчиков электрона со структурообразующими D1- и D2-белками РЦ ФС-2 [1–4]. Получение препаратов изолированного ПБЛК ФС-2 позволило впервые провести широкое изучение первичных фотореакций, протекающих в структуре РЦ ФС-2, и установить природу первичных переносчиков электрона в ходе фотохимического разделения зарядов [28–30] (по результатам работы по изучению фотохимических свойств изолированных ПБЛК и процессов функционирования РЦ ФС-2 ряд ученых был удостоен Государственной премии).

Следующим этапом исследования стало выявление факторов, обусловливающих сохранность функции выделения молекулярного кислорода в структуре изолированного комплекса ФС-2. В результате тщательного анализа условий, контролирующих процесс солюбилизации, выявлено солюбилизирующее воздействие детергентов преимущественно на гидрофобные связи, стабилизирующие надмолекулярную структуру природного КВК. Их разрушение приводило к необратимому подавлению кислородвыделяющей активности изолированного комплекса ФС-2 [8, 9, 21–23, 25, 26]. Подбор факторов, обусловливающих стабилизацию КВК, позволил получить препараты изолированного комплекса ФС-2, сохраняющего высокую активность в процессе фотосинтетического окисления воды и выделения молекулярного кислорода [10, 40–42]. При этом скорость выделения O_2 в препаратах изолированного КВК достигала высоких значений: 270–300 мкмоль O_2/мг Хл·ч (рис. 1).

Установлено, что изолированный КВК ФС-2, так же как и ПБЛК ФС-2, содержит основные структурообразующие белки РЦ (гомологичные белки D1 и D2, цитохром b-559), белки светофокусирующей антенны (CP43 и CP47) и водорастворимые белки молекулярной массы 33, 23 и 16 кДа, активирующие процесс образования O_2 [1–4, 10, 39]. Одновременно было отмечено, что молеку-

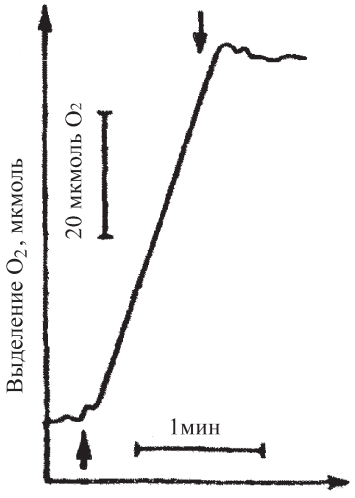


Рис. 1. Скорость выделения O_2 в изолированном КВК. Стрелками указано включение и выключение света ([40])

Fig. 1. Rate of O_2 evolution in the isolated OEC. The arrows indicate the switching-on and switching-off of light ([40])

лярная масса изолированного КВК вдвое превосходит молекулярную массу выделяемого в более жестких условиях ПБЛК ФС-2. С учетом полученных данных сделано два вывода: первый – структура КВК представляет собой димер, состоящий из двух ассоциированных мономерных ПБЛК ФС-2, второй – структура данного димерного ассоциата стабилизируется на основе гидрофобного взаимодействия между мономерными ПБЛК ФС-2. Разрушение этого гидрофобного взаимодействия при действии детергентов приводит к подавлению активности ВЦ КВК.

Сопоставление результатов проведенных исследований показало, что в структуре кислородвыделяющего природного комплекса ФС-2 имеются две важные области его молекулярной организации, определяющие его роль в мембране хлоропласта в процессе фотосинтеза. Первая область – это уже отмеченная выше стабильная структура РЦ ФС-2, благодаря которой изолированный комплекс сохраняет высокую активность в первичных реакциях фотохимического разделения зарядов и переноса электронов. Вторая область – это лабильная структура системы окисления воды, которая разрушается при воздействии детергентов на гидрофобные связи, обусловливающие ассоциацию мономерных ПБЛК ФС-2 и образование димерного комплекса. Следовательно, логично предположить, что область гидрофобного взаимодействия мономерных комплексов является местом локализации их общего ВЦ. Его инактивация, наблюдающаяся вследствие диссоциации природного димерного КВК на мономерные комплексы ПБЛК ФС-2 и разрушения зоны их гидрофобного взаимодействия, также позволяла предположить возможность и необходимость кооперации двух ПБЛК ФС-2 в структуре димерного КВК.

Для подтверждения данного предположения нами выполнены специальные исследования изолированного КВК в условиях, подавляющих функцию выделения им кислорода [1–4, 10, 41, 42]. С использованием метода дифференциальной сканирующей микрокалориметрии показано, что в результате теплового воздействия (33–35 °С) наблюдается структурный переход вследствие диссоциации КВК на два мономерных комплекса ПБЛК ФС-2. При этом диссоциация сопровождалась необратимой потерей функции выделения O_2 и скачкообразным выходом катионов марганца из структуры КВК в реакционную среду (рис. 2). Полученные данные, свидетельствовавшие о диссоциации КВК на мономерные ПБЛК ФС-2, подтверждены методом электронно-микроскопического анализа [42]. Аналогичные результаты получены также при действии детергентов и длительном режиме инкубации [43]. Это позволило подтвердить вывод, что сохранность функциональной активности ВЦ димерного КВК обусловлена окружением его гидрофобными молекулами в зоне взаимодействия ПБЛК ФС-2, образующими гидрофобный котел [1–4, 10, 41, 42]. Наблюдающийся в результате теплового воздействия выход катионов марганца, по-видимому, обусловлен плавлением данного котла, вследствие чего нарушается стабилизирующее воздействие гидрофобного котла на Mn-белковую структуру ВЦ и подавляется процесс окисления воды с образованием O_2. Важно подчеркнуть, что данный гидрофобный котел как фактор стабилизации фиксирует позицию функциональных катионов Mn и их взаимосвязь с первичными переносчиками электронов в процессе фотохимических реакций димерного КВК. Таким образом, структура гидрофобного котла способствует накоплению и стабилизации окислительных эквивалентов ВЦ.

На основании полученных экспериментальных данных разработана новая концепция молекулярной организации КВК мембран хлоропластов. Так, было обосновано, что высокая скорость фотохимических реакций, протекающих в структуре КВК, обусловлена близкой позицией переносчиков электрона, локализованных в структурных белках РЦ димерного КВК. Ранее показано, что гидрофобные α-спиральный участки данных белков пронизывают мембрану поперек

и способствуют разделению зарядов по обе стороны мембраны [4, 5]. При этом высокая эффективность разделения зарядов в цепи переносчиков также обусловливается локализацией электронов на молекуле пластохинона Q_B с наружной стороны мембраны, а с другой стороны – возможностью аккумуляции электронных вакансий на функциональных катионах марганца ВЦ внутри мембраны. В составе димерного КВК таких цепей две, и обе они локализуются в белке D1 в структурах ПБЛК ФС-2 димерного КВК. При этом обе цепи электронных переносчиков достигают ВЦ, расположенного, согласно полученным нами данным, в зоне гидрофобного взаимодействия мономерных ПБЛК ФС-2. Об этом свидетельствуют и результаты экспериментов по термоиндуцированному выходу катионов марганца в ходе диссоциации димерного КВК в области умеренного теплового воздействия, не затрагивающего мономерные ПБЛК [41, 42]. Соответствующее выстраивание цепей переносчиков электрона реализуется при условии близкого и зеркально-симметричного расположения белков D1 по отношению друг к другу в составе димерного КВК. Вследствие этого задается зеркально-симметричное расположение и всех остальных белковых субъединиц комплекса: гомологичного белка D2 РЦ, образующего с белком D1 гидрофобный каркас на основе α-спиральных участков, и связанных с ними светособирающих хлорофилл-белков CP47 и CP43, а также цитохромов b-559. При этом расположение электростатически связанных белков молекулярной массы 33, 23 и 16 кДа, экспонируемых во внутрь тилакоидной мембраны, должно соответствовать стабилизации ВЦ и условиям активации функции выделения O_2.

