



Академик
Александр Абрамович
КРАСНОВСКИЙ

ПО ДОРОГАМ ФОТОСИНТЕЗА

К 100-летию со дня рождения



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ БИОХИМИИ им. А.Н. Баха

АКАДЕМИК
Александр Абрамович
КРАСНОВСКИЙ

ПО ДОРОГАМ ФОТОСИНТЕЗА

К 100-летию со дня рождения

МОСКВА, 2013



Академик
Александр Абрамович КРАСНОВСКИЙ
(1913-1993)

СОДЕРЖАНИЕ

<i>В.О. Попов.</i> Предисловие	4
Основные даты жизни и деятельности академика А.А. Красновского	6
<i>А.А. Красновский, мл.</i> Воспоминания об отце: трудная дорога жизни	7
<i>А.И. Опарин.</i> Краткий очерк научной, педагогической и общественной деятельности	10
Избранные публикации А.А. Красновского	16
<i>А.А. Красновский.</i> Обратимое фотохимическое восстановление хлорофилла аскорбиновой кислотой. Доклады Академии наук СССР, 1948 г.	17
<i>А.А. Красновский.</i> Преобразование энергии света при фотосинтезе. Молекулярные механизмы. Издательство «Наука», 1974 г.	22
<i>А.А. Красновский.</i> Проблема фотосинтетического водорода. Известия Академии наук СССР, 1977 г. ...	87
<i>А.А. Красновский.</i> Проблемы преобразования и запасаания солнечной энергии при фотосинтезе. Вестник Академии наук СССР, 1985 г.	101
<i>Alexander A. Krasnovsky.</i> Excited chlorophyll and related problems. Photosynthesis Research, 1992	117
Труды А.А. Красновского	133
Литература о жизни и трудах А.А. Красновского	148
<i>A.A. Krasnovsky Bibliography</i>	150
Избранные фотографии А.А. Красновского	164

ПРЕДИСЛОВИЕ

26 августа 2013 года исполнилось 100 лет со дня рождения Александра Абрамовича Красновского – выдающегося ученого, основателя нового направления исследований – фотобиохимии.

Первые шаги А.А. Красновского в науке были связаны с фотохимией. После окончания в 1937 г. с отличием Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева А.А. Красновский был оставлен в аспирантуре. В 1940 г. он стал кандидатом химических наук. В 1944 г. А.А. Красновский поступил в докторантуру Института биохимии АН СССР к академику А.Н. Теренину. С этих пор вся научная жизнь и деятельность А.А. Красновского была связана с Институтом биохимии, в котором он проработал около 50 лет.

Докторская диссертация под названием «Исследование фотохимических реакций фотосинтеза» была защищена А.А. Красновским в 1948 г. Центральной частью работы стало открытие способности хлорофилла к обратимому фотовосстановлению и фотосенсибилизации переноса электрона от донора к акцептору. Эти работы получили широкий резонанс как первое экспериментальное обоснование фотоиндуцированной редокс активности хлорофилла и его роли в первичных реакциях фотосинтеза. Реакция обратимого фотовосстановления хлорофилла получила название реакции Красновского.

В последующих экспериментальных работах лаборатории были найдены условия для наблюдения первичного фотоокисления хлорофилла акцепторами электрона и фотопереноса электрона от доноров к акцепторам. Аналогичная фотохимическая активность *in vitro* была обнаружена также у других пигментов, в том числе бактериохлорофиллов, феофитинов и протохлорофилла. Указанные исследования стали краеугольным камнем для современных представлений о физико-химических механизмах, определяющих функцию хлорофилла при фотосинтезе.

А.А. Красновский создал исследовательскую школу фотобиохимиков. Работами этой школы были получены принципиально важные данные. В частности, в результате исследований было обнаружено, что, наряду с бактериохлорофиллом и хлорофиллом, в разделении зарядов в фотосинтетических реакционных центрах принимают участие также бактериофеофитин и феофитин. Работы А.А. Красновского и его сотрудников были направлены также на изучение молекулярной организации хлорофилла в фотосинтетическом аппарате. Исследуя спектральные свойства хлорофилла, он пришел к фундаментальному выводу, что в клетках хлорофилл находится в разных формах, отличающихся по спектральным свойствам и фотохимической активности. Это позволило выдвинуть общепризнанное в настоящее время представление, что множественность спектральных форм хлорофилла и его аналогов в фотосинтетическом аппарате в значительной степени определяется пигмент-пигментным взаимодействием.

Существенное внимание А.А. Красновский уделял фотосенсибилизированному транспорту электрона окислами цинка, титана, кадмия и вольфрама. Было установлено, что освещение этих соединений ультрафиолетовым или видимым светом вело к фотоокислению воды и переносу электрона к различным акцепторам, таким как метилвиологен. Следует отметить, что фотовосстановление метилвиологена в присутствии гидрогеназы сопровождалось выделением водорода. Этот круг реакций А.А. Красновский рассматривал как возможную модель примитивного фотосинтеза. Эти исследования в настоящее время широко развиваются.

Большая исследовательская работа А.А. Красновского сочеталась с активной педагогической деятельностью. Почти 40 лет он был профессором Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, на кафедрах биофизики и физиологии растений вел курс фотосинтеза и фотобиологии. Эти лекции были во многом необычны тем, что проходили в виде дискуссии: Александр Абрамович часто обращался с вопросами к аудитории, и студенты могли предлагать пути решения тех или иных проблем. Он положил в Университете начало современным исследованиям фотобиохимии и фотобиофизики.

Особое внимание Александр Абрамович уделял научному воспитанию талантливой молодежи и в максимальной степени сумел интегрировать университетский и академический стили жизни и работы. Особенность Александра Абрамовича состояла в том, что он широко привлекал студентов и аспирантов к работе над поисковыми темами, которые в последующем переносились в академические и университетские лаборатории. Он считал, что каждый аспирант должен предложить новую установку

для исследования механизма фотосинтеза, что в существенной степени способствовало развитию современных спектральных методов в нашей стране. Более 60 человек под его руководством защитили кандидатские и докторские диссертации. Из его лаборатории неоднократно выделялись новые научные подразделения, его ученики работают во многих институтах и университетах нашей страны и за рубежом, руководят лабораториями и кафедрами. Воспитанники созданной им научной школы составили основу Института фотосинтеза в Пущино (сейчас Институт фундаментальных проблем биологии РАН).

Работы А.А. Красновского широко известны в научном мире и получили должную оценку. В 1962 г. он был избран членом-корреспондентом, а в 1976 г. - действительным членом АН СССР. За раскрытие молекулярных механизмов фотосинтеза ему с коллективом сотрудников – В.Б. Евстигнеевым, Н.В. Карапетяном, Ю.Е. Ерохиным, В.А. Шуваловым, В.В. Климовым и А.В. Клеваником, была присуждена Государственная премия СССР 1991 г., дважды удостоивался премии имени академика А.Н. Баха АН СССР, был членом ряда иностранных академий, почетным доктором университетов, членом многих международных научных обществ. А.А. Красновский вел большую научно-организационную работу – был главным редактором журнала «Биофизика», председателем Научного Совета по эволюционной биохимии и проблеме возникновения жизни, заместителем председателя Научного Совета по фотосинтезу, членом редколлегий ряда отечественных и международных журналов. При создании Института фотосинтеза в Пущино он вместе с членом-корреспондентом АН СССР А.А. Ничипоровичем, проф. В.Б. Евстигнеевым и другими фотосинтетиками активно участвовал в обсуждении и выработке основных направлений исследований нового института.

Мудрость, принципиальность, талант научного предвидения, внимание к воспитанию молодежи, присущие Александру Абрамовичу, гармонично сочетались с его личным обаянием и неизменной доброжелательностью, которые ощущали не только его ученики и сотрудники, но и все те, кому довелось общаться с ним. Он был беспредельно предан науке. Исключительная требовательность к себе и к коллегам была основой высокого уровня выполненных ими исследований. Его советы при обсуждении научных проблем были немногословны, но всегда глубоки и точны. А.А. Красновский был человеком высочайшей нравственности, долга и чести. Он оставил после себя всемирно известную школу.

В 1992 г. А.А. Красновскому было предложено прочитать Энгельгардтовское чтение, которое он назвал очень интересно «По дорогам фотосинтеза». Составители решили назвать Сборник памяти А.А. Красновского именно так. В настоящем Сборнике даны главные труды А.А. Красновского: основополагающая статья 1948 г. в Докладах Академии наук СССР об открытии реакции обратимого фотовосстановления хлорофилла *in vitro* (реакция Красновского), Баховское чтение (1974 г.), обзоры в Известиях АН СССР (1977 г.) и в Вестнике АН СССР (1985 г.), которые и в настоящее время не потеряли своей актуальности, его последний обзор в *Photosynthesis Research* (1992 г.), широко цитируемый до сих пор, а также список всех его публикаций и избранные фотографии. Мы надеемся, что светлая память об Александре Абрамовиче как ученом и человеке будет долго жить в памяти не только его многочисленных учеников, но и всех, кто его знал.

Директор
Института биохимии им. А.Н. Баха РАН
член-корреспондент РАН

В.О.Попов

ОСНОВНЫЕ ДАТЫ ЖИЗНИ И ДЕЯТЕЛЬНОСТИ АКАДЕМИКА А.А. КРАСНОВСКОГО

- 1913 г. – Александр Абрамович Красновский родился в г. Одессе.
- 1931 г. – окончил III Московский химический техникум Всехимпрома.
- 1931–1936 г.г. – химик на Бутырском химическом заводе Анилтреста, Москва.
- 1933–1937 г.г. – студент вечернего отделения Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева (МХТИ).
- 1937–1940 г.г. – аспирант МХТИ.
- 1940 г. – защитил кандидатскую диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук.
- 1940–1941 г.г. – ассистент и научный сотрудник МХТИ.
- 1941–1944 г.г. – работал в области химической обороны.
- 1944–1948 г.г. – докторант Института биохимии им. А.Н. Баха АН СССР (ИНБИ).
- 1948 г. – защитил докторскую диссертацию на тему «Исследование фотохимических реакций при фотосинтезе».
- 1948–1960 г.г. – старший научный сотрудник, заместитель заведующего лабораторией фотобиохимии ИНБИ.
- 1950 г. – присуждена премия имени А.Н. Баха АН СССР за цикл работ «Фотохимия хлорофилла и фотосинтез» (совместно с А.Н. Терениным).
- 1954–1993 г.г. – профессор биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.
- 1960–1993 г.г. – заведующий лабораторией фотобиохимии ИНБИ.
- 1962 г. – избран членом-корреспондентом АН СССР.
- 1966 г. – председатель Научного совета по проблеме «Фотосинтез» при МГУ им. М.В. Ломоносова.
- 1970–1976 г.г. – член Исполкома Международного общества по изучению происхождения жизни (ISSOL).
- 1972–1976 г.г. – член Исполкома Международного комитета по фотобиологии.
- 1975 г. – присуждена премия имени А.Н. Баха АН СССР за цикл работ «Преобразование энергии света при фотосинтезе – молекулярные механизмы».
- 1976 г. – избран действительным членом АН СССР.
- 1977–1983 г.г. – вице-президент Международного общества по изучению происхождения жизни.
- 1978–1988 г.г. – главный редактор журнала «Биофизика».
- 1980 г. – председатель Научного совета по эволюционной биохимии и проблеме возникновения жизни АН СССР.
- 1991 г. – присуждена Государственная премия СССР за раскрытие молекулярных механизмов фотобиохимических превращений хлорофиллов в реакционных центрах фотосинтеза (в соавторстве с Н.В. Карапетяном, В.В. Климовым, Ю.Е. Ерохиным, В.А. Шуваловым, А.В. Клеваником, В.Б. Евстигнеевым).
- 16 мая 1993 г. А.А. Красновский скончался в г. Москве.

ВОСПОМИНАНИЯ ОБ ОТЦЕ: ТРУДНАЯ ДОРОГА ЖИЗНИ

СЕМЬЯ, ГОДЫ УЧЕНИЯ

А.К. – единственный ребенок в семье родился в Одессе 13 августа (по старому стилю) 1913 г.

Отец А.К. рано ушел из жизни. Мать – по профессии зубной врач. До 1921 г. А.К. жил вместе с семьей матери в их квартире в Вагнеровском переулке в Одессе, недалеко от берега Черного моря. В 1921 г. в связи с голодом и гражданской войной они покинули Одессу и переехали к родственникам в Москву. В Москве они нашли приют в семье сестры отца А.К. и некоторое время жили в их квартире на Солянке, а затем получили собственную комнату в старом деревянном доме (бывшем особняке) в районе Арбата на Сивцевом Вражке. Развитие А.К. происходило на волне радикальных, вызванных революцией, преобразований. В 1921 г. А.К. поступил в среднюю школу № 7 в Кривоарбатском переулке. Эта школа была расположена в здании бывшей Хвостовской женской гимназии, от которой она унаследовала прекрасные химические и физические кабинеты, а также квалифицированный коллектив педагогов. Начальное обучение было весьма необычным. Домашних заданий не было, грамматические правила не изучались, отметки не ставились, так как предполагалось, что они создают неравенство и травмируют детскую психику. Вместо этого, много внимания уделялось посещению музеев и исторических мест. Чтение книг было общим увлечением. Книги покупали на книжных развалах у Китайгородского вала или Тверского бульвара. А.К. сохранил это увлечение до конца жизни. В юности он знал практически наизусть энциклопедию Брокгауза и Эфрона. Он обладал способностью к исключительно быстрому чтению и очень точному и быстрому пониманию устного изложения. Другим увлечением его детства было радиолубительство. Это увлечение сильно повлияло на последующий выбор профессии и научную методологию. А.К. обладал также способностями к рисованию и черчению, что позволило ему уже в отроческие годы зарабатывать на жизнь. В зрелые годы он увлекался живописью, проводил многие часы с мольбертом, любил посещать музеи и художественные выставки.

После окончания семилетней школы А.К. поступил в 3-ий Московский Техникум Всехимпрома, организованный на базе известной в Москве 10-й Нансеновской школы в Мерзляковском переулке. В 1931 г. после окончания техникума он поступил техникумом на Бутырский завод анилиновых красителей, а в 1933 г. – на вечернее отделение Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева, продолжая работать на заводе. Окончил институт в 1937 г. по специальности «инженер-технолог». После окончания института А.К. был приглашен в аспирантуру Менделеевского института. В 1938 г. он женился на Фане Львовне Кромышевой, которая с тех пор была ему самоотверженным добрым и верным другом. К этому времени она окончила химический факультет Московского университета и поступила на работу в Московский институт стали и сплавов.

ПЕРВЫЕ РАБОТЫ

Первые работы (авторские свидетельства) были опубликованы А.К. еще во время обучения в Менделеевском институте. Они, так же как и дипломный проект, были посвящены синтезу производных ализарина.

Кандидатская диссертация была посвящена фотохимической активности двуокиси титана, которую в то время начинали использовать в качестве белого красителя. Руководителем был декан Менделеевского института профессор В. Киселев, который предоставил А.К. полную академическую свободу. Из научной литературы А.К. узнал, что наиболее крупным авторитетом в области фотохимии был Александр Николаевич Теренин, который работал в Государственном Оптическом Институте (ГОИ) на Биржевых линиях в Ленинграде. А.К. поехал в Ленинград, познакомился с Терениным и с тех пор между ними завязалось тесное многолетнее сотрудничество. В 1940 г. А.К. защитил кандидатскую диссертацию на тему: «Изучение фотосенсибилизирующего действия двуокиси титана в красочной пленке». Оппонентами были избранный к тому времени академиком АН СССР А.Н. Теренин и профессор Менделеевского института, заведующий кафедрой Н.П. Песков.

ГОДЫ ВОЙНЫ И НАЧАЛО БИОХИМИЧЕСКОЙ КАРЬЕРЫ.

В 1941 г. в начале Отечественной войны А.К. был направлен на военный химический завод в г. Сталиногорск (недалеко от Тулы), а затем он, вместе с заводом, был эвакуирован в г. Кемерово в Сибирь. Фаня Львовна поехала вместе с ним. В Кемерово родился их сын Александр, который также посвятил жизнь науке. В конце войны в 1944 г. А.Н. Теренин пригласил А.К. в докторантуру для организации лаборатории фотобиохимии в Институте биохимии АН СССР в Москве. Идея Теренина об организации такой лаборатории была поддержана директором и основателем Института биохимии академиком А.Н. Бахом и академиком В.А. Энгельгардтом. Именно Энгельгардт и его супруга предоставили А.К. первую лабораторную комнату и помогли в освоении новой для А.К. биохимической тематики. Первыми сотрудниками лаборатории были А.К. и Галина Петровна Брин, год спустя к ним присоединился Вячеслав Борисович Евстигнеев.

ВКЛАД В ФУНДАМЕНТАЛЬНУЮ НАУКУ И ОБРАЗОВАНИЕ

Задача лаборатории состояла в изучении физико-химических механизмов запасаения солнечной энергии при фотосинтезе. К тому времени было известно, что фотосинтез играет важнейшую роль в биосфере, определяя преобразование солнечной энергии в энергию химических связей и создание кислородной атмосферы нашей планеты. Было также ясно, что фотосинтез является следствием поглощения света хлорофиллом. Однако механизм действия хлорофилла оставался непонятным.

Докторская диссертация А.К. под названием «Исследование фотохимических реакций фотосинтеза» была защищена в 1948 г. Центральной частью работы было открытие способности хлорофилла к обратимому фотовосстановлению и фотосенсибилизации переноса электрона от донора к акцептору. Эти работы получили огромный резонанс во всем мире как первое экспериментальное обоснование фотоиндуцированной редокс активности хлорофилла и его роли в первичных реакциях фотосинтеза. Реакция обратимого фотовосстановления хлорофилла получила название реакции Красновского. В последующих работах лаборатории были найдены условия для экспериментального наблюдения первичного фотоокисления хлорофилла акцепторами электрона и фотопереноса электрона также и по этому механизму. Аналогичная фотохимическая активность была обнаружена и у других пигментов и в том числе, бактериохлорофиллов, феофитинов и протохлорофилла. Указанные исследования стали краеугольным камнем для современных представлений о физико-химических механизмах, определяющих функцию хлорофилла при фотосинтезе и привели к обширному циклу исследований, посвященных работе реакционных центров фотосинтеза и механизмам фотобиосинтеза пигментов. В частности, в результате развития этих исследований под руководством А.К. было обнаружено, что, наряду с хлорофиллом и бактериохлорофиллом, в разделении зарядов в фотосинтетических реакционных центрах принимают участие феофитин и бактериофеофитин.

Параллельно работы А.К. и его сотрудников были направлены на изучение молекулярной организации хлорофилла в фотосинтетическом аппарате. Исследуя спектральные свойства хлорофилла, А.К. пришел к фундаментальному выводу, что хлорофилл в клетках находится в разных формах, отличающихся по спектральным свойствам и фотохимической активности. А.К. и его сотрудники обнаружили, что спектральные свойства пигментов в листьях, хлоропластах и клетках бактерий близки к спектральным свойствам тех же пигментов в искусственно приготовленных твердых пигментных пленках и коллоидных растворах, где доминируют агрегаты – димеры, тримеры и олигомеры пигментных молекул. Это позволило выдвинуть представление, что множественность форм хлорофилла и его аналогов определяется характером пигмент-пигментного взаимодействия их молекул в фотосинтетическом аппарате. Исходя из этих представлений, А.К. предположил, что в процессе биосинтеза и накопления хлорофилла в листьях растений сначала происходит образование мономерных форм пигмента, которые по мере накопления образуют упорядоченные агрегированные структуры. Этот круг идей послужил началом обширного цикла работ, который активно развивается повсеместно.

Существенное внимание в работах А.К. было уделено транспорту электрона, фотосенсибилизированному окислами цинка, титана, кадмия и вольфрама. Было показано, что при действии ультрафиолетового и видимого излучения эти соединения вызывают разложение воды и перенос электрона от воды и других доноров электрона к акцепторам, например, к двухвалентному железу или метилвиологену, причем в присутствии гидрогеназы фотовосстановление метилвиологена сопровождалось выделением водорода. Этот круг реакций был назван «неорганической моделью реакции Хилла» и рассматривался А.К. как возможная модель примитивного «дохлорофиллового» фотосинтеза. Исследования фотосенсибилизированных окислами реакций в настоящее время развиваются очень широко, причем в последнее время

доказано, что окислы некоторых металлов накапливаются в клетках ряда микроорганизмов, поэтому указанное направление исследований приобретает важное общебиологическое значение.

Главным направлением своего научного творчества А.К. считал «создание эффективных модельных систем, которые позволили бы осуществлять трансформацию солнечной энергии на основе принципов фотосинтеза» [3]. Однако круг его интересов был значительно шире. Благодаря обилию идей, доброжелательности и научной активности он оказал влияние на обширную область исследований, включая многие направления фотобиологии, которые были им инициированы или поддержаны. Это влияние было особенно сильным потому, что он сумел вовлечь в сферу своего научного творчества многих учеников и последователей.

Работы А.К., его сотрудников и учеников в течение многих лет определяли фотобиологические исследования в СССР и существенно повлияли на развитие мировой науки в этой области знаний. В результате его деятельности была создана признанная отечественная школа фотобиохимии и фотобиофизики. Он организовал и в течение многих лет читал курс фотобиологии для студентов биологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, в течение ряда лет был главным редактором журнала «Биофизика». Под его руководством защищено около 60 кандидатских диссертаций. Он организовал и постоянно поддерживал исследовательские группы своих учеников в Институте фотосинтеза в г. Пущино и в Московском государственном университете, а также другие лаборатории, занимающиеся вопросами фотобиохимии в разных городах и республиках СССР. Его ученики стали руководителями исследовательских групп и лабораторий, возглавили университетские кафедры и институты. Он активно участвовал в научных программах Совета экономической взаимопомощи (СЭВ), был членом ряда международных обществ, избирался вице-президентом Международного общества по происхождению жизни, избран членом Германской Академии Естествоиспытателей Леопольдина, активно участвовал в организации ряда национальных и международных конференций, многократно представлял Академию наук СССР на различных международных симпозиумах. Лауреат премии им. А.Н. Баха – 1948 г. и 1974 г., лауреат Государственной премии СССР 1991 г. В 1962 г. избран членом-корреспондентом, а в 1976 г. – действительным членом Академии наук СССР. Награжден орденами и медалями СССР. Похоронен на Троекуровском кладбище в г. Москве. В память об Александре Абрамовиче установлена мемориальная доска в Институте биохимии им. А.Н. Баха.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александр Абрамович Красновский. Материалы к библиографии ученых СССР. Издательство «Наука», 101 с, 1983.
2. A.A. Krasnovsky. Excited chlorophyll and related problems. *Photosynthesis Research*, **33**, 177–192, 1992.
3. A.A. Krasnovsky. A lifetime journey with photosynthesis. *Comprehensive Biochemistry*, **40**, 205–251, 1997.

А.А. Красновский, мл.

КРАТКИЙ ОЧЕРК НАУЧНОЙ, ПЕДАГОГИЧЕСКОЙ И ОБЩЕСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Академик Александр Абрамович Красновский, биохимик и биофизик, развивает новое направление исследований на границе биохимии, биофизики и фотохимии. Его работы посвящены раскрытию молекулярных механизмов биологического использования солнечной энергии.

А.А. Красновский родился в Одессе 26 августа 1913 г. В 1928 г. он окончил школу-семилетку в Москве и поступил на химические спецкурсы, реорганизованные в III Московский химический техникум Всехимпрома. По окончании техникума в 1931 г. А.А. Красновский был направлен на Бутырский химический завод в Москве. Работая на заводе, он поступил на вечернее отделение (без отрыва от производства) Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева, которое окончил в 1937 г. с отличием, получив диплом инженера химика-технолога. После окончания института А.А. Красновский был рекомендован и принят в аспирантуру при том же институте.

В те же годы началась научная связь А.А. Красновского с академиком Александром Николаевичем Терениным. Влияние А.Н. Теренина определило формирование научного мировоззрения А.А.Красновского. Несмотря на то что А.Н. Теренин работал в Ленинграде, а А.А. Красновский в Москве, между ними возникло тесное научное общение, которое продолжалось 30 лет, до самой смерти А. Н. Теренина. В обширной переписке и при частых встречах они обсуждали пути исследования насущных фотобиохимических проблем.

В 1940 г. А.А. Красновский защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук в Московском химико-технологическом институте им. Д.И. Менделеева, где и остался ассистентом кафедры физической и коллоидной химии и продолжал вести педагогическую и научно-исследовательскую работу. Его диссертация была посвящена исследованию деструктивного фотоокисления полимерного связующего вещества в пигментированных пленках. Выяснение роли перекисных соединений при фотодеструкции привело его к необходимости исследования проблемы в более простой гомогенной системе. Он изучает фотореакции изомерных диметилбензолов под влиянием ультрафиолетового излучения. Исследуя кинетику образования перекисных соединений, А.А. Красновский связал особенности фотоокисления изомерных диметилбензолов с их структурой.

Во время Великой Отечественной войны А.А. Красновский участвовал в решении неотложных задач химической обороны страны.

В 1944 г. А.А. Красновский по представлению академиков А.Н. Баха и А.Н. Теренина поступил в докторантуру Института биохимии Академии наук СССР, где протекает вся его последующая научная деятельность. Здесь он получил возможность посвятить свои силы изучению проблемы, которая его всегда интересовала, – преобразованию энергии света при фотосинтезе, что тесно связано с изучением фотохимических свойств хлорофилла и других пигментов растений.

В 1948 г. А.А. Красновский защитил докторскую диссертацию «Исследование фотохимических реакций при фотосинтезе».

В те годы вопрос о путях участия хлорофилла в фотосинтезе был предметом многих гипотез. А.А. Красновский поставил задачу выяснить способность возбужденного светом хлорофилла к обратимым окислительно-восстановительным превращениям, так как только обратимые превращения могли лежать в основе действия хлорофилла при фотосинтезе. В начале своей работы А.А. Красновский наряду с хлорофиллом исследовал световые превращения более просто построенного синтетического аналога хлорофилла – фталоцианина магния.

В 1947 г. А.А. Красновский обнаружил возможность обратимого фотоокисления хлорофилла, используя свой опыт по фотохимическому окислению ароматических углеводов. Ему удалось найти условия обратимого фотохимического окисления хлорофилла и фталоцианина магния кислородом с регенерацией исходного пигмента под действием восстановителей. Оказалось, что в этих реакциях (наряду с деструктивным фотоокислением) наблюдалось образование лабильных, обратимо реагирующих про-

дуктов. Исследование реакции хлорофилла с перекисью бензоила позволило изучить этот обратимый процесс без действия света.

В дальнейших работах А.А. Красновского с Н.Н. Дроздовой и К.К. Войновской была обнаружена и исследована способность возбужденного светом бактериохлорофилла и его аналогов к обратимому фотохимическому окислению кислородом и хинонами с образованием активных промежуточных продуктов.

Далее следовало выяснить возможность обратимого фотовосстановления хлорофилла, т. е. возможность восприятия электрона возбужденной молекулой пигмента от донора электрона. Применяв в качестве донора электрона аскорбиновую кислоту и предполагая устойчивость промежуточных анион-радикалов хлорофилла в основных средах, А.А. Красновский в 1948 г. открыл способность хлорофилла и его аналогов к реакции обратимого фотохимического восстановления и установил участие в этой реакции хлорофилла в триплетном возбужденном состоянии.

Реакция фотовосстановления оказалась общей для всех производных и аналогов хлорофилла, феофитинов, порфиринов и получила в научной литературе название «реакции Красновского». Дальнейшему изучению этой реакции были посвящены многие работы в СССР и за рубежом. Большой интерес к этой реакции определялся тем, что это была первая обратимая фотохимическая реакция хлорофилла, осуществленная вне организма. Дальнейшее исследование промежуточных продуктов, образующихся при фотовосстановлении хлорофилла, было предметом докторской диссертации В.Б. Евстигнеева.

В большом цикле работ А.А. Красновского с А.В. Умрихиной было обнаружено образование свободных радикалов при фотохимическом окислении и восстановлении хлорофилла и его аналогов.

Через 30 лет после первых исследований Александра Абрамовича в работах ряда лабораторий было установлено, что способность хлорофилла и феофитинов к обратимому фотоокислению и фотовосстановлению лежит в основе функционирования реакционных центров фотосистем.

В основе фотосинтеза растений лежит окислительно-восстановительный процесс, в котором вода играет роль донора электрона, а углекислота – роль конечного акцептора электрона. Чтобы моделировать процесс фотосинтеза, следовало найти более простые реакции переноса электрона от донора к акцептору за счет энергии света, поглощенного хлорофиллом.

В сороковых годах была выяснена роль пиридиннуклеотидов в гетеротрофной фиксации углекислоты. В 1948 г. А.А. Красновский предположил, что при фотосинтезе восстановление пиридиннуклеотидов происходит за счет энергии квантов света, поглощаемых хлорофиллом. В согласии с этой гипотезой в 1949 г. А.А. Красновский и Г.П. Брин обнаружили возможность фотосенсибилизированного хлорофиллом восстановления пиридиннуклеотидов при использовании аскорбиновой кислоты в качестве донора электрона. (Двумя годами позже три группы американских исследователей установили, что пиридиннуклеотиды могут восстанавливаться хлоропластами на свету.) Эти результаты являются краеугольным камнем представлений о механизме фотосинтетического переноса электрона.

Еще в 1948 г. А.А. Красновский обнаружил высокую фотохимическую активность хлорофилла, солюбилизованного в мицеллах детергентов. Водные растворы детергентов, содержащие хлорофилл или другие пигменты, представляют собой достаточно простые модели пигментированных мембран фотосинтезирующих организмов: в них были изучены разнообразные окислительно-восстановительные реакции хлорофилла и его аналогов. В этих модельных системах происходит эффективное фотовосстановление кислорода, окислительно-восстановительные превращения цитохромов, флавинов, хинонов.

В этом круге реакций наибольший интерес представляло фотосенсибилизированное восстановление метилвиологена, обладающего окислительно-восстановительным потенциалом, близким к потенциалу водородного электрода. Исследованные процессы моделируют первую фотосистему цепи переноса электрона.

В начале работ по фотохимии хлорофилла перед А.А. Красновским возник вопрос, в какой степени результаты модельных экспериментов можно использовать для понимания природы процессов, идущих в живой клетке, и поэтому еще в своей докторской диссертации А.А. Красновский обращается к проблеме молекулярной организации хлорофилла в мембранах фотосинтезирующих организмов.

Изучая спектральные свойства хлорофилла в различных системах, А.А. Красновский в 1946–1948 г.г. пришел к фундаментальному выводу, что хлорофилл в клетках находится в разных формах отличающихся по своим спектральным свойствам и фотохимической активности. Опыты показали, что главная масса хлорофилла в клетках растений находится в фотохимически устойчивых агрегированных формах и меньшая часть – в фотохимически активном состоянии.

А.А. Красновский обнаружил, что агрегация – межмолекулярное взаимодействие молекул пигментов – ведет к длинноволновым сдвигам полос поглощения и флуоресценции, которыми обладают пигменты в клетках фотосинтезирующих бактерий.

Представления А.А. Красновского о существовании в организмах различных форм хлорофилла и их функциональных различиям предвосхитили общепринятую ныне гипотезу о существовании в растениях двух фотореакций, управляемых разными пигментными системами.

Последующие работы ряда лабораторий привели к разделению всего фонда пигментов на хлорофилл «антенны», поглощающий свет, и хлорофилл реакционных центров, непосредственно участвующих в переносе электрона.

Дальнейшие исследования А.А. Красновского выявили возможность самосборки агрегированных форм пигментов. Наиболее характерной оказалась самосборка бактериохлорофиллов, образующих те же типы агрегированных форм, что и пигменты в клетках фотосинтезирующих бактерий. В работах А.А. Красновского с М.И. Быстровой были выяснены принципы молекулярной организации агрегированных форм хлорофилла и его аналогов, природа межмолекулярных контактов и роль низкомолекулярных аддендов при агрегации.

А.А. Красновский предположил, что в процессе биосинтеза и накопления хлорофилла в клетках растений происходит начальное (образование мономерных форм, которые по мере накопления образуют упорядоченные агрегированные структуры. Исходя из этих представлений, был осуществлен большой цикл работ, посвященный исследованию образования хлорофилла из протохлорофилла при зеленении этиолированных листьев.

Прежде всего А.А. Красновский хотел найти наиболее простую бесклеточную систему, в которой можно было бы наблюдать фотообразование хлорофилла из протохлорофилла. Попытки фотовосстановления протохлорофилла в растворе привели к преимущественному образованию лабильного промежуточного продукта и лишь к малому выходу хлорофиллоподобного соединения, тогда как в этиолированных листьях этот процесс происходит весьма эффективно с квантовым выходом, близким к единице.

В 1952 г. А.А. Красновский и Л.М. Воробьева нашли, что не только в листьях, но и в бесклеточных протохлоробфилл-белковых соединениях, выделенных из этиолированных листьев фасоли, удается наблюдать эффективные превращения протохлорофилла в хлорофилл. Эти работы определили возможность дальнейших исследований многих лабораторий по изолированию фотохимически активного протохлорофилл-белкового комплекса.

В 1956 г. А.А. Красновский и Ф.Ф. Литвин разработали метод низкотемпературной фиксации этиолированных листьев с измерением их спектров флуоресценции при температуре жидкого азота в процессе зеленения. Этот метод дал возможность изучить первичные стадии фотообразования хлорофилла и предложить картину биосинтеза, основанную на первичном фотовосстановлении протохлорофиллида с последующей его фитолизацией и постепенной агрегацией хлорофилла по мере его накопления. Это направление исследований получило дальнейшее развитие в докторской диссертации Ф.Ф. Литвина, в которой была изучена упорядоченная система агрегированных форм пигментов, связанных условиями миграции энергии возбуждения от наиболее длинноволновых к коротковолновым формам.

Логическим следствием экспериментов А.А. Красновского, установивших агрегацию пигментов в хлоропластах и хроматофорах, было выяснение роли в этом явлении белково-липидной структуры мембран фотосинтезирующих клеток.

В ранних работах А.А. Красновского были начаты исследования фикобилинов, представляющих собой прочные пигмент-белковые соединения, в которых белок и хромофорная группа связаны ковалентно. В 1950 г. на Севастопольской биологической станции А.А. Красновский разработал способ выделения фикоэритрина из красных водорослей. Было изучено влияние денатурации белка на спектральные и фотохимические свойства фикобилинов. В этом цикле исследований было установлено влияние конформации белка на оптические свойства хромопротеидов и способы межмолекулярного взаимодействия хромофорных групп пигмента. В опытах Ю.Е. Ерохина с помощью электрофореза на акриламидном геле удалось разделить различные агрегированные формы бактериохлорофилла, связанного с белками и липидами. Эти опыты указывают на то, что определенные конформации белково-липидных структур мембран могут диктовать способ молекулярной упаковки агрегированных форм пигментов. Работы по молекулярной организации пигмент-белковых соединений получили дальнейшее развитие в лаборатории молекулярной организации фотосинтетического аппарата в Институте фотосинтеза АН СССР.

В большом цикле работ А.А. Красновским исследовалось превращение различных форм хлорофилла и его аналогов в хлоропластах и хроматофорах, при этом было обнаружено явление дезагрегации под действием света, детергентов, растворителей и возможность обратной реконструкции функционирующих пигмент-белковых комплексов при некоторых типах воздействий.

Фотохимические превращения пигментов в изолированных структурах указывают на возможные пути их участия в элементарных процессах фотосинтеза. Следовало изучить обратимые превращения пигментов непосредственно в клетках фотосинтезирующих организмов и изолированных системах, используя

обширный арсенал спектральных методов – дифференциальную спектроскопию, измерение кинетики люминесценции, лазерную спектроскопию. Превращение пигментов в реакционных центрах тесно связано с миграцией энергии возбуждения от пигментов «антенны» и условиями сопряжения переноса электрона от возбужденного пигмента к донорам и акцепторам электрона всей цепи. В докторской диссертации Н.В. Карапетяна было проведено систематическое исследование функционирования фотосистем высших растений и пурпурных бактерий, что позволило показать единство биохимического механизма, лежащего в основе энергетического взаимодействия хлорофилла «антенны» и реакционных центров фотосистем.

Для исследования механизма первичного преобразования энергии света в реакционных центрах фотосинтеза А.А. Красновский в 1970 г. организовал лабораторию в Институте фотосинтеза АН СССР в Пущине, где работают его ученики. Используя пикосекундные лазеры в совместных работах с Институтом спектроскопии АН СССР, В.А.Шувалов и В.В.Климов установили последовательность стадий первичного фотопереноса электрона между разными формами бактериохлорофилла в реакционных центрах с последующим переносом электрона на бактериофеофитин и далее на убихинон. В препаратах, обогащенных второй фотосистемой, удалось обнаружить фотовосстановление феофитина, который участвует в первичном переносе электрона к пластохинону. Эти эксперименты связывают ранние работы А.А. Красновского по фотохимии хлорофилла и феофитина с функционированием пигментов в реакционных центрах.

А.А. Красновского давно интересуют механизмы фотобиологических процессов, отличных от фотосинтеза. В 1950 г. он обнаружил способность порфиринов к обратимому фотовосстановлению, связав это свойство с их фотодинамическим поведением.

А.А. Красновский и Г.П. Брин установили фотохимическую активность восстановленных пиридин-нуклеотидов, выяснили механизм этого процесса и показали его связь с рядом фотобиологических реакций.

А.А. Красновский исследует фотохимическое поведение разных пигментов – фикобилинов, флавинов, каротиноидов – в связи с их участием в фотобиологических процессах. В этих работах в сравнительном плане изучаются прямые фотохимические реакции этих фоторецепторов и их сенсбилизация к более длинноволновой спектральной области под действием порфиринов и хлорофиллов.

В 1954 г. под руководством Александра Абрамовича на кафедре биофизики МГУ были начаты работы по фотобиологии белков. Исследовались преимущественно спектральные и фотохимические свойства ароматических аминокислот – изолированных и включенных в белковую молекулу. Было выяснено влияние структуры белка на параметры люминесценции ароматических аминокислот. Это научное направление получило развитие в докторских диссертациях С.В.Конева, исследовавшего люминесценцию ароматических аминокислот, и Ю.А.Владимирова, который изучал первичные фотохимические реакции в ароматических аминокислотах и белках. Фотобиологическим проблемам были посвящены докторские диссертации А.Б. Рубина и Э.А. Бурштейна.

Проблема фотообразования водорода в клетках фотосинтезирующих организмов, в хлоропластах и модельных системах вызывает ныне большой интерес в связи с проблемой использования солнечной энергии. Проведенные в лаборатории А.А. Красновского исследования фотообразования водорода одноклеточными водорослями подтвердили выводы о тесной связи этого процесса с углеродным метаболизмом клетки и позволили выяснить условия взаимодействия функций фотосинтетического выделения кислорода и водорода.

Изучая систему хлоропласты – бактериальная гидрогеназа, А.А. Красновский и В.В. Никандров нашли условия наиболее эффективного выделения водорода в этой системе. Им удалось создать модельные системы фотовыделения водорода, в которых используются хлорофилл, солубилизованный в мицеллах детергентов, метилвиологен, доноры электрона и бактериальная гидрогеназа. Подобные системы были созданы с использованием неорганических фотокатализаторов – электронных полупроводников, таких, как двуокись титана и окись цинка. Дальнейшая разработка этой проблемы имеет перспективы технического использования.

Под влиянием эволюционных идей, развиваемых в Институте биохимии, А.А. Красновский проводит большой цикл исследований путей химической и биологической эволюции фотосинтеза в связи с проблемой происхождения жизни. Его интересуют условия абиогенного синтеза порфиринов из пиррола и формальдегида. Используя измерения спектров флуоресценции, удалось обнаружить в продуктах этой реакции наряду с порфиринами хлорины и бактериохлорины, а также каталитическое действие компонентов твердой фазы на образование порфиринов.

Основываясь на гипотезе о первичном возникновении гетеротрофных организмов с последующим появлением фотосинтеза, А.А. Красновский в 1957 г. предположил возможность промежуточной световой активации гетеротрофного обмена путем светового возбуждения некоторых коферментов. Эти предпо-

ложение были им развиты и подтверждены в цикле экспериментальных исследований по световой активации восстановленных пиридиннуклеотидов и других коферментных систем.

В связи с возможностью первичного использования при химической эволюции фотосенсибилизаторов, отличных от порфиринов, А.А. Красновский в течение многих лет интересуется фотосенсибилизирующим действием неорганических компонентов земной коры. Применяя окислы цинка, титана и вольфрама, А.А. Красновскому и Г.П. Брин удалось моделировать разные типы переноса электрона, к которым способны хлоропласты. Так, водные суспензии окислов цинка, титана и вольфрама в присутствии акцепторов электрона (соединений окисного железа, хинонов) под действием ультрафиолетового света способны к выделению кислорода (модель реакции Хилла), восстановлению кислорода (модель реакции Мелера), фотовосстановлению метилвиологена (модель фотосистемы I). В присутствии бактериальной гидрогеназы в этой системе наблюдалось выделение водорода. Эти системы представляют интерес для моделирования возможных стадий химической эволюции. Для работ А.А. Красновского характерно исследование фотобиологических систем в филогенетическом аспекте и на разных уровнях молекулярной организации – от модельных систем с изолированными фоторецепторами до хлоропластов, хромофоров и живых фотосинтезирующих клеток. Он стремится к созданию модельных систем, воспроизводящих наиболее характерные черты биологических структур.

Научный стиль исследования А.А. Красновского определяет тенденция к однозначному решению задачи простейшими экспериментальными средствами. Под его руководством в Институте биохимии АН СССР им. А.Н. Баха, Институте фотосинтеза АН СССР и МГУ им. М.В. Ломоносова был создан из блоков целый ряд уникальных спектральных приборов, применение которых во многом определило успехи руководимых им лабораторий.

А.А. Красновский с большим увлечением занимается педагогической деятельностью. Еще в школе он активно преподавал в кружках по ликвидации безграмотности. Работая на химическом заводе и участь без отрыва от производства на вечернем факультете Менделеевского института, он находил время, чтобы вести курсы повышения квалификации мастеров на заводе. Окончив институт и будучи аспирантом, он читал курсы лекций по физической и органической химии в Институте повышения квалификации инженерно-технических работников.

В 1954 г. ректор МГУ академик И.Г. Петровский и профессор Б.Н. Тарусов пригласили А.А. Красновского в Московский университет для чтения лекций и подготовки аспирантов. На биологическом факультете Московского университета при его непосредственном участии была создана кафедра биофизики и физико-химической биологии. С тех пор и по настоящее время он – профессор биологического факультета МГУ.

А.А. Красновский уделяет большое внимание привлечению в науку молодежи, отдавая много сил подготовке научных кадров. Несмотря на свои многочисленные обязанности, он лично руководит студентами и аспирантами, вникая во все детали эксперимента, вдохновляя учеников своей любовью к экспериментальной работе. Многие годы он читает лекции и ведет занятия со студентами разных курсов, которые впоследствии стали его сотрудниками и последователями. Под его руководством подготовлено более 50 кандидатов наук, многие из них защитили докторские диссертации. Его ученики работают в союзных республиках и странах социализма. Они – директора институтов, заведующие кафедрами высших учебных заведений, руководители лабораторий. А.А. Красновский оказал исключительно сильное влияние на развитие фотобиологии и на создание советской школы фотобиологов.

А.А. Красновский отдает много сил и энергии организации и координации работ по фотосинтезу и биологическому использованию солнечной энергии в Комиссии по фотосинтезу, которая была организована в 1947 г.; он – заместитель председателя Научного совета по проблемам фотосинтеза и фотобиологии растений АН СССР и руководитель секции фотосинтеза Совета по использованию солнечной энергии.

В течение ряда лет А.А. Красновский является членом Центрального совета Всесоюзного биохимического общества и непременным организатором секции фотосинтеза на всех всесоюзных биохимических съездах.

Академик А.А. Красновский способствует развитию исследований по биологическому преобразованию солнечной энергии, будучи членом многих научных и ученых советов.

А.А. Красновский активно участвовал в организации Института фотосинтеза АН СССР в Пущине, занимаясь подготовкой кадров и организацией лабораторий.

Большое место в научной деятельности А.А. Красновского занимает издательская и редакционная работа. Он – главный редактор журнала «Биофизика», член редакционных коллегий советских и международных журналов, редактор ряда книг и сборников.

А.А. Красновский активно участвует в международном сотрудничестве по проблемам фотосинтеза в рамках Совета Экономической Взаимопомощи и в подготовке высококвалифицированных специалистов.

Работы А.А. Красновского получили широкое признание за рубежом. Он представляет советскую науку на многих международных конгрессах в качестве пленарного докладчика или председателя симпозиумов; как член Исполнительного комитета Международного фотобиологического общества и Международного общества по происхождению жизни, принимает участие в работе международных научных организаций; в 1977 г. он был избран вице-президентом этого общества.

Александр Абрамович пропагандирует научные знания, являясь автором многих популярных статей и лекций, а также членом Центрального совета общества «Знание».

В 1962 г. А.А. Красновский был избран членом-корреспондентом Академии наук СССР, а в 1976 г. – академиком. Он – член иностранных академий и научных обществ.

В 1950 г. ему была присуждена премия им. А.Н. Баха по физической химии (вместе с А.Н. Терениным), а в 1975 г. – премия им. А.Н. Баха по биохимии.

За заслуги в развитии советской науки А.А. Красновский награжден орденами Трудового Красного Знамени и «Знак Почета» и многими медалями.

В настоящее время А.А. Красновский с увлечением разрабатывает проблемы биологического и химического использования солнечной энергии, повышения эффективности фотосинтезирующих организмов и создания модельных систем, использующих принципы фотосинтеза растений.

Академик А.И. Опарин

**Избранные публикации
А.А. Красновского**

А.А. Красновский.

**Обратимое фотохимическое восстановление
хлорофилла аскорбиновой кислотой.**

Доклады Академии наук СССР. 1948, том LX, № 3, стр. 421–424.

Доклады Академии Наук СССР
1948. Том LX, № 3

БИОХИМИЯ

А. А. КРАСНОВСКИЙ

**ОБРАТИМОЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ
ХЛОРОФИЛЛА АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 19 II 1948)

Установление возможности обратимого окислительно-восстановительного превращения хлорофилла при фотосинтезе существенно для познания природы элементарного механизма этого явления. К. А. Тимирязев⁽¹⁾ впервые предположил, что хлорофилл при фотосинтезе испытывает обратимое химическое превращение. Ему удалось экспериментально показать возможность восстановления хлорофилла в растворе цинком с уксусной кислотой и обратного окисления на воздухе слабо окрашенных продуктов восстановления. Т. Годнев и С. Калишевич⁽²⁾ при восстановлении подобным методом протохлорофилла установили образование лейкосоединения, окисляющегося кислородом воздуха. Имеются указания на то, что спектр флуоресценции и поглощения регенерированного пигмента несколько отличен от исходного, что приписывалось необратимому восстановлению винильной группы хлорофилла⁽³⁾.

Мы исследовали возможность фотохимического восстановления хлорофилла и фталоцианина магния распространенными в зеленой клетке соединениями: кислотами аскорбиновой, пировиноградной, щавелевой, яблочной, лимонной, а также этиловым спиртом, фенилгидразином и гидрохиноном.

Реакции проводились в спиртовом и пиридиновом* растворах при концентрации восстановителя до $5 \cdot 10^{-2}$ М/л и концентрации пигмента $5 \cdot 10^{-6}$ М/л. Опыты проводились в вакуумных трубках специальной формы, помещаемых в кюветодержатель спектрофотометра Бекмана. 5 мл раствора в трубке эвакуировалось масляным насосом; кислород воздуха удалялся при кипении растворителя. Освещение производилось кинолампой 500 W через конденсор, водяной фильтр и красный фильтр RG-2 (Шотт). В спиртовом растворе не удалось констатировать течения фотохимического процесса, обратимого в темноте. Однако в пиридине хлорофилл быстро реагирует с аскорбиновой кислотой; раствор теряет флуоресценцию уже после 1—2 мин. освещения; в темноте реакция идет обратно с возвратом флуоресценции и зеленой окраски раствора. Реакция идет также с фенилгидразином; остальные соединения были неактивны. Добавка пиридина или аммиака в спиртовой раствор хлорофилла с аскорбиновой кислотой также приводила к образованию некоторого количества обратимо-реагирующего фотопродукта.

До освещения измерялся спектр поглощения эвакуированного раствора, после выключения света производились отсчеты коэффициента

* Применялся пиридин, обезвоженный путем разгонки с бензолом на ректификационной колонке высотой 120 мм с насадкой Фенске.

погашения в максимуме поглощения хлорофилла, характеризующие скорость обратной реакции. По окончании темновой реакции (2—3 часа) снова измерялось поглощение по всему спектру. Спектральная харак-

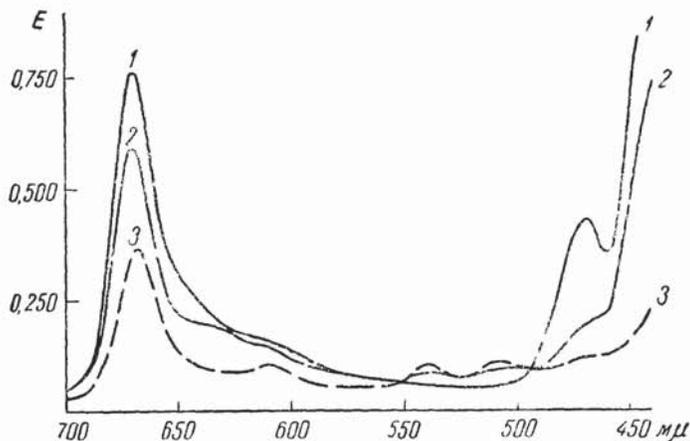


Рис. 1. Обратимое фотохимическое восстановление хлорофилла а + b аскорбиновой кислотой в пиридине: 1 — спектр поглощения исходных пигментов в безводном пиридине; 2 — спектр поглощения пигментов после обратной реакции в безводном пиридине; 3 — спектр поглощения пигментов после обратной реакции в водном пиридине (16% воды)

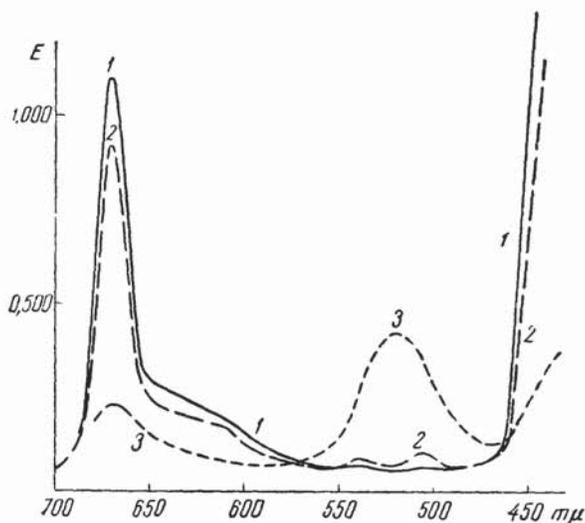


Рис. 2. Обратимое фотохимическое восстановление хлорофилла а аскорбиновой кислотой в пиридине: 1 — спектр поглощения исходного хлорофилла в безводном пиридине; 2 — спектр поглощения хлорофилла после обратной реакции; 3 — приближенный спектр поглощения неустойчивого фотопродукта через 6 мин. после выключения света (точность значений E в пределах $\pm 10\%$)

теристика быстро реагирующих восстановленных продуктов измерялась в ряде опытов с учетом скорости процесса; так удалось получить приближенную спектральную кривую неустойчивого фотопродукта (рис. 2).

Из рассмотрения полученных опытных данных следуют заключения:

1. Хлорофилл фотохимически восстанавливается аскорбиновой кислотой против темновых равновесных условий; образующиеся активные фотопродукты в темноте реагируют обратно. Фталоцианин магния восстанавливается значительно труднее хлорофилла и в условиях опыта образует больше продуктов необратимого восстановления.

2. Реакция может быть обнаружена лишь в среде, обладающей средством к протону; в этих условиях осуществляется стабилизация лабильных фотопродуктов. В среде, обладающей большей концентрацией водородных ионов, происходит образование устойчивых продуктов деструктивного восстановления; уже небольшое содержание воды в пиридине приводит к относительно большому увеличению количества этих соединений.

3. Спектр поглощения регенерированного пигмента после восстановления хлорофилла (a + b) несколько отличен от спектра исходного соединения. Характерный для хлорофилла b максимум при 470 м μ сглаживается после регенерации; соответственно наблюдается относительно большее падение поглощения в области красного максимума хлорофилла b; отношение $E_{670 \text{ м}\mu} / E_{650 \text{ м}\mu}$ у исходного хлорофилла (a + b) равно 2,55, у регенерированного 3,2. Общий вид спектра поглощения после регенерации приближается к виду спектра хлорофилла a, что свидетельствует о необратимом фотохимическом восстановлении карбонильной группы хлорофилла b аскорбиновой кислотой. В присутствии воды явно идет реакция образования феофитина, характеризующаяся появлением максимума при 540 м μ и ходом коротковолновой ветви спектральной кривой. Обратная реакция в присутствии кислорода идет гораздо быстрее и ведет к получению того же продукта, что и при течении обратной реакции в анаэробных условиях.

4. Спектр поглощения обратно образованного пигмента при восстановлении хлорофилла a подобен спектру исходного соединения; некоторые отличия наблюдаются лишь в величине максимумов при 505 и 540 м μ , характерных для феофитина; вероятно, имеет место побочное образование этого соединения. В случае хлорофилла a, у которого альдегидная группа восстановлена до метильной, не наблюдается необратимого фотохимического изменения, происходящего у хлорофилла b.

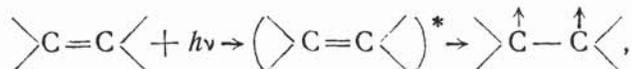
5. Наиболее вероятно, что первичный фотопродукт получается за счет размыкания конъюгированной по кругу системы двойных связей порфирина в одном месте. В пользу этого предположения свидетельствует следующее:

а) При размыкании конъюгированной по кругу системы 9 двойных связей порфирина следует ожидать значительного сдвига максимума поглощения в коротковолновую часть спектра; например, у соединений из ряда каротиноидов с 9 двойными связями (виолоксантин, фукоксантин) максимумы расположены в области 450—500 м μ ⁽⁴⁾. Максимум поглощения лабильного фотопродукта лежит при 530 м μ .

б) Молярный коэффициент погашения у системы, конъюгированной по кругу, выше, чем у разомкнутой системы; например, у хлорофилла a и фталоцианина магния этот коэффициент равен $1,7-2 \cdot 10^5$ ⁽⁵⁾, у каротиноидов — около $1 \cdot 10^5$. Отношение молярных коэффициентов погашения хлорофилла и фотопродукта $\Delta E_{670 \text{ м}\mu} / \Delta E_{530 \text{ м}\mu} = 1,8$, что соответствует вышеприведенным значениям.

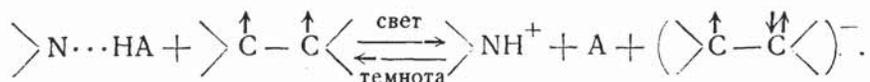
в) Согласно гипотезе А. Н. Теренина^(6, 7), наиболее вероятна бирадикальная природа возбужденного состояния пигмента-сенситизатора; в этом случае первичный фотоакт связан с размыканием одной из двойных связей системы.

6. Исходя из бирадикальной гипотезы возбужденного состояния, схему фотовосстановления можно представить следующим образом



где * — символ электронного возбужденного состояния, \uparrow — символ электрона с неспаренным спином. Образуется бирадикал, обладающий повышенной тенденцией к отдаче или приему электрона.

Аскорбиновая кислота (восстановитель), ассоциированная с растворителем — пиридином посредством водородной связи, способна легко отдать свой электрон с образованием радикалов — ионной формы семихинона пигмента и монодегидроаскорбиновой кислоты; предположим, что этот процесс имеет следующий механизм:



Образованная ионная форма семихинона хлорофилла могла бы захватить протон с последующей дисмутацией до лейкосоединения, согласно работам Михаэлиса⁽⁸⁾. Однако возможность захвата протона уменьшается в среде, обладающей большой величиной сродства к протону (пиридин); нужно полагать также, что весьма велики стерические препятствия бимолекулярной дисмутации в случае большой и несимметричной молекулы хлорофилла. Поэтому неясно, чем является обнаруженный фотопродукт с максимумом поглощения при 530 м μ , — лейкосоединением хлорофилла, нейтральной или ионной формой семихинона; последнее нам кажется более вероятным. Решение вопроса о природе этого соединения, по видимому, возможно лишь путем магнетометрических измерений.

В спиртовой среде не удается наблюдать образования обратимо-реагирующего фотопродукта. Следует полагать, что это объясняется быстро текущей обратной реакцией семихинона в неионной форме, менее устойчивого, чем семихинон в ионной форме, обладающий дополнительными возможностями резонанса структур. Можно думать, что фотохимическая реакция между хлорофиллом и его неперменным спутником в зеленой клетке — аскорбиновой кислотой связана с элементарными процессами фотосинтеза. Нам удалось также показать, что активные фотопродукты, образуемые при фотовосстановлении хлорофилла, играют важную роль при сенсibilизированных реакциях в простых системах и, вероятно, при фотосинтезе.

Приношу глубокую благодарность А. Н. Теренину за существенные указания и помощь в работе и Т. Н. Годневу за ценную дискуссию.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии Наук СССР

Поступило
12 II 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Тимирязев, *Nature*, **32**, 342 (1885); **34**, 52 (1886); Сб. Солнце, жизнь и хлорофилл, 1923. ² Т. Н. Годнев и С. Калишевич, *Тр. Ин-та физиол. растений АН СССР*, **4**, в. 2, 160 (1945). ³ V. Albers, H. Knorr and P. Rothemund, *Phys. Rev.*, **47**, 198 (1935); P. Rothemund, *Cold Springs Harbour Symp. Quant. Biol.*, **3**, 171 (1935). ⁴ R. Morton, *The Appl. of Absorption Spectra to the Study of Vitamins, etc.*, L, 1942. ⁵ В. Б. Евстигнеев и А. А. Красновский, *ДАН*, **58**, № 3 (1947). ⁶ А. Н. Теренин, *Acta physicochim. URSS*, **18**, 210 (1943); *Фотохимия красителей*, изд. АН СССР, 1947; *Изв. АН СССР, сер. биол.*, № 3, 369 (1947). ⁷ А. А. Красновский, *Изв. АН СССР, сер. биол.*, № 3, 377 (1947); *ДАН*, **58**, № 4, 5 (1947); *Усп. совр. биол.*, **21**, 153 (1946); А. А. Красновский и Г. П. Брич, *ДАН*, **58**, № 6 (1947). ⁸ L. Michaelis, *Cold Springs Harbour Symp. Quant. Biol.*, **7**, 33 (1939).

А.А. Красновский.

**Преобразование энергии света при фотосинтезе.
Молекулярные механизмы.**

Изд-во «Наука», Москва, 64 с., 1974.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ БИОХИМИИ ИМ. А. Н. БАХА

А. А. КРАСНОВСКИЙ

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ СВЕТА
ПРИ ФОТОСИНТЕЗЕ
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ

*Доложено на двадцать девятом
ежегодном Баховском чтении
19 марта 1973 г.*

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА
1974

УДК 581.132.1

*Президиум Академии наук СССР постановил
в ознаменование 50-летия существования
перекисной теории А. Н. Баха
проводить ежегодно
в день рождения академика А. Н. Баха, 17 марта,
научные чтения, посвященные
крупным вопросам биохимии*

Красновский А. А. **Преобразование энергии света при фотосинтезе. Молекулярные механизмы.** 29-е Баховское чтение. М., «Наука», стр. 1—64.

В работе излагаются современные представления о природе первичных фотохимических реакций при фотосинтезе и молекулярной организации пигментного аппарата фотосинтезирующих организмов, основанные на результатах исследований, проводимых в лаборатории фотобиохимии Института биохимии им. А. Н. Баха АН СССР.

Книга может быть полезна научным работникам и студентам, работающим в области биохимии, фотохимии и физиологии растений.

Илл. 19. Библ. 181 назв.

Ответственный редактор
академик А. И. ОПАРИН

К $\frac{21005-061}{055(02)-74}$ 904—74

© Издательство «Наука», 1974 г.

ВВЕДЕНИЕ

Алексей Николаевич Бах более 70 лет тому назад сформулировал общепринятое ныне представление о том, что фотосинтез является активированным светом, окислительно-восстановительным процессом. Исследования лаборатории фотобиохимии Института биохимии им. А. Н. Баха АН СССР связаны с этой исходной идеей, так как мы нашли, что уже ранние этапы преобразования энергии света связаны с фотохимическими окислительно-восстановительными превращениями возбужденного светом хлорофилла.

Алексей Николаевич Бах пришел в биологию из сферы химии с характерным для химика строем мышления; естественным его желанием было разделение сложного биологического процесса на ряд простых химических реакций, механизм которых изучался с позиций химии (такова перекисная теория окисления, исследование фиксации азота в бесклеточных системах и многое другое).

Основатель нашей лаборатории Александр Николаевич Теренин и автор настоящего чтения пришли в биологию из сферы физической химии, и поэтому нам были особенно близки подходы А. Н. Баха к изучению биохимических процессов. Вначале мы изучали молекулярный механизм фотосинтеза с помощью фотохимических моделей, имитирующих элементарные процессы, текущие в живой клетке. Первые результаты работы нашей лаборатории А. Н. Теренин изложил в VI Баховском чтении [1].

За долгие годы работы в Институте биохимии мы все глубже входили в сферу биологии, и исследования интактных клеток и биохимических систем стали занимать все большее место в наших работах.

С другой стороны, уже в самых ранних работах мы использовали сравнительный биохимический подход, изучая пигментную систему фотосинтезирующих бактерий, водорослей и высших растений наряду с моделями, имитирующими стадии химической эволюции фотосинтеза.

Мы приступили к своей работе непосредственно после окончания Великой Отечественной войны, когда во всем мире только начинались работы по исследованию фотосинтеза на моле-

кулярном уровне. Разработка совершенной техники спектральных исследований, появление изотопных методов в связи с развитием ядерной физики дало возможность использования всего этого арсенала физико-химических методов в биологических исследованиях и во многом определило достижения этой науки.

Хотелось бы (по возможности в историческом плане) изложить основные направления работы нашей лаборатории, логическая последовательность которых теперь кажется ясной. В действительности, как всякое научное исследование, работы развивались, заводя нас в тупики, откуда с трудом приходилось выбираться на более перспективные пути.

Главная проблема, которая нас интересовала, — выяснение механизма преобразования энергии света при фотосинтезе в химическую энергию. Главными путями к изучению этой проблемы были исследования простых фотохимических реакций хлорофилла с постепенным усложнением модельных систем и их приближением к функции биологических фотосинтетических структур. Наряду с моделированием фотосинтетической функции мы разбирали фотосинтетические структуры на более простые компоненты, пытались понять суть их молекулярной организации и функционального сопряжения. Наконец, все возрастающее внимание уделялось изучению первичных процессов непосредственно в интактных фотосинтезирующих организмах.

Невозможно дать в кратком чтении обзор нескольких сотен работ, выпущенных лабораторией фотобиохимии за истекшие 30 лет. Мы хотели лишь отразить в этом чтении главные направления исследования, круг интересов лаборатории. Все эти годы работа лаборатории развивалась в общем потоке исследований фотосинтеза, проводимых у нас в Советском Союзе и во всем мире. Однако мы не ставим своей задачей дать обзор литературы в интересующих нас направлениях исследования, тем более, что это уже сделано в опубликованных ранее обзорах [2—8]. Здесь мы хотели бы изложить главным образом работы нашей лаборатории, лишь изредка прибегая к цитированию немногих работ других лабораторий.

Как преобразуется энергия света в химическую энергию продуктов фотосинтеза растений? Эта главная проблема, над которой работали сотни исследователей за истекшие два столетия.

Опыт Пристли ознаменовал собой начало эры экспериментальных исследований фотосинтеза. До этого в познании фотосинтеза растений доминировали наблюдения и умозрения, оторванные от направленного эксперимента. Так, например, античные авторы считали, что растения всасывают пищу из почвы. Наиболее четко эти представления были сформулированы в трудах Аристотеля (IV в. до н. э.). Эти представления без ревизии принимались средневековой наукой и существовали почти две тысячи лет.

Ван Гельмонт в начале XVII века поставил один из первых количественных экспериментов: ива выращивалась в песке, вес которого проверялся до и после опыта. Иву поливали водой и взвешивали после того, как выросло небольшое деревце. Так как вес песка не изменился, то был сделан вывод, что вещество ивы образовалось из воды.

Мысль о воздушном питании растений высказывалась в работах английского ученого Гейлса (1727 г.). М. В. Ломоносов в своем сочинении «Слово о явлениях воздушных, от электрической силы происходящих» (1753 г.) писал, что деревья «жирными листьями жирный тук из воздуха впитывают, ибо из бесочного песку столько смоляной материи в себя получить им невозможно». Однако нужны были количественные эксперименты.

В 1771 г. Джозеф Пристли поставил свой классический эксперимент: в замкнутом пространстве, где горит свеча, портится воздух; растение его освежает — «дефлогистонирует» (в терминологии того времени), т. е. выделяется кислород. Интересно, что опыты Пристли не всегда могли воспроизвести его современники и даже он сам, потому что еще не была выяснена роль света в этом процессе.

Вскоре Ингенхауз показал в эксперименте, что растение выделяет кислород лишь при освещении, а в темноте — поглощает. Сенебье установил, что растение поглощает углекислоту и выделяет кислород. Уже в опытах Ингенхауза было показано, что лишь освещение зеленых частей растения ведет к выделению кислорода.

Почти через 50 лет после опытов Пристли зеленое вещество растений выделили Пелетье и Кавенту (1818 г.) и назвали его «хлорофиллом» от греческих слов «хлорос» — зеленый и «филлон» — лист. Это название закрепилось в последующей литературе.

Бурное накопление экспериментального материала продолжалось в течение XIX века. Через 100 лет после открытия Пристли в классических опытах К. А. Тимирязева было показано, что спектр действия фотосинтеза соответствует спектру поглощения хлорофилла; прямой эксперимент доказал, что свет, поглощенный хлорофиллом, используется для фотосинтеза. Это положение теперь кажется очевидным, однако в те времена оно было предметом оживленной дискуссии. К. А. Тимирязев первый отнес фотосинтез к классу фотосенсибилизированных реакций, в которых свет, поглощенный окрашенным хлорофиллом, используется для превращения неокрашенной воды и углекислоты. Применение этого термина основывалось на работах современника К. А. Тимирязева немецкого химика Фогеля, который в 70-х годах XIX века открыл явление фотосенсибилизации бромистого серебра красителями.

Французский физик Эдмон Беккерель показал возможность фотосенсибилизации бромистого серебра хлорофиллом, а К. А. Тимирязев продемонстрировал этот эффект в своей Крунианской лекции («Космическая роль растения») с использованием хлорофиллина натрия. К. А. Тимирязев считал, что нет принципиального различия между действием синтетических красителей и хлорофилла в качестве оптических сенсibilizаторов.

Любопытно отметить, что сын Эдмона Беккереля, известный физик Анри Беккерель, изучал действие флуоресцирующих веществ на фотопластинки, в том числе солей урана и хлорофилла; обнаружив действие солей урана через черную светонепроницаемую бумагу, он, как известно, открыл радиоактивность этого соединения. Таким образом, радиоактивность и фотосенсибилизирующее действие хлорофилла были обнаружены одновременно.

В 70-х годах XIX века А. М. Бутлеров нашел, что при полимеризации формальдегида образуются сахароподобные вещества. Эти опыты послужили основанием теории Байера о том, что первичным продуктом фотосинтеза является формальдегид, что соответствует стехиометрии взаимодействия воды и углекислоты с выделением кислорода:



Такие взгляды излагались в учебниках почти 100 лет, и лишь применение углекислоты, меченной изотопами углерода, позволило внести ясность в эту проблему.

Однако до конца XIX века химическая структура хлорофилла оставалась неизвестной. Предполагалось, что в его состав входит железо. Лишь в 1913 г. в работах Вильштеттера была расшифрована структура хлорофилла, а в лаборатории Фишера были осуществлены основные этапы синтеза этого соединения, завершенные в недавних работах Вудворда. Применение хроматографического метода М. С. Цвета позволило выделить в чистом виде различные аналоги хлорофилла и изучить их структуру.

Вопрос о способе участия хлорофилла в процессе фотосинтеза был предметом ряда гипотез. Так, например, Вильштеттер и Штоль, а затем и Варбург предполагали, что CO_2 и H_2O непосредственно связываются молекулой хлорофилла, и в этом комплексе при возбуждении светом происходят все химические превращения.

Роберт Хилл показал в 1937 г., что стадию выделения кислорода можно отделить от восстановления углекислоты; он нашел, что хлоропласты при освещении выделяют кислород в присутствии окислителей (солей окисного железа).

В 1939 г. группа Рубена и Камена в США применила для исследования продуктов фотосинтеза углекислоту, меченную

короткоживущим изотопом углерода ^{14}C . Было показано, что углекислота фиксируется в карбоксильной группе органического соединения, которое, однако, не является хлорофиллом. Используя в опытах долгоживущий радиоактивный изотоп углерода ^{14}C , Кальвин с сотрудниками установили, что фиксация и восстановление углекислоты является циклическим процессом, непосредственно не связанным с хлорофиллом. Углекислота входит в углеродный цикл, энзиматически связываясь с рибулёзодифосфатом.

В 1941 г. в лаборатории А. П. Виноградова (СССР) и в группе Рубена и Камена (США) использование тяжелого изотопа кислорода ^{18}O позволило установить, что выделяющийся при фотосинтезе кислород принадлежит молекуле воды. Следовательно, при фотосинтезе происходит перенос водорода от воды к углекислоте, очевидно, за счет энергии света, поглощенного хлорофиллом.

В нашей лаборатории в 1949 г. была показана возможность восстановления пиридиннуклеотидов за счет энергии света, поглощенного хлорофиллом. Два года позже в США в лабораториях Очоа, Гаффрона и Арнона была установлена возможность восстановления пиридиннуклеотидов хлоропластами. В 1954 г. Арнон показал, что этот перенос водорода в хлоропластах может быть сопряжен с образованием аденозинтрифосфата.

Еще К. А. Тимирязев выдвинул предположение, что участие хлорофилла в фотосинтезе может быть связано с его обратимыми окислительно-восстановительными превращениями, и обосновал это предположение экспериментами с восстановлением хлорофилла металлическим цинком; продукт восстановления под действием кислорода превращается в исходный зеленый пигмент. Представления об обратимых превращениях хлорофилла при фотосинтезе развивались в предвоенные годы в работах Джеймса Франка, Е. Рабиновича и Р. Ливингстона.

А. Н. Теренин в 1943 г., а также Дж. Н. Льюис в 1944 г. обосновали ныне общепринятые представления о том, что фотохимически активным является долгоживущее триплетное бирадикальное состояние органических молекул. Эти представления применимы и к хлорофиллу. Возбужденные молекулы хлорофилла в растворе «живут» очень мало времени: синглетные — около 10^{-8} сек., а триплетные — до 10^{-3} сек.

Обычный «зеленый» хлорофилл в «основном» состоянии довольно малоактивное вещество, однако возбужденный светом хлорофилл совершенно непохож на этот зеленый пигмент. Даже «окраска» возбужденного хлорофилла отличается от зеленого цвета обычного хлорофилла. Применение импульсной спектроскопии позволило измерить спектр поглощения триплетных возбужденных молекул: они обладают «размазанным» максимумом поглощения около 460 нм, т. е. имеют красно-корич-

невую «окраску» в отличие от обычного зеленого хлорофилла. Применение лазерной техники, вероятно, позволит измерить спектр поглощения синглетных возбужденных молекул хлорофилла.

Если хлорофилл включается в цепь фотосинтетического переноса электрона, то следует искать его обратимые превращения под действием света. Именно обратимые, потому что иначе хлорофилл не мог бы работать, не изменяясь в конце процесса.

Как оказалось, возбужденная молекула хлорофилла может отдать электрон подходящему акцептору или воспринять электрон от молекулы-донора. Эти реакции сопровождаются «запасанием» энергии света в первичных продуктах. Обратные «темновые» реакции идут очень быстро. Чтобы наблюдать процесс, нужна либо особая техника измерения нестойких промежуточных продуктов, либо создание искусственных условий, ведущих к стабилизации промежуточных продуктов.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ХЛОРОФИЛЛА

Процесс фотосинтеза начинается с поглощения кванта света молекулами хлорофилла; при этом образуются возбужденные состояния, свойства которых во многом определяют дальнейшие пути преобразования энергии света в химическую энергию.

ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ

Эта проблема детально разбирается в книге А. Н. Теренина [9]. Общепринятая ныне схема энергетических уровней органических молекул применима для хлорофилла и его аналогов (рис. 1). Молекула хлорофилла «в темноте» находится на нижнем синглетном состоянии S ; заселенность колебательных уровней на схеме не изображается. В свете современных исследований отдельные полосы в спектре поглощения молекулы хлорофилла принадлежат различным электронным переходам; на схеме изображены два перехода, соответствующие красному ($S \rightarrow S^*$) и синему ($S \rightarrow S_1^*$) максимумам поглощения молекулы хлорофилла. Хорошо изучены безызлучательные переходы ($S_1^* \rightarrow S^*$) с более высоких возбужденных уровней на нижний уровень S с испусканием кванта света флуоресценции ($S^* \rightarrow S$), безызлучательный переход с образованием триплетного состояния ($S^* \rightarrow T$) и поглощение кванта света долгоживущим состоянием T с образованием возбужденного состояния T^* , несущего энергию двух квантов света.

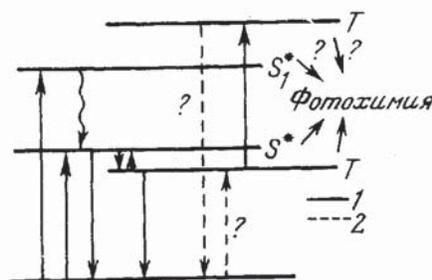
Об образовании метастабильного триплетного состояния хлорофилла свидетельствует фосфоресценция хлорофилла в замороженных до -196° растворах [10].

Недавно было показано, что спектры возбуждения фосфоресценции протохлорофилла и хлорофилла отличаются от спектра возбуждения флуоресценции; отсюда был сделан вывод, что наиболее интенсивной фосфоресценцией обладают лишь определенные типы сольватов пигмента, возможно связывающего две молекулы растворителя по центральному атому магния [11, 12].

Удалось измерить полосу электронного резонанса триплетных состояний хлорофилла *b* в спирте при -196° ; наряду с этим наблюдалось образование радикальных форм [13].

Рис. 1. Схема электронных уровней хлорофилла

Переходы: 1 — изученные;
2 — неизученные



Прямой маловероятный переход $S \rightarrow T$ должен проявляться в виде полосы поглощения в близкой инфракрасной области в концентрированных растворах хлорофилла. Нам удалось наблюдать такие полосы поглощения в области 720—850 нм, но более вероятно, что они принадлежат агрегированным формам пигментов.

В ряде лабораторий с помощью импульсной спектроскопии при комнатной температуре удалось наблюдать переходы $T \rightarrow T^*$ и взаимодействие метастабильных молекул T с донорами и акцепторами электрона.

В молекуле пигмента при включении в цепь сопряжения гетероатома с неподеленной электронной парой (азот, кислород) возможны наряду с $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами в сопряженной системе связей также $n \rightarrow \pi^*$ -переходы, в результате которых электронная вакансия («дырка») может быть локализована на атоме азота или кислорода. Наличие адденда, связывающего неподеленную электронную пару (наиболее отчетливо — протона в кислых средах), приводит к снижению вероятности $n \rightarrow \pi^*$ -перехода. До сих пор неясно, какие полосы поглощения в спектре хлорофилла можно приписать $n \rightarrow \pi$ -переходу. Предположение Каша и Бекера [14] о том, что этим переходам отвечают полосы, появляющиеся в неполярных растворителях, нельзя считать обоснованным; известно, что неполярные среды благоприятствуют агрегации и предполагаемые $n \rightarrow \pi$ -переходы в действительности являются полосами поглощения агрегированных форм (димеров).

Наличие полосы поглощения может быть связано с обратимым переносом электрона с участием координационно связанного адденда. Так, полосы поглощения сольватированных ионов давно рассматривались школой Дж. Франка как спектры переноса электрона. Таким же образом интерпретируются спектры поглощения светочувствительных комплексов неорганических ионов с органическими молекулами.

Однако до сих пор достоверно не установлена возможность интерпретации отдельных полос в спектре поглощения хлорофилла, относящихся к комплексам с переносом заряда. Известные полосы поглощения в спектрах хлорофилла следует приписать электронным переходам с колебательными подуровнями [15].

Таким образом, спектроскопические наблюдения показывают образование всех типов возбужденных состояний, изображенных на схеме,— синглетных S^* , S_1^* и триплетных T и T^* .

Наиболее важно получить сведения о химических свойствах возбужденных состояний, коренным образом отличающихся от свойств молекулы в нижнем невозбужденном состоянии. Все типы возбужденных состояний — это новые неустойчивые активные молекулярные конфигурации, несущие большую часть энергии кванта света. Они способны претерпевать химические превращения либо отдавать свою энергию или электрон подходящему акцептору, т. е. участвовать в процессах миграции энергии. А. Н. Теренин подчеркивал, что роль триплетных состояний в фотохимии определяется большой длительностью их жизни и химической ненасыщенностью (свойствами бирадикала) из-за наличия неспаренного электрона.

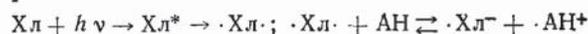
Известно, что оба типа возбужденных состояний хлорофилла эффективно инактивируются (тушатся) молекулами-окислителями и весьма малоэффективно — восстановителями. Следует полагать, что тушение реализуется в комплексе возбужденный пигмент — тушитель, предшествуя «истинному» фотохимическому процессу, когда партнеры, получившие и отдавшие электрон, расходятся в виде самостоятельно диффундирующих молекулярных образований.

Рассмотрим теперь, как реализуется фотохимический процесс при реакции возбужденных пигментов с донорами и акцепторами электрона, ведущей к образованию более долгоживущих фотопродуктов.

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Способность возбужденных светом молекул хлорофилла, его аналогов и производных к реакции обратимого фотовосстановления (обратимому фотохимическому взаимодействию с молекулами восстановителя — донорами электрона) была обнаружена в 1948 г. [16]. При фотореакции образуются восстановленные

формы пигментов, различающиеся по спектральным свойствам и реакционной способности в зависимости от числа воспринимаемых электронов и протонов и условий кислотно-основного равновесия в среде. После выключения света реакция идет в обратном направлении с различной скоростью в зависимости от природы среды, свойств донора электрона (АН) и наличия в системе акцептора электрона. Предложенная в нашей первой работе схема обратимого фотовосстановления хлорофилла (Хл) и его аналогов в триплетном возбужденном состоянии с промежуточным образованием ион-радикалов была подтверждена в последующих работах нашей и других лабораторий [16, 17].



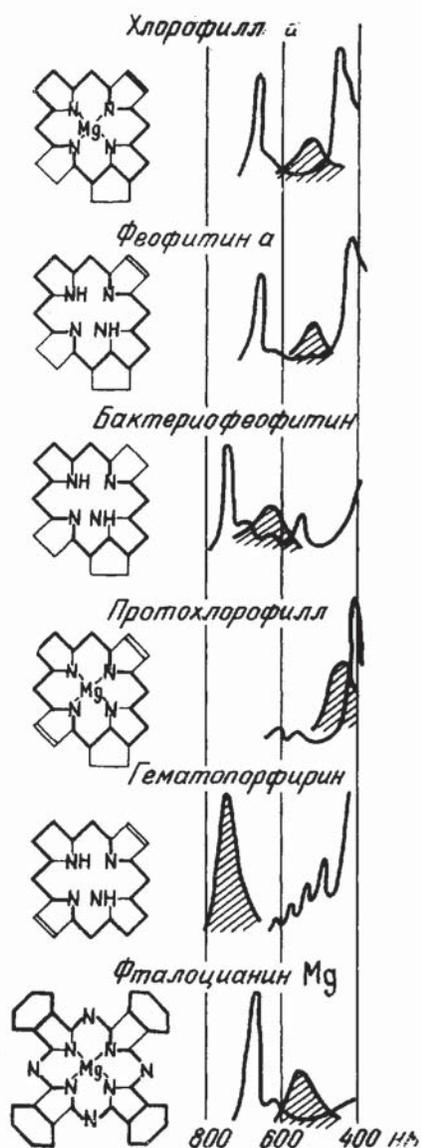
Воспринимаемый в первичном акте электрон, по-видимому, делокализован в системе сопряженных двойных связей молекулы пигмента; локализация атомов водорода в восстановленных формах не установлена с полной определенностью и является предметом дискуссии [18—20].

В качестве доноров электрона при фотовосстановлении пигментов используются аскорбиновая кислота и другие диенолы, фенилгидразин, соединения двухвалентного железа.

Любопытно, что восстановленные пиридиннуклеотиды (НАД·Н₂) и их аналог N-бензилникотинамид (БНА·Н) не приводят к фотовосстановлению хлорофилла при освещении красным светом, т. е. в области поглощения хлорофилла, но приводят к фотовосстановлению хлорофилла при возбуждении близким ультрафиолетом в области поглощения НАД·Н₂ — при 340 нм. При этом образуется «красная» восстановленная форма хлорофилла, а НАД·Н₂ необратимо окисляется [21].

В. Б. Евстигнеев [22], изучая механизм фотовосстановления, нашел, что двухступенчатый механизм реакции особенно удобно наблюдать в случае феофитина; проводя фотовосстановление при —40°, удается наблюдать спектроскопически образование «первичной» формы пигмента, долгоживущей в этих условиях и переходящей при нагревании в более устойчивую «красную» форму. В серии опытов было показано, что эта «первичная» форма определяет появление фотопотенциала и фотопроводимости в растворах хлорофилла и его аналогов [23]. В измерениях А. К. Чибисова [24] с помощью импульсной спектроскопии было показано, что в системе феофитин — аскорбиновая кислота при —40° образуется «первичная» форма с поглощением при 460—470 нм с длительностью жизни в несколько миллисекунд. Это указывает на то, что более долгоживущая «первичная» форма феофитина, изученная В. Б. Евстигнеевым, вероятно, образуется из первичного ион-радикала.

Для прямых определений свободных радикалов, образующихся при реакции, применяли методы инициирования цепной



полимеризации и измерения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Так, система хлорофилл — донор электрона энергично фотосенсибилизирует полимеризацию метилметакрилата, поэтому реакция сопровождается образованием свободных радикалов; освещение системы в резонаторе ЭПР-спектрометра приводило к появлению сигнала [25]. С помощью метода ЭПР удалось найти сигнал образующейся при реакции монодегидроаскорбиновой кислоты [26]. Освещая замороженные системы, содержащие пигмент и растворитель, удалось измерить синглетный сигнал, вызванный переходом электрона от матрицы-растворителя к возбужденной молекуле пигмента [27, 28].

При фотовосстановлении в пиридине образуются достаточно устойчивые окрашенные фотовосстановленные формы: у хлорофилла и бактериовиридина — красного цвета, у бактериохлорофилла — зеленого (рис. 2). Фотовосстановление в спирте обычно ведет к обратимому падению «красного» максимума поглощения без образования окрашенных восстановленных форм.

Рис. 2. Изменения спектров поглощения хлорофилла и его аналогов при фотовосстановлении аскорбиновой кислотой в пиридине (структура молекул пигментов показана схематично)

Кривые — спектры поглощения пигмента до реакции и после обратной реакции; заштрихованы спектры поглощения промежуточных фотовосстановленных форм

Фотовосстановление наблюдается и в кислых средах. Так, например, порфирины восстанавливаются аскорбиновой кислотой в водном растворе серной кислоты с образованием ряда взаимопереходящих фотовосстановленных форм [29]. Промежуточные формы могут изомеризоваться с образованием хлорина и бактериохлорина. При освещении порфиринов в кислом замороженном спирте наблюдается синглетный сигнал ЭПР [27], который следует приписать ион-радикалу восстановленной спиртом молекулы пигмента. Течение реакции зависит от свойств среды.

С фотовосстановленными формами хлорофилла и его аналогов реагирует широкий круг соединений — пиридиннуклеотиды, N-бензилникотинамид, соединения окисного железа, различные красители (сафранин Т, рибофлавин, метиловый красный и др.), хиноны и кислород.

При фотореакции в тройной системе донор электрона — пигмент — акцептор электрона наблюдается сенсibilизированное восстановление молекул-акцепторов и блокирование реакции фотовосстановления.

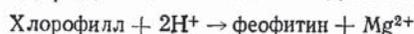
Резкое торможение фотовосстановления хлорофилла каротином [30] не укладывалось в описанную схему, поскольку нам не удалось обнаружить продукты фотосенсibilизированного восстановления каротина. Эти опыты побудили к систематическому изучению влияния полиенов и циклических соединений с различной структурой на фотовосстановление хлорофилла. Мы изучали влияние разных соединений: каротиноидов и их аналогов с различной длиной сопряженных двойных связей; молекул полиметиновых красителей, в которых полиеновая цепь сочетается с гетероциклом; полициклических углеводородов (нафталин, антрацен, тетрацен); гетероциклических соединений, содержащих в цепи сопряжения атомы азота и кислорода (эти соединения лежат в основе структуры обратимо восстанавливающихся красителей).

Надежно действующая электронная «ловушка» представляет собой сочетание полиеновой цепочки с гетероциклом. Эти соединения не только воспринимают электрон, но могут образовывать более устойчивые и долгоживущие восстановленные продукты [6].

Необратимое фотовосстановление. Можно было бы ожидать необратимое ступенчатое восстановление в ряду: протохлорофилл — хлорофилл — бактериохлорофилл. Хорошо известно, что при освещении этиолированных листьев протохлорофилл превращается в хлорофилл с высоким квантовым выходом. Но в растворах протохлорофилла наблюдается обратимое фотовосстановление аскорбиновой кислотой с образованием промежуточного продукта, обладающего максимумом поглощения при 470 нм; хлорофиллоподобный продукт обычно образуется при этом с ничтожно малым квантовым выходом [31]. Фотовосстановление протохлорофилла аскорбиновой кислотой при использовании в качестве растворителя пиридина, обработанного металлическим

натрием, приводит к необратимому образованию хлорофиллоподобного пигмента (до 20%) [32]. Возможно, что образованный Na-дипиридил используется в качестве промежуточной редокс-системы, которая облегчает фотовосстановление полуизолированных двойных связей молекулы хлорофилла. В процессе фотовосстановления хлорофилла образуется несколько коротковолновых промежуточных продуктов, включая красную восстановленную форму, но не бактериохлорофилл.

Фотофеофитинизация. Реакция феофитинизации представляет собой замещение центрального атома магния в молекуле пигмента на два атома водорода и обычно наблюдается в кислых средах.



Скорость образования феофитинов из соответствующих магниевых комплексов — аналогов хлорофилла — соответствует убывающему ряду: бактериовиридин > хлорофилл *a* > протохлорофилл > бактериохлорофилл > хлорофилл *b* [33, 34].

Различия в степени восстановления полуизолированных двойных связей в молекуле пигмента не оказывают влияния на реакцию; упрочение связи магния следует приписать наличию электроотрицательных заместителей (альдегидная группа у хлорофилла *b*).

Действие света иллюстрируют следующие результаты, показывающие время полупревращения (в минутах) пигментов в феофитины (растворитель: пиридин + 10% воды, без воздуха; щавелевая кислота — $2 \cdot 10^{-2}$ М; красный свет — 10^5 эрг/см²·сек).

Пигмент	Темнота	Свет
Бактериовиридин	60	14
Хлорофилл <i>a</i>	180	12
Протохлорофилл	600	10
Хлорофилл <i>b</i>	1400	9

Из приведенных данных видно чрезвычайное ускорение феофитинизации на свету. Реакция фотофеофитинизации, так же как и фотовосстановление, блокируется акцепторами электрона — метиловым красным, рибофлавином, сафранином, а также β-каротином и тетраценом. Блокирующее действие этих соединений, вероятно, определяется обратимой реакцией с промежуточной восстановленной формой пигмента, конкуренцией за возбужденную молекулу пигмента (путем обратимого фотоокисления) или дезактивацией триплетных состояний пигмента. Трудно сомневаться в том, что в основе изученной реакции лежит обратимое фотовосстановление хлорофилла экзогенными донорами электрона или молекулами растворителя, сопровождающееся быстрой феофитинизацией промежуточных фотовосстановленных форм пигмента.

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ

Фотореакции с кислородом. Давно известно, что при интенсивном освещении растворов хлорофилла на воздухе происходит деструктивное фотоокисление. Мы нашли, что наряду с продуктами необратимого окисления хлорофилла и фталоцианина магния образуются промежуточные лабильные продукты, из которых частично регенерируется пигмент при добавлении восстановителей. Эти процессы наиболее отчетливо идут в спиртовых растворах [35]. Явление обратимости очень ярко выражено в опытах с бактериохлорофиллом [36]. Исследовалось фотохимическое окисление хлорофиллов *a* и *b*, бактериохлорофилла, бактериовиридина, протохлорофилла и феофитина кислородом воздуха в спиртоглицериновых растворах. Явный эффект обратимости наблюдается только после добавления некоторого количества аскорбиновой кислоты при освещении или до начала освещения [37].

Понижение температуры до -70° приводит к ускорению фотоокисления в опытах с хлорофиллом *a* и незначительному замедлению — с бактериохлорофиллом и бактериовиридином. Возможно, что хлорофилл *a* при низких температурах склонен вступать в темновое взаимодействие с кислородом с образованием лабильного молекулярного комплекса, внутри которого и осуществляется перенос электрона при поглощении кванта света [37].

В нашей лаборатории [38] было детально исследовано фотоокисление хлорофилла и его аналогов в водных растворах детергентов. Квантовый выход необратимого окисления соответствовал убывающему ряду: бактериохлорофилл ($2,4 \cdot 10^{-3}$), бактериовиридин ($2,0 \cdot 10^{-3}$), хлорофиллы *b* ($1,3 \cdot 10^{-4}$) и *a* ($1,1 \cdot 10^{-4}$), протохлорофилл ($5,3 \cdot 10^{-5}$) (в скобках указаны величины квантового выхода деструктивного окисления).

После освещения хлорофилла в присутствии кислорода воздуха возникает слабая хемилюминесценция в результате превращений, запаасающих световую энергию промежуточных продуктов (перекисей) [39]. После освещения замороженных растворов хлорофилла при низкой температуре и последующего размораживания наблюдается термолюминесценция в результате последующих реакций первичной перекиси хлорофилла (рис. 3) [40]. Доноры электрона, особенно тиомочевина, сильно тушат фотохемилюминесценцию, что указывает на их взаимодействие с перекисью хлорофилла. С другой стороны, окислители — акцепторы электрона тушат хемилюминесценцию, взаимодействуя с возбужденным синглетным и триплетным хлорофиллом. Механизм реакции включает следующие стадии: триплетный возбужденный хлорофилл взаимодействует с кислородом, образуя первичную фотоперекись; темновые стадии превращения первичной перекиси приводят к образованию синглетных возбужденных молекул, продуктов фотоокисления, которые испускают кванты хемилюминесценции [39, 40].

Рассмотрим теперь реакции с другими акцепторами электрона, отличными от кислорода.

Рабинович и Вейс [41] нашли, что реакция хлорофилла с соединениями окисного железа представляет собой обратимое окисление, и свет ускоряет эту реакцию.

В опытах В. Б. Евстигнеева и А. Н. Теренина [42] измерялись фотопотенциалы пленок пигментов, нанесенных на металлический электрод и опущенных в раствор электролита, содержащего окислитель или восстановитель. При освещении было обнаружено обратимое изменение потенциала, что свидетельствует о способности пигментов обратимо отдавать или воспринимать электрон.

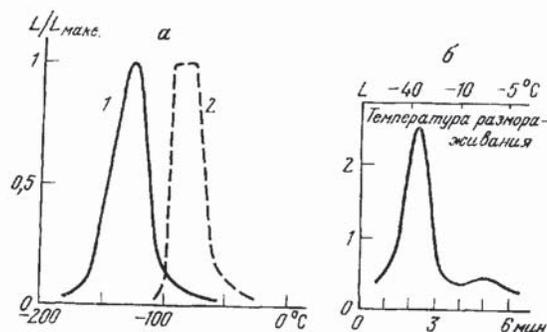


Рис. 3. Термохемилюминесценция растворов хлорофилла

a — в зависимости от температуры освещения: 1 — в этаноле, 2 — в ацетоне; *b* — кинетика термохемилюминесценции после освещения в ацетоне при -90°

А. А. Качан и Б. Я. Даин [43], освещая хлорофилл ультрафиолетовым светом в «жестких» средах при температуре -196° , нашли изменения поглощения хлорофилла, которые они объяснили элементарным фотоокислением. Линшитц и Реннерт [44] освещали хлорофилл красным светом при температуре жидкого азота в смеси эфир — изопентан — спирт и выяснили, что при этом происходит выцветание, которое усиливается в присутствии хинона и объясняется фотоокислением. Процесс обратим при размораживании раствора. Толлин и Грин [45] наблюдали при освещении системы хлорофилл — хинон в той же «жесткой» среде появление сигнала ЭПР со спектром семихинона, что указывает на одновременно идущее одноэлектронное фотоокисление хлорофилла. Эти результаты можно также интерпретировать как сенсibilизированное хлорофиллом восстановление хинона с использованием компонентов растворителя в качестве донора электрона.

Н. Н. Дроздова исследовала фотореакции хлорофилла с хинонами [37, 46, 47]. В присутствии *n*-бензохинона в спиртоглицериновой среде при -70° удается обнаружить обратимое выцвете-

тание хлорофилла и его аналогов. Ниже показано обратимое изменение оптической плотности в «красном максимуме» поглощения при окислении пигментов *n*-бензохиноном ($\Delta D \cdot 1000$). Минус — падение интенсивности за 2 мин. света (С), плюс — возрастание за 2 мин. темноты (Т).

Пигмент	Световая реакция (Т-С), $-\Delta D$	Темновая обратная реакция (Т-С), $+\Delta D$	Регенерация пигмента, %
Бактериохлорофилл	170	140	82
Бактериовиридин	140	110	82
Хлорофилл <i>a</i>	120	110	90
Хлорофилл <i>b</i>	50	30	60
Протохлорофилл	30	20	33
Феофитин <i>a</i>	0	0	0

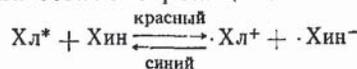
Мы проверяли возможность взаимодействия разных хинонов с хлорофиллом *a*. Опыты ставили по той же методике при температуре -70° . Обратимая фотореакция наблюдалась с *n*-бензохиноном, 2,3-диметокси-5-метилбензохиноном; с антрахиноном реакцию наблюдать не удалось.

Следует указать на отсутствие корреляции между тушением флуоресценции перечисленных пигментов *n*-хиноном и глубиной обратимой фотореакции [48]. Ниже приводится концентрация *n*-бензохинона при «половинном» тушении флуоресценции пигментов в ацетоне и пиридине.

Пигмент	Ацетон, м/л	Пиридин, м/л
Бактериовиридин	0,0030	0,0138
Хлорофилл <i>a</i>	0,0090	0,0120
Хлорофилл <i>b</i>	0,0120	0,0200
Феофитин <i>a</i>	0,0138	0,0210
Протохлорофилл	0,0182	—
Бактериохлорофилл	0,0145	0,0260

По-видимому, акт тушения флуоресценции связан с электронным обменом в «клетке» пигмент-тушитель, тогда как фотореакция измеряется после того, как фотопродукты вышли из «клетки», где происходил первичный электронный процесс.

При действии красного света происходит обратимое фотохимическое взаимодействие пигмента (Хл) с хиноном (Хин) и образование семихинона согласно реакции:



Обратимый эффект в этой реакции наблюдается при действии «красного» света. В белом свете лампы накаливания мы не увидели обратимых эффектов. Действительно, синий свет ускоряет обратную реакцию, вероятно, путем фотоактивации избытка хинона, окисленной формы хлорофилла или семихинона.

В. Б. Евстигнеев и В. А. Гаврилова [49, 50] нашли, что в кислом спирте реакция окисления хлорофилла *n*-бензохиноном идет глубже, чем реакция в вязких спиртоглицериновых средах, описанная в наших опытах. Одновременно удается наблюдать изменение фотопотенциала в положительную сторону, что приписывается образованию семихинона хлорофилла, тогда как в вязких средах при -70° невозможно провести измерения потенциала ввиду малой подвижности ионов. Эффект кислой среды определяется, по-видимому, увеличением окислительного потенциала хинона в этих условиях. В кислом спирте видны те же типы спектральных изменений, которые мы наблюдали в спиртоглицериновой среде при -70° .

Во время окисления бактериохлорофилла хинонами при 20° происходит преимущественно необратимая реакция «двухэлектронного» окисления с отнятием двух атомов водорода в положениях 3, 4 и образованием хлорофиллоподобного продукта. В отличие от этого, проводя фотореакцию при низкой температуре, удается наблюдать обратимое, вероятно «одноэлектронное», окисление, ведущее к появлению промежуточного продукта с поглощением при 430 нм. Следует полагать, что эти два типа фотореакций могут быть независимыми, либо продукт «680» может образоваться путем промежуточного образования продукта «430» [51].

При взаимодействии в вакууме бактериохлорофилла со свежобразованным раствором *o*-хинона (полученным при окислении пирокатехина окисью серебра) в темноте образуется некоторое количество хлорофиллоподобного пигмента. Освещение в максимуме поглощения бактериохлорофилла приводит практически к полному его превращению в хлорофилловый пигмент, который в свою очередь превращается в протохлорофилловый пигмент при последующем освещении красным светом (в полосе поглощения «хлорофилла») [52] (рис. 4).

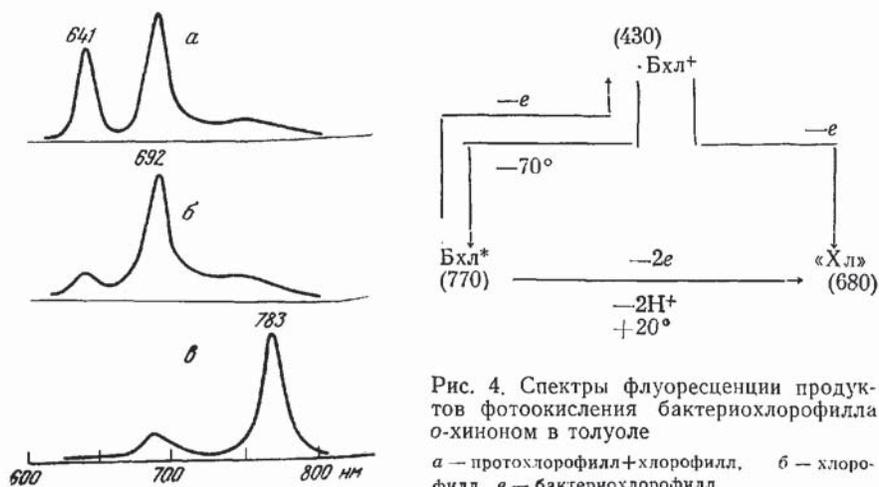


Рис. 4. Спектры флуоресценции продуктов фотоокисления бактериохлорофилла *o*-хиноном в толуоле

a — протохлорофилл+хлорофилл, *б* — хлорофилл, *в* — бактериохлорофилл

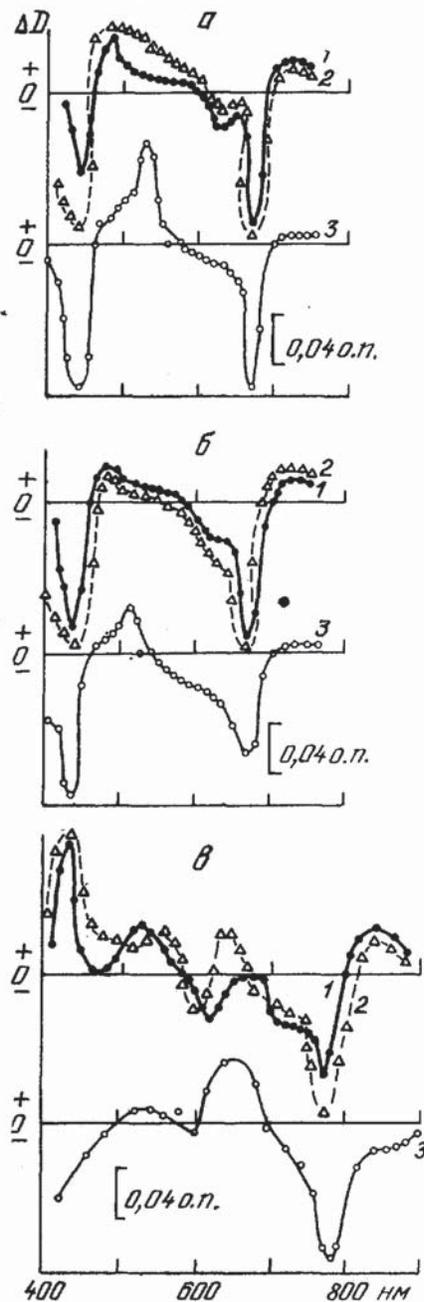
Изложенное можно выразить гипотетической схемой, где $Bchl^*$ — возбужденный бактериохлорофилл, «Хл» — хлорофиллоподобный продукт с максимумом поглощения при 680 нм, $Bchl^+$ — промежуточный продукт окисления бактериохлорофилла с максимумом поглощения при 430 нм.

В опытах с водными растворами пигментов в детергенте (третон X-100) и в суспензии хлоропластов не удалось обнаружить заметных спектральных изменений, но можно было наблюдать отчетливый эффект появления отрицательного потенциала инертного электрода под действием света. Появление отрицательного фотопотенциала, не зависящего от pH в этих системах, обусловлено, по-видимому, тем, что в этом случае с электродом взаимодействует только восстановленная форма окислителя, которая находится в непосредственном контакте с электродом [53].

В связи с развитием техники дифференциальной спектроскопии в литературе оживленно обсуждается вопрос о наличии в живых фотосинтезирующих организмах фотохимически измененных форм хлорофилла и его аналогов. В таких поисках может помочь знание диффе-

Рис. 5. Дифференциальные спектры поглощения при фотохимическом окислении и восстановлении хлорофилла *a* (*a*), бактериовиридина (*b*) и бактериохлорофилла (*в*)

1 — окисление *p*-бензохиноном; 2 — окисление кислородом; 3 — восстановление аскорбиновой кислотой (при восстановлении бактериохлорофилла применяли сернистый натрий)



ренциальных спектров поглощения продуктов фотохимического взаимодействия пигментов с окислителями и восстановителями. Эти измерения проведены в вязкой спиртоглицериновой среде при реакции пигментов с хиноном и кислородом и в пиридинглицериновой среде при реакции с аскорбиновой кислотой (рис. 5).

Были сопоставлены дифференциальные спектры поглощения в спиртоглицериновых средах при -70° и в спирте при $+20^\circ$ с помощью импульсной спектроскопии. Спектры промежуточных

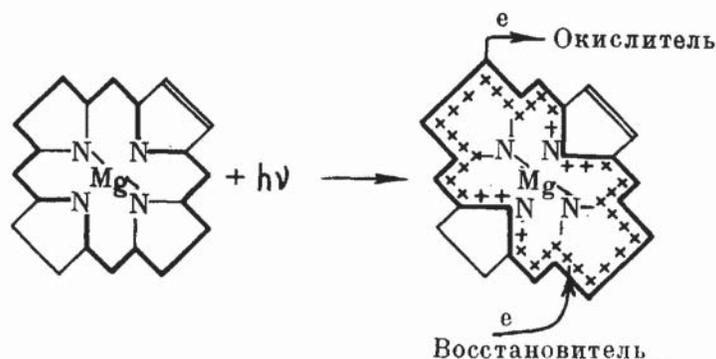


Рис. 6. Схема элементарных фотореакций возбужденного хлорофилла

соединений оказались идентичными [54]. Таким образом, оба метода приводят к наблюдению одних и тех же первичных продуктов.

Заметно сходство дифференциальных спектров поглощения при обратимом окислении пигментов хиноном и преимущественно при необратимом окислении кислородом. Большое сходство окисленных и восстановленных форм указывает на то, что в обоих случаях происходит нарушение системы сопряженных по кругу двойных связей в молекуле пигмента.

Итак, проведенные исследования показывают, что возбужденные молекулы хлорофилла и его аналогов могут играть роль доноров и акцепторов электрона, что показано на схеме (рис. 6).

Рассмотрим теперь фотохимические свойства тройных систем, состоящих из хлорофилла, донора и акцептора электрона.

ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ

Давно известно фотосенсибилизирующее действие хлорофилла. Еще в 20-х годах нашего столетия в лабораториях Баура, Варбурга, Гаффрона был изучен ряд случаев сенсибилизации окислительно-восстановительных реакций хлорофиллом. В качестве доноров электрона применяли фенилгидразин и органиче-

ские амины, а в качестве акцепторов электрона — разнообразные красители и кислород воздуха.

В нашей лаборатории изучались окислительно-восстановительные реакции, сенсibilизированные хлорофиллом и аналогами, идущие в органических растворителях и в водных растворах. Суть реакции заключается в том, что возбужденная молекула хлорофилла играет роль переносчика электрона (водорода) от молекулы донора к молекуле акцептора. В результате реакции донор электрона окисляется, а акцептор восстанавливается, тогда как молекулы пигмента-сенсibilизатора практически не изменяются в процессе реакции. Ниже дается краткая сводка экспериментального материала, полученного в лаборатории.

Пигменты-сенсibilизаторы. Фотосенсibilизирующим действием обладают хлорофиллы *a* и *b*, бактериохлорофилл, бактериовиридин, феофитины, протохлорофилл, разнообразные порфирины и фталоцианины, содержащие в центре молекулы атомы магния, водорода или цинка.

Доноры электрона. Аскорбиновая кислота оказалась универсальным донором электрона, действующим в широком диапазоне условий. Применяли другие диенолы, фенилгидразин, цистеин, триптофан, а также восстановленный *N*-бензилникотинамид. В ряде реакций пользовались соединениями двухвалентного железа, в том числе цитохромом *c*.

Акцепторы электрона. Применялся широкий круг соединений: кислород, метиловый красный и другие азокрасители, различные хиноны, рибофлавин, НАД и НАДФ, *N*-бензилникотинамид, метилвиологен. Таким образом, акцепторами электрона служат системы, обладающие широчайшим пределом редокс-потенциалов, — от кислородного до водородного электрода (метиловый виологен).

Природа среды. Молекулы среды-растворителя, взаимодействуя с молекулами, участвующими в реакции, приводят к изменению их электронодонорных и электроноакцепторных свойств. Так, основные среды (пиридин) вызывают усиление электронодонорных свойств аскорбиновой кислоты, облегчая тем самым реакции фотосенсibilизированного восстановления. Применение водных кислых сред позволяет использовать соединения двухвалентного железа (наряду с аскорбиновой кислотой) в качестве донора электрона при сенсibilизированном восстановлении азокрасителей.

Хлорофилл и его аналоги нерастворимы в воде. В нашей лаборатории была показана большая фотохимическая активность водных коллоидных растворов хлорофилла, полученных с помощью детергентов [55]. Это явление было детально изучено при различных рН с использованием разных доноров электрона [56]. По-видимому, хлорофилл в мицелле детергента находится в «мономерной» форме, чем объясняется его высокая

активность. Хлорофилл, адсорбированный на цитохроме *c*, в водном растворе фотосенсибилизирует окислительно-восстановительные превращения этого соединения [57].

В водных растворах детергентов хлорофилл активно сенсибилизирует восстановление и окисление цитохрома *c* (рис. 7). Эту реакцию чрезвычайно ускоряют кофакторы — флавины, хиноны, которые, по-видимому, включаются в цепь переноса электрона, где исходным донором электрона является электронодонорная группировка белка [58]. Наблюдалось фотосенсиблированное восстановление метилового красного аскорбиновой кислотой в водных коллоидных растворах хлорофилла и гомогенатах листьев [59, 60]. В. Б. Евстигнеев и В. А. Гаврилова [61, 62] изучали фотосенсиблированное восстановление метилового красного коагулированными коллоидами хлорофилла в адсорбированном состоянии на неорганических и органических адсорбентах и в коацерватах. Вернон [63] изучал фотосенсибилирующее действие хлорофилла в водных растворах, содержащих ферментные препараты. Им удалось показать возможность фотосенсиблированного восстановления пиридиннуклеотидов по типу реакций, изученных нами ранее в органических растворителях [64, 65].

Из всех этих работ можно сделать вывод, что различные формы хлорофилла в гомогенных и гетерогенных условиях обладают фотосенсибилирующим действием в окислительно-восстановительных реакциях. В тех средах, где пигменты находятся в «мономерных» формах, реакции обычно более эффективны, чем в средах, где участвуют агрегированные формы пигмента.

Влияние вязкости среды. [30, 66]. Были исследованы фотосенсиблированные хлорофиллом реакции переноса водорода в вязких средах различной природы. Для этой цели использовали систему аскорбиновая кислота — хлорофилл — акцептор электрона. Изучали сенсиблированное восстановление акцептора электрона (преимущественно метилового красного) в разных средах при температуре от +20 до -70° . В системе спирт — глицерин сенсиблированное восстановление метилового красного становится все менее эффективным с увеличением вязкости по мере понижения температуры. Реакция при -10° идет медленнее,

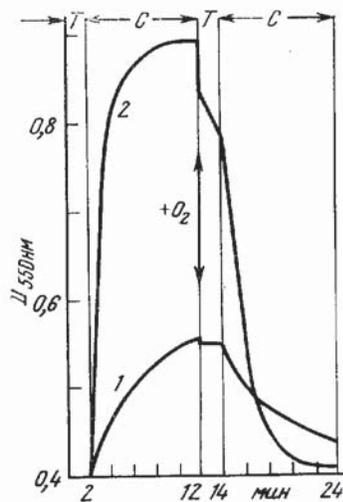


Рис. 7. Фотосенсиблированное хлорофиллом восстановление — окисление цитохрома *c* в водном 0,5%-ном растворе тритона X-100 (1) и в присутствии 10^{-5} М рибофлавина или флавиномононуклеотида (ФМН) (2)

С — свет, Т — темнота

чем при $+20^\circ$, а при -40° в этой системе уже не удается наблюдать сенсibilизированной реакции. Однако в этиловом спирте даже при -70° идет быстрая сенсibilизация. Таким образом, эффект замедления связан не с понижением температуры, а с увеличением вязкости системы при понижении температуры. Сенсibilизированное фотовосстановление метилового красного аскорбиновой кислотой в системе пиридин — глицерин дает ту же картину. В фосфорной кислоте и в смеси фосфорной кислоты с глицерином сенсibilизация идет эффективно при комнатной температуре, а при -20° (в переохлажденной вязкой системе) процесс полностью останавливается. Сенсibilизированное восстановление сафранина и рибофлавина имеет те же закономерности.

Таким образом, фотосенсibilизация в растворах требует диффузии активных продуктов и может быть представлена в виде чередования элементарных стадий, требующих соударений между промежуточными соединениями с вероятным образованием долгоживущих предреакционных комплексов.

Модели I фотохимической системы. В этой системе используется донор электрона с восстановительным потенциалом, близким к потенциалу цитохромов, а ферредоксин является акцептором электрона. В моделях в качестве акцептора электрона использовался метилвиологен с близким к ферредоксину значением восстановительного потенциала ($E_0' = 0,43$ в). В водных растворах детергентов можно наблюдать фотосенсibilизированное хлорофиллом восстановление виологена, флавинов, некоторых красителей при использовании в качестве донора электрона аскорбиновой кислоты, цистеина, глутатиона, тиомочевины, гидразина и т. д. [67, 68]. Например, после освещения красным светом водного детергентного раствора, содержащего хлорофилл, цистеин и метилвиологен, появляется синяя окраска восстановленной формы метилвиологена, обратимо окисляющейся после пуска воздуха. Реакции этого типа вообще требуют анаэробных условий, так как кислород является активным акцептором электрона, быстро реагирующим с перечисленными донорами электрона. Брюн и Сан-Пьетро [69] изучили недавно восстановление виологенов, сенсibilизированное хлорофиллином.

Когда в качестве донора электрона используется тиомочевина, то не удается наблюдать сенсibilизированного восстановления метилвиологена в анаэробных условиях. Однако освещение системы тиомочевина — хлорофилл — виологен в присутствии кислорода воздуха приводит к глубокому сенсibilизированному восстановлению виологена [70]. После взбалтывания раствора с воздухом восстановленный виологен окисляется. Эта реакция идет глубже в щелочной среде при рН больше 8 (рис. 8).

Исследование показало, что в зоне освещения происходит фотосенсibilизированное окисление тиомочевины [71], где создаются локально анаэробные условия. Продукт фотоокисления

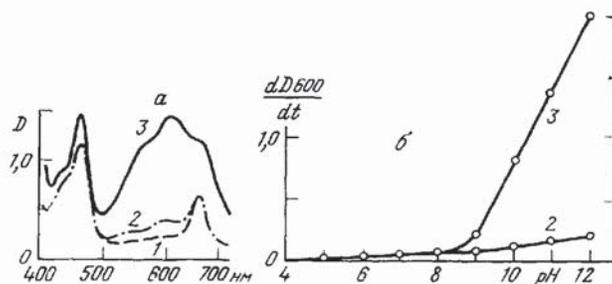


Рис. 8. Фотосенсибилизированное хлорофиллом восстановление метилвиологена в 0,5% водном растворе тритона X-100 при pH 9 в присутствии тиомочевины (а) и зависимость скорости реакции от pH раствора (б)

1 — спектр до освещения; после освещения; 2 — в вакууме, 3 — на воздухе

тиомочевины является сильным восстановителем, способным восстановить метилвиологен как в «темноте», так и в фотосенсибилизированной реакции.

Рассмотрим теперь возможные молекулярные механизмы фотосенсибилизации.

Перенос энергии от возбужденной молекулы пигмента к молекулам-акцепторам. Длительность жизни возбужденного состояния на несколько порядков выше у триплетной молекулы, чем у синглетной. Переносу энергии благоприятствует длительный контакт между возбужденной молекулой-донором энергии (S^* , T) и молекулой-акцептором энергии (A), определяющийся образованием комплексов типа $S \cdot A$, $S^* \cdot A$ или $T \cdot A$. Известно, что хлорофилл и другие пигменты в растворе могут передавать энергию возбуждения по механизму Вавилова — Перрена [72]. При этом необходимо условие — молекула-акцептор должна иметь электронный уровень, расположенный ниже S^* . При сенсибилизированных хлорофиллом реакциях это условие не соблюдается, так как донор электрона (например, аскорбат) и широкий ряд изученных акцепторов обладают электронными уровнями, расположенными выше, чем электронный уровень хлорофилла, соответствующий красной полосе поглощения. Перенос энергии с коротковолнового электронного уровня хлорофилла S_1^* (синяя полоса поглощения) до сих пор не наблюдали ввиду малой длительности жизни этого возбужденного состояния и эффективной внутримолекулярной деградации энергии до уровня S^* и S .

Условием переноса энергии на триплетном уровне по механизму Теренина — Ермолаева является более низкое расположение T -уровня молекулы-акцептора энергии. У партнеров сенсибилизированных реакций, которые могут быть акцепторами энергии, недостаточно изучены низшие триплетные уровни.

У большинства этих соединений не удалось найти флуоресценцию, лежащую в более длинноволновой области, чем флуоресценция хлорофилла (около 850 нм). Особым случаем является перенос энергии от возбужденного красителя в триплетном состоянии к молекуле кислорода, переходящей в возбужденное синглетное состояние, обладающее высокой химической активностью. Эти представления, которые в первоначальной форме были развиты в работах Каутского, получили развитие в ряде современных работ.

Тушение триплетного состояния в опытах с применением импульсной спектроскопии может быть результатом восприятия энергии молекулой-тушителем или химического взаимодействия триплетной молекулы с тушителем. Эффективное тушение триплетного состояния молекулами-окислителями (хинонами, нитросоединениями) следует приписать химической реакции, так как триплетные уровни этих молекул, вероятно, расположены выше, чем у хлорофилла. Однако имеются данные, что у полиенов и полициклических соединений триплетные уровни могут быть расположены достаточно низко, чтобы объяснить ингибирование реакций хлорофилла этими соединениями.

Элементарные реакции переноса электрона при фотосенсибилизации. Результатом взаимодействия возбужденной молекулы-сенсибилизатора с донором или акцептором электрона может быть элементарное фотоокисление или фотовосстановление. Возникает вопрос — какие из этих процессов реализуются в сенсибилизированных реакциях?

При фотовосстановлении хлорофилла и аналогов в основных средах происходит образование долгоживущих промежуточных продуктов, превращение которых можно наблюдать обычными спектральными методами. Это облегчает изучение механизма реакций в таких средах. Сенсибилизированные реакции переноса водорода от донора к акцептору наблюдались с теми донорами электрона, которые способны к фотовосстановлению хлорофилла; введение в систему акцептора электрона блокирует фотовосстановление (наблюдаемое путем спектроскопии, измерением фотопотенциала и фотопроводимости); в «темновом» акте реакции удается наблюдать обратимое взаимодействие фотовосстановленных форм пигментов с акцепторами электрона.

Описанные опыты указывали на то, что в ряде случаев сенсибилизация может быть связана с промежуточным обратимым фотовосстановлением пигмента-сенсибилизатора в изученных типах реакций, идущих преимущественно в основных средах.

Труднее изучить механизм реакций в тех средах, где не удается наблюдать образования долгоживущих промежуточных продуктов с выраженным спектром поглощения. Мы указывали на вероятность механизмов, связанных с фотовосстановлением пигмента в основных средах, и на фотоокисление в спиртовых средах [73]. Анализируя кинетику сенсибилизированного хлоро-

филлом восстановления метилового красного в спиртовом растворе, Ливингстон с сотрудниками [74] рассмотрели возможность первичного фотовосстановления или окисления пигмента-сенсibilизатора.

Систематическое изучение фотопотенциала на границе твердая пленка пигмента — раствор позволило В. Б. Евстигнееву [23, 75] выяснить условия, благоприятствующие восприятию и отдаче электрона при освещении пленки.

Так, например, в этих опытах было показано, что кислород и метиловый красный в кислых средах наиболее отчетливо обуславливают появление положительного фотопотенциала пленки пигментов, т. е. играют роль акцепторов электрона; в отличие от этого, аскорбат и фенилгидразин способствуют появлению отрицательного фотопотенциала пленки.

При изучении фотосенсибилизированного феофитином восстановления метилового красного В. Б. Евстигнеев с сотрудниками нашли повышение эффективности сенсibilизации в нейтральной и кислой среде, возможно соответствующее элементарному фотовосстановлению и фотоокислению пигмента.

В опытах А. К. Чибисова и А. В. Карякина с применением импульсной спектроскопии удалось наблюдать первичную реакцию триплетной формы хлорофилла и образующихся первичных ион-радикалов пигмента с донорами и акцепторами электрона. Так, например, изучена реакция первичного ион-радикала хлорофилла с полиметиновыми красителями, играющими роль конечного акцептора электрона [76].

Совокупность известного экспериментального материала указывает на возможность механизмов сенсibilизации, связанных с первичным фотовосстановлением или фотоокислением пигментов и вероятным промежуточным образованием комплекса возбужденной молекулы пигмента с донором или акцептором электрона (рис. 9). Оба механизма не исключают друг друга и могут работать одновременно с различной эффективностью [7].

Итак, исследования фотохимии хлорофилла, его аналогов и производных дали сведения, нужные для понимания природы элементарных процессов фотосинтеза. Основным представляется тот вывод, что возбужденный светом хлорофилл и его аналоги участвуют в процессах переноса электрона от молекул доноров к акцепторам путем обратимого восприятия или отдачи электрона. Можно предполагать, что таков путь включения разных форм хлорофилла в каждую из фотохимических стадий фотосинтетической цепи переноса электрона.

В работающей цепи фотосинтетического переноса электрона акты восприятия и отдачи электрона быстро следуют один за другим, что затрудняет обнаружение измененных форм пигментов. Продукты фотохимического превращения хлорофилла могут накапливаться в измеримых количествах лишь при нарушении нормальной системы переноса электрона.

При рассмотрении природы первичного превращения хлорофилла следует указать на аналогию с работой цитохромов в цепи переноса электрона в митохондриях. В работающей циклической или открытой системе теряет значение вопрос о том, что первично — окисление или восстановление цитохрома. При спектроскопическом наблюдении накопление восстановленного или окисленного цитохрома зависит от метаболического режима — наличия субстратов — доноров электрона, степени аэрации. Равным образом наблюдение за накоплением промежуточных

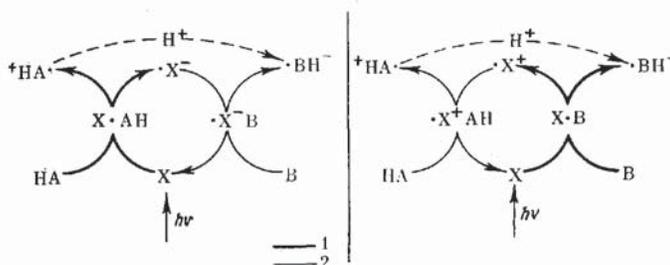


Рис. 9. Схема механизмов фотосенсибилизации

1 — световая стадия; 2 — темновая стадия; X — хлорофилл; AH — донор электрона; B — акцептор

форм хлорофилла будет зависеть от условий эксперимента; восстановительные условия способствуют наблюдению фотовосстановленных форм, окислительные — фотоокисленных. Понятно, работа всей цепи фотосинтетического переноса электрона не зависит от порядка чередования элементарных фото процессов. Эти выводы сделаны на основании изучения фотохимических свойств изолированного хлорофилла.

Чтобы понять природу действия пигментов в растениях, нужно выяснить их молекулярную организацию в мембранных структурах хлоропластов и хроматофорах. Вначале рассмотрим спектральные эффекты агрегации (между молекулярного взаимодействия) в структурах, образуемых путем самосборки молекул пигментов при удалении растворителя.

СВОЙСТВА АГРЕГИРОВАННЫХ ФОРМ ХЛОРОФИЛЛА И ЕГО АНАЛОГОВ

Растворы хлорофилла и его аналогов в полярных органических растворителях содержат главным образом «мономерные» формы пигментов. Разбавление водой растворов пигментов (в спирте, ацетоне, пиридине, диоксане) и коагуляция (например, хлористым магнием) ведут к агрегации со сдвигом максимума поглощения в длинноволновую область спектра. Изменяя

степень коагуляции и рН раствора, можно получить коллоиды — агрегаты с желаемым положением максимумов поглощения: в случае хлорофилла и бактериовиридина — от 660 до 760 нм и для бактериохлорофилла — от 770 до 900 нм.

В нашей лаборатории [77] и независимо в лаборатории Ливингстона [78] было найдено, что в сухих неполярных органических растворителях, не содержащих полярных примесей, наблюдается частичная агрегация пигментов, вероятно, ведущая к образованию димеров. В концентрированных растворах пигментов в полярных растворителях удается наблюдать полосы поглощения в близкой инфракрасной области спектра, соответствующие агрегированным формам.

При испарении в вакууме растворов хлорофилла и его аналогов образуются твердые пленки, в которых отмечены максимумы поглощения, смещенные в инфракрасную область, соответствующие разным видам упаковки. Так, в твердых пленках бактериохлорофилла мы наблюдали максимумы при 800 и 850—890 нм [79], у бактериовиридина — при 740 нм, соответствующие поглощению пигментов в живых бактериях [80, 81]. Электронно-графическое исследование показало кристаллическую структуру форм хлорофилла с максимумами при 690 и 740 нм [82]. Применение методов инфракрасной спектроскопии (ИК) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) к изучению агрегации пигментов в неполярных растворителях позволило обосновать представление о механизме пигмент-пигментного взаимодействия, в основе которого лежит образование координационной связи карбонильной группы одной молекулы хлорофилла с центральным атомом магния другой молекулы [83].

Измерение люминесценции твердых пленок при -196° позволило обнаружить ряд максимумов, соответствующих мономерным формам и разным типам агрегации [81, 84]. Соотношение между ними зависело от способа приготовления пленки и степени удаления растворителя. Целый ряд агрегированных форм хлорофилла *a* и сопровождающих пигментов получен в модельных системах — концентрированных растворах, монослоях и пленках пигментов [81].

В твердых пленках удается установить те же максимумы поглощения и люминесценции, что и у пигментов в живых организмах [79—86].

Температурная зависимость люминесценции объясняется условиями межмолекулярной дезактивации возбужденных молекул пигментов. В мономерных формах, где молекулы находятся на расстояниях, исключающих эффективное взаимодействие электронных облаков системы сопряженных связей, понижение температуры действует преимущественно на внутримолекулярные процессы дезактивации (слабое действие). При более плотных упаковках колебания и качания молекул ведут

к межмолекулярной дезактивации за счет перекрывания электронных облаков порфиринового кольца, когда молекулы вступают в контакт при колебаниях. Понижение температуры, уменьшая колебания, ведет к изоляции молекул и, следовательно, к уменьшению межмолекулярной дезактивации и возгоранию люминесценции.

В нашей лаборатории изучали действие паров воды и других соединений на спектральные свойства твердых пленок протоклорофилла, хлорофилла и бактериохлорофилла [87]. Получены следующие результаты.

Хлорофилл а. При испарении эфирных растворов обычно получается пленка с максимумом поглощения около 680 нм. Под действием паров воды при комнатной температуре в течение 10—15 час. наблюдается «выпячивание» длинноволнового склона кривой поглощения; на дифференциальном спектре видно образование формы с максимумом поглощения около 715 нм (рис. 10, а). При обработке пленок парами воды более 24 час.

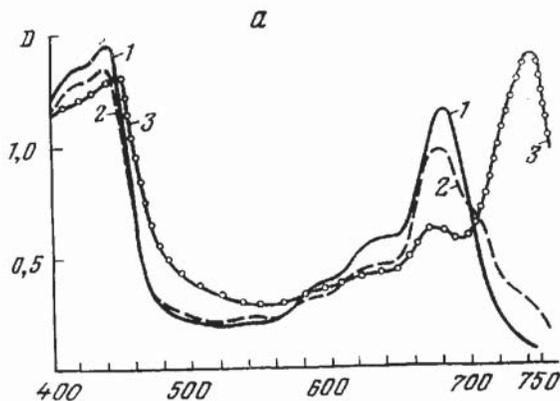
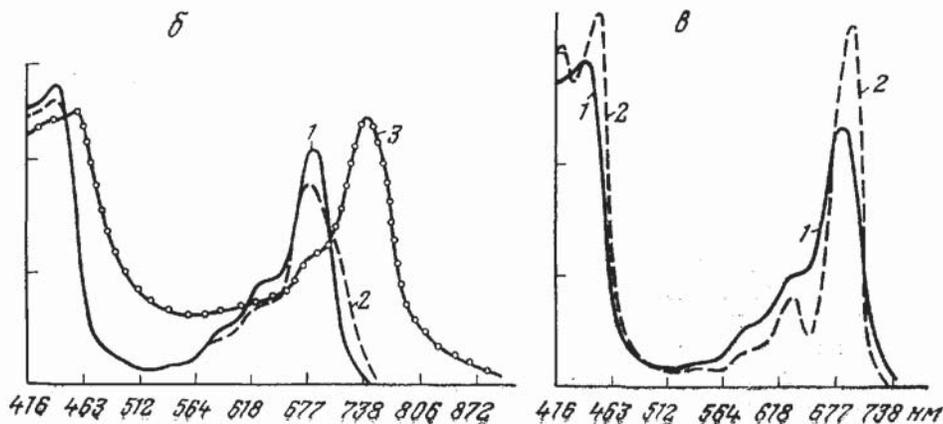


Рис. 10. Спектры поглощения пленки хлорофилла а

а — исходной (1) и после обработки парами воды при 50° в течение 15 мин. (2) и 1,5 час. (3); б — исходной (1), после обработки парами метанола при 19° в течение 10 мин. (2) и 55 мин. (3); в — исходной (1), после обработки парами диоксана при 18° в течение 10 мин. (2)



удалось наблюдать образование формы пигмента с основным максимумом поглощения около 745 нм. В ряде опытов, нагревая пленку в парах воды при 50° в течение 30—45 мин., также удалось наблюдать образование формы пигмента с максимумом поглощения около 745 нм (рис. 10, а). Если удалить воду, то нагревание пленки до 80° приводит к нарушению форм «745» и «715» и возврату коротковолновой формы с поглощением около 675 нм. В водных растворах аммиака, ацетальдегида и формальдегида образование формы «745» наступает скорее, чем в парах воды.

В парах метилового спирта при комнатной температуре через несколько минут образуется форма с поглощением в области 710—715 нм, через 30—60 мин. возникает форма с максимумом поглощения при 745 нм, которая доминирует в спектре (рис. 10, б). В парах этилового спирта также образуется форма «745».

Характерные изменения структуры ИК-спектра твердых пленок под действием метанола или этанола позволили предположить, что получение формы 745 нм связано с образованием водородных и координационных межмолекулярных связей, в которых принимают участие кетогруппы циклопентановых колец и центральные атомы магния молекул пигмента, а также молекулы спирта (кетос-С=О...НО(Р)...Mg) [88].

В парах диоксана наблюдается образование «диоксановой» упаковки [87, 89] с максимумом поглощения при 690 нм; обращает на себя внимание «острота» спектральной кривой (рис. 10, в).

В парах пиридина не видно образования длинноволновых форм. И наоборот, пары пиридина через 10—15 мин. устраняют длинноволновую «выпуклость» в спектре поглощения исходной пленки (695 нм), смещая положение главного максимума в коротковолновую сторону.

Хлорофилл в. Образует твердую пленку с максимумом поглощения 658—660 нм. При обработке парами метилового спирта (в течение 1,5 час. при 20°) образуются формы с максимумом поглощения при 670 и 720 нм. Изучение структуры ИК-спектра привело к предположению, что их образование связано с возникновением межмолекулярных связей, в которых участвуют альдегидные (формильные) группы молекул.

Вероятно, у высокоагрегированных форм хлорофилла *b* координационные вакансии центрального атома магния насыщаются в результате взаимодействия с кето- и альдегидной группами двух других молекул (при посредстве низкомолекулярного адденда). Это отличает хлорофилл *b* от хлорофилла *a*, при агрегации которого исключительная роль принадлежит связям, образованным с участием кетогрупп [88].

Протохлорофилл и 4-винилпротохлорофилл, выделяемые из оболочек семян тыквы, при испарении эфира образуют твердые

пленки с максимумом поглощения ~ 635 нм [90, 91]. Обработка пленок парами аммиака приводит к образованию формы с максимумом поглощения около 645 нм [90]. В присутствии паров метилового спирта происходит перестройка структуры пленок с образованием формы 650 нм, доминирующей в спектре, которая обладает флуоресценцией с максимумом при 655 нм. Нагревание до 90° вызывает разрушение формы 650 нм, сохраняя коротковолновую форму [92, 93].

Таким образом, в твердых пленках протохлорофилловых пигментов можно моделировать формы, соответствующие по ряду свойств основным формам предшественника хлорофилла в листьях. Получение указанных форм в пленках обусловлено пигмент-пигментным взаимодействием, которое, как показали измерения ИКС, осуществляется при образовании межмолекулярных связей с участием кетогрупп циклопентаноновых колец и центральных атомов магния, а, возможно, и при непосредственном контакте π -электронных систем молекул, например, у формы 635 нм.

В пленках протохлорофилловых пигментов при обработке парами ацетона или серного эфира можно наблюдать образование формы 675—680 нм, которая обнаруживается в спектре вслед за начальным образованием формы 650 нм. Эта форма, по всей вероятности, является структурным аналогом высокоагрегированной, кристаллической формы хлорофилла *a* с крайним длинноволновым поглощением. Ее создание, как и у хлорофилла *a*, связано с межмолекулярным взаимодействием, в котором молекулы низкомолекулярного адденда (воды) играют комплексобразующую роль.

Бактериохлорофилл образует твердую пленку с максимумами поглощения при 800 и 860 нм [79, 88]. Выдерживание в парах воды приводит к сдвигу до 875 нм. Однако при использовании воды, насыщенной серным эфиром, за 30—40 мин. при 50° удается наблюдать длинноволновую форму с максимумом поглощения около 910 нм. Образование формы 900—920 нм наблюдается в парах ацетальдегида и метилового спирта, но лишь в присутствии серного эфира. По-видимому, молекулы эфира сольватируют и расшатывают гидрофобную структуру пленки, делая ее доступной для проникновения паров воды. Таким образом, в модельных системах удается наблюдать наиболее длинноволновые формы бактериохлорофилла, существующие в живых фотосинтезирующих бактериях (рис. 11).

Изменения структуры ИКС твердых пленок в парах воды и серного эфира привели к предположению, что высокоагрегированные формы бактериохлорофилла образуются с участием ацетильных групп и кетогрупп циклопентаноновых колец молекул в межмолекулярных связях следующих разновидностей: ацетил- $C=O \dots Mg$; кето- $C=O \dots Mg$; кето- $C=O \dots HO(R) \dots Mg$ [88].

Изученные полярные соединения, способные к координационному взаимодействию с центральным атомом магния, могут образовывать «мостики» между молекулами пигмента, приводят к возникновению «длинноволновых» агрегированных форм, обладающих более упорядоченной структурой [79].

Совокупность описанных данных свидетельствует о включении молекул воды или других низкомолекулярных полярных

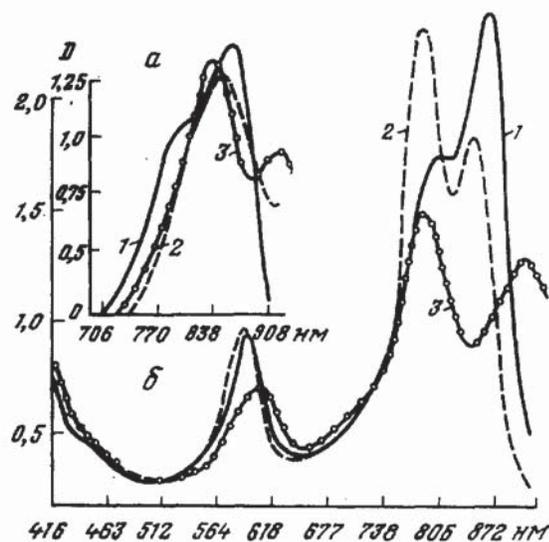


Рис. 11. Спектры поглощения пленки бактериохлорофилла

a — исходной (1), после обработки парами воды и серного эфира при 45° в течение 15 мин. (2), и при 50° в течение 45 мин. (3); *б* — исходной (1), после обработки парами серного эфира при 20° в течение 30 мин. (2) и с последующей обработкой парами метанола в течение 45 мин. (3)

соединений в длинноволновые агрегированные структуры протохлорофилла, хлорофилла и бактериохлорофилла.

Бактериовиридин, более склонный к агрегации, чем хлорофилл *a*, образует твердую пленку с максимумом поглощения ~745 нм при испарении серного эфира [80, 92].

Нагревание (до 90°) не только не приводит к дезагрегации, как у других пигментов, но способствует усилению межмолекулярного взаимодействия и дальнейшему длинноволновому смещению максимума поглощения (до 750—760 нм).

В карбонильной области ИК-спектров твердых пленок отсутствует поглощение свободных кетогрупп (~1700 $см^{-1}$) и доминирует «агрегационный» максимум (1650 $см^{-1}$), который, по всей вероятности, обусловлен образованием непосредственных координационных связей кетогрупп молекул с центральными атомами магния (кето- $C=O...Mg$) [94].

Откачивание пленок в вакууме и выдерживание в парах воды или других соединений не вызывает изменений в структуре ИК и видимых спектров поглощения.

Таким образом, можно предположить, что бактериовиридин без введения экзогенных комплексообразующих аддендов обра-

зует более прочные по сравнению с хлорофиллом *a* длинноволновые агрегированные структуры с предельно высокой степенью межмолекулярного взаимодействия. Этому, возможно, благоприятствует отсутствие карбометоксильной группы у десятого атома С молекулы бактериовиридина и наличие более короткого заместителя (фарнезола) вместо фитола у седьмого атома С.

Главная масса пигментов в клетках находится в агрегированных формах, поэтому необходимо исследование их фотохимических свойств.

Фотосенсибилизация. В 1946 г. в нашей лаборатории было обнаружено фотосенсибилизирующее действие кристаллических фталоцианинов.

Фотосенсибилизирующее действие агрегированных форм наиболее удобно наблюдать для необратимых реакций, таких, как фотовосстановление азокрасителя аскорбиновой кислотой или восстановление цитохромов. В коллоидных водных растворах хлорофилла и бактериовиридина удается найти условия преимущественного образования двух типов агрегированных форм с максимумами поглощения около 675 нм и 725 нм; измерение квантового выхода фотовосстановления метилового красного показало одинаковую эффективность обеих форм [95]. Аналогичные результаты получены с коллоидами бактериовиридина. Однако квантовый выход сенсибилизации мономерными формами пигментов в растворе гораздо выше.

Элементарные фотопроецессы. А. Н. Теренин и В. Е. Холмогоров [96] наблюдали сигнал ЭПР в твердых пленках хлорофилла в присутствии воды и кислорода, однако путем измерения ЭПР не удалось наблюдать триплетных форм в хлоропластах и твердых пленках, тогда как в этих условиях растворы хлорофилла при освещении дают сигнал ЭПР, соответствующий триплетному состоянию [97].

В опытах А. Н. Теренина, Е. К. Пуцейко и Нельсона была обнаружена фотопроводимость твердых пленок хлорофилла. Ф. Ф. Литвин и В. И. Звалинский [98], изучая квантовый выход фотопроводимости твердых пленок хлорофилла и его аналогов, нашли, что квантовый выход у длинноволновых квазикристаллических форм пигментов выше, чем у коротковолновых; те же закономерности наблюдались в пленках хлоропластов и хроматофоров бактерий. Изучая фотоэффект на границе твердая пленка пигмента — раствор, В. Б. Евстигнеев и А. Н. Теренин в 1951 г. нашли [42], что знак фотопотенциала зависит от природы веществ, находящихся в растворе. Этот эффект был детально изучен в работах В. Б. Евстигнеева [7]. Механизм действия агрегированных форм можно представить аналогичным действием неорганических полупроводников: восприятие электрона молекулой-акцептором на фазовой границе, уравновешенное

отдачей электрона молекулой-донором в «дырку», также мигрирующую к фазовой границе. Этот элементарный механизм осложняется явлением миграции энергии от коротковолновых к длинноволновым формам пигментов.

Обратимые фотореакции агрегированных форм. Твердые пленки пигментов обладают весьма слабой флуоресценцией при комнатной температуре, тогда как замораживание до температуры жидкого азота ведет к большому усилению длинноволновой

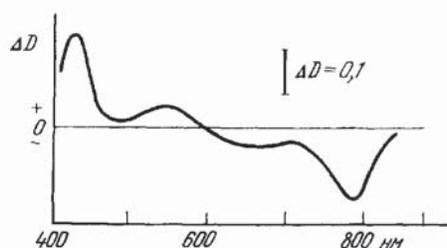


Рис. 12. Дифференциальный спектр (свет—темнота) обратимого фотоокисления агрегированного бактериохлорофилла *n*-бензохиноном

флуоресценции агрегированных форм. В вакууме твердые пленки обладают люминесценцией при комнатной температуре, а пуск воздуха (кислорода) приводит к тушению этого длинноволнового свечения. Однако это тушение наблюдается под течение нескольких секунд, являясь, таким образом, не «физическим» тушением, а фотохимической реакцией с кислородом [99]. Существенно то, что весьма активно реагируют с кислородом длинноволновые формы пигментов, построенные, вероятно, наиболее рыхло. Изучение необратимого выцветания пигментов в процессе зеленения этиолированных листьев показало меньшую устойчивость мономерных форм пигментов.

В вязких спирто-глицериновых растворах, содержащих избыток глицерина (9 : 1), наблюдается образование агрегированных форм хлорофилла и бактериохлорофилла, находящихся в равновесии с малым количеством мономерных форм. Освещение этих растворов с *n*-хиноном показало возможность обратимого фотоокисления агрегированных форм пигментов с образованием промежуточного продукта, идентичного «мономерному» продукту фотоокисления (рис. 12) [45]. Механизм этих реакций пока не ясен: вероятно, промежуточной стадией является фотодезагрегация, возможна также миграция энергии от мономерной к агрегированной форме, которая активна в реакции.

Итак, совокупность изложенного материала указывает на то, что мономерные и агрегированные формы пигментов после светового возбуждения способны к обратимому окислению-восстановлению и сенсibilизации окислительно-восстановительных реакций, моделирующих фрагменты цепи фотосинтетического переноса электрона.

Возникает вопрос, в какой степени эти свойства пигментов определяют их действие при фотосинтезе? Для этого было необходимо изучить свойства хлорофилла и его аналогов в мембранах фотосинтетических структур — хлоропластов и хроматофоров.

РАЗНЫЕ ФОРМЫ ХЛОРОФИЛЛА В РАСТЕНИЯХ

Особенности состояния пигментов в листьях были замечены еще в XIX веке. Так, К. А. Тимирязев, обратив внимание на высокую концентрацию хлорофилла в гранулах хлоропластов, предположил, что пигмент находится в «твердом» состоянии. В 1910 г. Д. И. Ивановский, измеряя спектры поглощения водных коллоидных растворов хлорофилла, обратил внимание на то, что в процессе коагуляции максимум поглощения хлорофилла в коллоидах приближается к поглощению хлорофилла в листьях. В 1913 г. Вильштеттер и Штоль, исследуя свойства коллоидных растворов хлорофилла, пришли к такому же заключению.

Наблюдали, что при растирании листьев выделяются зеленые белки, содержащие хлорофилл. М. С. Цвет еще в начале века предположил, что хлорофилл в пластидах адсорбирован белками; в 1925 г. В. И. Любименко высказал положение о химической связи хлорофилла с белками. Эту проблему изучали Т. Н. Годнев и О. П. Осипова [100].

Уже давно замечены различия в оптических свойствах пигментов, извлеченных из растений, и пигментов в естественном состоянии (в клетках фотосинтезирующих организмов), наблюдавшиеся в спектрах поглощения, в интенсивности флуоресценции и ее спектре, в фотохимических свойствах пигментов. Так, например, в листьях растений и в клетках водорослей максимумы поглощения хлорофилла обычно лежат при 678—680 нм, тогда как ацетоновая вытяжка — хлорофилл в растворе — обладает максимумами поглощения при 662 и 430 нм, т. е. в живой клетке максимумы поглощения сдвинуты в длинноволновую сторону по сравнению с раствором. Отношение оптической плотности в «синем» и «красном» максимумах в листьях близко к единице, тогда как в растворах хлорофилла эта величина достигает 1,7. Хлорофилл в растворе быстро разрушается, тогда как в клетках пигмент отличается большой устойчивостью к действию света.

Измерение спектров поглощения листьев, хлоропластов и хроматофоров позволяет обнаружить в них разные формы хлорофилла, различающиеся по положению максимума поглощения. Так, например, в спектрах поглощения молодых листьев традесканции удалось наблюдать максимумы поглощения хлорофилла при 670 и 680 нм [55]. Измерение спектров поглощения красных водорослей (филлофора) позволило выявить структуру красной

полосы поглощения хлорофилла с максимумами поглощения при 625—680, 690, 710, 720 нм, тогда как в ацетоновом экстракте наблюдался лишь один максимум поглощения хлорофилла при 663 нм [101]. Пигмент в клетках фотосинтезирующих бактерий обычно обладает тремя отчетливыми максимумами поглощения в близкой инфракрасной области спектра при 800, 850 и 890 нм [102, 103], тогда как бактериохлорофилл, извлеченный из клеток растворителями, например ацетоном, обладает в близкой инфракрасной области лишь одним максимумом поглощения при 770—780 нм.

Таким образом, измерение спектров поглощения фотосинтезирующих органов позволяет выявить несколько максимумов поглощения, принадлежащих, очевидно, разным формам хлорофилла, поскольку в экстрактах обычно обнаруживается лишь один максимум. Замораживание листьев, хлоропластов и суспензии клеток до температуры -196°C позволяет более отчетливо выявить структуру спектра. Так, Френч применил метод записи производных спектров поглощения. Первая производная спектра обнаруживает скрытые в виде плеча максимумы гораздо более отчетливо, чем обычный способ измерения. Вторая производная спектра поглощения выявляет скрытые максимумы в виде отчетливых пиков.

В работах Ф. Ф. Литвина с сотрудниками [81, 104] установлено, что набор форм хлорофилла универсален для фотосинтезирующих организмов всех основных групп. Совокупность нативных форм хлорофилла в клетке имеет свойства целостной системы, закономерно построенной из энергетически взаимодействующих элементов.