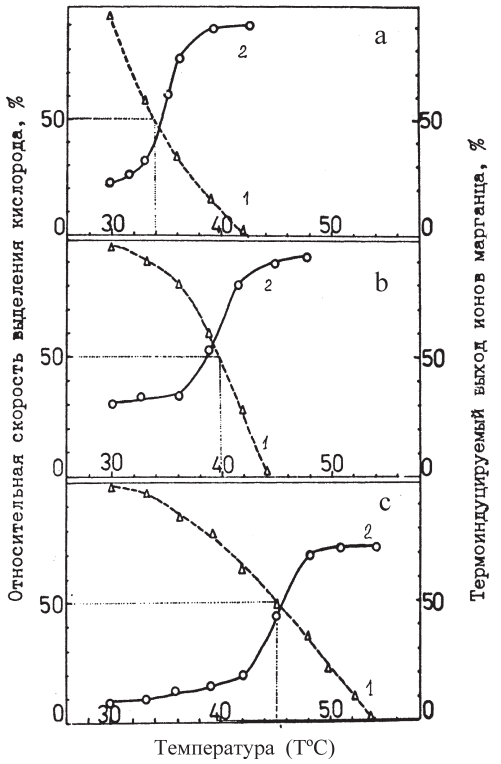


Рис. 2. Ингибирующее действие 5-минутной тепловой обработки на функцию выделения кислорода (*1*) и термоиндуцируемый выход эндогенного Mn в реакционную среду (*2*) у субхлоропластных препаратов: *a* – изолированный кислородвыделяющий комплекс; *b* – тилакоиды гран хлоропластов; *c* – субхлоропластные фрагменты ФС-2 (см. работы [41, 42])

Fig. 2. Inhibitory effect of 5-min thermal treatment on the oxygen-evolving function (*1*) and thermally induced release of endogenous Mn in the reaction medium (*2*) in subchloroplast preparations: *a* – the isolated oxygen-evolving complex; *b* – thylakoids of chloroplast grana; *c* – subchloroplast fragments of PS-2

На основании проведенного анализа нами впервые разработана модель молекулярной организации КВК [1–4, 10, 41, 42], согласно которой обоснована димерная структура КВК, состоящего из двух ассоциированных и зеркально расположенных мономерных ПБЛК ФС-2 (рис. 3). Данная модель базировалась на результатах биохимического и функционального анализа и отражала топографическое расположение основных белков димерного КВК. На рис. 3 показано зеркально-симметричное расположение белков D1 в структуре КВК и связанных с ними остальных белков КВК, инкорпорированных в мембрану хлоропласта. При этом показано, что в области гидрофобной ассоциации ПБЛК ФС-2 формируется гидрофобный котел ВЦ, включающий лигандированные катионы марганца системы окисления воды. Предложенная нами концепция молекулярной структуры КВК была опубликована в 1992 г. [41] и получила дальнейшее развитие в исследованиях 1995–2000 гг. [1–4, 10]. В последующие годы предложенная нами топография белков димерного КВК получила подтверждение в зарубежных исследованиях, выполненных на основе метода рентгенографического анализа [50, 51]. В настоящее время димерная структура КВК получила широкое признание, а топография белков является общепринятой.

Следует отметить, что важным концептуальным отличием нашей модели и модели, приведенной в работе [51], является точка зрения на организацию ВЦ. Авторы работы [51] считают, что в структуре каждого мономерного ПБЛК ФС-2 имеется свой ВЦ и они расположены независимо друг от друга. При этом в работе [51] позиция полипептидных цепей структурных белков димерного КВК приведена на основе компьютерного метода их программируемого

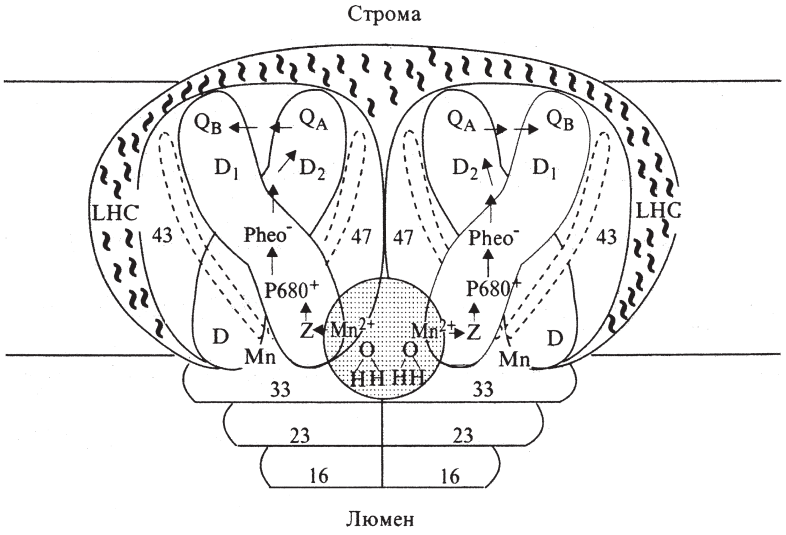


Рис. 3. Надмолекулярная структура КВК хлоропластов, представляющая собой димерный ассоциат мономерных ПБЛК ФС-2, расположенных по правилу зеркальной симметрии. Топография белков Д1, Д2, СР47, СР43 и цитохрома b-559 (обозначен пунктиром) даны в соответствии с работами [1–4, 10]. В центре показано формирование гидрофобного котла водоокисляющего центра, в котором расположены Z-лигандированные функциональные катионы Mn, обусловливающие образование двуханодного реактора системы окисления воды КВК. Водорастворимые белки молекулярной массы 33, 23 и 16 кДа экранируют ВЦ со стороны люмена (пояснения в тексте)

Fig. 3. Supramolecular structure of the chloroplast OEC that is a dimeric associate of the monomeric PLPCs PS-2, which are located by the mirror symmetry rule. The topography of proteins D1, D2, CP47, CP43, and cytochrome b-559 (the cytochrome is marked with the dotted line) are given according to the works [1–4, 10]. The center of the figure shows the formation of the hydrophobic boiler of the water-oxidizing center that is the place of the location of Z-liganded functional Mn cations that determine the formation of the two-anode reactor of the water-oxidation system of the OEC. Water-soluble proteins with molecular weights of 33, 23, and 16 kDa screen the water-oxidizing center from the side of the lumen (see the explanations in the text)

встраивания в карту электронной плотности и их окрашивания (methods for binding protein models in electron density maps and the location of errors in these models) [52]. Однако необходимо учитывать, что метод встраивания белков в карту электронной плотности является приближенным и содержит ошибки. Это подтверждается и различиями в расположении полипептидных цепей белков D1 [53, 54]. Кроме того, этот метод основывается на данных рентгенографического снимка поверхности димерного КВК при проведении анализа на кристаллах, замороженных до –196 °С [51]. В этих условиях образующиеся кристаллы льда существенно влияют на размеры КВК, а кроме того, искажаются конформационные состояния молекул белков и изменяется расположение функциональных групп, от которых зависит активность каталитических центров и межатомные взаимодействия в структуре комплекса. При этом необходимо учитывать сложную надмолекулярную структуру КВК, в состав которого входит два мономерных ПБЛК ФС-2 и содержится 18 основных белков, 20 минорных белков и более сотни макромолекул пигментов и липидов. Рентгенографический анализ структуры отдельных белков в такой сложной системе не представляется возможным. Безусловно, обособленная позиция структурных белков РЦ и, соответственно, позиция ВЦ в представленной модели [51] не согласуются с характеристиками функциональной активности КВК, которые получены нами на основе исследования «живой» структуры КВК и свидетельствуют о локализации ВЦ в зоне гидрофобного контакта мономерных ПБЛК ФС-2.

Двуханодная организация водоокисляющего центра. Таким образом, большое преимущество исследований, проведенных нами, состояло в том, что были изучены и проанализированы закономерности функционирования изолированного КВК, сохраняющего свою природную способность к выделению кислорода. Так как основной задачей являлась расшифровка механизма ключевого реакционного процесса образования O_2 в структуре КВК, первостепенная роль отводилась изучению его ВЦ. Как было показано, быстрые фотохимические реакции и процессы

первичного транспорта электронов в структуре КВК, обусловливающие генерацию окислительного потенциала ВЦ, протекают благодаря сближенному расположению всех переносчиков электрона и формированию непрерывной цепи переноса электронов от молекул воды до молекул пластохинона Q_B. При этом в ходе фотохимического процесса разделения зарядов конечными донорами электронов являются катионы марганца системы окисления воды. В результате поглощения кванта света в структуре ПБЛК ФС-2 происходит фотохимический перенос электронов, в котором первичным донором электрона становится хлорофилл реакционного центра П680*, высвобождающий электрон после поглощения кванта света (рис. 3). Электрон далее переносится на феофитин (Фео), затем на пластохинон Q_A и на пластохинон Q_B, локализованный в структуре гомологичного белка D2 [4]. При этом установлено, что электронная вакансия на П680$^+$ заполняется от аминокислотного остатка Tyr-161, выполняющего функцию первичного Z-донора электронов и расположенного вблизи П680 [55, 56]. Так, установлено, что функция первичного Z-донора осуществляется молекулой Tyr-161 благодаря ее лабильной π-электронной системе, способной к обратимым реакциям окисления–восстановления [3, 4, 10, 55, 56]. Логично предположить, что для осуществления быстрых циклических процессов окисления П680 и его восстановления от Z-донора необходимо синхронное донирование электрона на Z-донор от терминального источника электронов. Таким терминальным донором мог быть только функциональный катион марганца системы окисления воды, способный аккумулировать положительные заряды [1–4, 10]. Это предопределяет необходимость его близкой позиции по отношению к Z-донору (рис. 3). Такая позиция может фиксироваться координационной связью между функциональным катионом марганца и Tyr-161, гидроксильная группа которого является оптимально подходящим лигандом, способным вступать в координационное взаимодействие только с одним катионом марганца. Координационное взаимодействие между функциональным катионом марганца и Tyr-161 подтверждено в последующей работе, где рассматривался механизм сопряженного переноса электрона от Mn^{2+} на молекулу окисленного Tyr-161 и отвода протонов от его гидроксильной группы на аминокислотный остаток His-190 [19]. В этой связи His-190, по-видимому, играет роль кислотно-основного катализатора, который активирует перенос электронов в первичной электронодонорной цепи КВК.