Применение производной спектроскопии и ЭВМ в лаборатории Ф. Ф. Литвина позволило определить число нативных форм (для хлорофилла *a* более 10), их относительную концентрацию в хлоропласте и долю участия в поглощении квантов света. Электронные уровни системы форм хлорофилла расположены в виде нисходящей лестницы с расстоянием между «ступеньками» в 0,017 эв. Расчеты ферстеровского интеграла перекрытия спектров показали, что миграция энергии «вниз» возможна между всеми парами форм, «вверх» — только на одну — две ступени. Это свойство системы создает условия для перераспределения поглощенной энергии со стоком на самые длинноволновые формы. При этом эффективность захвата энергии резко повышается по сравнению с обычным гомогенным переносом [104]. Это определяет особую роль длинноволновых форм в качестве трансформаторов всей поглощенной энергии. Действительно, измерения спектров действия фотосинтеза позволили прийти к выводу, что именно длинноволновые формы, имеющие максимум поглощения в области 700—740 нм, обуславливают эффект Эмерсона, служащий показателем взаимодействия двух систем фотосинтеза.

Для того чтобы понять природу формирования и свойства разных форм хлорофилла, мы исследовали их образование в процессе формирования фотосинтетического аппарата в зеленеющих этиолированных листьях.

ОБРАЗОВАНИЕ РАЗНЫХ ФОРМ ХЛОРОФИЛЛОВЫХ ПИГМЕНТОВ ПРИ ЗЕЛЕНЕНИИ ЭТИОЛИРОВАННЫХ ЛИСТЬЕВ

Желая работать с наиболее простыми системами, мы пытались изучить с Л. М. Кособуцкой (Воробьевой) процесс образования хлорофилла в гомогенатах этиолированных листьев. После измельчения и центрифугирования листьев фасоли, выращенных в темноте, получался желтоватый белковый раствор, в котором можно было измерить максимум поглощения протохлорофилла при 630 нм. После кратковременного освещения этого раствора появлялся максимум поглощения хлорофилла при 670 нм, сходный по положению с растворами пигмента в органических растворителях.

Таким образом, была получена бесклеточная система, в которой можно было изучать образование хлорофилла [105]. Случайный выбор листьев фасоли оказался удачным, так как из листьев других растений тогда не удавалось получить столь активные бесклеточные системы. Эти эксперименты легли в основу многочисленных работ по выделению и изучению протохлорофиллобелкового соединения — голохрома, проводимых сначала Джеймсом Смитом в Институте Карнеги, а затем — многими другими исследователями.

Изучение свойств хлорофилла в гомогенатах зеленеющих листьев показало, что по мере образования и накопления пигмента на мембранах хлоропластов происходит постепенный сдвиг максимума поглощения в длинноволновую сторону. Эти опыты отчетливо показали образование и взаимопревращение в процессе биосинтеза хлорофилла в листьях по крайней мере двух форм пигмента, различающихся по спектральным свойствам [90, 106].

Для изучения зеленения этиолированных листьев без нарушения их структуры в наших работах с Ф. Ф. Литвиным на кафедре биофизики Московского университета была применена методика замораживания листьев до температуры жидкого азота с измерением их спектров флуоресценции при низкой температуре. Эта методика дала возможность измерить отдельные стадии на пути образования хлорофилла из протохлорофилла [107, 108].

Прежде всего выяснилось, что в низкотемпературном спектре этиолированных листьев наблюдаются две полосы флуоресценции предшественника хлорофилла при 635 и 655 нм. После крат-

ковременного освещения происходит быстрое превращение формы «655» в форму пигмента с максимумом флуоресценции при 690 нм. Эта форма при дальнейшем освещении переходила в пигмент с максимумом флуоресценции при 680 нм, который можно было приписать мономерной форме хлорофилла. Шибата обнаружил те же промежуточные формы путем измерения спектров поглощения этиолированных листьев [109].

В работах М. И. Быстровой [110, 111] были изучены свойства отдельных форм пигмента в листьях растений и гомогенатах, сопоставлены результаты спектральных измерений с хроматографией пигментных экстрактов. Выяснилось, что при действии нагревания органических растворителей форма 655 нм переходит в форму 630 нм, что сопровождается потерей способности гомогената и листьев к образованию хлорофилла. Для выяснения различия активной формы протохлорофилла «655» и неактивной формы «635» проводилось дифференциальное центрифугирование гомогенатов этиолированных листьев, содержащих эти формы. Оказалось, что форма «655» связана с более крупными клеточными частицами, которые оседали быстрее [111]. Хроматографическое разделение на бумаге показало, что в гомогенатах форма «655» представляет собой преимущественно протохлорофиллид, а форма «635» — смесь протохлорофиллида и протохлорофилла. Таким образом, часть протохлорофиллида следовало считать неактивной.

Нарушение структуры листьев при получении гомогенатов изменяет спектральные свойства пигментов и приводит к коротковолновому сдвигу максимумов поглощения и флуоресценции бесфитольных форм пигментов (протохлорофиллида и хлорофиллида) до положения максимумов поглощения соответствующих фитольных форм. Этим следует объяснить образование при освещении гомогенатов этиолированных листьев хлорофиллида с максимумом поглощения при 670 нм [105].

Сходные изменения наблюдал Батлер [112] при замораживании — оттаивании этиолированных и зеленеющих листьев и объяснил их дезагрегацией упорядоченных длинноволновых форм протохлорофиллида и хлорофиллида.

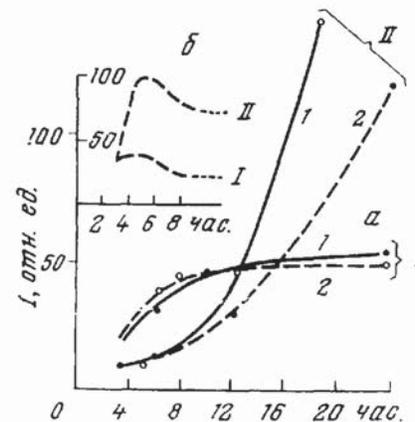
Исследуя дальнейшие стадии зеленения с помощью флуоресцентной методики, Ф. Ф. Литвин [107] нашел, что в процессе освещения этиолированных листьев спектр флуоресценции при комнатной температуре изменялся незначительно, обладая максимумами при 680 и 720 нм. При длительном освещении и накоплении хлорофилла падала величина мономерного максимума при 680 нм и происходил его сдвиг в длинноволновую область спектра из-за эффекта реабсорбции, что согласуется с данными Френч и Янг [113]. В отличие от этого, в низкотемпературном спектре флуоресценции наблюдался рост максимума при 730 нм и относительно меньший рост «мономерного» максимума [114] (рис. 13).

Было высказано предположение, что замораживание особенно сильно увеличивает флуоресценцию агрегированных форм. Подобным образом росла интенсивность длинноволнового максимума флуоресценции в твердых пленках хлорофилла и его аналогов. Влияние температуры на спектр флуоресценции оказалось удобным критерием агрегации пигментов в модельных системах и в клетках фотосинтезирующих организмов и выделенных из них структур.

Дальнейшие исследования проводились с дефицитными по хлорофиллу мутантами кукурузы, отличающимися характерным набором каротиноидов (дзета-каротиновый и ликопиновый мутанты). Исследование зеленения этиолированных проростков

Рис. 13. Изменение интенсивности флуоресценции при -196° в процессе зеленения этиолированных листьев фасоли (1) и их гомогенатов (2)

а — двенадцатидневные растения;
б — семидневные; I — при 682 нм;
II — при 730 нм



мутантов кукурузы по сравнению с нормальными растениями показало сходную картину стадий процесса [115, 116]. Различия заключались в том, что у дзета-каротиновых мутантов фотохимическую активность проявляла не только форма протохлорофиллида с максимумом флуоресценции при 655 нм, но и форма протохлорофилла с максимумом флуоресценции при 635 нм.

Агрегированные формы хлорофилла, образованные в этих мутантах, несколько отличались по положению максимума флуоресценции от нормальных листьев.

Итак, изучение зеленения этиолированных листьев позволило выявить целый ряд промежуточных форм (мономерных и агрегированных), сменяющих друг друга в процессе онтогенетического развития растения. Необходимо было выяснить, как связана эта смена форм с процессом фотосинтеза.

В нашей лаборатории исследовали связь между накоплением разных форм хлорофилла и способностью этиолированных и зеленющих листьев к фиксации углекислоты, меченой радиоактивным изотопом углерода C^{14} [117]. Оказалось, что этиолированные листья способны к гетеротрофной ассимиляции углекислоты, и по мере освещения возрастает роль световой фиксации. После

трех часов освещения этиолированных листьев световая фиксация почти в два раза превышает гетеротрофную ассимиляцию углекислоты.

В Институте фотобиологии АН БССР А. А. Шлык с сотрудниками с помощью изотопных методов проводили детальное исследование процессов образования хлорофилла *a* и *b*, природы их предшественников и состояния новообразованных молекул пигмента [118].

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПИГМЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Удобным критерием для измерения фотохимической активности отдельных форм пигментов оказалась их способность к деструктивному фотохимическому окислению. В первых работах Л. М. Кособуцкой (Воробьевой) отмечалось, что протохлорофилл и хлорофилл в гомогенатах из листьев на начальных стадиях зеленения этиолированных проростков отличаются фотохимической лабильностью, превращаясь или подвергаясь выцветанию на воздухе, в связи с чем можно было предполагать, что пигмент в полученных белковых комплексах находится в мономерном состоянии.

Проверка полученных данных на целых листьях подтвердила большую скорость выцветания коротковолновой формы хлорофилла с максимумом флуоресценции при 680 нм, образующейся из хлорофиллида [119]. Вследствие быстрой фотодеструкции этой формы пигмента на последних стадиях зеленения можно наблюдать при комнатной температуре флуоресценцию агрегированного хлорофилла, разрушающегося медленнее (рис. 14).

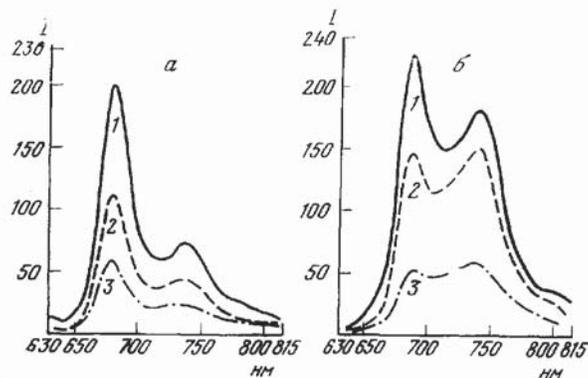


Рис. 14. Спектры флуоресценции (20°) зеленеющих листьев фасоли до и после выцветания

a — 5 мин. зеленения листьев, 30 мин. темноты; *b* — 14 час. зеленения; 1 — исходный спектр; 2 — 30 сек. и 3 — 5 мин. выцветания

Опыты при температуре жидкого азота показали, что в этих условиях наиболее быстрому выцветанию подвергаются фотохимически активные длинноволновые формы протохлорофиллида (655 нм) и хлорофиллида (690—695 нм). Наименьшей скоростью выцветания обладают агрегированные формы хлорофилла, образующиеся в конце процесса зеленения [120].

Быстровыцветающая форма хлорофилла исследовалась в листьях различных растений, причем оказалось, что, например, в листьях свеклы и лебеды количество этой формы достигает 20—30% от всего количества хлорофилла [121]. А. А. Шлык обратил наше внимание на то, что количество быстровыцветающей формы хлорофилла соответствует активности хлорофиллазы в листьях различных растений. Действительно оказалось, что при растирании листьев увеличивается активность хлорофиллазы, которая без добавления растворителей превращала часть хлорофилла в хлорофиллид [122, 123].

Образованный хлорофиллид фотоокисляется быстрее главной массы хлорофилла. Он способен также к образованию лабильных продуктов фотоокисления, из которых под действием восстановителей удавалось регенерировать малое количество пигментов [60].

Возникал вопрос, существует ли наряду с хлорофиллидом фотохимически лабильная форма хлорофилла в гомогенатах листьев и в суспензиях хлоропластов. Для выяснения этого вопроса Л. М. Воробьевой были поставлены опыты с гомогенатами листьев фасоли, обладающей крайне низкой активностью хлорофиллазы. Чтобы сократить до минимума возможное образование хлорофиллида, все операции производились при низкой температуре, когда образование хлорофиллида заторможено. Оказалось, что и в этом случае наблюдается быстро- и медленновыцветающая форма хлорофилла. Вероятно, хлорофиллаза более активно действует на дезагрегированные формы хлорофилла [119, 122].

ПРЕВРАЩЕНИЕ ФОРМ ХЛОРОФИЛЛА В КЛЕТКАХ

Уже первые наблюдения над состоянием и фотохимической активностью хлорофилла в листьях растений позволили нам предположить схему взаимоперехода разных форм хлорофилла [106]. Суть схемы заключается в следующем. Белковый комплекс протохлорофилла при освещении превращается в свежееобразованную форму хлорофилла, дальнейшее ее накопление ведет к агрегации молекул пигмента, причем агрегированные формы хлорофилла могут различаться по типу связи с белковым носителем. Мы предположили, что существует равновесие между мономерными и агрегированными формами хлорофилла, на которое может влиять нагревание, освещение и разнообразные повреждающие факторы.

В нашей лаборатории систематически изучали влияние перчисленных воздействий на спектральные свойства и фотохимическую активность пигментов в хлоропластах и хроматофорах.

Действие света. Под действием интенсивного освещения происходит выцветание пигментов в клеточных структурах, описанное в предыдущем разделе. Мы предположили, что это явление связано с промежуточной дезагрегацией хлорофилла [124]. При освещении листьев мутантов кукурузы без воздуха было обнаружено явление фотодезагрегации: длинноволновые максимумы агрегированных форм хлорофилла падали, а коротковолновые максимумы мономерных форм увеличивались. После впуска воздуха освещение приводило к быстрому фотовыцветанию мономерных форм хлорофилла [120]. Это явление наиболее отчетливо наблюдалось у мутантов; у нормальных листьев явление дезагрегации было менее отчетливым, что, по-видимому, связано с большей устойчивостью агрегированных форм нормальных растений (рис. 15).

Чтобы изучить механизм фотодезагрегации, мы обратились к более простым системам. Так, Л. М. Воробьевой при освещении водных коллоидных растворов феофитина путем спектральных измерений удалось установить, что при освещении падает полоса поглощения агрегированной формы пигмента, соответственно увеличивается мономерный максимум [125]. Однако исследование показало, что это явление наблюдается только в присутствии кислорода (рис. 16). Оказалось, что дезагрегация сопряжена с обратимым фотоокислением пигмента, причем мономерный феофитин, образующийся в результате обратной темновой реакции фотоокисленных продуктов, спектрально идентичный исходному пигменту, отличается от него положением на тонкослойной хроматограмме из целлюлозы [126]. Подобные явления наблюдались и в случае водных коллоидных растворов хлорофилла [127]. Пока не установлено, связана ли фотодезагрегация хлорофилла в листьях также с присутствием кислорода. Освещение суспензии одноклеточных синезеленых водорослей показало, что под действием света происходит перестройка системы агрегированных форм [128].

Действие растворителей и детергентов. Мы изучали влияние органических растворителей на спектральные и фотохимические свойства хлорофилла, бактериохлорофилла и протохлорофилла в клетках растений, в изолированных хлоропластах и в хроматофорах. При действии возрастающих концентраций растворителей наблюдались следующие стадии: постепенная дезагрегация хлорофилл-белково-липидного комплекса (сдвиг поглощения в коротковолновую сторону), переупаковка агрегированных форм с образованием новых форм, по-видимому, не связанных с белками и липоидами клеточных структур (что чаще всего сопровождается сдвигом поглощения в длинноволновую область спектра),

и, наконец, при достижении около 50% растворителя в воде — извлечение пигмента в растворитель с полным отрывом от белково-липидного носителя клетки [124, 129].

Особенно отчетливо эти эффекты выражены в случае диоксана и метанола. Добавление около 30% диоксана в суспензию хлоропластов приводит к образованию агрегированной формы с максимумом поглощения при 690 нм. В случае действия метанола переупаковка ведет к появлению формы «740». Способность хлоропластов к реакции Хилла теряется уже на первой стадии воздействия [130].

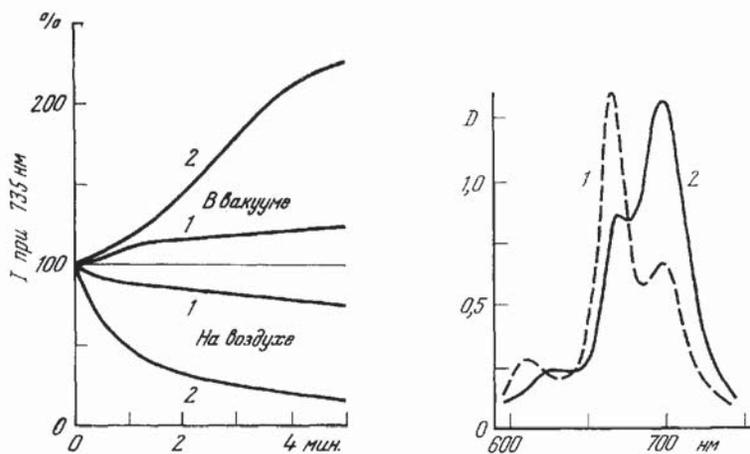


Рис. 15. Фотодеагрегация и фотоокисление хлорофилла в нормальных (1) и мутантных (2) листьях кукурузы

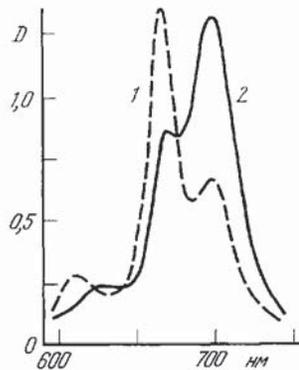


Рис. 16. Фотодеагрегация феофитина *a* в водно-ацетоновых растворах
1 — до освещения; 2 — после освещения

Детергенты приводят к дезагрегации хлорофилла при концентрации до 0,1%, при этом обычно теряется фотохимическая активность — способность к реакции Хилла. Наблюдается специфика в действии детергентов различной природы — катионоидных, анионоидных и нейтральных [56]. Используя серный эфир, Г. П. Брин наблюдала в опытах, что в предельных концентрациях эфира, соответствующих его растворимости в воде (до 7%), происходит дезагрегация хлорофилла и потеря способности хлоропластов к реакции Хилла (рис. 17). После удаления эфира в вакууме восстанавливалось поглощение хлорофилла и возвращалась способность к реакции Хилла [131]. Эффект самосборки системы после удаления воздействия имеет большое значение для понимания природы молекулярной организации фотосинтетического аппарата. Таким образом, под влиянием воздействий удается наблюдать в некоторых случаях обратимую перестройку системы форм пигментов.

Связь пигментов с белками и липидами. Не подлежит сомнению, что пигменты связаны с белково-липидными структурами мембран. Возникает вопрос о способе связи агрегированных форм пигментов с этими структурами. Ю. Е. Ерохин и О. А. Синегуб в нашей лаборатории исследовали хроматографы фотосинтезирующих бактерий [132, 133]. Желая выяснить, как влияет нарушение структуры белков и липидов на спектральные свойства пигментов, они действовали на хроматофоры протеолитическими ферментами. Оказалось, что протеолитические ферменты (проназа и

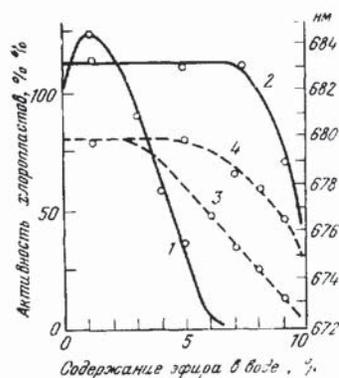


Рис. 17. Влияние этилового эфира на активность хлоропластов (скорость реакции Хилла в %) (1, 2) и на положение максимума поглощения в хлоропластах (в нм) (3, 4)

1, 3 — в присутствии эфира; 2, 4 — после удаления эфира

другие) приводят к нарушению наиболее длинноволновых форм пигментов в хроматоформах. Обычно разрушались формы бактериохлорофилла с максимумами поглощения при 870—890 нм. В отличие от этого, липолитические ферменты (например, фосфолипаза *a*) приводили к нарушению формы «850» и появлению формы «830». При последовательном нагревании хроматофоров происходило нарушение наиболее длинноволновых форм в температурном интервале, соответствующем денатурации белков. Большие концентрации детергентов и растворителей приводили к солюбилизации бактериохлорофилла, малые концентрации вызвали переупаковку формы «850» в форму «830».

Эти эффекты были объяснены изменениями пигментного взаимодействия при конформационных перестройках белково-липидных структур.

В опытах Ю. Е. Ерохина с сотрудниками с помощью электрофореза на акриламидном геле удалось разделить различные агрегированные формы бактериохлорофилла, связанного с белками и липидами [134]. Эти опыты указывают на то, что определенные конформации белково-липидных структур мембран могут диктовать образование определенных типов молекулярных упаковок агрегированных форм пигментов. Работы по изучению бактериохлорофилл-белково-липидных комплексов продолжаются в лаборатории Ю. Е. Ерохина в Институте фотосинтеза АН СССР.

Влияние конформации на оптические свойства хромофоров наиболее отчетливо проявляется в случае фикобилиинов, у которых хромоформная группа связана ковалентной связью с белком. Л. Г. Ерохина в нашей лаборатории исследовала влияние денатурации на спектральные и фотохимические свойства фикоциана и фикоэритрина, выделенных из синезеленых и красных водорослей [135]. Изучалась денатурация под действием нагревания, мочевины, детергентов и различных органических растворителей. Денатурационные воздействия приводили к значительным изменениям спектров поглощения и флуоресценции, принадлежащей хромоформным тетрапиррольным группировкам молекулы хромопротеида. Одновременно изменялась фотохимическая активность белков и тушение флуоресценции окислителями. Нативные хромопротеиды обладают ничтожной фотохимической активностью, и их флуоресценция практически не тушится кислородом и хинонами. При денатурации увеличивается эффект тушения и фотосенсибилизирующее действие в реакции восстановления метилового красного аскорбиновой кислотой [136]. Этот парадоксальный эффект следует объяснить тем, что в нативных белках хромофоры спрятаны внутри клубка полипептидных цепей, тогда как при денатурации происходит разворачивание клубка, и хромоформные группы становятся доступными для контакта с низкомолекулярными реагентами. Эти опыты соответствуют представлению о том, что фикобилины участвуют в процессах миграции энергии возбуждения к хлорофиллу и, вероятно, не обладают активностью в процессах фотохимического переноса электрона.

Различные формы хлорофилла участвуют в переносе электрона при фотосинтезе, наибольшее развитие получили представления о разделении всей цепи на так называемые I и II фотосистемы, в которых работают разные формы хлорофилла.

ФОТОПЕРЕНОС ВОДОРОДА В ХЛОРОПЛАСТАХ И КЛЕТКАХ

Изучая фотохимические реакции пигментов, мы применяли окислительные или восстановительные среды, имея возможность таким образом наблюдать окислительные и восстановительные превращения возбужденного хлорофилла. Те же методические приемы использовались для изучения фотопревращения пигментов в хлоропластах и хромофорах методом дифференциальной спектроскопии. В окислительных средах все промежуточные переносчики электронов находились в окисленной форме, и соответственно в восстановительных условиях все промежуточные системы, сопряженные с хлорофиллом, были восстановлены. В связи с этим следовало выяснить, как изменяется функция фотосинтеза в окислительных и восстановительных условиях

Для фотосинтеза растений нормальной является атмосфера воздуха, содержащего 20% кислорода, т. е. условия, близкие к редокс-потенциалу кислородного электрода. При этом в локусе восстановления углекислоты реакции идут при потенциале, близком к водородному электроду. Повышение парциального давления кислорода обычно ведет к подавлению фотосинтеза (эффект Варбурга), а введение окислителей реакции Хилла (например, соединения окисного железа) часто приводит к их восстановлению вместо CO_2 . Окислители таким образом могут реагировать с промежуточными компонентами фотосинтетического переноса электрона. Мы наблюдали [137], что *n*-бензохинон и красители эффективно ингибируют фотосинтез элодеи. Механизм реакции, по-видимому, заключается в том, что хинон и красители, включаясь в цепь переноса электрона, подвергаются фотовосстановлению и затем обратимо окисляются кислородом, что приводит к шунтированию цепи переноса электрона:

Доноры электрона в ряде случаев могут использоваться вместо воды при фотосинтезе растений, приводя к метаболическому типу бактериального фотосинтеза. Так, в 1939 г. Гаффрон обнаружил, что в атмосфере водорода одноклеточные водоросли способны к фоторедукции углекислоты, а в анаэробных условиях происходит адаптация (с вероятной активацией гидрогеназы), что ведет к выделению водорода [138, 139]. Это явление недавно изучалось в нашей лаборатории [140]. Оказалось, что продувка аргоном суспензии хлореллы ведет к выделению водорода; такое же действие вызывает введение глюкозы и снижение интенсивности света, тогда как повышение интенсивности света ведет к выделению кислорода. Синезеленые водоросли, неспособные к фотовыделению водорода, в темноте выделяли водород [141]. Наиболее примитивным объяснением явления представляется следующее. В условиях дефицита углекислоты и отсутствия кислорода цепь переноса водорода нарушается, не доходя до углеродного цикла, и водород выделяется в молекулярной форме с помощью гидрогеназы. Более вероятно, однако, что выделение водорода происходит с участием цикла Кребса, в котором перерабатываются эндогенные и экзогенные доноры водорода.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В ХЛОРОПЛАСТАХ

Эти исследования мы начинали, когда еще не были сформулированы представления о первой и второй фотохимической реакциях в цепи фотосинтетического переноса электрона. Нас интересовал вопрос, способны ли гомогенаты листьев и хлоропласты к осуществлению простых фотохимических реакций, изученных нами в модельных системах, и в какой степени способность к таким реакциям связана с нарушением естественного состояния пигментов при действии органических растворителей.

Мы применяли в качестве донора электрона аскорбиновую кислоту, а в качестве акцепторов — различные редокс-красители — метиловый красный, рибофлавин, сафранин, метилвиологен, обладающие различной величиной окислительно-восстановительных потенциалов. В растворах хлорофилла (истинных и коллоидных) метиловый красный необратимо восстанавливается, о чем можно судить, измеряя падение максимума поглощения в синезеленой области спектра.

Оказалось, что гомогенаты листьев и суспензии хлоропластов фотосенсибилизируют восстановление метилового красного в присутствии аскорбиновой кислоты. В этих реакциях вероятно наиболее активен хлорофиллид, образованный за счет действия хлорофиллазы [60, 122].

Восстановление пиридиннуклеотидов в суспензии хлоропластов удалось наблюдать, но оно было более активным в случае нарушения клеточной структуры при действии пиридина [65].

Особый интерес представляло изучение фотовосстановления метилвиологена хлоропластами, так как это соединение обладает величиной редокс-потенциала близкой ферредоксину, который является терминальным акцептором электрона в цепи фотосинтетического переноса электрона. Интактные хлоропласты в присутствии доноров водорода — аскорбата, гидразина — восстанавливают метилвиологен неглубоко. Введение органических растворителей приводит сначала к некоторой активации реакции, затем к ее ингибированию, но после выхода пигмента в раствор, что соответствует приблизительно 50% органического растворителя в воде, реакция идет активно, так же как и в растворах хлорофилла [142].

Было высказано предположение, что восстановление метилвиологена в интактных хлоропластах происходит с участием цепи фотосинтетического переноса электрона, причем использованные доноры электрона — гидразин, аскорбиновая кислота — могут включаться через вторую фотохимическую систему, тогда как виологен воспринимает электрон первой фотосистемы.

В присутствии кислорода воздуха и донора электрона происходит фотосенсиблизированное окисление. Эти реакции обычно идут менее эффективно, чем в растворах хлорофилла, и нарушение структуры хлоропластов ведет к активации этих процессов. Сравнительно малая эффективность простых фотохимических реакций с использованием хлоропластов может быть связана с трудностью диффузии субстратов окисления к активному центру.

Среди реакций хлоропластов наиболее изучена реакция Хилла, в которой выделение кислорода сопряжено с восстановлением экзогенного окислителя — соединений окисного железа, хинонов. При изучении реакции Хилла мы вначале использовали фенолиндофенол. Нас интересовала возможность образования переживающих период освещения активных фотовосстановителей, способных в темноте реагировать с указанными акцепторами

электрона. Действительно, в опытах Л. М. Кособуцкой удалось найти такие соединения [143].

Применяя смеси обычной и тяжелой воды, Г. П. Брин обнаружила, что реакция Хилла замедляется в среде окиси дейтерия, что, по-видимому, связано с участием переноса водорода в этой реакции [144].

Наиболее интересным для нас было выяснить возможность осуществления реакции Хилла в системах менее сложных, чем хлоропласты, гомогенаты и частицы второй фотосистемы. С этой целью изучалось влияние водорастворимых органических растворителей на реакцию Хилла, причем было установлено, что дезорганизация системы ведет во всех случаях к нарушению реакции. Мы уже говорили о том, что, используя серный эфир, удалось наблюдать обратимое ингибирование реакции Хилла [131].

Центральным вопросом является выяснение возможности обратимых фотохимических превращений хлорофилла в процессе его действия непосредственно в клетках фотосинтезирующих организмов, так как только обратимые превращения пигмента могут определить его участие в цепи фотосинтетического переноса электрона. Разработке этой проблемы уделяется большое внимание в нашей лаборатории.

ОБРАТИМЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ХЛОРОФИЛЛА В КЛЕТКАХ ФОТОСИНТЕЗИРУЮЩИХ ОРГАНИЗМОВ

Исследование изменений пигментной системы непосредственно в клетках растений под действием света требует специальной методики, так как эти изменения незначительны и быстро обратимы. Для этой цели используются разные типы дифференциальных спектрофотометров. Н. В. Карапетян испытал различные варианты дифференциальных спектрофотометров; наиболее удобной оказалась однолучевая схема спектрофотометра с цилиндрическим фосфороскопом. В этом приборе на суспензию клеток (хлоропластов) поочередно действовал сильный световой импульс или монохроматический свет, использованный для измерения. Наиболее существенной была регистрация изменений оптической плотности в красном максимуме поглощения хлорофилла. Оказалось, однако, что при такой схеме опытов измерению оптической плотности мешают значительные изменения флуоресценции под действием сильного светового импульса [145—147]. Эффект увеличения флуоресценции, по-видимому, связан с известным явлением индукции флуоресценции после освещения выдержанных в темноте клеток. Исследование этого явления было осуществлено в работах Н. В. Карапетяна и В. В. Климова.

Изучению природы индукции флуоресценции, обнаруженной Г. Каутским около 40 лет тому назад, был посвящен ряд исследований. Дейзенс [148] предложил схему, связывающую эффект индукции флуоресценции с работой цепи фотосинтетического переноса электрона. Согласно этой схеме, хлорофилл связан с акцептором электронов Q , который тушит флуоресценцию. Его восстановление до соединения QH приводит к возгоранию флуоресценции, что определяет кинетику индукции. Окислительно-восстановительная система $Q-QH$ включается в цепь фотосинтетического переноса электрона. Исследование индукции флуоресценции в хлоропластах показало, что в этом явлении наиболее активна II фотосистема.

Способность к переменной флуоресценции является свойством всех изученных типов фотосинтезирующих организмов [149]. Оказалось, что эти изменения флуоресценции хлорофилла в клетках и изолированных структурах также связаны с первичными процессами фотосинтеза [148, 149], а сложная кинетика этих изменений в растениях и хлоропластах является отражением взаимодействия фотосистем через цепь переноса электронов и сопровождающих процессов [150, 151]. Для более полного описания явления введено представление о дифференциальных спектрах возбуждения флуоресценции, отражающих участие разных форм хлорофиллов в изменении выхода флуоресценции [146, 147].

Изучение влияния окислительной или восстановительной среды на эффекты индукции в хлоропластах позволили сделать выводы о том, что наблюдаемые изменения флуоресценции связаны с работой цепи фотосинтетического переноса электрона и, по-видимому, не связаны непосредственно с изменениями состояния или превращениями хлорофилла фотосистемы II.

Измерение кинетики выхода флуоресценции хлорофилла a фотосистемы II позволило обнаружить взаимодействие фотосистем через цепь переноса электронов у зеленеющих листьев [152], охарактеризовать фотосистемы мутантов кукурузы [153], а также установить природу различий в кинетике индукции флуоресценции листьев и хлоропластов. Обнаружено избирательное подавление переменной флуоресценции при освещении светом хлоропластов в резко восстановительных условиях (дитионит), которое не затрагивает активности П-700 [154]. Исследование избирательной деструкции фотосистемы II, возможно, позволит понять природу процессов, лежащих в основе фотопревращений хлорофилла a в активном центре фотосистемы II.

Кок [155] у высших растений обнаружил фотопревращения молекул хлорофилла a в активном центре фотосистемы I (которую обычно обозначают П-700), хотя не было найдено переменной флуоресценции для фотосистемы I. В нашей лаборатории с использованием оригинального дифференциального флуорометра [156] на фрагментах хлоропластов, обогащенных фото-

системой I, была обнаружена способность хлорофилла *a* фотосистемы I к переменной флуоресценции, которая на два порядка слабее, чем флуоресценция хлорофилла *a* фотосистемы II [157, 158]. При этом установлено, что усиление флуоресценции фотосистемы I на свету связано с фотоокислением П-700 (рис. 18).

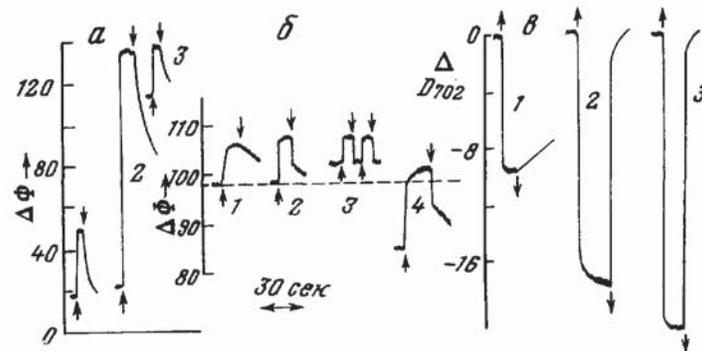


Рис. 18. Кинетика фотоиндуцированных ΔF (а, б) и ΔD_{700} (в) фракции 10 000 г (а) и 144 000 г (б, в)

а, б — исходная величина ΔF (1) и ΔF в присутствии $2 \cdot 10^{-3}$ М аскорбата (2), $2 \cdot 10^{-3}$ М аскорбата (2), $2 \cdot 10^{-3}$ М аскорбата и 10^{-5} М диурона (3), 10^{-5} М ФМС (4); в — исходная величина ΔD_{700} (1) и ΔD_{700} в присутствии $2 \cdot 10^{-3}$ М аскорбата (2) или 10^{-5} М ФМС (3). Интенсивность света (600–700 нм) $1,5 \cdot 10^5$ эрг·см⁻²·сек⁻¹; ↑ включение, ↓ выключение света

Мы уже указывали на то, что измерению дифференциальных спектров поглощения в красной области мешает эффект усиления флуоресценции. Этот эффект менее выражен в случае фотосинтезирующих бактерий, и измерение их оптической плотности действительно связано с изменениями поглощения, которые исследовались в работе Н. В. Карапетяна и И. Н. Крахмалевой с помощью однолучевого дифференциального спектрофотометра.

Фотопревращения форм бактериохлорофилла изучались в средах, различающихся по величине окислительно-восстановительного потенциала. При этом возможны наблюдения фотореакции хлорофилла либо с окисленным и, соответственно, восстановленным звеном цепи переноса электронов, либо с избытком окислителя или восстановителя. Было показано, что в окислительных и восстановительных условиях у бактерий различается вид дифференциального спектра (свет — темнота). При этом изменения флуоресценции, сопровождающие фотоокисление П-890, обнаруживают сложную зависимость от редокс-потенциала среды [151, 159]. Были высказаны предположения, что фотопревращения молекул «валового» бактериохлорофилла «Б-850» могут быть связаны с процессами фотофосфорилирова-

ния [146, 160]. Найдена способность формы «Б-850» к флуоресценции [161], что свидетельствует о том, что эффективность миграции энергии с этой формы на форму «Б-890» не равна 100%, как это считалось ранее. Установлено также, что при нарушении структуры фотосинтетического аппарата, ведущем к подавлению цепи переноса электрона, молекулы «валового» бактериохлорофилла способны к фотоиндуцированным превращениям [162]. У изолированных хроматофоров пурпурных бактерий в восстановительных условиях измерены фотоиндуцированные превращения длинноволновых форм бактериохлорофилла [146, 163].

При исследовании интактных организмов с помощью использованных методов труднее получить определенную информацию о превращении пигментов по сравнению с растворами, так как эти превращения сопряжены с работой цепи переноса электрона. В условиях глубокого замораживания, выключающего работу всей цепи переноса электрона и сохраняющего элементарный процесс переноса электрона между активным центром (П-890) и молекулами ближайшего окружения, в работах ряда авторов обнаружены спектральные изменения, связанные с обратимым фотоокислением бактериохлорофилла. При этом не наблюдалось изменений П-850, которые возможно связаны с индуцированными светом конформационными превращениями этого типа пигментного комплекса.

Фотохимическая хемилюминесценция. Имеется другой подход к изучению элементарных реакций фотосинтеза в интактных организмах. Это — изучение послесвечения — фотосинтетической хемилюминесценции, открытой Стрелером и Арнольдом в 1952 г.

В. А. Шувалов и Ф. Ф. Литвин [164] обнаружили пять компонентов послесвечения, различающихся по кинетике. Это послесвечение, по-видимому, связано с рекомбинацией активных фотопродуктов, образующихся в разных участках цепи фотосинтетического переноса электронов, или иначе говоря, связанных с различной глубиной ловушек, захватывающих электрон. Наиболее короткий, миллисекундный компонент свечения можно было связать с обращением первичных процессов фотосинтеза, и поэтому изучение этого компонента привлекло наше внимание. Прежде всего, следовало выяснить, в каких наименьших по величине структурах сохраняется указанный компонент послесвечения.

В. А. Шувалову удалось показать, что при действии детергентов на хлоропласты с последующим фракционированием фрагменты с молекулярным весом до 100 000 сохраняют способность к миллисекундному послесвечению. Это свечение, вероятно, связано с работой П фотосистемы. В пределах температуры от -160 до $+40^\circ$ не изменяется время жизни спонтанного высвечивания на целых хлоропластах, в частицах, обогащенных

I фотосистемой, также наблюдается послесвечение с длительностью жизни 10^{-2} сек.

Миллисекундное свечение хлоропластов активируется ионами кальция, марганца и магния при -30° . Высказано предположение, что эти ионы активируют перенос молекулы воды к активному центру [165]. Следует указать также, что акцепторы электрона — соединения окисного железа — резко усиливают свечение. Вероятно, все эти явления связаны с рекомбинацией фотоиндуцированных свободных радикалов.

В связи с этим следует указать на то, что изучалась рекомбинация ион-радикалов хлорофилла, образованных при катодном восстановлении и анодном окислении молекулы пигмента. В этой работе получены данные о возможности рекомбинационного свечения хлорофилла [166].

Изучая послесвечение зеленых листьев, В. А. Шувалов обнаружил фосфоресценцию, обладающую спектром возбуждения, соответствующую цинковому комплексу протопорфирина [167]. Оказалось, что это свечение наблюдается в хроматофорах бактерий, митохондриях, дрожжевых клетках, что свидетельствует об универсальном распространении цинк-порфиринов в организмах.

Примечание метода ЭПР. С целью выяснения природы первичных фотопродуктов широко применяется метод электронного парамагнитного резонанса при освещении фотосинтезирующих организмов и отдельных клеточных структур непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. В нашей лаборатории совместно с лабораторией Л. П. Каюшина Института биофизики Академии наук СССР исследовалось образование фотоиндуцированных сигналов ЭПР в организмах и структурах (см. выше).

Примененная техника регистрации не позволила обнаружить триплетное состояние хлорофилла в клетках, однако при низкой температуре все испытанные объекты — хлоропласты, фотосинтезирующие бактерии и хроматофоры — обнаружили синглетный сигнал, вероятно, соответствующий продуктам первичного фотопревращения хлорофилла.

В работе Мозерола и соавторов [168] синглетный сигнал, наблюдаемый при освещении клеток бактерий, был близок по структуре сигналу продукта окисления бактериохлорофилла иодом. Наконец, данные импульсной спектроскопии хроматофоров бактерий также приводят к заключению, что первичным фотопродуктом является радикал, образованный при фотоокислении бактериохлорофилла. Следует отметить, что обратимое фотоокисление бактериохлорофилла в модельных системах было впервые обнаружено в работах нашей лаборатории [36, 47].

Итак, под действием света происходит окислительно-восстановительные превращения компонентов цепи фотосинтетического переноса электрона, сопряженные с фотохимическими превращениями хлорофилла и бактериофилла в активном центре.

Идентификация первичных фотопродуктов, образующихся в интактной живой клетке, представляет ряд трудностей, так как под действием кванта света наблюдается миграция энергии возбуждения в пигментной системе от главной массы хлорофилла к сравнительно малому количеству пигмента в активном центре, превращения которого сопряжены с работой цепи переноса электрона; на этом пути образуются продукты, обладающие различной длительностью жизни.

Изучение первичных фотопродуктов, запасавших энергию света непосредственно в функционирующей клетке фотосинтезирующего организма, является задачей первостепенной важности.

Для того, чтобы понять возникновение запасавших свет систем, мы обратились к проблеме эволюции фотосинтеза.

МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ ФОТОСИНТЕЗА

А. И. Опарин [169] обосновал положение, что фотосинтез не является первичным типом обмена веществ, а возник путем эволюционного развития гетеротрофных организмов, которые использовали органическое вещество абиогенного происхождения.

Мы уже указывали на то, что исследования фотохимических свойств и состояния пигментов проводились в нашей лаборатории в сравнительном филогенетическом плане. Сопоставлялись свойства пигментов фотосинтезирующих бактерий, водорослей и высших растений. Это сопоставление позволило выявить характерные черты функционирования пигментов, обладающих порфириновым циклом или линейной тетрапиррольной системой.

Совокупность данных палеоботаники, цитологии, морфологии, биохимии организмов позволила получить представления о путях биологической эволюции фотосинтетиков, хотя здесь многое остается неясным. Высказывались предположения, что из неизвестного, ныне не существующего первичного фотосинтетика, возникли фотосинтезирующие бактерии и синезеленые водоросли — наиболее древние типы ныне существующих фотосинтезирующих организмов. Синезеленые водоросли обнаружены в древнейших докембрийских породах, в кварцевых включениях с возрастом до 3 млрд. лет.

По-видимому, красные, бурые, диатомовые, а затем и зеленые водоросли возникли на пути дальнейшей эволюции из синезеленых водорослей или их предшественников. Наиболее вероятно, что высшие растения возникли из зеленых водорослей. Эволюция высших растений изучена гораздо лучше. Здесь голосеменные предшествуют покрытосеменным.

Неясными являются пути химической эволюции фотосинтеза и ее перехода в эволюцию биологическую. Результаты, получен-

ные при геологических, космических и астрономических исследованиях, пока не позволили прийти к определенным заключениям, хотя опубликованы данные о наличии порфиринов в древнейших породах. Следы порфиринов, обнаруженных на поверхности луны американскими исследователями, как оказалось, образуются химическим путем в выхлопных газах ракеты.

Наиболее обещающие результаты получены путем модельных экспериментов. Хорошо известны эксперименты Теренина, Миллера, Павловской и Пасынского, Поннамперумы, в которых

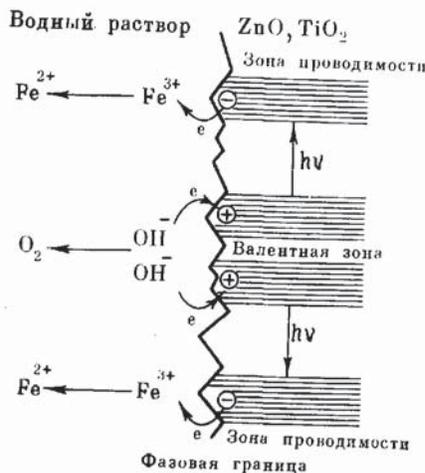


Рис. 19. Схема элементарных процессов при фотокатализе

было показано, что при реакции образуются, кроме порфирина, также хлорин и бактериохлорин [171]. Реакции способствует наличие кислорода и окислителей. Двуокись титана, кремнезем, окись алюминия и другие неорганические соединения катализировали синтез порфирина; среди органических соединений наиболее активным был триптофан [172]. Эти опыты указывают на то, что в поисках пигментов-сенсibilизаторов в недрах Земли и на других планетах следует учесть возможность образования наряду с порфирином также хлорина и бактериохлорина.

Большинство авторов считает порфирины первичными пигментами-фотосенсibilизаторами, которые участвовали в химической эволюции и перешли затем в эволюцию биологическую. Мы нашли, что фотосенсibilизирующим действием, столь же активным, как и порфирины, обладают неорганические фотосенсibilизаторы, являющиеся компонентами земной коры: окислы титана, цинка и вольфрама.

Так, в нашей лаборатории удалось осуществить фотосенсibilизированное этими соединениями выделение кислорода воды,

были обнаружены разнообразные аминокислоты и многие другие органические соединения при действии ультрафиолетового излучения на смесь газов, имитирующей состав первичной бескислородной атмосферы Земли. Порфирины могут также образоваться из простых органических молекул, возникающих при абиогенных синтезах [170].

Ротемунд в 1936 г. нашел, что порфирин образуется при конденсации пиррола и формальдегида. Изучая самопроизвольную конденсацию порфиринового кольца из пиррола и формальдегида, в нашей лаборатории

сопряженное с восстановлением экзогенных окислителей — соединений окисного железа и хинонов [173, 174]. Таким образом, удалось создать неорганические модели реакции Хилла, в которых в роли сенсibilизатора вместо хлоропластов используются окислы металлов, активные в близкой ультрафиолетовой области спектра. В совместной работе нашей лаборатории с Институтом химической физики (с применением воды, меченной тяжелым изотопом кислорода ^{18}O) было подтверждено, что выделяющийся кислород действительно принадлежит молекуле воды [175]. Кроме того, указанные окислы способны к фотосенсibilизации переноса водорода в восстановительной области: мы наблюдали фотосенсibilизированное этими окислами восстановление метилвиологена [176]. Механизм изученных реакций следует представить следующим образом (рис. 19). При действии кванта света на кристаллическую решетку фотосенсibilизатора-полупроводника электрон переходит в зону проводимости, оставляя за собой электронную вакансию — дырку. Реагирующие молекулы и ионы адсорбируются на поверхности частиц полупроводника на потенциальных электронно-донорных и электронно-акцепторных активных центрах, где происходит элементарный процесс восприятия и отдачи электрона. Образованные радикалы рекомбинируют на поверхности фотокатализатора. Этот гипотетический механизм фотовыделения кислорода показан на схеме.

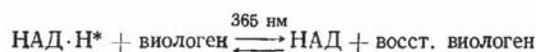
При рассмотрении путей химической эволюции следует учесть возможность использования в качестве первичных фоторецепторов окислов титана, цинка, вольфрама. Использование таких соединений могло быть тупиковой ветвью эволюции на Земле, однако эту возможность следует учесть при рассмотрении путей химической эволюции на других планетах.

На Земле эволюция фотосенсibilизаторов и катализаторов пошла по пути включения ионов металлов в центр порфиринового кольца: все ныне существующие аналоги хлорофилла являются магниевыми комплексами, а в темновом переносе электрона участвуют железные комплексы порфиринов — цитохромы.

По мере исчерпания «готового» органического вещества абиогенного происхождения происходило включение пигментов в цепь энзиматического переноса электрона с постепенным переходом к автотрофному способу существования за счет использования энергии света.

Было высказано предположение [177], что на пути от гетеротрофного к автотрофному способу жизни существовали промежуточные стадии, в которых энзиматические реакции могли активироваться действием света; так, давно известна фотохимическая активность флавиновых коферментов. Мы нашли, что восстановленные пиридиннуклеотиды фотохимически активны под действием ультрафиолетового излучения в максимуме их поглощения (340 нм), и они способны к восстановлению ряда

акцепторов электрона, в том числе виологена и ферредоксина, т. е. реакциям, идущим с некоторым запасанием энергии света [178].



Недавно в нашей лаборатории было обнаружено фотосенсибилизирующее действие хинонов в реакциях фотовосстановления цитохромов, что также может служить вероятной моделью фотохимической активации биокаталитических систем [179].

Описанные эксперименты могут быть полезными при построении гипотетической схемы химической эволюции фотосинтеза. В согласии с гипотезой А. И. Опарина мы хотели бы здесь указать на возможность следующих стадий этого процесса:

1. Световая активация гетеротрофного обмена без «запасания» энергии света в продуктах реакции (фотокатализ).

2. Включение пигментов-фотосенсибилизаторов в цепь переноса электрона гетеротрофных организмов и фотосенсибилизация с «запасанием» энергии света, ее преобразованием в химическую энергию (первичный фотосинтез).

3. Образование блока фотосенсибилизатор — биокатализатор в реакциях переноса электрона от донора к акцептору; возникновение циклического переноса электрона, сопряженного с фосфорилированием.

4. Использование воды в качестве исходного донора электрона: сопряжение двух или даже трех фотокаталитических блоков.

Возникает вопрос, какие из этих стадий были уделом химической или биологической эволюции? На этот вопрос можно ответить лишь условно, так как мы не обладаем достоверными экспериментальными материалами. Можно думать, что на пути химической эволюции были образованы первичные фотосенсибилизаторы и катализаторы, были осуществлены простые типы сопряжения пигмента-сенсибилизатора и каталитических систем, которые мы моделируем в лабораторных условиях. Эти сопряженные системы могли использоваться первичными организмами-протобионтами, обладающими механизмами репликации, и по существу, с этого началась биологическая эволюция, в процессе которой происходило дальнейшее усовершенствование пигментных и каталитических систем и способов их сопряжения. Совокупность этих вопросов рассматривалась в ряде публикаций [180, 181].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теперь хотелось бы резюмировать главные результаты экспериментальных работ лаборатории.

Обнаружена и исследована способность возбужденного светом хлорофилла, его аналогов и производных к обратимому восстановлению, т. е. восприятию электрона (водорода) от молекулы-донора, и к обратимому окислению, т. е. отдаче электрона (водорода) молекуле-акцептору, с первичным образованием пары ион-радикалов. Установлена способность возбужденного хлорофилла и его аналогов к фотосенсибилизированному переносу электрона (водорода) с использованием в качестве конечных акцепторов электрона редокс-систем с потенциалом, близким к водородному электроду (НАД, виологены). В основе способности хлорофилла к фотопереносу электрона лежит его первичное фотоокисление или фотовосстановление. Фотореакции такого типа могут лежать в основе преобразования энергии света в химическую энергию при фотосинтезе.

Сравнительное изучение спектральных свойств пигментов в интактных фотосинтезирующих организмах и в агрегированных формах, образованных путем самосборки, показали, что клетки содержат различные формы бактериохлорофиллов, хлорофилла и протохлорофилла, отличающиеся типами молекулярной упаковки и связыванием низкомолекулярных аддендов. Определенные типы агрегации в мембранах фотосинтетических структур контролируются способами связи пигментов с белково-липидным комплексом и его конформацией.

Изучение формирования пигментного аппарата в процессе зеленения этиолированных листьев позволило обнаружить последовательное образование разных форм хлорофилловых пигментов и постепенную агрегацию хлорофилла в структурах хлоропластов. При этом удалось осуществить световую стадию образования хлорофилла в бесклеточных препаратах листьев, что открыло пути к выделению протохлорофилл-голохрома и изучению его свойств.

Изучая фотохимическую активность хлорофилла в процессе формирования фотосинтетического аппарата, удалось наблюдать формы пигментов, отличающиеся по своей фотохимической активности, что вошло в число явлений, доказывающих наличие двух фотосистем. Обнаружены изменения состояния пигментов в организмах под действием света (фотодеагрегация), растворителей, поверхностно-активных веществ (детергентов), нагревания, что указывает на функциональную лабильность пигментной системы организмов.

Разработаны методы изучения обратимых превращений пигментов непосредственно в клетках фотосинтезирующих организмов путем измерения дифференциальных спектров (свет — темнота), индукции флуоресценции и послесвечения. Установлено,

что наблюдаемые эффекты связаны с работой цепи фотосинтетического переноса электрона и проявляются в виде окислительно-восстановительных превращений пигмента в активном центре и в конформационном изменении пигментно-белково-липидных комплексов. Наблюдение первичного образования свободных радикалов под действием света связывает результаты опытов в модельных системах и в интактных организмах.

Исследование возможных путей химической эволюции фотосинтеза в модельных системах позволило установить пути абиогенного образования порфина, хлорина и бактериохлорина из пиррола и формальдегида, фотохимическую активность биохимических редокс-систем: хинонов и восстановленных пиридиннуклеотидов. Удалось показать, что неорганические фотокатализаторы — полупроводники, окислы цинка, титана и вольфрама обладают фотохимической активностью, сравнимой с порфиринами. С их помощью удалось моделировать I и II фотосистемы фотосинтеза при возбуждении фотокатализаторов в близкой ультрафиолетовой области спектра.

В заключение следует указать, что работы нашей лаборатории, так же как и многих других лабораторий, послужили обоснованию следующей картины первичных процессов преобразования энергии света при фотосинтезе, которая получила всеобщее распространение.

При фотосинтезе свет, поглощенный хлорофиллом, используется для осуществления окислительно-восстановительных процессов против градиента химического потенциала. Преобразование энергии света происходит в цепи фотосинтетического переноса электрона, где фотохимические реакции хлорофилла сопряжены с действием энзиматических систем.

Превращение энергии возбуждения хлорофилла в форму запасенной химической энергии происходит путем различных типов переноса электрона. В эти реакции вовлекаются невозбужденные молекулы-партнеры, являющиеся донорами и акцепторами различных участков всей цепи фотосинтетического переноса электрона. Непосредственное участие в переносе электрона принимает небольшое количество хлорофилла и бактериохлорофилла в активном центре, где агрегированный пигмент связан с ближайшими энзиматическими партнерами (цитохромы, пластохиноны и др.) в белковолипидных структурах мембран. Главная масса хлорофилла и бактериохлорофилла, поглощающая энергию света, участвует в процессах миграции энергии возбуждения со стоком энергии к наиболее длинноволновым активным центрам. Таким образом, переносу электрона предшествует образование возбужденных соединений, обладающих различной длительностью жизни. Иницируемый светом процесс переноса электрона осуществляется в структурах мембран и сопряжен с транслокацией ионов (протонов), что может быть связано с работой энзиматических систем, синтезирующих АТФ.

Трудно переоценить необходимость выяснения молекулярного механизма преобразования световой энергии в химическую в процессе фотосинтеза, так как вся жизнь на Земле основана на реализации этого процесса. Можно надеяться, что окончательное выяснение природы и способов сопряжения этого процесса с разнообразными путями метаболизма растений позволит управлять их деятельностью, и, с другой стороны, полученные данные приведут к построению искусственных фотохимических систем, эффективно использующих энергию Солнца.

Исследование молекулярного механизма фотосинтеза ведется во многих лабораториях мира с помощью различных методов и с использованием различных рабочих гипотез.

Физики-спектроскописты изучают первичные процессы возбуждения и миграции энергии в пигментной системе, которые разыгрываются за время до 10^{-9} сек.; фотохимики изучают первичные продукты, образованные в результате поглощения кванта света; биохимики изучают многообразные процессы в цепи переноса электрона и последующих углеродных циклов; физиологи и биохимики растений изучают разнообразные метаболические пути, в которых первичные процессы фотосинтеза связаны с обменом азота, серы, фосфора, накоплением метаболитов в разных органах растения, фотосинтетическим и дыхательным обменом. Агрохимики и агрономы изучают пути реализации процесса фотосинтеза в форме хозяйственно важных продуктов—зерна, клубней, корнеплодов. Геологи и геохимики изучают пути участия фотосинтеза в формировании биосферы, и, наконец, изучение фотосинтеза тесно связано с проблемами происхождения жизни и эволюции организмов.

Это краткое и неполное перечисление указывает на чрезвычайно широкий фронт исследований фотосинтеза, в котором находят место представители самых разных научных дисциплин.

В этом чрезвычайно широком фронте исследований нашу лабораторию интересует установление природы первичных фото-биохимических процессов, в которых преобразуется энергия света. Окончательное решение этой проблемы потребует больших усилий.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин. Фотохимия хлорофилла и фотосинтез. VI Баховское чтение М., Изд-во АН СССР, 1951.
2. А. А. Красновский. В сб. «Физиология сельскохозяйственных растений». Изд-во МГУ, 1, 149, 1967.
3. А. А. *Krasnovsky*. *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 11, 363, 1960.
4. А. А. Красновский. В сб. «Биохимия и биофизика фотосинтеза». М., «Наука», 26, 1965.
5. А. А. *Krasnovsky*. *Biophys. J.*, 12, 749, 1972.
6. А. А. Красновский. В сб. «Элементарные фотопроеессы в молекулах». М.—Л., «Наука», 213, 1966.
7. В. Б. Евстигнеев. В сб. «Элементарные фотопроеессы в молекулах». М.—Л., «Наука», 243, 1966.
8. А. А. Красновский. В сб. «Функциональная биохимия клеточных структур». М., «Наука», 1970.
9. А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей. Л., «Наука», 1967.
10. А. Н. Теренин. В сб. «Проблемы фотосинтеза». М., Изд-во АН СССР, 9, 1959.
11. А. А. Красновский (мл.), В. А. Шувалов, Ф. Ф. Литвин, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 199, 1181, 1971.
12. А. А. Красновский (мл.), В. А. Романюк, Ф. Ф. Литвин. Докл. АН СССР, 209, 965, 1973.
13. Г. Т. Рихирева, Э. П. Грибова, Л. П. Каюшин, А. В. Умрихина, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 159, 196, 1964.
14. R. S. Becker, M. Kasha. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3669, 1955.
15. Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск, «Наука и техника», 1968.
16. А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 60, 421, 1948.
17. А. А. Красновский. Успехи химии, 29, 736, 1960.
18. Г. П. Гуринович. В сб. «Биохимия и биофизика фотосинтеза». М., «Наука», 83, 1965.
19. G. Seely. *Photochemistry and Photobiology*, 3, 195, 1964.
20. А. Н. Сидоров. Успехи химии, 35, 366, 1966.
21. А. А. Красновский, Г. П. Брин. Докл. АН СССР, 153, 211, 1963.
22. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова. Докл. АН СССР, 95, 841, 1954.
23. В. Б. Евстигнеев. Биофизика, 8, 664, 1963.
24. А. К. Чибисов. Исследование фотореакций пигментов методом импульсного фотолиза и кинетической спектроскопии. Канд. дисс. М., ГЕОХИ, 1964.
25. А. А. Красновский, А. В. Умрихина. Биофизика, 3, 547, 1958.
26. Н. Н. Бубнов, А. А. Красновский, А. В. Умрихина, В. В. Цепалов, В. Я. Шляпнтох. Биофизика, 5, 191, 1960.
27. Г. Т. Рихирева, А. А. Красновский, Л. П. Каюшин. Докл. АН СССР, 156, 1451, 1964.
28. Г. Т. Рихирева, А. В. Умрихина, Л. П. Каюшин, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 163, 491, 1965.

29. А. В. Умрихина, Г. А. Юсупова, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 175, 1400, 1967.
30. А. А. Красновский, Н. Н. Дроздова. Биохимия, 26, 859, 1961.
31. А. А. Красновский, К. К. Войновская. Докл. АН СССР, 66, 663, 1949.
32. А. А. Красновский, М. И. Быстрова, Ф. Ланг. Докл. АН СССР, 194, 1441, 1970.
33. Е. В. Пакина, А. А. Красновский. Биохимия, 29, 1132, 1964.
34. Е. В. Пакина, М. И. Быстрова, А. А. Красновский. Молек. биология, 1, 154, 1967.
35. А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 58, 835, 1947.
36. А. А. Красновский, К. К. Войновская. Докл. АН СССР, 81, 879, 1951.
37. А. А. Красновский, Н. Н. Дроздова. Докл. АН СССР, 150, 1378, 1963.
38. М. Г. Шапошникова, Н. Н. Дроздова, А. А. Красновский. Биохимия, 36, 704, 1971.
39. А. А. Красновский (мл.), Ф. Ф. Литвин. Молек. биология, 1, 699, 1967.
40. А. А. Красновский (мл.), Ф. Ф. Литвин. Молек. биология, 3, 282, 1969.
41. E. Rabinowitch, J. Weiss. Proc. Roy. Soc., 162, 251, 1937.
42. В. Б. Евстигнеев, А. Н. Теренин. Докл. АН СССР, 81, 223, 1951.
43. А. А. Качан, Б. Я. Даин. Докл. АН СССР, 80, 619, 1951.
44. H. Linschitz, J. Rennert. Nature, 169, 193, 1952.
45. G. Tollin, G. Green. Biochim. et biophys. acta, 60, 524, 1962.
46. Н. Н. Дроздова, А. А. Красновский. Биохимия, 30, 605, 1965.
47. А. А. Красновский, Н. Н. Дроздова. Докл. АН СССР, 158, 730, 1964.
48. Н. Н. Дроздова, А. А. Красновский. Молек. биология, 1, 395, 1967.
49. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова. Докл. АН СССР, 165, 1435, 1965.
50. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова. Биофизика, 11, 593, 1966.
51. А. А. Красновский, Н. Н. Дроздова, И. М. Сапожникова. Докл. АН СССР, 177, 1225, 1967.
52. А. А. Красновский, Н. Н. Дроздова, Е. А. Бокучава. Докл. АН СССР, 190, 464, 1970.
53. Н. Н. Дроздова, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 195, 1222, 1970.
54. А. К. Чибисов, А. В. Карякин, Н. Н. Дроздова, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 175, 273, 1967.
55. А. А. Красновский, Г. П. Брин. Докл. АН СССР, 63, 163, 1948.
56. Г. П. Брин, А. А. Красновский. Биохимия, 22, 776, 1957.
57. А. А. Красновский, К. К. Войновская. Биофизика, 1, 120, 1956.
58. А. А. Красновский, Е. С. Михайлова. Докл. АН СССР, 185, 938, 1969.
59. Л. М. Воробьева, А. А. Красновский. Биохимия, 21, 126, 1956.
60. Л. М. Воробьева, А. А. Красновский. Биохимия, 23, 760, 1958.
61. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова. Биофизика, 4, 641, 1959.
62. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова. Биофизика, 5, 599, 1960.
63. L. P. Vernon. Acta Chem. Scand., 15, 1651, 1961.
64. А. А. Красновский, Г. П. Брин. Докл. АН СССР, 67, 325, 1949.
65. Г. П. Брин, А. А. Красновский. Биохимия, 24, 1085, 1959.
66. А. А. Красновский, Н. Н. Дроздова. Докл. АН СССР, 153, 721, 1963.
67. А. А. Красновский, Г. П. Брин. Докл. АН СССР, 163, 761, 1965.
68. Г. П. Брин, А. Н. Луганская, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 174, 221, 1967.
69. D. Brune, A. San Pietro. Arch. Biochem. and Biophys., 141, 371, 1970.
70. А. А. Красновский, А. Н. Луганская. Докл. АН СССР, 183, 1441, 1968.
71. А. Н. Луганская, А. А. Красновский. Молек. биология, 4, 848, 1970.
72. А. Н. Теренин. Успехи физиол. наук, 43, 347, 1951.
73. А. А. Красновский, Г. П. Брин, К. К. Войновская. Докл. АН СССР, 69, 393, 1949.
74. R. Livingston, R. Pariser. J. Amer. Chem. Soc., 71, 1510, 1948.
75. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, И. Г. Савкина. Докл. АН СССР, 151, 227, 1963.
76. А. К. Чибисов, А. В. Карякин, М. Е. Зубрилина. Докл. АН СССР, 161, 483, 1965.

77. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 66, 1133, 1949.
- 77а. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 70, 261, 1950.
78. R. Livingston, W. F. Watson, J. McArdle. J. Amer. Chem. Soc., 71, 1542, 1949.
79. А. А. Красновский, К. К. Войновская, Л. М. Кособуцкая. Докл. АН СССР, 85, 389, 1952.
80. А. А. Красновский, Е. В. Пакина. Докл. АН СССР, 127, 913, 1959.
81. Ф. Ф. Литвин. В сб. «Биохимия и биофизика фотосинтеза». М., «Наука», 96, 1965.
82. Е. В. Белавцева, Л. М. Воробьева, А. А. Красновский. Биофизика, 4, 521, 1959.
83. J. J. Katz, G. L. Closs, F. C. Pennington, M. R. Thomas. J. Amer. Chem. Soc., 85, 3801, 1963.
84. Ф. Ф. Литвин, Г. Т. Рихирева, А. А. Красновский. Биофизика, 7, 578, 1962.
85. А. А. Красновский, Ю. Е. Ерохин, Хун Юй-цунь. Докл. АН СССР, 143, 456, 1962.
86. А. А. Красновский, Ю. Е. Ерохин, Б. А. Гуляев. Докл. АН СССР, 152, 1231, 1963.
87. А. А. Красновский, М. И. Быстрова. Докл. АН СССР, 174, 480, 1967.
88. А. А. Красновский, М. И. Быстрова, И. Н. Мальгошева. Докл. АН СССР, 204, 1473, 1972.
89. А. А. Красновский, Г. П. Брин. Докл. АН СССР, 95, 611, 1954.
90. А. А. Красновский, Л. М. Кособуцкая, К. К. Войновская. Докл. АН СССР, 92, 1201, 1953.
91. М. И. Быстрова, А. А. Красновский. Молек. биология, 1, 362, 1967.
92. М. И. Быстрова, А. А. Красновский. Молек. биология, 6, 77, 1972.
93. А. А. Красновский, М. И. Быстрова, Ф. Ланг. Докл. АН СССР, 201, 1485, 1971.
94. А. А. Красновский, М. И. Быстрова, И. Н. Мальгошева. Докл. АН СССР, 189, 885, 1969.
95. М. И. Быстрова, А. А. Красновский. Молек. биология, 5, 291, 1971.
96. А. Н. Теренин, В. Е. Холмогоров. В сб. «Биохимия и биофизика фотосинтеза». М., «Наука», 5, 1965.
97. Г. Т. Рихирева, А. В. Умрихина, Л. П. Каюшин, А. А. Красновский. Биофизика, 11, 769, 1966.
98. Ф. Ф. Литвин, В. И. Звалинский. Биофизика, 13, 241, 1968.
99. А. А. Красновский, М. И. Быстрова. Докл. АН СССР, 182, 211, 1968.
100. Т. Н. Годнев. Хлорофилл, его строение и образование в растениях. Минск, Изд-во АН БССР, 1963.
101. А. А. Красновский, Е. А. Нестеровская, А. Б. Гольденберг. Биофизика, 1, 328, 1956.
102. E. C. Wassink, E. Katz, R. Dorrenstein. Enzymologia, 7, 113, 1939.
103. C. S. French. J. Gen. Physiol., 23, 483, 1940.
104. Ф. Ф. Литвин. В сб. «Современные проблемы фотосинтеза». Изд-во МГУ, 175, 1973.
105. А. А. Красновский, Л. М. Кособуцкая. Докл. АН СССР, 85, 177, 1952.
106. А. А. Красновский, Л. М. Кособуцкая. Докл. АН СССР, 91, 343, 1953.
107. Ф. Ф. Литвин, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 117, 106, 1957.
108. Ф. Ф. Литвин, А. А. Красновский. Известия АН СССР, 23, 82, 1959.
109. K. Shibata. J. Biochem., 44, 147, 1957.
110. А. А. Красновский, М. И. Быстрова. Биохимия, 25, 168, 1960.
111. А. А. Красновский, М. И. Быстрова, А. Д. Сорокина. Докл. АН СССР, 136, 1227, 1961.
112. N. L. Butler, W. R. Briggs. Biochim. Biophys. Acta, 112, 45, 1966.
113. C. S. French, V. K. Young. J. Gen. Physiol., 35, 873, 1952.
114. Ф. Ф. Литвин, А. А. Красновский, Г. Т. Рихирева. Докл. АН СССР, 135, 1528, 1960.
115. Ф. Ланг, Л. М. Воробьева, А. А. Красновский. Биохимия, 34, 257, 1969.

116. Ф. Ланг, Л. М. Воробьева, А. А. Красновский. Молек. биология, 5, 366, 1971.
117. Н. Г. Доман, А. А. Красновский, А. К. Романова, Л. М. Воробьева, Е. В. Пакшина, Э. А. Терентьева. Физиол. растений, 8, 3, 1961.
118. А. А. Шлык. В сб. «Современные проблемы фотосинтеза». Изд-во МГУ, 85, 1973.
119. Л. М. Воробьева, А. А. Красновский. Биофизика, 13, 456, 1968.
120. Ф. Ланг, Л. М. Воробьева, А. А. Красновский. Биофизика, 14, 245, 1969.
121. А. А. Красновский, Л. М. Воробьева, Е. В. Пакшина. Физиол. растений, 4, 124, 1957.
122. Л. М. Воробьева, М. И. Быстрова, А. А. Красновский. Биохимия, 28, 524, 1963.
123. Л. М. Воробьева, А. А. Красновский. Физиол. растений, 13, 929, 1966.
124. Л. М. Воробьева, А. А. Красновский. Биофизика, 12, 240, 1967.
125. Л. М. Воробьева, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 189, 420, 1969.
126. Л. М. Воробьева, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 195, 731, 1970.
127. Л. М. Воробьева, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 205, 233, 1972.
128. Л. М. Воробьева, А. А. Красновский, Г. А. Каюпова. Физиол. растений 21, N 6, 1974.
129. Л. М. Воробьева, А. А. Красновский. Биохимия, 31, 573, 1966.
130. Л. М. Кособуцкая, А. А. Красновский. Биохимия, 18, 340, 1953.
131. А. А. Красновский, Г. П. Брин. Докл. АН СССР, 179, 726, 1968.
132. Ю. Е. Ерохин, О. А. Синегуб. Молек. биология, 4, 401, 1970.
133. Ю. Е. Ерохин, О. А. Синегуб. Молек. биология, 4, 541, 1970.
134. Ю. Е. Ерохин, А. А. Москаленко. Докл. АН СССР, 212, 497, 1973.
135. Л. Г. Ерохина, А. А. Красновский. Молек. биология, 5, 399, 1971.
136. А. А. Красновский, Л. Г. Ерохина. Докл. АН СССР, 193, 1415, 1970.
137. Г. П. Брин, А. А. Красновский. Биохимия, 16, 453, 1951.
138. H. Gaffron. Amer. J. Botany, 27, 282, 1940.
139. H. Gaffron, J. Rubin. J. Genet. Physiol., 26, 219, 1942.
140. В. П. Ощепков, А. А. Красновский. Физиол. растений, 19, 1090, 1972.
141. В. П. Ощепков, К. А. Никитина, М. В. Гусев, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 213, 739, 1973.
142. Г. П. Брин, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 204, 1253, 1972.
143. А. А. Красновский, Л. М. Кособуцкая. Докл. АН СССР, 82, 761, 1952.
144. А. А. Красновский, Г. П. Брин. Докл. АН СССР, 96, 1025, 1964.
145. Н. В. Карапетян, Ф. Ф. Литвин, А. А. Красновский. Биофизика, 8, 191, 1963.
146. N. V. Karapetyan. In «Progress in Photosynthesis Res.», Tübingen, 2, 778, 1969.
147. Н. В. Карапетян, Ф. Ф. Литвин, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 149, 1428, 1963.
148. L. N. M. Duysens, H. E. Sweers. In «Studies on Microalgae and Photosynthetic Bacteria», Tokyo, 353, 1963.
149. Н. В. Карапетян, А. А. Красновский. В сб. «Биохимия автотрофных микроорганизмов». Труды МОИП, 24, 94, 1966.
150. Н. В. Карапетян, В. В. Климов, Ф. Ланг, А. А. Красновский. Физиол. растений, 18, 507, 1971.
151. Н. В. Карапетян, В. В. Климов, И. Н. Крахмалева, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 201, 1244, 1971.
152. N. V. Karapetyan. In «Proc. of the 2-nd Intern. Congress of Photosynthesis Res.», 1, 180, 1972.
153. В. В. Климов, Ф. Ланг, Н. В. Карапетян. Физиол. растений, 19, 151, 1972.
154. Н. В. Карапетян, В. В. Климов. Физиол. растений, 20, 545, 1973.
155. V. Kok, G. Hosh. In «Light and Life», Hopkins University Press, 397, 1961.
156. Н. В. Карапетян, В. В. Климов. Физиол. растений, 18, 223, 1971.
157. Н. В. Карапетян, В. В. Климов, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 211, 729, 1973.
158. N. V. Karapetyan, V. V. Klimov, A. A. Krasnovsky. Photosynthetica, 7, 330, 1973.

159. Н. В. Карапетян, И. Н. Крахмалева, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 171, 1201, 1966.
160. Н. В. Карапетян, И. Н. Крахмалева, А. А. Красновский. Молек. биология, 6, 773, 1972.
161. Н. В. Карапетян, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 180, 989, 1968.
162. И. Н. Крахмалева, Н. В. Карапетян, А. А. Красновский. Биофизика, 17, 990, 1972.
163. Н. В. Карапетян, И. Н. Крахмалева, А. А. Красновский. Молек. биология, 7, 868, 1973.
164. В. А. Шувалов, Ф. Ф. Литвин. Молек. биология, 3, 59, 1969.
165. В. А. Шувалов, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 207, 746, 1972.
166. А. А. Красновский (мл.), Ф. Ф. Литвин. Биофизика, 17, 764, 1972.
167. В. А. Шувалов, А. А. Красновский. Молек. биология, 5, 698, 1971.
168. J. McElroy, G. Feher, D. C. Mauzerall. Biochim. Biophys. Acta, 267, 363, 1972.
169. А. И. Опарин. Возникновение жизни на Земле. М., Изд-во АН СССР, 1957.
170. C. Ronnangeruma. In «Quarterly Reviews of Biophysics». Cambridge University Press, 4, 77, 1971.
171. А. А. Красновский, А. В. Умрихина. Докл. АН СССР, 155, 691, 1964.
- 171a. А. А. Красновский, А. В. Умрихина. Докл. АН СССР, 202, 221, 1972.
172. А. А. Krasnovsky, A. V. Umrkhina. In «Molecular Evolution, prebiological and biological». Plenum Publ. N. Y., 1972.
173. А. А. Красновский, Г. П. Брин. Докл. АН СССР, 147, 656, 1962.
174. А. А. Красновский, Г. П. Брин. В сб. «Молекулярная фотоника». Л., «Наука», 161, 1970.
175. Г. В. Фомин, Г. П. Брин, М. В. Генкин, А. К. Любимова, Л. А. Блюменфельд, А. А. Красновский. Докл. АН СССР, 212, 424, 1973.
176. А. А. Красновский, Г. П. Брин. Докл. АН СССР, 213, 207, 1973.
177. А. А. Красновский. В сб. «Возникновение жизни на Земле». М., Изд-во АН СССР, 355, 1957.
178. А. А. Красновский, Г. П. Брин. В сб. «Проблемы эволюционной и технической биохимии». М., «Наука», 221, 1964.
179. А. А. Красновский, Е. С. Михайлова. Докл. АН СССР, 212, 237, 1973.
180. А. А. Krasnovsky. In «Chemical Evolution and Origin of Life», ed. R. Vuvet, C. Ronnangeruma, North — Holland, 279, 1971.
181. А. А. Красновский. В сб. «Эволюционная биохимия». М., «Знание», 32, 1973.

А.А. Красновский.

Проблема фотосинтетического водорода.

Известия Академии наук СССР, Серия
биологическая. 1977, № 5, стр. 650–662.

СЕРИЯ
БИОЛОГИЧЕСКАЯ
№ 5-1977

УДК 541.144.7

КРАСНОВСКИЙ А. А.**ПРОБЛЕМА ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОГО ВОДОРОДА ***

Дается обзор работ лаборатории автора по фотовыделению водорода одноклеточными водорослями и в модельных системах, составленных из хлорофилла, НАДН, метилвиологена и бактериальной гидрогеназы. Фотовыделение водорода клетками хлореллы изучалось с помощью газовой хроматографии; подтверждены данные об участии углеродных циклов в этом процессе. Для моделирования фотохимических стадий этой реакции предложены следующие системы. НАДН, возбужденный в главной полосе поглощения (365 нм), способен к восстановлению виологенов и ферредоксина; в присутствии гидрогеназы выделяется газообразный водород. Реакцию удается сенсibilизировать к видимой области спектра с помощью порфиринов. В водном растворе хлорофилла, солюбилизованного детергентами, в присутствии донора электрона (НАДН, цистеин и т. д.) и бактериальной гидрогеназы при освещении красным светом наблюдалось выделение водорода. Метилвиологен усиливает выделение водорода в этих системах. Неорганические фотокатализаторы (диоксид титана и оксид цинка) способны к фотовосстановлению виологенов и образованию водорода в подобных системах под действием ультрафиолетового света. Рассматриваются механизм изученных реакций и перспективы дальнейшего исследования проблемы.

ВВЕДЕНИЕ

Источники энергии, которые обеспечили развитие цивилизации на Земле, связаны со сжиганием органических продуктов фотосинтеза (древесины, отложений каменного угля, нефти и газа) в атмосфере кислорода, который также образовался в результате фотосинтеза растений.

В настоящее время около 95% энергии, потребляемой человечеством, обеспечивается использованием угля, нефти, газа и лишь около 5% покрывают гидроэлектростанции и атомные электростанции; по некоторым прогнозам, к 2000 году гидроэлектростанции и атомные электростанции обеспечат не более 20% потребности энергии (Семенов, 1972). Таким образом, большая часть потребности в энергии будет по-прежнему удовлетворяться за счет использования продуктов фотосинтеза.

При все возрастающих темпах потребления существуют опасения, что запасы нефти и газа будут истощены в течение ближайших столетий.

Высказывались мнения, что атомные электростанции известного типа не смогут обеспечить возрастающие энергетические потребности человечества из-за нехватки расщепляющихся материалов. Лишь открытие технических путей использования термоядерного синтеза должно решить не только энергетические, но и пищевые проблемы человечества. Следует ожидать, что практически безграничное производство энергии путем термоядерных реакций сможет привести к экономически выгодному химическому синтезу основных элементов пищи — углеводов, бел-

* Доклад на сессии отделения биохимии, биофизики и химии физиологически активных соединений 20.XI.1974 г. с дополнениями.

ков и липидов из карбонатов, воды и молекулярного азота. Однако большинство авторов с осторожностью относятся к прогнозированию возможных сроков технического овладения термоядерными реакциями.

Поэтому наиболее перспективным является эффективное использование солнечной энергии, достигающей поверхности Земли: ее количество на пять порядков превышает производство всех видов энергии на Земле. Вопрос заключается в том, как лучше собрать и использовать эту энергию.

Давно обсуждаются и разрабатываются пути использования солнечной энергии для отопления жилищ и в тепловых генераторах электрического тока. Большое внимание уделяется проблеме прямого преобразования энергии солнца в электрическую энергию в солнечных батареях, коэффициент полезного действия которых достигает 20%. Эти аппараты широко применяются для энергообеспечения искусственных спутников Земли, но их более широкое применение в «земной» энергетике связано с решением трудных технологических и экономических проблем.

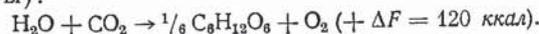
Мне хотелось бы здесь остановиться на традиционном и привычном для человечества пути — перспективах использования продуктов фотосинтеза не только как источника пищи, но и как источника энергии.

Фотосинтез растений

Реакция между водой и углекислотой с образованием сахаров и кислорода идет с увеличением свободной энергии системы. Эта реакция требует подведения энергии извне, в случае фотосинтеза — в виде энергии солнечного излучения. Эту реакцию в принципе нельзя осуществить с помощью катализаторов-ферментов, так как она идет «против» градиента термодинамического потенциала.

Обратная реакция — дыхание, при котором происходит окисление сахаров кислородом, сопровождается выделением энергии, эта реакция регулируется многочисленными биокатализаторами — ферментами.

Чтобы осуществить фотосинтез, в систему нужно ввести минимум 120 ккал на грамм-молекулу выделяющегося кислорода (или потребляемой углекислоты).



Энергия Эйнштейна красного света $h\nu$ 40 ккал. Таким образом, чтобы компенсировать дефицит свободной энергии реакции фотосинтеза, в систему нужно ввести минимум три кванта красного света. Измерения минимальной величины квантового расхода для суспензии одноклеточных водорослей в оптимальных условиях по данным разных лабораторий дают величину от 8 до 12 квантов. Отсюда следует, что вероятный предел превращения поглощенного света в потенциальную химическую энергию при фотосинтезе лежит между 25 и 40%. Обычно принимается средняя величина — 30%.

Около половины всей энергии солнечного излучения, достигающего поверхности Земли, составляет фотосинтетически активная радиация, лежащая преимущественно в видимой области спектра; инфракрасная область практически не используется земными растениями, хотя существуют фотосинтезирующие бактерии, которые могут использовать свет с длиной волны до 1 мк.

Если считать, что вся фотосинтетически активная радиация солнца поглощается растением, то предел использования растениями энергии падающей солнечной радиации составит около 15%. В среднем зеленые растения всей земной поверхности используют не более 0,1—0,2% падающего солнечного излучения. Отсюда следует, что чрезвычайно велики перспективы увеличения фотосинтетической продуктивности растений. Эта проблема тщательно разрабатывается (Витт, 1970; Ничипорович, 1972).

Из общего количества образованных на суше и в океане продуктов фотосинтеза менее 1% используется человечеством в качестве пищи. Количество запасенной при фотосинтезе растений солнечной энергии даже при очень малом ее использовании (0,1%) на порядок превышает производство всех видов энергии на земле. Поэтому чрезвычайно важна проблема использования биомассы не только как источника пищи,

но и как источника энергии в условиях все возрастающего потребления ископаемого топлива фотосинтетического происхождения.

Однако обязательно ли сжигать в топках электростанций и моторах внутреннего сгорания продукты биологического восстановления углекислоты, предназначенные для использования в высокоспециализированном обмене веществ организмов? Иначе говоря, так ли необходим углерод в топливе фотосинтетического происхождения? Нельзя ли остановить фотосинтез на стадии разложения воды, вывести водород из организма до того, как он будет использоваться для восстановления углекислоты?

Водород как топливо имеет ряд преимуществ — он не дает при сгорании продуктов, загрязняющих окружающую среду, а смесь водорода и кислорода может эффективно (с КПД до 80%) использоваться в топливных элементах для производства электроэнергии. Использование водорода в энергетике в настоящее время привлекает большое внимание.

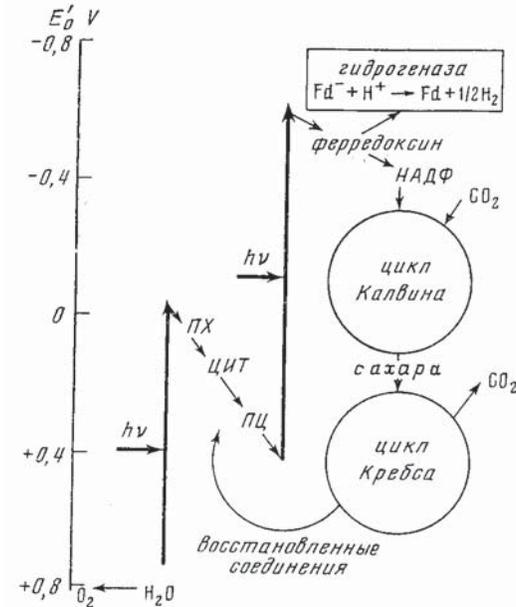


Рис. 1. Видоизмененная схема Гаффрона по фотовыделению водорода водорослями

Преобразование энергии света при фотосинтезе происходит в фотосинтетической цепи переноса электрона (водорода), в которой фотохимические реакции хлорофилла сопряжены с работой биохимических окислительно-восстановительных систем.

Сопоставление различных типов переноса электрона в филогенетическом плане привело к представлению, что более древние организмы — анаэробные фотосинтезирующие бактерии — использовали более простой «одноквантовый» способ фотохимического переноса электрона от донора к акцептору и дальнейшая эволюция растений пошла по пути приобретения еще одной ветви переноса электрона, работающей в более окислительной области, что в свою очередь потребовало дальнейшего усовершенствования пигментных и ферментативных систем.

Зеленые растения, которые приобрели способность использовать в качестве исходного водородного донора молекулы воды, сочетают две последовательные фотохимические ступени переноса электрона — одну от воды к цитохромам (хинонам) и другую от восстановленных цитохромов к ферредоксину и пиридиннуклеотидам, приводя к их восстановлению. Перенос электрона сопряжен с образованием АТФ из АДФ и неорганического фосфата. Запасающие энергию света вещества — восстановленные пиридиннуклеотиды и АТФ — поступают в углеродный цикл. Эта система реакций (так называемая z-схема) расположена в мем-

бране тилакоидов. Водород, выделенный в результате фотосинтеза, может использоваться в качестве топлива для электростанций и двигателей внутреннего сгорания. Однако для этого необходимо решить ряд проблем, связанных с хранением и транспортировкой водорода. В настоящее время ведутся исследования по созданию биологических систем, способных производить водород в промышленных масштабах.

бранах хлоропластов таким образом, что продукты окисления воды (кислород) пространственно отделены от восстановленных продуктов (НАДФН) (рис. 1).

Диапазон значений окислительно-восстановительного потенциала, в котором работает цепь фотосинтетического переноса электрона, лежит между потенциалом кислородного и водородного электродов; таким образом, энергетическая модель фотосинтеза — фотосенсибилизированное хлорофиллом разложение воды на водород и кислород.

Фотовыделение водорода зелеными водорослями

Гаффрон и Рубин в 1942 г. открыли возможность образования газообразного водорода при освещении одноклеточных водорослей в атмосфере инертного газа (Gaffron, Rubin, 1972; Gaffron, 1972). В этом случае поступление углекислоты в систему затруднено и накопление неиспользуемых конечных продуктов цепи переноса электрона — восстановленных ферредоксина и НАДФ — достигнет известного уровня. Если в клетках существует ферментативная система (гидрогеназа), способная катализировать реакцию



то наблюдается выделение водорода.

Как известно, фотосинтезирующие бактерии вообще неспособны к световому выделению кислорода; эти организмы используют в качестве исходных доноров водорода ряд органических и неорганических соединений. В 1949 г. Гест и Камен (Gest, Kamen, 1949) нашли, что фотосинтезирующие бактерии способны к фотохимическому выделению водорода. Однако в этом случае донорами водорода являются не вода, а различные органические и неорганические доноры водорода, используемые при метаболизме бактерий. Существенно, что молекулярный азот подавляет выделение водорода и этот процесс у бактерий связан с фотосинтетической фиксацией молекулярного азота. Обширная литература по выделению водорода бактериями и водорослями отражена в недавних обзорах (Кондратьева, Гоготов, 1976; Ощепков, Красновский, 1976).

Выделение водорода одноклеточными водорослями исследовалось также в нашей лаборатории (Ощепков, Красновский, 1972, 1974). Экспериментальная задача сводится к измерению сравнительно малого количества водорода, выделяемого при освещении суспензии водорослей в бескислородной среде. Для этого была построена установка на основе газового хроматографа и монохроматора (Ощепков, Красновский, 1974). Кювета с магнитной мешалкой, содержащей 1 мл суспензии хлореллы, была соединена с газовым хроматографом. При освещении суспензии водорослей на воздухе происходит обычный фотосинтез с выделением кислорода. После продувания током аргона освещение суспензии хлореллы ведет к выделению водорода, при этом прекращается выделение кислорода.

В согласии с опытами Гаффрона введение глюкозы и других экзогенных доноров водорода резко усиливало выделение водорода (рис. 2). Одновременно с водородом всегда наблюдалось выделение углекислоты.

Световое выделение кислорода или водорода происходит альтернативно: в стационарном режиме обычно не удается наблюдать одновременно идущего стехиометрического выделения кислорода и водорода. Однако в недавней работе Ефимцева, Бойченко и Литвина (1975) при использовании чувствительного амперометрического метода регистрации было описано одновременное выделение водорода и кислорода в индукционном периоде у многих фотосинтезирующих организмов.

В нашей лаборатории была измерена зависимость выделения водорода хлореллой от длины волны действующего света (Ощепков, Крас-

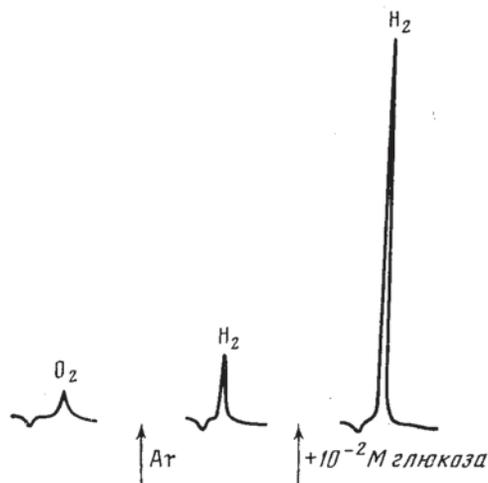


Рис. 2

Рис. 2. Пример записи на газовом хроматографе выделения кислорода и водорода при освещении ячейки с суспензией хлореллы: после продувки аргоном (Ar) наблюдается фотовыделение водорода (H_2)

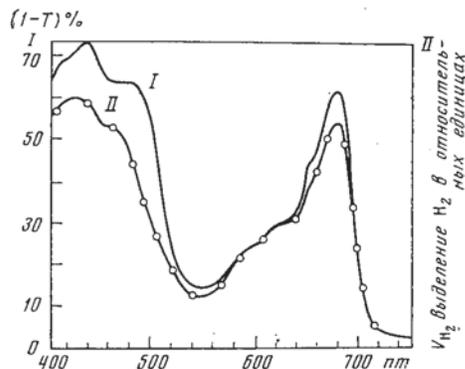


Рис. 3

Рис. 3. «Спектр действия» фотовыделения водорода хлореллой

новский, 1972, 1974). Спектр действия выделения водорода оказался близким к «спектру действия» выделения кислорода при фотосинтезе; некоторые отличия наблюдались в далекой красной области, где выделение водорода было более эффективным (рис. 3).

Измерения показали, что для выделения 1 моля водорода при освещении суспензии хлореллы требуется не более 5 квантов красного света, и эта величина скорее завышена.

Квантовый расход для выделения 1 моля кислорода при фотосинтезе составляет 8—10 квантов, и поэтому описанные измерения могут создать впечатление, что фотовыделение водорода энергетически более эффективно, чем выделение кислорода при фотосинтезе.

Однако не следует переоценивать результаты этих измерений, потому что выделение водорода происходит в результате использования запаса органического вещества в клетке. Следует подчеркнуть, что биохимическое выделение водорода вообще может происходить путем ферментативных реакций и без затраты световой энергии. Так, например, «темновое» выделение водорода наблюдается у хлореллы и особенно отчетливо у сине-зеленых водорослей (Ощепков с соавт., 1973). Имеются данные, что у этих организмов при освещении можно наблюдать одновременное выделение водорода и кислорода. Возможно, что гетероцисты могут функционировать с выделением водорода, а нормальные клетки — осуществлять фотосинтез с выделением кислорода (Вепетанп, Weare, 1974).

Существенно то, что кислород ингибирует выделение водорода либо путем взаимодействия с восстановленными продуктами, либо ингибируя фермент — гидрогеназу, которая весьма чувствительна к кислороду.

Наиболее простым объяснением механизма фотовыделения водорода была бы схема, согласно которой на одном «конце» цепи фотосинтетического переноса электрона выделяется кислород, а на другом «конце» (за счет действия гидрогеназы) — водород. Однако такая простая схема не согласуется с экспериментом.

Еще в опытах Гаффрона было обнаружено, что выделение водорода всегда сопровождается выделением углекислоты. Введение органиче-

ских соединений — глюкозы и других — стимулирует выделение водорода зелеными клетками. В опытах (Bishop, Gaffron, 1963) с использованием мутантов (лишенных фотосистемы II) наблюдается эффективное выделение водорода (Stuart, Kaltwasser, 1970). Таким образом, не существует жесткой связи фотоокисления воды (в фотосистеме II) с выделением водорода. С этим согласуется действие ингибитора фотосистемы II — диурона, который при концентрации 10^{-8} М подавляет выделение кислорода, практически не затрагивая выделения водорода.

Наиболее вероятно, что в процессе действия углеродных циклов фотосинтеза и дыхания образуются активные доноры водорода, поступающие в фотосистему I цепи переноса электрона.

Известно, что при работе цикла Кребса образуются восстановленные пиридиннуклеотиды. Можно предполагать, что эти соединения поступают в локус первой фотосистемы, где происходит сенсibilизированный хлорофиллом перенос электрона к ферредоксину и далее к гидрогеназе (рис. 1). Возможность такого механизма иллюстрируется модельными опытами, которые описаны ниже.

Итак, в зеленых водорослях происходит выделение кислорода воды либо водорода из эндогенного запаса органических соединений, образованных при фотосинтезе.

Водород выделяется посредством ряда энзиматических и световых промежуточных реакций с участием восстановленных соединений, образованных при работе углеродных циклов фотосинтеза и дыхания. Однако в конечном, «балансовом» процессе выделяющийся молекулярный водород происходит из молекул воды, так как в системе нет иного источника водорода.

Возникает вопрос, можно ли наблюдать фотосинтетический биофотолиз воды без участия углеродных циклов?

Для этого следовало бы выключить работу углеродного цикла в живых клетках либо осуществить эти реакции в изолированных структурах хлоропластов, где локализована цепь фотосинтетического переноса электрона.

Хлоропласты: восстановление виологенов, выделение водорода

Для исследования восстановительной ветви цепи фотосинтетического переноса электрона широко применяются производные γ — γ' -дипиридила, виологены, которые ввел в практику биохимических исследований Л. Михаэлис более 40 лет тому назад. Обратимое одноэлектронное восстановление виологенов ведет к образованию ион-радикала синего цвета с максимумом поглощения ~ 600 нм. Величина редокс-потенциала метилвиологена $E_0' = -0,455$ в близка к величине E ферредоксина, являющегося конечным акцептором электрона I фотосистемы, и немного превышает E_0' водородного электрода ($-0,42$ в при pH 7), что определяет широкое применение этого соединения в качестве конечного акцептора электрона при фотосинтезе. Восстановленный виологен активно реагирует с кислородом (окисляется) с образованием перекиси водорода, поэтому возникают трудности при наблюдении восстановления виологена хлоропластами: следует либо инактивировать выделение кислорода (работу II фотосистемы), например нагреванием, либо вводить в суспензию хлоропластов систему, потребляющую кислород.

Гуд и Хилл (Good, Hill, 1955) наблюдали восстановление бензилвиологена и ФМН хлоропластами в строго анаэробных условиях. Арнон наблюдал фотовосстановление метилвиологена хлоропластами в присутствии цистеина и дихлорфенолиндофенола, играющего роль донора электрона (Arnon et al., 1961).

Кок с сотрудниками (Kok et al., 1965) наблюдали фотовосстановление виологенов хлоропластами в присутствии системы, потребляющей кислород (глюкоза и глюкозооксидаза). Цвейг и Аврон (Zweig, Avron, 1965), а также Блек (Black, 1966) наблюдали восстановление различных виологенов хлоропластами в присутствии этанола и каталазы.

Мы исследовали фотовосстановление метилвиологена хлоропластами с использованием гидразина в качестве исходного донора электрона в процессе постепенного нарушения структуры хлоропластов действием органических растворителей (Брин, Красновский, 1972); реакция наиболее активна в области рН 8,5. Около 10% растворителя активирует процесс, 50% полностью ингибирует, при 70—80% растворителя хлорофилл выходит в раствор и снова наблюдается активное фотовосстановление виологена.

Освещение хлоропластов в аэробных условиях ведет к восстановлению кислорода и образованию перекиси водорода; введение метилвиологена приводит к многократному увеличению количества образующейся перекиси. Механизм процесса заключается в том, что виологен конкурирует с кислородом за электрон I фотосистемы и образующийся катион-радикал метилвиологена, обратимо окисляясь кислородом, образует перекись водорода; виологен снова вступает в реакцию (Шувалов, Красновский, 1975).

Фотовосстановление виологенов хлоропластами указывает на достижение системой потенциала водородного электрода, что является предпосылкой выделения молекулярного водорода, если в системе есть катализатор, способствующий реакции $2H + 2e \rightarrow H_2$. Таким биокатализатором является гидрогеназа.

Таблица 1

Выделение водорода на красном (600—750 нм) и белом (400—700 нм) свете хлоропластами, содержащими 0,05 мг/мл хлорофилла в присутствии НАДН (10^{-3} М) и метилвиологена (10^{-3} М). Интенсивность света $7 \cdot 10^5$ (красный свет) и 10^6 (белый) эрг/см²сек

Системы	Водород, мкл/мин	
	красный свет	белый свет
Без НАДН	0,000	0,000
НАДН	0,007	0,015
НАДН+МВ ²⁺	0,072	0,150

Таблица 2

Фотовыделение водорода, сенсibilизированное хлорофиллом в водных растворах тритона X-100 (0,5%) в присутствии гидрогеназы и разных доноров электрона ($1,4 \cdot 10^{-3}$ М) с метилвиологеном ($1,4 \cdot 10^{-3}$ М) при освещении белым светом (400—700 нм) 10^{-8} эрг/см²сек и красным светом (600—750 нм) $7 \cdot 10^5$ эрг/см²сек

Системы	Водород, мкл/мин	
	красный свет	белый свет
НАДН	0,070	0,100
НАДН+МВ ²⁺	0,150	0,260
Цистеин	0,006	0,010
Цистеин+МВ ²⁺	0,125	0,200

Е. А. Бойченко (1949) сообщила, что изолированные хлоропласты высших растений в присутствии глюкозы способны выделять водород. В опытах Арнона с соавторами (Arnon et al., 1961) наблюдалось фотовыделение водорода хлоропластами в присутствии бактериальной гидрогеназы и цистеина в качестве донора электрона. Выделение водорода сопровождалось образованием АТФ.

Бенеманн с соавторами (Benemann et al., 1973) описали выделение водорода в подобной системе (но без цистеина), состоящей из изолированных хлоропластов, ферредоксина и гидрогеназы, выделенной из культуры *Clostridium pasteurianum*. Авторы полагают, что реакция сопряжена с выделением кислорода, количество которого, однако, не удалось измерить. Предполагается, что кислород может расходоваться для

окисления экзогенных доноров электрона, например, глюкозы. Возможно, однако, что и в этой работе, как и в опытах Арнона, используются эндогенные доноры электрона, отличные от воды.

В нашей лаборатории было обнаружено фотовыделение водорода хлоропластами, полученными из листьев фасоли в присутствии гидрогеназы, выделенной из фотосинтезирующих бактерий и НАДН в качестве донора электрона (Красновский с соавт., 1975) (табл. 1).

Однако в препаратах хлоропластов не удалось наблюдать одновременно идущего выделения водорода и кислорода. Наблюдается либо реакция Хилла — фотовыделение кислорода воды, сопряженное с восстановлением экзогенных акцепторов электрона, либо выделение водорода с использованием экзогенных доноров электрона.

Растворы хлорофилла: фотовосстановление виологена и фотовыделение водорода

В 1948 г. в работах нашей лаборатории было установлено, что при фотовосстановлении хлорофилла аскорбиновой кислотой образуется промежуточное соединение, которое способно к восстановлению соединений с E_0' , близким к E_0' водородного электрода. В 1949 г. в нашей работе с Г. П. Брин была установлена возможность фотосенсибилизированного хлорофиллом восстановления НАД (Красновский, Брин, 1949). При реакциях этого типа хлорофилл работает как возбужденный светом переносчик электрона от молекул — доноров электрона к акцепторам электрона (см. обзор Красновский, 1974). Впоследствии в ряде работ нашей лаборатории изучено фотосенсибилизированное восстанов-

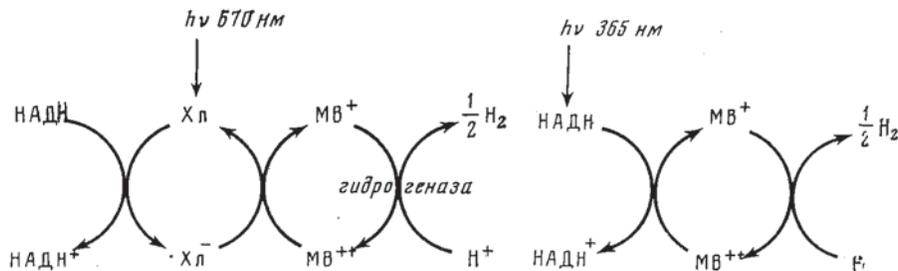


Рис. 4. Схема фотосенсибилизированного хлорофиллом восстановления метилвиологена и выделения водорода

Рис. 5. Схема фотовыделения водорода из НАДН

ление метилвиологена под действием красного света, поглощаемого хлорофиллом в присутствии ряда доноров электрона; реакция осуществлялась в органических растворителях и в водных растворах детергентов, где сольubilizировались хлорофилл и другие компоненты реакции (Брин, Красновский, 1972; Красновский, Брин, 1965; Брин с соавт., 1967).

Среди испытанных доноров электрона наиболее глубокое фотовосстановление метилвиологена в анаэробных условиях наблюдалось в случае фенолгидразина, цистеина, восстановленного бензилникотинамида; в этих условиях тиомочевина была неактивна.

Оказалось, однако, что в опытах без предварительного откачивания воздуха в присутствии тиомочевины наблюдается глубокое фотосенсибилизированное восстановление метилвиологена (Луганская, Красновский, 1970; Красновский, Луганская, 1968). Механизм реакции оказался следующим: в результате фотосенсибилизированного окисления тиомочевины кислородом образуются активные долгоживущие восстановители, которые способны к восстановлению метилвиологена. Анаэробная среда, возникшая за счет фотосенсибилизированного восстанов-

ления кислорода, препятствовала обратному окислению восстановленного виологена.

В растворе пиридина «красная» фотовосстановленная форма хлорофилла (образованная при реакции с аскорбиновой кислотой) способна к темновой реакции с виологеном, и в этой среде возможный механизм реакции заключается в фотовосстановлении хлорофилла донором электрона и последующей реакции фотовосстановленной формы пигмента с виологеном. С другой стороны, наблюдения над тушением флуоресценции хлорофилла и его аналогов метилвиологеном указывают на возможность первичного фотоокисления пигмента-сенсibilизатора (Красновский, Дроздова, 1966).

Таким образом, в растворе хлорофилла удается осуществить фотовосстановление метилвиологена за счет света, поглощенного хлорофиллом. Чтобы наблюдать выделение молекулярного водорода в описанных выше реакциях, следовало ввести в систему катализатор реакции $2H+2e+H_2$. Действительно, введение гидрогеназы в водный раствор тритона X-100, содержащий хлорофилл, цистеин (или НАДН) приводит при освещении к выделению молекулярного водорода (рис. 4); введение метилвиологена значительно активизирует реакцию так же, как и в случае хлоропластов (Красновский с соавт., 1975) (табл. 2).

Световая активация восстановленных
· пиридиннуклеотидов — восстановление виологена
и выделение водорода

В описанных выше реакциях возбужденный красным светом хлорофилл реагирует с невозбужденным НАДН. Однако НАДН, поглощая квант света в области собственного поглощения (при 340 нм) активируется, и его редокс-потенциал становится более положительным, чем E_0' водородного электрода. Так, возбужденный НАДН способен к восстановлению метилвиологена и ферредоксина (Красновский с соавт., 1975), тогда как в «темновых» условиях имеет место обратная реакция (рис. 5).

Таблица 3

Выделение водорода при освещении водного раствора НАДН ($1,4 \cdot 10^{-3}$ М) в присутствии гидрогеназы и метилвиологена ($1,4 \cdot 10^{-3}$ М). Свет (365 нм) $2 \cdot 10^5$ эрг/см²сек

Системы	Водород, мкл/мин
НАДН	0,12
НАДН+МВ ²⁺	0,40

Таблица 4

Выделение водорода при освещении водной суспензии фотокатализаторов в присутствии гидрогеназы и метилвиологена (10^{-3} М). Время освещения 1 мин, свет (365 нм) $4 \cdot 10^5$ эрг/см²сек

Система	Водород, мкл/мин
Двуокись титана	0,009
Двуокись титана+МВ ²⁺	0,094
Окись цинка	0,002
Окись цинка+МВ ²⁺	0,005

Световая активация НАДН изучена в цикле работ нашей лаборатории. Так же как и в описанных выше реакциях, введение гидрогеназы приводит к выделению водорода при освещении водных растворов НАДН ультрафиолетовым светом 365 нм (табл. 3).

Использование неорганических фотокатализаторов
для восстановления виологена и выделения
водорода

Неорганические фотокатализаторы — электронные полупроводники (двуокись титана и окись цинка) — обладают фотосенсибилизирующим действием при возбуждении в ультрафиолетовой области спектра (в об-

ласти их собственного поглощения). С помощью этих фотокатализаторов в нашей лаборатории удалось моделировать реакцию Хилла, идущую в хлоропластах: при действии света 365 нм на водную суспензию окислов титана и цинка, содержащую окислители (соединения окисного железа или хиноны), наблюдалось выделение кислорода (Красновский, Брин, 1970) (рис. 6). Применение воды, меченной тяжелым изотопом кислорода O^{18} , доказало, что выделяющийся кислород действительно принадлежит к молекулам воды (Фомин с соавт., 1973). Проводя опыты в анаэробных условиях, мы наблюдали фотосенсибилизированное окислами цинка и титана восстановление виологенов (Красновский, Брин, 1973) (рис. 7).

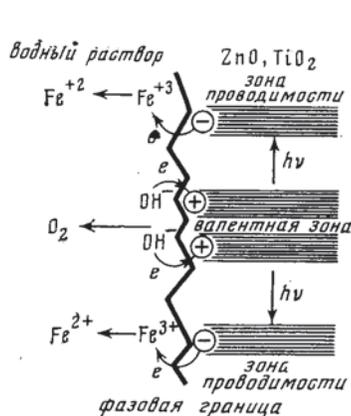


Рис. 6

Рис. 6. Схема фотовыделения кислорода на неорганических фотокатализаторах

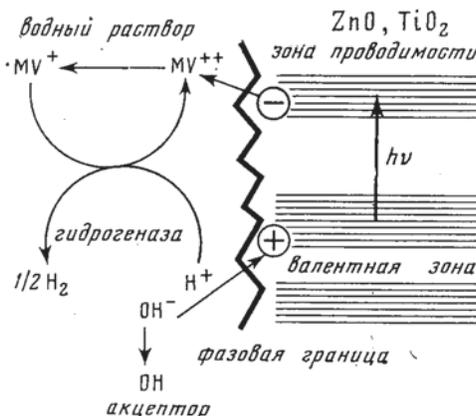


Рис. 7

Рис. 7. Схема фотовосстановления метилвиологена на неорганических фотокатализаторах

Следующим шагом было введение в систему гидрогеназы, чтобы осуществить выделение молекулярного водорода. Действительно, в водной суспензии окислов титана или цинка в присутствии метилвиологена и препаратов бактериальной гидрогеназы освещение ультрафиолетом приводило к выделению молекулярного водорода (Красновский с соавт., 1976). Возможно, что в этом случае водород выделяется из молекул воды (табл. 4), что, впрочем, требует дополнительной экспериментальной проверки.

Описанные модельные эксперименты могут помочь в понимании механизма реакции фотовыделения водорода и кислорода и служить прообразом технических систем, использующих солнечную энергию для фотоллиза воды. Однако квантовый выход описанных реакций не превышает долей процента.

Перспективы технического использования

В последние годы резко возрос интерес к проблеме биологического использования солнечной энергии. Этому вопросу, например, были посвящены представительные рабочие совещания, проведенные недавно в США*. На этих совещаниях рассматривались возможные пути иссле-

* Автор приносит глубокую благодарность проф. А. Холлендеру (Университет Теннесси, Ноксвилл), любезно приславшему отчеты рабочих совещаний: «An Inquiry into Biological Energy Conversion», The Univ. of Tennessee, 1972; «Proceeding of the Workshop on Bio-Solar Conversion», Bethesda, Maryland (1973).

дований и высказывались различные точки зрения на перспективы развития работ. Так, например, проф. Гаффрон, открывший явление фотовыделения водорода водорослями, указал на то, что эффективный фотолиз воды поглощенным при фотосинтезе

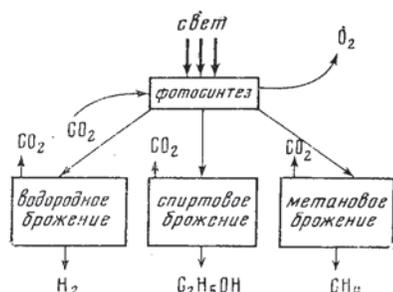


Рис. 8. Сочетание фотосинтеза с микробиологической переработкой органического вещества

солнечным излучением является исследовательской проблемой, которая имеет малую вероятность практического выхода в ближайшие годы; по его мнению, эта проблема лежит в области фундаментальной науки, так как переход к техническому уровню потребует гораздо лучшего понимания механизма процесса. Не подлежит сомнению, что основой для дальнейшего продвижения на этом пути является исследование механизма фотосинтеза растений на молекулярном уровне.

Итак, одноклеточные водоросли способны в анаэробных условиях выделять молекулярный водород, используя органическое вещество, накопленное в процессе «обычного» фотосинтеза; кислород и водород могут выделяться за счет использования биохимических механизмов клетки водорослей.

Следует, однако, внимательно сопоставить выгодность использования углеродистых соединений внутри той же клетки или при использовании для этой цели взаимодействие специализированных организмов.

Можно представить следующую схему «разделения труда» между организмами разных типов. Так, «обычный» фотосинтез водорослей ведет к потреблению углекислоты, образованию органического вещества и выделению кислорода; в следующем цикле образуемое органическое вещество (биомасса водорослей) используется специализированными гетеротрофными организмами с образованием метана или водорода. Выделяющаяся при этом углекислота поступает опять в фотосинтетический цикл (рис. 8). Вероятно, такая кооперация потребует введения промежуточных бактериальных циклов «подготовки» органического вещества зеленых клеток для его использования продуцентами водорода или метана.

Существенно то, что в биохимических процессах такого рода может использоваться целлюлоза, составляющая главную массу фотосинтетической продукции лесов, и огромное количество отходов сельского хозяйства — стебли, солома, корни и т. д.

При такой кооперации автотрофных фотосинтезирующих и гетеротрофных организмов, использующих фотогенное органическое вещество, возможно создание технологических схем, более рациональных, чем сочетание процессов внутри той же зеленой клетки.

Так, например, описано сочетание фотосинтеза водорослей с метановым брожением на опытных установках, где одноклеточные бактерии культивируются вместе с метанообразующими бактериями.

С давних времен человечество использует фотосинтетически образованные сахара для производства этилового спирта путем брожения. М. Кальвин полагает (Calvin, 1974), что при все возрастающих в США ценах на нефть будет экономически выгодно получать спирт брожением в качестве добавок к моторному топливу; в свете этой конъюнктуры автор указывает также на необходимость пересмотра экономики производства натурального и синтетического каучука.

В более простых системах, построенных на основе хлоропластов, отпадает сложная система углеродных циклов и остаются более простые

фотобиохимические реакции, ведущие к выделению либо кислорода, либо водорода.

В обычной схеме опыта не удается наблюдать одновременного выделения кислорода и водорода хлоропластами, однако возможно, например, восстановить виологены и в отдельном цикле процесса осуществить выделение молекулярного водорода с помощью гидрогеназы. Возникает вопрос об эффективности такого рода реакций.

Наконец, еще более простые модельные фотохимические системы, описанные выше, протекают с весьма малым квантовым выходом, и перспектива их технического использования связана с разработкой путей значительного увеличения эффективности.

Мы не касаемся в этом изложении возможности использования фотохимически — мобилизованного электрона в электрохимических машинах, до того как электрон будет захвачен виологеном или системой водородный ион-гидрогеназа. Электрохимическое использование солнечной энергии является самостоятельной и важной исследовательской проблемой.

Однако, несмотря на неясность многих вопросов, уже на настоящем уровне знания могут быть сформулированы цели и вероятные пути исследований. Для экспериментального разрешения может быть поставлена проблема биофотолиза воды на водород и кислород с достаточно высоким использованием (до 10%) солнечной энергии.

Можно перечислить некоторые возможные пути исследования:

поиски эффективных по водороду штаммов водорослей; здесь особую роль играют генетические исследования — поиски мутантов, в том числе с возможным блокированием углеродного цикла;

исследование различных способов сочетания фотосинтетических систем с культурами гетеротрофных бактерий с целью эффективной переработки продуктов фотосинтеза;

создание эффективных фотоэнзиматических систем на основе хлоропластов и иммобилизованных ферментов, поиски устойчивой к кислороду гидрогеназы;

наконец, создание искусственных фотокаталитических систем, выделяющих кислород и водород, то есть осуществление фотосенсибилизированного к видимой части солнечного спектра разложения воды на водород и кислород.

Понятно, что перечисленные пути исследования необходимы не только для использования фотосинтеза с целью решения энергетических проблем, но и не в меньшей степени для интенсификации фотосинтеза как процесса, обеспечивающего человечество пищей. Будущее покажет, какой аспект проблемы окажется наиболее важным.

ЛИТЕРАТУРА

- Бойченко Е. А. 1949. Докл. АН СССР, 64, 4.
Брин Г. П., Красновский А. А. 1972. Докл. АН СССР, 204, 1253.
Брин Г. П., Луганская А. Н., Красновский А. А. 1967. Докл. АН СССР, 174, 221.
Витте де К. Т. 1970. Природа, № 11, 11.
Ефимцев Е. И., Бойченко Е. А., Литви Ф. Ф. 1975. Докл. АН СССР, 220, 986.
Кондратьева Е. Н., Гоготов И. Н. 1976. Изв. АН СССР. Сер. биол., № 1, 69.
Красновский А. А. 1974. Преобразование энергии света при фотосинтезе. Молекулярные механизмы. «Наука».
Красновский А. А., Брин Г. П. 1949. Докл. АН СССР, 67, 325.— 1965. Докл. АН СССР, 163, 761.— 1970. Сб. Молекулярная фотоника. Л., «Наука», стр. 161.— 1973. Докл. АН СССР, 213, 1431.
Красновский А. А., Брин Г. П., Никандров В. В. 1975. Докл. АН СССР, 220, 1214.
Красновский А. А., Дроздова Н. Н. 1966. Докл. АН СССР, 167, 928.
Красновский А. А., Луганская А. Н. 1968. Докл. АН СССР, 183, 1441.
Красновский А. А., Никандров В. В., Брин Г. П., Гоготов И. Н., Ощепков В. П. 1975. Докл. АН СССР, 225, 711.
Луганская А. Н., Красновский А. А. 1970. Молекулярная биология, 4, 848.

- Ничипорович А. А. 1972. (ред.). Сб. Теоретические основы фотосинтетической продуктивности. «Наука».
- Ощепков В. П., Красновский А. А. 1972. Физиол. растений, 19, 1090.— 1974. Физиол. растений, 21, 462.— 1974. Прикл. биохим. и микробиол., 10, 760.— 1976. Изв. АН СССР. Сер. биол., № 1, 87.
- Ощепков В. П., Никитина К. А., Гусев М. В., Красновский А. А. 1973. Докл. АН СССР, 313, 739.
- Семенов Н. Н. Наука и жизнь, № 9, 10, 1972.
- Фомин Г. В., Брин Г. П., Генкин М. В., Любимова А. К., Блюменфельд Л. А., Красновский А. А. 1973. Докл. АН СССР, 212, 424.
- Шувалов В. А., Красновский А. А. 1975. Биохимия, 40, 358.
- Arnon D. I., Mitsu A., Paneque A. 1961. Science, 134, 1425.
- Venetmann J. R., Berenson J. A., Kaplan N. O., Kamen M. D. 1973. Proc. Nat. Acad. USA, 70, 2317.
- Venetmann J. R., Weare N. M. 1974. Science, 184, 174.
- Bishop N. I., Gaffron H. 1963. In: Protosynthetic Mechanisms in Green Plants. Nat. Acad. Sci., Nat. Res. Comm., 441.
- Black C. C. 1966. BBA., 120, 332.
- Calvin M. 1974. Science, 184, 375.
- Gaffron H., Rubin J. 1942. J. Gen. Physiol., 26, 219.
- Gaffron H. 1972. In: Horizons of Bioenergetics, Academic Press, N. Y.— L.
- Gest G., Kamen M. 1949. Science, 109, 558.
- Good N., Hill R. 1955. Arch. Biochem. and Biophys., 57, 355.
- Kok B., Ruraini H., Owens O. 1965. BBA, 109, 347.
- Stuart T. S., Kaltwasser H. 1970. Planta, 91, 302.
- Zweig G., Aron M. 1965. Biochem. Biophys. Res. Comm., 19, 379.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
АН СССР, Москва

Статья поступила в редакцию
13.V.1976

KRASNOVSKY A. A.

THE PROBLEM OF PHOTOSYNTHETIC HYDROGEN

A. N. Bakh Institute of Biochemistry, Academy of Sciences of the USSR, Moscow

A review is presented on the hydrogen photoproduction in algal cells and model systems composed of chlorophyll, NADH, methylviologen and bacterial hydrogenase.

Hydrogen photoevolution by *Chlorella* was studied with the aid of gas chromatography, the involvement of carbon cycles in the process was confirmed. To simulate the photochemical stage of the reaction the following model systems were proposed.

NADH excited in the main absorption band (365 nm) is capable to reduce viologens and ferredoxin; in the presence of hydrogenase hydrogen gas is evolved. The reaction is sensitized to visible light by porphyrins.

In aqueous solutions of chlorophyll solubilized by detergents+electron donor (NADH, cysteine, etc.)+bacterial hydrogenase, hydrogen gas is evolved under action of red light; efficiency of reaction is comparable with that of chloroplast suspensions; methylviologen enhances hydrogen photoproduction.

The inorganic photocatalysts (TiO₂, ZnO) are capable to photoreduce viologens and produce hydrogen in the similar systems under action of ultraviolet light (365 nm).

The mechanism of reactions studied is considered as well as the perspectives of the study of the problem.

А.А. Красновский.

**Проблемы преобразования и запасания
солнечной энергии при фотосинтезе.**

Вестник Академии наук СССР. 1985, № 3, стр. 3–17.



Академик
А. А. КРАСНОВСКИЙ

ПРОБЛЕМЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ И ЗАПАСАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ФОТОСИНТЕЗЕ

Научное сообщение

Растения преобразуют солнечное излучение, достигающее поверхности Земли, в потенциальную химическую энергию многообразных органических соединений и молекулярного кислорода. Фотосинтез растений обеспечивает пищей и кислородом практически все виды организмов. Энергетические потребности человечества также удовлетворяются главным образом за счет ископаемых продуктов фотосинтеза: нефти, природного газа, каменного угля и различных видов биомассы. Атомные и гидроэлектрические станции пока покрывают не более 5% мирового энергопотребления.

По имеющимся данным¹, структура энергетического баланса развитых и развивающихся стран в наибольшей степени различается величиной потребления биомассы: древесины, отходов сельского хозяйства и т.п.; в развитых странах ее доля составляет лишь около 1%, тогда как в развивающихся странах почти половина всей энергии (около 40%) до сих пор извлекается из биомассы. Ожидается, что к 2000 г. в мировом энергопотреблении увеличится использование атомной энергии, уменьшится доля нефти, возрастет удельный вес угля. Вероятно, доля биомассы в энергопотреблении развивающихся стран значительно уменьшится, а в развитых странах увеличится до 5—10%, причем она будет использоваться более рационально — для микробиологического производства кормового белка, спиртов и горючих газов (метан, водород). Однако несомненно, что к началу третьего тысячелетия большая часть энергии будет по-прежнему производиться путем сжигания ископаемых продуктов фотосинтеза.

Все возрастающее потребление энергии человечеством приводит к тому, что энергия солнечного излучения, накопленная растениями в течение сотен миллионов лет, может быть израсходована для нужд всего лишь нескольких поколений. Быстрый рост объема сжигаемых органических продуктов вызывает увеличение количества углекислого газа в атмосфере,

¹ См., например: *Hall D. O., Bernard G. W., Moss P. A.* — Biomass for Energy in the Developing Countries. Oxford, Pergamon Press, 1982.

что приводит к постепенному повышению температуры за счет «парникового эффекта» с непредсказуемыми экологическими последствиями. (Впрочем, увеличение содержания углекислоты должно стимулировать процессы глобального фотосинтеза.)

Кислород земной атмосферы также возник в результате фотосинтетической деятельности растений. Достоверных данных об уменьшении среднего содержания кислорода в атмосфере пока нет; это, по-видимому, связано с ее большой буферной емкостью и сохранением значительных темпов генерации кислорода фотосинтезирующими организмами — наземными растениями и планктоном океанов. Однако постоянный рост масштабов сжигания органического топлива, истребления лесов, влияние загрязнения окружающей среды на фотосинтез способны нарушить пока еще существующий баланс потребления и образования кислорода, а возможно, и стабильность озонового слоя атмосферы, в поддержании которого, видимо, участвует кислород фотосинтетического происхождения.

Все сказанное убеждает в том, что изучение природы и механизмов фотосинтеза является важнейшим фундаментальным научным направлением. В этой области работают сотни лабораторий во многих странах мира. Ведущие здесь исследования в перспективе должны привести не только к оптимизации биологического использования энергии Солнца, но и к созданию искусственных систем, более полно использующих эту энергию. Ряд соответствующих проблем уже рассматривался нами ранее².

Использование солнечной энергии при фотосинтезе

В основе фотосинтетической деятельности растений лежит реакция образования кислорода и углеводов из воды и углекислоты:



Изменение свободной энергии в ходе этой реакции составляет +120 ккал, откуда следует, что фотосинтез осуществим лишь при подводе энергии извне. Энергия Эйнштейна для света с длиной волны, соответствующей максимуму поглощения хлорофилла (680 нм), составляет около 40 ккал. Таким образом, для обеспечения энергией реакции фотосинтеза теоретически требуется минимум три кванта на молекулу выделяющегося кислорода или ассимилируемой углекислоты.

Измерения квантового выхода фотосинтеза одноклеточных водорослей в оптимальных условиях показали, что на молекулу углекислоты затрачивается, по данным разных лабораторий, от 8 до 12 квантов. Если принять среднюю величину 10 квантов, то максимально достижимый коэффициент преобразования энергии, или коэффициент полезного действия фотосинтеза, в данном случае равен 30%. Остальные 70% энергии солнечного света, поглощенного хлорофиллом, в конечном итоге преобразуются в тепло. Пути расходования этой энергии неясны. Вероятно, она тратится на преодоление потенциальных барьеров промежуточных реакций, в ходе обратных реакций активных фотопродуктов и, возможно, для метаболических нужд зеленой клетки, в том числе для воспроизведе-

² См.: Красновский А. А. Биологическое использование солнечной энергии.— Вестник АН СССР, 1979, № 1, с. 83.

ния самого фотосинтетического аппарата. Здесь следует отметить, что указанный выше максимальный квантовый выход измерен в кратковременных экспериментах с одноклеточными водорослями, и учет реальных затрат энергии на биосинтез фотосинтезирующих структур и размножение клеток должен привести к понижению этой величины.

Коротковолновая граница спектра солнечного излучения у поверхности Земли (около 300 нм) определяется «непрозрачностью» слоя озона для ультрафиолетовых лучей с меньшей длиной волны. Приблизительно половина суммарной энергии спектра приходится на его видимую область и используется растениями для фотосинтеза. Эта часть энергии Солнца получила название «фотосинтетически активная радиация». Оставшаяся энергия приходится главным образом на инфракрасную область и для фотосинтеза не используется.

Следует, однако, отметить, что некоторые фотосинтезирующие бактерии, содержащие бактериохлорофилл В (*Rhodospseudomonas viridis*), могут использовать инфракрасное излучение с длиной волны до 1 мкм. Но их распространение незначительно, и они практически не играют роли в глобальном запасании солнечной энергии, так же как и галофитные бактерии, содержащие бактериородопсин. Несомненно, что изучение фотоавтотрофов, использующих близкое инфракрасное излучение, заслуживает большого внимания.

Итак, лишь половина всей солнечной энергии, падающей на поверхность Земли, представляет собой фотосинтетически активную радиацию. Это означает, что максимальное использование солнечной энергии, достигающей поверхности, не превышает 15%. Как же в действительности используется излучение Солнца растительным покровом нашей планеты? Приближенные оценки показывают, что растения суши и планктон океана запасают при фотосинтезе энергию порядка $3 \cdot 10^{21}$ Дж в год, что составляет не более 0,1% энергии солнечной радиации у поверхности Земли. Но и эта величина на порядок превышает годовые энергетические затраты человечества³.

Существуют громадные резервы для более эффективной утилизации солнечной энергии растениями суши и океана. Даже наиболее продуктивные культурные растения (например, сахарный тростник) в среднем за год потребляют не более 1,5–2% энергии солнечного излучения, а зерновые культуры — до 1%. По существу, именно повышение использования излучения Солнца растениями и растительными сообществами — главная проблема физиологии растений и агротехники.

Интенсивное, высокопродуктивное сельское хозяйство делается все более энергоемким (за счет затрат энергии на мелиорацию, производство химических удобрений и пестицидов, выпуск сельскохозяйственной техники, обеспечение ее топливом и т. д.). Это наглядно подтверждает, например, такой показатель, как отношение запасаемой солнечной энергии к энергозатратам в различных отраслях сельского хозяйства⁴: для интенсивного земледелия эта величина равна двум, тогда как при экстенсивном достигает 20.

Если же наряду с энергозатратами в самом сельском хозяйстве учесть энергию, необходимую для переработки его продуктов, для транспортировки, упаковки и хранения продовольственных товаров, работы системы снабжения и т. д., то, по некоторым данным, на получение од-

³ См.: Hall D. O., Bernard G. W., Moss P. A. Op. cit.

⁴ См.: Одум Г., Одум Э. Энергетический базис человека и природы. М.: Прогресс, 1978.

ной калории пищи в развитых странах затрачивается до 5–10 кал энергии⁵. Таким образом, сейчас в этих странах продукты питания производятся за счет расточительного расходования ископаемых продуктов фотосинтеза.

В связи с большими потерями энергии в животноводстве (так как не более 10% химической энергии растительных кормов превращается в химическую энергию синтезируемых в организме животных мяса и жира) уже давно рассматриваются возможности замены животных белков в рационе полноценными растительными белками с оптимальным набором необходимых аминокислот: так, в целом ряде стран широко используются в пищу соевые бобы. Будущие успехи селекции и генной инженерии фотосинтезирующих организмов позволят существенно увеличить их непосредственное использование для пищевых нужд, вероятно, в сочетании с ферментными препаратами, облегчающими переваривание оболочек растительных клеток.

На производство азотных удобрений путем химической фиксации азота атмосферы приходится до 30% энергозатрат земледелия. Поэтому для снижения энергоемкости сельского хозяйства большое значение имеет проблема биологической фиксации азота.

Наиболее древние фотосинтезирующие организмы — прокариоты (в том числе пурпурные и зеленые фотосинтезирующие бактерии, синезеленые водоросли) способны к автотрофной фиксации молекулярного азота с использованием химической энергии продуктов своего фотосинтеза. В ходе эволюции и в результате специализации биохимических функций высшие растения утратили эту способность. Как известно, лишь бобовые растения «самостоятельно» удовлетворяют свои потребности в азоте за счет симбиоза с клубеньковыми бактериями, осуществляющими гетеротрофную фиксацию и восстановление атмосферного азота. Поэтому весьма перспективны поиски бактерий-азотфиксаторов, которые могли бы жить на корнях не только бобовых, но и злаковых растений. Обсуждается также возможность возвращения высшим растениям утраченной в ходе эволюции способности к фиксации молекулярного азота методами генной инженерии.

Чрезвычайно важно шире использовать в сельском хозяйстве автотрофные фотосинтезирующие азотфиксаторы. На рисовых полях Индии, Индонезии, Японии синезеленые водоросли дают значительную часть необходимого рису азота. Вероятно, на почвах средней полосы масштабы фотосинтетического связывания азота этими организмами можно значительно увеличить при условии правильного подбора культур. Большое внимание привлекает, например, такая эффективная симбиотическая система, как папоротник азолла в сочетании с синезелеными водорослями. По некоторым данным, в тропических странах система азолла — анабена фиксирует до 1 т азота на гектар в год.

Изучение процесса фиксации азота синезелеными водорослями и фототрофными бактериями позволит выяснить биохимические механизмы связи этого процесса с фотосинтезом. Известно что восстанавливающая молекулярный азот энзиматическая система — нитрогеназа — использует органические продукты фотосинтеза в качестве доноров водорода и источника аденозинтрифосфата. Решение проблемы оптимизации и раскрытие взаимосвязи процессов фотосинтеза и азотфиксации безусловно заслуживает больших усилий исследователей.

Молекулярный механизм фотосинтеза

Наиболее характерные устройства фотосинтезирующей клетки — это специальные органеллы (хлоропласты у растений и хроматофоры у бактерий), в которых сосредоточены хлорофилл и другие пигменты, улавливающие солнечное излучение, а также энзиматические

⁵ См.: Steinhart J. S., Steinhart C. E.— Science, 1974, v. 184, N 4134, p. 307—316.

системы, участвующие в темновых стадиях фотосинтетических реакций. Механизм фотосинтеза в клетках, содержащих хлорофилл, можно разделить на две основные части: цепь фотосинтетического переноса электрона и углеродный цикл. В результате работы первой цепи образуются запасные соединения — никотинамидадениндинуклеотидфосфаты (НАДФН или НАДН) и аденозинтрифосфат (АТФ). Они поступают в углеродный цикл, функционирование которого не требует непосредственной активации световой энергией⁶.

Преобразование световой энергии в химическую происходит в цепи фотосинтетического переноса электрона. Исходным донором водорода в этой цепи у растений служат молекулы воды, что и приводит к образованию молекулярного кислорода. Фототрофные бактерии используют здесь другие органические или неорганические доноры водорода; их метаболизм протекает в большинстве случаев в анаэробных условиях, и они не способны к фотохимическому выделению кислорода.

Усилиями многих лабораторий во всем мире выявлена последовательность фотохимических и энзиматических реакций, в ходе которых энергия квантов света используется в двух фотосистемах на различных участках цепи переноса электрона для последовательного поднятия электрона от уровня кислородного (0,8 В) до уровня водородного электрода (0,42 В). Все протекающие здесь реакции сопряжены в мембранах хлоропластов. Тонкие методы «разборки» этих биологических структур с помощью детергентов и изощренная техника разделения позволяют изолировать отдельные фотосистемы цепи переноса электрона и исследовать их функции.

В каждой из двух фотосистем основная масса хлорофилла представляет собой улавливающую свет «антенну»; гораздо меньшая часть пигмента сосредоточена в реакционных центрах, включенных в цепь переноса электрона непосредственно. Энергия света, поглощаемая хлорофиллом «антенны», мигрирует к реакционным центрам, которые и являются теми наименьшими структурными элементами, где происходит первичный фотохимический процесс. Механизм их работы определяет пути первичного преобразования световой энергии. Используя технику постепенной солиubilизации антенного хлорофилла с помощью детергентов, можно в ряде случаев выделить реакционные центры и изучить их работу. В настоящее время наиболее изучены реакционные центры фотосинтезирующих пурпурных бактерий, содержащие бактериохлорофилл, его немагниевого аналога бактериофеофитин, а также доноры и акцепторы электрона, смонтированные на белковых структурах. Существенно то, что квантовый выход первичного переноса электрона в реакционных центрах достигает единицы.

Основными компонентами реакционных центров служат молекулы хлорофилла и феофитина, поэтому необходимо знать природу действия света на эти пигменты, иначе говоря — свойства возбужденного светом хлорофилла и его аналогов.

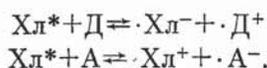
Фотофизика и фотохимия хлорофилла

В Институте биохимии им. А. Н. Баха АН СССР в течение многих лет изучалась фотохимия хлорофилла и его аналогов, то есть обратимые и необратимые превращения пигментов под действием света⁷. Поглощая квант света, молекула хлорофилла переходит в синг-

⁶ См., например: Calvin M. — Science, 1974, v. 194, N 4, p. 375.

⁷ См.: Красновский А. А. Преобразование энергии света при фотосинтезе. Молекулярные механизмы. М.: Наука, 1974.

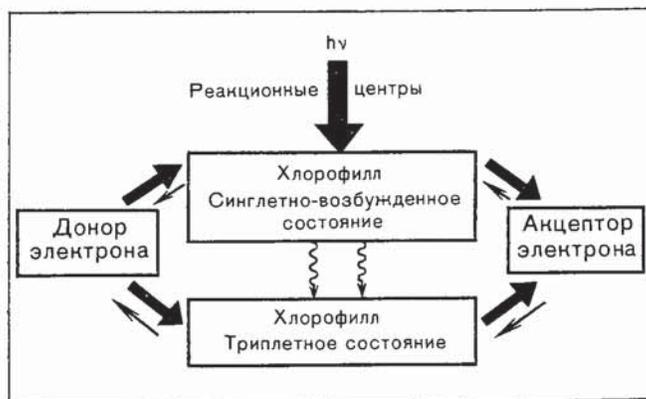
летное возбужденное состояние с длительностью жизни 10^{-9} с, а затем, после некоторой потери энергии, находится в долгоживущем триплетном возбужденном состоянии. Возбужденные синглетные и триплетные молекулы хлорофилла (ниже они обозначаются Хл*) обладают повышенной реакционной способностью. Их взаимодействие с молекулой донора (Д) или акцептора (А) электрона и является первичным фотохимическим процессом, при котором хлорофилл либо отдает свой электрон акцептору, либо воспринимает электрон от донора. В результате образуется пара ион-радикалов:



Существенно то, что эти реакции обратимы, и поэтому хлорофилл под действием света может переносить электрон от донора к акцептору (схема 1).

Схема 1

Фотоперенос электрона возбужденными молекулами хлорофилла



В нашей лаборатории было показано, что образующиеся промежуточные радикальные формы хлорофилла действительно участвуют в переносе электрона. Сравнительное исследование фотохимических свойств хлорофилла и его безмагниевого аналога феофитина показало, что возбужденный хлорофилл обладает большей склонностью к отдаче электрона, а возбужденная молекула феофитина — к его восприятию. Таким образом, фундаментальное свойство возбужденных молекул хлорофилла и его аналогов — способность к переносу электрона лежит в основе действия пигментов в реакционных центрах.

Важное свойство хлорофилловых пигментов в триплетном возбужденном состоянии — способность к эффективному переносу энергии к молекуле кислорода, переходящей при этом в синглетное возбужденное состояние; сенсibilизированная люминесценция кислорода обнаружена в близкой инфракрасной области спектра⁸.

В состав реакционных центров у фотосинтезирующих пурпурных бактерий входят три субъединицы белка (каждая весом около 25 килодальтон), четыре молекулы бактериохлорофилла, две молекулы бактериофеофитина, один-два атома железа в комплексе с убихиноном. В работах В. А. Шувалова, В. В. Климова и других

⁸ См.: Красновский А. А. (мл.). — В кн.: Возбужденные молекулы. Л.: Наука, 1982, с. 32.

Преобразование и запасание энергии при фотосинтезе

9

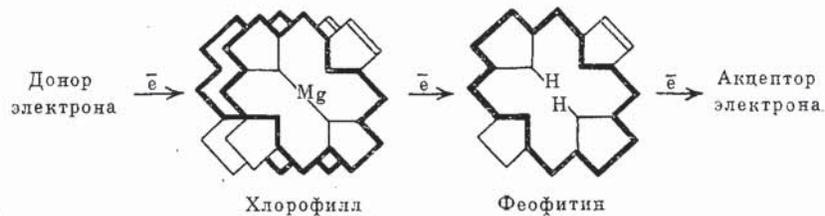
методами лазерной спектроскопии определена длительность элементарных актов переноса электрона и установлена последовательность разделения зарядов между молекулами бактериохлорофилла, бактериофеофитина и убихинона в реакционных центрах бактерий. При поглощении света происходит перенос электрона от димера бактериохлорофилла с максимумом поглощения 870 нм за время 10 пс к другой форме бактериохлорофилла с максимумом поглощения 800 нм. Далее за время около 30 пс электрон переносится к бактериофеофитину. В свою очередь от восстановленной формы бактериохлорофилла электрон воспринимается убихиномом за время около 200 пс.

Эти элементарные процессы приводят к пространственному разделению зарядов между димером бактериохлорофилла «870» и убихиномом с квантовым выходом около единицы. Состояние с разделенными зарядами характеризуется большой длительностью жизни — до 0,1 с. Вероятно, особенности пространственного расположения молекул бактериохлорофилла и бактериофеофитина в реакционных центрах благоприятствуют эффективному разделению зарядов и препятствуют обратным реакциям.

Что касается реакционных центров фотосистем клеток растений, то они пока не выделены в достаточно чистом виде, хотя недавно в препаратах, обогащенных центрами фотосистемы II, удалось наблюдать фотохимический перенос электрона от хлорофилла к феофитину с образованием восстановленной формы этого пигмента. Таким образом, можно полагать, что система хлорофилл—феофитин — это универсальный участок эстафетного переноса электрона в реакционных центрах фотосинтезирующих организмов (схема 2).

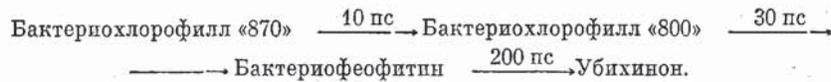
Схема 2

Сопряженный перенос электрона в реакционных центрах с участием хлорофилла и феофитина

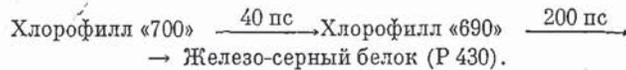


Данные о последовательности переноса электрона в реакционных центрах можно резюмировать следующим образом:

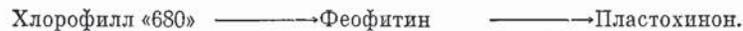
Реакционные центры бактерий:



Реакционные центры фотосистемы I:



Реакционные центры фотосистемы II:



Наиболее достоверны данные, полученные для реакционных центров фотосинтезирующих бактерий; для фотосистемы I первичным является перенос электрона между разными формами хлорофилла; для фотосис-

темы II времена переноса электрона пока не измерены. Механизмы переноса электрона в реакционных центрах бактериальных и растительных клеток рассмотрены в недавних обзорах⁹.

Эффективное преобразование световой энергии в реакционных центрах связано с особенностями структурной организации пигментно-белкового комплекса. Так, например, недавно рассмотрена гипотетическая ориентация молекул хлорофилла в реакционном центре первой фотосистемы¹⁰.

Благодаря специфической молекулярной организации фотосистем и цепи переноса электрона, а также их особому расположению в мембранах хлоропластов и хроматофорах, образующиеся активные окислители и восстановители пространственно разобщены. В настоящее время распространена теория Митчелла, в которой постулируется анизотропное расположение цепи переноса электрона в мембранах и непроницаемость мембраны для ионов водорода.

Пути использования энергии разделенных зарядов

В реакционных центрах происходит первичное преобразование энергии квантов света в энергию разделенных зарядов с квантовым выходом, близким к единице, и с коэффициентом полезного действия, вероятно, достигающим 60–80%. Однако в самом конце метаболической цепи, где образуются конечные продукты фотосинтеза, максимальный к. п. д., по-видимому, не превышает 2–3%. Таким образом, на долгом пути от стадии разделения зарядов до накопления конечных энергозапасяющих продуктов теряется весьма значительное количество энергии, первично поглощенной хлорофиллом.

До сих пор не ясны причины этих потерь, которые связаны не только с работой биохимического механизма цепи переноса электрона, но и со всем метаболизмом фотосинтезирующей клетки. Возникает вопрос, нельзя ли с большей эффективностью и с помощью более коротких метаболических путей использовать энергию разделения зарядов для восстановления углекислоты, ионов водорода или молекулярного азота, а также для окисления воды и других органических и неорганических доноров электрона. При решении этой проблемы особенно важно предотвратить обратные реакции активных промежуточных продуктов путем их разделения с помощью биологических мембран и структур, разделяющих носители электрона, а также обеспечивающих транслокацию протона и последующий синтез АТФ.

Как уже говорилось, эффективному разделению зарядов в реакционных центрах способствует специфическая молекулярная организация этих структур. В некоторых случаях разделение конечных продуктов реакции осуществляется с помощью специализированных органелл растительной клетки: так, например, у синезеленых водорослей вегетативные клетки продуцируют кислород, НАДФН и АТФ, а гетероцисты, работающие в анаэробном микроокружении, содержат нитрогеназу, которая восстанавливает молекулярный азот до аммиака.

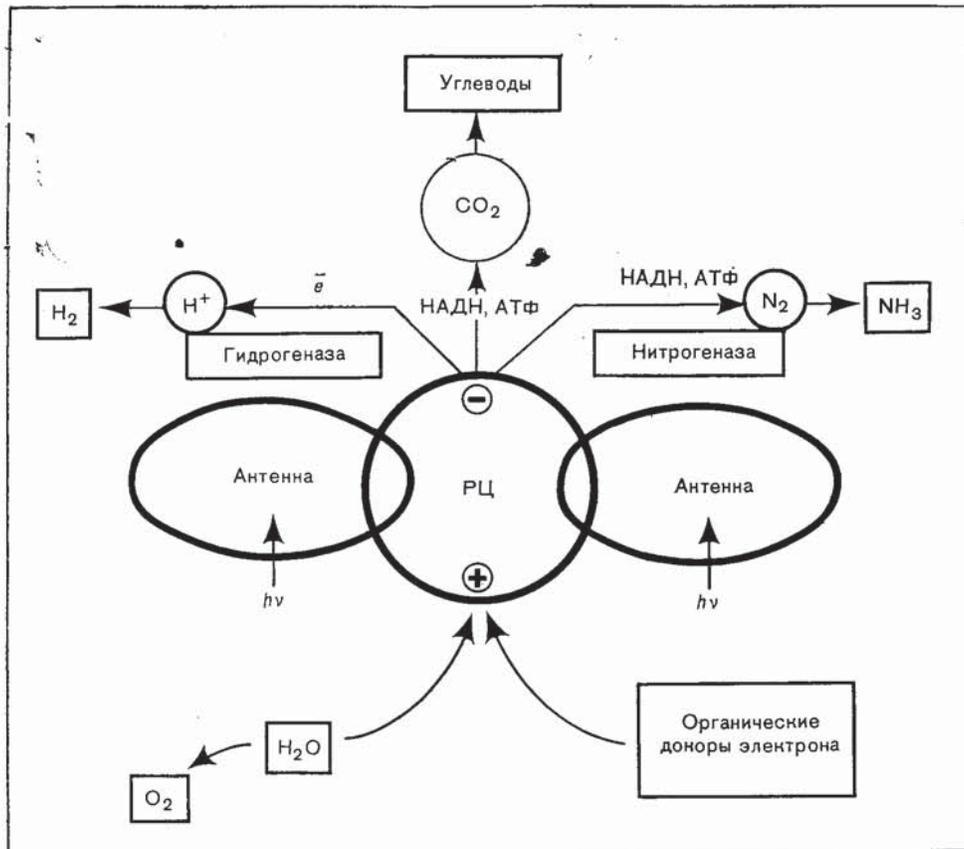
На схеме 3 крайне упрощенно изображены фотопроцессы, лежащие в основе реальных метаболических цепей, которые определяют возможности использования фотосинтезирующих клеток для реализации различ-

⁹ См.: Шувалов В. А., Красноковский А. А. — Биофизика, 1981, т. 26, № 3, с. 544–557; Климов В. В., Красноковский А. А. — Там же, 1982, т. 27, с. 179–189.

¹⁰ См.: Карапетян Н. В., Шубин В. В. и др. Тезисы 16-й конференции ФЕБО. М., 1984, с. 248.

Схема 3

Упрощенная схема переноса электрона в фотосинтезирующих организмах



ных биотехнологий. Каждое звено этой схемы является предметом исследования многих лабораторий в различных странах.

Процесс начинается с поглощения квантов солнечного излучения молекулами пигмента антенны и миграцией энергии возбуждения к реакционному центру. Здесь многое неясно. Почему так малы потери при отводе поглощенной энергии от всей массы хлорофилла антенны к небольшому числу его молекул в реакционных центрах? Какова молекулярная организация этого высокоэффективного физического трансформатора солнечной энергии?

Но вот энергия возбуждения достигла реакционного центра. Мгновенно, за пикосекунды, электрон с димера хлорофилла переносится к феофитину и далее к хинонам: здесь разделенные заряды — «дырки» на хлорофилле и электроны на убикиноне — стабилизируются на время, которое на много порядков превышает длительность первичных процессов переноса электрона.