Для дальнейшего анализа важно еще раз подчеркнуть, что тирозин образует координационную связь только с одним катионом марганца. Следовательно, из четырех катионов марганца, входящих в структуру природного мономерного ПБЛК ФС-2, только Z-лигандированный катион является функциональным и может участвовать в процессе окисления молекул воды. Что касается остальных трех катионов марганца в структуре ПБЛК ФС-2, то, согласно данным [4, 5], они связаны с аминокислотными остатками подвижной гидрофильной петли белка D1 ПБЛК ФС-2, легко экстрагируются и, по-видимому, не участвуют в процессе переноса электронов в ходе быстрых фотохимических реакций комплекса. Тем не менее, они способны связывать активные формы кислорода с образованием кластера [2, 10].

Анализ первичных фотореакций в структуре КВК показал (рис. 4), что в ходе четырехквантового цикла фотохимического процесса разделения зарядов в каждом ПБЛК ФС-2 возможен перенос только двух электронов, что соответствует образованию одной молекулы восстановленного пластохинона Q_B и одного Z-лигардированного катиона Mn^{4+}. В результате имеет место поочередное функционирование ПБЛК ФС-2, так как во время этих процессов в одном из ПБЛК ФС-2 происходит медленный диффузионный обмен восстановленного пластохинона на окисленный, при котором данный ПБЛК ФС-2 находится в закрытом состоянии. За этот период времени фотохимические реакции протекают во втором ПБЛК ФС-2 димерного КВК, что обусловливает возможность поглощения четырех квантов света, которые необходимы для окисления воды. Таким образом, в ходе четырех фотохимических реакций переноса электронов в димерном КВК имеет место образование двух Z-лигандированных катионов Mn^{4+}. Показано, что в этом случае реализуется молекулярная организация ВЦ по типу двуханодного реактора, в котором данные функциональные катионы марганца противостоят друг другу и стабилизированы в структуре гидрофобного котла ВЦ (рис. 4). Вследствие этого процесса в структуре ВЦ формируется окислительный потенциал, достаточный для протекания реакции окисления воды. Это создает условия

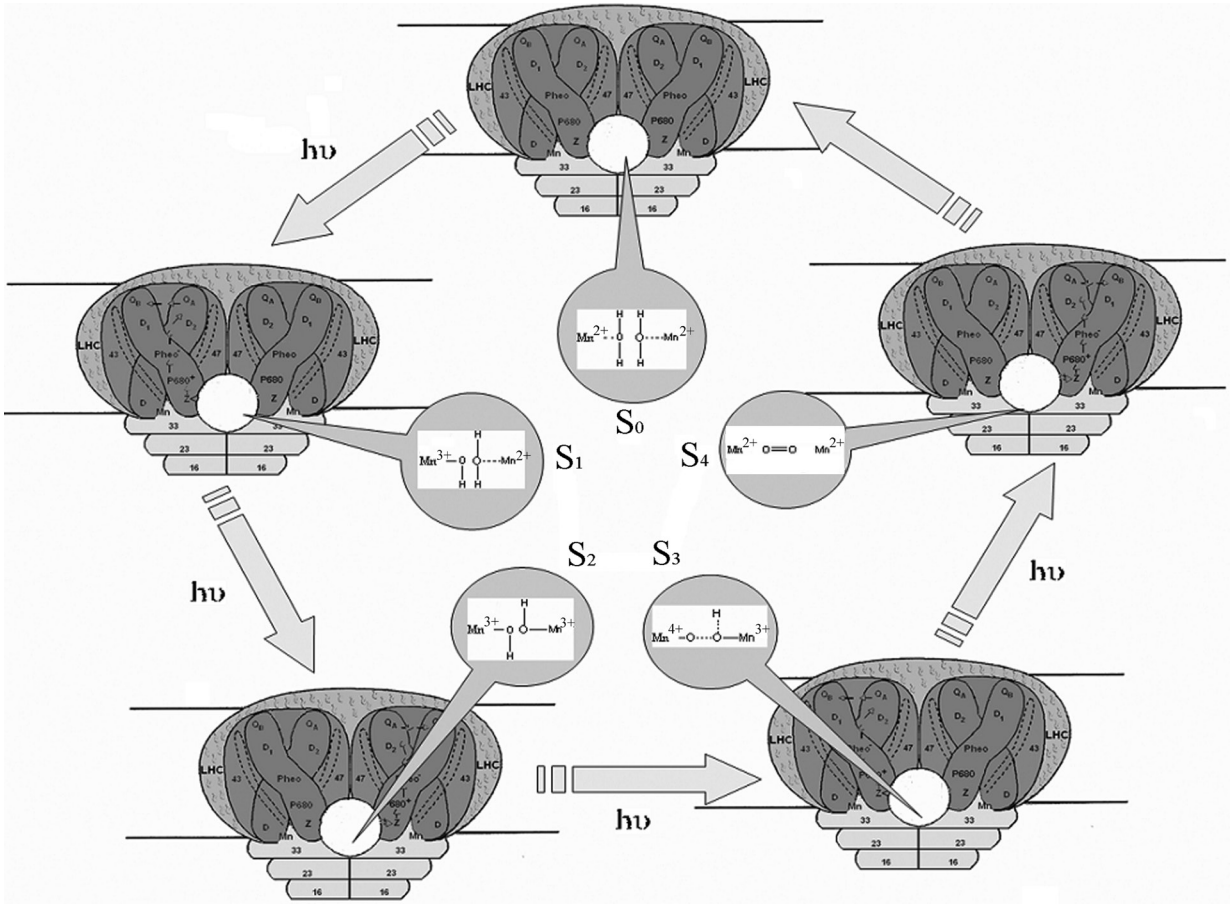


Рис. 4. Схема механизма синхронного четырехэлектронного окисления молекул воды и образования O_2 в структуре димерного КВК мембран хлоропластов в ходе четырехквантового цикла окисления функциональных катионов Mn водоокисляющего центра. Фотоиндуцируемый перенос электронов в мономерных ПБЛК ФС-2 обозначен стрелками (пояснения в тексте)

Fig. 4. Scheme of the mechanism of synchronous four-electron water molecule oxidation and O_2 formation in the structure of the dimeric OEC of chloroplast membranes in the course of the four-quanta cycle of oxidation of the functional Mn cations of the water-oxidizing center. The photo-induced transfer of electrons in the monomeric PLPCs PS-2 is designated with arrows (see the explanations in the text)

для процесса синхронного попарного окисления сразу двух молекул воды с образованием молекулы O_2 [1–4, 10]. Возможность формирования такого двуханодного реактора является большим преимуществом структуры димерного КВК по сравнению со структурой мономерного ПБЛК ФС-2.

Механизм фотосинтетического окисления воды и образования O_2. Концепция формирования двуханодного реактора в структуре КВК обусловила разработку механизма реакционного процесса фотосинтетического окисления воды и образования молекулярного кислорода. Показано, что в соответствии с теорией молекулярных орбиталей образование σ-π-связи между двумя атомами кислорода окисляемых молекул воды детерминируется их взаимодействием «лоб в лоб», так как σ-связь обладает осью цилиндрической симметрии и может возникнуть только при условии синхронного и равнодействующего оттока электронов от окисляемых гидроксильных анионов воды на равноценные окислители в противоположные стороны по линии координаты реакции [1–4]. Это может реализоваться при условии одновременного окисления сразу двух молекул воды, если их гидроксильные анионы пространственно зафиксированы, близко расположены и ориентированы относительно друг друга. В данной реакции для образования молекулярного кислорода необходимы достаточный и тождественный окислительный потенциал молекул окислителей, на которые происходит отток электронов от молекул воды. Другим условием образования O_2 в составе ВЦ является формирование в нем такого двуханодного реактора, который

наряду с перечисленными свойствами характеризуется также противоположно направленным действием равных по силе окислителей. Всем этим требованиям отвечает двуханодная структура ВЦ в димерном КВК, формирование которой в молекулярной системе гидрофобного котла обусловливает эффективное протекание процесса фотосинтетического окисления воды и образования O_2 [1–4, 10].