Как устроена эта преобразующая структура? Как идет ее биосинтез и смена «запасных частей»? Как она сопряжена в пространстве и во времени с работой цепи переноса электрона? Совсем недавно удалось «закристаллизовать» изолированные реакционные центры фотосинтезирующих бактерий¹¹, что позволяет использовать дифракционные методы

¹¹ См: Michel H.— Journ. Mol. Biol. 1982, N 158, p. 567—572.

для раскрытия молекулярного строения этого сложного пигмент-белково-липидного образования.

Далее, после эффективного разделения зарядов в реакционном центре электрон движется по цепи переносчиков, достигая в большинстве случаев ферредоксина. Это активный восстановитель с потенциалом, близким к потенциалу водородного электрода. Что касается движения электрона от донора к «дырке», здесь наиболее важны до сих пор не расшифрованные механизмы восприятия электронов от молекул воды, которое приводит в результате к образованию молекулярного кислорода. Здесь участвуют связанные с белками соединения марганца, но промежуточные стадии этого процесса пока не ясны.

В принципе существует возможность съема энергии разделенных зарядов в виде электрического тока, то есть превращения реакционного центра в фотоэлектрическое устройство; однако эволюция привела к использованию электрона и «дырки» в биохимическом метаболизме, потенциальная эффективность которого весьма велика.

Вернемся к восстановительной ветви пути переноса электрона. Её роль определяется необходимостью конечного восстановления наиболее «окисленных» соединений — углекислоты, молекулярного азота, ионов водорода с использованием восстановленных продуктов в разнообразных метаболических цепях. Возникает практический вопрос: нельзя ли «укоротить» углеродный цикл и этим уменьшить неизбежные потери, возникающие на многочисленных промежуточных стадиях процесса? Можно ли ограничиться восстановлением углекислоты (минуя углеродный цикл) до формальдегида или даже до метана?

Ассимиляты бобовых растений, спускаясь к корням, обеспечивают энергией восстановление азота у симбионтов — клубеньковых бактерий. Однако более эффективно прямое использование ферредоксина и АТФ с участием фермента нитрогеназы для восстановления молекулярного азота, что реализуется у синезеленых водорослей и фотосинтезирующих бактерий.

Выделение водорода одноклеточными водорослями в анаэробных условиях происходит за счет органических продуктов фотосинтеза. Более короткий путь — направить электроны через ферредоксин непосредственно к ионам водорода; в присутствии катализатора — гидрогеназы — наблюдается выделение водорода изолированными хлоропластами, наиболее эффективное в анаэробных условиях с использованием первой фотосистемы и доноров электрона, отличных от воды. Описано большое количество систем, ведущих к фотообразованию водорода¹².

Моделирование фотосинтетических систем

Внимание исследователей привлекает применение принципов фотосинтеза для построения искусственных фотосистем. Следует отметить возможность достижения здесь значительно большего коэффициента преобразования энергии квантов солнечного света в потенциальную химическую энергию, чем максимальный к. п. д. фотосинтеза растений. Для построения искусственных фотосистем в качестве фоторецепторов используется хлорофилл и другие пигменты, изолированные клеточные структуры, содержащие пигменты, а также выделенные из клеток ферментные системы. Конструируемая энергопреобразующая си-

¹² См., например: Topics in photosynthesis. V. 3. Ed. J. Barber. Elsevier, Amsterdam, 1979.

Схема 4

Фотообразование водорода в хлорофиллсодержащих липосомах

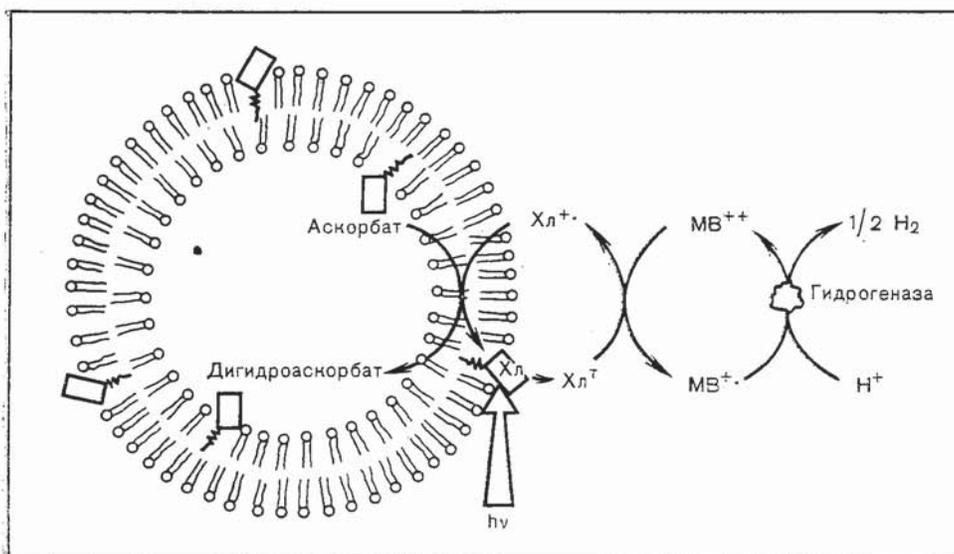


схема должна содержать три основных блока: фотохимическую систему разделения зарядов, медиаторы, переносящие электрон к ферментам, и наконец, — ферментную систему, способную использовать мобилизованный электрон (или «дырку») для получения устойчивых фотопродуктов, запасующих энергию квантов солнечного излучения.

Для разделения фотохимически образующихся активных продуктов (активных окислителей и восстановителей) весьма перспективно создание искусственных мембран.

Так, например, в нашей лаборатории для моделирования отдельных стадий фотопереноса электрона применяются липосомы, содержащие в мембранах хлорофилла А или феофитин А (схема 4). Показано, что в суспензии таких липосом идет фотовосстановление метилвиологена, а затем фотообразование водорода при трансмембранном переносе электрона от аскорбата, находящегося во внутреннем пространстве липосом¹³.

Существенно, что эти реакции не наблюдаются, если донор и акцептор электрона не разделены мембраной. Конечно, целью подобных исследований не должно быть слепое копирование фотосинтетического аппарата растений. Весьма вероятно конструирование эффективных систем, более простых, чем биологические.

Фотохимические процессы в растениях удается моделировать и с помощью неорганических полупроводников, таких как двуокись титана, окись цинка, сульфид кадмия, вольфрамовая кислота и др. В отличие от пигментов эти полупроводники могут играть двойную роль: фотосенсибилизаторов, преобразующих энергию света с разделением зарядов, и катализаторов, на поверхности которых происходит рекомбинация первичных продуктов.

В нашей лаборатории еще в 1961 г. было показано фотовыделение кислорода в водных суспензиях окиси цинка, двуокиси титана, вольфрамовой кислоты в присутствии феррицианида калия или железоаммиачных квасцов. Двуокись титана и

¹³ См.: Красновский А. А., Семенова А. Н., Никандров В. В. — Докл. АН СССР, 1982, т. 262, № 2, с. 469—472.

окись цинка сенсibiliзируют также фотовосстановление метилвиологена, обладающего электродным потенциалом — 0,44 В. При введении в суспензию названных полупроводников катализатора — бактериальной гидрогеназы — в анаэробных условиях наблюдается фотообразование молекулярного водорода. Метилвиологен и органические доноры электрона активируют этот процесс. Недавно осуществлено фотообразование водорода двуокисью титана без гидрогеназы или при использовании органических доноров электрона: трис-(оксиметил)-амин, триэтаноламина, глюкозы, глицерина, этанола и др.¹⁴ В этом случае в суспензии генерируется восстановительный потенциал, достигающий — 0,8 В. Сульфид кадмия сенсibiliзирует фотообразование водорода только в присутствии гидрогеназы и доноров электрона¹⁵. Элементарный механизм подобных реакций можно представить следующим образом. При возбуждении полупроводника светом происходит разделение зарядов. «Дырки» окисляют молекулы воды или присутствующие доноры электрона, электроны же можно использовать для восстановления феррицианида, метилвиологена или ионов водорода — до молекулярного водорода в присутствии гидрогеназы¹⁶.

В настоящее время в ряде лабораторий изучаются фотоэлектрохимические процессы с участием хлорофилла и других пигментов, при которых продукты, запасаящие энергию света, не накапливаются, а электроны и «дырки» взаимодействуют с инертными электродами, образуя на них разность потенциалов¹⁷.

Направленный фотосинтез необходимых продуктов

Биосинтез белков, нуклеиновых кислот, липидов, углеводов происходит во всех растениях за счет солнечной энергии; проблема заключается в том, чтобы направить эти процессы на получение необходимых человеку продуктов. Заманчиво добиться синтеза полноценных пищевых белков в растениях, минуя вторичную переработку последних в организме животных. Возможен также преимущественный синтез липидов или углеводов для энергетических целей.

Все описанные процессы можно оптимизировать, используя общепринятый арсенал методов (поиск мутантов, способных осуществлять тот или иной синтез, применение техники генной инженерии для введения в растительные клетки генов, наделяющих их способностью к фиксации азота, выделению водорода, синтезу желаемых соединений и т. д.).

Среди ряда направлений в данной области внимание исследователей привлекает проблема фотовыделения водорода растительными клетками. В 1942 г. Г. Гаффрон (США) обнаружил, что одноклеточные водоросли в анаэробных условиях теряют способность выделять кислород и вместо него выделяют газообразный водород. Исследования показали, что процесс идет с участием фермента гидрогеназы и тесно связан с углеродным обменом фотосинтезирующей клетки. Данной проблеме посвящено большое число работ; сейчас продолжается поиск наиболее рациональных путей фотосинтетического образования водорода. Здесь возможно сочетание фотосинтезирующих клеток со специализированными микроорганизмами, перерабатывающими органическое вещество с выделением водорода или метана, или даже использование изолированных хлоропластов, кото-

¹⁴ См.: Никандров В. В., Брин Г. П., Красновский А. А.— Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 5, с. 1249—1253.

¹⁵ См.: Красновский А. А., Брин Г. П., Луганская А. Н., Никандров В. В.— Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 4, с. 896—899.

¹⁶ См.: Красновский А. А. Тезисы 16-й конференции ФЕБО. М., 1984, с. 52.

¹⁷ См.: Photochemical conversions. Symposium UNESCO. A. M. Braun (ed.). Lausanne, Press Polytechniques Romandes, 1983.

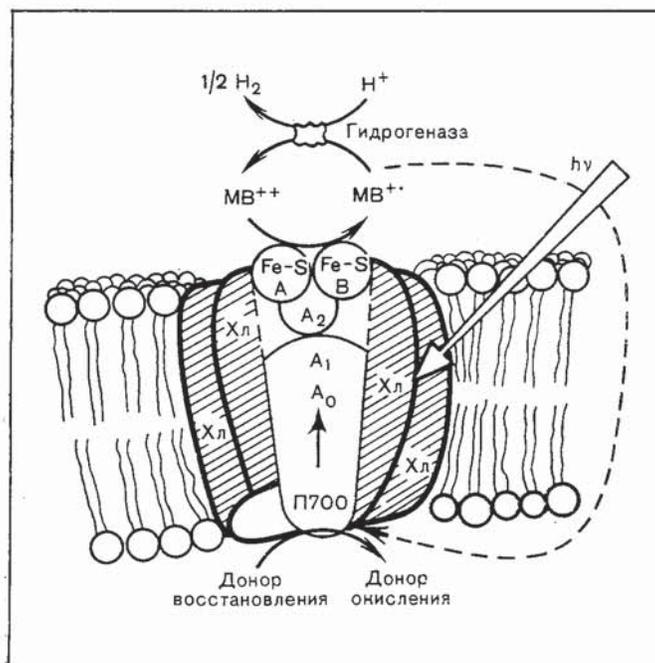
рые под действием света в присутствии бактериальной гидрогеназы также выделяют водород¹⁸.

В нашей лаборатории исследовалось фотовыделение водорода хлоропластами и солюбилизированным хлорофиллом в присутствии препарата гидрогеназы из клостридий (схема 5). В частности, при использовании комбинации доноров электрона (дитиотреитол и аскорбат) в анаэробных условиях без повреждения хлоропластов наблюдалось фотовыделение водорода хлоропластами со скоростью до 500 мкмоль на 1 мг хлорофилла в час¹⁹.

Наряду с этим все больший интерес вызывают возможности рационального использования конечной продукции фотосинтеза — биомассы (стебли, листья и корни растений, древесина, различные отходы, содер-

Схема 5

Фотообразование водорода хлоропластами



жащие целлюлозу). Основные пути утилизации растительной биомассы связаны с ее переработкой в пищевые и технические продукты. Использование биомассы и органических отходов для этих целей, а также для получения энергии — в значительной степени микробиологическая проблема. Здесь важная стадия — химическая или ферментативная переработка целлюлозы для получения глюкозы и последующего микробиологического синтеза белка, а также получения спиртов или горючих газов — метана и водорода. Поиск наиболее рациональных методов сбора и переработки растительного сырья и отходов органического вещества — сложнейшая технологическая и экономическая проблема. Можно предполагать, что ее

¹⁸ См.: *Krasnovsky A. A.* — In: *Topics in photosynthesis*. V. 3. Ed. J. Barber. Elsevier, Amsterdam, 1979, p. 281—298; *Кондрагьева Е. Н., Гогогов И. Н.* Молекулярный водород в метаболизме микроорганизмов. М.: Наука, 1981.

¹⁹ См.: *Красновский А. А., Чан-ван-ни, Никандров В. В., Брин Г. П.* — Молек. биол., 1980, т. 14, № 2, с. 287—298.

успешное решение позволит удовлетворить часть кормовых потребностей животноводства и энергетических нужд сельского хозяйства.

Возможные пути увеличения производства самой биомассы связаны с селекцией растений, эффективно преобразующих солнечную энергию в материал листьев, стеблей и т. д. В целом же наиболее важной остается глобальная проблема всемерного повышения коэффициента использования солнечной энергии культурными растениями. Ее решение требует обширного комплекса исследований по физиологии растений и агротехнике, а также изучения механизмов регуляции фотосинтетической деятельности растительных организмов и их продуктивности²⁰.

На основе фундаментальных исследований фотосинтетических процессов можно надеяться на решение следующих прикладных задач:

конструирование непрерывных фотобиохимических систем, использующих весь спектр солнечного излучения, достигающего поверхности Земли, с предельным практически достижимым к. п. д. (до 30%);

создание с помощью методов генной инженерии фотобиотехнических систем, способных к направленному синтезу разнообразных соединений (углеводородов, белков, липидов, различных биологически активных соединений);

реализация фотобиотехнических систем для образования водорода или восстановления молекулярного азота;

широкое развитие фотобоники, то есть создание искусственных систем, преобразующих и запаасающих солнечную энергию, в том числе осуществляющих фотолит воды на водород и кислород с использованием ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области солнечного спектра;

создание осветительных устройств с использованием принципов и механизмов биолюминесценции за счет солнечной энергии, запаасаемой в продуктах фотосинтеза.

Развитие человеческого общества неизбежно потребует более полного овладения солнечной энергией, поэтому познание природы фотосинтеза растений останется одной из наиболее актуальных и практически значимых фундаментальных проблем биологии.

Выступая в ходе обсуждения научного сообщения, член-корреспондент АН СССР А. Е. Шилов остановился на проблеме химического моделирования процессов фотосинтеза. Пионером этого направления в СССР является коллектив, возглавляемый А. А. Красновским. В Институте химической физики (ИХФ) АН СССР также ведутся работы в данной области. За последние годы здесь удалось создать химическую модель фотосистемы I, где используются доноры электронов, более эффективные, чем вода, а продуктом является молекулярный водород с высоким квантовым выходом. Реализована и фотосистема II, с квантовым выходом выделения кислорода в десятки процентов. Создание химической модели реального процесса фотосинтеза в целом требует объединения двух фотосистем. Для этого необходимо использование тех или иных мембран, например, фосфолипидных, так как иначе происходит обратный перенос электронов, а следовательно, потеря энергии. В области применения мембран достигнуты важные результаты в ИХФ и в Институте катализа СО АН СССР (работы члена-корреспондента АН СССР К. И. Замараева). Создано несколько систем с квантовым выходом переноса электронов через мембрану 10–15%, тогда как совсем недавно этот показатель составлял лишь тысячные доли процента.

Член-корреспондент АН СССР Р. П. Евстигнеева обратила внимание на то, что изучение механизма действия реакционных центров хлоропластов связано с более широкой проблемой исследования всего класса порфиринов. Многие соединения этого класса могут быть использованы в качестве биологических катализаторов

²⁰ См.: Физиология фотосинтеза. Отв. ред. А. А. Ничипорович. М.: Наука, 1982.

целого ряда практически важных химических процессов, а также в медицине, в частности, для лечения раковых опухолей.

А. Ю. Борисов (Московский университет) отметил большие успехи, достигнутые в установлении трехмерной молекулярной структуры реакционных центров фотобактерий, причем важную роль здесь сыграли работы отечественных ученых. Реакционный центр есть не что иное, как особого рода молекулярный генератор, преобразующий солнечную энергию в химическую, а на промежуточных этапах — в электрическую. Сейчас основные принципы его действия изучены настолько, что есть все предпосылки для развертывания работ по химическому моделированию этой системы с перспективой ее практического использования для получения электрической энергии.

Успехи, достигнутые в раскрытии механизма начальных стадий фотосинтеза, во многом определяются исследованиями фототрофных микроорганизмов, имеющих более простой, чем у растений, фотосинтезирующий аппарат, сказала член-корреспондент АН СССР Е. Н. Кондратьева. Важно и то, что существуют микроорганизмы (галобактерии) с совершенно особым типом фотосинтеза, при котором солнечная энергия утилизируется не с помощью хлорофилла, а посредством каротиноид-белкового комплекса. В связи с этим можно предположить существование в природе и других, еще не обнаруженных фототрофных микроорганизмов с особыми формами фотосинтеза.

Дальнейшие исследования известных сейчас фототрофных микроорганизмов могут привести к таким практически значимым результатам, как создание микробиологического процесса связывания атмосферного азота до аммиака за счет солнечной энергии, процессов синтеза молекулярного водорода, глицерина, сахаров и некоторых других веществ с участием фототрофов, а также с использованием получающейся биомассы в животноводстве.

Как подчеркнул член-корреспондент АН СССР А. А. Ничипорович, процесс фотосинтеза является единственным первичным источником как органических ископаемых, так и всей биомассы планеты. За время своего существования фототрофные организмы перевели в состав органического вещества огромное количество водорода, воды и двуокиси углерода первичной атмосферы, насытив атмосферу кислородом, а почву гумусом. На этой основе впоследствии сложился уравновешенный круговорот с участием разнообразных гетеротрофных организмов. Таким образом, в результате жизнедеятельности растений состав атмосферы и почвы изменился весьма сильно по сравнению с начальным, который для самих же растений был оптимален. Именно этим прежде всего объясняется тот факт, что реальная продуктивность современных растений, в том числе всех культурных растений, значительно ниже потенциальной.

На повышение эффективности фотосинтетической деятельности растений и должны быть направлены основные усилия исследователей, работающих в данной области.

Проблема использования солнечной энергии, сказал академик М. А. Марков, это не только биологическая, и не только химическая, но и физическая проблема. Если заглядывать не в ближайшее будущее, а несколько дальше, то более перспективным путем развития, видимо, следует признать все же не ядерную, а солнечную энергетику, хотя сейчас рентабельность соответствующих устройств недостаточна. Несомненно, эта важнейшая проблема требует значительно большего внимания. В частности, было бы целесообразно заслушать на Президиуме АН СССР научное сообщение о возможностях и перспективах физических методов использования энергии Солнца. В более широком плане, возможно, следует подумать о создании комплексной программы фундаментальных и прикладных исследований в данной области, объединяющей усилия биологов, химиков и физиков.

Завершая обсуждение, вице-президент АН СССР академик В. А. Котельников отметил глобальное значение вопросов, поднятых в научном сообщении А. А. Красновского, и поблагодарил его за интересное и актуальное выступление.

Alexander A. Krasnovsky.
Excited chlorophyll and related problems.
Photosynthesis Research, 1992, vol. 33, p. 177-192*.

* Статья печатается с любезного разрешения издательства «Springer».

Photosynthesis Research 33: 177–193, 1992.
© 1992 Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands.

Personal perspective

Excited chlorophyll and related problems*

Alexander A. Krasnovsky

A.N. Bakh Institute of Biochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky prospect 33, 117071 Moscow, Russia

Received 20 May 1992; accepted 20 May 1992

Key words: chlorophyll photochemistry, hydrogen photoproduction, pheophytin, reaction centres, solar energy conversion, titanium dioxide

Abstract

A historical outline is presented of the primary light energy conversion in photosynthesis studied by our research group. We found that photoexcited chlorophylls, pheophytins and porphyrins are capable of reversible and irreversible oxido-reduction. The mechanism of the photosensitized electron transfer from donor to acceptor molecule is based on the reversible photochemical oxido-reduction of the pigment-sensitizer. This property of the excited pigments is realized in the reaction centres of photosynthetic cells when photooxidation of bacteriochlorophyll(s) or chlorophyll of Photosystem II is coupled to pheophytin reduction leading to the final charge separation.

The studies of the state and function of pigments in the course of chlorophyll biosynthesis in cellular and non-cellular systems revealed different monomeric and aggregated forms of pigments and the phenomenon of self-assembly of various forms of chlorophylls, bacteriochlorophylls and protochlorophylls. The discovery of protochlorophyll photoreduction in non-cellular system allowed the study of the molecular mechanisms of this reaction.

In order to construct models of photosynthetic charge separation, we used inorganic photocatalysts-semiconductors, mainly titanium dioxide, and pigments incorporated into detergent micelles or lipid vesicles. To prevent back reactions we used heterogeneous systems where primary unstable products were spatially separated; coupling of solubilized chlorophylls or semiconductor particles with bacterial hydrogenase led to molecular hydrogen photoproduction. Light excitation of some coenzymes, mainly NADH and NADPH, was considered from the point of view of early events of chemical evolution.

Now we are interested in the creation of photobiochemical systems using principles of photosynthesis for the conversion and storage of solar energy.

I have been invited by Govindjee, the editor of the Historical Corner of *Photosynthesis Research*, to write the history of my studies in the field of photosynthesis. This proposition agreed with my vague intention to review my past in order to see the future clearer. The elucidation of molecular mechanisms of primary light energy conversion in photosynthesis is the main problem that I have been interested in during my career.

* Written at the invitation of Govindjee.

The main line of research was initially to study chlorophyll photochemistry and realize gradual complications of model systems in an effort to mimic the events taking place in biological structures. Another line of research was the reassembly of photosynthetic structures of the cell to understand their functional interaction and coupling. Finally, we came to the study of the primary events of light energy conversion directly in intact photosynthetic structures and cells using sophisticated spectroscopic techniques.

180

Like a *Chlorella* cell, our laboratory duplicated several times still preserving the 'mental double helix' necessary for its survival and development (see Bibliography 1983).

The early days

I will now begin with recollections. I was born in Odessa on August 26, 1913. In 1921, my family moved from Odessa to Moscow. There I began to study in the experimental school in the Arbat region of Moscow. In this school, freedom dominated. For instance, being left-handed I was not forced to write with my right hand.

In 1931, after graduating with Chemistry courses, and at the age of 18, I began to work as a chemist at Butyrsky dye factory in Moscow. There I worked till 1936. At the same time I studied at the evening faculty of the Mendeleiev Chemical-Technological Institute from where I graduated in 1937 as a Chemical Engineer. In 1938 I got married to my former classmate Fania Kromysheva who has been my wife and friend ever since.

My diploma work was devoted to the study of the red dye-aluminum-calcium complex of alizarin-(dioxyanthraquinone). At that time I first faced the problem of dye bleaching under the action of light. Then I was invited to be a post-graduate student at the same Institute and the head of the department, Professor Vassily Kiselyov, gave me carte blanche in choosing the theme of my dissertation in the general area of Dye Chemistry and Technology. I had chosen the problem of photosensitizing action of titanium dioxide in connection with the phenomenon of photochemical destruction of dye coatings.

In 1940 I was awarded the candidate degree (Ph.D) in chemistry; my examiner was the outstanding photochemist academician Alexander Nikolaevitch Terenin. Science was his life. He always had his own way in solving complicated scientific problems by simple experimental means. Though Terenin lived and worked in Leningrad and I in Moscow we actively discussed the basic problems of photochemistry. During

the war I was involved in chemical defense. In 1942, my son Alexander was born in Siberia.

At the end of the war, Academician A.N. Terenin offered me a doctorate position in the Academy of Sciences of the USSR to study the action of light on biochemical processes. Both of us felt clearly that for the survival of mankind the main problem was not arms race but efficient solar energy conversion in photosynthesis. After a severe heart attack, A.N. Terenin was in a hospital; it was there that he corrected the proofs of his original book 'Photonics of Dyes'. This wonderful book was published immediately after his death, and it was the best memorial of his noble life in science (Terenin 1967).

In 1945, a small research group was organized at the A.N. Bakh Institute of Biochemistry under Terenin's supervision. This group was named later laboratory of photobiochemistry; it still exists. My first associate was Galina Brin and then Vyacheslav Evstigneev. We used laboratory-made equipment for spectroscopy, but in 1946 we were lucky to obtain a Beckman DU spectrophotometer from the USA by way of the Institute of Vitamins. We got it in exchange for an analytical balance; I doubt if it was really a fair exchange.

We used the apparatus as a spectrophotometer and with minor modifications, as a fluorometer. We used Thunberg tubes modified for placement into the cuvette holder of the Beckman DU spectrophotometer. This simple technique allowed us to investigate the action of light under anaerobic conditions. Another instrument used in our research was a Warburg apparatus with the illumination lamp immersed into the bath under the bottom of the vessels.

It seemed to us that the studies of photochemistry of chlorophyll (Chl) and its analogs would allow us to understand the mechanisms of primary energy conversion in photosynthesis and would provide us with an opportunity to construct model systems for the conversion of light energy into chemical energy. In 1948 I was awarded the Doctor of Science Degree presenting a dissertation entitled 'The Study of Photochemical Reactions in Photosynthesis'. In 1962 I was elected the correspondent member of the Academy of Sciences of the USSR, and in 1976 – the full member of the Academy.

Photochemistry of chlorophyll

The photosensitizing action of chlorophyll was observed already in the last century. Edmond Becquerel demonstrated the sensitization of silver bromide by chlorophyll, and the famous Russian botanist Timiriazev in his 1903 Croonian lecture titled 'The cosmic role of plant' demonstrated that the action spectrum of this reaction coincided with the Chl absorption spectrum.

It is well known that Edmond Becquerel's son, Henry Becquerel, studied the effect of fluorescent substances, Chl and uranium salts among them, on photographic plate. Having found the effect of uranium on a photographic plate wrapped in a black paper, he discovered radioactivity. Thus, the phenomena of photosensitization by Chl and radioactivity have come from the same cradle. Who would have foreseen a century ago that these phenomena would make the basis for the use of the atomic energy and the biological use of solar energy?

A comprehensive review of the state of the problem and its history was given by Eugene I. Rabinowitch (1945, 1951, 1956) in his classical book 'Photosynthesis' which became the manual in our laboratory. The three volumes of this book were published in English by Interscience Publishers, then translated and published in Russian during 1951–1959 in Moscow by 'Inostrannaya literatura' (Foreign Literature) Publishers.

Photosynthesis begins with absorption of light quantum by chlorophyll molecule. The light-excited molecules initiate a chain of reactions leading in the end to the reduction of carbon dioxide to carbohydrate and the oxidation of water to oxygen.

What happens to Chl under the action of light? This was the problem I was interested in in the first place. Educated as a chemist, I looked for the simplest models to study the process. My education in biochemistry greatly improved when Academician Vladimir Engelhardt invited me to translate into Russian some papers from 'Currents in Biochemical Research' (D. Green Ed, 1946) issued in Russian in 1948. The spatial conjugation of reaction sequence catalysed by enzymes gradually replaced in my mind simple chemistry which I used to treat as a free game of molecules. At that time Chl was too complicated

for me. I began with an investigation of spectral and photochemical properties of synthetic phthalocyanins and their magnesium and cuprous complexes.

In the first study (Krasnovsky and Brin 1946), we wanted to elucidate the ability of phthalocyanins to photosensitize the oxidation of ascorbic acid by oxygen in the air. It appeared that water suspensions of all phthalocyanins actively photosensitized ascorbate oxidation, regardless of the nature of the central metal atom. In contrast, the most active was magnesium phthalocyanin when dissolved in organic solvents; this was very similar to Chl in spectral and photochemical characteristics (Krasnovsky and Brin 1947). In these experiments two possibilities were revealed, which we subsequently studied in our group: Photosensitization in the solution with the predominant activity of the monomeric pigment in the triplet excited state, and semiconductor photocatalysis.

The assumptions on the possibility of the oxidative-reductive transformations of Chl in the course of its action were advanced by many researchers in the past. One had to find out in direct experiments whether such transformations really took place. We proposed that Chl photo-reduction accompanied by anion radical formation must be more stable in the basic medium, in accordance with Linus Pauling's concept of structure resonance. Indeed, in experiments with ascorbic acid as electron donor in pyridine solution, I could observe reversible chlorophyll photo-reduction (Krasnovsky 1948) accompanied with the formation of a red intermediate having absorption maximum at 520 nm reacting reversibly in the dark, with the regeneration of the initial pigment. The same property was intrinsic to all analogs and derivatives of chlorophyll (see review, Krasnovsky 1960). It was the first reversible photochemical reaction of Chl observed *in vitro**; thus, it attracted attention (Bannister 1959, Seely and Folkmanis 1964, Scheer and Katz 1974, and many others).

I found that during photooxidation of magnesium phthalocyanin, Chl and bacteriochlorophyll (BChl) by air oxygen or benzoyl peroxide, labile photooxidized compounds were formed,

* Known to us as the Krasnovsky reaction—Govindjee (ed.).

182

alongside with irreversible oxidation, regenerating Chl after the introduction of the reductant-ascorbic acid (Krasnovsky 1947). Subsequently, we managed to observe a reversible photooxidation of Chl, BChl and their analogs by quinones in viscous alcohol-glycerol media at -70° . The low temperature and viscosity prevented the fast back reaction of the oxidation products. After thawing, the reactions were reversible, with a complete regeneration of the initial pigment (Krasnovsky and Drozdova 1963). In these experiments under stationary illumination, we measured the absorption spectrum of photooxidized and photoreduced intermediates of Chl and its analogs which coincided with flash photolysis measurements. We wanted to see the oxidation-reduction limits within which Chl-photosensitized electron transfer is possible from the donor molecule to that of the acceptor.

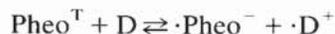
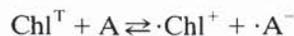
In the early nineteen fifties, Melvin Calvin's research group discovered the path of carbon dioxide fixation and all the intermediates involved in the intricate dark enzymatic cyclic processes, now known to many as the Calvin-Benson-Bassham cycle (see Calvin 1989). This cycle that involved the reduction of carbon dioxide required introduction of the reduced pyridine nucleotides and ATP formed in the photochemical processes.

We tried to elucidate the possibility of chlorophyll-photosensitized pyridine nucleotide reduction in the model system: ascorbate-Chl-NAD (nicotinamide adenine dinucleotide). Indeed, under the action of the red light absorbed by Chl we observed NAD photoreduction (Krasnovsky and Brin 1949). Nowadays, we would call this reaction a simple model of photosystem one. Unfortunately, our technique did not allow us to see this reaction in the cells. Two years later (1951), in three laboratories, those of Daniel Arnon, Hans Gaffron and Severo Ochoa the possibility of NADP reduction by chloroplasts was proved, which is the keystone of the photosynthetic electron transfer chain.

We investigated the photochemical electron transfer in different systems by varying the types of electron donors (D) of pigment-sensitizers and of electron acceptors (A). One could expect that the mechanism of these reactions includes the stage of photochemical Chl interaction with electron donors or acceptors and the subsequent

dark stage of active intermediates' interaction with molecules of electron donors or acceptors. Various systems of this type were studied in our group (Evstigneev 1968, Krasnovsky 1968, 1972).

Thus, we revealed the possibility of the reversible photoreduction and photooxidation of chlorophyll, bacteriochlorophyll, protochlorophyll, pheophytins and their analogs in the course of the photosensitized reactions (see Fig. 1). In these model reactions in solutions, the primary photoprocesses include formation of triplet (T) states and then that of a pair of cation (+) or anion (-) radicals, whose appearance was measured with the aid of electron spin resonance (ESR).



Our measurements were done together with Anna Umrikhina and in collaboration with Lev Kayushin's group in the Institute of Biophysics (1955–1979). In these experiments, the samples were illuminated directly in the cavity of the ESR apparatus (see review, Krasnovsky et al. 1977).

Thus, we proved the validity of our assumption that the excited Chl molecule serves as an uphill electron carrier.

In the homogeneous systems studied, energy storage was insignificant due to the efficient back reactions of the active products formed – the oxidant and the reductant. Therefore, we turned to investigations of these reactions in heterogeneous systems – detergent micelles and liposomes, in order to spatially separate active intermediates.

Such systems were being used and studied by Melvin Calvin, Gordon Tollin, H.T. Tien and others. A peculiarity of our experiments was the introduction of ascorbic acid inside the liposome vesicles, and the use of methyl viologen and its derivatives (having the redox potential close to that of the hydrogen electrode) as terminal electron acceptors in the exterior aqueous phase (Krasnovsky et al. 1982).

In these experiments we introduced into liposomal membrane bilayer Chl, pheophytin, bacteriochlorophyll and bacteriopheophytin. Il-

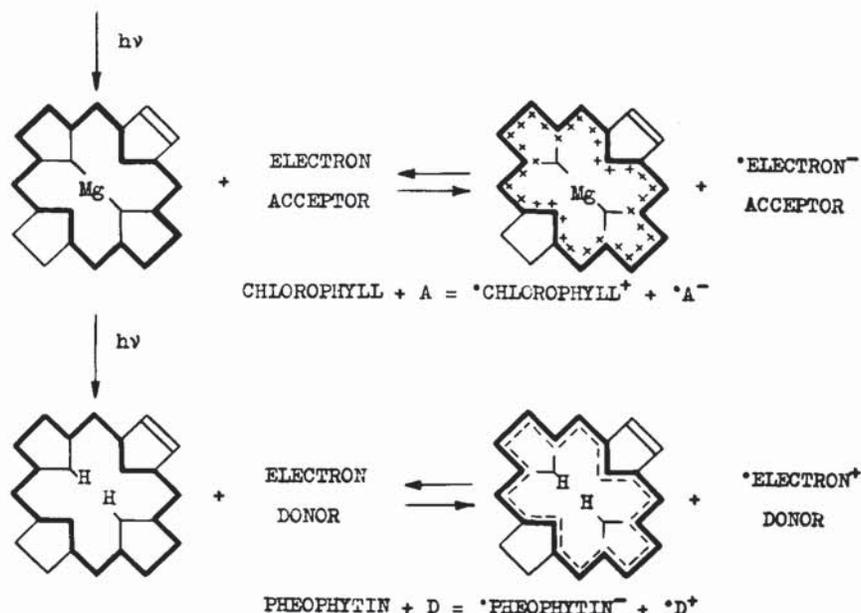


Fig. 1. Reversible photooxidation and photoreduction of chlorophyll and pheophytin.

luminating liposome suspensions with red light, our research group observed in the case of bacteriopheophytin, the reduction of the electron acceptor methyl viologen and its derivatives with an efficiency up to 30% (Semenova et al. 1987a,b). After introduction of the appropriate catalyst into the system (bacterial hydrogenase), we observed molecular hydrogen evolution (Fig. 2). There is no doubt that monomeric pigment molecules in their triplet excited states are active in these cases.

Flash photolysis experiments showed that in the case of bacteriopheophytin the primary event is photoreduction of the pigment in the triplet excited state and the secondary event is electron

transfer to methyl viologen. Transmembrane potential greatly affects the charge separation (Nadtochenko et al. 1991). It is not quite clear if the lateral diffusion of pigment molecules in bilayer membrane takes place or if an electron transfer tunneling occurs. In any case, liposomes are a promising model of charge separation in photosynthesis and further studies of the mechanism of this process seem worthwhile. I would like to mention that we studied these reactions mostly in the absence of oxygen; we knew that triplet excited states play other peculiar roles in the photosensitized reactions when molecular oxygen is involved.

In 1976, A.A. Krasnovsky Jr. discovered the

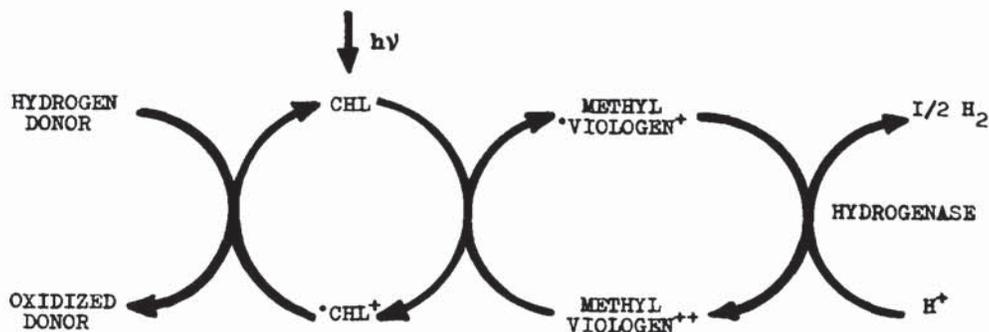


Fig. 2. Scheme of photosensitized methyl viologen reduction.

184

phenomenon of photosensitized luminescence of singlet oxygen in solutions in the near infrared region (1270 nm) when excited triplet molecules of chlorophyll and its analogs efficiently transfer energy to dioxygen molecules with a quantum yield approaching unity (Krasnovsky Jr. 1976, 1979). This discovery led to the possibility of studying mechanisms of photooxidation by direct spectroscopic techniques being realized in several laboratories.

Already in the beginning of our studies a question had arisen, as to what extent these photochemical Chl reactions in model systems could be realized in chloroplasts and bacterial chromatophores. The next logical step was to study the state of chlorophyll in photosynthetic cells and to integrate information from *in vitro* studies with *in vivo* studies.

The state of chlorophyll and its analogs in cells

C. Stacy French at the Carnegie Institute of Washington, applying derivative spectrophotometry, revealed a complicated structure of the chlorophyll absorption bands in the cells (French et al. 1972).

In the measurements performed in the nineteen fifties we observed various absorption maxima in leaves. We used water-infiltrated young leaves to avoid scattering, and a powerful light source in the spectrometer to use as narrow a slit as possible. The best resolution was in the case of transparent thallus of red algae *Phyllophora* (Krasnovsky et al. 1956). We had come to the conclusion that different forms of chlorophyll and its analogs exist in cells (Krasnovsky and Kosobutskaya 1953).

We proposed that the long-wavelength shift of the dominant maximum in Chl absorption of leaves (as compared to that of the dissolved pigment) was due mainly to pigment aggregation, i.e., intermolecular interactions of Chl and its analogs. Similar ideas were developed in Joseph Katz' laboratory (see Katz 1990). We performed a series of experiments on spectral properties of the aggregated Chl forms obtained as solid films by evaporation of pigment solution *in vacuo* or in the aqueous colloid solutions. It appeared that in solid pigment films all possible

variants of intermolecular interactions may be realized at random (Krasnovsky et al. 1953, 1962).

In experiments performed together with Margarita Bystrova (1960–1983), we observed the formation of various long-wavelength pigment forms by treatment of solid films of chlorophylls, bacteriochlorophylls and other pigments with vapours of water, ammonia and some other low molecular weight compounds. These results were good models for the state of pigments in plant cells (Krasnovsky and Bystrova 1980). The most amazing was the behavior of bacteriochlorophylls: Their solid films showed identical absorption spectra to those of bacterial cells having absorption maxima in the red (Krasnovsky et al. 1952) and similar luminescence properties (Krasnovsky et al. 1962). A question arose: How could this phenomenon be consistent with the fact that *in vivo* pigments exist as pigment–protein complexes. It should be assumed that in protein structures, pigment molecules are located close enough for the interaction with π electron clouds of the system of conjugated double bonds.

In the above cycle of studies we managed to show the spectral identity of the bulk of Chl in chloroplasts and chromatophores of bacteria to the aggregated forms of the pigments. Of course, the role of pigment–protein interactions could, and should, not be denied.

In the nineteen fifties, we had arrived at a hypothesis that in the course of Chl biosynthesis, monomeric Chl must be formed, and during Chl accumulation in thylakoid membrane, aggregation must take place, leading to the appearance of long-wavelength pigment forms.

Based on these assumptions, together with Felix Litvin, we investigated spectral and photochemical properties of Chl during the greening of etiolated leaves (Litvin and Krasnovsky 1957). For luminescence spectrum measurements in the course of the greening process we used the technique of fast freezing of leaves by their immersion in liquid nitrogen. The placement in liquid nitrogen stopped the greening process at any stage, and the measurements of the luminescence spectrum allowed us to observe the properties of pigments in such fixed states. Indeed, at the initial stages of greening, an intermediate with fluorescence maxima at 670–690 nm domi-

nated, and with increased Chl accumulation and the evident greening of the leaf, the fluorescence maxima shifted to 730 nm, which we related to the aggregated pigment forms (Litvin and Krasnovsky 1957).

We revealed in the above studies the transformation of protochlorophyll(-ide) with fluorescence maxima at 655 nm to chlorophyll(-ide) and 'inactive' form with maxima at 630–635 nm. These observations through fluorescence spectroscopy could be correlated with the findings of Kazuo Shibata (1957) made through absorption spectroscopy of greening etiolated leaves. Litvin et al. (1959) discovered chlorophyll precursors in green leaves too. Recently, Nikolai Lebedev, Pavel Shiffel and I (1985) confirmed Litvin et al.'s findings and, using luminescence measurements, observed a similar sequence of protochlorophyllide photoreduction intermediates in green leaves even when an excess of chlorophyll made spectral measurements quite difficult.

Thus, we have managed to observe, in the pigment apparatus of plants, the presence of various Chl forms: aggregated and monomeric, having different spectral and photochemical properties (see review, Krasnovsky 1960, Virgin and French 1973). However, experiments of many research groups showed by far a more complicated picture of biogenesis, where chlorophyll-protein complexes of the light harvesting antenna and reaction centers are formed (Belyaeva and Litvin 1989).

Photobiosynthesis of chlorophyll in non-cellular systems

We tried to achieve photoreduction of protochlorophyll in solutions using ascorbic acid or NADH as electron donor. However, in experiments performed together with Xenia Voynovskaya, Margareta Bystrova, Ferenz Lang and Inna Safronova (see review Krasnovsky et al. 1984) we observed only partial reduction of protochlorophyll to chlorophyll-like compounds. Moreover, the quantum yield of this process was much lower than that in etiolated leaves. In basic media, most of the pigment was reversibly photoreduced to an intermediate having an ad-

sorption maximum at 470 nm (Krasnovsky and Voynovskaya 1949).

With the goal of studying Chl photoformation in the simplest systems, we revealed that cell-free homogenates of the etiolated leaves, prepared in the dark, could under illumination transform protochlorophyll(-ide) to chlorophyll(-ide) (Krasnovsky and Kosobutskaya 1952). However, no further accumulation of the aggregated pigment forms took place here. These experiments allowed us to study protochlorophyllide photoreduction in non-cellular systems.

Different forms of protochlorophyll(ide) with fluorescence maxima at 623, 640 and 655 nm were revealed in our experiments and their photochemical activities were studied; by centrifugation it was possible to achieve partial separation of these forms in different subcellular structures (Krasnovsky et al. 1961). Probably, in Chl photobiosynthesis the triplet-excited state of protochlorophyllide may be active. Actually, protochlorophyllide phosphorescence in leaves, as well as the ability of this pigment to generate singlet oxygen efficiently, has been observed (see Krasnovsky Jr. et al. 1977, and Krasnovsky Jr., 1982).

The question of the nature of the various chlorophyll-protein complexes formed in the course of biosynthesis was developed in many other laboratories while we concentrated, mainly, on the spectral and photochemical properties of pigments formed during greening.

Reaction centers

For a long time we have been interested in the question of pheophytin participation in the primary processes of photosynthesis. Alongside with the magnesium complexes (i.e., chlorophylls) we have always studied the photochemistry of pheophytins. Pheophytins have a more pronounced ability to be photoreduced while chlorophylls can be more easily photooxidized. During pigment extraction from green leaves, small amounts of pheophytin were detected by researchers in our group as well as elsewhere. Pheophytin, thus observed, has usually been considered to be artifact.

186

Roderick Clayton and coworkers were the first to isolate reaction centers from chromatophores of photosynthetic bacteria. They found, alongside with bacteriochlorophyll, a comparable amount of bacteriopheophytin there (see his excellent personal perspective in the Historical Corner of Photosynthesis Research) (Clayton 1988).

In 1970, at the Institute of Photosynthesis in Pushchino (Moscow Region), I organized a research group for the study of photochemistry of Chl and analogs in photosynthetic reaction centers. The members of the group were my former postgraduate students, Vladimir Shuvalov and Vyacheslav Klimov, among others.

In 1975, Leslie Dutton's and William Parson's research groups in the USA applied picosecond spectroscopy to the investigation of the primary electron transfer in the isolated reaction centers of photosynthetic bacteria (Kaufmann et al. 1975, Rockley et al. 1975). With the aid of picosecond laser technique the participation of bacteriopheophytin in the minichain of electron transfer was determined. (I would like to mention that the ability of bacteriopheophytin to be reversibly photoreduced was discovered long ago by Krasnovsky and Voynovskaya 1951.) At the Institute of Spectroscopy of the USSR Academy of Sciences, this picosecond technique was already developed. Thus, it became necessary to coordinate the efforts of the two groups for further understanding of the reaction centers.

Shuvalov et al. (1978) succeeded in the determination of the sequence of electron transfer in the reaction centers isolated from *Rhodospseudomonas viridis* within the picosecond range. It was shown in these studies that bacteriochlorophyll photooxidation was coupled to the photoreduction of bacteriopheophytin and

then ubiquinone. These events occur in the picosecond time scale. In the case of stationary illumination, photoreduction of bacteriopheophytin in chromatophores had been observed by Klimov et al. (1976).

Naturally, we had asked the question: to what extent can one observe pheophytin participation not only in bacterial reaction centers, but in that of Photosystems 1 and 2? In membrane particles enriched with Photosystem 2 reaction centers we could observe photoreduction of pheophytin coupled to photooxidation of chlorophyll (Klimov et al. 1977; see review, Klimov and Krasnovsky 1981). This concept is now generally accepted (Fig. 3). Quite recently, the research groups of Govindjee, Mike Seibert and Mike Wasielewski succeeded in measuring, in the reaction centers of Photosystem 2, the time of 3 picoseconds for the electron transfer from chlorophyll P680 to pheophytin (Wasielewski et al. 1989a, b).

I would like to mention that Navassard Karapetyan et al. (1971) observed Chl a fluorescence induction in chloroplasts when highly reductive media was created. Here quinone was fully reduced and an electron carrier with oxido-reduction potential near hydrogen electrode probably existed; spectral measurements performed some years later have shown that it was really pheophytin.

Thus, pheophytin was found to be an intermediate electron carrier in the reaction centers of photosynthetic bacteria and of Photosystem 2. This led to the hypothesis of evolutionary proximity of both types of reaction centres. The differences between the two are, however, obvious and dramatic. Only the redox potential of the reaction center of Photosystem 2 is oxidizing enough to oxidize water to molecular oxygen.

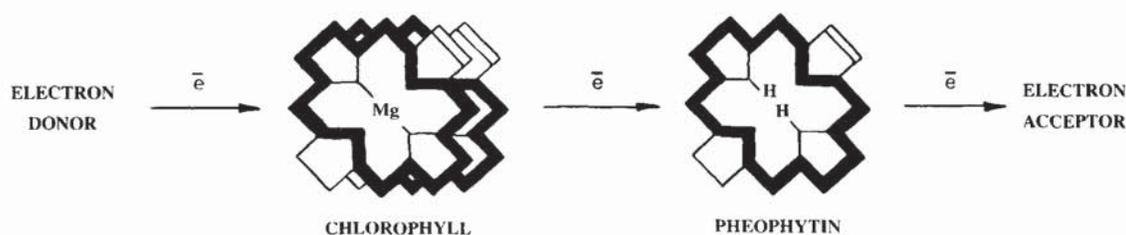


Fig. 3. Primary electron transfer between chlorophyll and pheophytin.

The details of the coupling of the one-electron transfer from Chl to Pheo and four-electron water oxidation so far present one of the mysteries of photosynthesis to be solved.

The situation was different in the case of Photosystem 1, where the reaction center P700 was discovered by Kok (1957). There Pheo reduction was not observed; the role of pheophytin was played, in this case, by a unique form of Chl according to the picosecond absorption measurements of Govindjee and coworkers (Fenton et al. 1979, Wasielewski et al. 1987) and of Shuvalov et al. (1979).

Thus, the ability of Chl and Pheo to engage in reversible oxidative-reductive phototransformation, discovered in the early work of our laboratory, is actually realized in photosynthetic reaction centers. It is peculiar that in the reaction centers singlet excited state of pigment dimer is active, however. The use of singlets allows for a faster and more efficient photochemistry instead of the triplets in solution (see review, Shuvalov and Krasnovsky 1981).

Hydrogen evolution

Gaffron and Rubin (1942) discovered that when an inert gas is passed through suspensions of unicellular algae, hydrogen is evolved instead of oxygen. Most likely, hydrogenase is activated, under anaerobic conditions, by the reduced compounds which probably are the terminal electron acceptors in Photosystem 1. Gest and Kamen (1949) discovered hydrogen evolution by photosynthetic bacteria. We studied hydrogen generation by cells of the green alga *Chlorella* and confirmed that inhibition of Photosystem 2 stimulates hydrogen photogeneration, the quantum yield reaching 20%, according to Oshchepkov and Krasnovsky (1974). Probably, no storage of light energy occurs because here the endogenous organic compounds are used as electron donors.

Arnon et al. (1961) discovered that isolated chloroplasts coupled with hydrogenase, obtained from bacteria, can evolve hydrogen. We found that the combination of dithiothreitol and ascorbate as electron donors greatly increased the efficiency of hydrogen evolution in this system

(Krasnovsky et al. 1980). A question arose whether isolated chloroplasts could evolve hydrogen without exogenous hydrogenase addition. Such possibility was mentioned in the early work of Boichenko (1946). Actually, it was possible to observe hydrogen evolution without exogenous hydrogenase, albeit with a very low yield (Maltsev and Krasnovsky 1982). Moreover, recently hydrogen evolution has been detected by illumination of Photosystem 2 particles (in press). The mechanism of this phenomenon and its relevance to reactions in vivo remains to be ascertained.

The question arose, whether it was possible to observe hydrogen evolution in the simplest systems, namely, in solutions of Chl coupled with the hydrogenase isolated from bacteria. We performed such experiments (Krasnovsky et al. 1975, 1976, 1980), using chlorophyll solubilized in water with detergent Triton X-100, and hydrogenase, isolated from photosynthetic bacteria or *Clostridia* cells. Ascorbate or SH-compounds were used as electron donors and methyl viologen as a 'relay'. Illumination with red light, absorbed by Chl, led to photosensitized hydrogen gas evolution. In the case of chlorophyll or pheophytin incorporated into liposomes we observed the same effect. Thus, we succeeded in having a very simple chlorophyll-containing system capable of hydrogen photoevolution (see review, Krasnovsky 1979).

Inorganic photocatalysts – semiconductors; models of charge separation

The experience of my early years in dealing with inorganic semiconductors – photocatalysis helped me to introduce them into photosynthesis research as model of reaction centers. Under the action of light, an electron is transferred from the valence zone to the conductivity one and charge carriers diffuse to the surface of the semiconductor particle thus leading to a local surface separation of an electron and electron vacancy, a hole. In our early studies (1939–1940) TiO₂ appeared to be an efficient photosensitizer of the oxidative processes.

We managed to perform an experiment that we called the 'Inorganic model of Hill reaction' (Krasnovsky and Brin 1962). We used TiO₂,

188

ZnO, WO_3 illuminated with a 365 nm mercury line. In water suspensions of semiconductor particles and dissolved ferric compounds or *p*-benzoquinone (used as an electron acceptor), we managed to detect oxygen photogeneration with the maximal quantum yield reaching 3%. Formation of ferrous compounds and, respectively, the release of hydrogen ions stoichiometrically corresponded to the oxygen molecule evolved (see review, Krasnovsky and Brin 1978). In the experiments conducted in collaboration with researchers at the Institute of Chemical Physics (using ^{18}O -labelled water), it was shown that in these reactions oxygen was actually evolved from water molecules (Fomin et al. 1973).

In anaerobic suspensions of TiO_2 we observed that hydrogen evolution was enhanced by the presence of various electron donors (Krasnovsky et al. 1976). When methyl viologen was used as an electron acceptor, we observed a photosensitized methyl viologen photoreduction, and in the presence of an appropriate catalyst (bacterial hydrogenase) the evolution of molecular hydrogen (Krasnovsky and Brin 1973, Krasnovsky et al. 1976) (See Fig. 4.). Michael Gratzel has described a number of systems of hydrogen photoproduction; these systems use colloidal TiO_2 and inorganic catalysts (for a review, see Gratzel 1983).

In the above-mentioned experiments, direct electron transfer took place or methyl viologen served as intermediate electron carriers from semiconductor particles to hydrogenase. A question arose on the efficiency of a direct electron transfer at the interface of the semiconductor with the hydrogenase without the intermediate

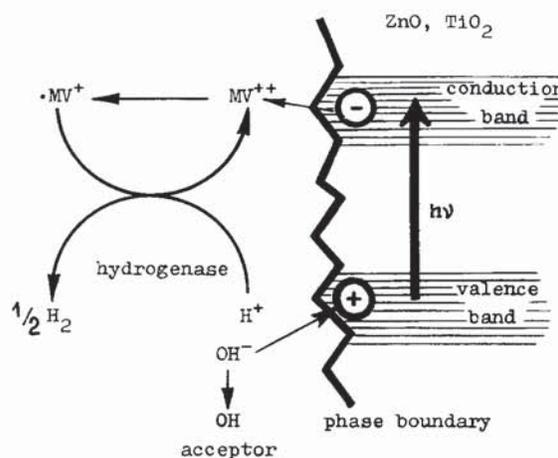


Fig. 4. Hydrogen photoevolution on the TiO_2 surface.

'relay'-electron carrier. In the experiments of Vitaly Nikandrov et al. (1988) and Shlyk et al. (1989), direct electron transfer from titanium dioxide to the absorbed hydrogenase appeared to be realized with a high quantum yield (up to 20%), Tris-buffer being used as electron donor to fill the hole.

Titanium dioxide absorbs light in the near-ultraviolet spectral region (the boundary line is at 400 nm); it seemed important to use in these systems the photocatalysts absorbing in the visible spectral region. We used cadmium sulfide (CdS) which absorbs light up to 600 nm; after coupling of this system with bacterial hydrogenase, hydrogen photogeneration was also achieved (Krasnovsky et al. 1979). Direct electron transfer from CdS to hydrogenase was observed too (Nikandrov et al. 1991).

Recently, we observed the possibility of cou-

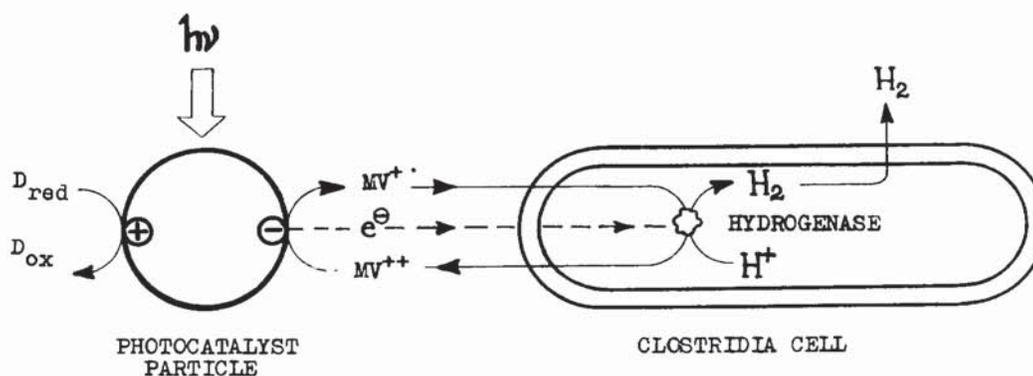


Fig. 5. Hydrogen photoproduction in the system: electron donors - TiO_2 - *Clostridia* cells.

pling of TiO₂ particles with *Clostridia* cells (via reversibly photoreduced methyl viologen) which can diffuse through cell walls to the hydrogenase localized inside *Clostridia* cells leading to hydrogen photoproduction with quantum yield of up to 10% (Krasnovsky and Nikandrov 1987) (see Fig. 5). Here the electron vacancy was filled with an electron of the organic molecule-Tris buffer.

It should be noted that Schrauser and Guth (1977) observed dinitrogen photoreduction with a low quantum yield on the surface of TiO₂. Recently, we modified these experiments in the system: titanium dioxide-nitrogen-acetaldehyde and could observe amino acid photosynthesis with an extremely low quantum yield, about 10⁻⁶ (Krasnovsky et al. 1989).

Involvement into origin of life problems

The photocatalytic reactions described above may be regarded as models of the primary photobiological processes at the early stages of chemical and biological evolution. It may be assumed that the inorganic components of the Earth's crust in some cases could be no less active photosensitizers than the porphyrins. The diversity of the photocatalytic reactions involving electron transfer, formation of hydrogen, oxygen and various reduced and oxidized compounds suggest a possible use of the inorganic components of the primary cells. However, in the now existing organisms there are no photocatalysts of this kind; maybe, these reactions were the blind alleys of evolution. In the studies of Mars' surface, a possible photocatalytic action of ferrous oxides, predominating on the surface of this planet, should be taken into account.

In 1957, Academician Alexander Ivanovitch Oparin, a pioneer in the field of the Origin of Life (the last Russian edition of his book was in 1967) and then the Director of the A.N. Bakh Institute of Biochemistry, organized in Moscow an International Symposium on the Origin of Life. Participation in the Symposium enhanced my interest in the problem. According to Oparin (1957), the primary cells were the heterotrophic ones, so the role of the photochemically active substances may be played by coenzymes, involved in dark enzymatic reactions. No doubt

that porphyrins appeared as the main photo-receptors of photoautotrophic cells.

Analysing photochemical properties of various photoreceptors including porphyrins, we paid attention to cytochromes, flavines and pyridine nucleotides, in particular to their reduced forms having absorption maxima at 340 nm (UVA region). All these coenzymes are activated under the action of light. In a series of studies performed in our group, we revealed that reduced pyridine nucleotides, when excited at their absorption maxima, were capable of undergoing a number of photochemical reactions, including free radical formation and hydrogen photoproduction (Krasnovsky and Brin 1963, Nikandrov et al. 1978, Umrikhina et al. 1990). Under the action of UVA light on hydrogen metabolism of the *Clostridia*, photoactivation of hydrogen production by these organisms was observed probably as a result of NADH photoactivation (Zhukova et al. 1980).

Cytochromes, like other iron-porphyrin complexes, possess very low photochemical activity. However, illumination of the oxidized forms of cytochrome *c* under anaerobic conditions leads to some photoreduction. Also, oxidation of the reduced cytochromes by oxygen was observed (Krasnovsky and Voynovskaya 1956). In water solutions of the detergent-solubilized Chl, an active photosensitized oxidation and reduction of cytochromes was observed, activated by flavins and quinones (Krasnovsky and Mikhailova 1970). Nikandrov et al. (1986) discovered that an extremely active photosensitizer was deazaflavine, isolated from methanogenic bacteria.

Involved in a vast sphere of problems connected with the origin and early evolution of life, I realized how many ideas and solutions depend on the application of various methods and results of photochemical and photophysical studies. These problems were considered in the process of my participation in the International Society on the Origin of Life (ISSOL) and my communications with several outstanding scientists engaged in this interdisciplinary sphere of science. Based on studies of inorganic and organic photosensitizers, I have proposed a hypothesis on the evolution of uphill electron transfer in photosynthesis (Krasnovsky 1974, 1976, 1981). I will not discuss it here.

190

Epilogue

In 1958 I was for the first time abroad being included in the Soviet delegation to the International Biochemical Congress held in Vienna. In 1959 I was invited as a plenary lecturer at the International Botanical Congress in Montreal being included in the delegation of the Academy of Sciences of the USSR. There, I had the pleasure of meeting my distinguished colleagues: Eugene Rabinowitch, Alexis Moyses, Melvin Calvin, Stacy French, Martin Gibbs, Daniel Arnon, Laurence Bogorad and many others whom I had known earlier only through their publications. In 1961 Prof Hiroshi Tamiya and I organized a symposium on photosynthesis at the International Biochemical Congress held in Moscow. Among the participants were many distinguished colleagues from abroad: Hans Gaffron, Bessel Kok, Govindjee, Martin Kamen, Horst Witt, Andrew Benson and others.

In 1968 I was invited as a plenary lecturer at the first International Congress on Photosynthesis held in Freudenstadt (Germany) where I reviewed the work done in my group in a lecture 'Principles of light energy conversion in photosynthesis' (Krasnovsky 1969). Personal contacts with colleagues greatly enhanced my scientific imagination and I had the feeling that I was not a lonely island in the ocean of science. I mention here only my first participations in International Scientific events as they left lasting impressions on me.

Since 1954 I have been delivering lectures on photobiology at Moscow University. This has allowed me to attract student interests in problems of photosynthesis and photobiology. During these long years about sixty post-graduate students obtained their candidate and doctor of Science degree under my supervision, many of them have become leading scientists in the studies of various problems of photobiology. The sphere of teaching was always attractive to me, giving sometimes deep satisfaction not fully dependent on my age and state.

For ten years – from 1976 up to 1987 – I served as editor-in-chief of the journal 'Biofisica' (Biophysics) which really diminished my research productivity during that period.

No doubt, it was impossible to study in detail

all the diversity of problems which appeared during my intensive fifty-years of pilot research in a rather small research group. Inevitably, my post-graduates and co-workers in the course of their scientific development were leaving my group, and starting their own independent research groups and laboratories at various Institutes and Universities. This was source of pride and satisfaction to me.

Being interested in all the problems listed above, I now consider that my main scientific interest is in the creation of an efficient model system that would convert solar energy based on the principles of photosynthesis. The problem is to find photosensitizers capable of efficient charge separation under the action of solar radiation and to avoid back reactions and intercrossing of the pathways of the electrons and holes in the functioning of the artificial electron transfer chains. I think that the search of photobiochemical systems capable not only of solar energy conversion but also of long-term energy storage presents a scientific issue extremely important for the future of mankind in order to solve the problems of energy and food that the world faces.

Govindjee asked me to mention the motivation of the work done and the experience that could be useful for the young people who are beginners in science. The main motive is probably a deep interest in the research which is the best way of the realization of human individuality. Sometimes science is a good shelter to survive in the heavy storms of contemporary life. As the real scientific work takes most of our energies, it is a very difficult compromise between science and private life that one has to face every day during one's life. There is no general approach to solve this problem.

Acknowledgements

I am extremely grateful to my students, co-workers and colleagues for the pleasure of scientific interactions and interrelations during many, many years. I highly appreciate Professor Govindjee who actually stimulated me to write this perspective and thoroughly criticized and edited the first version of this manuscript.