Разработанный механизм синхронного четырехэлектронного окисления воды и образования молекулярного кислорода детально представлен на рис. 4. Показано, что молекулярные фотохимические процессы, обусловливающие генерацию окислительного потенциала в структуре ВЦ, протекают последовательно в левом и правом ПБЛК ФС-2. В результате двух первых стадий реакционного процесса образуются окисленные катионы Mn^{3+}, которые вступают в гидролитическое взаимодействие с водой, сопровождающееся фотоиндуцированным выходом протонов и включением гидроксильных анионов воды в координационную сферу функциональных катионов марганца (рис. 4). При этом происходит образование двух противостоящих гидроксидов $[Mn^{3+}(OH^{-})\cdots(OH^{-})Mn^{3+}]$, которое возникает после поглощения первых двух квантов света в состоянии S_2. Таким образом, в данном процессе фотогидролиза катионы марганца становятся носителями гидроксильных анионов молекул воды. Это способствует стабилизации окисленных катионов марганца и обусловливает пространственное закрепление и необходимую ориентацию гидроксильных анионов молекул воды относительно друг друга. Кроме того, для осуществления реакции образования O_2 необходимо достаточно близкое расположение двух гидроксильных анионов на расстоянии ван-дер-ваальсового взаимодействия [1–4, 10]. Показано, что в этом процессе активную роль играют катионы Ca^{2+}, в отсутствие которых образования кислорода в изолированном комплексе не происходит [1–4, 10, 39, 40]. При этом экспериментально установлено, что катионы Ca^{2+} действуют при оптимальной концентрации (40–50 мМ), а в области низких каталитических концентраций их действия отмечено не было [40]. Полученные результаты позволили сделать вывод об усилении гидрофобного взаимодействия молекул в зоне ассоциации мономерных ПБЛК ФС-2 при действия высоких концентраций катионов Ca^{2+} [40]. Их структурирующее воздействие, способствующее сближению функциональных катионов Mn в структуре гидрофобного котла, обусловливает активацию ВЦ и может использоваться для регулирования фотосинтетической активности КВК.

После поглощения третьего и четвертого квантов света в левом и правом ПБЛК ФС-2 происходит дальнейшее фотохимическое окисление двух катионов Mn^{3+} (рис. 4). В результате возникает дигидроксидный ассоциат $[Mn^{4+}(OH)\cdots(HO)Mn^{4+}]$, который является короткоживущим, так как в нем формируется сильное электрическое поле двуханодного реактора системы окисления воды. Высокий окислительный потенциал катионов Mn^{4+} в структуре данного ассоциата и противоположно направленный вектор смещения электронной плотности между атомами кислорода и марганца в левом и правом ПБЛК ФС-2 детерминируют эффективное протекание реакции диспропорционирования электронной плотности в данной системе (состояние S_4) (рис. 4). При этом отток пары электронов имеет противоположную направленность: от гидроксильного аниона воды на катион Mn^{4+} левого ПБЛК ФС-2 и аналогичный отток двух электронов на катион Mn^{4+} правого ПБЛК ФС-2. Процесс сопровождается синхронным схлопыванием электронных орбиталей атомов кислорода гидроксильных анионов молекул воды и образованием связи между ними. При этом происходит восстановление катионов Mn^{4+} в структуре данного ассоциата до Mn^{2+} и выход протонов в реакционную среду. Данные протоны могут отводиться посредством канала, формирующегося в области ассоциации белков молекулярной массы 33 кДа [4, 10].

Таким образом, в результате рассмотренного механизма реакционного процесса образования O_2 реализуется синхронное четырехэлектронное окисление двух гидроксильных анионов молекул воды, выделяются кислород и протоны, регенерируются исходные катионы Mn^{2+}. При этом молекулярная система ВЦ возвращается в исходное состояние для нового фотохимического цикла реакций.

Квантовохимический анализ. Разработанный механизм фотосинтетического окисления воды и образования молекулярного кислорода был подвергнут квантовохимическому анализу, чтобы выявить эффективность его протекания [48, 49]. Квантовохимический анализ проводили

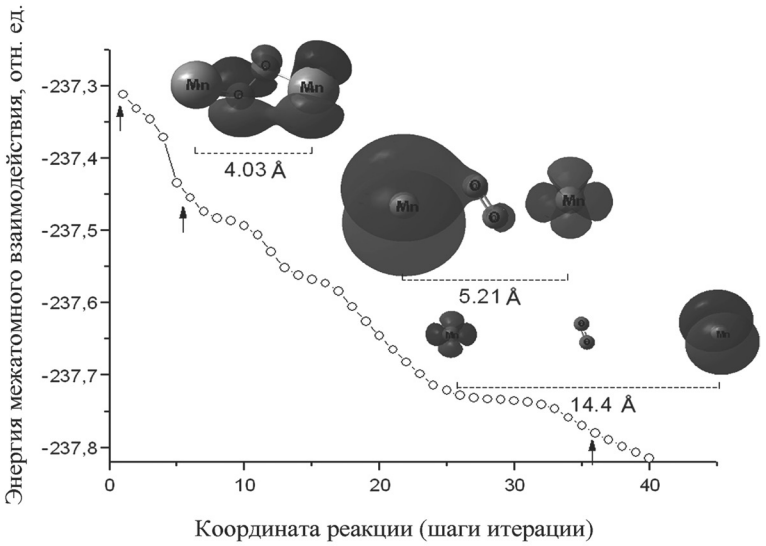


Рис. 5. Квантовохимический анализ реакции образования молекулярного кислорода в двухъядерном Mn-дигидроксидном ассоциате $[Mn^{4+}(OH)\cdots(HO)Mn^{4+}]$ водоокисляющего центра КВК согласно разработанному механизму (пояснения в тексте)

Fig. 5. The quantum-chemical analysis of the reaction of molecular oxygen formation in the binuclear Mn-dihydroxide associate $[Mn^{4+}(OH)\cdots(HO)Mn^{4+}]$ of the water-oxidizing center of the OEC according to the developed mechanism (see the explanations in the text)

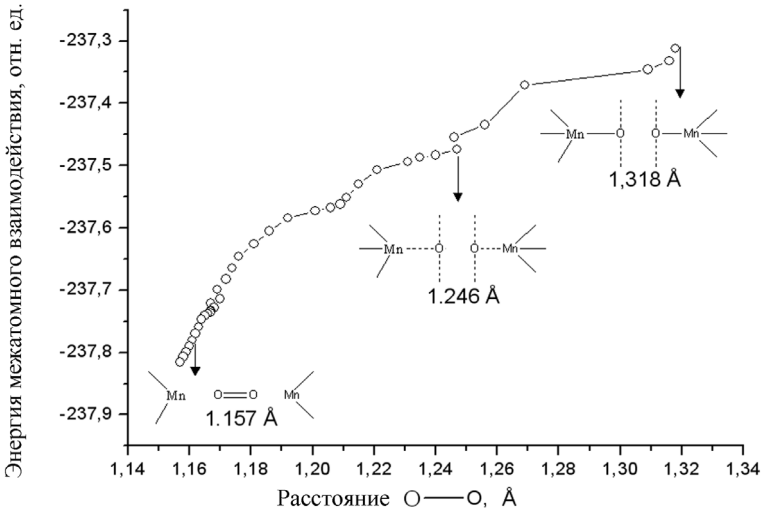


Рис. 6. Изменение расстояния между атомами кислорода в ходе реакции диспропорционирования электронной плотности: от 1,318 Å в исходном дигидроксидном ассоциате $[Mn^{4+}(OH)\cdots(HO)\ Mn^{4+}]$ до 1,157 Å в молекуле кислорода

Fig. 6. Change in the distance between oxygen atoms in the course of the reaction of electron density disproportionation: from 1.318 Å in the initial dihydroxide associate $[Mn^{4+}(OH)\cdots(HO)\ Mn^{4+}]$ to 1.157 Å in the molecule of oxygen

с помощью программного комплекса Priroda-6, используя теоретический метод DFT, функционал плотности PBE и базисный набор SBK по методу Лайкова [57]. Исходными параметрами являлись расстояние между катионами Mn^{4+} (4,03 Å) и пространственная ориентация гидроксильных анионов в двухъядерном дигидроксидном ассоциате $[Mn^{4+}(OH)\cdots(HO)Mn^{4+}]$. Метод позволяет на основе оценки суммарной энергии взаимодействия молекул системы произвести расчет распределения плотности валентных электронов, сделать анализ поверхности потенциальной энергии системы и оптимизировать ее геометрию [57]. На основе этих данных выявляется ход реакционного процесса образования наиболее энергетически выгодного межатомного взаимодействия, которое в данном случае приводит к образованию O_2. На рис. 5 отражено распределение электронной плотности для HOMO- и LUMO-молекулярных орбиталей в ходе реакции диспро-

порционирования электронной плотности в Mn-дигидроксидном ассоциате, изменение энергии межатомного взаимодействия в ходе разрыва связей Mn-O в ассоциате, динамика образования связи O=O молекулы кислорода в результате переноса электронов на катионы Mn^{4+}, а также изменение расстояния между катионами марганца в процессе восстановления катионов Mn^{4+} до Mn^{2+}. Согласно представленным на рис. 5 данным, максимальная активность комплекса в реакции окисления воды наблюдается при расстоянии между функциональными группами в дигидроксидном ассоциате ВЦ, которое соответствует 4,03 Å. В то же время минимальная энергия межатомного взаимодействия соответствует расстоянию 14,4 Å между функциональными катионами марганца в восстановленном состоянии. Это свидетельствует о возможности конформационных переходов в молекулах белков D1, являющихся носителями катионов марганца в структуре димерного КВК. Данные переходы задают расстояние между функциональными катионами марганца, а следовательно, обусловливают возможность регулирования функциональной активности КВК. На рис. 6 представлен процесс изменения расстояния между атомами кислорода в ходе реакции диспропорционирования электронной плотности, которое составляет 1,318 Å в исходном ассоциате и 1,157 Å в молекуле выделяющегося кислорода. Образующийся молекулярный кислород как устойчивый газообразный продукт реакции выделяется в реакционную среду, что делает процесс фотосинтетического окисления воды высокоэффективным и необратимым.

Заключение. Исследование структурно-функциональных свойств изолированного КВК мембран хлоропластов позволило разработать механизм фотосинтетического окисления воды с образованием молекулярного кислорода. С учетом полученных экспериментальных данных впервые показано, что протекание этого процесса обусловлено двуханодной структурой ВЦ, который формируется в результате гидрофобной ассоциации мономерных ПБЛК ФС-2 в димерный комплекс КВК по правилу зеркальной симметрии. Обоснованы структурные параметры КВК и двуханодная молекулярная организация его ВЦ, задающие идентичность молекулярного окружения функциональных катионов марганца и возможность синхронного окисления сразу двух молекул воды и образования O_2 и определяющие термодинамическую эффективность процесса фотосинтетического окисления воды. Разработанный механизм подтвержден с помощью квантовохимического анализа. Это позволяет сделать заключение о соответствии данного механизма природному процессу и о целесообразности применения предложенного механизма в разработке искусственных систем генерации молекулярного кислорода. В настоящее время уже налажен поиск искусственных носителей [58] и предлагаются модели устройств в соответствии с опубликованным ранее [1, 2, 48, 49] и приведенным в данном обзоре принципом действия двуханодного реактора.

Список использованных источников

1. Шутилова, Н. И. Кислородвыделяющий комплекс мембран хлоропластов / Н. И. Шутилова // Биол. мембраны. – 2010. – Т. 27, № 2. – С. 147–155.

2. Shutilova, N. I. The concept of the mechanism of oxygen formation during photosynthesis of plants and its substantiation / N. I. Shutilova // Proceedings of the National Academy of Sciences of Azerbaijan. – 2011. – Vol. 66. – P. 77–90.

3. Шутилова, Н. И. О механизме фотосинтетического окисления воды в димерном кислородвыделяющем комплексе фотосистемы II хлоропластов / Н. И. Шутилова // Биофизика. – 2000. – Т. 45, вып. 1. – С. 51–57.

4. Шутилова, Н. И. О принципах молекулярной организации и функционирования кислородвыделяющего комплекса фотосистемы 2 хлоропластов / Н. И. Шутилова // Успехи соврем. биологии. – 1999. – Т. 119, № 1. – С. 42–55.

5. Barber, J. Photosystem II: an enzyme of global significance / G. Barber // Biochemical Society Transactions. – 2006. – Vol. 34. – P. 619–631.

6. Комиссаров, Г. Г. Фотосинтез: физико-химический подход / Г. Г. Комиссаров; Рос. акад. наук, Ин-т хим. физики им. Н. Н. Семенова. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 223 с.

7. Кутюрин, В. М. О механизме разложения воды в процессе фотосинтеза / В. М. Кутюрин // Изв. Акад. наук СССР. Сер. биол. – 1970. – № 4. – С. 569–580.

8. Шутилова, Н. И. Выделение и исследование трех типов пигмент-белковолипидных комплексов мембран хлоропластов: комплекса фотосистемы 1, комплекса фотосистемы 2 и светособирающего комплекса: дис. … канд. биол. наук / Н. И. Шутилова; Ин-т биохимии им. А. Н. Баха Рос. акад. наук. – М.: Ин-т биохимии им. А. Н. Баха Рос. акад. наук, 1976. – 32 с.

9. Шутилова, Н. И. Выделение и исследование трех видов пигмент-белковолипидных комплексов хлоропластов: комплекса, содержащего реакционный центр FS-1, комплекса, содержащего реакционный центр FS-2 и светособирающего комплекса / Н. И. Шутилова, В. М. Кутюрин // Физиология растений. – 1976. – Т. 23, вып. 1. – С. 42–49.

10. Шутилова, Н. И. Кислородвыделяющий пигмент-белковолипидный комплекс фотосистемы 2 хлоропластов: дис. … д-ра биол. наук : 03.00.02 / Н. И. Шутилова; Рос. акад. наук, Ин-т биохим. физики им. Н. М. Эмануэля. – М.: ИБХФ им. Н. М. Эмануэля, 1997. – 141 с.

11. Блюменфельд, Л. А. Проблемы биологической физики / Л. А. Блюменфельд. – М.: Наука, 1974. – 335 с.

12. Семенов Н. Н. Многоэлектронные процессы в химии и биологии / Н. Н. Семенов, А. Е. Шилов, Г. И. Лихтенштейн // Докл. Акад. наук СССР. – 1975. – Т. 221. – С. 1374–1377.

13. Kok, B. B. Cooperation of charges in photosynthetic O2 evolution. – 1. A linear four-step mechanism / B. B. Kok, B. Forbush, M. McGloin // J. of Photochem. and Photobiol. – 1970. – Vol. 11. – P. 457–475.

14. Rutherford, A. W. Photosystem II, the water-splitting enzyme / A. W. Rutherford // Trends in Biochem. Sci. – 1989. – Vol. 14. – P. 227–232.

15. Debus, R. J. The manganese and calcium ions of photosynthetic oxygen evolution / R. J. Debus // Biochimica et Biophys. Acta. – 1992. – Vol. 1102. – P. 269–352.

16. Yachandra, V. K. Manganese cluster in photosynthesis: where plants oxidize water in dioxygen / V. K. Yachandra, K. Sauer, M. P. Klein // Chem. Rev. – 1996. – Vol. 96. – P. 2927–2950.

17. Dau, H. The tetra-manganese complex of photosystem II during its redox cycle – X-ray absorption results and mechanistic implications / H. Dau, L. Luzzolino, J. Dittmer // Biochim. et Biophys. Acta. – 2001. – Vol. 1503. – P. 24–39.

18. Siegbahn, P. E. M. Manganese oxyl radical intermediates and O-O bond formation in photosynthetic oxygen evolution and a proposed role for the calcium cofactor in photosystem II / P. E. M. Siegbahn, R. H. Crabtree // J. of the Am. Chem. Soc. – 1999. – Vol. 121. – P. 117–127.

19. Vrettos, J. S. Mechanism of photosynthetic water oxidation: combining biophysical studies of photosystem II with inorganic model chemistry / J. S. Vrettos, J. Limburg, G. W. Brudvig // Biochim. et Biophys. Acta. – 2001. – Vol. 1503. – P. 229–245.

20. Hillier, W. Oxygen ligand exchange at metal sites – implications for the O_2 evolving mechanism of photosystem II / W. Hillier, T. Wydrzynski // Biochim. et Biophys. Acta. – 2001. – Vol. 1503. – P. 197–209.

21. Кутюрин, В. М. Электронодонорные свойства пигмент-белковолипидного комплекса хлоропластов / В. М. Кутюрин, Н. И. Шутилова // Биохимия. – 1974. – Т. 39, вып. 1. – С. 102–110.