References

- Arnon DI, Mitsui A and Paneque A (1961) Photoproduction of hydrogen gas coupled with photosynthetic phosphorylation. *Science* 134: 1425–1429
- Bannister TT (1959) Photoreduction of chlorophyll *a* in the presence of ascorbic acid in pyridine solutions. *Plant Physiol* 34: 246–254
- Belyaeva OB and Litvin FF (1989) Photobiosynthesis of Chlorophyll. Moscow Univ Publ, Moscow
- Bibliography of the Scientists of the USSR, Academy of Sciences of the USSR (1983) Alexander Abramovitch Krasnovsky, pp 1–103, Foreward by Academica A-I. Oparin. Nauka Publ, Moscow
- Boichenko EA (1946) Hydrogen evolution by isolated chloroplasts. *Dokl AN SSSR* 52: 525–529
- Calvin M (1989) Forty years of photosynthesis and related activities. *Photosynth Res* 21: 3–16
- Clayton RK (1988) Memories of many happy lives. *Photosynth Res* 19: 207–224
- Currents in Biochemical Research (1946) Green D (ed) Interscience Publ, New York
- Evstigneev VB (1968) The study of chlorophyll photosensitized oxido-reduction by electrometric methods. In: Neporent BS (ed) *Elementary Photoprocesses in Molecules*, pp 184–200. Plenum Press, New York
- Fenton JM, Pellin MJ, Govindjee and Kaufmann KJ (1979) Primary photochemistry of the reaction center of Photosystem I. *FEBS Lett* 100–104
- Fomin GV, Brin GP, Genkin MV, Ljubimova AK, Blumenfeld LA and Krasnovsky AA (1973) Mass-spectrometric study of water molecule splitting in the system inorganic photosensitizer–electron acceptor. *Dokl AN SSSR* 212: 424–427
- French CS, Brown JS and Lawrence MC (1972) Four universal forms of chlorophyll *a*. *Plant Physiol* 49: 421–429
- Gaffron H and Rubin J (1942) Fermentative and photochemical production of hydrogen in algae. *J Gen Physiol* 26: 219–240
- Gest H and Kamen MD (1949) Photoproduction of molecular hydrogen by *Rhodospirillum rubrum*. *Science* 109: 558–559
- Gratzel M (1983) Artificial photosynthesis. In: Braun AM (ed) *Photochemical Conversions*. Press Polytechnique Romandes, Lausanne
- Karapetyan NV, Klimov VV, Krakhmaleva IN and Krasnovsky AA (1971) Fluorescence induction of chloroplasts and chromatophores in reductive media. *Dokl AN SSSR* 201: 1244–1247
- Katz JJ (1990) Green thoughts in a green shade. *Photosynth Res* 26: 143–160
- Kaufman KJ, Dutton PL, Netzel TL, Leigh JS and Rentzepis PM (1975) Picosecond kinetics of events leading to reaction center bacteriochlorophyll oxidation. *Science* 188: 1301–1303
- Klimov VV and Krasnovsky AA (1981) Pheophytin as primary electron acceptor in Photosystem II reaction centers. *Photosynthetica* 15: 592–609
- Klimov VV, Shuvalov VA, Krakhmaleva IN, Karapetyan NV and Krasnovsky AA (1976) Change in fluorescence yield of bacteriochlorophyll at photoreduction of bacteriopheophytin in chromatophores of purple sulphur bacteria. *Biokhimiya* (in Russian) 41: 1435–1441
- Klimov VV, Klevanik AV, Shuvalov VA and Krasnovsky AA (1977) Reduction of pheophytin in the primary light reaction of Photosystem II. *FEBS Lett* 82: 183–186
- Kok B (1957) Light-induced absorption changes in photosynthetic organisms. *Acta Bot Neerl* 6: 316–336
- Krasnovsky AA (1947) Photochemical oxidation of magnesium phthalocyanine and chlorophyll. *Dokl AN SSSR* 58: 617–620
- Krasnovsky AA (1948) Reversible photochemical reduction of chlorophyll by ascorbic acid. *Dokl AN SSR* 60: 421–424
- Krasnovsky AA (1960) The primary processes of photosynthesis in plants. *Ann Rev Plant Physiol* 11: 363–410
- Krasnovsky AA (1968) Photochemistry of chlorophyll and its analogs. In: Neporent BS (ed) *Elementary Photoprocesses in Molecules*, pp 163–183. Plenum Press, New York
- Krasnovsky AA (1969) The principles of light energy conversion in photosynthesis: photochemistry of chlorophyll and the state of pigments in organisms. In: Metzner H (ed) *Progress in Photosynthesis Research*, pp 709–727. Tübingen
- Krasnovsky AA (1972) The fragments of the photosynthetic electron transfer chain in model system. *Biophys J* 12: 749–763
- Krasnovsky AA (1974) Pathways of chemical evolution in photosynthesis. *Origins of Life* 5: 397–404
- Krasnovsky AA (1976) Chemical evolution of photosynthesis. *Origins of Life* 7: 133–143
- Krasnovsky AA (1979) Photoproduction of hydrogen in photosynthetic and artificial systems. In: Barber J (ed) *Topics in Photosynthesis, Vol 3, Photo-Synthesis in Relation to Model Systems*, pp 282–295. Elsevier
- Krasnovsky AA (1981) Evolution of uphill electron transfer. *Biosystems* 14: 81–87
- Krasnovsky AA and Brin GP (1946) Catalytic and photosensitized oxidation of ascorbic acid by phthalocyanines. *Dokl AN SSSR* 53: 447–450
- Krasnovsky AA and Brin GP (1947) Photosensitizing action of magnesium phthalocyanine and chlorophyll in solution. *Dokl AN SSSR* 58: 1087–1090
- Krasnovsky AA and Brin GP (1949) Hydrogen transfer from ascorbic acid to codehydrase I under action of light absorbed by chlorophyll. *Dokl AN SSSR* 67: 325–328
- Krasnovsky AA and Brin GP (1962) Inorganic models of Hill reaction. *Dokl AN SSSR* 147: 656–659
- Krasnovsky AA and Brin GP (1963) Participation of reduced pyridine nucleotides in photochemical oxido-reductions. *Dokl AN SSSR* 153: 721–724
- Krasnovsky AA and Brin GP (1973) Photoreduction of methylviologen photosensitized by inorganic semiconductors. *Dokl AN SSSR* 213: 1431–1434
- Krasnovsky AA and Brin GP (1978) Photosensitization by titanium dioxide and zinc oxide: oxygen and hydrogen evolution. In: Metzner H (ed) *Photosynthetic Oxygen Evolution*, pp 405–410. Academic Press, London
- Krasnovsky AA and Bystrova MI (1980) Self-assembly of chlorophyll-aggregated structures. *Biosystems* 12: 181–194

- Krasnovsky AA and Drozdova NN (1963) Reversible photochemical interaction of chlorophyll, bacteriochlorophyll and bacterioviridin with quinone and oxygen in ethylalcohol-glycerol media. Dokl AN SSSR 150: 1378–1381
- Krasnovsky AA and Kosobutskaya LM (1952) Spectral study of the state of chlorophyll in the course of its formation in plants and colloid solutions of the matter of the etiolated leaves. Dokl AN SSSR 85: 389–392
- Krasnovsky AA and Kosobutskaya LM (1953) Various forms of chlorophyll in leaves. Dokl AN SSSR 91: 343–346
- Krasnovsky AA and Mikhailova ES (1970) Chlorophyll-photosensitized transformations of cytochrome *c*, activation by flavine coenzymes. Dokl AN SSSR 194: 1441–1444
- Krasnovsky AA and Nikandrov VV (1987) The photocatalytic system: Inorganic semiconductors coupled to bacterial cells. FEBS Lett 219: 93–96
- Krasnovsky AA and Voynovskaya KK (1949) Photochemical properties of protochlorophyll. Dokl AN SSSR 66: 663–666
- Krasnovsky AA and Voynovskaya KK (1951) Reversible photooxidation and photoreduction of bacteriochlorophyll and bacteriopheophytin. Dokl AN SSSR 81: 879–882
- Krasnovsky AA and Voynovskaya KK (1956) Action of light on oxido-reduction of cytochrome and sensitization of these reactions by chlorophyll and bacteriochlorophyll. Biofizika (Russ) I: 120–126
- Krasnovsky AA, Voynovskaya KK, Kosobutskaya LM (1952) On the state of bacteriochlorophyll in vivo in connection with spectral properties of its colloids and solid films. Dokl AN SSSR 85: 389–392
- Krasnovsky AA, Kosobutskaya LM, Voynovskaya KK (1953) Active and inactive forms of protochlorophyll, chlorophyll and bacteriochlorophyll in photosynthetic organisms. Dokl AN SSSR 92: 1201–1204
- Krasnovsky AA, Nesterovskaya EA and Goldenberg AE (1956) Spectral study of the state of chlorophyll in red algae *Phyllophora*. Biofizika (Russ) I: 328–333
- Krasnovsky AA, Bystrova MI and Sorokina AD (1961) Separation of different pigment forms in homogenates of etiolated and greening leaves. Dokl AN SSSR 136: 1227–1230
- Krasnovsky AA, Erokhin YuE and Hun Yui Zun (1962) Fluorescence of aggregated forms of bacteriochlorophyll, bacterioviridin and chlorophyll in connection to the state of pigments in photosensitizing organisms. Dokl AN SSSR 143: 456–459
- Krasnovsky AA, Brin GP and Nikandrov VV (1975) Hydrogen photoevolution in chlorophyll solutions. Dokl AN SSSR 229: 711–713
- Krasnovsky AA, Brin GP and Nikandrov VV (1976) Photoreduction of oxygen and photoproduction of hydrogen on inorganic photocatalysts. Dokl AN SSSR 229: 990–993
- Krasnovsky AA, Umrikhina AV and Bublichenko NV (1977) Free radicals in photochemical reactions of chlorophyll and analogs. In: Spectroscopy of the Molecular Photoconversions, pp 106–131. Nauka Publ. (in Russian), Moscow
- Krasnovsky AA, Brin GP, Luganskaya AN and Nikandrov VV (1979) Photosensitization of redox reactions by cadmium sulphide. Dokl AN SSSR 249: 898–899
- Krasnovsky AA, Chan Van Ni, Nikandrov VV and Brin GP (1980) Efficiency of hydrogen photoproduction by chloroplast-bacterial hydrogenase systems. Plant Physiol 66: 925–930
- Krasnovsky AA, Semenova AN and Nikandrov VV (1982) Chlorophyll-containing liposomes, photoreduction of methylviologen and photoproduction of hydrogen. Dokl AN SSSR 262: 469–472
- Krasnovsky AA, Bystrova MI and Safronova IA (1984) Photochemical reduction of protochlorophyllide in detergent micelles with the final chlorophyllide formation. In: Sironval C and Brouers M (eds) Protochlorophyllide Reduction and Greening, pp 331–340. Nijhoff MWJ Publ, Dordrecht
- Krasnovsky AA, Pavlovskaya TE and Telegina AN (1989) Photoreduction of molecular nitrogen on TiO₂: possibility of aminoacids formation. Dokl AN SSSR 308: 1258–1261
- Krasnovsky AA Jr (1976) Photosensitized luminescence of singlet oxygen in solution. Biofizika (in Russian) 21: 748–749
- Krasnovsky AA Jr (1979) Photoluminescence of singlet oxygen in pigment solutions. Photochem Photobiol 29: 29–36
- Krasnovsky AA Jr. (1982) Delayed fluorescence and phosphorescence of plant pigments. Photochem Photobiol 36: 733–741
- Krasnovsky AA Jr, Lebedev NN and Litvin FF (1977) Phosphorescence of chlorophyll and its precursors. Stud Biophysica 65: 81–89
- Lebedev NN, Siffel P and Krasnovsky AA (1985) Detection of protochlorophyllide forms in irradiated green leaves and chloroplasts by difference fluorescence spectroscopy at 77 K. Photosynthetica 19: 183–185
- Litvin FF and Krasnovsky AA (1957) The study of intermediates of chlorophyll synthesis in etiolated leaves by measurement of their fluorescence spectra. Dokl AN SSSR 117: 106–109
- Litvin FF, Rikhireva GT and Krasnovsky AA (1959) Transformation of protochlorophyll in green leaves. Dokl AN SSSR 127: 699–761
- Maltsev SV and Krasnovsky AA (1982) Hydrogen evolution and absorption by isolated chlorophyll. Physiol Rast (in Russian) 29: 951–958
- Nadtochenko VV, Lavrentyev AI, Rubtosov IR, Denisov NN, Barannikova YaV, Nikandrov VV and Krasnovsky AA (1991) Effect of transmembrane potential on charge photoseparation in liposomes. Photochem Photobiol 53: 261–269
- Nikandrov VV, Brin GP and Krasnovsky AA (1978) Light activation of NADH and NADPH. Biokhimiya (Russ) 43: 636–645
- Nikandrov VV, Brin GP and Krasnovsky AA (1983) Titanium dioxide as photocatalyst in hydrogen production. Photobiochem Photobiophys 6: 101–107
- Nikandrov VV, Pantskhava ES and Krasnovsky AA (1986) Photochemical properties of deazaflavin coenzyme F420: sensitization of NAD photoreduction and hydrogen photoevolution. Photobiochem Photobiophys 13: 105–114
- Nikandrov VV, Shlyk MA, Zorin NA, Gogotov IN and Krasnovsky AA (1988) Efficient photoinduced electron transfer from TiO₂ to bacterial hydrogenase. FEBS Lett 234: 111–114
- Nikandrov VV, Aristarkhov AI, Shlyk MA and Krasnovsky

- AA (1991) Hydrogen photoproduction as a result of direct electron transfer from CdS to hydrogenase. Dokl AN SSSR 319: 242–245
- Oparin AI (1957) Origin of Life on the Earth. (in Russian) Academy of Sciences Publ, Moscow
- Oshchepkov VP and Krasnovsky AA (1974) Photoproduction of molecular hydrogen by *Chlorella*: action spectra. *Physiol Rast* (in Russian) 21: 462–467
- Rabinowitch EI (1945) Photosynthesis and Related Processes, Vol 1. Interscience Publ, New York
- Rabinowitch EI (1951) Photosynthesis and Related Processes, Vol 2, 1. Interscience Publ, New York
- Rabinowitch EI (1956) Photosynthesis and Related Processes. Vol 2, 2. Interscience Publ, New York
- Rockley MG, Windsor WW, Cogdell RI and Parson WW (1975) Picosecond detection of an intermediate in the photochemical reaction of bacterial photosynthesis. *Proc Natl Acad Sci USA* 72: 2251–2253
- Scheer H and Katz JJ (1974) Structure of the Krasnovsky photoreduction product of chlorophyll *a*. *Proc Natl Acad Sci USA* 71: 1626–1629
- Schrauser GN and Guth TD (1977) Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide. *J Amer Chem Soc* 99N 2: 7189–7193
- Seely GR and Folkmanis A (1964) Photoreduction of ethylchlorophyllide by ascorbic acid in ethanol-pyridine solutions. *J Amer Chem Soc* 86: 2763–2770
- Semenova AN, Barannikova Ya V, Nikandrov VV and Krasnovsky AA (1987a) Conditions for the efficient photoinduced transmembrane electron transfer in chlorophyll- and pheophytin-containing liposomes. *Biolog Membr* (in Russian) 4: 448–557
- Semenova AN, Nikandrov VV and Krasnovsky AA (1987b) Photoinduced electron transfer in pheophytin-containing liposomes. *J Photochem Photobiol B* 1: 85–91
- Shibata K (1957) Spectroscopic studies on chlorophyll formation in intact leaves. *J Biochem (Tokyo)* 44, 3: 147–173
- Shlyk MA, Nikandrov VV, Zorin NA and Krasnovsky AA (1989) Formation of hydrogen in direct electron transport from an inorganic semiconductor to bacterial hydrogenase. *Biokhimiya* (in Russian) 54: 1598–1606
- Shuvalov VA, Ke B, Dolan (1979) Kinetics and spectral properties of intermediary electron acceptor in Photosystem I. *FEBS Lett* 100: 5–9
- Shuvalov VA and Krasnovsky AA (1981) Photochemical electron transfer in reaction centers of photosynthesis. *Biofizika* (in Russian) 26: 544–557
- Shuvalov VA, Klevanik AV, Sharkov AV, Matveetv YA and Krukov PG (1978) Picosecond detection of bacteriochlorophyll-800 as an intermediate electron carrier between P870 and bacteriopheophytin in *R. rubrum* reaction centers. *FEBS Lett* 91: 135–139
- Terenin AN (1967) Photonics of Dye Molecules. (Russ) Nauka Publ, Leningrad
- Umrikhina AV, Luganskaya AN and Krasnovsky AA (1990) ESR signals of NADH and NADPH under illumination. *FEBS Lett* 260: 294–296
- Virgin HI and French CS (1973) The light-induced protochlorophyll-chlorophyll transformations and the succeeding interconversions of the different forms of chlorophyll. *Plant Physiol* 28: 350–357
- Wasielewski MR, Fenton JM and Govindjee (1987) The rate of formation of $P700^+ - A_0^-$ in Photosystem I particles from spinach as measured by picosecond transient absorption spectroscopy. *Photosynth Res* 12: 181–190
- Wasielewski MR, Johnson DG, Seibert M and Govindjee (1989a) Determination of the primary charge separation rate in isolated Photosystem II reaction centers with 500-fs time resolution. *Proc Natl Acad Sci USA* 89: 524–528
- Wasielewski MR, Johnson DG, Govindjee, Preston C and Seibert M (1989b) Determination of the primary charge separation rate in Photosystem II reaction centers at 15 K. *Photosynth Res* 22: 89–99
- Zhukova LV, Nikandrov VV and Krasnovsky AA (1980) Action of light on the hydrogen evolution by *Clostridium butyricum*. *Biofizika* (in Russian) 25: 1095–1096

**ТРУДЫ
А.А. КРАСНОВСКОГО***

** Приведены публикации А.А. Красновского в области фотобиохимии.*

1. КРАСНОВСКИЙ А.А. Современные представления о фотосинтезе. Успехи современной биологии, т. 21, № 2, с. 153–184, 1946.
2. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П. Каталитическое и фотосенсибилизированное окисление аскорбиновой кислоты на фталоцианинах. Доклады Академии наук СССР, т. 53, № 5, с. 447–450, 1946.
3. КРАСНОВСКИЙ А.А. О фотохимическом окислении фталоцианина магния и хлорофилла. Доклады Академии наук СССР, т. 58, № 4, с. 617–620, 1947.
4. КРАСНОВСКИЙ А.А. О фотохимии фотосинтеза. Известия АН СССР, серия биологическая, № 3, с. 377–396, 1947.
5. КРАСНОВСКИЙ А.А. Об обратимости окисления хлорофилла и фталоцианина магния перекисью бензоила. Доклады Академии наук СССР, т. 58, № 5, с. 835–837, 1947.
6. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П. Фотосенсибилизирующее действие фталоцианина магния и хлорофилла в растворе. Доклады Академии наук СССР, т. 58, № 6, с. 1087–1090, 1947.
7. Евстигнеев В.Б., КРАСНОВСКИЙ А.А. Спектры поглощения фталоцианина магния. Доклады Академии наук СССР, т. 58, № 3, с. 417–420, 1947.
8. Евстигнеев В.Б., КРАСНОВСКИЙ А.А. Спектры поглощения фталоцианинов. Доклады Академии наук СССР, т. 58, № 7, с. 1399–1402, 1947.
9. КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотосенсибилизированные хлорофиллом и фталоцианином магния окислительно–восстановительные реакции, идущие с увеличением свободной энергии системы. Доклады Академии наук СССР, т. 61, № 1, с. 91–94, 1948.
10. КРАСНОВСКИЙ А.А. Обратимое фотохимическое восстановление хлорофилла аскорбиновой кислотой. Доклады Академии наук СССР, т. 60, № 3, с. 421–424, 1948.
11. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П. Оптические и фотохимические свойства хлорофилла в различных видах связи. Доклады Академии наук СССР, т. 63, № 2, с. 163–166, 1948.
12. Евстигнеев В.Б., КРАСНОВСКИЙ А.А. Тушение флуоресценции фталоцианина магния и хлорофилла посторонними молекулами. Доклады Академии наук СССР, т. 60, № 4, с. 623–626, 1948.
13. КРАСНОВСКИЙ А.А. Об участии хлорофилла в процессах биохимического переноса водорода. Вестник Академии наук СССР, № 8, с. 65–66, 1949.
14. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П. Перенос водорода от аскорбиновой кислоты к кодегидразе I под действием света, поглощенного хлорофиллом. Доклады Академии наук СССР, т. 67, № 2, с. 325–328, 1949.
15. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П., Войновская К.К. Условия обратимых превращений хлорофилла, идущих под действием света. Доклады Академии наук СССР, т. 69, № 3, с. 393–396, 1949.
16. КРАСНОВСКИЙ А.А., Войновская К.К. Фотохимические свойства протохлорофилла. Доклады Академии наук СССР, т. 66, № 4, с. 663–666, 1949.
17. КРАСНОВСКИЙ А.А., Гуревич Т.Н. О десорбции газа при смачивании порошков. Коллоидный журнал, т. 11, № 3, с. 172–175, 1949.
18. Теренин А.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. К вопросу о миграции энергии при биологических процессах. Успехи физических наук, т. 37, № 1, с. 65–73, 1949.
19. Теренин А.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотохимические реакции хлорофилла и фталоцианинов. Вестник АН СССР, № 8, с. 65–68, 1949.
20. Теренин А.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотохимические реакции хлорофилла и фталоцианинов. Известия АН СССР, серия химическая, № 6, с. 654–660, 1949.
21. Евстигнеев В.Б., Гаврилова В.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Влияние кислорода на спектр поглощения и флуоресценцию растворов хлорофилла. Доклады Академии наук СССР, т. 66, № 6, с. 1133–1136, 1949.
22. КРАСНОВСКИЙ А.А. Свободные радикалы при окислительно–восстановительных реакциях. В сборнике «Проблемы биохимии», Москва, с. 124, 1949.
23. КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотосинтез и образование органического вещества на Земле. (Перевод и дополнения к статье Гаффрона). В сборнике «Проблемы биохимии», Москва, с. 7, 1949.
24. КРАСНОВСКИЙ А.А. Энзиматический механизм ассимиляции углекислоты. (Перевод и примечания к статье С. Очоа). В сборнике «Проблемы биохимии», Москва, с. 74, 1949.
25. КРАСНОВСКИЙ А.А. Представления о мезомерии. (Перевод статьи Г. Калькар) В сборнике «Проблемы биохимии», Москва, с. 74, 1949.
26. КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотосинтез растений. Успехи биологической химии, т. 1, с. 473–506, 1950.
27. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П. Реакции фотовосстановленной формы хлорофилла. Доклады Академии наук СССР, т. 73, № 6, с. 1239–1242, 1950.
28. КРАСНОВСКИЙ А.А., Гуревич Т.Н. Связь между атмосферостойчивостью пигментированных красочных пленок и фотосенсибилизированным пигментами образованием перекисных соединений. Доклады Академии наук СССР, т. 74, № 3, с. 569–572, 1950.
29. КРАСНОВСКИЙ А.А., Гуревич Т.Н. О фотокаталитическом действии некоторых окислов металлов. Доклады Академии наук СССР, т. 75, № 5, с. 715–718, 1950.
30. Кособуцкая Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование продуктов восстановления хлорофилла, его производных и аналогов по реакции Тимирязева. Доклады Академии наук СССР, т. 74, № 1, с. 103–106, 1950.
31. Евстигнеев В.Б., Гаврилова В.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Влияние посторонних молекул на спектр поглощения и флуоресценции фталоцианина магния и хлорофилла в растворе. Доклады Академии наук СССР, т. 70, № 2, с. 261–264, 1950.
32. Евстигнеев В.Б., Гаврилова В.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. О тушении флуоресценции хлорофилла и фталоцианина магния и взаимодействие их с тушащими агентами. Доклады Академии наук СССР, т. 74, № 2, с. 315–318, 1950.
33. Шехтман Я.Л., КРАСНОВСКИЙ А.А., Верещинский И.В. Исследование выцветания метиленового голубого под действием рентгеновских лучей. Доклады Академии наук СССР, т. 74, № 4, с. 767–770, 1950.
34. Брин Г.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Влияние соединений с различной величиной окислительно–восстановительного потенциала на фотосинтез и дыхание элодеи. Биохимия, т. 16, № 2, с. 453–456, 1951.
35. КРАСНОВСКИЙ А.А., Войновская К.К. Обратимое фотохимическое восстановление и окисление бактериохлорофилла и бактериофеофитина. Доклады Академии наук СССР, т. 81, № 5, с. 879–882, 1951.
36. КРАСНОВСКИЙ А.А., Гаврилова В.А. Влияние природы среды на реакцию фотохимического восстановления хлорофилла, рибофлавина и других красителей органическими кислотами. Доклады Академии наук СССР, т. 81, № 6, с. 1105–1108, 1951.

37. Верещинский И.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Действие ультрафиолетовых лучей на фотохимическую активность вещества хлоропластов. Биохимия, т. 16, № 3, с. 621–626, 1951.
38. КРАСНОВСКИЙ А.А., Войновская К.К. Участие бактериохлорофилла и хлорофилла а в реакциях фотохимического переноса водорода в растворе. Доклады Академии наук СССР, т. 87, № 1, с. 109–112, 1952.
39. КРАСНОВСКИЙ А.А., Кособуцкая Л.М. Образование активных восстановленных соединений, переживающих период освещения в коллоидных растворах вещества зеленых листьев. Доклады Академии наук СССР, т. 82, № 5, с. 761–764, 1952.
40. КРАСНОВСКИЙ А.А., Кособуцкая Л.М. Спектральное исследование состояния хлорофилла при его образовании в растении и в коллоидных растворах вещества этиолированных листьев. Доклады Академии наук СССР, т. 85, № 1, с. 177–180, 1952.
41. КРАСНОВСКИЙ А.А., Войновская К.К., Кособуцкая Л.М. Природа естественного состояния бактериохлорофилла в связи со спектральными свойствами его коллоидных растворов в твердых пленках. Доклады Академии наук СССР, т. 85, № 2, с. 389–392, 1952.
42. КРАСНОВСКИЙ А.А., Евстигнеев В.Б., Брин Г.П., Гаврилова В.А. Выделение фикоэритрина из красных водорослей, его спектральные и фотохимические свойства. Доклады Академии наук СССР, т. 82, № 6, с. 947–950, 1952.
43. КРАСНОВСКИЙ А.А., Кособуцкая Л.М. Различные состояния хлорофилла в листьях растений. Доклады Академии наук СССР, т. 31, № 2, с. 343–346, 1953.
44. Кособуцкая Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Действие растворителей на спектральные свойства и фотобиохимическую активность хлорофилла в естественном состоянии. Биохимия, т. 18, с. 340–347, 1953.
45. КРАСНОВСКИЙ А.А., Кособуцкая Л.М., Войновская К.К. Активные и неактивные формы протохлорофилла, хлорофилла и бактериохлорофилла в фотосинтезирующих организмах. Доклады Академии наук СССР, т. 92, № 6, с. 1201–1204, 1953.
46. Войновская К.К., КРАСНОВСКИЙ А.А. Метод выделения и спектральные свойства бактериохлорофилла и бактериофеофитина. Биохимия, т. 18, с. 626–631, 1953.
47. Сисакян Н.М., КРАСНОВСКИЙ А.А., Михайлова Е.С., Брин Г.П. О связи фотохимической способности с энзиматическими процессами. Биохимия, т. 18, с. 725–731, 1953.
48. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П. О природе активирующего действия оснований на реакцию обратимого фотохимического восстановления хлорофилла и феофитина. Доклады Академии наук СССР, т. № 3, с. 527–530, 1953.
49. Кособуцкая Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Условия образования хлорофилла в коллоидных растворах вещества этиолированных листьев фасоли. Биохимия, т. 19, с. 37–44, 1954.
50. КРАСНОВСКИЙ А.А., Войновская К.К. Обратимое фотохимическое восстановление порфирина до хлорина и бактериохлорина. Доклады Академии наук СССР, т. 96, с. 1209–1212, 1954.
51. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П. Действие тяжелой воды на реакцию фотовосстановления хлорофилла и фотохимическую активность вещества зеленых листьев. Доклады Академии наук СССР, т. 96, с. 1025–1028, 1954.
52. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П. О природе кристаллических образований хлорофилла, выпадающих в системе вода–пиколин–диоксан. Доклады Академии наук СССР, т. № 95, с. 611–614, 1954.
53. КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследования фотохимических реакций сенсibilизированных хлорофиллом, его аналогами и производными. В сборнике «Вопросы химической кинетики и реакционной способности», Изд. АН СССР, с. 92–105, 1955.
54. КРАСНОВСКИЙ А.А. Пигменты. Большая Советская Энциклопедия. т. 33, с. 18, 1955.
55. КРАСНОВСКИЙ А.А. Участие пигментов в реакциях фотосинтеза растений. Известия Академии наук СССР, сер. биол. № 2, с. 122–132, 1955.
56. Войновская К.К., КРАСНОВСКИЙ А.А. Выделение порфирина из культуры бактерий. Биохимия, т. 20, № 1, с. 123–125, 1955.
57. КРАСНОВСКИЙ А.А. О фотохимическом взаимодействии хлорофилла с цитохромами. Доклады Академии наук СССР, т. 103, № 2, с. 283–286, 1955.
58. КРАСНОВСКИЙ А.А., Кособуцкая Л.М. Активная форма хлорофилла в коллоидных растворах вещества зеленых листьев и ее обратимые фотохимические превращения. Доклады Академии наук СССР, т. 104, № 3, с. 440–443, 1955.
59. КРАСНОВСКИЙ А.А., Умрихина А.В. Образование свободных радикалов при реакции фотохимического восстановления хлорофилла и его аналогов. Доклады Академии наук СССР, т. 104, с. 882–885, 1955.
60. КРАСНОВСКИЙ А.А., Войновская К.К. Действие света на окислительно-восстановительные превращения цитохрома и сенсibilизация этих реакций хлорофиллом и бактериохлорофиллом. Биофизика, т. 1, № 2, с. 120–126, 1956.
61. Воробьева Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотохимически активная форма хлорофилла в листьях и ее превращение. Биохимия, т. 21, № 1, с. 126–136, 1956.
62. КРАСНОВСКИЙ А.А., Нестеровская Е.А., Гольденберг А.Б. Спектральное исследование состояния хлорофилла в красной водоросли филлофора. Биофизика, т. 1, № 4, с. 328–333, 1956.
63. KRASNOVSKY A.A., Umrichina A.N. Die Bildung breier radikale bei der photochemischen assimilationsreaktion des chlorophylles und seiner analogs. Sowjetwissenschaft Naturwiss, Beitrage, № 4, s. 351–355, 1956.
64. КРАСНОВСКИЙ А.А. Запасание энергии света при фотохимических реакциях хлорофилла и его аналогов. Журнал Физической Химии, т. 30, № 5, с. 968–985, 1956.
65. KRASNOVSKY A.A. Participation of Chlorophyll in Photochemical Hydrogen Electron Transfer. Proceedings of the International Symposium on Enzyme Chemistry, Tokyo and Kyoto, № 209, p. 1–6, 1957.
66. KRASNOVSKY A.A. Development of the mode of action of the photocatalytic system in organisms. «The Origin of Life on the Earth», Moscow, Acad. Sci. USSR, p. 351–362, 1957.
67. Литвин Ф.Ф., КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование промежуточных стадий образования хлорофилла в этиолированных листьях по спектрам флуоресценции. Доклады Академии наук СССР, т. 117, с. 106–109, 1957.
68. КРАСНОВСКИЙ А.А., Войновская К.К. Обратимые появления полос поглощения в близкой инфракрасной области спектра при фотовосстановлении хлорофилла и его аналогов. Доклады Академии наук СССР, т. 112, № 5, с. 911–914, 1957.
69. КРАСНОВСКИЙ А.А., Воробьева Л.М., Пакшина Е.В. Исследование фотохимически активной формы хлоро-

- филла у растений различных систематических групп. Физиология растений, т. 4, № 2, с. 124–133, 1957.
70. Брин Г.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование фотоокисления, сенсibilизированного хлорофиллом и феофитином. Биохимия, т. 22, № 5, с. 776–788, 1957.
 71. КРАСНОВСКИЙ А.А., Умрихина А.В. Использование соединений двухвалентного железа и аскорбиновой кислоты в качестве доноров электрона при фотохимических реакциях порфиринов и хлорофилла в водных средах. Доклады Академии наук СССР, т. 122, с. 1061–1064, 1958.
 72. Литвин Ф.Ф., КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование спектров флуоресценции листьев растений в области 400–850 нм. Доклады Академии наук СССР, т. 120, № 4, с. 764–767, 1958.
 73. Воробьева Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Обратимое фотовосстановление хлорофилла и сенсibilизированные реакции в гомогенатах листьев сахарной свеклы. Биохимия, т. 23, № 5, с. 760–771, 1958.
 74. КРАСНОВСКИЙ А.А., Умрихина А.В. Исследования образования свободных радикалов при реакции фотовосстановления хлорофилла и его аналогов методом инициирования цепной полимеризации. Биофизика, т. 3, № 5, с. 547–557, 1958.
 75. КРАСНОВСКИЙ А.А., Пакшина Е.В. Свойства фотовосстановленных форм хлорофилла, протохлорофилла и гематопорфирина в связи с условиями кислотно-основного равновесия. Доклады Академии наук СССР, т. 120, № 3, с. 581–584, 1958.
 76. Белавцева Е.М., Воробьева Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Изучение структуры агрегированных форм хлорофилла. Биофизика, т. 4, № 5, с. 521–532, 1959.
 77. КРАСНОВСКИЙ А.А. Люминесценция хлорофилла и фотосинтез. Биофизика, т. 4, № 1, с. 3–8, 1959.
 78. Брин Г.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотосенсibilизированные хлорофиллом окислительно-восстановительные превращения пиридин-нуклеотидов в растворах хлорофилла и гомогенатах листьев растений. Биохимия, т. 24, № 6, с. 1085–1093, 1959.
 79. Сисакян Н.М., КРАСНОВСКИЙ А.А., Михайлова Е.С., Брин Г.П. Световая реактивация цитохромоксидазной активности тканей растений, содержащих и не содержащих хлорофилл. Биохимия, т. 24, № 1, с. 3–8, 1959.
 80. Литвин Ф.Ф., КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование процесса образования хлорофилла и его состояния в листьях растений по спектрам флуоресценции. Известия АН СССР, серия физическая, т. 23, № 1, с. 82–85, 1959.
 81. КРАСНОВСКИЙ А.А., Пакшина Е.В. Фотохимические и спектральные свойства бактериовиридина зеленых серных бактерий. Доклады Академии наук СССР, т. 127, № 4, с. 913–916, 1959.
 82. Литвин Ф.Ф., КРАСНОВСКИЙ А.А., Рихирева Г.Т. Образование и превращение протохлорофилла в зеленых листьях растений. Доклады Академии наук СССР, т. 127, № 3, с. 699–701, 1959.
 83. КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотобиохимический путь участия пигментов в реакциях фотосинтеза. В сборнике «Проблемы фотосинтеза», изд. АН СССР, с. 30–43, 1959.
 84. KRASNOVSKY A.A. Development of the mode of action of the photocatalytic systems in organisms. «The Origin of Life on the Earth». Pergamon press, p. 606–618, 1959.
 85. КРАСНОВСКИЙ А.А. Реакции обратимого фотохимического восстановления хлорофилла, его аналогов и производных. Успехи химии, т. 29, № 6, с. 736–759, 1960.
 86. KRASNOVSKY A.A. The primary processes of photosynthesis in plants. Annual Reviews of Plant Physiology, vol. 11, p. 363–410, 1960.
 87. Литвин Ф.Ф., Владимиров Ю.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Хемиллюминесценция хлорофилла при фотохимических реакциях. Успехи физических наук, т. 71, № 1, с. 149–156, 1960.
 88. Бубнов Н.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А., Умрихина А.В., Цепалов В.Ф., Шляпинтох В.Я. Спектры ЭПР при освещении листьев растений и реакции фотовосстановления хлорофилла и его аналогов. Биофизика, т. 5, № 2, с. 121–126, 1960.
 89. КРАСНОВСКИЙ А.А., Дроздова Н.Н., Пакшина Е.В. Действие каротина на фотохимические свойства хлорофилла. Биохимия, т. 25, № 2, с. 290–295, 1960.
 90. КРАСНОВСКИЙ А.А., Быстрова М.И. Изучение образования хлорофилла в гомогенатах этиолированных листьев методом флуоресцентной спектрофотометрии. Биохимия, т. 25, № 1, с. 168–179, 1960.
 91. Литвин Ф.Ф., КРАСНОВСКИЙ А.А., Рихирева Г.Т. Люминесценция различных форм хлорофилла в листьях растений. Доклады Академии наук СССР, т. 135, с. 1528–1531, 1960.
 92. КРАСНОВСКИЙ А.А., Пакшина Е.В. Обратимое фотовосстановление бактериохлорофилла и его участие в процессах фотохимического переноса электрона. Доклады Академии наук СССР, т. 135, № 5, с. 1258–1261, 1960.
 93. КРАСНОВСКИЙ А.А., Ерохин Ю.Е., Федорович И.Б. Флуоресценция зеленых фотосинтезирующих бактерий и состояние в них бактериовиридина. Доклады Академии наук СССР, т. 134, № 5, с. 1232–1235, 1960.
 94. КРАСНОВСКИЙ А.А. Первичные процессы фотосинтеза растений. В сборнике «Физиология культурных растений», изд. МГУ, 1960.
 95. КРАСНОВСКИЙ А.А., Быстрова М.И., Сорокина А.Д. Фракционирование различных пигментных форм в гомогенатах этиолированных и освещенных листьев. Доклады Академии наук СССР, т. 136, с. 1227–1230, 1961.
 96. KRASNOVSKY A.A. Reversible photoreduction of porphyrins and mechanism of photosensitization. In: «Progress in Photobiology», Proc. of the IIIrd Int. Congr. On Photobiology. The Finsen memorial Congress. Copenhagen. Elsevier, p. 561–564, 1961.
 97. KRASNOVSKY A.A. Calea Fotobiochimica de Participare a Pigmentilor la Reactule Fotosintezei. Biblioteca Analelor Romino-Sovietice Seria Agrobiologie. vol. 64, p. 24, 1961.
 98. Доман Н.Г., КРАСНОВСКИЙ А.А., Романова А.К., Воробьева Л.М., Пакшина Е.В., Терентьева З.А. Синтез хлорофилла и фиксация углекислоты в этиолированных проростках ячменя при их освещении. Физиология растений, т. 8, № 1, с. 3–12, 1961.
 99. Ерохин Ю.Е., КРАСНОВСКИЙ А.А. Спектры люминесценции фотовосстановленных форм хлорофилла, его производных и аналогов. Биофизика, т. 6, № 4, с. 392–402, 1961.
 100. КРАСНОВСКИЙ А.А., Дроздова Н.Н. Исследование фотовосстановления хлорофилла в присутствии акцепторов электрона. Биохимия, т. 26, № 5, с. 859–871, 1961.
 101. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П. Фотокаталитическое действие окиси цинка и двуокиси титана в реакциях, идущих с выделением кислорода. Доклады Академии наук СССР, т. 139, № 1, с. 142–145, 1961.
 102. Рубин А.Б., Минченкова Л.Е., КРАСНОВСКИЙ А.А., Тумерман Л.А. Изучение средней длительности флуоресценции протохлорофилла в процессе зеленения

- этиолированных листьев. Биофизика, т. 7, № 5, с. 571–577, 1962.
103. КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотохимия хлорофилла, состояние и превращения пигментов фотосинтезирующих организмов. В сборнике «Механизмы фотосинтеза», Изд. АН СССР, с. 196–207, 1962.
104. КРАСНОВСКИЙ А.А., Дроздова Н.Н. Обратимое фотохимическое восстановление полиметиновых красителей. Доклады Академии наук СССР, т. 145, с. 129–132, 1962.
105. КРАСНОВСКИЙ А.А., Ерохин Ю.Е., Хун Юй-цунь. Флуоресценция агрегированных форм бактериохлорофилла, бактериовиридина и хлорофилла в связи с состоянием пигментов в фотосинтезирующих организмах. Доклады Академии наук СССР, т. 146, с. 456–459, 1962.
106. КРАСНОВСКИЙ А.А. Сообщение о фотобиологическом конгрессе в Дании. Вестник АН СССР, № 12, с. 87, 1962.
107. КРАСНОВСКИЙ А.А., Быстрова М.И. Спектральные и фотохимические свойства протохлорофилловых пигментов в модельных системах. Биохимия, т. 27, № 5, с. 958–966, 1962.
108. Литвин Ф.Ф., Рихирева Г.Е., КРАСНОВСКИЙ А.А. Низкотемпературные спектры листьев растений и состояние хлорофилла. Биофизика, т. 7, № 5, с. 578–591, 1962.
109. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П. Неорганические модели реакции Хилла. Доклады Академии наук СССР, т. 147, № 3, с. 656–659, 1962.
110. Ерохин Ю.Е., КРАСНОВСКИЙ А.А. Изучение состояния и превращений пигментов в пурпурных и зеленых фотосинтезирующих бактериях. Биофизика, т. 8, с. 446–456, 1963.
111. Карапетян Н.В., Литвин Ф.Ф., КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование световых превращений хлорофилла методом дифференциальной спектрофотометрии. Биофизика, т. 8, с. 191–200, 1963.
112. Воробьева Л.М., Быстрова Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фитольные и бесфитольные формы пигментов в листьях и гомогенатах. Биохимия, т. 28, с. 524–534, 1963.
113. КРАСНОВСКИЙ А.А., Дроздова Н.Н. Изучение фотохимических реакций хлорофилла и фотосенсибилизация в вязких средах. Доклады Академии наук СССР, т. 153, № 3, с. 721–724, 1963.
114. КРАСНОВСКИЙ А.А., Ерохин Ю.Е., Гуляев Б.А. Температурная зависимость люминесценции бактериовиридина и его состояние в фотосинтезирующих бактериях. Доклады Академии наук СССР, т. 152, с. 1231–1234, 1963.
115. КРАСНОВСКИЙ А.А., Дроздова Н.Н. Обратимое фотохимическое взаимодействие хлорофилла, бактериохлорофилла и бактериовиридина с хиноном и кислотом в спиртоглицериновой среде. Доклады Академии наук СССР, т. 150, № 6, с. 1378–1381, 1963.
116. Карапетян Н.В., Литвин Ф.Ф., КРАСНОВСКИЙ А.А. Измерения люминесценции при исследовании дифференциальных спектров фотосинтезирующих организмов. Доклады Академии наук СССР, т. 149, № 6, с. 1428–1431, 1963.
117. КРАСНОВСКИЙ А.А., Пакшина Е.В. Сравнительное изучение образования феофитинов из хлорофилла и его аналогов в темноте и при освещении. Доклады Академии наук СССР, т. 148, с. 935–938, 1963.
118. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П., Дроздова Н.Н. Фотосенсибилизированные хлорофиллом окислительно-восстановительные превращения пиридиннуклеотидов и бензилникотинамида. Доклады Академии наук СССР, т. 150, № 5, с. 1157–1160, 1963.
119. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П. Участие восстановленных пиридиннуклеотидов в фотохимических окислительно-восстановительных реакциях. Доклады Академии наук СССР, т. 153, № 1, с. 212–215, 1963.
120. Литвин Ф.Ф., Синешкоков В.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. О длинноволновых формах хлорофилла в фотосинтезирующих организмах и агрегированных структурах. Доклады Академии наук СССР, т. 154, № 2, с. 460–462, 1964.
121. КРАСНОВСКИЙ А.А., Умрихина А.В. Об абиогенном образовании порфина и его участия в процессах фотохимического переноса электрона. Доклады Академии наук СССР, т. 155, № 3, с. 691–693, 1964.
122. Умрихина А.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Иницирование полимеризации метилметакрилата восстановленными формами хлорофилла и гематопротопорфина. Доклады Академии наук СССР, т. 155, № 4, с. 905–907, 1964.
123. Рихирева Г.Т., КРАСНОВСКИЙ А.А., Каюшин Л.П. Связь между состоянием хлорофилла и спектрами электронного парамагнитного резонанса листьев растений. Доклады Академии наук СССР, т. 156, № 6, с. 1451–1454, 1964.
124. КРАСНОВСКИЙ А.А., Дроздова Н.Н. Обратимое фотохимическое окисление и восстановление хлорофилла, бактериохлорофилла и бактериовиридина в вязкой среде; дифференциальные спектры поглощения промежуточных форм. Доклады Академии наук СССР, т. 158, № 3, с. 730–733, 1964.
125. Рихирева Г.Т., Грибова З.П., Каюшин Л.П., Умрихина А.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Наблюдение ЭПР триплетного состояния хлорофилла. Доклады Академии наук СССР, т. 159, № 1, с. 196–197, 1964.
126. Пакшина Е.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование феофитинизации хлорофилла, бактериохлорофилла, бактериовиридина, протохлорофилла и действие света на эту реакцию. Биохимия, т. 29, № 6, с. 1132–1142, 1964.
127. Рихирева Г.Т., Каюшин Л.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование спектров ЭПР фотосинтезирующих зеленых бактерий. Биофизика, т. 9, № 3, с. 390–392, 1964.
128. Умрихина А.В., Голубев Н.Н., Каюшин Л.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование парамагнитных свойств хлорофилла и его аналогов. Биофизика, т. 9, № 4, с. 423–427, 1964.
129. КРАСНОВСКИЙ А.А. Критика: Е.Н. Кондратьева «Фотосинтезирующие бактерии» Микробиология. т. 33, № 2, с. 368–369, 1964.
130. КРАСНОВСКИЙ А.А. «Фотосинтез растений» Медицинская Энциклопедия, 1964
131. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П. Фотохимия восстановленных пиридиннуклеотидов и N-бензилникотинамида. Доклады Академии наук СССР, т. 158, № 1, с. 225–228, 1964.
132. KRASNOVSKY A.A. Photochemistry and spectroscopy of chlorophyll, bacteriochlorophyll and bacterioviridin in model systems and photosynthetic organisms. Photochemistry and Photobiology, vol. 4, p. 641–655, 1965.
133. Рихирева Г.Т., Умрихина А.В., Каюшин Л.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Образование триплетных и радикальных состояний порфина и его производных. Доклады Академии наук СССР, т. 163, с. 491–494, 1965.
134. Хутарева Г.В., Брин Г.П., Давыдов Б.Э., Кренцель Б.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотосенсибилизирующие

- свойства полисопряженных органических полимеров. Доклады Академии наук СССР, т. 161, № 2, с. 399–402, 1965.
135. Дроздова Н.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Обратимое фотохимическое окисление и восстановление хлорофилла, бактериохлорофилла и бактериовиридина в вязких средах. Биохимия, т. 30, с. 605–618, 1965.
136. КРАСНОВСКИЙ А.А. Преобразование энергии света в цепи фотосинтетического переноса электрона. В сборнике «Биохимия и биофизика фотосинтеза», изд. Наука, с. 26–53, 1965.
137. Быстрова М.И., КРАСНОВСКИЙ А.А. Изучение спектров флуоресценции протохлорофилла и протофеофитина в разных состояниях. Биофизика, т. 10, с. 433–440, 1965.
138. Карапетян Н.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Изменение флуоресценции при измерении дифференциальных спектров зеленых фотосинтезирующих бактерий. Биофизика, т. 10, с. 242–245, 1965.
139. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П. Использование метилвиологена как акцептора электрона при фотохимических реакциях хлорофилла и восстановленных пиридиннуклеотидов. Доклады Академии наук СССР, т. 163, с. 761–764, 1965.
140. Карапетян Н.В., Крахмалева И.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Действие температурной инактивации на дифференциальные спектры поглощения пурпурных фотосинтезирующих бактерий. Доклады Академии наук СССР, т. 171, № 5, с. 1201–1204, 1966.
141. КРАСНОВСКИЙ А.А., Сапожникова И.М. Фотохимическая реакция хлорофиллов с тиомочевинной и кислородом. Доклады Академии наук СССР, т. 169, с. 695–698, 1966.
142. КРАСНОВСКИЙ А.А., Быстрова М.И., Пакшина Е.В. Влияние атома магния в молекуле пигмента на спектральные свойства агрегированных форм аналогов хлорофилла. Доклады Академии наук СССР, т. 167, с. 691–694, 1966.
143. КРАСНОВСКИЙ А.А., Дроздова Н.Н. Тушение флуоресценции хлорофилла и его аналогов метилвиологеном. Доклады Академии наук СССР, т. 167, с. 928–930, 1966.
144. КРАСНОВСКИЙ А.А., Дроздова Н.Н. Сравнительное исследование флуоресценции хлорофилла и его аналогов; действие каротина на эффект тушения. Доклады Академии наук СССР, т. 166, № 1, с. 223–226, 1966.
145. КРАСНОВСКИЙ А.А. «Академик Теренин» к 70-летию со дня рождения. Журнал Физической Химии, т. 40, № 5, с. 1163–1165, 1966.
146. КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотохимия хлорофилла и его аналогов. В сборнике «Элементарные фотопроецессы в молекулах», изд. Наука, с. 213–241, 1966.
147. Воробьева Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Влияние дезагрегирующих воздействий на образование хлорофиллида и свойства хлорофилла в хлоропластах и гомогенатах листьев. Биохимия, т. 31, с. 573–584, 1966.
148. Быстрова М.И., Умрихина А.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотовосстановление протохлорофилла и протофеофитина. Биохимия, т. 31, с. 83–92, 1966.
149. Воробьева Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Хлорофиллид в хлоропластах и гомогенатах листьев. Физиология растений, т. 13, № 6, с. 929–936, 1966.
150. Рихирева Г.Т., Умрихина А.В., Каюшин Л.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Образование свободнорадикальных состояний при действии видимого света на системы, содержащие хлорофилл. Биофизика, т. 11, № 5, с. 796–804, 1966.
151. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П. Фотохимическое выделение кислорода в водных растворах соединений окисного железа; сенсбилизация окислами вольфрама, титана и цинка. Доклады Академии наук СССР, т. 168, с. 1100–1103, 1966.
152. KRASNOVSKY A.A. The participation of chlorophyll and bacteriochlorophyll in photosynthetic electron transfer. *Studia biophysica*, vol. 5, p. 165–170, 1967.
153. КРАСНОВСКИЙ А.А. Пакшина Е.В., Сапожникова И.М. Сравнительное фотоокисление бактериовиридина и бактериохлорофилла, реакции фотопродуктов с восстановителями. Доклады Академии наук СССР, т. 172, № 3, с. 727–730, 1967.
154. КРАСНОВСКИЙ А.А., Быстрова М.И. Перестройка агрегированных форм хлорофилла и бактериохлорофилла. Доклады Академии наук СССР, т. 174, № 2, с. 480–483, 1967.
155. Чибисов А.К., Карякин А.В. Дроздова Н.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Изучение промежуточных состояний в реакции фотоокисления хлорофилла и его аналогов p -хиноном. Доклады Академии наук СССР, т. 175, № 3, с. 737–740, 1967.
156. Умрихина А.В., Юсупова Г.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотовосстановление аналогов хлорофилла в кислых средах. Доклады Академии наук СССР, т. 175, № 6, с. 1400–1403, 1967.
157. Пакшина Е.В., Быстрова М.И., КРАСНОВСКИЙ А.А. Действие света на феофитинизацию хлорофилла и его аналогов. Молекулярная биология, т. 1, с. 154–163, 1967.
158. Дроздова Н.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Сравнительное исследование тушения флуоресценции хлорофилла и его аналогов в растворах и в хлоропластах. Молекулярная биология, т. 1, № 3, с. 395–409, 1967.
159. Быстрова М.И., КРАСНОВСКИЙ А.А. Сравнительное изучение агрегированных форм хлорофилла и его аналогов в связи со структурными особенностями молекул пигментов. Молекулярная биология, т. 1, № 3, с. 362–372, 1967.
160. КРАСНОВСКИЙ А.А., Дроздова Н.Н., Сапожникова И.М. Условия обратимого и необратимого фотоокисления бактериохлорофилла. Доклады Академии наук СССР, т. 177, № 5, с. 1225–1228, 1967.
161. Воробьева Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Влияние растворителей на низкотемпературную флуоресценцию хлоропластов и гомогенатов листьев. Биофизика, т. 12, № 2, с. 240–252, 1967.
162. КРАСНОВСКИЙ А.А. Академик А.Н.Теренин. Журнал Физической Химии, т. 41, № 4, с. 948–950, 1967.
163. Брин Г.П., Луганская А.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотовосстановление метилвиологена, сенсбилизированное хлорофиллом и его аналогами; использование цистеина и тиомочевины в качестве доноров электрона. Доклады Академии наук СССР, т. 174, № 1, с. 221–224, 1967.
164. КРАСНОВСКИЙ А.А. Первичные процессы фотосинтеза растений. В сборнике «Физиология сельскохозяйственных растений», изд. МГУ, т. 1, с. 149–197, 1967.
165. Рихирева Г.Т., Умрихина А.В., Каюшин Л.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотоиндуцированные свободнорадикальные состояния в фотосинтетических системах. В сборнике «Биоэнергетика и биологическая спектродетекция», изд. Наука, с. 113–118, 1967.
166. Рихирева Г.Т., Сибельдина Л.А., Грибова З.П. Маринов Б.С., Каюшин А.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Измерение триплетного возбужденного состояния в растворах и

- пленках фотосинтетических пигментов, в хлоропластах и зеленеющих листьях. Доклады Академии наук СССР, т. 181, № 6, с. 1485–1488, 1969.
167. КРАСНОВСКИЙ А.А., Быстрова М.И. Фотохимические свойства агрегированных форм хлорофилла и его аналогов. Доклады Академии наук СССР, т. 182, № 1, с. 211–213, 1968.
168. Дроздова Н.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А., Обольникова Е.А., Самохвалов Г.И. Обратимое фотоокисление бактериохлорофилла убихинонами. Доклады Академии наук СССР, т. 183, с. 221–224, 1968.
169. КРАСНОВСКИЙ А.А., Ерохина Л.Г. Условия тушения флуоресценции и выгорания фикоэритрина. Доклады Академии наук СССР, т. 183, № 2, с. 470–473, 1968.
170. Ланг Ф., Воробьева М.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Образование и выцветание пигментов в листьях мутантов кукурузы. Доклады Академии наук СССР, т. 183, № 3, с. 711–714, 1967.
171. Быстрова М.И., КРАСНОВСКИЙ А.А. Сравнительное исследование люминесценции агрегированных форм хлорофилла и его аналогов в твердых пленках. Молекулярная биология, т. 2, № 6, с. 847–858, 1969.
172. Бекина Р.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Хранение изолированных хлоропластов без изменения активности фотофосфорилирования. Биохимия, т. 33, № 1, с. 178–181, 1968.
173. Карапетян Н.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование спектральных свойств и световых превращений бактериохлорофилла в пурпурных бактериях *Rhodospirillum rubrum*. Доклады Академии наук СССР, т. 180, № 4, с. 989–992, 1968.
174. Воробьева Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Выцветание пигментных форм при образовании хлорофилла в зеленеющих этиолированных листьях. Биофизика, т. 13, № 3, с. 456–462, 1968.
175. Давыдова С.Л., Платэ Н.А., Брин Г.П., Рашидова С.Ш., КРАСНОВСКИЙ А.А., Каргин В.А. Исследование каталитической активности некоторых комплексов с макромолекулярными лигандами. Журнал Физической Химии, т. 42, № 1, с. 258–262, 1969.
176. КРАСНОВСКИЙ А.А., Луганская А.Н. Роль кислорода при фотосенсибилизированном хлорофиллом восстановлении метилвиологена и других красителей. Доклады Академии наук СССР, т. 183, № 6, с. 1441–1444, 1968.
177. Ерохина Л.Г., КРАСНОВСКИЙ А.А. Влияние денатурирующих воздействий на спектры поглощения и флуоресценции фикоэритрина из *Callithamnion gibosum*. Молекулярная биология, т. 2, № 4, с. 550–561, 1968.
178. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П. Нарушение реакции Хилла действием нагревания, детергентов и растворителей; условия реактивации. Доклады Академии наук СССР, т. 179, № 3, с. 726–729, 1968.
179. Ланг Ф., Воробьева Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Изменение различных форм пигментов в листьях мутантных и нормальных растений под действием света. Биофизика, т. 14, № 2, с. 245–255, 1969.
180. Ланг Ф., Воробьева Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование зеленыя этиолированных мутантов кукурузы. Биохимия, т. 34, № 2, с. 257–265, 1969.
181. Умрихина А.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотохимическое восстановление аналогов хлорофилла триптофаном. Биохимия, т. 34, № 1, с. 84–89, 1969.
182. КРАСНОВСКИЙ А.А., Быстрова М.И., Мальгошева И.Н. Исследование агрегации бактериовиридина по спектрам поглощения в инфракрасной и видимой областях. Доклады Академии наук СССР, т. 189, с. 885–888, 1969.
183. Воробьева Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотохимическая дезагрегация длинноволновых форм феофитина. Доклады Академии наук СССР, т. 189, № 2, с. 420–423, 1969.
184. КРАСНОВСКИЙ А.А., Дроздова Н.Н. Действие синего и красного света на реакцию обратимого окисления бактериохлорофилла и хлорофилла хинонами; фотоактивация окисленных форм пигментов. Доклады Академии наук СССР, т. 188, № 6, с. 1384–1386, 1969.
185. КРАСНОВСКИЙ А.А., Ерохина Л.Г. Исследование взаимодействия хлорофилла с фикоэритрином и фикоцианином. Доклады Академии наук СССР, т. 186, с. 957–960, 1969.
186. КРАСНОВСКИЙ А.А., Михайлова Е.С. Окислительно-восстановительные превращения цитохрома С, фотосенсибилизированные хлорофиллом в водных растворах детергентов. Доклады Академии наук СССР, т. 185, с. 938–941, 1969.
187. Феденко Е.П., Кондратьева Е.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Протохлорофильные мутанты *Rhodospseudomonas palustris*. Научные доклады высшей школы, серия Биологические науки, № 8, с. 102–111, 1969.
188. Lang F, Vorobyeva L.M., KRASNOVSKY A.A. Greening and bleaching processes in mutant maize leaves. Progress in photosynthesis research, vol. 2, p. 630–634, 1969.
189. KRASNOVSKY A.A. The principles of light energy conversion in photosynthesis; Photochemistry of chlorophyll and the state of pigments in organisms. Progress in Photosynthesis Research, vol. 2, p. 709–728, 1969.
190. Луганская А.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование механизма фотосенсибилизированных хлорофиллом окислительно-восстановительных реакций в присутствии кислорода. Молекулярная биология, т. 4, № 6, с. 848–859, 1970.
191. КРАСНОВСКИЙ А.А., Феденко Е.П., Ланг Ф., Кондратьева Е.Н. Спектрофлуорометрия пигментов у протохлорофильных мутантов *Rhodospseudomonas palustris*. Доклады Академии наук СССР, т. 190, № 1, с. 218–221, 1970.
192. Бекина Р.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Консервация хлоропластов с сохранением их способности к фотофосфорилированию. В сборнике «Методы выделения хлоропластов», Пушино-на-Оке, с. 32–37, 1970.
193. КРАСНОВСКИЙ А.А., Михайлова Е.С. Активирующее действие флавиновых коферментов на фотосенсибилизированные хлорофиллом превращения цитохрома с. Доклады Академии наук СССР, т. 194, № 4, с. 953–956, 1970.
194. Бекина Р.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотофосфорилирование при различных методах нарушения хлоропластов. Биохимия, т. 35, № 1, с. 132–138, 1970.
195. КРАСНОВСКИЙ А.А., Быстрова М.И., Ланг Ф. Исследование фотовосстановления протохлорофилла в растворе. Доклады Академии наук СССР, т. 194, № 6, с. 1441–1444, 1970.
196. Воробьева Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотоокисление феофитина, сорпяженное с дезагрегацией длинноволновой формы пигмента. Доклады Академии наук СССР, т. 195, № 3, с. 731–734, 1970.
197. Дроздова Н.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Обратимое фотоокисление агрегированных форм бактериохлорофилла и хлорофилла хинонами. Доклады Академии наук СССР, т. 195, № 5, с. 1222–1225, 1970.
198. КРАСНОВСКИЙ А.А., Шапошникова М.Г. Флуорометрический метод определения феофитина в листьях растений. Физиология растений, т. 17, № 2, с. 436–439, 1970.

199. КРАСНОВСКИЙ А.А., Ерохина Л.Г. Влияние денатурирующих воздействий на фотохимические свойства фикоэритрина и фикоцианина. Доклады Академии наук СССР, т. 193, № 6, с. 1415–1418, 1970.
200. КРАСНОВСКИЙ А.А., Дроздова Н.Н., Бокучава Е.М. Ступенчатое фотоокисление бактериохлорофилла; спектры флуоресценции и поглощения промежуточных форм. Доклады Академии наук СССР, т. 190, № 2, с. 464–467, 1970.
201. Брин Г.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Обратимое ингибирование реакции Хилла. В сборнике «Физиология и биохимия здорового и больного растения», изд. МГУ, с. 198–207, 1970.
202. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П. Фотосенсибилизированное выделение кислорода в водных растворах окислителей. В сборнике «Молекулярная фотоника», изд. Наука, Ленинград, с. 161–178, 1970.
203. KRASNOVSKY A.A. The models of the evolution of photochemical electron transfer. Chemical Evolution and the Origin of Life, North-Holland, Ed. R. Buvet and C. Ponnamperuma, p. 279–288, 1971.
204. KRASNOVSKY A.A. The evolution of photochemical electron transfer systems. Prebiotic and biochemical evolution. Ed. by A.P. Kimball and J. Oro, North-Holland Publishing Company, Amsterdam-London, p. 209–216, 1971.
205. КРАСНОВСКИЙ А.А., Быстрова М.И., Ланг Ф. Моделирование разных форм протохлорофилловых пигментов в твердых пленках и листьях растений. Доклады Академии наук СССР, т. 201, № 6, с. 1485–1488, 1971.
206. Красновский А.А. мл., Шувалов В.А., Литвин Ф.Ф., КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование фосфоресценции и замедленной флуоресценции протохлорофилловых пигментов. Доклады Академии наук СССР, т. 199, № 5, с. 1181–1184, 1971.
207. Карапетян Н.В., Климов В.В., Крахмалева И.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Индукция флуоресценции хлоропластов и хроматофоров в восстановительных условиях. Доклады Академии наук СССР, т. 201, № 5, с. 1244–1247, 1971.
208. Ерохина Л.Г., КРАСНОВСКИЙ А.А. Влияние денатурирующих воздействий на спектральные свойства фикоцианина. Молекулярная биология, т. 3, № 5, с. 399–408, 1971.
209. Быстрова М.И., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотохимические свойства разных типов агрегированных форм хлорофилла а и бактериовиридина. Молекулярная биология, т. 5, № 2, с. 291–301, 1971.
210. Ланг Ф., Воробьева Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Образование хлорофилла и формирование хлоропластов в зеленющих листьях нормальных и мутантных растений кукурузы. Молекулярная биология, т. 5, № 3, с. 366–374, 1971.
211. Шувалов В.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Люминесценция цинк-порфиринов в микроорганизмах и растениях; фосфоресценция и замедленная флуоресценция. Молекулярная биология, т. 5, № 5, с. 698–709, 1971.
212. Карапетян Н.В., Климов В.В., Ланг Ф., КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование индукции флуоресценции листьев кукурузы в анаэробных условиях. Физиология растений, т. 18, № 3, с. 507–517, 1971.
213. Карапетян Н.В., Кольтовер В.К., Крахмалева И.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Действие инактивирующих факторов на сигнал ЭПР и восстановление иминоксильного радикала в хроматофорах пурпурных бактерий. Биофизика, т. 16, № 6, с. 1138–1141, 1971.
214. Бекина Р.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Хранение изолированных фотосинтетических структур без изменения основных фотосинтетических функций. В сборнике «Фотосинтез и использование солнечной энергии», изд-во «Наука», с. 145–149, 1971.
215. Брин Г.П., КРАСНОВСКИЙ А.А., Комарова Л.Ф. Обратимое нарушение реакции Хилла при действии диметилсульфоксида и метанола на хлоропласты. Доклады Академии наук СССР, т. 197, № 3, с. 713–716, 1971.
216. Шапошникова М.Г., Дроздова Н.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Изучение фотоокисления хлорофилла в водном растворе детергента тритона X-100. Биохимия, т. 36, № 4, с. 704–711, 1971.
217. Брин Г.П., Алиев З.Ш., КРАСНОВСКИЙ А.А. Применение хемилюминисцентного метода для измерения кислорода при реакции Хилла. Физиология растений, т. 18, с. 455–458, 1971.
218. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П., Алиев З.Ш. Фотосенсибилизированное выделение кислорода в водных растворах р-бензохинона. Доклады Академии наук СССР, т. 199, № 4, с. 952–955, 1971.
219. KRASNOVSKY A.A., Umrikhina A.V. Abiogenic formation of porphyrin, chlorin and bacteriochlorin. In: Molecular Evolution: prebiological and biological. Plenum Publ. Corp. N.Y., p. 141–150, 1972.
220. КРАСНОВСКИЙ А.А. Хлорофилл и фотосинтез. В сборнике «Биохимия и жизнь», изд-во «Знание», серия биологическая, с. 21–29, 1972.
221. КРАСНОВСКИЙ А.А. Уровни светового регулирования фотосинтеза. В сборнике «Теоретические основы фотосинтетической продуктивности», изд-во «Наука», с. 23–33, 1972.
222. КРАСНОВСКИЙ А.А. К 50-летию теории Опарина о происхождении жизни на Земле. Биохимия, т. 37, с. 879–880, 1972.
223. Климов В.В., Ланг Ф., Карапетян Н.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Индукция флуоресценции в процессе зеленения этиолированных листьев: нормальные и мутантные растения кукурузы. Физиология растений, т. 19, с. 151–159, 1972.
224. Ощепков В.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследования выделения водорода при освещении хлореллы. Физиология растений, т. 19, № 5, с. 1090–1097, 1972.
225. Крахмалева И.Н., Карапетян Н.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Световые изменения окислительно-восстановительного потенциала хроматофоров Chromatium в присутствии р-бензохинона. Биофизика, т. 17, № 6, с. 990–996, 1972.
226. Быстрова М.И., Ланг Ф., КРАСНОВСКИЙ А.А. Спектральные эффекты агрегации протохлорофилловых пигментов. Молекулярная биология, т. 6, с. 77–86, 1972.
227. КРАСНОВСКИЙ А.А., Умрихина А.В. Абиогенный синтез порфина, хлорина, бактериохлорина. Доклады Академии наук СССР, т. 202, № 1, с. 221–224, 1972.
228. КРАСНОВСКИЙ А.А., Быстрова М.И., Мальгошева И.Н. Изучение молекулярной организации бактериохлорофилла и его аналогов в твердых пленках; ИК спектры поглощения. Доклады Академии наук СССР, т. 204, № 6, с. 1473–1476, 1972.
229. Шувалов В.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Связь первого компонента послесвечения с фотопереносом электрона в хлоропластах. Доклады Академии наук СССР, т. 207, с. 746–749, 1972.
230. Дроздова Н.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Влияние состояния хлорофилла и его аналогов на фотохимическое взаимодействие с хинонами. Доклады Академии наук СССР, т. 207, № 4, с. 988–991, 1972.

231. Воробьева Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотоокисление хлорофилла сопровождающееся дезагрегацией. Доклады Академии наук СССР, т. 205, № 1, с. 233–236, 1972.
232. Брин Г.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Восстановление метилвиологена гидразином; фотосенсибилизация хлорофиллом и хлоропластами. Доклады Академии наук СССР, т. 204, № 5, с. 1253–1256, 1972.
233. KRASNOVSKY A.A. The fragments of photosynthetic electron transfer in model systems. Biophysical Journal, vol. 12, № 7, p. 749–763, 1972.
234. Карапетян Н.В., Крахмалева И.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотопревращения бактериохлорофиллов и цитохромов в хроматофорах бактерий Chromatium в восстановительных условиях. Молекулярная биология, т. 7, № 6, с. 868–875, 1973.
235. КРАСНОВСКИЙ А.А., Бокучава Е.М., Дроздова Н.Н. Фотохимические окислительно-восстановительные реакции бактериохлорофилла фотосинтезирующих бактерий *Rhodospseudomonas viridis*. Доклады Академии наук СССР, т. 211, № 4, с. 981–984, 1973.
236. Karapetyan N.V., Klimov V.V., KRASNOVSKY A.A. Light-induced changes in the fluorescence yield of particles obtained by digitonin fragmentation of chloroplasts. Photosynthetica, vol. 7, № 4, p. 330–337, 1973.
237. Ощепков В.П., Никитина М.В., Гусев М.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Выделение молекулярного водорода культурами синезеленых водорослей. Доклады Академии наук СССР, т. 213, № 3, с. 739–742, 1973.
238. КРАСНОВСКИЙ А.А. Эволюция фотосинтеза. В сборнике «Эволюционная биохимия», изд. «Знание», Москва, с. 32–45, 1973.
239. КРАСНОВСКИЙ А.А. Хлорофилл фотосинтез. В сборнике «Современные проблемы фотосинтеза», изд. МГУ, с. 64–84, 1973.
240. КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотохимия хлорофилла. В сборнике «Проблемы биофотохимии», изд. «Наука», Москва, с. 29–36, 1973.
241. КРАСНОВСКИЙ А.А., Михайлова Е.С. Восстановление цитохрома с в присутствии хинонов; действие света. Доклады Академии наук СССР, т. 212, № 1, с. 237–239, 1973.
242. Карапетян Н.В., Климов В.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Переменная флуоресценция новых фрагментов хлоропластов. Доклады Академии наук СССР, т. 211, № 3, с. 729–732, 1973.
243. Шапошникова М.Г., КРАСНОВСКИЙ А.А. Сравнительное изучение фотоокисления аналогов хлорофилла в водных растворах детергентов. Биохимия, т. 38, № 1, с. 193–201, 1973.
244. Умрихина А.В., Бубличенко Н.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Светоиндуцированные сигналы ЭПР при фотохимическом окислении и восстановлении хлорофилла и его аналогов. Биофизика, т. 18, с. 565–568, 1973.
245. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П. Фотовосстановление метилвиологена, сенсibilизированное неорганическими полупроводниками. Доклады Академии наук СССР, т. 213, № 6, с. 1431–1434, 1973.
246. Фомин Г.В., Брин Г.П., Генкин М.В., Любимова А.К., Блюменфельд Л.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Масс-спектрофотометрическое исследование фоторазложения воды в системе неорганический сенсibilизатор-акцептор электрона. Доклады Академии наук СССР, т. 212, № 2, с. 424–427, 1973.
247. Опарин А.И., КРАСНОВСКИЙ А.А., Умрихина А.В. Пути абиогенного образования порфиринов. В сборнике «Хлорофилл», изд. «Наука и техника», Минск, с. 37–48, 1974.
248. Ерохина Л.Г. КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование спектральных и фотохимических эффектов денатурации аллофикицианина синезеленых водорослей. Молекулярная биология, т. 8, № 5, с. 651–659, 1974.
249. Пакшина Е.В. КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование фотовосстановления бактериохлорофилла, хлорофилла и их безмагниевого производного сульфидом натрия и сероводородом. Биофизика, т. 19, № 2, с. 239–243, 1974.
250. КРАСНОВСКИЙ А.А. Михайлова Е.С. Фотосенсибилизация хлорофиллом превращений цитохрома С: активирующее действие хинонов. Доклады Академии наук СССР, т. 215, с. 727–730, 1974.
251. КРАСНОВСКИЙ А.А., Пушкина Е.М., Дроздова Н.Н. Спектральные эффекты агрегации бактериохлорофилла в. Доклады Академии наук СССР, т. 219, № 3, с. 748–751, 1974.
252. Ощепков В.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотообразование водорода хлореллой: спектр действия. Физиология растений, т. 21, № 3, с. 462–467, 1974.
253. Ощепков В.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Измерение газообмена фотосинтезирующих организмов методом газовой хроматографии. Прикладная биохимия и микробиология, т. 10, № 5, с. 760–764, 1974.
254. КРАСНОВСКИЙ А.А. Преобразование энергии света при фотосинтезе – молекулярные механизмы. Двадцать девятое Баховское чтение, изд. «Наука», 64 с. 1974.
255. КРАСНОВСКИЙ А.А., Быстрова М.И. Фотовосстановление протохлорофилла в бесклеточных системах. В сборнике «Хлорофилл», изд. «Наука и Техника», Минск, с. 139–153, 1974.
256. Бокучава Е.М., Дроздова Н.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование фотоокисления бактериохлорофилла b фотосинтезирующих бактерий *Rhodospseudomonas viridis*. Биохимия, т. 39, № 1, с. 188–195, 1974.
257. KRASNOVSKY A.A. Chemical Evolution of Photosynthesis: models and hypotheses. In: «The Origin of Life and Evolutionary Biochemistry», Plenum Press, N.-Y., L., p. 233–244, 1974.
258. KRASNOVSKY A.A. Pathways of Chemical Evolution of Photosynthesis. Origin of Life, vol. 5, p. 397–404, 1974.
259. Климов В.В., Крахмалева И.Н., Шувалов В.А., Карапетян Н.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Зависимость выхода флуоресценции хлоропластов и хроматофоров от состояния реакционных центров. Доклады Академии наук СССР, т. 221, № 5, с. 1207–1210, 1975.
260. КРАСНОВСКИЙ А.А. Пигменты. Большая Советская Энциклопедия, т. 19, с. 521, 1975.
261. Воробьева Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А., Каюпова Г.А. Световые превращения пигментного комплекса *Anacystis nidulans*. Физиология растений, т. 22, № 1, с. 16–26, 1975.
262. КРАСНОВСКИЙ А.А. Фоторецепторы растительной клетки и пути светового регулирования. В сборнике «Фоторегуляция метаболизма и морфогенеза растений» (под ред. Курсанова А.Л., Воскресенской Н.П.), изд. «Наука», Москва, с. 5–15, 1975.
263. Луганская А.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Участие кислорода в фотосенсибилизированном хлорофиллом восстановлении метилвиологена в водном растворе детергента. Биофизика, т. 20, с. 999–1003, 1975.
264. КРАСНОВСКИЙ А.А., Луганская А.Н. Фотосенсибилизированное восстановление метилвиологена и ферредоксина в водных средах в присутствии кислорода. Доклады Академии наук СССР, т. 223, с. 229–232, 1975.
265. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П., Никандров В.В. Возбуждение светом восстановленных пиридин-

- нуклеотидов: перенос электрона на ферредоксин и метилвиологен. Доклады Академии наук СССР, т. 220, с. 1214–1217, 1975.
266. КРАСНОВСКИЙ А.А., Никандров В.В., Брин Г.П., Гоготов И.Н., Ощепков В. П. Фотообразование водорода в растворах хлорофилла, НАДН и хлоропластах. Доклады Академии наук СССР, т. 225, №3, с. 231–233, 1975.
267. Дроздова Н.Н., Умрихина А.В., Пушкина Е.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Обратимое фотоокисление бактериохлорофиллов а и b в водном растворе детергента. Доклады Академии наук СССР, т. 225, № 5, с. 1198–1201, 1975.
268. Пакшина Е.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Феофитинизация цинковых и кадмиевых производных хлорофилла и его аналогов, действие света. Доклады Академии наук СССР, т. 224, № 5, с. 1216–1219, 1975.
269. КРАСНОВСКИЙ А.А., Пушкина Е.М., Дроздова Н.Н., Бубличенко Н.В., Умрихина А.В. Первичные стадии фотоокисления бактериохлорофилла b. Доклады Академии наук СССР, т. 221, с. 1457–1460, 1975.
270. Быстрова М.И., Пакшина Е.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Изучение феофитинизации агрегированных форм хлорофилла. Биохимия, т. 40, с. 137–144, 1975.
271. КРАСНОВСКИЙ А.А. Фоторецепторы растительной клетки и пути светового регулирования. В сборнике «Фоторегуляция метаболизма и морфогенеза растений», изд. «Наука», Москва, с. 5–15, 1975.
272. Умрихина А.В., Бубличенко Н.В., Бегичев В.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотообразование свободных радикалов в системе бактериохлорофилл-р-бензохинон. Доклады Академии наук СССР, т. 221, с. 974–977, 1975.
273. Климов В.В., Карапетян Н.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Действие детергента тритон X–100 на фотоиндуцированные изменения выхода флуоресценции хлоропластов. Молекулярная биология, т. 9, с. 219–225, 1975.
274. Быстрова М.И., Мальгошева И.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Излучение молекулярной организации агрегированных форм хлорофилла и его аналогов. Молекулярная биология, т. 10, с. 193–205, 1976.
275. Шувалов В.А., Климов В.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование первичных фото процессов в легких фрагментах хлоропластов. Молекулярная биология, т. 10, № 2, с. 326–339, 1976.
276. Ощепков В.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотообразование молекулярного водорода зелеными водорослями. Известия АН СССР, серия биологическая, № 1, с. 87–100, 1976.
277. КРАСНОВСКИЙ А.А., Луганская А.Н. Спектральные свойства хлорофилла и его аналогов в водных растворах поверхностно-активных веществ. Известия АН СССР, серия биологическая, № 2, с. 182–192, 1976.
278. Климов В.В., Шувалов В.А., Крахмалева И.Н., Карапетян Н.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Изменения выхода флуоресценции бактериохлорофилла при фотовосстановлении бактериофеофитина в хроматофорах пурпурных серных бактерий. Биохимия, т. 41, № 8, с. 1435–1441, 1976.
279. Шувалов В.А., Климов В.В. Крахмалева И.Н., Москаленко А.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотопревращение бактериофеофитина в реакционных центрах *R. rubrum* и *S. minutissimum*. Доклады Академии наук СССР, т. 227, № 4, с. 984–987, 1976.
280. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П., Никандров В.В. Фотовосстановление кислорода и фотообразование водорода на неорганических фотокатализаторах. Доклады Академии наук СССР, т. 229, № 4, с. 990–993, 1976.
281. KRASNOVSKY A.A. Photoproduction of Hydrogen in Photosynthetic Systems. Research in Photobiology. Ed. A. Castellani, Plenum Press, p. 361, 1977.
282. Klimov V.V., Klevanik A.V., Shuvalov V.A., KRASNOVSKY A.A. Reduction of Pheophytin in the Primary Light Reaction of Photosystem II. FEBS Letters, vol. 82, p. 183–186, 1977.
283. Клеваник А.В., Климов В.В., Шувалов В.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Восстановление феофитина в световой реакции фотосистемы 2 высших растений. Доклады Академии наук СССР, т. 236, № 1, с. 241–244, 1977.
284. Пакшина Е.В., Шапошникова М.Г., КРАСНОВСКИЙ А.А. Светозависимое поглощение ионов водорода в хлоропластах и хроматофорах: действие нагревания, растворителей, детергентов. Биохимия, т. 42, № 11, с. 1953–1959, 1977.
285. Умрихина А.В. Быстрова М.И., Бубличенко Н.В., Мальгошева И.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Образование свободных радикалов при фотоокислении бактериовиридина в мономерном и агрегированном состоянии. Биофизика, т. 22, № 5, с. 780–787, 1977.
286. Рахимбердиева М.Г., Карапетян Н.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Низкотемпературная индукция флуоресценции зеленеющих листьев фасоли. Доклады Академии наук СССР, т. 237, с. 224–227, 1977.
287. КРАСНОВСКИЙ А.А., Умрихина А.В., Бубличенко Н.В. Свободные радикалы при фотохимических реакциях хлорофилла. В сборнике «Спектроскопия фотопревращений в молекулах», изд. «Наука», Ленинград, с. 106–131, 1977.
288. КРАСНОВСКИЙ А.А., Быстрова М.И., Умрихина А.В. Спектральные эффекты агрегации бактериофеофитина. Доклады Академии наук СССР, т. 235, № 5, с. 232–235, 1977.
289. КРАСНОВСКИЙ А.А. Александр Николаевич Теренин к 80-летию со дня рождения. В сборнике «Спектроскопия фотопревращений в молекулах», изд. «Наука», Ленинград, с. 5–8, 1977.
290. КРАСНОВСКИЙ А.А. Хлорофилл. Большая Советская Энциклопедия, т. 28, с. 315–316, 1977.
291. КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотобиология. Большая Советская Энциклопедия, т. 27, с. 570, 1977.
292. Климов В.В., Шувалов В.А., Крахмалева И.Н., Клеваник А.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотовосстановление бактериофеофитина b в первичной световой реакции хроматофоров *Rhodospseudomonas viridis*. Биохимия, т. 42, № 3, с. 519–530, 1977.
293. Дроздова Н.Н., Кузнецов Б.А., Местечкина Н.М., Пушкина Е.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Электрохимическое окисление и восстановление бактериохлорофилла b и его феофитина. Доклады Академии наук СССР, т. 235, № 6, с. 1437–1440, 1977.
294. Воробьева Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Обратимые изменения состояния пигмента при освещении листьев. Доклады Академии наук СССР, т. 236, № 5, с. 1243–1247, 1977.
295. Воробьева Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Влияние кислорода на промежуточные стадии образования хлорофилла b в этилированных листьях. Доклады Академии наук СССР, т. 232, № 1, с. 225–228, 1977.
296. Чан Ван Ни, Никандров В.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Миллисекундное послесвечение хлоропластов, активация и подавление. Биофизика, т. 22, № 6, с. 1056–1061, 1977.