22. Кутюрин, В. М. К вопросу о методе выделения фотохимически активных пигмент-белковолипидных комплексов хлоропластов / В. М. Кутюрин, Н. И. Шутилова // Биофизика. – 1975. – Т. 20, вып. 2. – С. 246–249.

23. Шутилова, Н. И. Исследование фотоиндуцируемых изменений каротиноидного состава у изолированных пигмент-белковолипидных комплексов ФС-1 и ФС-2 хлоропластов гороха / Н. И. Шутилова, З. В. Жигальцова, В. М. Кутюрин // Физиология растений. – 1976. – Т. 23, вып 3. – С. 452–459.

24. Исследование фотохимических и спектральных свойств субхлоропластных фрагментов ФС-2, высокоочищенных от примеси ФС-1 / Н. И. Шутилова [и др.] // Биофизика. – 1975. – Т. 20, вып. 5. – С. 844–847.

25. Оптимизация условий выделения трех типов пигмент-белковолипидных комплексов хлоропластов гороха при солюбилизации тритоном Х-100 / Н. И. Шутилова [и др.] // Биохимия. – 1979. – Т. 44, вып. 7. – С. 1160–1171.

26. Вершинин, А. В. Исследование пигмент-белковолипидных комплексов в модели моногибридного гетерозиса, полученного на основе хлорофильного мутанта гороха. Сообщение 1. Хлорофилл-белковый состав и спектральные свойства / А. В. Вершинин, Н. И. Шутилова // Генетика. – 1980. – Т. 16, № 4. – С. 667–676.

27. Исследование фотохимического взаимодействия пигмент-белковолипидного комплекса фотосистемы 1 с *n*-бензохиноном потенциометрическим методом / А. Я. Шкуропатов [и др.] // Докл. Акад. наук СССР. – 1974. – Т. 214, № 5. – С. 1214–1217.

28. Восстановление феофигина в световой реакции фотосистемы II высших растений / А. В. Клеваник [и др.] // Докл. Акад. наук СССР. – 1977. – Т. 236, № 1. – С. 241.

29. Исследование эффективности хроматографического разделения пигмент-белковолипидных комплексов реакционных центров фотосистемы 1 и фотосистемы 2 хлоропластов гороха на ДЭАЭ-целлюлозе / Н. И. Шутилова [и др.] // Биохимия. – 1982. – Т. 47, вып. 2. – С. 317–322.

30. Shutilova, N. I. A rapid procedure for isolating the photosystem II reaction centers in a highly enriched form / N. I. Shutilova, A. Faludi-Daniel, V. V. Klimov // FEBS Lett. – 1982. – Vol. 138. – P. 255–260.

31. Исследование фотовосстановления феофитина и фотоокисления хлорофилла П680 на препаратах фотосистемы II из хлоропластов гороха и *Chlamydomonas rainhardii* / В. В. Климов [и др.] // Физиология растений. – 1980. – Т. 27, № 2. – С. 315–326.

32. Вершинин, А. В. Исследование пигмент-белковолипидных комплексов в модели моногибридного гетерозиса, полученного на основе хлорофильного мутанта гороха. Сообщ. 2. Фотохимическая активность / А. В. Вершинин, Н. И. Шутилова // Генетика. – 1980. – Т. 16, № 4. – С. 692–702.

33. Шутилова, Н. И. Фотоиндуцированное выделение протонов пигмент-белковолипидным комплексом фотосистемы 2 в присутствии феррицианида / Н. И. Шутилова, Г. М. Ананьев, Д. А. Закржевский // Докл. Акад. наук СССР. – 1980. – Т. 253, № 5. – С. 1263–1266.

34. Шутилова, Н. И. Спектральные формы хлорофилла у изолированных пигмент-белковолипидных комплексов хлоропластов гороха / Н. И. Шутилова, И. Г. Кадошникова, Д. А. Закржевский // Биофизика. – 1984. – Т. 29. – С. 844–853.

35. Изучение действия специфических ингибиторов трансляции на образование нативных форм хлорофилла в пигмент-белковолипидных комплексах хлоропластов гороха / И. Ю. Щербакова [и др.] // Молекуляр. биология. – 1980. – Т. 14, вып. 4. – С. 881–890.

36. О связи образования нативных форм хлорофилла с процессами трансляции в хлоропластах и цитоплазме / Ю. Е. Гиллер [и др.] // Докл. Акад. наук СССР. – 1979. – Т. 244, № 3. – С. 739–742.

37. Стадничук, И. Н. Структура спектров поглощения и флуоресценции и пигментная организация комплекса хлорофилл-антенны высших растений / И. Н. Стадничук, Н. И. Шутилова // Биофизика. – 1980. – Т. 25, вып. 5. – С. 781–786.

38. Об оптическом поглощении при 700 нм спектрах ЭПР хлоропластов и субхлоропластных частиц / М. Г. Гольдфельд [и др.] // Биофизика. – 1976. – Т. 21, вып. 1. – С. 183–185.

39. Реактивация функции выделения кислорода у субхлоропластных фрагментов фотосистемы 2, отмытых от белков с молекулярной массой 17, 23, и 33 кДа / Н. И. Шутилова [и др.] // Биохимия. – 1987. – Т. 52, вып. 12. – С. 1958–1964.

40. Выделение, стабилизация и исследование кислородвыделяющего пигмент-белковолипидного комплекса фотосистемы 2 мембран хлоропластов / Н. И. Шутилова [и др.] // Биол. мембраны. – 1990. – Т. 7, № 4. – С. 359–367.

41. О механизме термоинактивации кислородвыделяющего комплекса функционального ядра фотосистемы 2 хлоропластов / Н. И. Шутилова [и др.] // Биохимия. –1992. – Т. 57, вып. 10. – С. 1508–1518.

42. Temperature-isolated structural and functional transitions in the oxygen-evolving complex of phosystem 2 subchloroplast preparations / N. I. Shutilova [et al.] // Biochem. and Mol. Biol. Inter. – 1995. – Vol. 35. – P. 1233–1243.

43. Семенова, Г. А. Влияние хранения при низких положительных температурах на структуру, функциональную активность и изменения липидного состава хлоропластов / Г. А. Семенова, Н. И. Шутилова // Биол. мембраны. – 1996. – Т. 13, № 2. – С. 138–145.

44. Фотоэлектрический ответ, генерируемый при восстановлении негемового железа на акцепторном участке фотосистемы 2 / М. Д. Мамедов [и др.] // Биохимия. – 2000. – Т. 65, вып. 6. – С. 854–958.

45. Исследование соотношения фотоавтотрофной и гетеротрофной энергозапасающих систем клеток растений для оценки воздействия стрессовых факторов / Н. И. Шутилова [и др.] // Приклад. биохимия и микробиология. – 1997. – Т. 33, № 4. – С. 448–454.

46. Shutilova, N. I. Model of the structural organization of the oxygen-evolving complex // Molecular Biology and Genetics of Photosynthesis: Proc. Inter. Conf. / Moscow State University. – Moscow, 1977. – P. 22–24.

47. Шутилова, Н. И. Молекулярные механизмы ингибирующего действия тяжелых металлов на кислородвыделяющий комплекс мембран хлоропластов / Н. И. Шутилова // Биол. мембраны. – 2006. – Т. 23, № 5. – С. 355–363.

48. Shutilova, N. I. The mechanism and quantum-chemical modeling of the reaction of photosynthetic water oxidation and oxygen formation / N. I. Shutiova, D. N. Moiseev // Rus. J. of Phys. Chem. B. – 2010. – Vol. 4, N 5. – P. 801–809.

49. Shutilova, N. I. The role of transitional metals in biological systems. Mn-protein center of water oxidation and its functioning in the process of photosynthetic oxygen formation / N. I. Shutilova, D. N. Moiseev // Protection of Metals and Phys. Chemistry of Surfaces. – 2010. – Vol. 46, N 4. – P. 502–507.

50. Crystal structure of photosystem II from Synechococcus elongatus at 3.8 Å resolution / A. Zouni [et al.] // Nature. – 2001. – Vol. 409. – P. 739–743.

51. Architecture of the photosynthetic oxygen-evolving center / K. N. Ferreira [et al.] // Science. – 2004. – Vol. 303. – P. 1831–1838.

52. Improved methods for binding protein models in electron density maps and the location of errors in these models / T. A. Jones [et al.] // Acta Crystallographica. Section A. – 1991. – Vol. 47. – P. 110–119.

53. Towards complete cofactor arrangement in the 3.0 Å resolution structure of photosystem II / B. Loll [et al.] // Nature. – 2005. – Vol. 438. – P. 1040–1044.

54. Umena, Y. Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å / Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya // Nature. – 2011. – Vol. 473. – P. 55.