297. Чан Ван Ни, Никандров В.В., Брин Г.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Взаимосвязь фотовыделения и фотопоглощения кислорода хлоропластами: активация и ингибирование. Биохимия, т. 42, № 7, с. 1298–1306, 1977.
298. Пакшина Е.В., Шапошникова М.Г., КРАСНОВСКИЙ А.А. Светозависимое поглощение ионов водорода в хлоропластах и хроματοфорах: действие нагревания, растворителей, детергентов. Биохимия, т. 42, № 11, с. 1953–1959, 1977.
299. Klimov V.V., Klevanic A.V., Shuvalov V.A., KRASNOVSKY A.A. Reduction of Pheophytin on the Primary Light Reaction of Photosystem II. Photosynthetic Oxygen Evolution, Academic Press, H. Metzner Ed., p. 147–155, 1978.
300. Воробьева Л.М., Аброськина А.С., Квитко К.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Люминесценция хлорофилла в мутантах *Scenedesmus obliquus*. Физиология растений, т. 25, № 2, с. 341–349, 1978.
301. КРАСНОВСКИЙ А.А., Умрихина А.В., Бубличенко Н.В. Свободные радикалы при фотохимических реакциях хлорофилла. В сборнике «Спектроскопия фотопревращений в молекулах», изд. «Наука», Ленинград, с. 106–131, 1978.
302. Никандров В.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фосфоресценция восстановленных никотинамидадениндинуклеотида и никотинамидадениндинуклеотидфосфата. Биофизика, т. 23, с. 721–723, 1978.
303. Никандров В.В., Брин Г.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Световая активация НАДФ и НАДФН. Биохимия, т. 43, с. 636–644, 1978.
304. Никандров В.В., Чан Ван Ни, Брин Г.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование условий фотовосстановления метилвиологена хлоропластами. Молекулярная биология, т. 12, № 6, с. 1278–1287, 1978.
305. Воробьева Л.М., КРАСНОВСКИЙ А.А., Аброськина Л.С., Квитко К.В. Люминесценция хлорофилла в клетках мутантов *Scenedesmus obliquus*. Физиология растений, т. 25, № 2, с. 341–349, 1978.
306. Воробьева Л.М., Щербакова И.Ю., КРАСНОВСКИЙ А.А. Действие паров органических растворителей на протохлорофилловый комплекс этиолированных листьев. Условия обратимого и необратимого повреждения. Биохимия, т. 44, № 5, с. 880–886, 1978.
307. КРАСНОВСКИЙ А.А., Умрихина А.В., Бубличенко Н.В. Свободные радикалы при фотохимических реакциях хлорофилла. В сборнике «Спектроскопия фотопревращений в молекулах», изд. «Наука», с. 106–131, 1978.
308. Бубличенко Н.В., Умрихина А.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Образование свободных радикалов при фотохимических реакциях протохлорофилла. Биофизика, т. 24, № 4, с. 588–593, 1979.
309. Быстрова М.И., Мальгошева И.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование молекулярного механизма самосварки агрегированных форм бактериохлорофилла с. Молекулярная биология, т. 13, с. 582–594, 1979.
310. Шапошникова М.Г., Пакшина Е.В., Шубин В.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Активация и ингибирование фотоиндуцированного поглощения протонов в хроματοфорах *Rhodospirillum rubrum* детергентами и растворителями. Биофизика, т. 24, № 3, с. 554–555, 1979.
311. КРАСНОВСКИЙ А.А. Биологическое использование солнечной энергии. Вестник АН СССР, № 1, с. 83–96, 1979.
312. КРАСНОВСКИЙ А.А., Брин Г.П., Луганская А.Н., Никандров В.В. Фотосенсибилизация окислительно-восстановительных реакций сульфидом кадмия. Доклады Академии наук СССР, т. 249, № 4, с. 896–899, 1979.
313. KRASNOVSKY A.A. Photoproduction of Hydrogen in Photosynthetic and artificial Systems. In: Topics in Photosynthesis, v. 3, chapter 9, Es Barber, p. 281–298, 1979.
314. Жукова Л.В., Никандров В.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Обратимое действие света на выделение водорода бактериями *Clostridium buturicum*. Биофизика, т. 25, № 6, с. 1095–1096, 1980.
315. KRASNOVSKY A.A., Bystrova M.I. Self-assembly of Chlorophyll Aggregated Structures. Biosystems, vol. 12, p. 181–194, 1980.
316. Воробьева Л.М., Аброськина Л.С., КРАСНОВСКИЙ А.А. Обратимые изменения спектра флуоресценции *Chlamidomonas reinhardtii* 434 под действием света. Биофизика, т. 25, № 3, с. 568–570, 1980.
317. КРАСНОВСКИЙ А.А., Чан Ван Ни, Никандров В.В., Брин Г.П. Исследование условий эффективного фотовыделения водорода хлоропластами в присутствии бактериальной гидрогеназы. Молекулярная биология, т. 14, с. 287–298, 1980.
318. KRASNOVSKY A.A., Chan Van Ni, Nikandrov V.V., Brin G.P. Efficiency of hydrogen photoreduction by chloroplasts bacterial hydrogenase systems. Plant Physiology, vol. 66, p. 925–930, 1980.
319. Шубин В.В., Дроздова Н.Н., Вычегжанина И.В., Карапетян Н.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Спектральные свойства и структура бактериофеофитина а. Молекулярная биология, т. 15, № 2, с. 359–366, 1981.
320. Шувалов В.Ф., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотохимический перенос электрона в реакционных центрах фотосинтеза. Биофизика, т. 26, № 3, с. 544–556, 1981.
321. Ерохина Л.Г., Шубин Л.М., Климов В.В., Бекасова О.Д., КРАСНОВСКИЙ А.А. Обратимые изменения флуоресценции и поглощения фикобилинсом под действием света. Биофизика, т. 26, № 1, с. 132–134, 1981.
322. Никандров В.В., Брин Г.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотообразование водорода на двуокиси титана; использование органических доноров электрона и гидрогеназы. Доклады Академии наук СССР, т. 256, № 5, с. 1249–1253, 1981.
323. КРАСНОВСКИЙ А.А., Семенова А.Н., Никандров В.В. Моделирование первой фотосистемы с помощью липосом, содержащих хлорофилл. Доклады Академии наук СССР, т. 262, № 2, с. 469–472, 1982.
324. KRASNOVSKY A.A., Semenova A.N., Nikandrov V.V. Chlorophyll containing liposomes: photoreduction of methylviologen and photoproduction of hydrogen. Photobiochemistry and Photobiophysics, vol. 4, p. 227–232, 1982.
325. Аллахвердиев С.И., Клеваник А.В., Климов В.В., Шувалов В.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Определение числа атомов марганца, функционирующих в донорной части фотосистемы II. Молекулярная биофизика, т. 28, № 1, с. 5–8, 1983.
326. Быстрова М.И., Сафронова И.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотовосстановление протохлорофиллида до хлорофиллида в мицеллярном растворе детергента. Доклады Академии наук СССР, т. 270, № 5, с. 1227–1231, 1983.
327. Воробьева Л.М., Назарова И.Г., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотопревращение протохлорофиллового комплекса в зависимости от условий хранения изолированных этиопластов. Физиология растений, т. 30, № 2, с. 253–260, 1983.
328. Куликов А.В., Богатыренко В.Р., Лихтенштейн Г.И., Аллахвердиев С.И., Климов В.В., Шувалов В.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Магнитное взаимодействие марганца с анион-радикалом феофитина и катион-радикалом хлорофилла в реакционных центрах

- фотосистемы II. Молекулярная биофизика, т. 28, № 3, с. 357–363, 1983.
329. Мальцев С.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотообразование водорода хлоропластами в условиях подавления кислородвыделяющей системы. Физиология растений, т. 30, № 5, с. 915–924, 1983.
330. Никандров В.В., Аристархов А.И., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотосенсибилизированное образование водорода частицами первой фотосистемы. Биофизика, т. 28, № 4, с. 699–701, 1983.
331. Умрихина А.В., Бубличенко Н.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Свободные радикалы при взаимодействии фотовозбужденного хлорофилла и его аналогов с метилвиологеном. Молекулярная биофизика, т. 28, № 2, с. 197–203, 1983.
332. Хотченков В.П., Дроздова Н.Г., Вычегжанина И.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Биофизика, т. 28, № 5, с. 878–880, 1983.
333. Мальцев С.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Выделение и поглощение молекулярного водорода изолированных хлоропластов высших растений. Физиология растений, т. 29, № 5, с. 951–958, 1983.
334. Nikandrov V.V., Brin G.P., KRASNOVSKY A.A. Titanium dioxide as photocatalyst in hydrogen production. Photobiology and Photobiophysics, vol. 6, p. 101–107, 1983.
335. KRASNOVSKY A.A. Pathways of biological conversion of solar energy. In: Photosynthetic solar energy conversation and storages. Proceedings of the XVIII Conference of SEV held at the University of Warsaw, Poland. Warsaw University Press, Warsaw, Ed. J. Poskuta, p. 5–25, 1983.
336. Бекасова О.Д., Муслимов И.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фракционирование фикобилисом синезеленой водоросли *Nostoc muscorum*. Молекулярная биология, т. 18, № 1, с. 262–271, 1984.
337. Бекасова О.Д., Муслимов И.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотохимия фикобилисом: фотосенсибилизированное восстановление метилвиологена. Молекулярная биология, т. 18, № 4, с. 1121–1127, 1984.
338. Воробьева Л.М., Назарова И.Г., КРАСНОВСКИЙ А.А. Образование фотоактивных форм протохлорофиллида под действием кислорода. Физиология растений, т. 31, № 1, с. 114–123, 1984.
339. Дроздова Н.Н., Вычегжанина И.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Активность реакционных центров фотосинтезирующих бактерий *Rhodospseudomonas viridis* при нагревании и изменении pH. Молекулярная биофизика, т. 31, № 1, с. 7–12, 1984.
340. Луганская А.Н., Лебедев Н.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Молекулярная организация феофитина «а» в водных растворах детергентов. Молекулярная биология, т. 18, № 4, с. 963–971, 1984.
341. Бубличенко Н.В., Умрихина А.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Модели фотосистемы I: запасание энергии света в продуктах взаимодействия хлорофилловых пигментов с метилвиологеном. В книге «Биоконверсия солнечной энергии. Материалы Международного симпозиума», Пушино, с. 144–149, 1984.
342. КРАСНОВСКИЙ А.А. Пути биологического преобразования солнечной энергии. В книге «Биоконверсия солнечной энергии. Материалы Международного симпозиума», Пушино, с. 3–22, 1984.
343. Bystrova M.I., Safronova I.A., KRASNOVSKY A.A. Photochemical reduction of protochlorophyllide in detergent micelles with the final chlorophyllide formation. In: Protochlorophyllide Reduction and greening. Ed. by C. Sironval and M. Brouers. The Netherlands, p. 331–339, 1984.
344. Беляева О.Б., Быстрова М.И., Сафронова И.А., Литвин Ф.Ф., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотоиндуцированные обратимые изменения флуоресценции протохлорофилла в модельных системах. Молекулярная биология, т. 30, № 6, с. 933–938, 1985.
345. Быстрова М.И., Сафронова И.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Спектральные эффекты агрегации протохлорофиллида. Молекулярная биология, т. 19, № 4, с. 915–925, 1985.
346. Ганаго И.Б., Климов В.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Исследование спектральных и функциональных свойств реакционного центра фотосистемы II. Биофизика, т. 30, № 5, с. 811–816, 1985.
347. Дроздова Н.Н., Вычегжанина И.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Действие поверхностно-активных веществ на функциональные и спектральные свойства реакционных центров фотосинтезирующих бактерий *Rhodospseudomonas viridis*. Биохимия, т. 50, № 12, с. 2040–2047, 1985.
348. Дроздова Н.Н., Хотченков В.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Структурные изменения в реакционных центрах фотосинтезирующих бактерий *Rhodospseudomonas viridis* при действии липазы и проназы. Биохимия, т. 50, № 7, с. 1213–1219, 1985.
349. КРАСНОВСКИЙ А.А. Проблемы преобразования и запасаения солнечной энергии при фотосинтезе. Вестник Академии наук СССР, с. 3–16, 1985.
350. КРАСНОВСКИЙ А.А. Пути биологического преобразования солнечной энергии. В книге «Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии», изд. «Наука», Новосибирск, ч. I, с. 102–119, 1985.
351. Красновский А.А. (мл.), Вычегжанина И.В., Дроздова Н.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Генерация и тушение синглетного молекулярного кислорода бактериофиллом и бактериофеофитином «а» и «в». Доклады Академии наук СССР, т. 283, № 2, с. 474–477, 1985.
352. КРАСНОВСКИЙ А.А., Никандров В.В., Никифорова С.А. Сопряжение неорганических фотокатализаторов-полупроводников с клетками кластридий; фотообразование водорода. Доклады Академии наук СССР, т. 285, № 6, с. 1467–1471, 1985.
353. Лебедев Н.Н., Пакшина Е.В., Шиффел П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Спектральные эффекты взаимодействия ионов водорода с мембраной хлоропластов. Биофизика, т. 30, № 6, с. 1000–1003, 1985.
354. Лебедев Н.Н., Шиффел П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Спектральные характеристики флуоресценции протохлорофиллида и хлорофилла в, в зеленых листьях и изолированных хлоропластах. Биофизика, т. 30, № 1, с. 44–49, 1985.
355. Марков С.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Способность синезеленой водоросли к фиксации азота при переходе от гетеротрофного к автотрофному типу обмена веществ. Физиология растений, т. 32, № 4, с. 732–738, 1985.
356. Никандров В.В., Панцхава Е.С., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотобиохимические свойства деазафлавинового кофермента Г420. Биохимия, т. 50, № 10, с. 1621–1629, 1985.
357. Никандров В.В., Панцхава Е.С., КРАСНОВСКИЙ А.А. Световая активация деазафлавинового кофермента Г420: сенсibilизация фотовосстановления НАД⁺, НАДФ⁺, метилвиологена и фотообразование водорода. Доклады Академии наук СССР, т. 261, № 6, с. 1485–1489, 1985.
358. Полесская О.Г., КРАСНОВСКИЙ А.А. Влияние экзогенного водорода на нитрогеназную активность синезеленых водорослей *Anabaena variabilis*. Физиология растений, т. 32, № 1, с. 79–87, 1985.

359. Семенова А.Н., Никандров В.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Феофитин – сенсibilизатор фотопереноса электрона через мембраны липидных везикул. Доклады Академии наук СССР, т. 282, № 11, с. 189–193, 1985.
360. КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотосинтез: будущее за оптимистами. В сборнике «Энергия: экономика, техника, экология», изд-во, Москва, с. 32–39, 1985.
361. Мальцев С.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотообразование и фотопоглощение водорода хлоропластами. В книге «Кинетика фотосинтетического метаболизма углерода в С3-растениях», Труды Всесоюзной конференции. (Таллин, август, 1983), «Валгус» Таллин, II, с. 23–29, 1985.
362. KRASNOVSKY A.A. The model of photosynthetic electron transfer. *Physiologie Vegetale*, vol. 23, № 5, p. 611–618, 1985.
363. KRASNOVSKY A.A. The models of photosynthetic electron transfer. *Proceedings of the 16-th FEBS Congress, Part B, VNU Science Press, Part B*, p. 29–34, 1985.
364. Lebedev N.N., Siffel P., KRASNOVSKY A.A. Detection of protochlorophyllide forms in irradiated green leaves and chloroplasts by difference fluorescence spectroscopy at 77 K. *Photosynthetica*, vol. 19, № 2, p. 183–187, 1985.
365. Аристархов А.И., Никандров В.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Условия фотообразования водорода субхлоропластными фрагментами, содержащими фотосистему I. Молекулярная биология, т. 20, № 5, с. 1344–1355, 1986.
366. КРАСНОВСКИЙ А.А. Преобразование солнечной энергии при фотосинтезе: проблемы и перспективы. Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева, т. 31, № 6, с. 482–488, 1986.
367. Лебедев Н.Н., Пакшина Е.В., Шиффел П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Образование в хлоропластах различных спектральных форм феофитина в кислых средах. Биохимия, т. 51, № 1, с. 33–38, 1986.
368. Умрихина А.В., Луганская А.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Образование катион–радикалов метилвиологена при фотохимическом взаимодействии с хлорофиллом и их локализация в мицелле детергента. Биофизика, т. 31, № 6, с. 936–939, 1986.
369. КРАСНОВСКИЙ А.А. Предстоят неожиданные и увлекательные открытия (интервью). Энергия: экономика, техника, экология, № 6, с. 14–19, 1986.
370. Лебедев Н.Н., Шапошникова М.Г., КРАСНОВСКИЙ А.А. Флуоресценция феофитина в клетках зеленой водоросли *Dunaliella maritima*. Биофизика, т. 31, № 2, с. 382–383, 1986.
371. Мальцев С.В., Ананьев Г.М., КРАСНОВСКИЙ А.А. Эффект образования водорода хлоропластами высших растений. Биофизика, т. 31, № 3, с. 529–530, 1986.
372. Пелецкая Е.Н., Полесская О.Г., КРАСНОВСКИЙ А.А. Сравнительное исследование условий фотовосстановления ацетилена культурами цианобактерий *Anabaena variabilis* Kut b и пурпурными бактериями *Rhodospseudomonas sphaeroides*. Прикладная биохимия и микробиология, т. 22, № 4, с. 500–506, 1986.
373. Lebedev N.N., Siffel P., Pakshina E. V., KRASNOVSKY A.A. The effect of acidification on absorption and fluorescence spectra of french bean chloroplasts and the kinetics of pheophytin formation. *Photosynthetica*, vol. 20, № 2, p. 124–130, 1986.
374. Nikandrov V.V., Pantsakhava, KRASNOVSKY A.A. Photobiochemical properties of deaflavin coenzyme F 420: sensitization of NAD+ photoreduction and hydrogen photoevolution. *Photobiochemistry and photobiophysics*, vol. 13, p. 105–114, 1986.
375. Nikandrov V.V., Semenova A.N., KRASNOVSKY A.A. Photosynthetic electron transfer modeling. In.: *Fundamental research in homogeneous catalysis*. Ed. A.E. Shilov, Gordon L. Beach Science Publ. INC, vol. 3, № 4, p. 1189–1199, 1986.
376. Shubin V.V., Karapetyan N.V., KRASNOVSKY A.A. Molecular arrangement of pigment–protein complex of photosystem I. *Photosynthesis Research*, vol. 9, p. 3–12, 1986.
377. Аристархов А.И., Никандров В.В., Гинс В. К., КРАСНОВСКИЙ А.А. Аскорбат и глутатион – возможные эндогенные доноры электронов при восстановлении ферредоксина и НАДФ хлоропластами. Молекулярная биология, т. 21, № 3, с. 777–787, 1987.
378. Аристархов А.И., Никандров В.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Проницаемость тилакоидной мембраны хлоропластов для аскорбата: восстановление пластохинонов и цитохрома I. Биохимия, т. 52, № 12, с. 2051–2060, 1987.
379. Быховский В.Я., Зайцева Н.И., Шапошникова М.Г., Балнокин Ю.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Образование внутриклеточных порфиринов водорослью *Dunaliella maritima* в присутствии 5-аминолевулиновой кислоты. Доклады Академии наук СССР, т. 295, № 1, с. 245–248, 1987.
380. Жукова Л.В., Никандров В.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Активирующее действие ближнего ультрафиолетового излучения на водородный метаболизм *Clostridium butyricum*. Биохимия, т. 52, № 4, с. 655–659, 1987.
381. Семенова А.Н., Баранникова Я.В., Никандров В.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Условия эффективного фотоиндуцированного трансмембранного переноса электронов в липосомах, содержащих хлорофилл и феофитин. Биологические мембраны, т. 4, № 6, с. 648–657, 1987.
382. Хотченков В.П., Дроздова Н.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Молекулярная организация реакционных центров фотосинтезирующих бактерий. Биофизика, т. 32, № 2, с. 359–368, 1987.
383. Drozdova N.N., Khotchenkov V.P., KRASNOVSKY A.A. Structural and functional changes in reaction centers of *Rhodospseudomonas viridis* resulting from a disturbance in the pigment–protein–lipid interactions. *Photosynthetica*, vol. 21, № 1, p. 56–64, 1987.
384. Nikandrov V.V., KRASNOVSKY A.A. The photobiocatalytic system: inorganic semiconductors coupled to bacterial cells. *FEBS Letters*, vol. 219, № 1, p. 93–96, 1987.
385. Semenova A.N., Nikandrov V.V., KRASNOVSKY A.A. Photoinduced electron transfer in pheophytin–containing liposomes. *Photochemistry and Photobiology*, vol. 1, p. 85–91, 1987.
386. Siffel P., Lebedev N.N., KRASNOVSKY A.A. Detection of short-wavelength chlorophyll «a» emission in green leaves. *Photosynthetica*, vol. 21, № 1, p. 23–28, 1987.
387. Полесская О.Г., КРАСНОВСКИЙ А.А. Действие молекулярного водорода на гидрогеназную и фотосинтетическую активность цианобактерии *Anabaena variabilis*. Физиология растений, т. 35, № 5, с. 969–975, 1988.
388. Егоров С.Ю., Красновский А.А. (мл.), Сафронова И.А., Быстрова М.И., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотогенерация синглетного молекулярного кислорода пигментами – предшественниками хлорофилла. Доклады Академии наук СССР, т. 299, № 5, с. 1266–1270, 1988.
389. Бекасова О.Д., Быстрова М.И., КРАСНОВСКИЙ А.А. Влияние 5-аминолевулиновой кислоты на биогенез пигментов цианобактерии *Nostoc muscorum*. Физиология растений, т. 35, № 3, с. 464–471, 1988.

390. Быстрова М.И., Назарова И.Г., КРАСНОВСКИЙ А.А. Состояние и функциональная активность протохлорофиллида, образованного в зеленых листьях из экзогенной 5-аминолевулиновой кислоты. Биохимия, т. 53, № 12, с. 1950–1961, 1988.
391. Пакшина Е.В., Лебедев Н.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Образование феофитина в зеленеющих проростках пшеницы в кислых средах. Физиология растений, т. 35, № 1, с. 75–83, 1988.
392. Никандров В.В., Шлык М.А., Зорин Н.А., Гоготов И.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Условия эффективного фотоиндуцированного полупроводника TiO₂ к гидрогеназе фототрофных бактерий *Thiocapsa roseopersicina*. Доклады Академии наук СССР, т. 300, № 4, с. 990–994, 1988.
393. КРАСНОВСКИЙ А.А., Никандров В.В., Могли ли полупроводники участвовать в эволюции? Природа, № 12, с. 39–41, 1988.
394. Nikandrov V.V., Shlyk M.A., Zorin N.A., Gogotov I.N., KRASNOVSKY A.A. Efficient photoinduced electron transfer from inorganic semiconductor TiO₂ to bacterial hydrogenase. FEBS Letters, vol. 234, № 1, p. 111–114, 1988.
395. Lebedev N.N., Khatypov R.A., Ladygin V.G., KRASNOVSKY A.A. Fluorescence excitation spectra and decay kinetics of light-harvesting complexes in *Chlamidomonas reinhardtii* mutants. Photosynthetica, vol. 22, № 3, p. 364–370, 1988.
396. Вениаминов В.Л., Вычегжанина И.В., Гончаров В.Ф., Дроздова Н.Н., Ермолаев В.Л., Казанников А.В., Красновский А.А. (мл.), Попов А.П., КРАСНОВСКИЙ А.А. Регистрирующая среда для записи трехмерных голограмм. Авторское свидетельство. Заявка на а. с. № 4344020/25; заявлено 11.11.1987. Решение о выдаче 25.11.1988.
397. КРАСНОВСКИЙ А.А. Рецензия на книгу «Light emis, Academic Press. Новые книги за рубежом, № 8 В, с. 17, 1988.
398. Лебедев Н.Н., Джиледова И.Д., Хатыпов Р.А., Ладыгин В.Г., КРАСНОВСКИЙ А.А. Спектральные характеристики и времена жизни флуоресценции компонентов светособирающего комплекса в мутантах *Chlamidomonas reinhardtii*. Биофизика, т. 33, № 6, с. 978–983, 1988.
399. Умрихина А.В., Луганская А.Н., Бегичев В.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Образование катион-радикала хлорофилла при фотоокислении кислородом. Биофизика, т. 33, № 1, с. 7–12, 1988.
400. Гончарова Н.В., Гольфельд М.Г., КРАСНОВСКИЙ А.А. Изменения спектра поглощения хлоропластов при потреблении эндогенного фосфата. Биохимия, т. 53, № 5, с. 747–752, 1988.
401. Lebedev N.N., Pukshina E.V., Bolychevtseva Y.V., KRASNOVSKY A.A. Fluorescence characterization of chlorophyll-proteins in barley seedlings grown with the herbicide norflurazon under low irradiance. Photosynthetica, vol. 22, № 3, p. 371–376, 1988.
402. Шиффел П., Лебедев Н.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Водорастворимый комплекс хлорофилла в зеленых листьях и изолированных хлоропластах. Биофизика, т. 33, № 5, с. 804–808, 1988.
403. Надточенко В.А., Рубцов И.В., Баранникова Я.В., Никандров В.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Влияние трансмембранной разности электрических потенциалов на фотоиндуцированное разделение зарядов в мембранах липосом. Доклады Академии наук СССР, т. 306, № 5, с. 1256–1261, 1989.
404. Lebedev N.N., Barskaya I.V., KRASNOVSKY A.A. Fluorescence of the reaction center of photosystem II in cells of green alga *Chlamidomonas reinhardtii*. FEBS Letters, vol. 255, № 2, p. 248–252, 1989.
405. Лебедев Н.Н., Чан Ван Ни, КРАСНОВСКИЙ А.А. Коротковолновая флуоресценция фотосистемы II в клетках цианобактерий. Доклады Академии наук СССР, т. 304, № 6, с. 1482–1485, 1989.
406. Павловская Т.Е., Телегина Т.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотовосстановление молекулярного азота на двуокиси титана: возможность образования аминокислот. Доклады Академии наук СССР, т. 308, № 5, с. 1258–1260, 1989.
407. Шлык М.А., Никандров В.В., Зорин Н.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Образование водорода при прямом переносе электронов от неорганического полупроводника к бактериальной гидрогеназе. Биохимия, т. 54, № 10, с. 1598–1606, 1989.
408. КРАСНОВСКИЙ А.А. Удивительная эрудиция. В книге «Воспоминания о В.А. Энгельгардте», отв.ред. А.А.Баев, изд. «Наука», Москва, с. 115–118, 1989.
409. Умрихина А.В., Луганская А.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Светоиндуцированные сигналы ЭПР в водных растворах НАД–Н и НАДФ–Н. Доклады Академии наук СССР, т. 304, № 6, с. 1485–1489, 1989.
410. Lebedev N.N., Chan Van Ni, KRASNOVSKY A.A. Reversible reorganization of the chlorophyll-protein complexes of photosystem II in cyanobacterium cells in the dark. FEBS Letters, vol. 247, № 1, p. 97–100, 1989.
411. КРАСНОВСКИЙ А.А. О работе журнала «Биофизика» за 10 лет. Биофизика, т. 34, № 1, с. 175–177, 1989.
412. Лебедев Н.Н., Чан–Ван Ни, Хатыпов Р.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Энергетическое взаимодействие фикобилинов и хлорофилл-белковых комплексов в клетках цианобактерий. Влияние термоинактивации. Биофизика, т. 35, № 1, с. 62–68, 1990.
413. Пакшина Е.В., Лебедев Н.Н., Ладыгин В.Г., Климов В.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Феофитин в мутантах *Chlamidomonas reinhardtii* и в препаратах мембран, содержащих ФС II. Физиология растений, т. 37, № 1, с. 47–53, 1990.
414. Вычегжанина И.В., Дроздова Н.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотосенсибилизация экзогенных окислительно-восстановительных реакций реакционными центрами фотосинтезирующих бактерий *Rhodospseudomonas viridis*. Биофизика, т. 35, № 1, с. 69–74, 1990.
415. Надточенко В.А., Рубцов И.В., Никандров В.В., Семенова А.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Реакции феофитина в триплетном состоянии в мицеллах детергента и липидных везикулах. Биофизика, т. 35, № 2, с. 273–279, 1990.
416. Полесская О.Г., КРАСНОВСКИЙ А.А. Метаболизм водорода у цианобактерий. Научные доклады высшей школы. Биологические науки, № 5, с. 5–22, 1990.
417. КРАСНОВСКИЙ А.А. Нобелевская премия по химии. В книге «Наука и человечество», международный ежегодник, изд. «Знание», Москва, с. 245–246, 1990.
418. Баранникова Я.В., Надточенко В.А., Никандров В.В., Рубцов И.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Механизм трансмембранного фотосенсибилизированного переноса электронов в липосомах, содержащих феофитин. Доклады Академии наук СССР, т. 312, № 3, с. 743–747, 1990.
419. Егоров С.Ю., Красновский А.А. (мл.), Вычегжанина И.В., Дроздова Н.Н., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотосенсибилизированное образование и тушение синглетного молекулярного кислорода мономерными и агрегированными молекулами пигментов фотосин-

- тезирующих бактерий. Доклады Академии наук СССР, т. 310, № 2, с. 471–475, 1990.
420. Umrikhina A.V., Luganskaya A.N., KRASNOVSKY A.A. ESR signals of NADH and NADPH under illumination. FEBS Letters, vol. 260, № 2, p. 294–296, 1990.
421. Шапошникова М.Г., Мутускин А.А., Колесников П.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Ферменты симбиотической ассоциации азолла–анабена в связи с фиксацией азота. Доклады Академии наук СССР, т. 310, № 3, с. 743–746, 1990.
422. Лебедев Н.Н., Барская И.В., КРАСНОВСКИЙ А.А. Участие цитохромов в сенсбилизации флуоресценции пигмент-белковых комплексов фотосистемы II. Доклады Академии наук СССР, т. 312, № 5, с. 1249–1253, 1990.
423. Лебедев Н.Н., Ноздрин В.Н., Филиппович И.И., КРАСНОВСКИЙ А.А. Локализация коротковолновых хлорофиллов «а» и «b» в этиопластах. Биофизика, т. 35, № 2, с. 370–372, 1990.
424. Лебедев Н.Н., Цзунчин Тан, Ладыгин В.Г., КРАСНОВСКИЙ А.А. Полипептидный состав и формирование пигмент-белковых комплексов в мутантах *Chlamydomonas reinhardtii*. Биохимия, т. 55, № 11, с. 2072–2077, 1990.
425. Lebedev N.N., Nozdrina V.N., Filippovich I.I., KRASNOVSKY A.A. Location of chlorophyll a and b synthesis in etiochloroplast membrane. Photosynthetica, vol. 24, № 4, p. 563–571, 1990.
426. Bekasova O.D., Konovalov B.V., Belyaeva G.A., Kosakowska A., KRASNOVSKY A.A. Light-absorbing capacity of phytoplankton in the gulf of Gdansk in May, 1987. Oceanologia, vol. 28, p. 25–37, 1990.
427. Bekasova O.D., Konovalov B.V., Kosakowska A., Kaczmarek S., KRASNOVSKY A.A. Comparison of two spectrophotometric methods of chlorophyll «a» determination in the sea water samples. Oceanologia, vol. 28, p. 123–126, 1990.
428. Bekasova O.D., Zvalinsky V.I., Kaczmarek S., Kosakowska F., KRASNOVSKY A.A. Evaluation of primary production of phytoplankton based on chlorophyll delayed fluorescence in sea water. Oceanologia, vol. 28, p. 39–49, 1990.
429. Никандров В.В., Аристархов А.И., Шлык М.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотообразование водорода в результате прямого переноса электронов от частиц полупроводника – сернистого кадмия – к гидрогеназе, выделенной из пурпурных бактерий *Thiocapsa roseopersicina*. Доклады Академии наук СССР, vol. 319, № 1, p. 242–245, 1991.
430. Бекасова О.Д., Аристархов А.И., КРАСНОВСКИЙ А.А. Гидрогеназная активность фикобилисом цианобактерии *Nostoc muscorum*. Биохимия, т. 55, № 9, с. 1660–1666, 1990.
431. Бекасова О.Д., Мутускин А.А., КРАСНОВСКИЙ А.А. Фотохимия фикобилисом: фотосенсибилизированное восстановление NADP аскорбатом. Биохимия, т. 56, № 12, с. 2227–2233, 1991.
432. A.A. KRASNOVSKY. Excited chlorophyll and related problems. Photosynthesis Research, vol. 33, p. 177–192, 1992.
433. Shumilin I.A., Nikandrov V.V., Popov V.O., KRASNOVSKY A.A. Photogeneration of NADN under coupled action of CdS semiconductor and hydrogenase From *Alcaligenes eutrophus* without exogenous mediators. Febs Letters, Vol. 306, No 2–3, p. 125–128, 1992.
434. Бекасова О.Д., КРАСНОВСКИЙ А.А. Образование молекулярного водорода клетками цианобактерии *Nostoc muscorum*, иммобилизованными двуокисью титана Физиология растений, т. 40, № 6, с. 835–840, 1993.
435. Бекасова О.Д., КРАСНОВСКИЙ А.А. Активность гидрогеназы и нитрогеназы в препаратах фикобилисом, выделенных из цианобактерии *Nostoc muscorum*. Биохимия, т. 58, № 10, с. 1587–1593, 1993.
436. Shumilin I.A., Nikandrov V.V., KRASNOVSKY A.A., Popov V.O. Metal as a novel type of the enzyme substrate. Metallic cadmium photogenerated in the system CdS-formate as a substrate of the NAD– dependent hydrogenase. FEBS Letters, vol., 328, № 1–2, p. 189–192, 1993.
437. Никандров В.В., Шумилин А.И., Недолужко А.И., Зорин Н.А., Попов В.О., КРАСНОВСКИЙ, А. А. Участие фотогенерированного в неорганическом полупроводнике металла в окислительно-восстановительных реакциях при сопряженном действии полупроводника и фермента. Доклады Академии наук т. 335, № 6, с. 802–805, 1994.
438. A.A. KRASNOVSKY. A lifetime journey with photosynthesis. Comprehensive Biochemistry, vol. 40, p. 205–251, 1997.

**Литература о жизни и трудах
А.А. Красновского**

1. КРАСНОВСКИЙ А.А. Краткий очерк научной, педагогической и общественной деятельности. В кн. Библиография ученых СССР: Александр Иванович Опарин. М.: Наука, 1979, С. 12–19.
2. Академик А.А.Красновский. Газета «Труд», 1977, 14 янв.
3. Александр Абрамович Красновский – Вестн. АН СССР, 1977, № 3, с. 25.
4. К присуждению премии АН СССР им.А.Н.Баха А.А.Красновскому за труд «Преобразование энергии света при фотосинтезе: Молекулярные механизмы». Химия и жизнь, 1975, № 11, с. 100.
5. Кочережкин В.Г. На сессии Общего собрания Отделения биологических наук АН СССР. /К избранию А.А.Красновского членом–корреспондентом АН СССР. Известия АН СССР. Серия биологическая, 1962, № 6, с. 948.
6. Кочережкин В.Г., Королев Ю.Б. Новое пополнение Академии Наук СССР. Известия АН СССР. Серия биологическая, 1977, № 3, с. 473.
7. Красновский Александр Абрамович. – В книге «Большая Советская Энциклопедия», 3-е изд. 1973, т. 13, с. 332.
8. Красновский Александр Абрамович. В книге «Москва: Энциклопедия», изд. «Советская Энциклопедия», Москва, 1980, с. 331.
9. Красновский Александр Абрамович. В книге «Советский энциклопедический словарь», изд. «Советская Энциклопедия», Москва, 1980, с. 654.
10. Красновский Александр Абрамович: К избранию в 1976 г. А.А.Красновского академиком АН СССР по специальности «биологическая и химическая физика». Известия АН СССР. Серия химическая, 1977, № 5, с. 1212–1213.
11. Молекулярные механизмы фотосинтеза. К присуждению премии АН СССР им.А.Н.Баха А.А.Красновскому за труд «Преобразование энергии света при фотосинтезе. Молекулярные механизмы». В книге «Наука и человечество» Международный ежегодник, 1977. изд. «Знание», Москва, 1976, с. 352, 361.
12. Научные лаборатории и группы Института (временная структура) : Биофизика фотосинтеза. Группа фотобиохимии. О работе группы фотобиохимии, руководимой А.А.Красновским. – В книге «Институт фотосинтеза АН СССР (краткие сведения)» Пушкино. ОНТИ Научного центра биологических исследований АН СССР в Пушкино, 1974, с. 14–15.
13. О научной деятельности А.А.Красновского в связи с награждением орденом «Знак почета». Вестник АН СССР, 1973, № 12, с. 125.
14. Присуждение премий Академии наук СССР. К присуждению премии АН СССР им.А.Н.Баха А.А. Красновскому за труд «Преобразование энергии света при фотосинтезе. Молекулярные механизмы». Вестник АН СССР, 1975, № 10, с. 127–128.
15. KRASNOVSKY Alexander Abramovich. In: World who is who in science: A biographical dictionary of notable scientists from antiquity to the present. I ed. Ed. A.G.Debus. Chicago: Marquis who is who, 1968, p. 966–967.
16. KRASNOVSKY Alexandr Abramovich. In.: Prominent personalities in the USSR. Metuchen, New Jersey: Scarecrow press, inc. 1968, p. 319–320.
17. KRASNOVSKY Alexandr Abramovich. In: Who is who in the world. 2-nd ed. 1974/1975/ Chicago: Marquis who is who, 1973, p. 550.
18. Turkevich J. Chemistry in the Soviet Union. New York: Princeton D.Van. Nostrand comp., inc., 1965, p. 409–411. (KRASNOVSKY Alexandr Abramovich).
19. Turkevich J. Soviet men of science : Academicians and corresponding members of the Academy of sciences of the USSR. New York: D.Van Nostrand comp., 1963, p. 190–193. (KRASNOVSKY Alexandr Abramovich). Bibliogr.: 25 ref.
20. Turkevich J., Turkevich L.B. Prominent scientists of Continental Europe. New York: Am. Elsevier Publ. Comp., 1968, p. 190. (KRASNOVSKY Alexandr Abramovich).
22. A. A. KRASNOVSKY. Excited chlorophyll and related problems. Photosynthesis Research, vol. 33, p. 177–192, 1992.
23. A. A. KRASNOVSKY. A lifetime journey with photosynthesis. Comprehensive Biochemistry, vol. 40, p. 205–251, 1997.

**A.A. KRASNOVSKY
BIBLIOGRAPHY**

1. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P. Catalytical and photosensitized oxidation of the ascorbic acid on phtalocyanins. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Russ), vol. 53, No 5, p. 447–450, 1946.
2. KRASNOVSKY A.A. Modern concept of photosynthesis. Uspekhi Sovr. Biolog. (Moscow) (Russ), vol. 21, No 2, p. 153–184, 1946.
3. KRASNOVSKY A.A. On photochemistry of photosynthesis. Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Biolog. (Moscow) (Russ), No 3, p. 377–396, 1947.
4. Evstigneev V.B., KRASNOVSKY A.A. Absorption spectra of magnesium phtalocyanine. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 58, No 3, p. 417–420, 1947.
5. KRASNOVSKY A.A. On photochemical oxidation of magnesium phtalocyanin and chlorophyll. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 58, No 4, p. 617–620, 1947.
6. KRASNOVSKY A.A. On the reversibility of oxidation of magnesium phtalocyanine and chlorophyll by benzoyl peroxide. Dokl. Akad. SSSR (Moscow), vol. 58, No 5, p. 835–837, 1947.
7. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P. Photosensitizing action of magnesium phtalocyanine and chlorophyll in solution. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 58, No 6, p. 1087–1090, 1947.
8. Evstigneev V.B., KRASNOVSKY A.A. Absorption spectra of phtalocyanines. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 58, No 7, p. 1399–1402, 1947.
9. KRASNOVSKY A.A. Reversible photochemical reduction of chlorophyll by the ascorbic acid. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 60, No 3, p. 421–424, 1948.
10. Evstigneev V.B., KRASNOVSKY A.A. Magnesium phtalocyanine and chlorophyll fluorescence quenching by foreign molecules. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 60, No 4, p. 623–626, 1948.
11. KRASNOVSKY A.A. Photosensitized by chlorophyll and magnesium phtalocyanin oxidative–reductive reactions involving release of free energy. Dokl. Akad. Nauk (Moscow), vol. 61, No 1, p. 91–94, 1948.
12. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P. Optical and photochemical properties of chlorophyll in the states of various types. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 63, No 2, p. 163–165, 1948.
13. KRASNOVSKY A.A. Pigments, their properties and participation in photosynthesis process: Introductory comments (to the section). In: Plant Photosynthesis. Collection of references and annotations of foreign literature. Izdatel. Inostr. Lit. (Moscow) (Foreign Literature) 1, p. 51–53, 1949.
14. Terenin A.N., KRASNOVSKY A.A. Photochemical reactions of chlorophyll and phtalocyanins. Izvest. Akad. Nauk SSSR (Moscow) No 6, p. 654, 1949.
15. KRASNOVSKY A.A., Voinovskaya K.K. Photochemical properties of protochlorophyll. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 66, No 4, p. 663–666, 1949.
16. Evstigneev V.B., Gavrilova V.A., KRASNOVSKY A.A. Effect of oxygen on the absorption spectrum and fluorescence of chlorophyll solutions. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 66, No 6, p. 1133–1136, 1949.
17. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P. Hydrogen transfer from the ascorbic acid to codehydrase I under the action of light absorbed by chlorophyll. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 67, No 2, p. 325–328, 1949.
18. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P., Voinovskaya K.K. Conditions for the reversible transformations of chlorophyll under the action of light. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 69, No 3, p. 393–396, 1949.
19. KRASNOVSKY A.A. On the participation of chlorophyll in the processes of biochemical hydrogen transfer. Vestnik Akad. Nauk SSSR, No 8, p. 75, 1949.
20. Terenin A.N., KRASNOVSKY A.A. On the problem of energy migration in biological processes. Uspekhi Fiz. Nauk (Moscow), vol. 37, No 1, p. 65–73, 1949.
21. KRASNOVSKY A.A., Gurevich T.N. On gas desorption during wetting of powders. Kolloidn. Zhurnal (Moscow), vol. 11, No 3, p. 172–175, 1949.
22. KRASNOVSKY A.A. Photosynthesis of plants. (Biochemical aspect). In: Advances of Biological Chemistry. (Russ.) Annual. Moscow. Acad. Med. Sci. vol. 1, p. 473–506, 1950.
23. Evstigneev V.B., Gavrilova V.A., KRASNOVSKY A.A. Influence of foreign molecules on the absorption spectrum and fluorescence of magnesium phtalocyanin and chlorophyll in solution. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 70, No 2, p. 261–264, 1950.
24. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P. Reactions of photoreduced form of chlorophyll. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 73, No 6, p. 1239–1242, 1950.
25. Kosobutskaya L.M., KRASNOVSKY A.A. The study of products of reduction of chlorophyll, its derivatives and analogs by Timiriazov reaction. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 74, No 1, p. 103–106, 1950.
26. Evstigneev V.B., Gavrilova V.A., KRASNOVSKY A.A. On the quenching of fluorescence of chlorophyll and magnesium phtalocyanin and their interactions with the quenchers. Dokl. Akad. Nauk (Moscow), vol. 74, No 2, p. 315–318, 1950.
27. KRASNOVSKY A.A., Gurevich T.N. Connection between the atmospheric resistance of coloured films and formation of pigment–sensitized peroxide compounds. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 74, No 3, p. 569–572, 1950.
28. Shekhtman Y.L., KRASNOVSKY A.A., Vereshchinskii I.V. Study of methylene blue bleaching under the action of X-rays. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 74, No 4, p. 767–769, 1950.
29. KRASNOVSKY A.A., Gurevich T.N. On the photochemical action of some metals. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 75, No 5, p. 715–718, 1950.
30. Terenin A.N., KRASNOVSKY A.A. Zur Frage der Energiewanderung bei biologischen Prozessen. In: Abhandlung aus der sowjetischen Physik. Berlin, Folge 1, 29–38, 1951.
31. KRASNOVSKY A.A., Voinovskaya K.K. Reversible photochemical reduction and oxidation of bacteriochlorophyll and bacteriopheophytin. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 81, No 5, p. 879–882, 1951.
32. KRASNOVSKY A.A., Gavrilova V.A. The influence of the medium on the photochemical reduction of chlorophyll, riboflavin and other dyes by the organic acids. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 81, No 6, p. 1105–1108, 1951.
33. Brin G.P., KRASNOVSKY A.A. Effect of compounds with different redox potentials on the photosynthesis and respiration of Elodea. Biokhimiya (Moscow), vol. 16, No 5, p. 453–460, 1951.
34. Vereshchinskii I.V., KRASNOVSKY A.A. Effect of UV radiation on photochemical activity of chloroplast substance. Biokhimiya (Moscow), vol. 16, No 6, p. 621–626, 1951.
35. KRASNOVSKY A.A., Kosobutskaya L.M. Formation of the active reduced compounds undergoing illumination in the colloid solutions of green leaf substance. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 82, No 5, p. 761–764, 1952.
36. Evstigneev V.B., Gavrilova V.A., KRASNOVSKY A.A., Brin G.P. Isolation of phycoerythrine from red algae, its

- spectral and photochemical properties. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 82, No 6, p. 947–950, 1952.
37. KRASNOVSKY A.A., Kosobutskaya L.M. Spectral study of the state of chlorophyll during the formation in plants and in colloid solutions of the substance of etiolated leaves. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 85, No 1, p. 177–180, 1952.
 38. KRASNOVSKY A.A., Voinovskaya K.K., Kosobutskaya L.M. The character of the natural state of bacteriochlorophyll in connection with the spectral properties of its colloid solutions and solid films. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 85, No 3, p. 389–392, 1952.
 39. KRASNOVSKY A.A., Voinovskaya K.K. Involvement of bacteriochlorophyll and chlorophyll a in the reactions of hydrogen photochemical transfer in solution. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 87, No 1, p. 109–112, 1952.
 40. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P. On the mechanism of the activation effect of bases on the photochemical reduction of chlorophyll and pheophytin. Dokl. Akad. Nauk SSSR, vol. 89, No 3, p. 527–530, 1953.
 41. KRASNOVSKY A.A., Kosobutskaya L.M. Different states of chlorophyll in plant leaves. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 91, No 2, p. 343–346, 1953.
 42. KRASNOVSKY A.A., Kosobutskaya L.M., Voinovskaya K.K. Active and non-active forms of protochlorophyll, chlorophyll and bacteriochlorophyll in photosynthetic organisms. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 92, No 6, p. 1201–1204, 1953.
 43. KRASNOVSKY A.A., Kosobutskaya L.M. Action of solvents on the spectral properties and photochemical activity of chlorophyll in the natural state. Biokhimiya (Moscow), vol. 18, No 3, 340–347, 1953.
 44. KRASNOVSKY A.A., Voinovskaya K.K. Isolation method and spectral properties of bacteriochlorophyll and bacteriopheophytin. Biokhimiya (Moscow), vol. 18, No 5, p. 626–631, 1953.
 45. Sisakyan N.M., KRASNOVSKY A.A., Mikhailova E.S., Brin G.P. On the relation between the photochemical activities and the enzymatic processes. Biokhimiya (Moscow), vol. 18, No 6, p. 725–731, 1953.
 46. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P. On the nature of chlorophyll crystals formed upon sedimentation in the system water–picolin–dioxane. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 95, No 3, p. 527–530, 1953.
 47. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P. Effect of heavy water on chlorophyll photoreduction and photochemical activity of green leaf substance. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 96, No 5, p. 1025–1028, 1954.
 48. KRASNOVSKY A.A., Voinovskaya K.K. Reversible photochemical reduction of porphyrin to chlorin and bacteriochlorin. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 96, No 6, p. 1209–1212, 1954.
 49. KRASNOVSKY A.A., Kosobutskaya L.M. Conditions of chlorophyll formation in colloid solutions of the substance of etiolated bean leaves. Biokhimiya (Moscow), vol. 19, No 1, p. 37–44, 1954.
 50. KRASNOVSKY A.A. Investigation of photochemical reactions sensitized by chlorophyll, its analogues and derivatives. In: Problems of chemical kinetics and reactivity, ed. Acad. Sci. USSR, p. 92–105, 1955.
 51. KRASNOVSKY A.A. Pigments. The Great Soviet Encyclopedia, vol. 33, p. 18, 1955.
 52. KRASNOVSKY A.A. Participation of pigments in reactions of plants photosynthesis. Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Biolog., No 2, p. 122–132, 1955.
 53. Voinovskaya K.K., KRASNOVSKY A.A. Extraction of porphyrin from bacterial culture. Biokhimiya (Moscow), vol. 20, No 1, p. 123–125, 1955.
 54. KRASNOVSKY A.A. On the photochemical interaction of chlorophyll with cytochromes. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 103, No 2, 283–286, 1955.
 55. KRASNOVSKY A.A., Kosobutskaya L.M. Active chlorophyll form in colloid solutions of the matter of green leaves and its reversible photochemical transformations. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 104, No 3, p. 440–443, 1955.
 56. KRASNOVSKY A.A., Umrikhina A.V. Generation of free radicals in the course of photochemical reduction of chlorophyll and its analogs. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 104, p. 882–885, 1955.
 57. KRASNOVSKY A.A., Voinovskaya K.K. Action of light on redox transformations of cytochrome and sensitization of these reactions by chlorophyll and bacteriochlorophyll. Biofizika, vol. 1, No 2, p. 120–126, 1956.
 58. Vorobyeva L.M., KRASNOVSKY A.A. Photochemically active form of chlorophyll in leaves and its transformation. Biokhimiya (Moscow), vol. 21, No 1, p. 126–136, 1956.
 59. KRASNOVSKY A.A., Nesterovskaya E.A., Goldenberg A.B. Spectral study of chlorophyll state in red alga *Phyllophora*. Biofizika, vol. 1, No 4, p. 328–333, 1956.
 60. KRASNOVSKY A.A., Umrikhina A.V. Die Bildung breier radikale bei der photochemischen assimilationsreaktion des chlorophylles und seiner analogs. Sowjetwissenschaft Naturwiss, Beitrage. Berlin, No 4, 351–355, 1956.
 61. KRASNOVSKY A.A. Storage of light energy during photochemical reactions of chlorophyll and its analogues. Zhurnal fizicheskoi khimii, vol. 30, No 5, p. 968–985, 1956.
 62. KRASNOVSKY A.A. Participation of chlorophyll in photochemical hydrogen electron transfer. Proceedings of the International Symposium on Enzyme Chemistry, Tokyo and Kyoto, No 209, p. 1–6, 1957.
 63. KRASNOVSKY A.A. Development of the mode of action of the photocatalytic system in organisms. The Origin of Life on the Earth. Acad. Sci. USSR (Moscow), p. 351–362, 1957.
 64. Litvin F.F., KRASNOVSKY A.A. Investigation of the intermediate stages of chlorophyll formation in etiolated leaves from fluorescence spectra. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 117, p. 106–109, 1957.
 65. KRASNOVSKY A.A., Voinovskaya K.K. Reversible emergence of the absorption bands in the near-infrared during photoreduction of chlorophyll and its analogues. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 112, p. 911–914, 1957.
 66. KRASNOVSKY A.A., Vorobyeva L.M., Pakshina E.V. The study of photochemically active form of chlorophyll in plants of different taxonomic groups. Soviet Plant Physiology, vol. 4, No 2, p. 124–133, 1957.
 67. Brin G.P., KRASNOVSKY A.A. Study of photooxidation sensitized by chlorophyll and pheophytin. Biokhimiya (Moscow), vol. 22, No 5, p. 776–788, 1957.
 68. KRASNOVSKY A.A., Umrikhina A.V. Using compounds of divalent iron and ascorbic acid as electron donors in photochemical reactions of porphyrins and chlorophyll in aqueous media. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 122, p. 1061–1064, 1958.
 69. Litvin F.F., KRASNOVSKY A.A. Study of fluorescence spectra of plant leaves in spectral range 400–850 nm. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 120, No 4, p. 764–767, 1958.

70. Vorobyeva L.M., KRASNOVSKY A.A. Reversible chlorophyll photoreduction and sensitized reactions in homogenates of sugar beet leaves. *Biokhimiya* (Moscow), vol. 23, No 5, p. 760–771, 1958.
71. KRASNOVSKY A.A., Umrikhina A.V. Studies of free radical formation in photoreduction reaction of chlorophyll and its analogues using the method of chain polymerization initiation. *Biofizika*, vol. 3, No 5, p. 547–557, 1958.
72. KRASNOVSKY A.A., Pakshina E.V. Properties of photo-reduced forms of chlorophyll, protochlorophyll and hematorporphyrin in connection with the conditions of acid–base balance. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (Moscow), vol. 120, No 3, p. 581–584.
73. KRASNOVSKY A.A. Luminescence of chlorophyll and photosynthesis. *Biofizika*, vol. 4, No 1, p. 3–8, 1959.
74. Brin G.P., KRASNOVSKY A.A. Redox transformations of pyridine-nucleotides photosensitized by chlorophyll in chlorophyll solutions and leaf homogenates. *Biokhimiya* (Moscow), vol. 24, No 6, p. 1085–1093, 1959.
75. Sisakian N.M., KRASNOVSKY A.A., Mikhailova E.S., Brin G.P. Light reactivation of cytochrome oxidase activity of plant tissues with and without chlorophyll. *Biokhimiya* (Moscow), vol. 24, No 1, p. 3–8, 1959.
76. Litvin F.F., KRASNOVSKY A.A. Study of chlorophyll formation and its status in plant leaves on the fluorescence spectra. *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Physic.* (Moscow) (Russ), vol. 23, No 1, p. 82–85, 1959.
77. KRASNOVSKY A.A., Pakshina E.V. Photochemical and spectral properties of bacterioviridin in green sulfur bacteria. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (Moscow), vol. 127, No 4, p. 913–916, 1959.
78. Litvin F.F., KRASNOVSKY A.A., Rikhireva G.T. Formation and transformation of protochlorophyll in plant green leaves. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (Moscow), vol. 127, No 3, p. 699–701, 1959.
79. KRASNOVSKY A.A. Photobiochemical pathway of pigment participation in reactions of photosynthesis. In: *Problems of photosynthesis*, ed. Acad. Sci. USSR, p. 30–43, 1959.
80. KRASNOVSKY A.A. Development of the mode of action of the photocatalytic systems in organisms. *The Origin of Life on the Earth*, Pergamon press, p. 606–618, 1959.
81. KRASNOVSKY A.A. Reactions of reversible photochemical reduction of chlorophyll, its analogues and derivatives. *Uspekhi khimii*, vol. 29, No 6, p. 736–759, 1960.
82. KRASNOVSKY A.A. Primary processes of photosynthesis in plants. *Annual Reviews of Plant Physiology*, vol. 11, p. 363–410, 1960.
83. Litvin F.F., Vladimirov Yu.A., KRASNOVSKY A.A. Chemiluminescence of chlorophyll in photochemical reactions. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, vol. 71, No 1, p. 149–156, 1960.
84. Bubnov N.N., KRASNOVSKY A.A., Umrikhina A.V., Tsepalov V.F., Shlyapintokh V.Y. ESR spectra during illumination of plant leaves, and photoreduction of chlorophyll and its analogues. *Biofizika*, vol. 5, No 2, p. 121–126, 1960.
85. KRASNOVSKY A.A., Drozdova N.N., Pakshina E.V. The action of carotene on photochemical properties of chlorophyll. *Biokhimiya* (Moscow), vol. 25, No 2, p. 290–295, 1960.
86. KRASNOVSKY A.A., Bystrova M.I. Study of chlorophyll formation in homogenates of etiolated leaves using the method of fluorescent spectrophotometry. *Biokhimiya* (Moscow), vol. 25, No 1, p. 168–179, 1960.
87. Litvin F.F., KRASNOVSKY A.A., Rikhireva G.T. Luminescence of different forms of chlorophyll in plant leaves. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (Moscow), vol. 135, p. 1528–1531, 1960.
88. KRASNOVSKY A.A., Pakshina E.V. Reversible photoreduction of bacteriochlorophyll and its participation in the processes of photochemical electron transfer. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (Moscow), vol. 135, No 5, p. 1258–1261, 1960.
89. KRASNOVSKY A.A., Erokhin Y.E., Fedorovich I.B. Fluorescence of green photosynthesizing bacteria and the state of bacterioviridin in it. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (Moscow), vol. 134, No 5, p. 1232–1235, 1960.
90. KRASNOVSKY A.A. Primary processes in plant photosynthesis. ed. MSU, 1960.
91. KRASNOVSKY A.A., Bystrova M.I., Sorokina A.D. Fractionation of different pigment forms in homogenates of etiolated and illuminated leaves. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (Moscow), vol. 136, p. 1227–1230, 1961.
92. KRASNOVSKY A.A. Reversible photoreduction of porphyrins and mechanism of photosensitization. In: *«Progress in Photobiology»*, Proc. of the IIIrd Int. Congr. On Photobiology. The Finsen memorial Congress. Copenhagen. Elsevier, p. 561–564, 1961.
93. KRASNOVSKY A.A. Calea Fotobiochimica de Participare a Pigmentilor la Reactule Fotosintezei. *Biblioteca Analelor Romino-Sovietice Seria Agrobiologie*, vol. 64, p. 24, 1961.
94. Doman N.G., KRASNOVSKY A.A., Romanova A.K., Vorobyeva L.M., Pakshina E.V., Terentieva Z.A. Chlorophyll synthesis and fixation of carbon dioxide in etiolated barley seedlings under irradiation. *Soviet Plant Physiology*, vol. 8, No 1, p. 3–12, 1960.
95. Erokhin Y.E., KRASNOVSKY A.A. Luminescence spectra of photoreduced forms of chlorophyll, its derivatives and analogues. *Biofizika*, vol. 6, No 4, p. 392–402, 1961.
96. KRASNOVSKY A.A., Drozdova N.N. Study of chlorophyll photoreduction in presence of electron acceptors. *Biokhimiya* (Moscow), vol. 26, No 5, p. 859–871, 1961.
97. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P. Photocatalytic action of zinc oxide and titanium dioxide in reactions occurring with release of oxygen. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (Moscow), vol. 139, No 1, p. 142–145, 1961.
98. Rubin A.B., Minchenkova L.E., KRASNOVSKY A.A., Tumerman L.A. Study of the average protochlorophyll fluorescence duration during the greening of etiolated leaves. *Biofizika*, vol. 7, No 5, p. 571–577, 1962.
99. KRASNOVSKY A.A. Photochemistry of chlorophyll, state and transformations of pigments of photosynthetic organisms. In *«Mechanisms of photosynthesis»*, Acad. Sci. USSR, Moscow p. 196–207, 1962.
100. KRASNOVSKY A.A., Drozdova N.N. Reversible photochemical reduction of polymethine dyes. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (Moscow), vol. 145, p. 129–132, 1962.
101. KRASNOVSKY A.A., Erokhin Y.E., Hun Yui-Tsyun. Fluorescence of aggregated forms of bacteriochlorophyll, bacterioviridin and chlorophyll in the context of the state of pigments in photosynthetic organisms. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (Moscow), vol. 146, p. 456–459, 1962.
102. KRASNOVSKY A.A. The report about the photobiology congress in Denmark. *Vestnik Akad. Nauk SSSR*, No 12, p. 87, 1962.
103. KRASNOVSKY A.A., Bystrova M.I. Spectral and photochemical characteristics of protochlorophyll pigments in model systems. *Biokhimiya*, vol. 27, No 5, p. 958–966, 1962.

104. Litvin F.F., Rikhireva G.E., KRASNOVSKY A.A. Low-temperature spectra of plant leaves and the state of chlorophyll. *Biofizika*, vol. 7, No 5, p. 578–591, 1962.
105. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P. Inorganic models of Hill reaction. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 147, No 3, p. 656–659, 1962.
106. Erokhin Y.E., KRASNOVSKY A.A. Study of pigment state and transformations in purple and green photosynthetic bacteria. *Biofizika*, vol. 8, p. 446–456, 1963.
107. Karapetyan N.V., Litvin F.F., KRASNOVSKY A.A. The study of light transformations of chlorophyll using the method of differential spectrophotometry. *Biofizika*, vol. 8, p. 191–200, 1963.
108. Vorobyeva L.M., Bystrova L.M., KRASNOVSKY A.A. Fitol and non-fitol forms of pigments in leaves and homogenates. *Biokhimiya*, vol. 28, p. 524–534, 1963.
109. KRASNOVSKY A.A., Drozdova N.N. Study of photochemical reactions of chlorophyll and photosensitization in viscous media. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 153, No 3, p. 721–724, 1963.
110. KRASNOVSKY A.A., Erokhin Y.E., Gulyaeva B.A. Temperature dependence of the luminescence of bacterioviridin and its state in photosynthetic bacteria. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 152, p. 1231–1234, 1963.
111. KRASNOVSKY A.A., Drozdova N.N. Reversible photochemical interaction of chlorophyll, bacteriochlorophyll and bacterioviridin with quinone and oxygen in alcohol-glycerol medium. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 150, No 6, p. 1378–1381, 1963.
112. Karapetyan N.V., Litvin F.F., KRASNOVSKY A.A. Luminescence measurements in the study of differential spectra of photosynthetic organisms. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 149, No 6, p. 1428–1431, 1963.
113. KRASNOVSKY A.A., Pakshina E.V. A comparative study of pheophytin formation from chlorophyll and its analogues in dark and upon irradiation. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 148, p. 935–938, 1963.
114. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P., Drozdova N.N. Photosensitized by chlorophyll redox transformations of pyridine nucleotides and benzene–nicotinamide. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 150, No 5, p. 1157–1160, 1963.
115. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P. Participation of reduced pyridine nucleotides in photochemical redox reactions. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 153, No 1, p. 212–215, 1963.
116. Litvin F.F., Sineshchekov V.A., KRASNOVSKY A.A. The long-wavelength forms of chlorophyll in photosynthetic organisms and in aggregated structures. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 154, No 2, p. 460–462, 1964.
117. KRASNOVSKY A.A., Umrikhina A.V. Abiogenous formation of porphyrin and its participation in the processes of photochemical electron transfer. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 155, No 3, p. 691–693, 1964.
118. Umrikhina A.V., KRASNOVSKY A.A. Initiation of polymerization of methyl methacrylate with reduced forms of chlorophyll and hematoporphyrin. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 155, No 4, p. 905–907, 1964.
119. Rikhireva G.T., KRASNOVSKY A.A., Kayushin L.P. Relation between the state of chlorophyll and the spectra electron paramagnetic resonance in plant leaves. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 156, No 6, p. 1451–1454, 1964.
120. KRASNOVSKY A.A., Drozdova N.N. Reversible photochemical oxidation and reduction of chlorophyll, bacteriochlorophyll and bacterioviridin in a viscous medium; differential absorption spectra of intermediate forms. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 158, No 3, p. 730–733, 1964.
121. Rikhireva E.V., Gribova Z.P., Kayushin L.P., Umrikhina A.V., KRASNOVSKY A.A. EPR detection of chlorophyll triplet state. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 159, No 1, p. 196–197, 1964.
122. Pakshina E.V., KRASNOVSKY A.A. The study of pheofitination of chlorophyll, bacteriochlorophyll, bacterioviridin, protochlorophyll, and the effect of light on this reaction. *Biokhimiya*, vol. 29, No 6, p. 1132–1142, 1964.
123. Rikhireva E.V., Kayushin L.P., KRASNOVSKY A.A. Study of EPR spectra of the photosynthetic green bacteria. *Biofizika*, vol. 9, No 3, p. 390–392, 1964.
124. Umrikhina A.V., Golubev N.N., Kayushin L.P., KRASNOVSKY A.A. Study of paramagnetic properties of chlorophyll and its analogues. *Biofizika*, vol. 9, No 4, p. 423–427, 1964.
125. KRASNOVSKY A.A. Critique: E.N. Kondratieva «Photosensitizing bacteria». *Microbiology*, vol. 33, No 2, p. 368–369, 1964.
126. KRASNOVSKY A.A. Photosynthesis of plants. *Medical Encyclopedia*, 1964.
127. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P. Photochemistry of reduced pyridine nucleotides and N-benzylnicotinamide. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 158, No 1, p. 225–228, 1964.
128. KRASNOVSKY A.A. Photochemistry and spectroscopy of chlorophyll, bacteriochlorophyll and bacterioviridin in model systems and photosynthesizing organisms. *Photochemistry and Photobiology*, vol. 4, p. 641–655, 1965.
129. Rikhireva G.T., Umrikhina A.V., Kayushin L.P., KRASNOVSKY A.A. Formation of the triplet and radical states of porphyrin and its derivatives. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 163, p. 491–494, 1965.
130. Khutareva G.V., Brin G.P., Davydov B.E., Krenz B.A., KRASNOVSKY A.A. Photosensitizing properties of polyconjugated organic polymers. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 161, No 2, p. 399–402, 1965.
131. Drozdova N.N., KRASNOVSKY A.A. Reversible photochemical oxidation and reduction of chlorophyll, bacteriochlorophyll and bacterioviridin in viscous media. *Biokhimiya*, vol. 30, p. 605–618, 1965.
132. KRASNOVSKY A.A. Conversion of light energy in the photosynthetic electron transport chain. In «Biochemistry and biophysics of photosynthesis», Nauka Publ. House, Moscow, p. 26–53, 1965.
133. Bystrova M.I., KRASNOVSKY A.A. Study of fluorescence spectra of protochlorophyll and protopheophytin in different states. *Biofizika*, vol. 10, p. 433–440, 1965.
134. Karapetyan N.V., KRASNOVSKY A.A. The change of fluorescence spectra during the measurement of differential spectra of green photosynthetic bacteria. *Biofizika*, vol. 10, p. 242–245, 1965.
135. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P. The use of methyl viologen as electron acceptor in photochemical reactions of chlorophyll and reduced pyridine nucleotides. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 163, p. 761–764, 1965.
136. Karapetyan N.V., Krakhmaleva I.N., KRASNOVSKY A.A. The effect of thermoinactivation on differential absorption spectra of purple photosynthetic bacteria. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 171, No 5, p. 1201–1204, 1966.
137. KRASNOVSKY A.A., Sapozhnikova I.M. Photochemical reaction of chlorophylls with thiocarbamide and oxygen. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 169, p. 695–698, 1966.