55. Directed mutagenesis indicates that the donor to $P680^{+}$ in Photosystem II is tyrosine-161 of the D1 polypeptide / R. J. Debus [et al.] // Biochemistry. – 1988. – Vol. 27. – P. 9071–9074.

56. Directed alteration of the D1 polypeptide of Photosystem II: Evidence that tyrosine-161 is the redox component, Z, connecting the oxygen-evolving complex to the primary electron donor, P680 / J. Metz [et al.] // Biochemistry. – 1989. – Vol. 28. – P. 6960–6969.

57. Laikov, D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets / D. N. Laikov // Chem. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 281. – P. 151–156.

58. Photosynthetic Water Oxidation: Insights from Manganese Model Chemistry / K. Joung[et al.] // Accounts of Chem. Res. – 2015. – Vol. 48. – P. 567–574.

References

1. Shutilova N. I. The oxygen-evolving complex of chloroplast membranes. *Biologicheskie membrany* [Biological Membranes], 2010, vol. 27, no. 2, pp. 147–155. (in Russian).

2. Shutilova N. I. The concept of the mechanism of oxygen formation during photosynthesis of plants and its substantiation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Azerbaijan*, 2011, vol. 66**,** pp. 77–90.

3. Shutilova N. I. On the mechanism of photosynthetic water oxidation in the dimeric oxygen-evolving complex of chloroplast photosystem II. *Biofizika* [Biophysics], 2000, vol. 45, no. 1, pp. 51–57. (in Russian).

4. Shutilova N. I. On the principles of molecular organization and functioning of the oxygen-evolving complex of chloroplast photosystem II. *Uspekhi sovremennoi biologii* [Advances in Modern Biology], 1999, vol. 119, no. 1, pp. 42–55. (in Russian).

5. Barber J. Photosystem II: an enzyme of global significance. *Biochemical Society Transactions*, 2006, vol. 34, pp. 619–631.

6. Komissarov, G. G. *Photosynthesis: the Physico-Chemical Approach*. Moscow, Editorial URSS, 2003, 223 p. (in Russian).

7. Kutyurin V. M. On the mechanism of water decomposition in the photosynthetic process. *Izvestiia AN SSSR. Seriia biologicheskaja* [Transactions of the Academy of Sciences of the Soviet Union. Biological Series], 1970, no. 4, pp. 569–580. (in Russian).

8. Shutilova N. I. *Isolation and investigation of three types of pigment-lipoprotein complexes of chloroplast membranes: complex of photosystem 1, complex of photosystem 2, and light-collecting complex,* Abstract of Ph. D. dissertation, Moscow, A. N. Bakh Institute of Biochemistry, 1976. (in Russian).

9. Shutilova N. I., Kutyurin V. M. Isolation and investigation of three types of pigment-lipoprotein chloroplast complexes: complex that contains the reaction center of PS-1, complex that contains the reaction center of PS-2, and light-collecting complex. *Fiziologiya rastenii* [Physiology of Plants], 1976, vol. 23, no. 1, pp. 43–49. (in Russian).

10. Shutilova N. I. *Oxygen-evolving pigment-lipoprotein complex of chloroplast phosystem 2*, Abstract of D. Sc. Dissertation, Biophysics, Moscow, Emanuel Institute of Biochemical Physics, 1997. (in Russian).

11. Blyumenfeld L. A. *Problemy biologicheskoi fiziki* [Problems of biological physics], Moscow, Nauka, 1977. (in Russian).

12. Semenov N. N., Shilov A. E., Likhtenshtein G. I. Multi-electron processes in chemistry and biology. *Doklady Akademii Nauk SSSR* [Doklady of the Academy of Sciences of the Soviet Union], 1975, vol. 221, pp. 1374–1377. (in Russian).

13. Kok B., B. Forbush B., McGloin M. Cooperation of charges in photosynthetic O_2 evolution. – 1. A linear four-step mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 1970, vol. 11, pp. 457–475.

14. Rutherford A. W. Photosystem II, the water-splitting enzyme. *Trends in Biochemical Sciences*, 1989, vol. 14, pp. 227–232.

15. Debus R. J. The manganese and calcium ions of photosynthetic oxygen evolution. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1992, vol. 1102, pp. 269–352.

16. Yachandra V. K., Sauer K., Klein M. P. Manganese cluster in photosynthesis: where plants oxidize water in dioxygen, *Chemical Reviews*, 1996, vol. 96, pp. 2927–2950.

17. Dau H., Luzzolino L., Dittmer J. The tetra-manganese complex of photosystem II during its redox cycle – X-ray absorption results and mechanistic implications. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2001, vol. 1503, pp. 24–39.

18. Siegbahn P. E. M., Crabtree R. H. Manganese oxyl radical intermediates and O-O bond formation in photosynthetic oxygen evolution and a proposed role for the calcium cofactor in photosystem II. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, vol. 121, pp. 117–127.

19. Vrettos J. S., Limburg J., Brudvig G. W. Mechanism of photosynthetic water oxidation: combining biophysical studies of photosystem II with inorganic model chemistry. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2001, vol. 1503, pp. 229–245.

20. Hillier W., Wydrzynski T. Oxygen ligand exchange at metal sites – implications for the O_2 evolving mechanism of photosystem II. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2001, vol. 1503, pp. 197–209.

21. Kutyurin V. M., Shutilova N. I. Electron-donor properties of the pigment-lipoprotein complex of chloroplast PS-2. *Biokhimiya* [Biochemistry], 1974, vol. 39, no. 1, pp. 102–110. (in Russian).

22. Kutyurin V. M., Shutilova N. I. On the method for isolating photochemically active pigment-lipoprotein complexes of chloroplasts. *Biofizika* [Biophysics], 1975, vol. 20, no. 2, pp. 246–249. (in Russian).

23. Shutilova N. I., Zhigal'tsova Z. V., Kutyurin V. M. Research on photo-induced changes of the carotenoid composition in isolated pigment-lipoprotein complexes of pea chloroplast PS-1 and PS-2. *Fiziologiya rastenii* [Physiology of Plants], 1976, vol. 23, no. 3, pp. 452–459. (in Russian).

24. Shutilova N. I., Klimov V. V., Shuvalov V. A., Kutyurin V. M. Research on the photochemical and spectral properties of subchloroplast PS-2 fragments highly purified from PS-1 admixture. *Biofizika* [Biophysics], 1975, vol. 20, no. 5, pp. 844–847. (in Russian).

25. Shutilova, N. I., Kadoshnikova, I. G., Kozlovskaya, N. G., Klevanik, A. V., Zakrzhevskii, D. A. Optimization of the conditions for isolating three types of pigment-lipoprotein complexes of pea chloroplasts under solubilization with triton X-100. *Biokhimiya* [Biochemistry], 1979, vol. 44, no. 7, pp. 1160–1171. (in Russian).

26. Vershinin A. V., Shutilova N. I. Investigation of pigment-lipoprotein complexes in the model of monohybrid heterosis obtained based on a chlorophyll pea mutant. Report 1. Chlorophyll-protein composition and spectral properties]. *Genetika* [Genetics], 1980, vol. 16, no. 4, pp. 667–676. (in Russian).

27. Skuropatov A. Ya., Shutilova N. I., Stolovitskii Yu. M., Evstigneev V. B. Research into the photochemical interaction of photosystem I pigment-lipoprotein complex with n-benzoquinone by the potentiometric method. *Doklady Akademii nauk SSSR* [Doklady of the Academy of Sciences of the Soviet Union], 1974, vol. 214, no. 5, pp. 1214–1217. (in Russian).

28. Klevanik A. V., Klimov V. V., Shuvalov V. A., Krasnovskii A. A. Reduction of pheophytin in the light reaction of photosystem II of higher plant. *Doklady Akademii nauk SSSR* [Doklady of the Academy of Sciences of the Soviet Union], 1977, vol. 236, no. 1, p. 241. (in Russian).

29. Shutilova N. I., Demidova L. N., Kadoshnikova I. G., Klimov V. V., Zakrzhevskii A. D. Research into the efficiency of DEAE-cellulose chromatographic separation of pigment-lipoprotein complexes of reaction centers of photosystem 1 and photosystem 2 in chloroplast membranes. *Biokhimiya* [Biochemistry], 1982, vol. 47, no. 2, pp. 317–322. (in Russian).

30. Shutilova N. I., Faludi-Daniel A., Klimov V. V. A rapid procedure for isolating the photosystem II reaction centers in a highly enriched form. *FEBS Letters*, 1982, vol. 138, pp. 255–260.