138. KRASNOVSKY A.A., Bystrova M.I., Pakshina E.V. Influence of magnesium atom in the pigment molecule on the spectral characteristics of aggregated forms of chlorophyll analogues. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 167, p. 691–694, 1966.
139. KRASNOVSKY A.A., Drozdova N.N. A comparative study of the fluorescence of chlorophyll and its analogues; influence of carotene on quenching effect. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 167, p. 928–930, 1966.
140. KRASNOVSKY A.A. «Academician Terenin» 70th anniversary. Zhurnal fizicheskoi khimii, vol. 40, No 5, p. 1163–1165, 1966.
141. KRASNOVSKY A.A. Photochemistry of chlorophyll and its analogues. In «Elementary photoprocesses in molecules», Nauka Publ. House, Moscow, p. 213–241, 1966.
142. Vorobyeva L.M., KRASNOVSKY A.A. The influence of disaggregating agents on chlorophyllide formation and the characteristics of chlorophyll in chloroplasts and homogenates of leaves. Biokhimiya, vol. 31, p. 573–584, 1966.
143. Bystrova M.I., Umrikhina A.V., KRASNOVSKY A.A. Photoreduction of protochlorophyll and protopheophytin. Biokhimiya, vol. 31, p. 83–92, 1966.
144. Vorobyeva L.M., KRASNOVSKY A.A. Chlorophyllide in chloroplasts and leaf homogenates. Soviet Plant Physiology, vol. 13, No 6, p. 929–936, 1966.
145. Rikhireva G.T., Umrikhina A.V., Kayushin L.P., KRASNOVSKY A.A. Formation of free radical states upon action of visible light on chlorophyll-containing systems. Biofizika, vol. 11, No 5, p. 796–804, 1966.
146. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P. Photochemical oxygen release in aqueous solutions of ferric compounds; sensitization by tungsten, titanium and zinc oxides. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 168, p. 1100–1103, 1966.
147. KRASNOVSKY A.A. Participation of chlorophyll and bacteriochlorophyll in photosynthetic electron transfer. Studia biophysica, vol. 5, p. 165–170, 1967.
148. KRASNOVSKY A.A., Pakshina E.V., Sapozhnikova I.M. Comparative photooxidation of bacterioviridin and bacteriochlorophyll, reactions of photoproducts with reducing agents. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 172, No 3, p. 727–730, 1967.
149. KRASNOVSKY A.A., Bystrova M.I. The restructuring of aggregated forms of chlorophyll and bacteriochlorophyll. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 174, No 2, p. 480–483, 1967.
150. Chibisov A.K., Karyakin A.V., Drozdova N.N., KRASNOVSKY A.A. Study of intermediate states in photooxidation reaction of chlorophyll and its analogs by p-quinone. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 175, No 3, p. 737–740, 1967.
151. Umrikhina A.V., Yusupova G.A., KRASNOVSKY A.A. Photoreduction of chlorophyll analogues in acid media. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 175, No 6, p. 1400–1403, 1967.
152. Pakshina E.V., Bystrova M.I., KRASNOVSKY A.A. Action of light on pheophytinization of chlorophyll and its analogues. Molekulyarnaya Biologiya, vol. 1, p. 154–163, 1967.
153. Drozdova N.N., KRASNOVSKY A.A. A comparative study of fluorescence quenching of chlorophyll and its analogues in solutions and in chloroplasts. Molekulyarnaya Biologiya, vol. 1, No 3, p. 395–409, 1967.
154. Bystrova M.I., KRASNOVSKY A.A. A comparative study of aggregated forms of chlorophyll and its analogues in relation to the structural characteristics of pigment molecules. Molekulyarnaya Biologiya, vol. 1, No 3, p. 362–372, 1967.
155. KRASNOVSKY A.A., Drozdova N.N., Sapozhnikova I.M. Conditions of reversible and irreversible photooxidation of bacteriochlorophyll. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 177, No 5, p. 1225–1228, 1967.
156. Vorobyeva L.M., KRASNOVSKY A.A. The effect of solvent on the low-temperature fluorescence of chloroplasts and leaf homogenates. Biofizika, vol. 12, No 2, p. 240–252, 1967.
157. KRASNOVSKY A.A. Academician A.N. Terenin. Zhurnal fizicheskoi khimii, vol. 41, No 4, p. 948–950, 1967.
158. Brin G.P., Luganskaya A.N., KRASNOVSKY A.A. Photo-reduction of methyl viologen sensitized by chlorophyll and its analogues; applying cysteine and thiocarbamide as electron donors. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 174, No 1, p. 221–224, 1967.
159. KRASNOVSKY A.A. Primary processes of plant photosynthesis. In «Physiology of agricultural plants», ed. MSU, vol. 1, p. 149–197, 1967.
160. Rikhireva G.T., Umrikhina A.V., Kayushin L.P., KRASNOVSKY A.A. Photoinduced free radical states in photosynthetic systems. In «Bioenergetics and biological spectrophotometry», Nauka Publ. House, Moscow, p. 113–118, 1967.
161. Rikhireva G.T., Sibeldina L.A., Gribova Z.P., Marinov B.S., Kayushin A.P., KRASNOVSKY A.A. Measurement of the triplet excited state in solutions and films of photosynthetic pigments, in chloroplasts and in greening leaves. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 181, No 6, p. 1485–1488, 1969.
162. KRASNOVSKY A.A., Bystrova M.I. Photochemical properties of aggregated chlorophyll forms and its analogues. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 182, No 1, p. 211–213, 1968.
163. Drozdova N.N., KRASNOVSKY A.A., Obolnikova E.A., Samokhvalov G.I. Reversible photooxidation of bacteriochlorophyll by ubiquinones. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 183, p. 221–224, 1968.
164. KRASNOVSKY A.A., Erokhina L.G. Conditions of fluorescence quenching and bleaching of phycoerythrin. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 183, No 2, p. 470–473, 1968.
165. Lang F., Vorobyeva M.M., KRASNOVSKY A.A. Formation and bleaching of pigments in the leaves of maize mutants. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 183, No 3, p. 711–714, 1967.
166. Bystrova M.I., KRASNOVSKY A.A. A comparative study of the luminescence of aggregated forms of chlorophyll and its analogs in solid films. Molekulyarnaya Biologiya, vol. 2, No 6, p. 847–858, 1969.
167. Bekina P.M., KRASNOVSKY A.A. Storage of isolated chloroplasts without altering the activity of phosphorylation. Biokhimiya, vol. 33, No 1, p. 178–181, 1968.
168. Karapetyan N.V., KRASNOVSKY A.A. Study of spectral properties and light transformation of bacteriochlorophyll in purple bacteria Rhodospirillum rubrum. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 180, No 4, p. 989–992, 1968.
169. Vorobyeva L.M., KRASNOVSKY A.A. Bleaching of pigment forms during the formation of chlorophyll in greening etiolated leaves. Biofizika, vol. 13, No 3, p. 456–462, 1968.
170. Davydova S.L., Plate N.A., Brin G.P., Rashidova S.Sh., KRASNOVSKY A.A., Kargin V.A. Study of the catalytic activity of certain complexes with macromolecular ligands. Zhurnal fizicheskoi khimii, vol. 42, No 1, p. 258–262, 1969.
171. KRASNOVSKY A.A., Luganskaya A.N. The role of oxygen in the photosensitized by chlorophyll reduction of

- methyl viologen and other dyes. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 183, No 6, p. 1441–1444, 1968.
172. Erokhina L.G., KRASNOVSKY A.A. The impact of denaturing effects on the absorption and fluorescence spectra of phycoerythrin from *Callithamnion* ribosum. *Molekulyarnaya Biologiya*, Vol. 2, No 4, p. 550–561, 1968.
 173. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P. Suppression of Hill reaction by the effect of heating, detergents, and solvents; conditions of reactivation. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 179, No 3, p. 726–729, 1968.
 174. Lang F., Vorobyeva L.M., KRASNOVSKY A.A. Changing of various pigment forms in the leaves of normal and mutant plants under the action of light. *Biofizika*, Vol. 14, No 2, p. 245–255, 1969.
 175. Lang F., Vorobyeva L.M., KRASNOVSKY A.A. Study of greening of etiolated maize mutants. *Biokhimiya*, vol. 34, No 2, p. 257–265, 1969.
 176. Umrikhina A.V., KRASNOVSKY A.A. Photochemical reduction of chlorophyll analogues by tryptophan. *Biokhimiya*, vol. 34, No 1, p. 84–89, 1969.
 177. KRASNOVSKY A.A., Bystrova M.I., Malgosheva I.N. Study of the aggregation of bacterioviridin using absorption spectra of infrared and visible range. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 189, p. 885–888, 1969.
 178. Vorobyeva L.M., KRASNOVSKY A.A. Photochemical disaggregation of long-wave forms of pheophytin. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 189, No 2, p. 420–423, 1969.
 179. KRASNOVSKY A.A., Drozdova N.N. Effect of blue and red light on reversible oxidation of bacteriochlorophyll and chlorophyll by quinones; photoactivation of oxidized pigment forms. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 188, No 6, p. 1384–1386, 1969.
 180. KRASNOVSKY A.A., Erokhina L.G. Study of chlorophyll interaction with phycoerythrin and phycocyanin. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 186, p. 957–960, 1969.
 181. KRASNOVSKY A.A., Mikhailova L.G. Redox transformations of cytochrome C, photosensitized by chlorophyll in aqueous detergent solutions. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 185, p. 938–941, 1969.
 182. Fedenko E.P., Kondratieva E.N., KRASNOVSKY A.A. Protochlorophyll mutants of *Rhodospseudomonas palustris*. *Scientific reports of higher education (USSR)*, Ser. Biol., No 8, p. 102–111, 1969.
 183. Lang F., Vorobyeva L.M., KRASNOVSKY A.A. Greening and bleaching processes in mutant maize leaves. *Progress in photosynthesis research*, vol. 2, p. 630–634, 1969.
 184. KRASNOVSKY A.A. The principles of light energy conversion in photosynthesis; Photochemistry of chlorophyll and the state of pigments in organisms. *Progress in Photosynthesis Research*, vol. 2, p. 709–728, 1969.
 185. Luganskaya A.N., KRASNOVSKY A.A. Study of the mechanism of chlorophyll-hotosensitized redox reactions in the presence of oxygen. *Molekulyarnaya Biologiya*, Vol. 4, No 6, p. 848–859, 1970.
 186. KRASNOVSKY A.A., Fedenko E.P., Lang F., Kondratieva E.N. Spectrofluorimetry of pigments of protochlorophyll mutants of *Rhodospseudomonas palustris*. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 190, No 1, p. 218–221, 1970.
 187. Bekina R.M., KRASNOVSKY A.A. Conservation of chloroplasts with preserving of their ability to phosphorylation. In «Methods of chloroplasts extraction», Pushchino, p. 32–37, 1970.
 188. KRASNOVSKY A.A., Mikhailova E.S. The activating effect of flavin coenzymes on chlorophyll photosensitized conversions of cytochrome c. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 194, No 4, p. 953–956, 1970.
 189. Bekina R.M., KRASNOVSKY A.A. Photophosphorylation using different methods of chloroplasts disturbance. *Biokhimiya*, vol. 35, No 1, p. 132–138, 1970.
 190. KRASNOVSKY A.A., Bystrova M.I., Lang F. Study of protochlorophyll photoreduction in solution. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 194, No 6, p. 1441–1444, 1970.
 191. Vorobyeva L.M., KRASNOVSKY A.A. Photooxidation of pheophytin linked with disaggregation of the long-wave form of the pigment. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 195, No 3, p. 731–734, 1970.
 192. Drozdova N.N., KRASNOVSKY A.A. Reversible photooxidation of aggregated forms of bacteriochlorophyll and chlorophyll by quinones. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 195, No 5, p. 1222–1225, 1970.
 193. KRASNOVSKY A.A., Shaposhnikov M.G. Fluorimetric method of pheophytin determination in plant leaves. *Soviet Plant Physiology*, vol. 17, No 2, p. 436–439, 1970.
 194. KRASNOVSKY A.A., Erokhina L.G. The influence of denaturing effects on the photochemical properties of phycoerythrin and phycocyanin. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 193, No 6, p. 1415–1418, 1970.
 195. KRASNOVSKY A.A., Drozdova N.N., Bokuchava E.M. Stepwise photooxidation of bacteriochlorophyll; fluorescence and absorption spectra of intermediate forms. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 190, No 2, p. 464–467, 1970.
 196. Brin G.P., KRASNOVSKY A.A. Reversible inhibition of Hill reaction. In «Physiology and biochemistry of healthy and diseased plant», ed. MSU, p. 198–207, 1970.
 197. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P. Photosensitized release of oxygen in aqueous solutions of oxidants. In «Molecular photonics», Nauka Publ. House, Leningrad, p. 161–178, 1970.
 198. KRASNOVSKY A.A. The models of the evolution of photochemical electron transfer. *Chemical Evolution and the Origin of Life*, North-Holland, Ed. R. Buvet and C. Ponnamperna, p. 279–288, 1971.
 199. KRASNOVSKY A.A. The evolution of photochemical electron transfer systems. *Prebiotic and biochemical evolution*. Ed. by A.P. Kimball and J. Oro, North-Holland Publishing Company, Amsterdam–London, p. 209–216, 1971.
 200. KRASNOVSKY A.A., Bystrova M.I., Lang F. Modelling of different forms of protochlorophyll pigments in solid films and plant leaves. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 201, No 6, p. 1485–1488, 1970.
 201. Krasnovsky A.A. Jr., Shuvalov V.A., Litvin F.F., KRASNOVSKY A.A. The study of phosphorescence and delayed fluorescence of protochlorophyll pigments. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 199, No 5, p. 1181–1184, 1971.
 202. Karapetyan N.V., Klimov V.V., Krakhmaleva I.N., KRASNOVSKY A.A. Induction of the fluorescence of chloroplasts and chromatophores under reducing conditions. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 201, No 5, p. 1244–1247, 1971.
 203. Erokhina L.G., KRASNOVSKY A.A. Influence of denaturing effects on the spectral properties of phycocyanin. *Molekulyarnaya Biologiya*, vol. 3, No 5, p. 399–408, 1971.
 204. Bystrova M.I., KRASNOVSKY A.A. Photochemical properties of different types of aggregated forms of chlorophyll a and bacterioviridin. *Molekulyarnaya Biologiya*, vol. 5, No 2, p. 291–301, 1971.
 205. Lang F., Vorobyeva L.M., KRASNOVSKY A.A., The formation of chlorophyll and the formation of chloroplasts

- in greening leaves of normal and mutant maize plants. *Molekulyarnaya Biologiya*, vol. 5, No 3, p. 366–374, 1971.
206. Shuvalov V.A., KRASNOVSKY A.A. Luminescence of zinc porphyrins in microorganisms and plants, phosphorescence and delayed fluorescence. *Molekulyarnaya Biologiya*, vol. 5, No 5, p. 698–709, 1971.
207. Karapetyan N.V., Klimov V.V., Lang F., KRASNOVSKY A.A. Study of fluorescence induction of maize leaves in anaerobic conditions. *Soviet Plant Physiology*, vol. 18, No 3, p. 507–517, 1971.
208. Karapetyan N.V., Koltover V.K., Krakhmaleva I.N., KRASNOVSKY A.A. The effect of inactivating factors on the EPR signal and reduction of iminoxyl radical in chromatophores of purple bacteria. *Biofizika*, vol. 16, No 6, p. 1138–1141, 1971.
209. Bekina R.M., KRASNOVSKY A.A. Storage of isolated photosynthetic structures without any changes of the basic photosynthetic functions. In «Photosynthesis and utilization of solar energy», Nauka Publ. House, Moscow, p. 145–149, 1971.
210. Brin G.P., KRASNOVSKY A.A., Komarova L.F. Reversible suppression of Hill reaction by the action of dimethyl sulfoxide and methanol on the chloroplasts. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 197, No 3, p. 713–716, 1971.
211. Shaposhnikova M.G., Drozdova N.N., KRASNOVSKY A.A. Study of photooxidation of chlorophyll in aqueous solution of detergent Triton X-100. *Biokhimiya*, vol. 36, No 4, p. 704–711, 1971.
212. Brin G.P., Aliev Z.S., KRASNOVSKY A.A. The use of chemiluminescent method for the measurement of oxygen in Hill reaction. *Soviet Plant Physiology*, vol. 18, p. 455–458, 1971.
213. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P., Aliev Z.S. Photosensitized release of oxygen in aqueous solutions of p-benzoquinone. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 199, No 4, p. 952–955, 1971.
214. KRASNOVSKY A.A., Umrikhina A.V. Abiogenic formation of porphin, chlorin and bacteriochlorin. In: *Molecular Evolution: prebiological and biological*. Plenum Publ. Corp., N.Y., p. 141–150, 1972.
215. KRASNOVSKY A.A. Chlorophyll and photosynthesis. In «Biochemistry and life», Znaniye Publ. House, Ser. Biol., Moscow, p. 21–29, 1972.
216. KRASNOVSKY A.A. The levels of light regulation of photosynthesis. In «Theoretical foundations of photosynthetic productivity», Nauka Publ. House, Moscow, p. 23–33, 1972.
217. KRASNOVSKY A.A. On the 50th anniversary of Oparin's theory of the origin of life on Earth. *Biokhimiya*, vol. 37, p. 879–880, 1972.
218. Klimov V.V., Lang F., Karapetyan N.V., KRASNOVSKY A.A. Induction of fluorescence in the process of greening of etiolated leaves: normal and mutant maize plants. *Soviet Plant Physiology*, vol. 19, p. 151–159, 1972.
219. Oshchepkov V.P., KRASNOVSKY A.A. Studies of hydrogen release during irradiation of *Chlorella*. *Soviet Plant Physiology*, vol. 19, No 5, p. 1090–1097, 1972.
220. Krakhmaleva I.N., Karapetyan N.V., KRASNOVSKY A.A. Light changes of redox potential of Chromatium chromatophores in the presence of p-benzoquinone. *Biofizika*, vol. 17, No 6, p. 990–996, 1972.
221. Bystrova M.I., Lang F., KRASNOVSKY A.A. Spectral effects of aggregation of protochlorophyll pigments. *Molekulyarnaya Biologiya*, vol. 6, p. 77–86, 1972.
222. KRASNOVSKY A.A., Umrikhina A.V. Abiotic synthesis of porphyrin, chlorin, bacteriochlorin. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 202, No 1, p. 221–224, 1972.
223. KRASNOVSKY A.A., Bystrova M.I., Malgosheva I.N. The study of the molecular organization of bacteriochlorophyll and its analogs in solid films: IR absorption spectra. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 204, No 6, p. 1473–1476, 1972.
224. Shuvalov V.A., KRASNOVSKY A.A. Link of the first component of the afterglow with photoinduced electron transfer in chloroplasts. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 207, p. 746–749, 1972.
225. Drozdova N.N., KRASNOVSKY A.A. Influence of the state of chlorophyll and its analogues on the photochemical interaction with quinones. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 207, No 4, p. 988–991, 1972.
226. Vorobyeva L.M., KRASNOVSKY A.A. Photooxidation of chlorophyll accompanied by disaggregation. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 205, No 1, p. 233–236, 1972.
227. Brin G.P., KRASNOVSKY A.A. Reduction of methyl viologen by hydrazine; photosensitization by chlorophyll and chloroplasts. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 204, No 5, p. 1253–11256, 1972.
228. KRASNOVSKY A.A. The fragments of photosynthetic electron transfer in model systems. *Biophysical Journal*, vol. 12, № 7, p. 749–763, 1972.
229. Karapetyan N.V., Krakhmaleva I.N., KRASNOVSKY A.A. Phototransformations of bacteriochlorophylls and cytochromes in chromatophores of Chromatium bacteria under reducing conditions. *Molekulyarnaya Biologiya*, vol. 7, No 6, p. 868–875, 1973.
230. KRASNOVSKY A.A., Bokuchaeva E.M., Drozdova N.N. Photochemical redox reactions of bacteriochlorophyll in photosynthetic bacteria *Rhodospseudomonas viridis*. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 211, No 5, p. 981–984, 1973.
231. Karapetyan N.V., Klimov V.V., KRASNOVSKY A.A. Light-induced changes in the fluorescence yield of particles obtained by digitonin fragmentation of chloroplasts. *Photosynthetica*, vol. 7, № 4, p. 330–337, 1973.
232. Oshchepkov V.P., Nikitina M.V., Gusev M.V., KRASNOVSKY A.A. Release of molecular hydrogen by the cultures of cyanobacteria. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 213, No 3, p. 739–742, 1973.
233. KRASNOVSKY A.A. Evolution of photosynthesis. In «Evolutionary biochemistry», Znaniye Publ. House, Moscow, p. 32–45, 1973.
234. KRASNOVSKY A.A. Chlorophyll. Photosynthesis. «Contemporary problems of photosynthesis», Publ. House of M.V. Lomonosov Moscow State University, p. 64–84, 1973.
235. KRASNOVSKY A.A. Photochemistry of chlorophyll. In «Problems of biophytochemistry», Nauka Publ. House, Moscow, p. 29–36, 1973.
236. KRASNOVSKY A.A., Mikhailova E.S. Reduction of cytochrome c in the presence of quinones; the effect of light. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 212, No 1, p. 237–239, 1973.
237. Karapetyan N.V., Klimov V.V., KRASNOVSKY A.A. Changeable fluorescence of new fragments of chloroplasts. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 211, No 3, p. 729–732, 1973.
238. Shaposhnikova M.G., KRASNOVSKY A.A. A comparative study of the photooxidation of chlorophyll analogues in aqueous solutions of detergents. *Biokhimiya*, vol. 38, No 1, p. 193–201, 1973.
239. Umrikhina A.V., Bublichenko N.V., KRASNOVSKY A.A. Light-induced EPR signals in the photochemical oxidation and reduction of chlorophyll and its analogues. *Biofizika*, vol. 18, p. 565–568, 1973.

240. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P. Photoreduction of methyl viologen sensitized by inorganic semiconductors. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 213, No 6, p.1431–1434, 1973.
241. Fomin G.V., Brin G.P., Genkin M.V., Lyubimova A.K., Blumenfeld L.A., KRASNOVSKY A.A. Mass spectrophotometric study of photodecomposition of water in the system: inorganic sensitizer – electron acceptor. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 212, No 2, p.424–427, 1973.
242. Oparin A.I., KRASNOVSKY A.A., Umrikhina A.V. Pathways of abiotic formation of porphyrins. In «Chlorophyll», Nauka i tekhnika, Minsk, p. 37–48, 1974.
243. Erokhina L.G., KRASNOVSKY A.A. The study of the spectral and photochemical effects of allophycocyanin denaturation in cyanobacteria. Molekulyarnaya Biologiya, vol. 8, No 5, p. 651–659, 1974.
244. Pakshina E.V., KRASNOVSKY A.A. The study of the photoreduction of bacteriochlorophyll, chlorophyll and their non-magnesium derivatives with sodium sulfide and hydrogen sulfide. Biofizika, vol. 19, No 2, p. 239–243, 1974.
245. KRASNOVSKY A.A., Mikhailova E.S. Transformations of cytochrome c photosensitized by chlorophyll: activating effect of quinones. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 215, p.727–730, 1974.
246. KRASNOVSKY A.A., Pushkina E.M., Drozdova N.N. Spectral effects of aggregation of bacteriochlorophyll b. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 219, p.748–751, 1974.
247. Oshchepkov V.P., KRASNOVSKY A.A. Photoproduction of hydrogen by Chlorella: the action spectrum. Soviet Plant Physiology, vol. 21, No 3, p.462–467, 1974.
248. Oshchepkov V.P., KRASNOVSKY A.A. Measurement of gas exchange in photosynthetic organisms with the method of gas chromatography. Prikladnaya Biokhimiya i Mikrobiologiya (Applied Biochemistry and Microbiology), vol. 10, No 5, p.760–764, 1974.
249. KRASNOVSKY A.A. Conversion of light energy in photosynthesis – molecular mechanisms. Twenty-ninth lecture in honor of A.N. Bach, Nauka Publ. House, Moscow, 64 pages, 1974.
250. KRASNOVSKY A.A., Bystrova M.I. Photoreduction of protochlorophyll in cell-free systems. In «Chlorophyll», ed. Nauka i tekhnika, Minsk, p. 139–153, 1974.
251. Bokuchava E.M., Drozdova N.N., KRASNOVSKY A.A. Study of photooxidation of bacteriochlorophyll b of photosynthetic bacteria Rhodospirillum rubrum. Biokhimiya, vol. 39, No 1, p.188–195, 1974.
252. KRASNOVSKY A.A. Chemical Evolution of Photosynthesis: models and hypotheses. In: «The Origin of Life and Evolutionary Biochemistry», Plenum Press, N.-Y., L. p. 233–244, 1974.
253. KRASNOVSKY A.A. Pathways of Chemical Evolution of Photosynthesis. Origin of Life, vol. 5, p. 397–404, 1974.
254. Klimov V.V., Krakhmaleva I.N., Shuvalova V.A., Karapetyan N.V., KRASNOVSKY A.A. The dependence of the fluorescence yield of chloroplasts and chromatophores on the state of the reaction centers. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 221, No 5, p.1207–1210, 1975.
255. KRASNOVSKY A.A. Pigments. The Great Soviet Encyclopedia, vol. 19, p. 521, 1975.
256. Vorobyeva L.M., KRASNOVSKY A.A., Kayupova G.A. Light transformations of pigment complex of Anacystis nidulans. Soviet Plant Physiology, vol. 22, No 1, p. 16–26, 1975.
257. KRASNOVSKY A.A. Photoreceptors of plant cell and pathways of light regulation. In «Photoregulation of metabolism and plant morphogenesis» (eds. Kursanova A.L., Voskresenskaya N.P.), Nauka Publ. House, Moscow, p. 5–15, 1975.
258. Luganskaya A.N., KRASNOVSKY A.A. Participation of oxygen in the photosensitized by chlorophyll reduction of methyl viologen in aqueous detergent solution. Biofizika, vol. 20, p. 999–1003, 1975.
259. KRASNOVSKY A.A., Luganskaya A.N. Photosensitized reduction of methyl viologen and ferredoxin in aqueous media in the presence of oxygen. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 223, p. 229–232, 1975.
260. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P., Nikandrov V.V. Light excitation of reduced pyridine nucleotides: electron transfer to ferredoxin and methyl viologen. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 220, p. 1214–1217, 1975.
261. KRASNOVSKY A.A., Nikandrov V.V., Brin G.P., Gogotov I.N., Oshchepkov V.P. Photoproduction of hydrogen in solutions of chlorophyll, NADH and chloroplasts. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 225, No 3, p. 231–233, 1975.
262. Drozdova N.N., Umrikhina A.V., Pushkina E.M., KRASNOVSKY A.A. Reversible photooxidation of bacteriochlorophyll a and b in aqueous detergent solution. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 225, No 5, p. 1198–1201, 1975.
263. Pakshina E.V., KRASNOVSKY A.A. Feofitization of zinc and cadmium chlorophyll derivatives and its analogues, the effect of light. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 224, No 5, p. 1216–1219, 1975.
264. KRASNOVSKY A.A., Pushkina E.M., Drozdova N.N., Bublichenko N.V., Umrikhina A.V. The primary stages of bacteriochlorophyll b photooxidation. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 221, p. 1457–1460, 1975.
265. Bystrova M.I., Pakshina E.V., KRASNOVSKY A.A. Study of pheophytinization of aggregated forms of chlorophyll. Biokhimiya, vol. 40, p. 137–144, 1975.
266. Umrikhina A.V., Bublichenko N.V., Begichev V.N., KRASNOVSKY A.A. Photoproduction of free radicals in the system bacteriochlorophyll – p-benzoquinone. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 221, p. 974–977, 1975.
267. Klimov V.V., Karapetyan N.V., KRASNOVSKY A.A. The effect of detergent Triton X–100 on the photoinduced changes in fluorescence yield of chloroplasts. Molekulyarnaya Biologiya, vol. 9, p. 219–225, 1975.
268. Bystrova M.I., Malgosheva I.N., KRASNOVSKY A.A. Study of the molecular organization of aggregated forms of chlorophyll and its analogues. Molekulyarnaya Biologiya, vol. 10, p. 193–205, 1976.
269. Shuvalova V.A., Klimov V.V., KRASNOVSKY A.A. Study of primary photoprocesses in light fragments of chloroplasts. Molekulyarnaya Biologiya, vol. 10, No 2, p. 326–339, 1976.
270. Oshchepkov V.P., KRASNOVSKY A.A. Photoproduction of molecular hydrogen by green algae. Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Biolog., No 1, p. 87–100, 1976.
271. KRASNOVSKY A.A., Luganskaya A.N. Spectral properties of chlorophyll and its analogs in aqueous solutions of surfactants. Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Biolog., No 2, p. 182–192, 1976.
272. Klimov V.V., Shuvalov V.A., Krakhmaleva I.N., Karapetyan N.V., KRASNOVSKY A.A. The changes of fluorescence yield of bacteriochlorophyll during photoreduction of bacteriochlorophyll in chromatophores of purple sulfur bacteria. Biokhimiya, vol. 41, No 8, p. 1435–1441, 1976.

273. Shuvalov V.A., Klimov V.V., Krakhmaleva I.N., Moskalenko A.A., KRASNOVSKY A.A. Phototransformation of bacteriopheophytin in reaction centers of *R. rubrum* and *C. minutissimum*. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 227, No 4, p. 984–987, 1976.
274. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P., Nikandrov V.V. Photoreduction of oxygen and photoproduction of hydrogen on inorganic photocatalysts. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 229, No 4, p. 990–993, 1976.
275. KRASNOVSKY A.A. Photoproduction of Hydrogen in Photosynthetic Systems. Research in Photobiology. Ed. A. Castellani, Plenum Press, p. 361, 1977.
276. Klimov V.V., Klevanik A.V., Shuvalov V.A., KRASNOVSKY A.A. Reduction of Pheophytin in the Primary Light Reaction of Photosystem II. FEBS Letters, vol. 82, p. 183–186, 1977.
277. Klevanik A.V., Klimov V.V., Shuvalov V.A., KRASNOVSKY A.A. Reduction of pheophytin in light reaction of photosystem II of higher plants. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 236, No 1, p. 241–244, 1977.
278. Pakshina E.V., Shaposhnikova M.G., KRASNOVSKY A.A. Light dependent absorption of hydrogen ions in chloroplasts and chromatophores: the effect of heating, solvents and detergents. Biokhimiya, vol. 42, No 11, p. 1953–1959, 1977.
279. Umrikhina A.V., Bystrova M.I., Bublichenko N.V., Malgosheva I.N., KRASNOVSKY A.A. Formation of free radicals in the photooxidation of bacterioviridin in the monomeric and aggregated state. Biofizika, vol. 22, No 5, p. 780–787, 1977.
280. Rakhimberdieva M.G., Karapetyan N.V., KRASNOVSKY A.A. Low-temperature induction of fluorescence in greening bean leaves. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 237, p. 224–227, 1977.
281. KRASNOVSKY A.A., Umrikhina A.V., Bublichenko N.V. Free radicals in photochemical reactions of chlorophyll. In «Spectroscopy of phototransformations in molecules», Nauka Publ. House, Moscow, p. 106–131, 1977.
282. KRASNOVSKY A.A., Bystrova M.I., Umrikhina A.V. Spectral effects of bacteriopheophytin aggregation. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 235, No 5, p. 232–235, 1977.
283. KRASNOVSKY A.A. Alexander Nikolaevich Terenin, the 80th anniversary. In «Spectroscopy of phototransformations in molecules», Nauka Publ. House, Leningrad, p. 5–8, 1977.
284. KRASNOVSKY A.A. Chlorophyll. The Great Soviet Encyclopedia, vol. 28, p. 315–316, 1977.
285. KRASNOVSKY A.A. Photobiology. The Great Soviet Encyclopedia, vol. 27, p. 570, 1977.
286. Klimov V.V., Shuvalov V.A., Krakhmaleva I.N., Klevanik A.V., KRASNOVSKY A.A. Photoreduction of bacteriopheophytin b in the primary light reaction of *Rhodospseudomonas viridis* chromatophores. Biokhimiya, vol. 42, No 3, p. 519–530, 1977.
287. Drozdova N.N., Kuznetsov B.A., Mestechkina N.M., Pushkina E.M., KRASNOVSKY A.A. Electrochemical oxidation and reduction of bacteriochlorophyll b and pheophytin. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 235, No 6, p. 1437–1440, 1977.
288. Vorobyeva L.M., KRASNOVSKY A.A. Reversible changes of pigment state in leaves under irradiation. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 236, No 5, p. 1243–1247, 1977.
289. Vorobyeva L.M., KRASNOVSKY A.A. The effect of oxygen on the intermediate stages of chlorophyll formation in etiolated leaves. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 232, No 1, p. 225–228, 1977.
290. Ni C.V., Nikandrov V.V., KRASNOVSKY A.A. Millisecond afterglow of chloroplasts, activation and inhibition. Biofizika, vol. 22, No 6, p. 1056–1061, 1977.
291. Ni C.V., Nikandrov V.V., Brin G.P., KRASNOVSKY A.A. Link between photorelease and photoconsumption of oxygen by chloroplasts: activation and inhibition. Biokhimiya, vol. 42, No 7, p. 1298–1306, 1977.
292. Pakshina E.V., Shaposhnikova M.G., KRASNOVSKY A.A. Light-dependent consumption of hydrogen ions in chloroplasts and chromatophores: the effect of heating, solvents, and detergents. Biokhimiya, vol. 42, No 11, p. 1953–1959, 1977.
293. Klimov V.V., Klevanik A.V., Shuvalov V.A., KRASNOVSKY A.A. Reduction of Pheophytin on the Primary Light Reaction of Photosystem II. Photosynthetic Oxygen Evolution, Academic Press, H. Metzner Ed., p. 147–155, 1978.
294. Vorobyeva L.M., Abroskina A.S., Kvitko K.V., KRASNOVSKY A.A. Luminescence of chlorophyll in mutants of *Scenedesmus obliquus*. Soviet Plant Physiology, vol. 25, No 2, p. 341–349, 1978.
295. KRASNOVSKY A.A., Umrikhina A.V., Bublichenko N.V. Free radicals in photochemical reactions of chlorophyll. In «Spectroscopy of phototransformations in molecules», Nauka Publ. House, Leningrad, p. 106–131, 1978.
296. Nikandrov V.V., KRASNOVSKY A.A. The phosphorescence of reduced nicotinamide adenine dinucleotide and nicotinamide adenine dinucleotide phosphate. Biofizika, vol. 23, p. 721–723, 1978.
297. Nikandrov V.V., Brin G.P., KRASNOVSKY A.A. Light activation of NADP and NADPH. Biokhimiya, vol. 43, p. 636–644, 1978.
298. Nikandrov V.V., Ni C.V., Brin G.P., KRASNOVSKY A.A. Study of conditions of methyl viologene photoreduction by chloroplasts. Molekulyarnaya biologiya, vol. 12, No 6, p. 1278–1287, 1978.
299. Vorobyeva L.M., Shcherbakova I.Y., KRASNOVSKY A.A. The effect of organic solvent vapors on protochlorophyllous complex of etiolated leaves. Conditions of reversible and irreversible damage. Biokhimiya, vol. 44, No 5, p. 880, 1978.
300. Bublichenko N.V., Umrikhina A.V., KRASNOVSKY A.A. The formation of free radicals in photochemical reactions of protochlorophyll. Biofizika, vol. 24, No 4, p. 588–593, 1979.
301. Bystrova M.I., Malgosheva I.N., KRASNOVSKY A.A. The study of the molecular mechanism of self-fusion of aggregated forms of bacteriochlorophyll c. Molekulyarnaya biologiya, vol. 13, p. 582–594, 1979.
302. Shaposhnikova M.G., Pakshina E.V., Shubin V.V., KRASNOVSKY A.A. Activation and inhibition of light-induced proton consumption in chromatophores of *Rhodospirillum rubrum* by detergents and solvents. Biofizika, vol. 24, No 3, p. 554–555, 1979.
303. KRASNOVSKY A.A. Biological utilization of solar energy. Vestnik Akad. Nauk SSSR, No 1, p. 83–96, 1979.
304. KRASNOVSKY A.A., Brin G.P., Luganskaya A.N., Nikandrov V.V. Photosensitization of redox reactions of with cadmium sulfide. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 249, No 4, p. 868–899, 1979.
305. KRASNOVSKY A.A. Photoproduction of Hydrogen in Photosynthetic and artificial Systems. In: Topics in Photosynthesis, v. 3, chapter 9, Es Barber, p. 281–298, 1979.
306. Zhukova L.V., Nikandrov V.V., KRASNOVSKY A.A. Reversible action of light on hydrogen evolution by *Clostridium butyricum*. Biofizika, vol. 25, No 6, p. 1095–1096, 1980.

307. KRASNOVSKY A.A., Bystrova M.I. Self-assembly of chlorophyll aggregated structures. *Biosystems*, vol. 12, p. 181–194, 1980.
308. Vorobyeva L.M., Abroskina L.S., KRASNOVSKY A.A. Reversible rearrangement of fluorescence-spectra of *Chlamydomonas* cells upon illumination. *Biofizika*, vol. 25, No 3, p. 568–570, 1980.
309. KRASNOVSKY A.A., Ni C.V., Nikandrov V.V., Brin G.P. Study of conditions of effective hydrogen fotorelease by chloroplasts in the presence of bacterial hydrogenase. *Molekulyarnaya biologiya*, vol. 14, p. 287–298, 1980.
310. KRASNOVSKY A.A., Ni C.V., Nikandrov V.V., Brin G.P. Efficiency of hydrogen photoproduction by chloroplast bacterial hydrogenase systems. *Plant Physiology*, vol. 66, No 5, p. 925–930, 1980.
311. Shubin V.V., Drozdova N.N., Vichegzanina I.V., Karape-tyan N.V., KRASNOVSKY A.A. Spectral properties and structure of bacteriopheophytin a. *Molekulyarnaya biologiya*, vol. 15, No 2, p. 359–366, 1981.
312. Shuvalov V.A., KRASNOVSKY A.A. Photochemical electron-transfer in reaction centers of photosynthesis. *Biofizika*, vol. 26, No 3, p. 544–556, 1981.
313. Erokhina L.G., Shubin L.M., Klimov V.V., Bekasova O.D., KRASNOVSKY A.A. Reversible light-induced absorption and fluorescence changes in phycobilisomes. *Biofizika*, vol. 26, No 1, p. 132–134, 1981.
314. Nikandrov V.V., Brin G.P., KRASNOVSKY A.A. Photoproduction of hydrogen on titanium dioxide, the use of organic electron donors and hydrogenase. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 256, No 5, p. 1249–1253, 1981.
315. KRASNOVSKY A.A., Semenova A.N., Nikandrov V.V. Modeling of photosystem I using chlorophyll containing liposomes. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 262, No 2, p. 469–472, 1982.
316. KRASNOVSKY A.A., Semenova A.N., Nikandrov V.V. Chlorophyll-containing liposomes: photoreduction of methyl viologen and photoproduction of hydrogen. *Photobiochemistry and Photobiophysics*, vol. 4, No 4, p. 227–232, 1982.
317. Allakhverdiev S.I., Klevanik A.V., Klimov V.V., Shuvalov V.A., KRASNOVSKY A.A. Estimation of the number of manganese atoms, functioning in the donor side of photosystem 2. *Biofizika*, vol. 28, No 1, p. 5–8, 1983.
318. Bystrova M.I., Safronova I.A., KRASNOVSKY A.A. Photoreduction of protochlorophyllide to chlorophyllide in a micellar solution of detergent. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 270, No 5, p. 1227–1231, 1983.
319. Vorobyeva L.M., Nazarova I.G., KRASNOVSKY A.A. Phototransformations of protochlorophyllous complex depending on the storage conditions of isolated etioplasts. *Soviet Plant Physiology*, vol. 30, No 2, p. 253–260, 1983.
320. Kulikov A.V., Bogatyrenko V.R., Likhtenstein G.I., Allakhverdiev S.I., Klimov V.V., Shuvalov V.A., KRASNOVSKY A.A. Magnetic interaction of manganese with pheophytin anion-radical and chlorophyll cation-radical in reaction centers of the photosystem-2. *Biofizika*, vol. 28, No 3, p. 357–363, 1983.
321. Maltsev S.V., KRASNOVSKY A.A. Photoproduction of hydrogen by chloroplasts under conditions of suppression of the oxygen-evolving system. *Soviet Plant Physiology*, vol. 30, No 5, p. 683–690, 1983.
322. Nikandrov V.V., Aristarkhov A.I., KRASNOVSKY A.A. Photosensitized formation of hydrogen by the particles of photosystem-I. *Biofizika*, vol. 28, No 4, p. 699–701, 1983.
323. Umrikhina A.V., Bublichenko N.V., KRASNOVSKY A.A. Free radicals during the interaction of photostimulated chlorophyll and its analogues with methylviologen. *Biofizika*, vol. 28, No 2, p. 197–203, 1983.
324. Khotchenkov V.P., Drozdova N.G., Vichegzanina I.V., KRASNOVSKY A.A. Role of lipids in the organization of reaction centers of *Rhodospseudomonas viridis*. *Biofizika*, vol. 28, No 5, p. 878–880, 1983.
325. Maltsev S.V., KRASNOVSKY A.A. Release and consumption of molecular hydrogen by isolated chloroplasts of higher plants. *Soviet Plant Physiology*, vol. 29, No 5, p. 951–958, 1983.
326. Nikandrov V.V., Brin G.P., KRASNOVSKY A.A. Titanium-dioxide as photocatalyst in hydrogen-production. *Photobiochemistry and Photobiophysics*, vol. 6, No 2, p. 101–107, 1983.
327. KRASNOVSKY A.A. Pathways of biological conversion of solar energy. In: *Photosynthetic solar energy conversion and storages. Proceedings of the XVIII Conference of SEV held at the University of Warsaw, Poland. Warsaw University Press, Warsaw, Ed. J. Poskuta, p. 5–25, 1983.*
328. Bekasova O.D., Muslimov I.A., KRASNOVSKY A.A. Fractionation of phycobilisomes from blue-green alga *Nostoc muscorum*. *Molek. Biol. (USSR)*, vol. 18, No 1, p. 262–271, 1984.
329. Bekasova O.D., Muslimov I.A., KRASNOVSKY A.A. Phycobilisome photochemistry: photosensitized reduction of methyl viologen. *Molek. Biol. (USSR)*, vol. 18, No 4, p. 1121–1127, 1984.
330. Vorobyeva L.M., Nazarova I.G., KRASNOVSKY A.A. Formation of photoactive protochlorophyllide forms on exposure to oxygen. *Soviet Plant Physiology*, vol. 31, No 1, p. 114–123, 1984.
331. Drozdova N.N., Vichegzanina I.V., KRASNOVSKY A.A. Activity of the reaction centers of photosynthetic bacteria *Rhodospseudomonas viridis* under heating and pH change. *Biofizika*, vol. 29, No 1, p. 7–12, 1984.
332. Luganskaya A.N., Lebedev N.N., KRASNOVSKY A.A. The molecular organization of pheophytin «a» in aqueous solutions of detergents. *Molekulyarnaya Biologiya*, vol. 18, No 4, p. 963–971, 1984.
333. Bublichenko N.V., Umrikhina A.V., KRASNOVSKY A.A. Models of photosystem I: light energy storage in the products of chlorophyll pigments interaction with methyl viologen. In: *«Bioconversion of solar energy. Proceedings of the International Symposium»*, Pushchino, p. 144–149, 1984.
334. KRASNOVSKY A.A. Pathways of the biological conversion of solar energy. In: *«Bioconversion of solar energy. Proceedings of the International Symposium»*, Pushchino, p. 3–22, 1984.
335. Bystrova M.I., Safronova I.A., KRASNOVSKY A.A. Photochemical reduction of protochlorophyllide in detergent micelles with the final chlorophyllide formation. In: *Protochlorophyllide Reduction and greening*. Ed. by C. Sironval and M. Brouers. The Netherlands, p. 331–339, 1984.
336. Belyaeva O.B., Bystrova M.I., Safronova I.A., Litvin F.F., KRASNOVSKY A.A. Photoinduced reversible changes of protochlorophyll fluorescence in the model systems. *Biofizika*, vol. 30, No 6, p. 933–938, 1985.
337. Bystrova M.I., Safronova I.A., KRASNOVSKY A.A. Spectral effects of protochlorophyllide aggregation. *Molekulyarnaya Biologiya*, vol. 19, No 4, p. 915–925, 1985.
338. Ganago I.B., Klimov V.V., KRASNOVSKY A.A. Study of spectral and functional properties of the photosystem 2 reaction center. *Biofizika*, vol. 30, No 5, p. 811–816, 1985.
339. Drozdova N.N., Vichegzanina I.V., KRASNOVSKY A.A. The effect of surfactants on functional and spectral pro-

- erties of reaction centers of photosynthetic bacteria *Rhodospseudomonas viridis*. *Biokhimiya*, vol. 50, No 12, p. 2040–2047, 1985.
340. Drozdova N.N., Khotchenkov V.P., KRASNOVSKY A.A. Structural changes in the reaction centers of photosynthesizing bacteria *Rhodospseudomonas viridis* induced by lipase and pronase. *Biokhimiya*, vol. 50, No 7, p. 1213–1219, 1985.
341. KRASNOVSKY A.A. Problems of transforming and storing solar energy during photosynthesis. *Vestnik Akad. Nauk SSSR*, No 3, p. 3–17, 1985.
342. Pathways of biological conversion of solar energy. In «The photocatalytic conversion of solar energy», Nauka Publ. House, Novosibirsk, part I, p. 102–119, 1985.
343. Krasnovsky A.A. Jr., Vichegzhaniya I.V., Drozdova N.N., KRASNOVSKY A.A. Generation and quenching of singlet molecular oxygen by bacteriopheophytin «a» and «b». *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 283, No 2, p. 474–477, 1985.
344. KRASNOVSKY A.A., Nikandrov V.V., Nikiforova S.A. Coupling of inorganic photocatalysts-semiconductors with *Clostridium* cells; photoproduction of hydrogen. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 285, No 6, p. 1467–1471, 1985.
345. Lebedev N.N., Pakshina E.V., Siffel P., KRASNOVSKY A.A. Spectral effects of the interaction between hydrogen ions and chloroplast membrane. *Biofizika*, vol. 30, No 6, p. 1000–1003, 1985.
346. Lebedev N.N., Siffel P., KRASNOVSKY A.A. Spectral characteristics of fluorescence of protochlorophyllide and chlorophyll b in green leaves and isolated chloroplasts. *Biofizika*, vol. 30, No 1, p. 44–49, 1985.
347. Markov S.A., KRASNOVSKY A.A. The ability of cyanophyta to nitrogen fixation during transition from heterotrophic to autotrophic type of metabolism. *Soviet Plant Physiology*, vol. 32, No 4, p. 732–738, 1985.
348. Nikandrov V.V., Pantskhava E.S., KRASNOVSKY A.A. Photobiochemical properties of deazaflavin coenzyme F420. *Biokhimiya*, vol. 50, No 10, p. 1621–1629, 1985.
349. Nikandrov V.V., Pantskhava E.S., KRASNOVSKY A.A. Light activation of deazaflavin coenzyme F420: sensitization of the photoreduction of NAD⁺, NADP⁺, methyl viologen, and hydrogen photoproduction. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 261, No 6, p. 1485–1489, 1985.
350. Poleskaya O.G., KRASNOVSKY A.A. The effect of exogenous hydrogen on nitrogenase activity of cyanophyta *Anabaena variabilis*. *Soviet Plant Physiology*, vol. 32, No 1, p. 79–87, 1985.
351. Semenova A.N., Nikandrov V.V., KRASNOVSKY A.A. Pheophytin – sensitizer of photoinduced electron transfer through the membranes of lipid vesicles. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow)*, vol. 282, No 11, p. 189–193, 1985.
352. KRASNOVSKY A.A. Photosynthesis: the future is optimistic. In «Energy: economy, technology, ecology», Moscow, p. 32–39, 1985.
353. Maltsev S.V., KRASNOVSKY A.A. Photoproduction and photoconsumption of hydrogen by chloroplasts. In «Kinetics of photosynthetic carbon metabolism in C3 plants», ed. Valgus, Tallinn, II, p. 23–29, 1985.
354. KRASNOVSKY A.A. The model of photosynthetic electron transfer. *Physiologie Vegetale*, vol. 23, № 5, p. 611–618, 1985.
355. KRASNOVSKY A.A. The models of photosynthetic electron transfer. *Proceedings of the 16-th FEBS Congress, Part B*, VNU Science Press, Part B. p. 29–34, 1985.
356. Lebedev N.N., Siffel P., KRASNOVSKY A.A. Detection of protochlorophyllide forms in irradiated green leaves and chloroplasts by difference fluorescence spectroscopy at 77 K. *Photosynthetica*, vol. 19, № 2, p. 183–187, 1985.
357. Aristarkhov A.I., Nikandrov V.V., KRASNOVSKY A.A. Conditions for the photoproduction of hydrogen by subchloroplast fragments containing photosystem-I. *Molecular Biology*, vol. 20, No 5, p. 1104–1114, 1986.
358. KRASNOVSKY A.A. Conversion of solar energy in photosynthesis: problems and prospects. *Journal of the D.I. Mendeleev All-Union Chemical Society*, vol. 31, No 6, p. 482–488, 1986.
359. Lebedev N.N., Pakshina E.V., Siffel P., KRASNOVSKY A.A. Formation of different spectral forms of pheophytin in chloroplasts in acidic media. *Biokhimiya*, vol. 51, No 1, p. 33–38, 1986.
360. Umrikhina A.V., Luganskaya A.N., KRASNOVSKY A.A. Formation of cation-radicals of methylviologen during photochemical interaction with chlorophyll and their localization in the detergent micelle. *Biofizika*, vol. 31, No 6, p. 936–939, 1986.
361. KRASNOVSKY A.A. Unexpected and fascinating discoveries are coming (interview). *Energy: economy, technology, ecology*, No 6, p. 14–19, 1986.
362. Lebedev N.N., Shaposhnikova M.G., KRASNOVSKY A.A. Fluorescence of pheophytin in *Dunaliella maritima* cells. *Biofizika*, vol. 31, No 2, p. 362–363, 1986.
363. Maltsev S.V., Ananiev G.M., KRASNOVSKY A.A. Effect of hydrogen photoproduction by chloroplasts of higher plants. *Biofizika*, vol. 31, No 3, p. 529–530, 1986.
364. Peletskaya E.N., Poleskaya O.G., KRASNOVSKY A.A. A comparative study of the conditions of acetylene photo-reduction by the cultures of cyanobacteria *Anabaena variabilis* Kut b and purple bacteria *Rhodospseudomonas sphaeroides*. *Prikladnaya Biokhimiya i Mikrobiologiya (Applied Biochemistry and Microbiology)*, vol. 22, No 4, p. 500–506, 1986.
365. Lebedev N.N., Siffel P., Pakshina E.V., KRASNOVSKY A.A. The effect of acidification on absorption and fluorescence spectra of french bean chloroplasts and the kinetics of pheophytin formation. *Photosynthetica*, vol. 20, № 2, p. 124–130, 1986.
366. Nikandrov V.V., Pantskhava, KRASNOVSKY A.A. Photobiochemical properties of deazaflavin coenzyme F-420 – sensitization of NAD⁺ photoreduction and hydrogen photoevolution. *Photobiochemistry and photobiophysics*, vol. 13, No 1–2, p. 105–114, 1986.
367. Nikandrov V.V., Semenova A.N., KRASNOVSKY A.A. Photosynthetic electron transfer modeling. In: *Fundamental research in homogeneous catalysis*. Ed. A.E. Shilov, Gordon L. Beach Science Publ. INC, vol. 3, № 4, p. 1189–1199, 1986.
368. Shubin V.V., Karapetyan N.V., KRASNOVSKY A.A. Molecular arrangement of pigment-protein complex of photosystem I. *Photosynthesis Research*, vol. 9, p. 3–12, 1986.
369. Aristarkhov A.I., Nikandrov V.V., Gins V.K., KRASNOVSKY A.A. Ascorbate and glutathione – possible endogenous electron-donors during photoreduction of ferredoxin and NADP by chloroplasts. *Molecular Biology*, vol. 21, No 3, p. 652–662, 1987.
370. Aristarkhov A.I., Nikandrov V.V., KRASNOVSKY A.A. Ascorbate permeability of chloroplast thylakoid membrane – reduction of plastoquinones and cytochrome-F. *Biochemistry (Moscow)*, vol. 52, No 12, p. 1776–1784, 1987.
371. Bikhovskiy D.Y., Zaitseva N.I., Shaposhnikova M.G., Balnokin Yu.V., KRASNOVSKY A.A. The formation of intracellular porphyrins by alga *Dunaliella maritima* in

- the presence of 5-aminolevulinic acid. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 295, No 1, p. 245–248, 1987.
372. Zhukova L.V., Nikandrov V.V., KRASNOVSKY A.A. Activating effect of the near ultraviolet radiation on hydrogen metabolism of *Clostridium butyricum*. Biokhimiya, vol. 52, No 4, p. 655–659, 1987.
 373. Semenova A.N., Barannikova Ya.V., Nikandrov V.V., KRASNOVSKY A.A. Conditions for the efficient photoinduced transmembrane electron transfer in chlorophyll-containing and pheophytin-containing liposomes. Biologicheskie Membrany, vol. 4, No 6, p. 648–657, 1987.
 374. Khotchenkov V.P., Drozdova N.N., KRASNOVSKY A.A. The molecular organization of the reaction centers of photosynthetic bacteria. Biofizika, vol. 32, No 2, p. 359–368, 1987.
 375. Drozdova N.N., Khotchenkov V.P., KRASNOVSKY A.A. Structural and functional changes in reaction centers of *Rhodospseudomonas viridis* resulting from a disturbance in the pigment-protein-lipid interactions. Photosynthetica, vol. 21, № 1, p. 56–64, 1987.
 376. Nikandrov V.V., KRASNOVSKY A.A. The photobiocatalytic system: inorganic semiconductors coupled to bacterial cells. FEBS Letters, vol. 219, № 1, p. 93–96, 1987.
 377. Semenova A.N., Nikandrov V.V., KRASNOVSKY A.A. Photoinduced electron transfer in pheophytin-containing liposomes. Photochemistry and Photobiology, vol. 1, p. 85–91, 1987.
 378. Siffel P., Lebedev N.N., KRASNOVSKY A.A. Detection of short-wavelength chlorophyll «a» emission in green leaves. Photosynthetica, vol. 21, № 1, p. 23–28, 1987.
 379. Poleskaya O.G., KRASNOVSKY A.A. Action of molecular hydrogen on hydrogenase and photosynthetic activity of cyanobacterium *Anabaena variabilis*. Soviet Plant Physiology, vol. 35, No 5, p. 969–975, 1988.
 380. Egorov S.Y., Krasnovsky A.A. Jr., Safronova I.A., Bystrova M.I., KRASNOVSKY A.A. Photogeneration of singlet molecular oxygen by the pigments – chlorophyll precursors. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 299, No 5, p. 1266–1270, 1988.
 381. Bekasova O.D., Bystrova M.I., KRASNOVSKY A.A. Effect of 5-aminolevulinic acid on pigment biogenesis in the cyanobacterium *Nostoc muscorum*. Soviet Plant Physiology, vol. 35, № 3, pp. 464–471, 1988.
 382. Bystrova M.I., Nazarova I.G., KRASNOVSKY A.A. State and functional activity of protochlorophyllide formed in the green leaves from exogenous 5-aminolevulinic acid. Biokhimiya, vol. 53, No 12, p. 1950–1961, 1988.
 383. Pakshina E.V., Lebedev N.N., KRASNOVSKY A.A. Formation of pheophytin in greening wheat seedlings in acidic media. Soviet Plant Physiology, vol. 35, No 1, p. 75–83, 1988.
 384. Nikandrov V.V., Shlyk M.A., Zorin N.A., Gogotov I.N., KRASNOVSKY A.A. Efficient photoinduced electron-transfer from inorganic semiconductor TiO₂ to bacterial hydrogenase of *Thiocapsa roseopersicina*. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 300, No 4, p. 990–994, 1988.
 385. KRASNOVSKY A.A., Nikandrov V.V. Could semiconductors participate in evolution? Priroda, No 12, p. 39–41, 1988.
 386. Nikandrov V.V., Shlyk M.A., Zorin N.A., Gogotov I.N., KRASNOVSKY A.A. Efficient photoinduced electron transfer from inorganic semiconductor TiO₂ to bacterial hydrogenase. FEBS Letters, vol. 234, № 1, p. 111–114, 1988.
 387. Lebedev N.N., Khatypov R.A., Ladygin V.G., KRASNOVSKY A.A. Fluorescence excitation spectra and decay kinetics of light-harvesting complexes in *Chlamidomonas reinhardtii* mutants. Photosynthetica, vol. 22, № 3, p. 364–370, 1988.
 388. Veniaminov V.L., Vichegzhanina I.V., Goncharov V.F., Drozdova N.N., Yermolaev V.L., Kazannikov A.V., Krasnovsky A.A. Jr., Popov A.P., KRASNOVSKY A.A. The registering medium for recording three-dimensional holograms. Certificate of authorship. The application for a. Number 4344020/25; submitted 11.02.1987. Decision of grant 25.02.1988.
 389. KRASNOVSKY A.A. Book review, «Light emission by plant and bacteria», ed. Govindjee, J.S.W.Fox. 1986, Academic Press. New foreign books, No 8, p. 17, 1988.
 390. Lebedev N.N., Djelepova I.D., Khatypov R.A., Ladygin V.G., KRASNOVSKY A.A. Spectral characteristics and fluorescence lifetimes of the components of the light-harvesting complex in *Chlamidomonas reinhardtii* mutants. Biofizika, vol. 33, No 6, p. 978–983, 1988.
 391. Umrikhina A.V., Luganskaya A.N., Begichev V.N., KRASNOVSKY A.A. Formation of the radical cation of chlorophyll during photooxidation by oxygen. Biofizika, vol. 33, No 1, p. 7–12, 1988.
 392. Goncharova N.V., Golfeld M.G., KRASNOVSKY A.A. Changes in the absorption spectrum of chloroplasts during the consumption of endogenous phosphate. Biokhimiya, vol. 53, No 5, p. 747–752, 1988.
 393. Lebedev N.N., Pukshina E.V., Bolychevtseva Y.V., KRASNOVSKY A.A. Fluorescence characterization of chlorophyll-proteins in barley seedlings grown with the herbicide norflurazon under low irradiance. Photosynthetica, vol. 22, № 3, p. 371–376, 1988.
 394. Siffel P., Lebedev N.N., KRASNOVSKY A.A. The water-soluble complex of chlorophyll in green leaves and isolated chloroplasts. Biofizika, vol. 33, No 5, p. 804–808, 1988.
 395. Nadtochenko V.A., Rubtsov I.V., Barannikova Y.V., Nikandrov V.V., KRASNOVSKY A.A. Effect of transmembrane potential on charge photoseparation in liposomes. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 306, No 5, p. 1256–1261, 1989.
 396. Lebedev N.N., Barskaya I.V., KRASNOVSKY A.A. Fluorescence of the reaction center of photosystem II in cells of green alga *Chlamidomonas reinhardtii*. FEBS Letters, vol. 255, № 2, p. 248–252, 1989.
 397. Lebedev N.N., Ni C.V., KRASNOVSKY A.A. Short-wave fluorescence of photosystem II in the cells of cyanobacteria. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 304, No 6, p. 1482–1485, 1989.
 398. Pavlovskaya T.E., Telegina T.A., KRASNOVSKY A.A. Photoreduction of molecular nitrogen on titanium dioxide: possibility of amino acids formation. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 308, No 5, p. 1258–1260, 1989.
 399. Shlyk M.A., Nikandrov V.V., Zorin N.A., KRASNOVSKY A.A. Formation of hydrogen by the direct electron transfer from inorganic semiconductor to bacterial hydrogenase. Biokhimiya, vol. 54, No 10, p. 1598–1606, 1989.
 400. KRASNOVSKY A.A. The outstanding erudition. In «Memories of V.A. Engelgardt», Ed. A.A.Baev, Nauka Publ. House, Moscow, p. 115–118, 1989.
 401. Umrikhina A.V., Luganskaya A.N., KRASNOVSKY A.A. Light-induced EPR signals in aqueous solutions of NADH and NADPH. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Moscow), vol. 304, No 6, p. 1485–1489, 1989.
 402. Lebedev N.N., Ni C.V., KRASNOVSKY A.A. Reversible reorganization of the chlorophyll-protein complexes of photosystem II in cyanobacterium cells in the dark. FEBS Letters, vol. 247, № 1, p. 97–100, 1989.
 403. KRASNOVSKY A.A. On the work of the journal «Biophysics» for 10 years. Biofizika, vol. 34, No 1, p. 175–177, 1989.

404. Lebedev N.N., Ni C.V., Khatypov R.A., KRASNOVSKY A.A. Energetic interaction of phycobilins and chlorophyll-protein complexes in cyanobacteria cells – effect of thermoinactivation. *Biofizika*, vol. 35, No 1, p. 62–68, 1990.
405. Pakshina E.V., Lebedev N.N., Ladygin V.G., Klimov V.V., KRASNOVSKY A.A. Pheophytin in *Chlamydomonas reinhardtii* mutants and in membrane preparations containing PS II. *Fiziologiya Rastenii* (Moscow), vol. 37, No 1, p. 47–53, 1990.
406. Vyhegzhaniina E.V., Drozdova N.N., KRASNOVSKY A.A. Photosensitization of exogenous oxidative-reductive reactions by the reaction centers of photosynthetic bacteria *Rhodospseudomonas viridis*. *Biofizika*, vol. 35, No 1, p. 69–74, 1990.
407. Nadtochenko V.A., Rubtsov I.V., Nikandrov V.V., Semanova A.N., KRASNOVSKY A.A. Reactions of triplet pheophytin in detergent micelles and lipid vesicles. *Biofizika*, vol. 35, No 2, p. 273–279, 1990.
408. Poleskaya O.G., KRASNOVSKY A.A. Hydrogen metabolism in cyanobacteria. *Doklady Vyshey Shkoly, Biological sciences*, No 5, p. 5–22, 1990.
409. KRASNOVSKY A.A. The Nobel Prize in Chemistry. In «Science and Humanity», International almanac, ed. Znanie, Moscow, p. 245–246, 1990.
410. Barannikova Y.V., Nadtochenko V.A., Nikandrov V.V., Rubtsov I.V., KRASNOVSKY A.A. Mechanism of photosensitized transmembrane electron transport in liposomes containing pheophytin. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (Moscow), vol. 312, No 3, p. 743–747, 1990.
411. Egorov S.Y., Krasnovsky A.A. Jr., Vichegzhaniina I.V., Drozdova N.N., KRASNOVSKY A.A. Photosensitized formation and quenching of singlet molecular oxygen by monomeric and aggregated pigment molecules of photosynthetic bacteria. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (Moscow), vol. 310, No 2, p. 471–475, 1990.
412. Umrikhina A.V., Luganskaya A.N., KRASNOVSKY A.A. ESR signals of NADH and NADPH under illumination. *FEBS Letters*, vol. 260, № 2, p. 294–296, 1990.
413. Shaposhnikova M.G., Mutuskin A.A., Kolesnikov P.A., KRASNOVSKY A.A. Enzymes of symbiotic association *Azolla-Anabaena* in connection with the fixation of nitrogen. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (Moscow), vol. 310, No 3, p. 743–746, 1990.
414. Lebedev N.N., Barskaya I.V., KRASNOVSKY A.A. Participation of cytochromes in fluorescence sensitization of pigment-protein complexes of photosystem II. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (Moscow), vol. 312, No 5, p. 1249–1253, 1990.
415. Lebedev N.N., Tang T.C., Ladygin V.G., KRASNOVSKY A.A. Polypeptide composition and formation of enzyme-protein complexes in mutants of *Chlamydomonas reinhardtii*. *Biochemistry* (Moscow), vol. 55, No 11, p. 1545–1549, 1990.
416. Lebedev N.N., Nozdrina V.N., Filippovich I.I., KRASNOVSKY A.A. Location of chlorophyll a and b synthesis in etioplast membrane. *Photosynthetica*, vol. 24, № 4, p. 563–571, 1990.
417. Bekasova O.D., Konovalov B.V., Belyaeva G.A., Kosakowska A., KRASNOVSKY A.A. Light-absorbing capacity of phytoplankton in the gulf of Gdansk in May, 1987. *Oceanologia*, vol. 28, p. 25–37, 1990.
418. Bekasova O.D., Konovalov B.V., Kosakowska A., Kaczmarek S., KRASNOVSKY A.A. Comparison of two spectrophotometric methods of chlorophyll a determination in the sea water samples. *Oceanologia*, vol. 28, p. 123–126, 1990.
419. Bekasova O.D., Zvalinsky V.I., Kaczmarek S., Kosakowska F., KRASNOVSKY A.A. Evaluation of primary production of phytoplankton based on chlorophyll delayed fluorescence in sea water. *Oceanologia*, vol. 28, p. 39–49, 1990.
420. Nikandrov V.V., Aristarkhov A.I., Shlyk M.A., KRASNOVSKII A.A. Hydrogen photoproduction as a result of direct electron-transfer from cadmium-sulfide semiconductor particles to hydrogenase isolated from purple bacteria *Thiocapsa roseopersicina*. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (Moscow), vol. 319, No 1, p. 242–245, 1991.
421. Bekasova O.D., Aristarkhov A.I., KRASNOVSKII A.A. Hydrogenase activity of phycobilisomes of the cyanobacterium *Nostoc muscorum*. *Biochemistry* (Moscow), vol. 55, No 9, p. 1245–1250, 1990.
422. Bekasova O.D., Mutuskin A.A., KRASNOVSKY A.A. Photochemistry of phycobilisomes: photosensitized NADP reduction by ascorbate. *Biochemistry* (Moscow), vol. 56, No 12, p. 2227–2233, 1991.
423. Shumilin I.A., Nikandrov V.V., Popov V.O., KRASNOVSKY A.A. Photogeneration of NADN under coupled action of CdS semiconductor and hydrogenase from *Alcaligenes eutrophus* without exogeneous mediators. *FEBS Letters*, vol. 306, No 2–3, p. 125–128, 1992.
424. KRASNOVSKY A.A. Excited chlorophyll and related problems. *Photosynthesis Research*, vol. 33, p. 177–192, 1992.
425. Bekasova O.D., KRASNOVSKY A.A. Formation of molecular hydrogen by the cells of cyanobacteria *Nostoc muscorum* immobilized with titanium dioxide. *Russian Journal of Plant Physiology*, vol. 40, No 6, p. 835–840, 1993.
426. Bekasova O.D., KRASNOVSKY A.A. Nitrogenase and hydrogenase activities in phycobilisome preparations isolated from the cyanobacterium *Nostoc muscorum*. *Biokhimiya*, vol. 58, No 10, p. 1587–1593, 1993.
427. Shumilin I.A., Nikandrov V.V., KRASNOVSKY A.A., Popov V.O. Metal as a novel type of the enzyme substrate. Metallic cadmium photogenerated in the system CdS-formate as a substrate of the NAD-dependent hydrogenase. *FEBS Letters*, vol. 328, № 1–2, p. 189–192, 1993.
428. Nikandrov V.V., Shumilin A.I., Nedoluzhko A.I., Zorin N.A., Popov V.O., KRASNOVSKY A.A. Participation of photogenerated metal in redox reactions at coupled action of semiconductor and enzyme. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (Moscow), vol. 335, No 6, p. 802–805, 1994.
429. KRASNOVSKY A.A. A lifetime journey with photosynthesis. *Comprehensive Biochemistry*, vol. 40, p. 205–251, 1997.

ИЗБРАННЫЕ ФОТОГРАФИИ А.А. КРАСНОВСКОГО



А.А. Красновский в кабинете. 1984 г.



Отец А.А. Красновского.



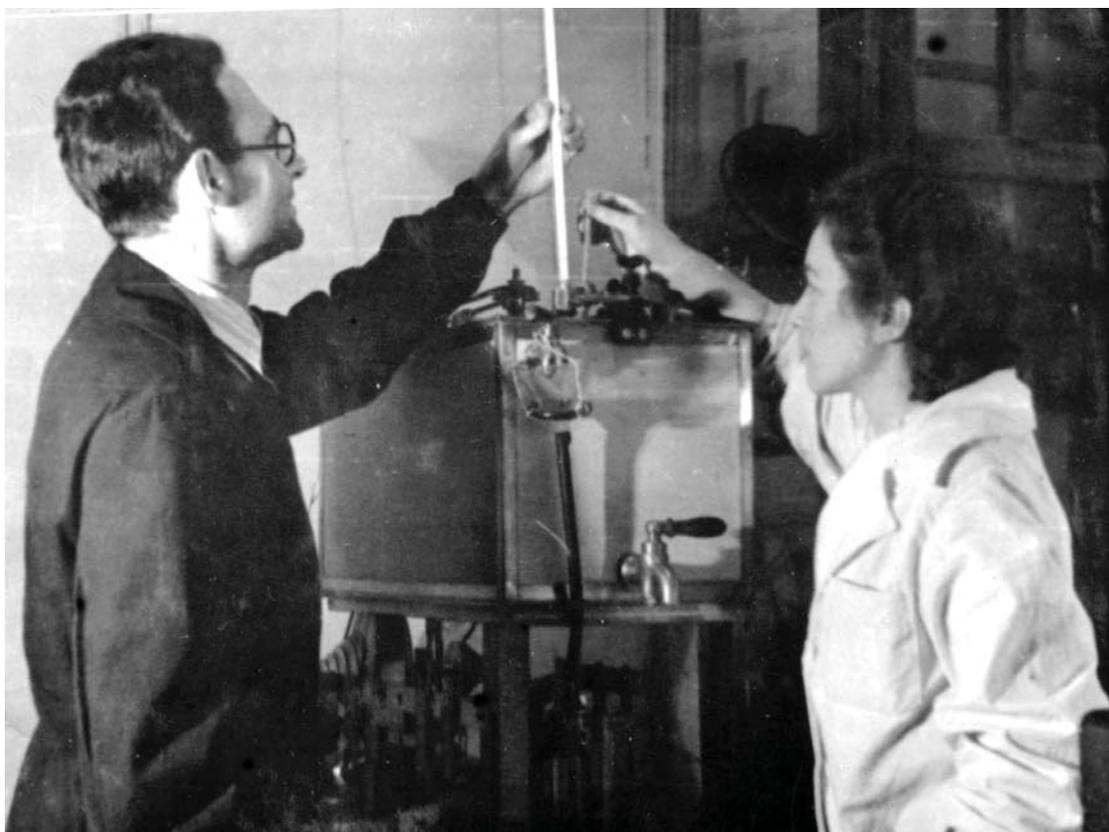
Мать А.А. Красновского.



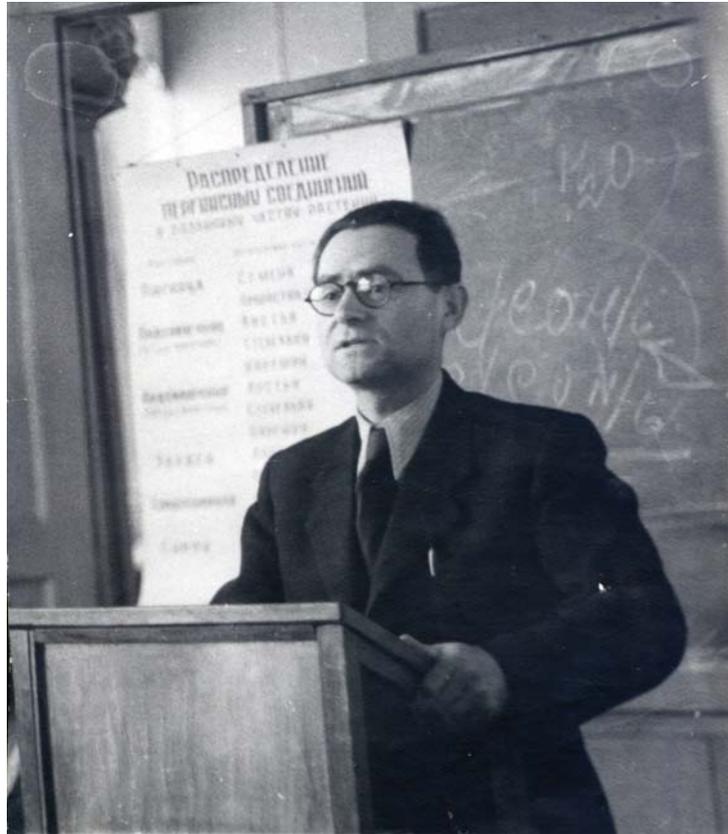
А.А. Красновский с супругой.



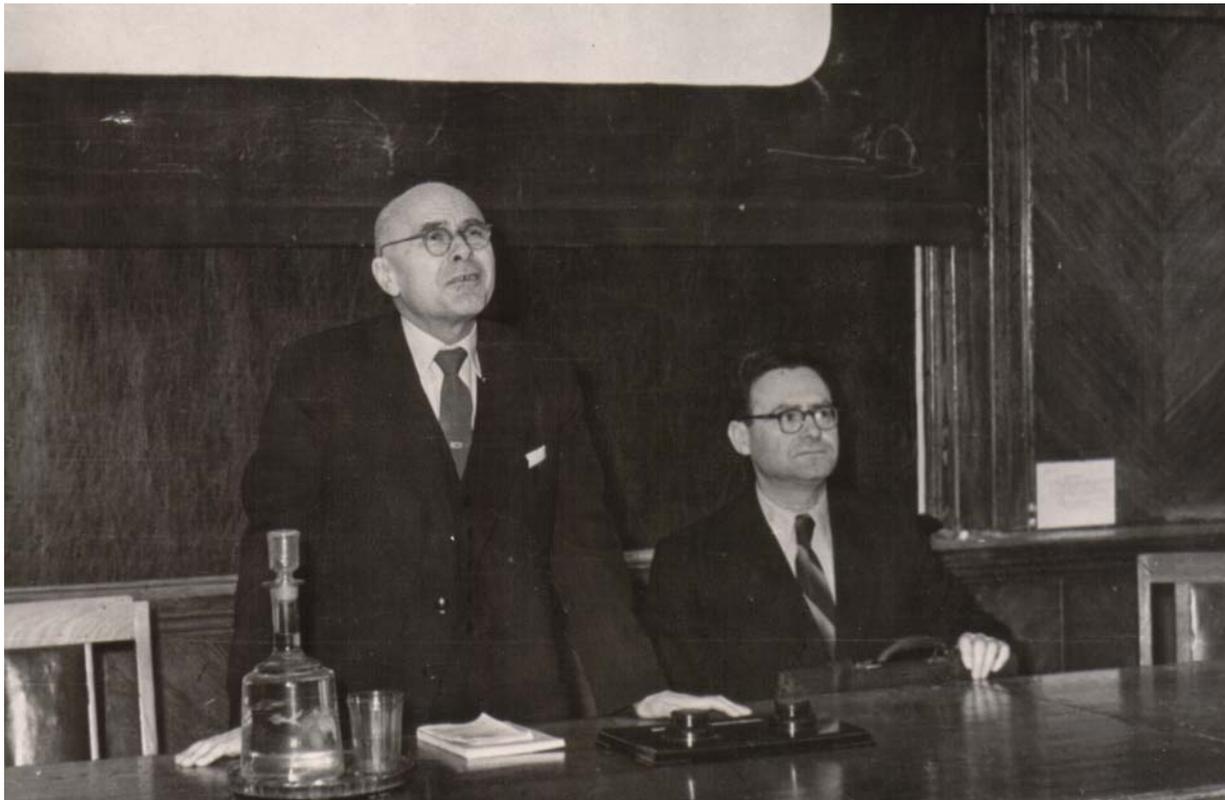
Г.П. Брин, А.А. Красновский, А.Н. Теренин (сидит), В.Б. Евстигнеев, 1946 г.



А.А. Красновский и Г.П. Брин в лаборатории. Конец 1940-х годов.



А.А. Красновский на заседании Ученого совета ИНБИ, 50-е годы.



А.Н. Теренин и А.А. Красновский.



В.Б. Евстигнеев, А.Н. Теренин, А.А. Красновский (основание Института фотосинтеза АН СССР в Пущино) 1964 г.



А.А. Красновский с сотрудниками лаборатории, 1973 г.



А.А. Красновский с сотрудниками лаборатории, 1980-е годы.



Защита диссертации аспирантом А.А. Красновского – Чан Ван Ни, 1979 г.



А.А. Красновский на конференции в Ягелонском университете, Польша, 1968 г.



А.А. Красновский на 9-м Международном ботаническом конгрессе (Канада), 1959 г.



Конференция FEBS в Москве, 1984 г. Слева направо: Я. Аметц, А.А.Красновский, Говинджи, П.Бёгер, Х. Метцнер, Н.В.Карапетян.



Н.М. Сисакян, Н.Л. Румянцева, А.И. Опарин, А.А. Красновский, В.Н. Букин, А.Н. Белозерский в перерыве между заседаниями. Конец 1950-х – начало 1960-х годов.



А.А. Красновский с А.И. Опариным, конец 1970-х годов.



Б.Ф. Поглазов и А.А. Красновский, 1974 г.



На конференции в Пушино. Слева направо: А.А. Красновский, И.В. Березин, А.М. Егоров, П. Шиффел, 1982 г.



50-летие ИНБИ, Москва, Дом Ученых, 1985 г.



На конференции в г. Душанбе, 1972 г.



На конференции в г. София (Болгария), 1970 г.



На конференции СЭВ в г. Пуцино, 1981 г.



Присуждение А.А.Красновскому Honoris Causae Сегедского Университета, 1988 г.



На конференции в г. Петрозаводске. Слева направо: В.С. Сидоров, А.А. Красновский, Б.Ф. Ванюшин, И.С. Кулаев, 1982 г.



А.А. Красновский и Говинджи (США), 1982 г.



А.А. Красновский и Х. Метцнер (ФРГ). 1984 г.



А.А. Красновский и Дж. Барбер (Англия) 1983 г.



А.А. Красновский и З. Шестак (ЧССР), 1982 г.



А.А. Красновский и Т. Кухел (США), ИНБИ, Москва, 1989 г.



А.А. Красновский и А.А. Шлык, ИНБИ, Москва, 1982 г.



А.А. Красновский среди советских делегатов на 1-й конференции ISSOL в Понт-а-Мусон (Франция), 1970 г.



А.А. Красновский в кабинете. Начало 1960-х годов

ISBN 978-5-89118-634-7

Сборник материалов: «Академик Александр Абрамович КРАСНОВСКИЙ. По дорогам фотосинтеза. К 100-летию со дня рождения». Москва.:ГЕОС, 2013 – 182 с.

Дополнительные материалы об А.А. Красновском можно найти на сайте ИНБИ РАН:
<http://www.inbi.ras.ru/history/krasnovsky/krasnovsky.html>

Составители:

доктор биологических наук Н.В. Карапетян, доктор биологических наук А.А. Красновский, мл.,
доктор биологических наук М.С. Крицкий, кандидат биологических наук А.Ф. Орловский.

Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН
119071 город Москва, Ленинский проспект, д. 33, стр. 2.
<http://www.inbi.ras.ru>; <http://www.инби.рф>
e-mail: inbi@inbi.ras.ru

Москва, 2013 г.