31. Klimov V. V., Allakhverdiev S. I., Shutilova N. I., Krasnovskii A. A. Study of photo-reduction of pheophytin and photo-oxidation of chlorophyll P680 based on photosystem II preparations from chloroplasts of pea and *Chlamydomonas rainhardii*. *Fiziologiya rastenii* [Physiology of Plants], 1980, vol. 27, no. 2, pp. 315–326. (in Russian).

32. Vershinin A. V., Shutilova N. I. Study of pigment-lipoprotein complexes in the model of monohybrid heterosis obtained based on a chlorophyll pea mutant. Report 2. Photochemical activity. *Genetika* [Genetics], 1980, vol. 16, no. 4, pp. 692–702. (in Russian).

33. Shutilova N. I., Ananyev G. M., Zakrzhevskii D. A. Photo-induced proton release by the pigment-lipoprotein complex of photosystem II in the presence of ferricyanide. *Doklady Akademii nauk SSSR* [Doklady of the Academy of Sciences of the Soviet Union], 1980, vol. 253, no. 5, pp. 1263–1266. (in Russian).

34. Shutilova N. I., Kadoshnikova I. G., Zakrzhevskii D. A. Spectral forms of chlorophyll in the isolated pigment-lipoprotein complexes of pea chloroplasts. *Biofizika* [Biophysics], 1984, vol. 29, pp. 844–853. (in Russian).

35. Shcherbakova I. Yu., Shutilova N. I., Kadoshnikova I. G., Giller Yu. E. Research into the effect of specific translation inhibitors on the formation of native chlorophyll forms in the pigment-lipoprotein complexes of pea chloroplasts. *Molekuliarnaya biologiya* [Molecular Biology], 1980, vol. 14, pp. 881–890. (in Russian).

36. Giller Yu. E., Shcherbakova I. Yu., Shutilova N. I., Kadoshnikova I. G. On the relationship between the formation of native chlorophyll forms and processes of translation in chloroplasts and cytoplasm. *Doklady Akademii nauk SSSR* [Doklady of the Academy of Sciences of the Soviet Union], 1979, vol. 244, no. 3, pp. 739–742. (in Russian).

37. Stadnichuk I. N., Shutilova N. I. The structure of absorption and fluorescence spectra and pigment organization of the chlorophyll antenna complex in higher plants. *Biofizika* [Biophysics], 1980, vol. 25, no. 5, pp. 781–786. (in Russian).

38. Goldfeld M. G., Tsapin A. I., Shutilova N. I., Khangulov S. V. On the optical absorption at 700 nm EPR of spectra of chloroplasts and subchloroplast particles. *Biofizika* [Biophysics], 1976, vol. 21, no. 1, pp. 183–185. (in Russian).

39. Shutilova N. I., Kadoshnikova I. G., Smolova T. N., Klimov V. V. Reactivation of the oxygen-evolving function in photosystem II subchloroplast fragments washed from proteins with molecular weights 17, 23, and 33 kDa. *Biokhimiya* [Biochemistry], 1987, vol. 52, no. 12, pp. 1958–1964. (in Russian).

40. Shutilova N. I., Strizhova V. P., Khristin M. S., Antropova T. M., Klimov V. V. Isolation, stabilization, and study of the oxygen-evolving pigment-lipoprotein complex of photosystem II in chloroplast membranes. *Biologicheskiye membrany* [Biological Membranes], 1990, vol. 7, no. 4, pp. 359–367. (in Russian).

41. Shutilova N. I., Klimov V. V., Antropova T. M., Shnyrov V. L. On the mechanism of thermal inactivation of the oxygen-evolving complex of the functional core of chloroplast photosystem II. *Biokhimiya* [Biochemistry], 1992, vol. 57, no. 10, pp. 1508–1518. (in Russian).

42. Shutilova N. I., Semenova G. A., Klimov V. V., Shnyrov V. L. Temperature-isolated structural and functional transitions in the oxygen-evolving complex of phosystem 2 subchloroplast preparations. *Biochemistry and Molecular Biology International*, 1995, vol. 35, p. 1233–1243.

43. Semenova G. A., Shutilova N. I. Influence of storage at low positive temperatures on the structure, functional activity, and changes in the lipid composition of chloroplasts. *Biologicheskiye membrany* [Biological Membranes], 1996, vol. 13, no. 2, pp. 138–145. (in Russian).

44. Mamedov M. D., Beshta O. E., Shutilova N. I., Semenov A. Yu. Photoelectric response generated during the reduction of non-heme iron in the acceptor site of photosystem 2. *Biokhimiya* [Biochemistry], 2000, vol. 65, no. 6, pp. 854–958. (in Russian).

45. Shutilova N. I., Pinskii D. L., Vasilyeva G. V., Dmitriev V. V., Brynskikh M. N., Litkens E. S. Estimation of environmentally stressful factors by a comparative luminescence assay of autotrophic and heterotrophic energy storage systems of plant cells. *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya* [Applied Biochemistry and Microbiology], 1997, vol. 33, no. 4, pp. 448–454. (in Russian).

46. Shutilova N. I. Model of the structural organization of the oxygen-evolving complex. *Proc. Inter. Conf. "Molecular Biology and Genetics of Photosynthesis"*, Moscow, Moscow State University, 1977, pp. 22–24.

47. Shutilova N. I. Molecular mechanisms of the inhibitory effect of heavy metals on the oxygen-evolving complex of chloroplast membranes]. *Biologicheskiye membrany* [Biological Membranes], 2006, vol. 23, no. 5, pp. 355–363. (in Russian).

48. Shutilova N. I., Moiseev D. N. The mechanism and quantum-chemical modeling of the reaction of photosynthetic water oxidation and oxygen formation. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2010, vol. 4, no. 5, pp. 801–809.

49. Shutilova N. I., Moiseev D. N. The role of transitional metals in biological systems. Mn-protein center of water oxidation and its functioning in the process of photosynthetic oxygen formation. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2010, vol. 46, no. 4, pp. 502–507.

50. Zouni A., Witt H., Kern J., Fromme P., Krauß N., Saenger W., Orth P. Crystal structure of photosystem II from Synechococcus elongatus at 3.8 Å resolution. *Nature*, 2001, vol. 409, pp. 739–743.

51. Ferreira K. N., Iverson T. M., Maghlaoui K., Barber J., Iwata S. Architecture of the photosynthetic oxygen-evolving center. *Science*, 2004, vol. 303, pp. 1831–1838.

52. Jones T. A., Zou J. Y., Cowan S. W. Kjeldgaard M. Improved methods for binding protein models in electron density maps and the location of errors in these models. *Acta Crystallographica Section A*, 1991, vol. 47, pp. 110–119.

53. Loll B., Kern J., Saenger W., Zouni A., Biesiadka J. Towards complete cofactor arrangement in the 3.0 Å resolution structure of photosystem II. *Nature*, 2005, vol. 438, pp. 1040–1044.

54. Umena Y., Kawakami K., Kamiya N. Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å. *Nature*, 2011, vol. 473, p. 55.

55. Debus R. J., Barry B. A., Sithole I., Babcock G. T, McIntosh L. Directed mutagenesis indicates that the donor to $P680^+$ in Photosystem II is tyrosine-161 of the D1 polypeptide. *Biochemistry*, 1988, vol. 27, pp. 9071–9074.

56. Metz J., Nixon P., Rogner M., Brudvig G., Diner B. Directed alteration of the D1 polypeptide of Photosystem II: Evidence that tyrosine-161 is the redox component, Z, connecting the oxygen-evolving complex to the primary electron donor, P680. *Biochemistry*, 1989, vol. 28, pp. 6960–6969.

57. Laikov D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chemical Physics Letters*, 1997, vol. 281, pp. 151–156.

58. Joung K., Brennan B., Tagure R., Brudvig G. Photosynthetic Water Oxidation: Insights from Manganese Model Chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 2015, vol. 48, pp. 567–574.

Информация об авторе

Шутилова Надежда Ивановна – д-р биол. наук, вед. науч. сотрудник. Институт фундаментальных проблем биологии Российской академии наук (ул. Институтская, 2, 142290, г. Пущино, Московская область, Российская Федерация). E-mail: shn-bio@rambler.ru.

Для цитирования

Шутилова, Н. И. Механизм фотосинтетического образования молекулярного кислорода / Н. И. Шутилова // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. біял. навук. – 2017. – № 2. – С. 112–128.

Information about the author

Shutilova Nadezhda Ivanovna – D. Sc. (Biol.), Leading researcher. Institute of Fundamental Problems of Biology, Russian Academy of Sciences (2, Institutskaya Str., 142290, Pushchino, Moscow District, Russian Federation). E-mail: shn-bio@rambler.ru.

For citation

Shutilova N. I. Mechanism of photosynthetic molecular oxygen formation. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya biyalagichnych navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, biological series], 2017, no. 2, pp. 112–128.